

Tabelle 1. ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Substituentenempfindlichkeit von aromatischen Carbonylverbindungen *p*- (und *m*) Y-C₆H₄-CO-X [a].

COX	δ [b]	ϱ^+ [c]	R [d]	SD [e]	n [f]
COCl ₃	543.6	29.0(C)	0.988	3.7	10
CHO	562.1	26.3(C)	0.993	2.6	9
COCOEt	538.2	26.2	0.999	0.71	6
COMe [g]	548.6	22.5 [g]	0.986	2.9	8
COBr	513.3	23.8	0.999	0.29	7
COCl	483.6	20.5(C)	0.998	0.75	8
COSEt	489.5	16.0	0.998	0.90	8
COOCOAr	386.4	13.2	0.991	1.5	9
COF	352.6	14.1	0.999	0.43	9
COOMe	337.3	8.5	0.991	0.78	14 [h]
CONH ₂	326.2	7.3	0.981	1.2	10
COOH	246.1	7.3	0.979	0.87	7
COONa	265.3(W)	5.1(W)	0.979	0.85	12

[a] Die chemischen Verschiebungen wurden bei natürlicher Isotopenhäufigkeit auf einem Bruker-WH-360-Spektrometer mit 48.8 MHz gemessen; die Spektren-Akquisitionssparameter sind in [8] beschrieben. Standard: Leitungswasser $\delta = 0$; positive Werte entsprechen niedrigerer Abschirmung. [b] Für Y=H; Lösungsmittel Acetonitril, soweit nicht anders angegeben: W = an ^{17}O verarmtes Wasser. [c] $\varrho^+ = \delta(\text{O})/\sigma^+$; σ^+ -Werte siehe [14]; Lösungsmittel Acetonitril, soweit nicht anders angegeben: C = Tetrachlormethan, W = an ^{17}O verarmtes Wasser. [d] Korrelationskoeffizient. [e] Standardabweichung der Regressionsgeraden. [f] Anzahl der Meßpunkte (in *p*-Stellung, soweit nicht anders angegeben). [g] Werte aus [9]; ϱ^+ neu berechnet. [h] In *m*- und *p*-Stellung.

Donorwirkung von X, wie dies für stärkere Beteiligung der polaren Grenzformel $\text{C}(\text{=X}^\oplus)-\text{O}^\ominus$ zu erwarten ist. Die ϱ^+ - und δ -Werte zeigen einen parallelen Verlauf, der durch eine (akzeptable) Korrelation mit der Steigung $\delta/\varrho^+ = 13.1$ ($R = 0.950$) ausgedrückt werden kann. Rein induktive Effekte (wie in COCl₃, COCOEt^[16]) machen sich in den δ -Werten weniger bemerkbar.

Die chemischen Verschiebungen von ^{17}O werden im wesentlichen von der paramagnetischen Abschirmung bestimmt, die durch die Karplus-Pople-Gleichung approximiert wird^[7a]. Diese enthält einen Term für die elektronische Anregungsenergie sowie einen für die Bindungsordnung/Ladungsdichte-Matrix, der mit der π -Elektronendichte und damit der chemischen Elektrophilie zusammenhängt. Die relative Bedeutung der beiden Terme ist häufig nicht bekannt; in einzelnen Fällen ist gezeigt worden, entweder durch Rechnung^[9] oder durch den Vergleich mit Kernquadrupolresonanz-Werten^[16, 17], daß der Bindungsordnungsterm für die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung von Carbonylgruppen am wichtigsten ist. Unser Befund der Korrelation zwischen δ und ϱ^+ bestätigt die Bedeutung des π -Elektronendichteterms für die δ -Werte der Benzoylgruppen. Dementsprechend sollte der Term der elektronischen Anregungsenergie in der Karplus-Pople-Gleichung von einem Typ von Benzoylverbindung zum anderen nicht systematisch variieren; in der Tat existiert keine Korrelation zwischen ^{17}O -NMR- und UV-Spektren^[18].

