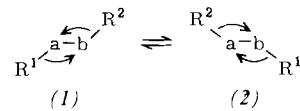


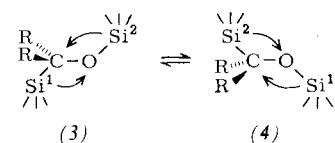
Dyotrope Umlagerung von (Silyl)methyl-Silyl-Äthern^{[1][**]}

Von Manfred T. Reetz, Miroslav Kliment und Michael Plachky^[*]

Dyotrope Umlagerungen des Typs (1) ⇌ (2) sind thermisch verbotene pericyclische [$\sigma_{2s} + \sigma_{2s}$]-Prozesse^[2]. Besitzen jedoch die wandernden Gruppen tiefliegende leere Orbitale der richtigen Symmetrie, so kann die von der Orbitalssymmetrie erzwungene Einschränkung aufgehoben werden^[3].



Dies zu prüfen, synthetisierten wir Verbindungen vom Typ (3)^[4] – in der Erwartung, daß die über leere d-Orbitale verfügenden Silylgruppen bei der Thermolyse ihre Plätze vertauschen.



(a): R = R = Biphenyl-2, 2'-yen

Si¹ = Trimethylsilyl

Si² = [D₉]-Trimethylsilyl

(b): R + R = Biphenyl-2, 2'-yen

Si¹ = Trimethylsilyl

Si² = Dimethylphenylsilyl

Erhitzt man (3) in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) auf 140 bis 175 °C, so entstehen tatsächlich die Umlagerungsprodukte (4), wobei sich ein Gleichgewicht einstellt: (3a):(4a) = 1.0 (164 °C); (3b):(4b) = 0.9 (164 °C). Die Thermolyse der auf unabhängigem Weg dargestellten Verbindungen (4)^[4] führt zu demselben Gleichgewicht. Nebenprodukte treten nicht auf.

Aufschluß über den Mechanismus ergaben folgende Befunde:

1. Kreuzungsversuche beweisen, daß die Umlagerung streng intramolekular verläuft!

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig: k_{rel} von (3b) → (4b) wie 1.0 (Benzol): 1.8 (o-Dichlorbenzol): 3.5 (Propylencarbonat).

3. Die Aktivierungsparameter von (3b) → (4b), gemessen in Benzol, betragen: E_a = 31.1 ± 0.6 kcal · mol⁻¹; ΔH[‡] = 30.3 ± 0.6 kcal · mol⁻¹; ΔS[‡] = -8.6 ± 0.8 cal · mol⁻¹ · grad⁻¹.

4. Stereochemische Untersuchungen zeigen, daß eine chirale Silylgruppe^[5] mit > 95 % Retention der Konfiguration vom C- zum O-Atom wandert. Das Gleiche gilt für die Rückreaktion vom O- zum C-Atom.

Diese Befunde sprechen gegen das Auftreten von Ionen, Zwittrionen oder Radikalen. Sie sind mit einem dyotropen Mechanismus, bei dem sich beide Silylgruppen auf Wanderung befinden, in Einklang. Ob dabei ein symmetrischer Übergangszustand durchlaufen wird, oder ob die eine Silylgruppe der anderen vorausseilt, geht aus den vorliegenden Ergebnissen

[*] Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Ing. M. Kliment und M. Plachky
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

nicht hervor. Die Feststellung, daß die verwandte Umlagerung von (Silyl)methyl-allyl-äthern^[1], bei der eine Silyl- und eine Allylgruppe wandern, ähnliche Aktivierungsparameter hat, kann jedoch als Hinweis für einen asymmetrischen Übergangszustand gewertet werden. In jedem Fall bewirkt die Silylgruppen-Wanderung das Umklappen der Substituenten am statioären C-Atom nach Art der Walden-Umkehrung – eine Erwartung, die gegenwärtig geprüft wird^[6].

Eingegangen am 19. Juli 1974 [Z 107]

[1] Dyotrope Umlagerungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: M. T. Reetz, Angew. Chem. 86, 416 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 402 (1974).

[2] M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 129 (1972).

[3] M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[4] Durch Silylierung der entsprechenden (Silyl)methyl-alkohole. Die Struktur wurde spektroskopisch und analytisch gesichert.

[5] Methyl-1-naphthyl-phenylsilyl-Gruppe. Vgl. L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker u. K. W. Michael, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3271 (1964).

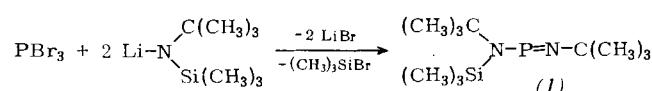
[6] Diese Studie dürfte zugleich Auskunft über mögliche Alternativ-Mechanismen (z. B. Sauerstoff-Ylid-Bildung) geben.

Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-thiophosphoran – ein Derivat der monomeren Metathiophosphorsäure

Von Otto J. Scherer und Norbert Kuhn^[*]

Versuche, die als Zwischenstufen mehrfach postulierten^[1] λ⁵-Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 3 (z. B. Metaphosphorsäure-Derivate) zu isolieren, waren bisher nur bei einem vollständig N-silylierten Amino-bis(imino)-phosphoran erfolgreich^[2]. Es hat sich jetzt gezeigt, daß P^{III}- und P^V-Verbindungen mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 2 bzw. 3 durch N-tert.-Butyl-Gruppen offensichtlich noch stärker als durch N-Trimethylsilyl-Gruppen stabilisiert werden.

Setzt man Phosphortribromid mit Lithium-(tert.-butyl)(trimethylsilyl)amid im Molverhältnis 1:2 um, so entsteht in ca. 30proz. Ausbeute Trimethylsilyl(tert.-butyl)amino-(tert.-butyl)imino-phosphan (1).



(1) ist eine destillierbare, gelbgrüne Flüssigkeit, Fp = 17 bis 19 °C. In seiner Stabilität unterscheidet es sich deutlich vom dreifach silylierten Analogen^[2], dem einzigen bekannten Phospha(III)azeten^[3]. Während dieses Derivat mit Tetrachlorkohlenstoff, Trimethylsilylazid oder Schwefel^[4] bereits bei Raumtemperatur reagiert, bedarf es hierzu bei (1) erhöhter Temperaturen^[5]. Eine Lösung von (1) wird an der Luft (offenes NMR-Rohr) in 20 h zu ca. 10 % zersetzt, die analoge persilylierte Verbindung ist schon nach ca. 2 h quantitativ umgewandelt. In Gegenwart von Sauerstoff ergibt die Hydrolyse von (1) in guter Ausbeute $[(CH_3)_3CNH]_2P(O)-O-P(O)-[HNC(CH_3)_3]_2$, ein Diphosphorsäuretetraamid.

¹H-NMR-Spektrum (10proz. Lösung in C₆H₆, TMS int.; 37 °C): δCH₃Si = -0.43 ppm (d), ⁴J_{PH} = 0.5 Hz; δCH₃C = -1.38 ppm (d), ⁴J_{PH} = 2.1 Hz. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums (bei -30 °C: δ(CH₃)₃C = Dublett; ⁴J_{PH} = 1.9 und 2.4 Hz, Δv = 6.0 Hz; Koaleszenztemperatur = 0 °C; ΔG_c[‡] = 14.5 kcal/mol^[6]) zeigt, daß die (CH₃)₃Si-Gruppe bereits

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. N. Kuhn
Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049