

an Benzol und Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Salzen, eine Wasserstoffperoxidkonzentration, die nicht wesentlich über die Eisen(II)-Konzentration ansteigt, pH ca. 1, T ca. 25°C.

Diese optimalen Bedingungen müssen über die gesamte Reaktionszeit aufrechterhalten werden. Dazu bietet sich die „elektrokatalytische“ Methode an, denn sie erlaubt es, eine konstante Eisen(II)-Konzentration einzuhalten, indem an der Elektrode ständig das in Nebenreaktionen verbrauchte Eisen(II) nachgeliefert wird. Das Verhältnis von Eisen(II) zu Eisen(III) und Kupfer(II) bleibt somit unverändert. Zusätzlich kann aus dem Verlauf des Arbeitspotentials der Kathode auf den Wasserstoffperoxidverbrauch geschlossen und die weitere Zugabe dementsprechend gesteuert werden. Von großer Bedeutung ist die ständige Extraktion des oxidationslabilen Phenols^[5] und der anderen organischen Produkte aus der wäßrigen Katalysatorphase in das überstehende Benzol. Außerdem erlaubt das Zweiphasensystem eine kontinuierliche Arbeitsweise, da das Benzol im Kreislauf geführt und leicht von den Produkten abgetrennt werden kann.

Arbeitsvorschrift:

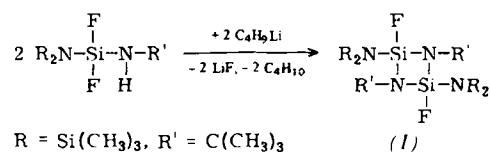
Im Kathodenraum einer Becherglaszelle (siehe Abb. 1) wurden 3.5 mmol Eisen(III)-sulfat, 7 mmol Kupfer(II)-sulfat und 1.17 g 60proz. Perchlorsäure in 70 ml Wasser, das mit Benzol überschichtet war, vorgelegt. Der Anodenraum enthielt eine wäßrige Lösung, die 0.1 M an Perchlorsäure und 0.2 M an Natriumperchlorat war. Nach der Vorelektrolyse zur Erzeugung von 2 mmol Eisen(II) wurde ein konstanter Strom von 50 mA aufrechterhalten und unter Röhren und Stickstoffspülung bei 25°C immer dann 30proz. Wasserstoffperoxid zugepfropft, wenn sich das ursprüngliche Arbeitspotential der Ka-

- [1] 1. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] C. F. Cross, E. J. Bevan u. Th. Heiberg, *Chem. Ber.* 33, 2015 (1900).
- [3] J. R. L. Smith u. R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* 1963, 2897.
- [4] Ch. Walling u. R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 363 (1975); Ch. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8, 125 (1975).
- [5] A. Chwala u. M. Pailer, *J. Prakt. Chem. N. F.* 152, 45 (1939).

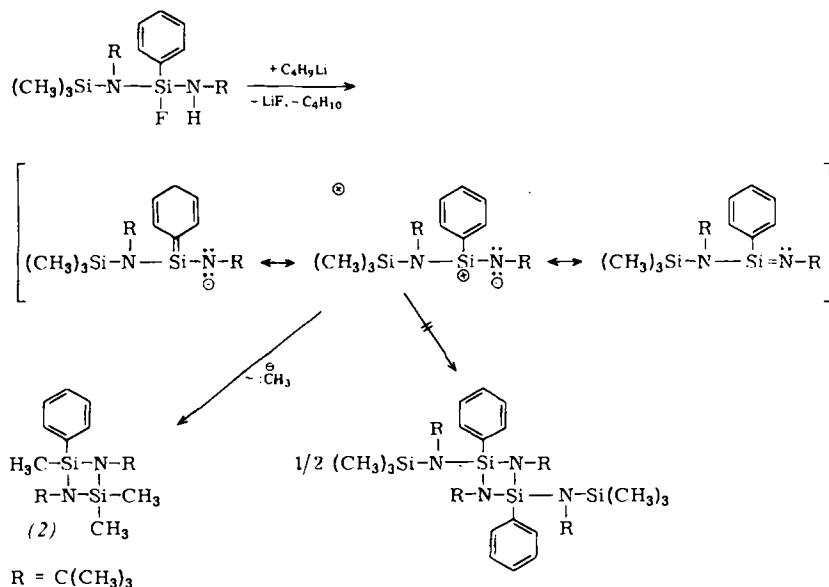
Nucleophile 1,3-Umlagerung am Silicium – indirekter Nachweis für ein Silicium-Stickstoff-Ylid^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[*]

