

Journal of Organometallic Chemistry, 377 (1989) 9–17
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20130

Zur Synthese von Siloxanen

XVI *. Die Stereochemie nucleophiler Substitutionen an Si-Atomen substituierter Cyclotrisiloxane

R. Gewalt, K. Rühlmann *,

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, Dresden, DDR-8027 (D.D.R.)

U. Scheim und A. Porzel

VEB Chemiewerk Nünchritz, Forschungsstelle Radebeul, Wilhelm-Pieck-Str. 35, Radebeul, DDR-8122 (D.D.R.)

(Eingegangen den 9. Mai 1989)

Abstract

1-Substituted 1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxanes ($[(\text{MT})_2\text{D}^X]$; X = Cl, Br, OAc, OMe, H, OH) were prepared to investigate the stereochemistry of nucleophilic substitution reactions at silicon atoms of cyclosiloxanes.

The signals of the ^1H and ^{29}Si NMR spectra of these compounds were assigned to the three possible configurational isomers and the proportions of the isomers in the synthesized mixtures were established.

The reactions of $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ with alcohols and acetic acid, the bromination of $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{H}}]$ and the hydrolysis of $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$ were studied by ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy without separating the isomer mixtures. Taking into account the intensity and the shift of the signals of the structural isomers of educts and products it was possible to determine the relative rate constants of the isomers and the stereochemistry of the reaction. It was found that all investigated reactions proceed with retention of configuration.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Stereochemie nucleophiler Substitutionen an Si-Atomen von Cyclosiloxanen wurden 1-substituierte 1,3,5-Trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane ($[(\text{MT})_2\text{D}^X]$; X = Cl, Br, OAc, OMe, H, OH) synthetisiert.

Die Signale der ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren dieser Verbindungen wurden den drei jeweils möglichen Konfigurationsisomeren zugeordnet und die Anteile der Isomere an den bei der Synthese anfallenden Gemischen bestimmt.

* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Reaktionen von $[(MT)_2D^{Cl}]$ mit Alkoholen und Essigsäure, die Bromierung von $[(MT)_2D^H]$ und die Hydrolyse von $[(MT)_2D^{OAc}]$ wurden 1H - bzw. ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht, ohne die auftretenden Isomerengemische zu trennen. Aus der Größe und Lage der Signale für die Strukturisomere der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte konnten jeweils die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Isomere und die Stereochemie der Umsetzung ermittelt werden. Es wurde gefunden, daß alle untersuchten Reaktionen unter Erhaltung der Konfiguration ablaufen.

Einleitung

Die Stereochemie von Reaktionen am Si und die Faktoren, die sie bestimmen, wurden eingehend untersucht [2–4]. Dabei wurden meist reine Enantiomere siliciumorganischer Verbindungen eingesetzt. Als analytische Methode wurde vorwiegend die Polarimetrie, in einigen Fällen jedoch auch die 1H -NMR-Spektroskopie verwendet [5–7].

Wir berichteten kürzlich über die ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung der Acetolyse von 1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(MT)_2D^{Cl}]$) [8]. Ohne das Gemisch der Konfigurationsisomere auftrennen zu müssen, konnten wir mit einem Satz von NMR-Spektren Informationen über die Konfiguration der den Signalen zugeordneten Isomere, die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Acetolyse und die Stereochemie der Umsetzung erhalten.

Da die Cyclosiloxane wichtige Zwischenprodukte der Silikonsynthese sind und die relative Geschwindigkeit der Folgereaktionen ihrer Konfigurationsisomere die Struktur und damit auch die Eigenschaften der entstehenden Polysiloxane bestimmt, lag es nahe, die gefundene Methode zu weiteren stereochemischen Untersuchungen bei funktionellen Cyclosiloxanen zu nutzen.

Experimentelles

Darstellung der Cyclotrisiloxane

1-Chlor-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(MT)_2D^{Cl}]$)
 $[(MT)_2D^{Cl}]$ wurde wie in [8] beschrieben dargestellt.

1-Hydrogen-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(MT)_2D^H]$)

In einem Dreihalskolben mit Rührer und 2 Tropftrichtern wurden unter Rühren 55 g (0.175 mol) $MD_2^{OH}M$ [8] in 190 ml Ether und 20.1 g (0.175 mol) Dichlormethylsilan in 260 ml Ether synchron zu 27.6 (0.35 mol) Pyridin in 350 ml Ether getropft. Danach wurde noch 15 min gerührt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Das entstandene Pyridinhydrochlorid wurde abgesaugt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

$[(MT)_2D^H]$: Kp. 88–89°C (1.6 kPa); d_4^{20} 0.975; n_D^{20} 1.3983. Ausbeute: 21 g (34%).

