

bindungen **5a** bzw. **5b** werden nicht isoliert, sondern unmittelbar zu **2** und **1** reduziert^[5] (Tabelle 1).

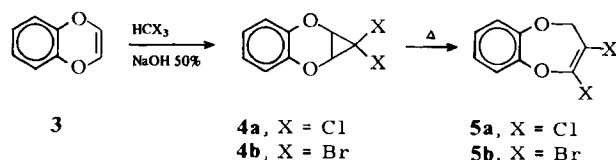


Tabelle 1. Einige Angaben zur Synthese von **1** sowie **2a** und **2b**. (THF = Tetrahydrofuran, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid.)

Edukt	Reagens	Solvens [d]	t [h]	T [°C]	Produkt	Ausb. [%] [e]
5a	LiAlH ₄ [a]	Ether	0,5	25	2a [5b]	85
5a	LiAlH ₄ [b]	THF	16	40	1 [5a]	70
5b	NaBH ₃ CN [c]	HMPT	22	25	2b [5c]	55
5b	LiAlH ₄ [a]	THF	40	25	1 [5a]	70

[a] LiAlH₄: **5** = 2:1. [b] LiAlH₄: **5a** = 4:1. [c] NaBH₃CN: **5b** = 8:1. [d] 5 mL pro mmol Edukt. [e] Ausbeute bezogen auf **4a** und **4b**.

Eingegangen am 17. November 1980,
in veränderter Fassung am 19. Oktober 1982 [Z 407]

- [1] a) W. Schroth, W. Kaufmann, *Z. Chem.* 17 (1977) 331; b) A. W. Archer, P. A. Claret, D. F. Hayman, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1232.
 [2] G. Coudert, G. Guillaumet, B. Loubinoux, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1059.
 [3] W. Schroth, W. Kaufmann, *Z. Chem.* 18 (1978) 15.
 [4] a) R. Barlet, Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3729; b) C. W. Jefford, U. Burger, F. Delay, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1083.
 [5] a) **1**: Öl; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.93 (s, 4H), 6.40 (dt, 1H), 5.0–4.6 (m, 1H), 4.46 (dd, 2H); IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1670 cm⁻¹; b) **2a**: Fp = 35 °C; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.00 (s, 4H), 6.76 (t, 1H), 5.55 (d, 2H); IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1665 cm⁻¹; c) **2b**: Fp = 37 °C; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.98 (s, 4H), 6.80 (t, 1H), 4.60 (d, 2H); IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1655 cm⁻¹.

C-„Scrambling“ beim *tert*-Butyl-Kation**

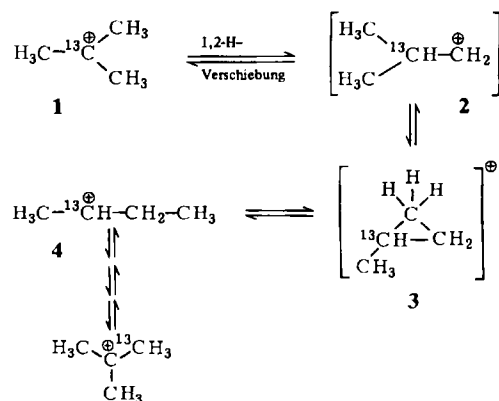
Von G. K. Surya Prakash, Altaf Husain und George A. Olah*

Die Leichtigkeit des Wasserstoff-„Scramblings“ bei sekundären und tertiären Carbenium-Ionen in supersauren Medien ist wohl bekannt^[1]. Schon lange weiß man^[2,3], daß beim *tert*-Pentyl- und beim 1-Methylcyclopentyl-Kation in SbF₅/SO₂ClF bei 110–140 °C ein Scrambling der Methyl- und Methylen-Wasserstoffatome stattfindet; das hat zur Folge, daß auf der NMR-Zeitskala alle C- und H-Atome jeweils gleich sind. Die Aktivierungsenergie E_A für diese Prozesse beträgt in beiden Fällen ca. 18–19 kcal/mol^[2,3]. Als Zwischenstufen treten keine freien primären, sondern sekundäre Carbenium-Ionen und protonierte Cyclopropane auf.

Ein ähnlicher Prozeß sollte sich auch beim *tert*-Butyl-Kation vollziehen. Saunders et al. erwähnten^[2a] einen Versuch, ein Scrambling im Hexadeuterio-*tert*-butyl-Kation zu beobachten; aber selbst bei 100 °C gab es keinen Hinweis auf einen H/D-Austausch. Wir berichten nun, daß im *tert*-Butyl-Kation **1** in der Tat ein Scrambling auftritt, daß aber die Geschwindigkeit dieses Prozesses zu gering ist, um ihn durch Linienverbreiterung im NMR-Spektrum nachzuweisen.

[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. G. K. S. Prakash, Dr. A. Husain
Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089 (USA)

[**] Stabile Carbokationen, 237. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom National Institute of Health unterstützt. G. A. Olah dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Senior US Scientist Award. – 236. Mitteilung: G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1349.