Neben bimolekularen Ringschlußreaktionen von Halogenosilanen mit Aminen oder Ammoniak^[1] lassen sich stabile Monoalkylaminofluorsilane^[2] durch Einwirkung von n-Butyllithium direkt cyclisieren^[3], wobei der Reaktionsmechanismus intra- oder intermolekular deutbar ist:



Wird jedoch im *tert*-Butylaminodifluorsilan ein Fluoratom durch eine Arylgruppe ersetzt^[4], so nimmt die Reaktion einen überraschenden Verlauf: Als Produkt erhält man ein unsymmetrisch substituiertes Ringsystem, dessen Entstehung auf eine nucleophile 1,3-Umlagerung am Silicium (vergleichbar der bekannten Methylgruppenwanderung am Kohlenstoffskkelett) zurückzuführen und zugleich als Hinweis für die Bildung eines



thode wieder eingestellt hatte. Das durch den Überlauf kontinuierlich abfließende, mit Phenol angereicherte Benzol wurde destilliert und dem Reaktionsgefäß wieder zugesetzt. Nach Zugabe von 20.4 mmol H_2O_2 und Verbrauch von 7 mF wurden die Produkte gaschromatographisch auf einer 0.5-m-Tenax-Säule quantitativ gegen Tetradecan als innerer Standard bestimmt. Es ergaben sich 13.0 mmol (64 %) Phenol sowie 0.1 mmol (0.25 %) Biphenyl bezogen auf H_2O_2 .

Eingegangen am 22. Januar 1976 [Z 399]

CAS-Registry-Nummern:

Phenol: 108-95-2 / Benzol: 71-43-2 / Wasserstoffperoxid: 7722-84-1 / Biphenyl: 92-52-4.

Silicium-Ylids zu werten ist. Das Ausbleiben von Oligomerisationsprodukten des Typs (1) zeigt, daß eine sterische Einflußnahme an den Stickstoffatomen allein keine hinreichende Stabilisierung einer derartigen Spezies von Silicium der Koordinationszahl 3^[5] gewährleistet. Vielmehr führt die zu erwartende, extrem hohe Reaktivität dieser Zwischenstufe zur intramolekularen nucleophilen Substitution unter Wanderung eines Methanid-Ions und Ringschluß zu (2).

[*] Prof. Dr. A. Meller und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, 3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol Monoalkylaminofluorsilan wird unter Rühren bei Raumtemperatur 0.11 mol C_4H_9Li (15proz. Lösung in Hexan) getropft. Dabei werden in exothermer Reaktion Lithiumfluorid sowie Butan, das in einer Kühlzelle kondensiert, abgespalten. Anschließend wird noch 12 h zum Sieden erhitzt, das Hexan abgezogen und der Rückstand im Vakuum sublimiert.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse und schwingungsspektroskopisch gesichert:

1,3-Di-tert-butyl-2,4-di[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4-difluorcyclodisilazan (1)

Ausbeute 65%; $F_p = 204^\circ C$; MS (70 eV): $m/e = 556$ (rel. Int. 3%, M^+); 1H -NMR (in CH_2Cl_2 , TMS int.): $-0.15, -0.31$ [$(Me_3Si)_2N$, *cis/trans*-Isomere; $J_{HF} = 0.9$ Hz], -1.29 ppm (*tBu*); ^{19}F -NMR (mit C_6F_6 als interner Standard): $-56.25, -57.33$ ppm.

1,3-Di-tert-butyl-2,2,4-trimethyl-4-phenylcyclodisilazan (2)

Ausbeute 88%; $F_p = 57^\circ C$; MS (70 eV): $m/e = 320$ (rel. Int. 3%, M^+); 1H -NMR (in CH_2Cl_2 , TMS int.): $-0.38, -0.47$ (Me_2Si), -0.68 ($MeSi$), -1.04 (*tBu*), -7.52 ppm (Ph); ^{29}Si -NMR (in C_6F_6 , TMS int.; 1H -rauschenkoppelt): -1.2 (Me_2Si), $+11.5$ ppm ($MeSi$).