1-Brom-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(MT)_2D^{Br}]$)

In einem Dreihalskolben wurde unter Rühren zu einem Gemisch aus 12 g (0.034 mol) $[(MT)_2D^H]$, 2.8 g (0.035 mol) Pyridin und einer Spatelspitze Ionol in 150 ml

CCl_4 über einen Zeitraum von 15 min eine Lösung von 6.4 g (0.04 mol) Brom in 100 ml CCl_4 getropft. Es wurde 15 min nachgerührt, das Pyridinhydrobromid abgetrennt und das Filtrat nach Abziehen des CCl_4 destillativ aufgearbeitet.

$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Br}}]$: Kp. 107°C (1.6 kPa); d_4^{20} 1.072; n_{D}^{20} 1.4045. Hydrolysierbares Brom: gef.: 18.06%, ber.: 18.39%. Ausbeute: 8.5 g (58%).

1-Methoxy-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OMe}}]$)

In einem 500 ml-Dreihalskolben wurden 46 g (0.12 mol) $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ und 9.5 g (0.12 mol) Pyridin in 150 ml Ether vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren innerhalb von 10 min eine Lösung von 4.8 g (0.15 mol) abs. Methanol in 100 ml Ether getropft. Anschließend wurde noch 30 min gerührt, das Pyridinhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat destilliert.

$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OMe}}]$: Kp. $106\text{--}107^\circ\text{C}$ (1.6 kPa); d_4^{20} 1.004; n_{D}^{20} 1.3960. Ausbeute: 34.7 g (75%).

1-Acetoxy-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$)

In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden zu einem Gemisch aus 46 g (0.12 mol) $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ und 11.5 g (0.15 mol) Pyridin in 75 ml Ether innerhalb von 10 min unter Rühren 9 g (0.15 mol) Essigsäure in 50 ml Ether getropft. Anschließend wurde weitere 10 min gerührt und über Nacht stehengelassen. Danach wurde das Pyridinhydrochlorid abgetrennt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$: Kp. 122°C (1.6 kPa); d_4^{20} 1.043; n_{D}^{20} 1.4018. Ausbeute: 35.3 g (70%).

1-Hydroxy-1,3,5-trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxan ($[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OH}}]$)

In einem 1-l-Dreihalskolben wurden zu einem Gemisch von 20 g Natriumhydrogencarbonat in 300 ml Wasser und 250 ml Ether unter kräftigem Rühren 9.0 g (0.022 mol) $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OAc}}]$ innerhalb von 10 min so zugetropft, daß die Tropfen frei in die Lösung fielen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h gerührt, die organische Phase zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde der Ether im leichten Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

$[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{OH}}]$: Kp. $79\text{--}82^\circ\text{C}$ (0.12 kPa); d_4^{20} 0.988; n_{D}^{20} 1.4045. Ausbeute: 3.1 g (38%).

Durchführung und Auswertung der Messungen

Für die NMR-Spektroskopie wurden ein Spektrometer WP 80 SY der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, verwendet. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 80.13 MHz und 293 K aufgenommen. Bei den ^{29}Si -NMR-Spektren wurde die DEPT-Technik angewendet. Dabei wurden die folgenden Parameter eingehalten:

Frequenz: 15.921 MHz	$P\theta = 0.2 \pi = 10.2 \mu\text{s}$
Temperatur: 293 K	D2 67.5 ms
SW 1500 Hz	Referenz: $\text{TMS}_{\text{int}} = 0 \text{ ppm}$
O1 - 1800 Hz	
PW $13.2 \mu\text{s}/26.4 \mu\text{s} = 90^\circ/180^\circ$	
AT = 5; RG = 800	
AQ 2.73 s	
Delay 2 s, 160 scans	
Entkopplung:	
(^1H), DEPT	
O2 1560 Hz	

Zur Ermittlung der relativen Reaktivitäten wurde bei allen Reaktionen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendet. Bei der Hydrolyse des Acetoxycyclotrisiloxans konnte zusätzlich die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie eingesetzt werden.

Für die Messungen wurde im NMR-Probenröhrchen das jeweilige Cyclotrisiloxan mit 0.4 ml ($^1\text{H-NMR}$) bzw. 1.4 ml ($^{29}\text{Si-NMR}$) Lösungsmittel gemischt und die Reaktion durch Zugabe des Reagens gestartet (vgl. Tabelle 4). Die Ausgangskonzentrationen an Cyclotrisiloxan betragen für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 0.157 mol l^{-1} und für die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie 0.524 mol l^{-1} . Das erste Spektrum wurde jeweils 30–50 s nach Beginn der Reaktion, weitere Spektren dann im Abstand von 1–2 min aufgenommen.

