

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol Monoalkylamino-fluorsilan 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 Kühlfalle 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-difluor-cyclodisilazan (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 (*t*Bu); ^{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 (*t*Bu), -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 /

$[(CH_3)_3Si]_2NSiF_2NHC(CH_3)_3$: 58816-86-7 /

$(CH_3)_3SiN[C(CH_3)_3]SiF(Ph)NHC(CH_3)_3$: 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.

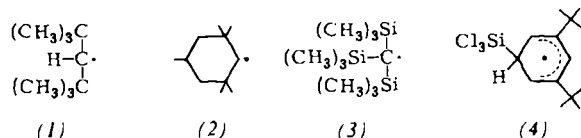
[5] P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).

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;

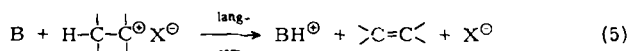
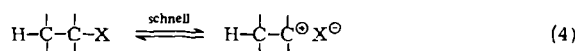
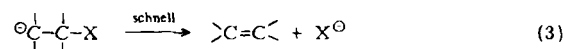
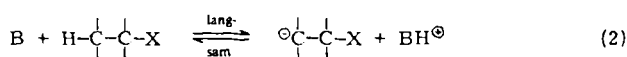
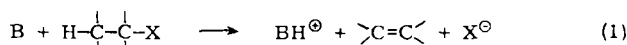


Benzyl, Vinyl, *tert*-Butyl usw. sind transiente Radikale. Die thermodynamische Stabilisierung oder Destabilisierung eines Radikals muß gesondert betrachtet werden. Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Persistenz vor allem sterischen und nicht elektronischen Faktoren zu verdanken ist, wurden viele persistente 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 konzertierten und nicht konzertierten Eliminationen befaßt sich W. H. Saunders, Jr. Vor einiger Zeit ist angezweifelt worden, daß konzertierte Reaktionen,

speziell E2-Eliminationen [Gl. (1)], recht häufig vorkommen^[1]. Statt dessen sollten die Eliminationen nach dem irreversiblen Carbanion-Mechanismus ($E1cB$)_i [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 -deutierten 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).