Eingegangen am 21. Januar,
in veränderter Form am 9. Februar 1976 [Z 420]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58816-84-5; (2): 58816-85-6 /
[$(CH_3)_2Si$] $_2NSiF_2NHC(CH_3)_3$: 58816-86-7 /
 $(CH_3)_2SiN[C(CH_3)_3]SiF(Ph)NHC(CH_3)_3$: 58816-87-8.

[1] W. Fink, Angew. Chem. 78, 803 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 760 (1966); U. Wannagat u. M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 7 (1974).

[2] U. Klingebiel, D. Fischer u. A. Meller, Monatsh. Chem. 106, 459 (1975).

[3] U. Klingebiel u. A. Meller, Chem. Ber., im Druck.

[4] U. Klingebiel u. A. Meller, noch unveröffentlicht.

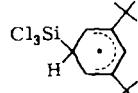
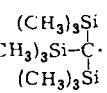
[5] P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Persistente kohlenstoff-zentrierte Radikale sind das Thema einer Übersicht von D. Griller und K. U. Ingold. Die Autoren schlagen diesen Begriff zur Kennzeichnung von Radikalen vor, deren Lebensdauer in Lösung beträchtlich größer als diejenige des Methylradikals ist. Unter festgelegten experimentellen Bedingungen kann die Persistenz eines Radikals durch die Geschwindigkeitskonstante seiner Zerfallsreaktion ausgedrückt werden. Triphenylmethyl ist ein persistentes Radikal;



(1)

(2)

(3)

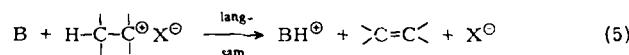
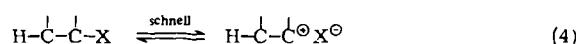
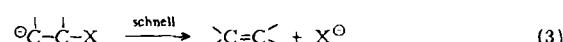
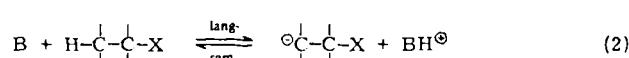
(4)

Benzyl, Vinyl, *tert*-Butyl usw. sind transiente Radikale. Die thermodynamische Stabilisierung oder Destabilisierung eines Radikals muß gesondert betrachtet werden. Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Persistenz vor allem sterischen und nicht elektronischen Faktoren zu verdanken ist, wurden viele persistente Radikale synthetisiert; Beispiele sind (1)–(4). [Persistent Carbon-Centered Radicals. Acc. Chem. Res. 9, 13–19 (1976); 46 Zitate]

[Rd 845 –L]

Mit der Unterscheidung von konzertierte und nicht konzertierte Eliminationen befaßt sich W. H. Saunders, Jr. Vor einiger Zeit ist angezweifelt worden, daß konzertierte Reaktionen,

speziell E2-Eliminationen [Gl. (1)], recht häufig vorkommen^[*]. Statt dessen sollten die Eliminationen nach dem irreversiblen Carbanion-Mechanismus (E1cB), [Gl. (2) und (3)] oder dem Ionenpaarmechanismus (E2)_{ip}, [Gl. (4) und (5)] verlaufen:



Bei einem E2-Prozeß ist im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes das β -H-Atom teilweise abgelöst und die C—X-Bindung teilweise geöffnet. Eliminationen an β -deuterierten Verbindungen und andere Experimente lassen schließen, daß nahezu alle nach der zweiten Ordnung ablaufenden Eliminationen von einfachen primären und sekundären Derivaten dem E2-Mechanismus folgen. Bei *tertiären* und allylischen Derivaten oder α -Arylalkylverbindungen ist noch zu entscheiden, ob nicht in vielen Fällen der Ionenpaar-Mechanismus vorliegt. [Distinguishing between Concerted and Nonconcerted Eliminations. Acc. Chem. Res. 9, 19–25 (1976); 68 Zitate]

[Rd 846 –L]

[*] F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res. 3, 281 (1970); 5, 374 (1972).