

große Zahl von Variablen, darunter viele Parameter für die Signalbreite und möglicherweise ein anisotroper g -Tensor, eine Rolle, und wir wollten diese nicht alle optimieren, sondern sind mit der qualitativen Übereinstimmung zufrieden.

Die Auffassung, das neue zentrale Bandensystem könnte zu Monoradikal-Verunreinigungen (Dublett) oder einem Triplettzustand mit kleinem D (z.B. eines Radikalpaars) gehören, die beide während der Belichtung entstehen könnten, läßt sich durch folgende Argumente widerlegen: Erstens sind die Feinstruktur dieses Bandensystems und seine Breite (siehe Skalierungsmarke von 400 G) unvereinbar mit einem Dublettsignal. Zweitens ergeben Cyclobutandiyl-Radikale im allgemeinen keine intensiven Dublett- oder Radikalpaarsignale bei der Bildung aus Diazenvorstufen (vgl. Abb. 1 in Lit.^[5]).

Drittens ist die Asymmetrie des Zentralsignals typisch für Quintettzustände (die Tieffeldkomponente ist kleiner, die Hochfeldkomponente größer als ihr Nachbarsignal) und wird in der Simulation reproduziert, während sie mit Dublett- oder Triplett-spektren völlig unvereinbar ist. Viertens würde man erwarten, daß die Signale eines zweiten Photolyseprodukts (Dublettsystem oder Triplettadikalpaar) auf Kosten derer von $^3\text{6}$ wachsen würden. Dies ist offensichtlich nicht der Fall: Das Wachstum des zentralen Bandensystems wird von einem Wachstum der äußeren beiden Signalepaare begleitet (aber mit einer relativen Intensitätsabnahme im $\Delta m_s = 2$ -Bereich), wie man es für ein Quintettsystem erwartet^[13]. Wegen der hohen Intensität der Signale trotz der niedrigen Temperaturen (4 K) ist sehr wahrscheinlich der Quintettzustand der Grundzustand von **1**.

Das Auftreten eines Quintett-Grundzustandes für das Tetradikal **1** zeigt, daß durch das Zusammenwirken von Superaustausch- und Spinpaarungsmechanismen eine vollständig ferromagnetische Kopplung in einem organischen High-spin-Molekül mit BAB-Struktur erreichbar ist. Diese Untersuchung weitet darüber hinaus den Bereich von *m*-Phenylen als einem FC-Baustein aus, beweist die Eignung von Cyclobutandiyl-Radikalen als SCs und zeigt erneut die Leistungsfähigkeit der derzeitigen Modelle und Methoden bei der Vorhersage und Interpretation von ESR-Spektren komplexer Systeme.

Eingegangen am 27. Oktober 1993,
veränderte Fassung am 20. Januar 1994 [Z6456]

- [1] Neuere Arbeiten: a) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 23, 88–94; b) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 57–64; c) *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. O'Connor), World Scientific Publishing, Singapur, 1993; d) D. A. Dougherty in [1c], S. 327–349; e) H. Iwamura in [1c], S. 303–325.
- [2] a) K. Itoh, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1251–1259; b) in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 67–86; c) H. Iwamura, N. Nakamura, N. Koga, S. Sasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 218, 207–212; d) T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 368–371; e) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *ibid.* **1986**, 108, 2147–2156.
- [3] a) S. J. Jacobs, D. A. Shultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1744–1753; b) S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [4] D. A. Dougherty, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 25–32; D. A. Dougherty, D. A. Kaisaki, *ibid.* **1990**, 183, 71–79; D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, D. A. Kaisaki, W. Chang, S. J. Jacobs, D. A. Shultz, K. K. Anderson, R. Jain, P. T. Ho, E. G. Stewart in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 105–120.
- [5] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1356–1366.
- [6] M. H. Chang, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4092–4093.
- [7] G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3927–3942.
- [8] E. Vodejs, C. F. Marth, R. Ruggeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3940–3948.

- [9] Für weitere Einzelheiten über die Synthese von **5** und die Simulation der Quintett-ESR-Spektren siehe S. J. Jacobs, Dissertation, California Institute of Technology, 1994.
- [10] Zur Skalierung dienten die experimentell bestimmten Spindichten des Cinnamyl-Radikals: A. G. Davies, D. Griller, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 633–641.
- [11] B. B. Wright, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 628–630.
- [12] Für weitere Einzelheiten über diese Art der Analyse siehe Lit. [3a].
- [13] Wir können das Vorliegen von $^3\text{6}$ -Signalen im letzten Spektrum (Abb. 1 e) nicht völlig ausschließen, da die theoretisch zu erwartenden Spektren von $^3\text{6}$ und $^3\text{1}$ stark überlappen (vgl. Abb. 2).