Unsere Befunde demonstrieren, daß ϱ^+ -Werte ein brauchbares Maß der Elektrophilie sind; die einfacher zu erhaltenen δ -Werte reagieren empfindlicher auf Resonanz- als auf polare Effekte.

Eingegangen am 11. Januar 1990 [Z 3733]

- [1] P. G. Gassmann, A. F. Fentiman, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2549; H. C. Brown, C. G. Rao, M. Ravindranathan, *ibid.* 99 (1977) 7663.
- [2] R. T. C. Brownlee, J. Di Stefano, R. D. Topsom, *Spectrochim. Acta 31 A* (1975) 1685; R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* 16 (1987) 193.
- [3] F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S.1.
- [4] C. Delseth, T. Nguyen, J.-P. Kintzinger, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 498; H. C. Brown, E. N. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1712.

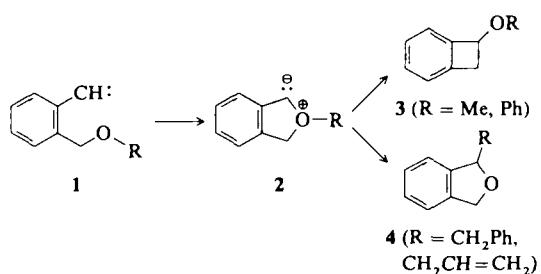
- [5] J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972, S. 279–310; W. F. Reynolds, *Prog. Phys. Org. Chem.* 14 (1982) 165.
- [6] Übersichtsartikel: a) J.-P. Kintzinger in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR. Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer, Berlin 1981, S. 1–64; b) W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 246.
- [7] H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 865.
- [8] H. Dahn, M. N. Ung-Truong, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2130.
- [9] R. T. C. Brownlee, M. Sadek, D. J. Craik, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 616.
- [10] T. E. S. Amour, M. I. Burgar, B. Valentine, D. Fiat, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1128.
- [11] P. Balakrishnan, A. L. Baumstark, D. W. Boykin, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 753.
- [12] K.-T. Liu, T.-R. Wu, Y.-C. Lin, *J. Phys. Org. Chem.* 2 (1989) 363.
- [13] Individuelle δ -Werte können große Lösungsmitteleffekte aufweisen: H. A. Christ, P. Diehl, *Helv. Phys. Acta* 36 (1969) 170. Kontrollen unserer Serien zeigten indessen nur geringe Lösungsmittelempfindlichkeit von ϱ^+ .
- [14] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4979; O. Exner: *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York 1988, S. 61.
- [15] S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10 (1973) 1.
- [16] Ferner -COCN, $\delta = 559$: C. P. Cheng, S. C. Lin, G.-S. Shaw, *J. Magn. Reson.* 69 (1986) 58.
- [17] C. P. Cheng, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2327.
- [18] K. Yates, S. L. Klemperer, I. G. Csizmadia, *Spectrochim. Acta 25 A* (1969) 765.

