

trisch unabhängige Reflexe vermessen, von denen 2307 als beobachtet klassifiziert wurden [$I_{\text{beob.}} \geq 3\sigma(I_{\text{beob.}})$]. Die Lagen der Co-Atome wurden aus einer Patterson-Synthese bestimmt, die Lagen aller anderen Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten für die Co-, O-, N- und C-Atome konvergierte bei $R=0.073$.

Die ermittelte Struktur von (1) (Abb. 1) besitzt keine Symmetrieebene; die Moleküle liegen in einer chiralen Konformation vor. Die zentrosymmetrische Einheitszelle enthält vier (je zwei enantiomorphe) Moleküle. Das tertiäre H-Atom in der Brückenmitte (an C 10) ist gegen das planare Ligandensystem gerichtet. In diesem System, einschließlich der vier Stickstoffatome (N1 bis N4), der vier Sauerstoffatome und der acht C-Atome (C1 bis C4; C16 bis C19) weichen die Atomkerne maximal 0.12 Å von der Regressionsebene ab. Die Temperaturfaktorkoeffizienten lassen darauf schließen, daß die Brücken-C-Atome (C3 bis C17) im Kristallgitter geordnet sind und daß die Brücke relativ starr ist. Dies steht im Gegensatz zur Struktur des überbrückten, aber nicht intramolekular alkylierten Cobaloxims^[6].

Eingegangen am 18. März 1976 [Z 442]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58958-38-6 / (2): 58944-42-6 / (3): 58944-43-7 /
(4): 58944-44-8 / (5): 58944-45-9 / (6): 58944-46-0 /
(7): 58944-47-1 / (8): 58944-48-2 / (9): 58944-49-3 /
(10): 58944-50-6 / (11): 58944-51-7.

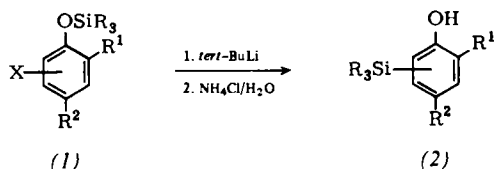
- [1] J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* 54, 2747 (1971).
[2] G. Bidlingmaier, H. Flohr, U. M. Kempe, T. Krebs u. J. Rétey, *Angew. Chem.* 87, 877 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 822 (1975).
[3] J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland u. G. Anner, *Helv. Chim. Acta* 50, 2101 (1967). Wir danken Prof. A. Eschenmoser und Dr. D. Felix für die Überlassung der Arbeitsvorschrift vor deren Veröffentlichung.
[4] L. Ré, B. Maurer u. G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 56, 1882 (1973).
[5] Wir danken den Herren T. Keller, V. Formaček und Dr. W. E. Hull (Bruker-Physik, Karlsruhe) für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren mit dem WH-270-MHz-Spektrometer.
[6] M. Bartlett u. I. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 54, 2753 (1971).

Anionische O→C-Umlagerungen bei Trialkylsiloxylbenzolen und -pyridinen^[**]

Von Gerhard Simchen und Jörg Pfletschinger^[*]

Bei Untersuchungen über C-Trialkylsilylierungsreaktionen^[1] fanden wir, daß sich bromsubstituierte Trialkylphenoxy-silane (1) nach Metallierung mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran unter sehr milden Bedingungen zu Trialkylsilylphenolen (2) umlagern (Tabelle 1). Nach der Umlagerung nimmt die Trialkylsilylgruppe die Position des Halogens ein.

Die Reaktion verläuft über Trialkylsiloxy-Carbanionen (3), die mit Trialkylsilylphenolat-Ionen (4) im Gleichgewicht stehen. Mit sinkender Temperatur verschiebt es sich zugunsten der C-Silylierungsprodukte (4).

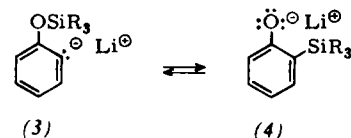


[*] Prof. Dr. G. Simchen und Dr. J. Pfletschinger
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der
Universität
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

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

Tabelle 1. Trialkylsilylphenole (2) aus (1). R_3Si tritt an die Position von X. Me = CH_3 , Et = C_2H_5 .

