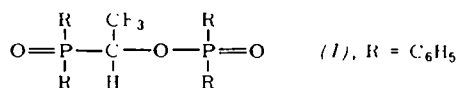
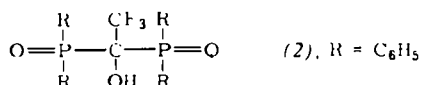


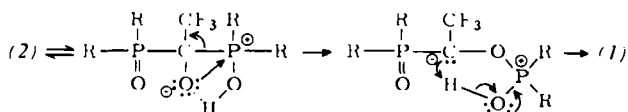
alkyl)diarylphosphinate ($(\text{OPR}_2)_2\text{OCHR}$, zum Beispiel (1), Kohlendioxid und die entsprechenden 1-H-Perfluoralkane $\text{R}_f\text{H}^{[2]}$.



Da sich für diesen Reaktionstyp eine größere Anwendungsbreite abzeichnet, haben wir versucht, Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten und konnten nun ein neues Zwischenprodukt isolieren: Führt man die Oxidation von Trifluoracetyldiphenylphosphan in Diäthyläther in einem Polyäthylengefäß durch, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten eine farblose Verbindung ab, $\text{Fp} = 159-161^\circ\text{C}$, die aufgrund von Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum als 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthanol (2) identifiziert wurde.



Im IR-Spektrum von (2) beobachtet man eine breite, intensive Bande bei 3080 cm^{-1} , die einer O—H-Valenzschwingung entspricht. Diese Absorption wird von einem scharfen Minimum für Aren-C—H-Schwingungen bei 3062 cm^{-1} überlagert. Eine Bande bei 1350 cm^{-1} läßt sich als O—H-Deformationsschwingung interpretieren. Der vor kurzem bei der Oxidation von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ als Zwischenstufe vermutete^[3] Alkohol (2) erweist sich als thermisch labil und isomerisiert beim Erwärmen in unterschiedlichen Solventien (Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe etc.) irreversibel zum stabileren (1-Diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoräthyl)diphenylphosphinat (1):



In üblichen Glasgefäßen wird die Isomerisierung $(2) \rightarrow (1)$ so stark katalysiert, daß eine Isolierung von (2) kaum möglich ist. Die Isomerisierung läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Die breite O—H-Bande verschwindet zugunsten einer scharfen Alkan-C—H-Valenzabsorption bei 2924 cm^{-1} . Das Wasserstoffatom in (2) und (1) ist auf Feuchtigkeitsspuren im Sauerstoff zurückzuführen und läßt sich durch Deuterium austauschen, wenn man während der Oxidation den vorher mit einem Molekularsieb gereinigten Sauerstoffstrom mit D_2O anfeuchtet.

Arbeitsvorschrift:

In einem Polyäthylengefäß löst man 4.5 g (16 mmol) $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 50 ml Diäthyläther und leitet einen kräftigen O_2 -Strom ein. Nach ca. 10 min fällt der Alkohol (2) in Form farbloser Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1–2%.

Eingegangen am 9. September 1975 [Z. 326]

[1] R. S. Davidson, R. A. Sheldon u. S. Trippett, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

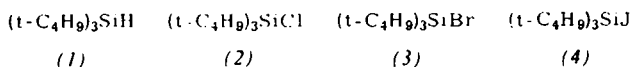
[2] E. Lindner u. H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 565 (1971); E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel u. A. Haug, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

[3] D. J. H. Smith u. S. Trippett, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 963.

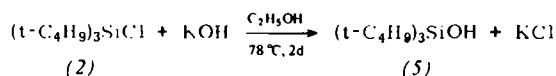
Tri-tert.-butylsilane: Reaktionsweisen und Si—C-Rotationshinderungen^[1]

Von Manfred Weidenbruch, Walter Peter und Claude Pierrard^[*]

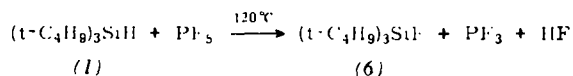
Die Reaktivität von Tri-tert.-butylsilan (1)^[1–3] und der hieraus leicht darstellbaren Halogensilane (2) bis (4)^[11] wird durch sterische und elektronische Effekte geprägt, die bewirken, daß sich die Si—H- und Si—Halogen-Bindungen anders als in anderen Organosilanen verhalten.



Die für diese Stoffklasse typischen, stereochemisch meist unter Inversion^[4] verlaufenden Reaktionen mit Nucleophilen werden bei Tri-tert.-butylsilanen nur in Ausnahmefällen beobachtet. Beispielsweise reagiert (2) mit keinem der folgenden Partner: flüssiges oder gasförmiges Ammoniak, Natriumamid in siedendem Benzol oder Lithiumtetrahydridoaluminat in Äther. Lediglich mit festem Kaliumhydroxid in Äthanol wird unter verschärften Bedingungen das Silanol (5) in 82% Ausbeute erhalten, das erwartungsgemäß nicht zum Disiloxan kondensierbar ist.