Langlebige *ipso*-silylierte *p*-Tolyl-Kationen – Belege durch einen kinetischen Isotopeneffekt**

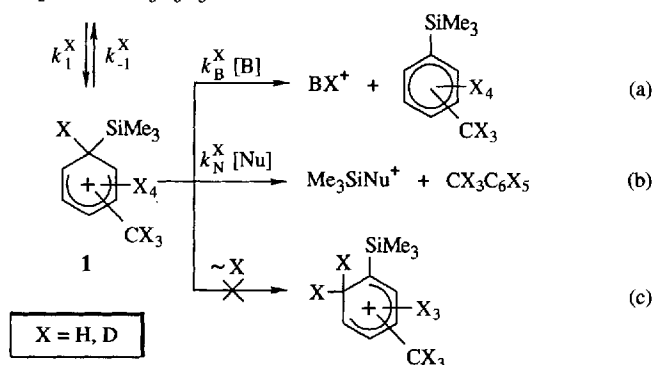
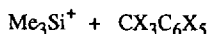
Maria Elisa Crestoni und Simonetta Fornarini*

Kürzlich schien die schon lang andauernde Suche nach isolierbaren Silyl-Kationen in kondensierter Phase von Erfolg gekrönt: Es wurde die Röntgenstrukturanalyse eines vermeintlichen Et_3Si^+ -Ions beschrieben^[1], das sich in einiger Entfernung vom Ph_4B^- -Gegenion, dafür aber etwa in Bindungsabstand (2.18 Å) vom *para*-C-Atom eines „Lösungsmittel“-Toluolmoleküls befindet. Die Grundlage für diese Interpretation wurde angezweifelt, da ab-initio-Modellrechnungen einen $[\text{Et}_3\text{Si-Toluol}]^+-\sigma$ -Komplex favorisieren^[2], was wieder zeigt, daß freie Silyl-Kationen trotz vielversprechender Fortschritte in kondensierter Phase schwer zu erhalten sein sollten^[3]. Aus unserer Sicht ergibt sich auch aus den Befunden zur Wechselwirkung von Me_3Si^+ -Ionen mit Arenen in der Gasphase^[4–8], daß das Et_3Si^+ -Toluol-Paar am besten als σ -Komplex beschrieben werden kann. Die Gasphasenaddition von Me_3Si^+ an Toluol, die bei Hochdruck-Massenspektrometrie-Experimenten gefunden worden war^[4], führt in der Tat zu einem σ -Komplex und nicht zum ursprünglich vorgeschlagenen π -Komplex. Wir beschreiben nun eindeutige Belege für die Existenz von langlebigen σ -Komplex-Zwischenstufen **1**, die einen primären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) bei der Deprotonierung aufweisen. Dieses Ergebnis schließt sich unseren Untersuchungen zur Silylierung von Arenen durch Me_3Si^+ in der Gasphase an^[7–9]. Die direkte Trimethylsilylierung von Arenen gelang erstmals in der Gasphase unter radiolytischen Bedingungen^[10] bei 1 atm, nachdem klar war, daß eine hocheffiziente und spezifische Base (vorzugsweise eine sterisch gehinderte Stickstoffbase) erforderlich ist, um das *ipso*-Aryl-Kation **1** zu deprotonieren, so daß dies mit einer leicht ablaufenden Desilylierung konkurriert^[8]. Ohne eine geeignete Base wird **1** durch Spuren an Sauerstoffnucleophilen desilyliert. Die relative Stabilität von **1** gegenüber der Isomerisierung durch H-Wanderung zu einer benachbarten Ringposition (c), ein Prozeß der üblicherweise bei anderen Aryl-Ionen auftritt, ist bemerkenswert und bedeutet, daß ausschließlich Deprotonierung (a) oder Desilylierung eintritt (b).

