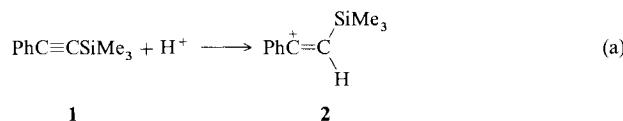


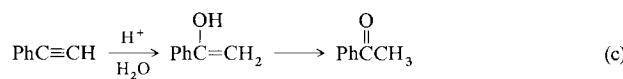
Protonierung von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen: eine erstaunlich schwache Stabilisierung von Carbo- kationen durch eine β -Trimethylsilylgruppe **

Von *A. Jerry Kresge** und *John B. Tobin*

Carbokationen werden durch β -Trimethylsilylsubstituenten erheblich stabilisiert^[1]: Nach quantenmechanischen Rechnungen^[2] und Gasphasenexperimenten^[3] betragen die stabilisierenden Effekte einige Zehn kcal mol⁻¹; für eine Reaktion in Lösung wurde eine Beschleunigung um den Faktor 10¹² ermittelt^[4]. In jüngster Zeit wurden β -Silyl-substituierte Carbokationen auch direkt nachgewiesen und ihre Stabilität durch NMR-spektroskopische Untersuchungen abgeschätzt^[5]. Überraschend fanden wir daher, daß der β -Trimethylsilylsubstituent in Phenyl(trimethylsilyl)acetylen **1** die Protonierung der Verbindung zum β -Trimethylsilylvinyl-Kation **2** [Gl. (a)] lediglich um den Faktor 300 beschleunigt.

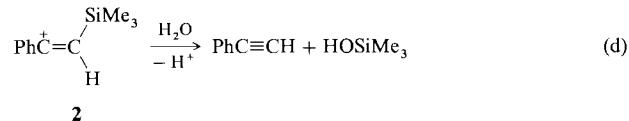


Phenyl(trimethylsilyl)acetylen reagiert mit einer mäßig konzentrierten wässrigen Lösung von Perchlorsäure (45 Gew.-%) glatt zu Acetophenon, wobei Phenylacetylen als Zwischenstufe nachgewiesen werden kann. Die erste Stufe der Reaktion kann daher als Protodesilylierung formuliert werden [Gl. (b)]; das entstandene Phenylacetylen wird dann säurekatalysiert zu Acetophenon hydratisiert [Gl. (c)].



Die UV-Spektren von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen 1 und Phenylacetylen sind zwar ähnlich, unterscheiden sich jedoch im Bereich $\lambda = 250-260$ nm, was es ermöglicht, die Protodesilylierung spektroskopisch zu verfolgen. Problemlos meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man bei Säurekonzentrationen von 10–40 Gew.-% wäßriger HClO_4 . Die Reaktion ist genau erster Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigender Acidität stark zu. Eine gute lineare Korrelation für diese Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, wenn man sie nach der Methode von Cox und Yates^[6] unter Verwendung der X_0 -Aciditätsfunktion^[7] auswertet. Hieraus erhält man den katalytischen Koeffizienten für verdünnte Lösungen, $k_{\text{H}^+} = (8.93 \pm 0.35) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in 0.79 M Perchlorsäure in H_2O und D_2O ergibt sich ein Isotopeneffekt von $k_{\text{H}^+}/k_{\text{D}^+} = 1.79 \pm 0.06$. Dieser Isotopeneffekt ist charakteristisch für eine Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine Hydronenübertragung (Hydron = H^+ , D^+ oder T^+) vom Hydronium-Ion auf eine Kohlenstoff-Base ist^[8]. Ähnliche Isotopeneffekte wurden auch für die Hydratisierung anderer Acetylene erhalten^[9], Reaktionen, bei denen die Protonierung der Verbindung am acetylenischen Kohlenstoffatom zum Vinyl-Kation geschwindigkeitsbestim-

mend ist^[9, 10]. Auch die Steigung der nach der Cox-Yates-Korrelation ermittelten Geraden für die hier diskutierte Reaktion stimmt gut mit den für die Hydratisierung anderer Acetylene erhaltenen Werten überein^[9b, 11]. Diese Befunde legen nahe, daß die Protodesilylierung von **1** ebenfalls über eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung auf das acetylenische Kohlenstoffatom verläuft [Gl. (a)]. Vermutlich wird die Trimethylsilylgruppe unter nucleophilem Angriff in einer schnellen Folgereaktion vom Vinyl-Kation **2** abgespalten [Gl. (d)].