Intramolekulare Einschiebung von Arylcaben in C – Si-Bindungen

Von Wolfgang Kirmse* und Wolfgang Konrad

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

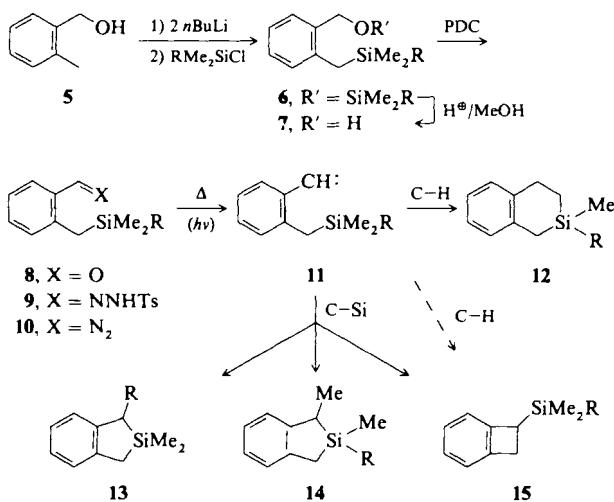
Kürzlich berichteten wir über Arylcabene mit Etherfunktionen in einer *ortho*-Seitenkette^[1]. Elektrophiler Angriff der Carbene **1** am Sauerstoff erzeugt Oxonium-Ylide **2**, die durch protische Lösungsmittel abgefangen werden oder zu **3** und **4** umlagern. Die hierbei beobachteten Wanderungstendenzen (Allyl, Benzyl > Alkyl > Methyl, Phenyl) sind in Übereinstimmung mit dem Radikal-Paar-Mechanismus der Stevens-Umlagerung^[2].



In der Absicht, die Polaritäten umzukehren, haben wir nun analoge Siliciumverbindungen untersucht. Die benötigten Edukte erhielten wir durch zweifache Metallierung und Silylierung^[3] von 2-Methylbenzylalkohol **5**, gefolgt von Hydrolyse der Silylether **6** zu **7** und Oxidation zu den Aldehyden **8**. Die Tosylhydrazone **9** ergeben mit 50% NaOH/Dioxan bei 80–90 °C^[4] die Diazoverbindungen **10**; mit D₂O/DONa entstehen unter H/D-Austausch die deuterierten Diazoverbindungen ArylCDN₂. Die Carbene **11** erzeug-

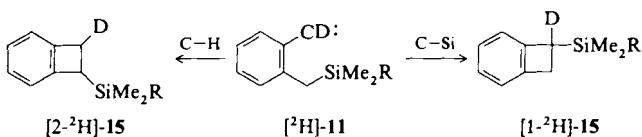
[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. Konrad
Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

ten wir durch Thermolyse der Tosylhydrazone-Natriumsalze **9-Na** oder der Diazoverbindungen **10** bei 280–300 °C.



Schema 1. a, R = CH₃; b, R = Ph; c, R = CH₂Ph. PDC = Pyridiniumdichromat.

Einschiebung der Carbene **11** in die C–H-Bindungen der Methylgruppen führt zu den Silacyclohexanen **12**, Einschiebung in Si–R- und Si–Me-Bindungen zu den Silacyclopantanen **13** bzw. **14**. Die Benzocyclobutene **15** können durch Einschiebung in die Benzyl-Si-Bindung und durch Einschiebung in die benzylichen C–H-Bindungen entstehen. Mit Hilfe der deuterierten Carbene [²H]-**11** lassen sich diese



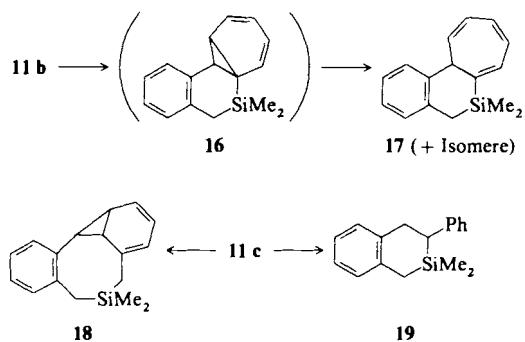
beiden Reaktionswege unterscheiden. Wie die NMR-Spektroskopie von **[²H]-15** zeigt, ist C–Si-Einschiebung die bevorzugte, aber nicht ausschließliche Bildungsweise von **15** (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Reaktionsprodukte der Carbene **11** (Anteile in Mol-% aus Thermolyse von **10** bei 280–300 °C).