Die signifikant erhöhte Basizität der silylsubstituierten Position führt unter anderem zu einem leichten *ipso*-Angriff durch Elektrophile und zur säureinduzierten Desilylierung sowohl in

[*] Prof. Dr. S. Fornarini, Dr. M. E. Crestoni
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia
delle Sostanze Biologicamente Attive, Università di Roma „La Sapienza“
P.le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)
Telefax: Int. + 6499/13-888

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert. Wir danken Prof. F. Cacace für hilfreiche Diskussionen.



Lösung als auch in der Gasphase^[11]. Der Verbleib des *ipso*-Wasserstoffatoms in der silylierten Position ergibt sich aus den Reaktionen von Me_3Si^+ mit selektiv deuterierten Toluolverbindungen, bei denen das H- bzw. D-Atom, das ursprünglich an das substituierte C-Atom gebunden war, nahezu vollständig verloren geht^[9]. Um diesen Befund abzusichern und um zu klären, ob und in welchem Umfang die Deprotonierung die Gesamtsequenz der elektrophilen Substitution beeinflusst, untersuchten wir die Konkurrenzreaktion von PhMe und $[\text{D}_8]\text{PhMe}$ mit Me_3Si^+ und konnten so einen primären KIE bestätigen (Tabelle 1). Die Werte für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ hängen von der Protonenaffini-

Tabelle 1. Trimethylsilylierung von $\text{PhMe}/[\text{D}_8]\text{PhMe}$ durch freie Me_3Si^+ -Ionen in der Gasphase [a].

Base (p [Torr])	PA (Base) [b] [kcal mol ⁻¹]	Me ₃ SiC ₆ X ₄ CX ₃ (X = H, D) <i>k_H/k_D</i> [c]		Isomerenverteilung [d]	
		<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>
NH ₃ (0.60)	204	4.0	3.8	85	15
C ₃ H ₅ N (0.82)	221	2.3	2.1	85	15
C ₄ H ₅ N (3.5)	221	2.3	2.2	84	16
Et ₃ N (0.40)	232	1.4	1.3	84	16
Et ₃ N (0.96)	232	1.3	1.2	84	16
<i>i</i> Pr ₂ NEt (0.55)	235	2.1	2.0	89	11
<i>i</i> Pr ₂ NEt (0.92)	235	2.2	2.1	86	14
<i>i</i> Pr ₂ NEt (4.1)	235	1.7	1.7	89	11
Me ₂ N(CH ₂) ₂ NMe ₂ (1.1)	240	1.2	1.1	81	19

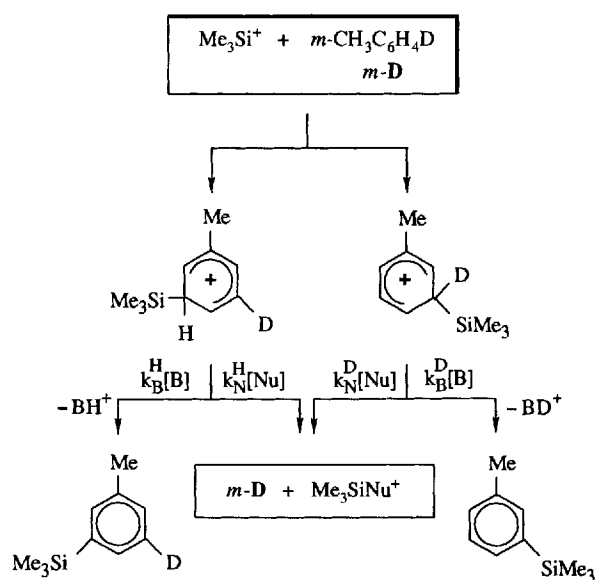
[a] Alle gasförmigen Systeme enthielten $\text{PhMe}/[\text{D}_8]\text{PhMe}$ (2–3 Torr), Me_3Si (20 Torr), CH_4 (630–680 Torr) und einen Radikalfänger (O_2 , 10 Torr). [b] Daten aus Lit. [12a]. In einer überarbeiteten PA-Skala [12b] wurde die PA von NH_3 auf 203.5 kcal mol⁻¹ gesetzt, und einige Amine sind ca. 2 kcal mol⁻¹ basischer als in Lit. [12a]. [c] $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = ([\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]/[\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{D}_4\text{CD}_3]) \times ([\text{PhMe}/[\text{D}_8]\text{PhMe}])$; ca. $\pm 10\%$ Fehler. [d] $\pm 2\%$ Fehler.