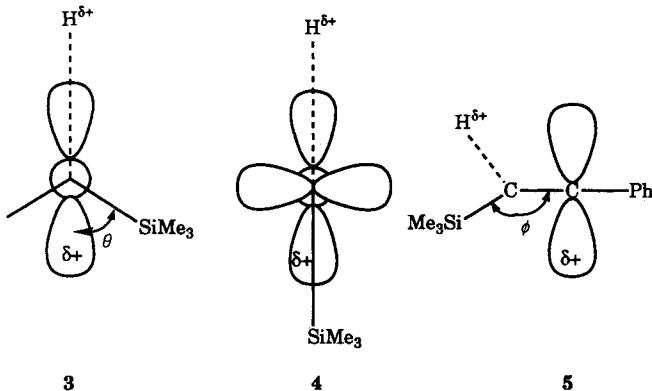


Da die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Protodesilylierung und der Hydratisierung von Acetylen gleich sind, kann der Kationen-stabilisierende Effekt des β -Trimethylsilylsubstituenten abgeschätzt werden, indem man die Reaktionsgeschwindigkeiten der Protodesilylierung von **1** und der Hydratisierung von Phenylacetylen vergleicht. Unter Verwendung von $k_{H^+} = 2.86 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Phenylacetylen ergibt sich eine Reaktionsbeschleunigung um den Faktor 312 ± 16 , was einem $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Wert von $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als die Stabilisierungsenergien von $20\text{--}50 \text{ kcal mol}^{-1}$, die in quantenmechanischen Rechnungen^[2] und Gasphasenexperimenten^[3] für den „ β -Silyl-Effekt“ ermittelt wurden. Auch für die Solvolyse eines Cyclohexyl-Substrates mit optimaler Konformation wurde eine sehr viel größere Stabilisierungsenergie (17 kcal mol^{-1}) bestimmt^[4]. Allerdings wurde auch für die Addition eines Protons an Ethyl- β -trimethylsilylvinylether in wässriger Lösung [Gl. (e)] ein $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Wert von nur



2.9 kcal mol⁻¹ gefunden^[12]. In diesem Fall wurde die niedrige Stabilisierungsenergie einer nichtoptimalen Geometrie des Übergangszustandes 3 zugeschrieben. In 3 weicht der Diederwinkel θ zwischen der C-SiMe₃-Bindung und dem leeren p-Orbital am positiv geladenen Kohlenstoffatom erheblich vom Wert $\theta = 0^\circ$ ab, der für eine maximale hyperkonjugative Wechselwirkung dieser Bindung mit dem kationischen Zentrum erforderlich ist. Dies führt zu einer Abschwächung der hyperkonjugativen Stabilisierung, die den größten Teil des β -Silyl-Effekts ausmacht^[2, 4].

Dieser Diederwinkel ist jedoch im Übergangszustand 4 der hier diskutierten Reaktion insofern optimal, als daß die C-SiMe₃-Bindung und das leere p-Orbital während des gesamten Protonierungsprozesses in derselben Ebene liegen und folglich $\theta = 0^\circ$ ist. Allerdings weicht der Winkel zwis-



[*] Prof. A. J. Kresge, Dr. J. B. Tobin
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und vom Petroleum Research Fund (verwaltet durch die American Chemical Society) gefördert.