	X	R	R ¹	R ²	Bedingungen T [°C] t	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]
a	2-Br	Me	H	H	-30 30 min	76	85/12
b	2-Br	Et	H	H	-30 15 min	97	120/0.05
c	2-Br	Me	H	Me	-30 20 min	93	116/12
d	3-Br	Me	H	H	-30 3 h	80	114/12
e	4-Br	Me	H		25 24 h	85	74
f	4-Br	Me	Me		25 12 h	80	45/0.01
g	4-Br	Et	Me		25 14 h	76	115/0.03



Kreuzungsversuche ergaben bei 4-Brom-trialkylphenoxy-silanen wie (1e) und (1g) einen intermolekularen, bei 2-Brom-trialkylphenoxy-silanen wie (1b) und (1c) dagegen einen intramolekularen Reaktionsablauf. So entstanden aus einer Mischung von (1e) und (1g) 19.2% (2e) und 18.3% (2g) neben 25.6% der Kreuzungsprodukte 4-Triethylsilylphenol und 18% (2f). Die Mischung aus (1b) und (1c) führte zu 49.5% (2b) und 45.8% (2c). (Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt.)

In der aliphatischen Reihe sind 1,2-anionische Umlagerungen unter Wanderung von Trialkylsilylgruppen bei Benzyl-trialkylsilylthern^[2], 1,3-anionische Umlagerungen bei Hexamethyldisiloxan^[3] bekanntgeworden. Quecksilber(II)-iodid katalysiert die Umlagerung von O-Alkyl-O-trimethylsilylketenacetalen zu α-Triethylsilylcarbonsäureestern^[4].

Während Umlagerungsversuche an Naphthalin-Derivaten wenig übersichtlich verlaufen, läßt sich die Reaktion problemlos auf 3-, 5- und 6-Brom-2-trimethylsiloxy-pyridine (5) übertragen (Tabelle 2).

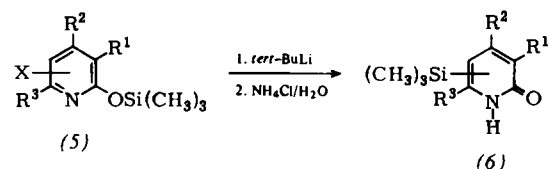


Tabelle 2. Trimethylsilyl-2-pyridone (6) aus (5). $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ tritt an die Position von X. Me = CH_3 , Ph = C_6H_5 .

	X	R ¹	R ²	R ³	Bedingungen T [°C] t [h]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	3-Br	H	H	H	25 24	62	101-102
b	5-Br	H	H	H	25 18	51	91-93
c	5-Br	Me	H	H	25 20	98	151-153
d	5-Br	H	H	Me	25 42	47	191-194
e	6-Br	H	Ph		25 22	69	210-212

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 10 mmol (1) in 50-100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man unter Reinststickstoff und Rühren bei -78°C 20 mmol *tert*-Butyllithium (15proz. Lösung in *n*-Pentan). Nach Reaktion unter den in Tabelle 1 und 2 angegebenen Bedingungen hydrolysiert man mit 100 ml 20proz. Ammoniumchloridlösung, trennt die Phasen, trocknet über Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel im Vakuum im Rotationsverdampfer ab und fraktioniert. Bei den Umsetzungen der Pyridine (5) werden die Rohprodukte nicht fraktioniert, sondern in Ether aufgenommen, filtriert und nach Abdestillie-

ren des Ethers aus Acetonitril umkristallisiert oder im Hochvakuum sublimiert.

Eingegangen am 19. März 1976 [Z 443]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 36601-47-5 / (1b): 18032-39-8 / (1c): 58933-92-9 /
(1d): 36971-28-5 / (1e): 17828-44-3 / (1f): 58933-93-0 /
(1g): 58933-94-1 / (2a): 15288-53-6 / (2b): 58933-95-2 /
(2c): 58933-96-3 / (2d): 17881-95-7 / (2e): 13132-25-7 /
(2f): 58933-97-4 / (2g): 58933-98-5 / (5a): 58933-99-6 /
(5b): 58934-00-2 / (5c): 58934-01-3 / (5d): 58934-02-4 /
(5e): 58934-03-5 / (6a): 17379-48-5 / (6b): 17379-47-4 /
(6c): 58934-04-6 / (6d): 58934-05-7 / (6e): 58934-06-8.

[1] J. Pfletschinger, Dissertation, Universität Stuttgart 1975.

[2] R. West, R. Lowe, H. F. Stewart u. H. Wright, J. Am. Chem. Soc. 93, 282 (1971); R. West u. A. Wright, ibid. 96, 3214 (1974); A. Wright u. R. West, ibid. 96, 3227 (1974).

[3] G. A. Gornowicz u. R. West, J. Am. Chem. Soc. 90, 4478 (1968); R. West u. G. A. Gornowicz, J. Organomet. Chem. 28, 25 (1971).

[4] I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko u. B. N. Khasapov, J. Organomet. Chem. 5, 20 (1966).