tät (PA)^[12], von Struktureigenschaften und in bestimmten Fällen von der Konzentration der zugesetzten Base. Die stärkste eingesetzte Base, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}$, gibt einen vernachlässigbaren KIE; mit fallender PA steigt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ auf etwa 4 bei NH_3 . NH_3 hat eine ähnliche PA wie $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, die konjugierte Base von **1**, deren PA zu ca. 200 kcal mol⁻¹ abgeschätzt wurde^[4, 12]. Der PA-Bereich der Basen kann nicht zu niedrigeren Werten ausgedehnt werden, ohne Sauerstoffbasen einzusetzen. Diese liefern jedoch keine neutralen silylierten Produkte, sondern greifen eher die Silylgruppe (b) als das Proton an (a). Diese PA-Abhängigkeit entspricht der für einen primären KIE der Wasserstoffübertragung von **1** auf die Base B erwarteten ($k_{\text{H}}^{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{D}}$)^[13]. Eine Unstetigkeit im Verlauf von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ gegen PA tritt bei *i*Pr₂NEt, einer sterisch erheblich gehinderten Base, auf. Solch signifikante primäre KIE werden häufig mit sterisch hinder-

ten Basen, z. B. 2,6-Dialkylpyridinen, sowohl in der Gasphase als auch in Lösung gefunden^[13, 14]. Auch wenn die $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte einen primären KIE, $k_{\text{H}}^{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{D}}$, als wesentlichen Faktor zu enthalten scheinen, folgen sie nicht aus einer geschwindigkeitsbestimmenden Wasserstoffübertragung, sondern repräsentieren ein Beispiel für einen versteckten Isotopeneffekt^[13a, c]. Tatsächlich ist der Silylierungsschritt (k_1) unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keineswegs reversibel. Selbst wenn k_1 in der Nähe des Grenzwerts für stoßkontrollierte Reaktionen von $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt, ergibt sich mit dem bekannten Wert für die Gleichgewichtskonstante K_1 ^[4] für eine typische stoßkontrollierte Deprotonierung bei Basendruck von ca. 1 Torr $k_{-1} = 0.15 \text{ s}^{-1}$, was im Vergleich mit einem Wert für $k_{\text{B}}[\text{B}]$ von ca. 10^8 s^{-1} verschwindend klein ist. Das gefundene $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Verhältnis spiegelt statt dessen die Konkurrenz zwischen dem Deprotonierungsschritt (k_{B}), an dem das isoto-penmarkierte Wasserstoffatom beteiligt ist, und einem nucleophilen Schritt (k_{N}) wider^[15]. Unter Vernachlässigung von k_{-1} entsprechen die $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte den $k_{\text{B}}^{\text{H}}/k_{\text{B}}^{\text{D}}$ -Verhältnissen, die durch zwei weitere Faktoren^[16] modifiziert sind [Gl.(1)]: Mit $k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}}$ werden ein kleiner inverser

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{D}}} \times \frac{k_{\text{B}}^{\text{H}}}{k_{\text{B}}^{\text{D}}} \times \frac{(k_{\text{N}}^{\text{D}}[\text{Nu}] + k_{\text{B}}^{\text{D}}[\text{B}])}{(k_{\text{N}}^{\text{H}}[\text{Nu}] + k_{\text{B}}^{\text{H}}[\text{B}])} \quad (1)$$

sekundärer KIE wegen des Hybridisierungswechsels des isoto-p substituierten *ipso*-C-Atoms und KIEs höherer Ordnung infolge der H/D-Substitution in entfernteren Positionen berücksichtigt. Ähnliche sekundäre KIEs können auch $k_{\text{N}}^{\text{H}}/k_{\text{N}}^{\text{D}}$ beeinflussen. Weiterhin sollte $k_{\text{B}}^{\text{H}}/k_{\text{B}}^{\text{D}}$ sekundäre KIEs enthalten. Um den Beitrag sekundärer KIEs zu klären, wurde die Silylierung von *m*-MeC₆H₄D (*m*-D) durchgeführt. Das *meta*-silylierte Produkt geht hierbei aus einem Angriff auf eine der beiden *meta*-Positionen hervor, die sich wegen der isoto-pen Wasserstoffatome unterscheiden (Schema 1).



Schema 1. *meta*-Silylierung von *m*-[D]₁Toluol mit Me_3Si^+ .