Das Kation **1** (60% ¹³C-Markierung am zentralen C-Atom) wurde aus dem entsprechend markierten *tert*-Butylchlorid bei –78 °C in FSO₃H/SbF₅/SO₂ClF erzeugt. Eine Probe dieser Lösung wurde in einem abgeschmolzenen 10mm-NMR-Röhrchen in einem Ölbad auf 70 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen sowie nach 2.5 und 9.5 h wurde jeweils ein ¹³C-NMR-Spektrum (20 MHz) registriert (Fig. 1). Während bei Raumtemperatur das ¹³C-Scrambling vernachlässigbar ist, ist es bei 70 °C innerhalb 20 h vollständig. Der Prozeß ist aber auch bei 100 °C so langsam, daß eine Bestimmung der Aktivierungsparameter durch Linienverbreiterungsanalyse nicht möglich ist. Ein unterer Grenzwert von ca. 30 kcal/mol^[4a] für E_A kann geschätzt werden; dies entspricht der Energiedifferenz zwischen dem *tert*-Butyl- und dem Isobutyl-Kation. Ein ähnlicher unterer Grenzwert (28 kcal/mol) wurde von Saunders und Hagen^[2b] aus dem Befund abgeleitet, daß im Hexadeuterio-*tert*-butyl-Kation kein H-Scrambling auftritt.

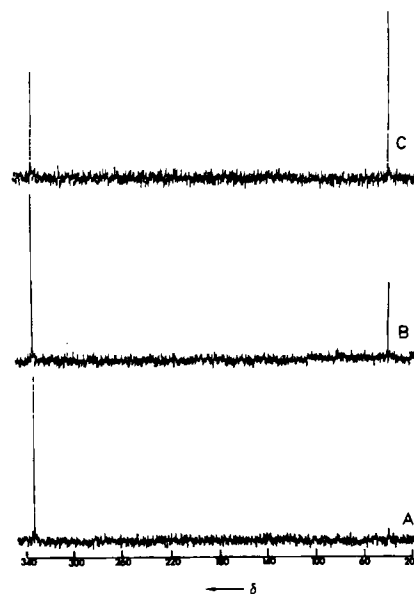


Fig. 1. ¹H-entkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum (20 MHz) von **1** in FSO₃H/SbF₅/SO₂ClF bei Raumtemperatur. A: Direkt nach der Herstellung; B: nach 2.5 h Erhitzen auf 70 °C; C: nach 9.5 h Erhitzen auf 70 °C.

Der wahrscheinlichste Mechanismus^[4b] für das Scrambling in **1** ist die Umlagerung über das primäre Isobutyl-Kation **2** und das protonierte Methylcyclopropan **3** (Zwischenstufe oder Übergangszustand) zum *sec*-Butyl-Kation **4**. Das H- und C-Scrambling in **4** und dessen Rückisomerisierung zum *tert*-Butyl-Kation sind bekannt^[1]. Von Brouwer^[5] war gezeigt worden, daß [1-¹³C]-*n*-Butan in HF/SbF₅ bei 2 °C zu [2-¹³C]-*n*-Butan isomerisiert, ohne

daß Isobutan entsteht. Unter diesen Bedingungen wird hingegen protoniertes Methylcyclopropan (Zwischenstufe oder Übergangszustand) vom Hydrid-Donor *n*-Pentan abgefangen, bevor es sich wieder zum primären Kation umwandeln kann, aus dem dann Isobutan entstünde.

Eingegangen am 13. August 1981,
in veränderter Fassung am 21. Oktober 1982 [Z 409]

- [1] a) M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfield, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 53; b) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. De Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York 1980, Kap. 1.
[2] a) M. Saunders, J. Rosenfield, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7756; b) M. Saunders, E. L. Hagen, *ibid.* 90 (1968) 2436.
[3] a) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 147; b) D. M. Brouwer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 210.
[4] a) G. J. Karabatsos, F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 729; b) wir nehmen an, daß das Scrambling ein unimolekularer Prozeß ist, da in deuterierten Supersäuren kein H/D-Austausch stattfindet. Das *tert*-Butyl-Kation wurde auch nicht zum Isobutylen deprotoniert, das unter den Reaktionsbedingungen ein Dimer oder Oligomere ergeben hätte.
[5] D. M. Brouwer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 1435.

Starke Verzerrung der Tetraedergeometrie bei einem Spirosilicat: Molekülstruktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan

Von Dietmar Schomburg*

Siliciumverbindungen sind meistens am Si-Atom vierfach koordiniert und zeigen nur geringe Abweichungen von der Tetraedergeometrie. Meyer und Nagorsen berichteten über Hinweise auf planar tetrakoordiniertes Silicium in Bis(*o*-phenylendioxy)silan^[1a]. Mit einem semiempirischen MO-Verfahren (MNDO) wurde für Siliciumverbindungen ein erheblich kleinerer Energieunterschied zwischen tetraedrischer und planarer Struktur berechnet als für entsprechende Kohlenstoffverbindungen, beim erwähnten Kieselsäureester bliebe danach aber die Tetraederstruktur noch um 32.9 kcal/mol bevorzugt^[1b]. Es wurde angenommen, daß eine weitere Stabilisierung der planaren Struktur durch pseudooktaedrische Koordination über Silicium-Elektronendonator-Wechselwirkung zustandekommen sollte^[1].

