

Addukt) von der Lösung getrennt, CFCl_3 abgezogen und der Rückstand aus heißem *n*-Heptan umkristallisiert [(2d)], im Vakuum sublimiert [(4b)] oder mehrfach aus *n*-Pentan/Ether (5:1) ausgefroren [(2c), (4a), (6a) und (6b)].

Eingegangen am 3. August 1977 [Z 810]

CAS-Registry-Nummern:

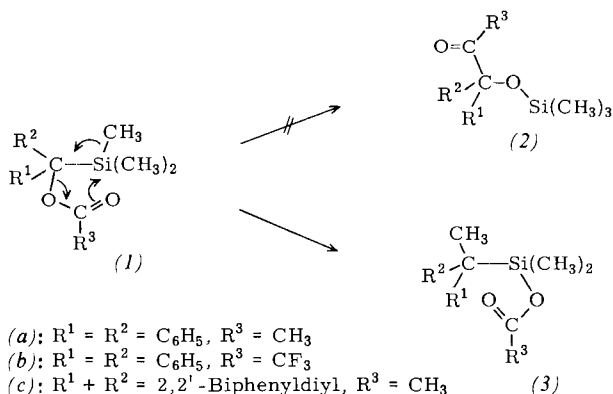
(1a): 2071-20-7 / (1b): 1663-45-2 / (1c): 15383-58-1 / (1d): 7688-25-7 / (2a): 26040-41-5 / (2b): 55339-52-1 / (2c): 63883-61-4 / (2d): 63883-60-3 / (3a): 42495-77-2 / (3b): 39564-18-6 / (4a): 63883-59-0 / (4b): 55339-53-2 / (5a): 23582-02-7 / (5b): 23582-03-8 / (6a): 63883-58-9 / (6b): 63883-57-8 / F₂: 7782-41-4.

- [1] A. Michaelis, Justus Liebigs Ann. Chem. 181, 351 (1876).
- [2] Erst vor kurzem wurde auf die bemerkenswerte Stabilität von Element-Kohlenstoff-Bindungen gegenüber molekularem Fluor hingewiesen: E. K. S. Liu, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. 98, 8270 (1976).
- [3] a) T. A. Blazer, J. K. Gregor, R. Schmutzler, Z. Naturforsch. B24, 1081 (1969); R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 421 (1964); b) R. Appel, I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 919 (1975); R. Appel, R. Milker, I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 69 (1977).
- [4] Hingegen fanden wir bei Versuchen an $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ mit einer Maximalkonzentration von 40 ml F_2 und 100 ml He pro min die erwartete Seitenkettenfluorierung. Neben wechselnden Anteilen $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ konnte spektroskopisch ferner Entalkylierung unter Bildung von Hexafluorophosphat nachgewiesen werden.
- [5] Obgleich präparativ aufwendiger, erscheint die Methode – wenn man den Preis von SF_4 berücksichtigt – nicht nur von phänomenologischem Interesse.
- [6] Molekül-Ionen werden im Massenspektrum nicht oder nur intensitätsschwach registriert.
- [7] Die symmetrisch substituierten Bis(difluorophosphorane) (2a) und (2b) mit kurzer $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke zeigen die Substruktur eines XX'AA'X'X'' - $^{31}\text{P}/^{19}\text{F}$ -Spinsystems von vier chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalenten Fluor- (X) und zwei Phosphoratomen (A).
- [8] Darstellung (1a–d): K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 37 (1970); (3a): R. B. King, J. C. Cloyd, P. K. Hendrick, J. Am. Chem. Soc. 95, 5083 (1973); (3b): A. Wold, J. K. Ruff, Inorg. Synth. 14, 17 (1973); (5a, b): R. B. King, P. N. Kapoor, J. Am. Chem. Soc. 93, 4158 (1971).
- [9] V. Bastian, Dissertation, Universität Bonn 1976.

Thermische Umlagerung von (Silyl)methyl-acetaten^[1]

Von Manfred T. Reetz und Norbert Greif^[*]

Verbindungen des Typs (1) stehen formal zwei Wege zu dyotropen Umlagerungen^[2] unter Bildung einer starken Si–O-Bindung offen: ein Silyl-Acyl- oder ein Acyloxy-Methyl-Austausch^[3] zu den stabileren Valenzisomeren (2) bzw. (3). Erhitzt man (1a, b) bei 130–195°C in inerten Lösungsmitteln, so entstehen nur (3a, b) in nahezu quantitativer Ausbeute.



Wir versuchen, den Mechanismus dieser glatten Valenzisomerisierung^[4] anhand folgender Befunde zu deuten:

[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dr. N. Greif
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg 1

1. Kreuzungsversuche beweisen, daß sowohl die Methyl- als auch die Acetoxygruppen zu >95 % intramolekular wandern.

2. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels: k_{rel} von (1a) → (3a) wie 1.0 (Benzol): 0.9 (Acetonitril): 1.3 (Propylencarbonat).