Obwohl das Kinetikschema im wesentlichen dem für die Konkurrenz zwischen unmarkiertem und perdeuteriertem Toluol gleicht, ist der Grad der isoto-pen Substitution und damit der Einfluß sekundärer KIEs stark verringert. Die Werte für das

Verhältnis k_H/k_D von deuteriertem zu undeuteriertem *m*-Trimehtylsilyltoluol von 2.0 (0.7 Torr Pyridin) und 1.5 (0.8 Torr Et₃N) sind im Rahmen der Fehlerbereiche nahe den Werten von 2.3 bzw. 1.3–1.4 für die Konkurrenzreaktion zwischen PhMe und [D₈]PhMe; die sekundären KIEs durch β - oder entferntere Wasserstoffatome sind also kleiner.

Die aus Gleichung (1) folgende Abhängigkeit von k_H/k_D von der Basenkonzentration zeigt sich an den Werten in Tabelle 1 vermutlich deshalb nicht eindeutig, da nur ein schmaler, nach oben begrenzter Konzentrationsbereich untersucht werden konnte, denn durch einen Amin-Überschuß werden Me₃Si⁺ oder gar dessen Vorstufen-Ionen abgefangen, so daß nur verschwindende Produktmengen entstehen. Das Gewicht des Produkts $k_N[\text{Nu}]$ kann nicht verringert werden, da Sauerstoffnucleophile als Spurenverunreinigungen im Füllgas Methan vorliegen oder bei dessen Radiolyse gebildet werden^[17]. Ein zweiter Grund, weshalb k_H/k_D nahezu unabhängig von der Basenkonzentration ist, mag die Rolle der Base bei der Desilylierung sein, insbesondere wenn sie sterisch ungehindert ist^[18]. Diesbezüglich ist von Bedeutung, daß mit nichtnucleophilen Basen (iPr₂NEt) k_H/k_D bei der höchsten Basenkonzentration über den Fehlerbereich hinaus deutlich verringert ist. Diese Konzentrationsabhängigkeit unterstützt einen zweistufigen Reaktionsweg für die Silylierung über 1 als Zwischenstufe^[19].

Aus der hier gegebenen Diskussion folgt, daß die k_H/k_D -Verhältnisse in Tabelle 1 einschließlich des höchsten Werts von ca. 4 eine untere Grenze für die k_H^H/k_D^D -Verhältnisse darstellen. Diese beträchtlichen KIEs, die nur geringfügig durch sekundäre Beiträge beeinflusst werden, werden der Deprotonierung von 1 zugeschrieben und treten in der Konkurrenz zwischen Deprotonierung durch B und Desilylierung durch Nu (und B) hervor. Durch sie werden die Stabilität und die Rolle von 1 in der kationischen aromatischen Silylierung in der Gasphase bestätigt. Da schließlich Silyl-Kationen in der Gasphase gut verfügbar^[20], in kondensiertem Zustand hingegen nur schwer isolierbar sind^[21], ist die Gasphase das ideale Medium, um die Reaktivität dieser Ionen zu untersuchen, und so ein experimentelles Gegenstück zu theoretischen Betrachtungen zu liefern.

Experimentelles

Gasproben wurden in 135mL-Glasgefäßen nach Standard-Vakuum-Verfahren mit exakt ausgewogenen Mengen an PhMe/[D₈]PhMe (Research-grade-Qualität, Matheson) hergestellt. Sie wurden in einer 220-Gammacell (Nuclear Canada Ltd.) bei 35 °C mit einer Gesamtdosis von 1×10^4 Gy bestrahlt (⁶⁰Co-Emission). Die Gesamtdosis entspricht einem Umsatz des Substrats zu silylierten Toluolverbindungen von <1% bei einer radiochemischen Ausbeute von 1×10^{-3} bis 0.1 $\mu\text{mol J}^{-1}$. Die Produkte wurden durch wiederholte Gefrier/Tau-Cylen mit Ethylacetat als Lösungsmittel isoliert und durch GC/MS analysiert (60 m SPB-20-Säule (Supelco), Gaschromatograph 5890A und massenselektiver Detektor 5970B (Hewlett Packard)). Die relativen Mengen der isotopomeren Produkte wurden aus den Flächen unter den [M]⁺- und den [M–Me]⁺-Signalen im Totalionen- und im Einzelmassenspektrum bestimmt.