Inversion am Phosphor in Sila-, Germa- und Stannaphospholanen^[**]

Von C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und G. Redoulès^[*]

Wir haben kürzlich über die Synthese der ersten Sila-, Germa- und Stannaphospholane (1) berichtet^[1]. Die 2,2-Dimethyl-1-phenyl-Derivate (2) dieser Verbindungen eignen sich besonders gut für dynamische NMR-Untersuchungen, da die diastereotopen Methylgruppen zu zwei sehr ausgeprägten Doublets im NMR-Spektrum führen (Tabelle 1).

(1): M = Si, Ge, Sn

R = Me, Et, Ph

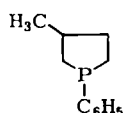
R' = n-Bu, Ph



(2a): M = Si, R = Me, R' = Ph

(2b): M = Ge, R = Me, R' = Ph

(2c): M = Sn, R = Me, R' = Ph



(3)

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (2) und (3).

Verb.	δMe^1 [ppm]	J(P—Me ¹) [Hz]	δMe^1 [ppm]	J(P—Me ²) [Hz]	Koaleszenz- temp. [°C]	ΔG^* [kcal/mol]	Elektro- negativität [3]
(2a)	-0.14 (d) [a]	1.7	0.34 (d) [a]	7.5	140	21.3	Si: 1.90
(2b)	0.05 (d) [a]	1.75	0.50 (d) [a]	5.25	200	24.3	Ge: 2.01
(2c)	0.02 (d) [b]	1.5	0.42 (d) [b]	2.25	155	21.95	Sn: 1.96
(3)						36 [2]	C: 2.55

[a] In [D₆]-Aceton gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[b] Ohne Lösungsmittel gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

Wir haben für die Verbindungen (2) die Koaleszenztemperaturen der Methyl-Signale bestimmt und daraus mit Hilfe der Eyring-Gleichung

[*] Dr. C. Couret, Dr. J. Escudié, Prof. J. Satgé^[+] und Dr. G. Redoulès
Université Paul Sabatier
Laboratoire de Chimie des Organominéraux
118, Route de Narbonne
F-31077 Toulouse-Cedex (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Die Autoren danken Professor K. Mislow für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und Professor J. Parello, Universität Montpellier, für seinen Anteil an der NMR-Untersuchung des Germaphospholans (2b).

$$\Delta G^* = 4.57 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta v} \right)$$

(T_c = Koaleszenztemperatur, Δv = maximaler Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der Methyl-Signale) die freie Aktivierungsenergie ΔG^* der Inversion berechnet. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 1. Für die Inversion des metall-freien Phospholans (3) haben Mislow et al.^[2] eine freie Aktivierungsenergie von 36 kcal/mol ermittelt.

Wie man aus Tabelle 1 erkennt, besteht für die Phospholane (2) und (3) ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenergie der Inversion am Phosphoratom und der Elektronegativität^[3] des dem Phosphor benachbarten Metall- oder Kohlenstoffatoms. Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen überein, die Mislow et al.^[4] an entsprechenden offenkettigen Phosphanen gemacht haben.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 448]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 54770-04-6 / (2b): 54770-07-9 / (2c): 54770-39-7.

[1] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé u. G. Redoulès, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 279, 225 (1974).

[2] W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 92, 1442 (1970).

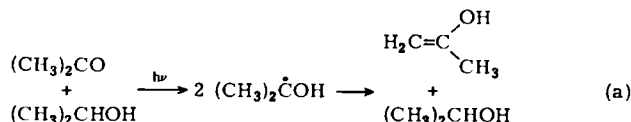
[3] A. L. Allred u. E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958); A. L. Allred, ibid. 17, 215 (1961).

[4] R. D. Baechler u. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 93, 773 (1971).

Enole bei der Norrish-Typ-II-Spaltung von Carbonylverbindungen in Lösung

Von Andreas Henne und Hanns Fischer^[*]

Wir fanden kürzlich, daß das Enol des Acetons bei der UV-Bestrahlung von Aceton/2-Propanol-Mischungen bei -70°C durch Disproportionierung von 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl-Radikalen in Stationärkonzentrationen von 0.01 bis



0.1 mol/l auftritt und nach der Bestrahlung während mindestens 5000 s nicht wesentlich zerfällt [Gl. (a)]^[1].

Im folgenden wird gezeigt, daß die Enole (2a)–(2d) in noch höheren Konzentrationen während Norrish-Typ-II-Photoreaktionen [Gl. (b)]^[2] der Carbonylverbindungen (1a) bis (1d) in geeigneten Lösungsmitteln bei $T \leq -40^\circ\text{C}$ entstehen. Als Produkte dieser Reaktion in Lösung wurden bisher nur die Keto-Tautomere nachgewiesen^[3].

[*] Dr. A. Henne und Prof. Dr. H. Fischer
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)