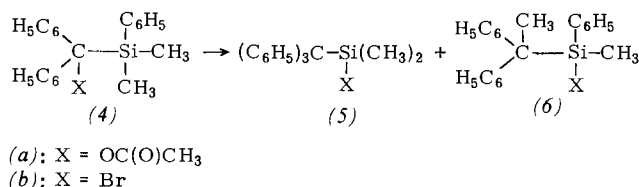
3. Die Aktivierungsparameter für (1a) → (3a) betragen in Benzol: $\Delta H^\ddagger = 33.1 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -5.3 \pm 1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; in Acetonitril: $\Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3.6 \pm 1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4. Das Trifluoracetat lagert sich rascher um als das Acetat: $k_{(1b)}/k_{(1a)} = 564$.

5. Das Fluorenderivat (1c) ist unter den Reaktionsbedingungen stabil; erst bei höherer Temperatur (230°C) tritt langsam Zersetzung ein.

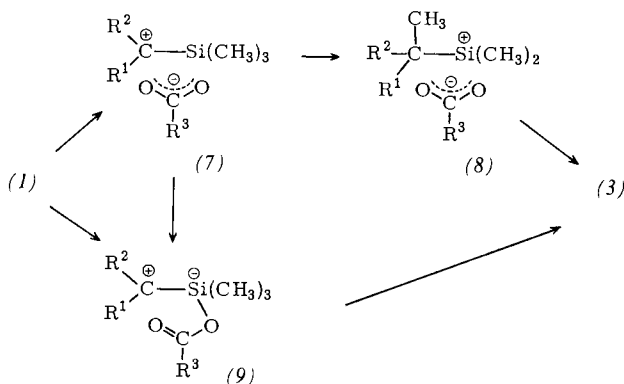
6. Der Ersatz des Trimethylsilylrests in (1a) durch eine $[\text{D}_9]$ -Trimethylsilylgruppe führt zu einem sekundären kinetischen Isotopeneffekt von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.81 \pm 0.05$.

7. Beim Acetat (4a) wandern sowohl Methyl- als auch Phenylgruppen unter Bildung von (5a) und (6a) im Verhältnis 60:40 (Ausbeute >95 %), während beim Bromid (4b) lediglich eine quantitative Phenylwanderung zu (5b) beobachtet wird^[5].



Die Aktivierungsentropie für (1a) → (3a) sowie die unerwartet hohe thermische Stabilität von (1c) ist weder mit einem konzertierten dyotropen noch mit einem zweistufigen radikalischen Prozeß plausibel zu erklären. Ein ionischer Mechanismus unter Beteiligung von Kontakt-Ionenpaaren (7) und (8) ist aufgrund der Solvensunabhängigkeit ebenfalls unwahrscheinlich. Präzedenzlos, jedoch in Einklang mit unseren Befunden wäre die geschwindigkeitsbestimmende intramolekulare Wanderung der nucleofugen Gruppe zum Silicium unter Bildung eines inversen Ylids (9), das im Zuge einer raschen 1,2-Verschiebung in (3) übergeht. Das unterschiedliche Verhalten von (4a) und (4b) könnte eine Folge stereoelektronischer Faktoren am pentavalenten Silicium sein. Die Ergebnisse der Lösungsmittelstudien ließen sich dadurch interpretieren, daß die formal positive Ladung am kationischen Zentrum in (9) durch Hyperkonjugation mit dem pentakoodinierten Silicium delokalisiert wird. Die Frage, ob negativ geladene hypervalente Gruppen Carbeniumionen stabilisieren können, wurde bisher nicht allgemein gestellt^[6].

Bekannt ist jedoch, daß Verbindungen mit fünffach koordiniertem Silicium nur dann stabil sind, wenn elektronegative



Liganden eine d-Orbitalkontraktion bewirken^[7]. In diesem Sinne sind Carbeniumionen die idealen Substituenten.

Daher sind zweistufige dyotrope Mechanismen unter Bildung inverser Ylide auch bei verwandten Umlagerungen^[3, 5] denkbar – eine Arbeitshypothese, die gegenwärtig geprüft wird.

Eingegangen am 4. August 1977 [Z 811]
CAS-Registry-Nummern:
(1a): 63832-90-6 / (1b): 63832-91-7 / (1c): 63832-92-8 / (3a): 63832-93-9 / (3b): 63848-87-3 / (4a): 63832-94-0 / (4b): 62092-84-6 / (5a): 63832-95-1 / (5b): 62092-85-7 / (6a): 63832-96-2.

[1] 14. Mitteilung über dyotrope Umlagerungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen

Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: M. T. Reetz, N. Greif, Chem. Ber. 110, 2958 (1977).

