

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

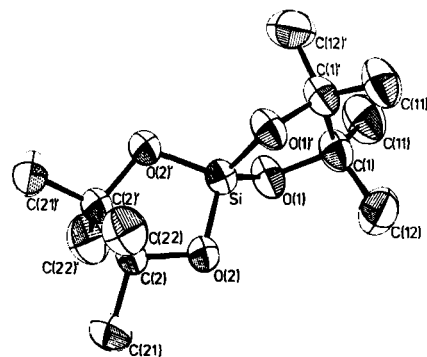


Fig. 1. Struktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan im Kristall.

	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 Nachbaratome 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*_{ver} = 1.168 g/cm³; 774 Reflexe (MoKα, 3° ≤ 2θ ≤ 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

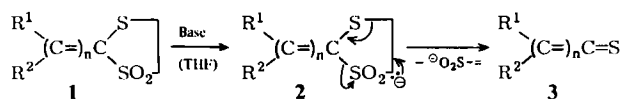
Für die Umwandlung einer Carbonyl- in eine Thiocarbonyl-Funktion werden Reagentien empfohlen, die in der

[*] 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.

Regel Erhitzen unter Rückfluß oder stark acides Milieu erfordern und so bei der Herstellung empfindlicher Thione oft versagen^[1]. Wir berichten über einen neuen Zugang zu Thiocarbonyl-Verbindungen **3**, bei dem man die Carbonyl-Funktion zunächst als Dithiolan-S,S-dioxid **1**^[4] schützt und dann durch Base eine Fragmentierung auslöst^[5]. Die Methode zeichnet sich durch milde Reaktionsbedingungen sowie meist gute Ausbeuten aus und ist offenbar sehr allgemein anwendbar (Tabelle 1).



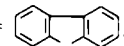
a, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $n = 0$;

b, $R^1 + R^2 =$ , $n = 0$;

c, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $n = 0$;

d, $R^1 = C(CH_3)_3$, $R^2 = COC_6H_5$, $n = 1$;

e, $R^1 = C(CH_3)_3$, $R^2 = CN$, $n = 1$;

f, $R^1 + R^2 =$ , $n = 1$

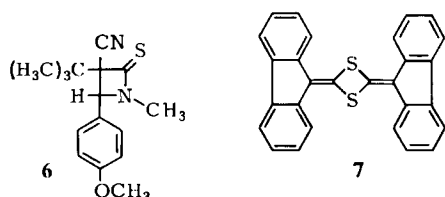
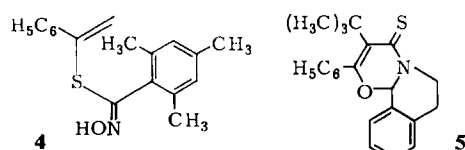


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an Thiocarbonyl-Verbindungen **3** oder deren Folgeprodukten. Umsetzung in Tetrahydrofuran (THF). LDA = Lithiumdiisopropylamid, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid.

Edukt	Base	T [°C]	Produkt [%] Ausb.)	Fp [°C]
1a	KOC(CH ₃) ₃	0	3a (82)	50–51
1b	LDA/HMPT	0	3b (47)	119
1c	LDA/HMPT	–78	4 (71)	119–120
1d	KOC(CH ₃) ₃	–78	5 (97)	170–171 (Zers.)
1e	KOC(CH ₃) ₃	–78	6 (43)	123–124
1f	KOC(CH ₃) ₃	–78	7 (98)	> 350

Die stabilen Thioketone **3a**, **b** lassen sich isolieren. Das wenig beständige Thioacetophenon **3c** wird mit Mesitonitriloxid als Additionsprodukt **4** abgefangen. Die labilen Thioketene **3d**, **e** werden in situ mit Azomethinen zum Diels-Alder-Addukt **5** bzw. zum β -Thiolactam **6** ([2+2]-Cycloaddukt) umgesetzt. Ohne Abfänger erhält man ausgehend von **1f** das Thioketen-Dimer **7**.

Eingegangen am 16. September,
in erweiterter Fassung am 2. November 1982 [Z 148]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 63–69

[1] F. Duus in D. H. R. Barton, W. D. Ollis: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 373.

[4] H. B. Henbest, S. A. Khan, *Chem. Commun.* 1968, 1036; D. Arndt in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IV/1b, Thieme, Stuttgart 1975, S. 647.