Als Beweis für die Existenz von Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Silicium kann nur eine vollständige Strukturanalyse gelten. Für Bis(ethylendioxy)silan hatten MNDO-Rechnungen eine ähnliche Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Struktur ergeben wie für die ungesättigte Verbindung (34.4 kcal/mol)^[1c]. Daher erschien die Röntgen-Strukturanalyse seines permethylierten Derivates reizvoll.

Die nach Frye^[2] hergestellte Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe C₂/c^[3] mit Z=4. Das Molekül zeigt kristallographische C₂-Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch das Si-Atom und die Mitte der C—C-Bindungen der Ringe verläuft (Fig. 1).

Die Bindungsgeometrie am Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch. Der Winkel von 88.3° zwischen den Ebenen durch O(1), Si, O(1)' und durch O(2), Si, O(2)' zeigt aber, daß keine signifikante Planarisierung stattgefunden hat. Die starke Verzerrung wird durch den Einbau des Si-Atoms in die fünfgliedrigen Ringe verursacht. Die endocyclischen OSiO-Winkel sind um ca. 11° kleiner als der Tetraederwinkel, und auch die OCC-Winkel der Ringe sind deutlich kleiner. Während die Si—O-Bindungslängen

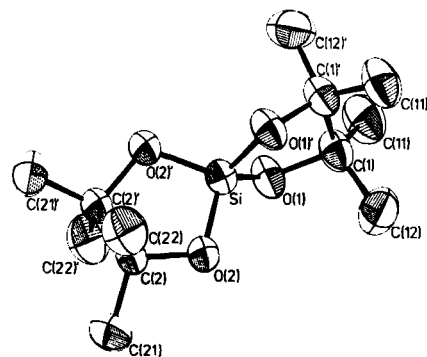


Fig. 1. Struktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan im Kristall.

	Ring I	Ring II
Bindungslängen [Å]		
Si—O	1.622(3)	1.628(3)
O—C	1.477(5)	1.475(5)
C—C	1.544(10)	1.567(10)
C—C _{Me}	1.524(6), 1.539(8)	1.517(7), 1.548(8)
Bindungswinkel [°]		
C—O—Si	109.1(2)	109.4(3)
O—C—C	103.7(4)	104.1(4)
O—C—C _{Me}	105.7(4), 108.0(4)	105.9(4), 108.0(4)
C _{Me} —C—C _{Me}	112.3(4)	113.0(4)
O—Si—O (endocycl.)	98.3(2)	98.8(2)
O—Si—O (exocycl.)		114.1(2), 116.3 (2)

nicht signifikant von vergleichbaren Werten abweichen^[4a], sind die C—O-Abstände auffällig lang (vgl. den Mittelwert 1.476 Å z. B. mit 1.427 Å in CH₃OH^[4b]). Die fünfgliedrigen Ringe zeigen „twist“-Konformation, wobei die Ringkohlenstoffatome 0.30–0.31 Å von der durch Si und seine Nachbaramatome gebildeten Ebene entfernt sind.

Die starke Verzerrung der Bindungen am Silicium und am Kohlenstoff ist wahrscheinlich der Grund für die Stabilität von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums, in denen das Zentralatom Mittelpunkt eines Tetraoxaspiro[4.4]octan-Systems ist^[5].

Eingegangen am 10. August 1981,
in veränderter Fassung am 25. Oktober 1982 [Z 411]

- [1] a) H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551; vgl. auch J. D. Dunitz, *ibid.* 92 (1980) 1070 bzw. 19 (1980) 1033; G. Nagorsen, H. Meyer, *ibid.* 92 (1980) 1071 bzw. 19 (1980) 1034; b) E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, *ibid.* 91 (1979) 588 bzw. 18 (1979) 553; c) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
[2] C. L. Frye, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2496.
[3] Kristalle durch Sublimation; *a* = 15.353(10), *b* = 10.695(2), *c* = 11.825(6) Å, β = 130.33(3)°, ρ_{ber} = 1.168 g/cm³; 774 Reflexe (M_{OK} , 3° ≤ 2 θ ≤ 50°), *R* = 0.058.
[4] a) Vgl. z. B. Si—O 1.64(3) in Si(OCH₃)₄; M. Yokoi, Y. Ueda, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1414; b) P. Venkateswarlu, W. Gordy, *ibid.* 23 (1955) 1200.
[5] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1205; D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 195.

Ein neuer Zugang zu Thiocarbonyl-Verbindungen**

Von Ernst Schaumann*, Ulrich Wriede und Gerd Rühler

Für die Umwandlung einer Carbonyl- in eine Thiocarbonyl-Funktion werden Reagentien empfohlen, die in der

[*] Dr. D. Schomburg
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[*] Prof. Dr. E. Schaumann, U. Wriede, G. Rühler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.