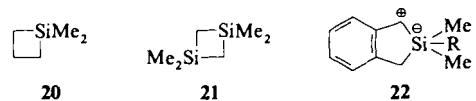
R	C–H			C–Si			Addition	
	12	15	19	13	14	15	17	18
CH ₃	55	5		7		33		
Ph	21	4		22	5	16		32
PhCH ₂	25	7	32	1	2	29		4

Neben den bisher besprochenen Reaktionen beobachtet man mit **11b** und **11c** intramolekulare Addition. In **11b** reagiert die C-1'-C-2'-Bindung des Si-Phenyl-Rests; über **16** entstehen das Cycloheptatrien **17** und dessen Doppelbindungs-isomere (durch 1,5-H-Verschiebung). Dagegen addiert **11c** an die C-2'-C-3'-Bindung des Si-Benzyl-Rests zum stabilen Norcaradien **18** (Öffnung des Dreirings würde ein Brückenkopf-Alken ergeben). Wir führen die Regioselektivität auf Substituenteneffekte von Me₃Si bzw. Me₃SiCH₂ zurück:

Elektrophile greifen bevorzugt die *ipso*-Position von Me₃SiPh, aber die *o,p*-Position von Me₃SiCH₂Ph an^[5]. Außerdem **12c**–**14c** und **18** liefern **11c** noch das C–H-Insertionsprodukt **19**.



In den Arylcarbenen **11** vermag die intramolekulare Einschiebung in C–Si-Bindungen (30–40%, Tabelle 1) wirksam mit der Einschiebung in C–H-Bindungen und der Addition an Arene zu konkurrieren. Dagegen wurden intermolekulare C–Si-Einschiebungen bisher nur bei Umsetzungen der gespannten Siletane **20** und **21** mit Dichlorcarbenen^[6] und Methylenen^[7] nachgewiesen. Wir fanden bei Thermolyse oder Photolyse von Phenyliazomethan in Trimethylphenylsilan und Benzyltrimethylsilan ebenfalls keine Einschiebung in Si-Phenyl- bzw. Si-Benzyl-Bindungen. Welche Ursache die hohe intramolekulare Reaktivität dieser Bindungen hat und ob dabei „inverse Ylide“ **22** mit pentakordinertem Silicium^[8] im Spiel sind, müssen weitere Versuche



zeigen. Die „Wanderungstendenz“ bei C–Si-Einschiebungen (Ph > Alkyl, Benzyl) erinnert an kationische Umlagerungen^[9] und unterscheidet sich stark vom Verhalten der Oxonium-Ylide **2**. Zwischenstufen vom Typ **22** wären hiermit vereinbar.

Eingegangen am 8. Februar 1990 [Z 3786]

- [1] W. Kirmse, K. Kund, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1465.
- [2] a) U. Schöllkopf, U. Ludwig, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2224; b) U. Schöllkopf, J. Schössig, G. Ostermann, *Liebigs Ann. Chem.* **737** (1970) 158; c) J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler, R. M. Scott, *Chem. Commun.* **1970**, 576; d) H. Iwamura, M. Iwamura, T. Nishida, M. Yoshida, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 63; e) W. D. Ollis, M. Rey, I. O. Sutherland, G. L. Closs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 543; f) U. H. Dölling, G. L. Closs, A. H. Cohen, W. D. Ollis, *ibid.* **1975**, 545; g) H. Iwamura, Y. Imahashi, K. Kushida, K. Aoki, S. Satoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 1690; h) W. Kirmse, P. V. Chiem, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 197.
- [3] Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7609.
- [4] a) A. Jonczyk, J. Włostowa, *Synth. Commun.* **8** (1978) 569; b) X. Creary, *Org. Synth.* **64** (1986) 207.
- [5] A. R. Bassindale, P. G. Taylor in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2*, Wiley, Chichester 1989, S. 893.
- [6] D. Seyferth, R. Damrauer, S. B. Andrews, S. S. Washburne, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3709.
- [7] H. M. Frey, R. Walsh, I. M. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 284.
- [8] R. J. P. Corriu, J. C. Young in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2*, Wiley, Chichester 1989, S. 1241.
- [9] P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.