Eingegangen am 12. Oktober 1993 [Z 6412]

- [1] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917.
- [2] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, II.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1471.
- [3] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383; c) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *ibid.* **1993**, 384.
- [4] A. C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, 74, 59.
- [5] J. M. Stone, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 109, 247.
- [6] X. Li, J. A. Stone, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2070.
- [7] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabrielli, *Int. J. Mass. Spectrom Ion Processes* **1988**, 84, 17.
- [8] S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1314.
- [9] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6776.
- [10] a) F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 215; b) M. Speranza, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, 11, 73.

- [11] a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 43; b) F. Cacace, M. E. Crestoni, G. de Petris, S. Fornarini, F. Gradineti, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 3099.
- [12] a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. L. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, 17; b) J. E. Szejliko, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7839.
- [13] a) L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York, **1980**; b) R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1973**; c) A. Thibblin, P. Ahlberg, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 209.
- [14] J. M. Jasinski, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2906.
- [15] Der KIE bei Eliminierungen aus β -substituierten Silanen ergibt sich aus einer ähnlichen Verzweigung: S. L. Jones, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1153.
- [16] Gleichung (1) wurde unter der Annahme einer Steady-state-Näherung für 1 mit nahezu konstanten Konzentrationen an CX₃C₆X₃, Base B und Nucleophilen Nu und Umsätzen des Substrats von <1% sowie einer schnellen Deprotonierung von 1 ($k_B^H[\text{B}]$), die mit einer sehr effektiven Desilylierung ($k_N^H[\text{Nu}]$) konkurriert, abgeleitet. Vgl. Lit. [4] und [7].
- [17] Die Verzweigung der Reaktionen (a) und (b) kann aus unseren Radiolyseversuchen, die auf der Analyse der neutralen Endprodukte basieren, leider nicht hergeleitet werden, da die direkte Silylierung von Nu durch Me₃Si⁺ die gleichen Produkte wie Reaktion (b) gibt. Eine quantitative Bestimmung der relativen Gewichte der einzelnen Terme in Gleichung (1) wird dadurch verhindert, ohne jedoch die qualitativen Schlußfolgerungen zu beeinflussen.
- [18] Gemäß Gleichung (1) wird eine Abnahme von k_H/k_D mit steigender Basenkonzentration [B] erwartet: Mit $k_B[\text{B}] \gg k_N[\text{Nu}]$ wird Gleichung (1) zu $k_H/k_D = (k_1^H/k_1^D) \times (k_B^H/k_B^D)$, d. h. k_H/k_D enthält nur noch sekundäre KIEs. Wenn jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich die Desilylierungsaktivität von B die des Nucleophils übersteigt, wäre k_H/k_D nicht von [B] abhängig und Gleichung (1) würde sich auf $k_H/k_D = (k_1^H/k_1^D) \times (k_B^H/k_B^D) \times ((k_B^H + k_N^H)/(k_B^D + k_N^D))$ reduzieren, wobei sich k_N^H und k_N^D auf die Desilylierung von unmarkiertem bzw. deuteriertem 1 durch die Base B beziehen.
- [19] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester, **1990**, S. 32.
- [20] H. Schwarz, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445.
- [21] P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333, zit. Lit.

Ein dreizähliger β -Hydroperoxyalkohol als neuartiger Sauerstoffdonor für die Titan-katalysierte Epoxidierung von γ,δ -ungesättigten α,β -Dienen: eine direkte diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen**

Waldemar Adam*, Karl Peters und Michael Renz

Professor Helmut Quast zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Allylalkoholen mit Hydroperoxiden, gewöhnlich *t*BuOOH, ist eine effektive und bequeme Methode, um die synthetisch wertvollen Epoxyalkohole herzustellen^[1]. In Gegenwart von optisch aktivem Tartrat als chiralem Auxiliär (Sharpless-Reaktion) verläuft diese Oxyfunktionalisierung hoch enantioselektiv. Eine attraktive Erweiterung ist unsere direkte Hydroxyepoxidierung von Allylhydroperoxiden unter Ti(O*i*Pr)₄-Katalyse (die verkappte Sharpless-Variante), in der die Hydroperoxy-Funktion als Sauerstoffdonor und der Allylalkohol (erhalten durch Reduktion des Allylhydroperoxids) als Sauerstoffacceptor fungieren^[2].

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. M. Renz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606
Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.