Die üblichen Methoden zur Synthese von Organofluorsilanen durch nucleophilen Chlor-Fluor-Austausch mit SbF_3 , ZnF_2 oder Na_2SiF_6 bleiben bei (2) ebenso ergebnislos wie bei (1) die Einwirkung von HF, SbF_3 oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$. Mit der Lewis-Säure Phosphorpentafluorid resultiert dagegen glatt das Fluorsilan (6).



Generell scheinen die Tri-tert.-butylsilane mit Elektrophilen ebenso leicht oder sogar schneller zu reagieren als vergleichbare, sterisch jedoch weniger abgeschirmte Triorganosilane. Neben den Halogenierungen^[11] zeigen dies besonders deutlich die Umsetzungen mit Halogencarbenen. Während (1) mit Diazomethan unter Kupferkatalyse keine Methyleninsertion eingeht, bilden sich mit Dihalogencarbenen, für die ein direkter elektrophiler Angriff auf die Si—H-Bindung gesichert ist^[5], die Einschleppungsprodukte (7) und (8) in jeweils 55% Ausbeute (Tabelle 1).

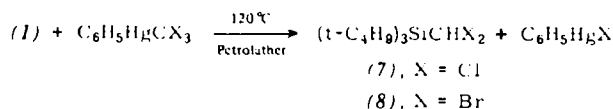


Tabelle 1. Dargestellte Tri-tert.-butylsilane $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiX}$ (5)–(8).

Verb.	X	Fp [°C]	¹ H-NMR (CDCl_3)	δ [ppm]
(5)	OH	34–38	1.12 (CH_3)	4.8 (SiOH)
(6)	F	36–38	1.10 (CH_3)	[a]
(7)	CHCl_2	205–210	1.30 (CH_3)	5.54 (CHCl_2)
(8)	CHBr_2	190–195	1.27 (CH_3)	5.24 (CHBr_2)
[a]	¹⁹ F-NMR (CCl_4), $\delta = 186.7\text{ ppm}$.			

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. W. Peter und Dr. C. Pierrard
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

Bei gemeinsamer Einwirkung von Jodoform und Kalium-tert.-butanolat auf (1) bei Raumtemperatur scheint primär auch das Dijodmethyl-Derivat zu entstehen, das sich allerdings beim Versuch der Isolierung durch fraktionierende Sublimation zum Jodsilan (4) zersetzt. In Abwesenheit der Base reagieren (1) und Jodoform erst nach längerem Erhitzen in Benzol unter Wasserstoff-Jod-Austausch zu (4).

Die erhaltenen Tri-tert.-butylsilane erlauben bei hinreichender Größe des vierten Substituenten erstmals den direkten Nachweis von Rotationshinderungen in einfachen Alkylsilanen durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Diese bei CC-Einfachbindungen^[6] gut untersuchte Einschränkung der freien Drehbarkeit war wegen des größeren Si—C-Bindungsabstandes in entsprechenden Silicium-Verbindungen bisher nicht zu beobachten.

Das Signal der tert.-Butylprotonen sollte bei gehinderter Rotation um die Si—C-Bindung in zwei Singulets der relativen Intensität 2:1 aufspalten. Die Richtigkeit dieser Annahme demonstrieren die Tieftemperaturspektren von Tri-tert.-butyljodsilan (4) (Abb. 1).

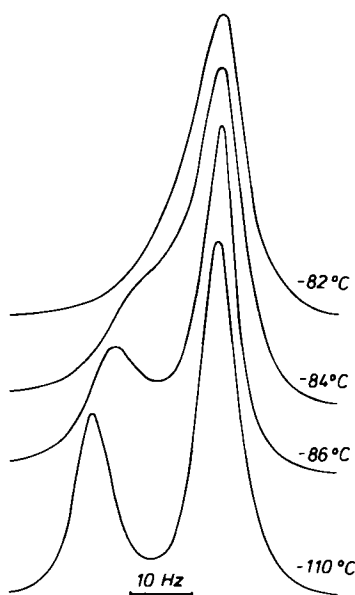


Abb. 1. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von Tri-tert.-butyljodsilan (4) (100 MHz).

Beim Abkühlen einer Lösung von (4) in CBrF_3 verbreitert sich das Singulett der tert.-Butylprotonen bei $\delta = 1.24$ ppm. Entsprechend der verlangsamtten Rotation beginnt bei -86°C die Aufspaltung, bis bei -110°C zwei isolierte Singulets bei $\delta = 1.10$ und $\delta = 1.30$ ppm im Intensitätsverhältnis 2:1 auftreten. Die sterische Wirksamkeit von Brom oder Chlor ist geringer als von Jod; dies bedingt, daß in den Verbindungen (3) und (2) die Signalaufspaltungen erst ab -93°C bzw. ab -104°C nachweisbar sind. Die nach bekannten Methoden^[7] ermittelten Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger für (2), (3) und (4) betragen 37.7, 39.6 bzw. 40.8 kJ mol^{-1} .