schen der C-SiMe₃-Bindung und der benachbarten C-C-Bindung, der in **5** als ϕ bezeichnet wird, wahrscheinlich erheblich vom optimalen Wert ab. Die Hyperkonjugation ist dann maximal, wenn die C-SiMe₃-Bindung und das leere p-Orbital parallel stehen und $\phi = 90^\circ$ ist. Zu Beginn der Protonierung des acetylenischen Kohlenstoffatoms beträgt $\phi = 180^\circ$ und erreicht im Endstadium, d. h. im Vinyl-Kation, einen Wert von ca. 120° . Im Übergangszustand ist dieser Winkel selbstverständlich wesentlich größer als 120° , so daß eine beträchtliche Abschwächung der hyperkonjugativen Wechselwirkung resultiert, was in Einklang mit dem schwachen β -Silyl-Effekt steht. Diese Analyse impliziert, daß bei Verbindungen, für die bereits im Anfangsstadium einer Reaktion ein nahezu optimaler ϕ -Wert vorliegt – beispielsweise bei der Solvolyse von Vinyl-Substraten – ein wesentlich stärkerer β -Silyl-Effekt auftreten sollte.

Eingegangen am 2. Dezember 1992 [Z 5722]

- [1] Kürzlich erschienene Übersichten: Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, S. 57; J. B. Lambert, *Tetrahedron* 1988, **46**, 2677.
- [2] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 1496; M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *ibid.* 1989, **111**, 819; Y. Apeloig, M. Karni, A. Stanger, H. Schwarz, T. Drelwello, G. Czekay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 989; K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G. Wang, J. B. Lambert, *Organometallics* 1991, **10**, 2798.
- [3] D. Hajdasz, R. Squires, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1988, 1212; X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 5586; G. A. McGibbon, M. A. Brook, J. K. Terlouw, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992, 360.
- [4] J. B. Lambert, G. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 7838.
- [5] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Brände, D. Danovich A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1479; G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3076; H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *ibid.* 1992, **114**, 4937.
- [6] R. A. Cox, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3861; R. A. Cox, *Acc. Chem. Res.* 1987, **20**, 27.
- [7] R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.* 1981, **59**, 2116; A. J. Kresge, H. J. Chen, G. L. Capen, M. F. Powell, *ibid.* 1983, **61**, 249.
- [8] J. R. Keeffe, A. J. Kresge in *Techniques of Chemistry, Vol. VI, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, 4. Aufl. (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, New York, 1986, Teil 1, Kapitel XI.
- [9] a) W. Drent, H. Hogeveen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1960, **79**, 1002; E. J. Stamhuis, W. Drent, *ibid.* 1963, **82**, 385; D. S. Noyce, M. A. Matejisch, M. D. Schiavelli, P. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 2295; D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, *ibid.* 1968, **90**, 1023. b) N. Nanait, M. Hottatti, P. Findlay, A. J. Kresge, *Can. J. Chem.* 1987, **65**, 441.
- [10] R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc.* 1965, 384; D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 1020.
- [11] Y. Lucchini, G. Modena, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 6291.
- [12] A. J. Kresge, J. B. Tobin, *J. Phys. Org. Chem.* 1991, **4**, 587.

Phosphan (PH₃) in der Biosphäre**

Von Günter Gassmann* und Dietmar Glindemann

Technisches Phosphan (PH₃) wird im industriellen Maßstab aus Metallphosphiden hergestellt und als Insektizid sowie als Dotiergas bei der Chip-Herstellung^[11] eingesetzt. Mineralische Phosphide kommen auf der Erde als Schreiberstein^[12] in Meteoriten vor. Biogenes Phosphan ist Anfang dieses Jahrhunderts mehrfach gefunden und beschrieben wor-

[*] Dr. G. Gassmann, D. Glindemann
Biologische Anstalt Helgoland
Zentrale Hamburg
Notkestraße 31, W-2000 Hamburg 52

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – Nach den IUPAC-Nomenklaturregeln ist für PH₃ sowohl Phosphin als auch Phosphan erlaubt, der zweite Name jedoch empfohlen. Siehe *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1990.