[5] Ähnlich ließ sich aus 1,3-Oxathiolan-S,S-dioxid Formaldehyd freisetzen: K. Schank, R. Wilmes, G. Ferdinand, *Int. J. Sulfur Chem.* 8 (1973) 397.

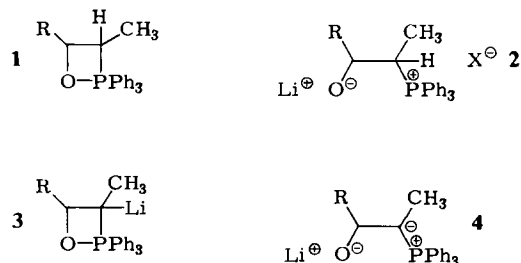
Zur Interpretation von Oxido-Ylid-Reaktionen anhand von ³¹P-NMR-Daten

Von Edwin Vedejs* und G. P. Meier

Die als β -Oxido-Ylide („Betain-Ylide“, Typ 4) beschriebenen, synthetisch nützlichen Spezies entstehen, wenn die Wittig-Zwischenstufen, die sich bei tiefer Temperatur aus Aldehyden und LiX-haltigen Alkylidientriphenylphosphoranen bilden^[1], mit Alkylolithium reagieren. Unter diesen Bedingungen setzen sich Oxaphosphetane wie **1** (+ LiX) teilweise mit ionischen Betain-LiX-Addukten **2**^[2a] ins Gleichgewicht; die Deprotonierung zu **4** kann als typische Base-Phosphoniumsalz-Reaktion verstanden werden.

Die Deprotonierung von **1** mit Alkylolithium soll auch in Abwesenheit von Lithiumhalogeniden möglich sein^[3a, b]. Bei der Umsetzung salzfreier Wittig-Reagentien sind mit direkten Methoden keine Betaine oder andere ionische Spezies nachgewiesen worden^[2a], somit ist der Mechanismus der Oxido-Ylid-Bildung in diesen Fällen unklar. Unsere Befunde mit salzfreiem **1** weichen zum Teil von denen in ^[3a, b] ab.

1a, aus salzfreiem Ethylidientriphenylphosphoran und Benzaldehyd^[3c] in Tetrahydrofuran (THF) hergestellt, wird in Lösung bei –78 °C – anders als in ^[3a] mitgeteilt – von *n*-C₄H₉Li oder *sec*-C₄H₉Li nicht signifikant deprotoniert.



a, $R = C_6H_5$; b, $R = H$

Zwar tritt sofort Rotfärbung ein, doch sind nur Andeutungen neuer komplizierter ³¹P-NMR-Signale im P^{IV}-Bereich zu beobachten. Das intensive, scharfe Signal von **1a**^[2a] bleibt in Gegenwart von *sec*-C₄H₉Li bei –80 ± 2 °C in THF 1.5 h unverändert. Wir fanden weder das Signal bei $\delta = -54$ (metalliertes Oxaphosphetan **3a**^[3a]), noch das bei $\delta = +12$ (Oxido-Ylid **4a**^[3a]). Bei –30 °C verschwindet das Signal von **1a** in ca. 45 min (0.1 bis 0.3 M Lösung), bei –78 °C einige Minuten nach dem Zusatz von 1 Äquivalent wasserfreiem LiBr. Neue, äußerst komplizierte Signale bei $\delta = 2$ –10^[2c] legen die Bildung zahlreicher P^{IV}-Spezies nahe (Aggregate?). [Alkylidientriphenylphosphorane ergeben charakteristische symmetrische Multipletts (Aryl-H-entkoppelt) oder scharfe Singulets (¹H-rauschenkoppelt)^[2a].] Wir vermuten, daß unsere Resultate zum Teil deshalb von denen der älteren Untersuchungen^[3a] abweichen, weil bei diesen nicht-entkoppelte ³¹P-NMR-Spektren gemessen wurden^[3d], deren Informationsgehalt geringer sein kann.

Salzfreies **1b** reagiert dagegen mit *sec*-C₄H₉Li bei –78 °C zu **4b** (0.3 M, THF, 20 min). Für **3b** gibt es keine Hinweise; die ³¹P-NMR-Signale sind ebenfalls äußerst kompliziert ($\delta = 0$ –15, kein definiertes Maximum). Eine Li⁺-Katalyse der Oxaphosphetan-Öffnung (**1b** → **2b**, X un-

[*] Prof. Dr. E. Vedejs, G. P. Meier

McElvain Laboratory of Organic Chemistry
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, Wisconsin 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der National Science Foundation (GD 43891X) unterstützt.