Einen besonders starken Einfluß auf die Rotation der tert.-Butylgruppen üben erwartungsgemäß die sperrigen Dihalogemethylgruppen in (7) und (8) aus. Die Symmetrierniedrigung und die zusätzliche Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Si— CHX_2 -Bindung führen zu komplizierteren Aufspaltungsmustern (erste Aufspaltung bei -74 bzw. -68°C), aus denen sich die Aktivierungsparameter nicht unmittelbar berechnen lassen.

Eingegangen am 15. Oktober 1975 [Z 332]

[1] Silicium-Verbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen. 4. Mitteilung. Vorgetragen auf der 7. Internat. Conference

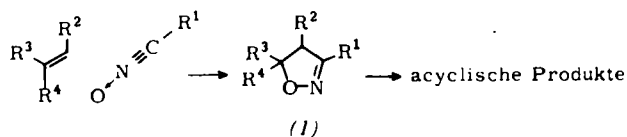
on Organometallic Chemistry, Venedig, 4. Sept. 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 3. Mitteilung: M. Weidenbruch u. W. Peter, *Angew. Chem.* 87, 670 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 642 (1975).

- [2] M. P. Doyle u. C. T. West, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3777 (1975).
- [3] E. M. Dexheimer u. L. Spialter, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1771.
- [4] L. H. Sommer: *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*. McGraw-Hill, New York 1965; *Intra-Sci. Chem. Rep.* 7, 1 (1973).
- [5] D. Seyferth, R. Damrauer, Y.-P. Mui u. T. F. Julia, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2944 (1968).
- [6] Übersicht: H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 219 (1970).
- [7] A. Jueschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebohn u. A. Mannscheck, *J. Mol. Spectrosc.* 31, 14 (1969), und dort zit. Lit.

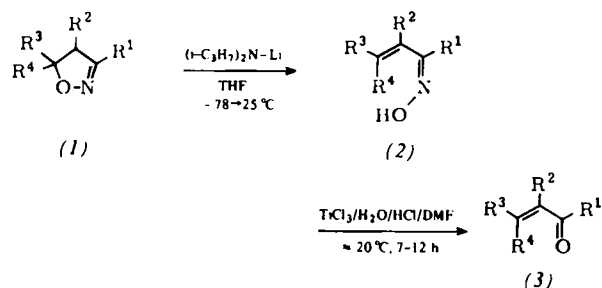
Eliminierende Ringöffnung von 2-Isoxazolin: ein neuer Weg zu α,β -ungesättigten Ketonen^[**]

Von Volker Jäger und Hartmut Grund^[*]

Substituierte 2-Isoxazoline (4,5-Dihydro-isoxazole) (1) sind durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Alkene gut und unter milden Bedingungen zugänglich^[1]. Sie stellen Produkte einer CC-Verknüpfung dar, wobei ein substituierter C_1 -Teil (Nitriloxid) mit einem (substituierten) C_2 -Teil (Alken) vereinigt wurde. Durch die Wahl der Edukte, die sich in weiten Grenzen variieren lassen, ist eine Vielzahl von Kohlenstoffgerüsten konstruierbar, doch sind die damit gegebenen Möglichkeiten bisher kaum genutzt worden^[2]. Als Voraussetzung dafür sind Methoden erforderlich, 2-Isoxazoline wieder in offenkettige Produkte zu überführen.



Wir beschreiben hier die Umwandlung substituierter Isoxazoline (1) in ungesättigte Oxime (2) und weiter in Enone (3). Behandelt man 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (1c) mit Ethylmagnesiumbromid (Molverhältnis 1:2) bei 80 – 85°C in Diglym, so läßt sich mit bis zu 30% Ausbeute das Ringöffnungsprodukt (*E,E*)-Chalconoxim (2c) isolieren. Die Ausbeute an kristallinem (2c) steigt bei Verwendung von Butyllithium, noch besser Lithium-diisopropylamid, bis auf 60%. In ähnlicher Weise erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten ungesättigten Oxime (2) jeweils in einer Stereoisomerenform (auch die Rohprodukte enthalten nach Auskunft der NMR-Spektren nur ein Isomer).



[*] Dr. V. Jäger und Dipl.-Chem. H. Grund
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58

[**] Synthesen mit Isoxazolinen, 1. Mitteilung; Teil eines Vortrages auf der GDCh-Hauptversammlung, Köln, September 1975. — Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.