Die meisten Reaktionen zeigten Halbwertszeiten unter 1 min. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in diesen Fällen durch Umsetzungen mit einem Unterschub an Reagens (10, 15, 20, 25, 40, 60 und 80%) ermittelt.

Die langsamer ablaufende Umsetzung des Chlorcyclotrisiloxans mit t-BuOH und die Hydrolyse des Acetoxycyclotrisiloxans konnten nach Zugabe einer äquivalenten Menge Reagens direkt NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Zuordnung der NMR-Signale

Alle Cyclotrisiloxane der Formel $[(\text{MT})_2\text{D}^X]$ liegen in drei Konfigurationsisomeren vor (Fig. 1). Es war daher notwendig, die jeweils beobachteten drei Signale den Isomeren I bis III zuzuordnen.

Isomer II kann in zwei Enantiomeren realisiert werden und besitzt damit bei der Bildung das doppelte statistische Gewicht von I und III. Das Signal mit etwa der doppelten Intensität gehört somit zu II.

Für die Zuordnung der Signale zu den Isomeren I und III können einmal die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen an konfigurationsisomeren chlosubstituierten Cyclotetrasiloxanen [9] und an Cyclotrisiloxanen des Typs D_3^X [10] herangezogen werden. Es wurde gefunden, daß mit Ausnahme von D_3^{Ph} stets das *all-cis*-Derivat die stärkste Hochfeldverschiebung zeigt. Wir konnten durch die Aufnahme eines $^1\text{H-}^{29}\text{Si-NMR}$ -shiftkorrelierten 2-D-Spektrums des $[(\text{MT})_2\text{D}^{\text{Cl}}]$ zunächst die Übertragbarkeit der bei den Protonenspektren getroffenen Zuordnungen auf die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren nachweisen (vgl. auch [11]), und haben

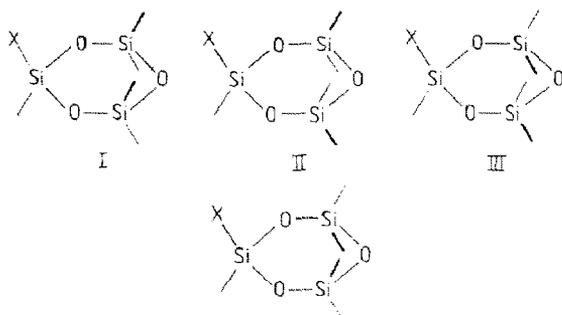


Fig. 1. Konfigurationsisomere 1-substituierter 1,3,5-Trimethyl-3,5-bis(trimethylsiloxy)cyclotrisiloxane: — = Me, — — = OSiMe₃.

Tabelle 1

Zuordnung der zur Auswertung verwendeten $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Lösungsmittel: CDCl_3 , Referenz: TMS = 0 ppm, alle Werte in ppm)

[(MT) ₂ D ^X] X =	Protonenart (D ^X -Gruppe)	Isomer ^a		
		I	II	III
Cl	CH ₃ -Si-Cl	0.48	0.50	0.51
Br	CH ₃ -Si-Br	0.585	0.600	0.615
OAc	CH ₃ -Si-OAc	0.30	0.35	0.38
OMe	CH ₃ -Si-OCH ₃	3.37	3.39	3.41
OiPr	CH ₃ -Si-OCH(CH ₃) ₂	1.21	1.225	1.24
OtBu	CH ₃ -Si-OC(CH ₃) ₃	1.26	1.28	1.295
H	CH ₃ -Si-H ^b	0.22	0.245	0.26
	CH ₃ -Si-H ^c	4.66	4.64	4.60

^a Vgl. Fig. 1. ^b Si-H-homoentkoppelt. ^c Si-CH₃-homoentkoppelt.

dann die ^1H - (Tabelle 1) und ^{29}Si -NMR-Spektren (Tabelle 2) für alle Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte aufgenommen.

Als eine zweite Grundlage für die Zuordnung lassen sich die Intensitäten der Signale (Konzentrationen der Isomere) verwenden. Wenn X sterisch anspruchsvoller als Methyl ist, sollte bei einer Herstellung durch Cyclisierung aufgrund unterschiedlicher sterischer Hinderung bei der Bildung das *all-cis*-Isomer I im Synthesegemisch in geringerer Menge vorliegen, als es statistisch zu erwarten wäre, und das *trans-trans*-Isomer III in größerer. Die umgekehrten Verhältnisse sollten sich einstellen, wenn X sterisch weniger anspruchsvoll ist als Methyl.