den^[3]. Diese frühen Phosphanfunde in der Natur wurden jedoch bis in die jüngste Zeit grundsätzlich in Zweifel gezo- gen^[4]. Erst 1988 gelang es einer ungarischen Arbeitsgruppe^[5] Phosphan definitiv in Klärwerksgasen nachzuweisen, und sie sagte das generelle Vorkommen des biogenen Phosphans in der Hydrosphäre vorher. Diese Prognose wurde kürzlich bestätigt^[6], als Phosphan im Hamburger Hafenschlick und in Meeressedimenten nachgewiesen wurde. Bedeutungsvoll an diesen Untersuchungen ist, daß Phosphan immer zusammen mit Methan gefunden wurde. Bereits 1929 wurde ein solcher Zusammenhang gemessen^[7]. Es scheint einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Methanogenese und der Phosphatreduktion zu Phosphan zu geben. Da die globale, biogene Methanproduktion auf ca. 500 Millionen Jahrestonnen geschätzt^[8] wird, wovon allein 100 Millionen Jahrestonnen auf die Methanproduktion im Rindermagen entfallen, müssen meßbare Mengen Phosphan in der Biosphäre nachzuweisen sein, wenn dieser Zusammenhang zutrifft.

Zur Prüfung der These, daß CH₄ und PH₃ zusammen auftreten, wurde die Faeces des Rindes auf Phosphan untersucht. Und in der Tat fanden wir im frischen Dung von grasenden Kühen Phosphan im Nanogrammbereich. Auch im Pansen- und Enddarminhalt von frisch geschlachteten Rindern sowie in Rindergülle ließ sich Phosphan nachweisen. Interessant ist die stetige Zunahme der Phosphankonzentration im Verlauf der Verdauung und der Ausscheidung (Tabelle 1, Nr. 1–4).

Tabelle 1. PH₃-Gehalt des Magen- und Darminhalts, der Faeces und der Gülle von Nutztieren.

Nr.	Herkunft	PH ₃ [ng kg ⁻¹]
1	Rinder-Pansen	2.9 ± 0.1
2	Rinder-Enddarm	5.1 ± 1.1
3	Rinder-Dung	9.0 ± 0.1
4	Rinder-Gülle	13.9 ± 5.4
5	Hausschwein-Darm	103.0 ± 4.5
6	Hausschwein-Gülle	964.1 ± 11.7

Wenn in einem Pflanzenfresser diese Phosphanmengen im Darm (und in den der Hydrosphäre überlassenen Folgeprodukten) gebildet werden, so sollten in einem Allesfresser – unabhängig von der geringeren Methanproduktion – aufgrund des höheren Phosphatgehalts der Nahrung auch höhere Phosphanmengen gebildet werden. Als erstes untersuchten wird den Darminhalt des Hausschweines (Tabelle 1, Nr. 5 und 6) und dann den des Menschen. Da der Mensch aufgrund seiner „zivilisierten“ Lebensweise eine phosphatreiche Nahrung (Fleisch, Wurst, Schmelzkäse, Softdrinks etc.) zu sich nimmt, sollten wir Phosphan in seiner Faeces vorfinden. Als erstes untersuchten wir die Faeces eines Säuglings (Milchkost), dann die eines acht Monate alten, entwöhnten Kleinkindes (Mischkost), dann die eines erwachsenen Vegetariers und schließlich die eines sich identisch mit Mischkost ernährenden Ehepaars und wir fanden die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2. PH₃-Gehalt der Faeces des Menschen.

Nr.	Herkunft	PH ₃ [ng kg ⁻¹]
1	Baby (4.5 Monate alt; Milchkost)	nicht nachweisbar
2	Kleinkind (8.5 Monate alt; Mischkost)	162.1 ± 11.7
3	Vegetarier	12.7 ± 1.7
4	Ehepaar (Mann; Mischkost)	81.0 ± 17.3
5	Ehepaar (Frau; Mischkost)	81.2 ± 16.4