[2] Zur Definition siehe M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[3] Verwandte Halogen-Halogen- sowie Halogen- oder Acetoxy-Phenyl-Austauschreaktionen an Siliciumverbindungen sind bekannt, wurden jedoch mechanistisch nicht untersucht: W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton, A. E. Tipping, J. Organomet. Chem. 23, C17 (1970); A. G. Brook, P. F. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1323.

[4] N. Greif, Dissertation, Universität Marburg 1977.

[5] Die selektive thermische Umwandlung von (4b) in (5b) wurde kürzlich präparativ genutzt: D. J. Ager, I. Fleming, J. Chem. Res. (S) 1977, 6.

[6] Inverse Ylide mit hypervalentem Schwefel wurden kürzlich isoliert: A. J. Arduengo, E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 99, 2376 (1977).

[7] E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: The Bond to Carbon. Dekker, New York 1968, S. 14.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Polymerisationen, die über freie Radikale verlaufen und durch Licht initiiert werden, haben dank ihrer praktischen Bedeutung in der Druckindustrie sowie für die Herstellung von gedruckten Schaltungen und von Beschichtungen in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. A. Ledwith gibt einen Überblick über Polymerisationen von Methyl-methacrylat, die mit Hilfe verschiedener Amin-Fluorenon-Kombinationen durch Licht ausgelöst werden können. [Photoinitiation of Polymerisation. Pure Appl. Chem. 49, 431–441 (1977); 37 Zitate]

[Rd 970]

Thiole (Mercaptane) haben, wie jeder Chemiker weiß, einen höchst unangenehmen Geruch. Möglicherweise hat diese widerwärtige Eigenschaft eine gründliche Untersuchung dieser Stoffklasse verhindert, obwohl kein Organismus imstande wäre, ohne Thiole am Leben zu bleiben. A. Ohno und S. Oae vergleichen in einer Übersicht die physikalischen Eigenschaften der Thiole mit denen ihrer Sauerstoff-Analoga, beschreiben Synthesen von und Reaktionen mit Thiolen und diskutieren einige ihrer biologischen Funktionen. [Thiols in S. Oae: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 119–187; 250 Zitate]

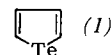
[Rd 964]

Thiocarbonyl- und Carbonyl-Gruppen unterscheiden sich in folgenden Eigenschaften: 1. Die π -Elektronen einer Thiocarbonyl-Gruppe sind stärker am Schwefel lokalisiert als die π -Elektronen einer Carbonyl-Gruppe am Sauerstoff. Das Thiocarbonyl-C-Atom ist daher stärker positiv geladen als ein Carbonyl-C-Atom. – 2. Ungepaarte Elektronen am Thiocarbonyl-Schwefel lassen sich leichter abspalten als am Carbonyl-Sauerstoff, das heißt die Thiocarbonyl-Gruppe ist leichter zu ionisieren als die Carbonyl-Gruppe. – 3. Die Thiocarbonyl-Gruppe hat

ein größeres Volumen als die Carbonyl-Gruppe. – A. Ohno vergleicht unter diesen Aspekten die Reaktionen von Thiocarbonyl- und Carbonyl-Verbindungen. [Thiones in S. Oae: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 189–229; 145 Zitate]

[Rd 965]

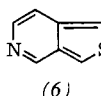
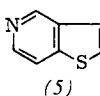
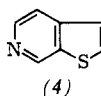
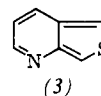
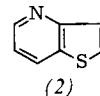
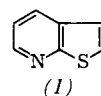
Mit dem Tellurophen (1) und verwandten Verbindungen befaßt sich eine Übersicht von F. Frinquelli, G. Marino und A. Taticchi. Als verwandte Verbindungen werden dabei nicht



nur Derivate des Tellurophens verstanden, sondern auch Furan, Thiophen und Selenophen, deren Eigenschaften mit denen des Tellurophens in quantitativer Hinsicht verglichen werden. [Tellurophene and Related Compounds. Adv. Heterocycl. Chem. 21, 119–173 (1977); 109 Zitate]

[Rd 976]

Thienopyridine, das heißt Verbindungen des Typs (1) bis (6), haben als Systeme aus je einem Ring mit π -Elektronen-Überschuß und π -Elektronen-Mangel theoretisches Interesse. Auch bei der Suche nach neuen Pharmaka sind zahlreiche Substanzen dieser Klasse synthetisiert worden, wogegen man mit Aus-



nahme von Derivaten des Typs (1) und (2), die in schwefelreichen Ölschiefern vorkommen, Thienopyridine in der Natur bisher nicht gefunden hat. J. M. Barker hat eine Übersicht über Synthesen, Reaktionen und Eigenschaften dieser Verbindungen geschrieben. [The Thienopyridines. Adv. Heterocycl. Chem. 21, 65–118 (1977); 150 Zitate]

[Rd 975]