Bei der Herstellung durch nucleophile Substitution einer funktionellen Gruppe am Cyclotrisiloxan sollte unabhängig von der Stereochemie der Reaktion das *trans-trans*-Isomer III begünstigt sein, da die rückwärtige Annäherung von Y (Inversionsmechanismus) bei I und die frontale Annäherung von Y (Retentionsmechanismus) bei III am wenigsten sterisch gehindert ist (Fig. 2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Der Vergleich der Tabellen 1 und 2 mit Tabelle 3 zeigt, daß sich die Aussagen in allen Fällen decken. Jeweils liegt das Isomer, das im ^{29}Si -NMR-Spektrum für die difunktionellen Si-Atome und im ^1H -NMR-Spektrum für die an das Reaktions-

Tabelle 2

Zuordnung der zur Auswertung verwendeten ^{29}Si -NMR-Signale (Lösungsmittel: C_6D_6 , Referenz: TMS_{int} = 0 ppm, alle Werte in ppm)

[(MT) ₂ D ^X] X =	D ^X			T			
	I ^a	II	III	I	II	II'	III
Cl	-31.68	-31.76	-31.18	-57.23	-55.44	-56.76	-55.75
Br	-35.41	-35.41	-34.79	-57.41	-55.89	-57.24	-56.18
H	-23.65	-23.74	-23.19	-56.38	-56.15	-56.61	-56.15
OMe	-48.03	-48.21	-47.80	-55.97	-56.66	-56.66	-56.66
OAc	-49.86	-49.86	-48.76	-55.65	-57.72	-55.33	-57.07
OH	-48.89	-48.89	-48.29	-56.88	-56.39	-56.88	-57.01

^a Vgl. Fig. 1.

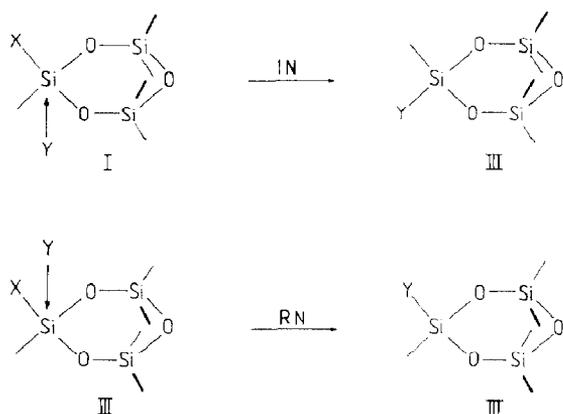


Fig. 2. Ablauf nucleophiler Substitutionen an 1-substituierten Cyclotrisiloxanen unter Inversion oder Retention, wobei jeweils der Angriff an dem sterisch am wenigsten gehinderten Konfigurationsisomer dargestellt ist: — — Me, — — OSiMe₃.

zentrum gebundene Methylgruppe oder für eine Methylgruppe der Alkoxyreste die geringste Hochfeldverschiebung zeigt, in einem größeren Anteil vor, als es statistisch zu erwarten wäre. So lassen sich diese Signale ganz eindeutig dem *trans-trans*-Isomer III zuordnen. Die Signale mit der stärkeren Hochfeldverschiebung gehören somit zu I, das entsprechend den Erwartungen stets in geringerer Menge als 25% vorliegt, wenn X sterisch anspruchsvoller ist als Methyl.

Bei den Shifts der Si-H-Protonen kehrt sich die sonst allgemein beobachtete Reihenfolge um.

Diskussion der Ergebnisse

Bei allen Umsetzungen erschienen die Produktsignale in der gleichen Reihenfolge, in der die verschwindenden Eduktsignale vorlagen. Und in allen Fällen reagierte das *trans-trans*-Isomer III deutlich rascher als II und I (Tabelle 4). Wiederum stimmen somit stets beide Aussagen überein. Sie ergeben, daß alle untersuchten Umsetzungen unter Erhaltung der Konfiguration verlaufen, wobei Stereoselektivitäten zwischen 75 und 98% beobachtet wurden (Tabelle 4). Die mit den Cyclosiloxanen ermittelten stereochemischen Befunde stimmen in vielen Fällen

Tabelle 3

Anteil der Konfigurationsisomere am bei der Synthese anfallenden Gemisch

[(MT) ₂ D ^X] X =	Isomer ^a		
	I (%)	II (%)	III (%)
Cl ^b	22	51	27
Br ^c	20,5	50	29,5
H ^b	30	49,5	20,5
OMe ^b	24,5	49,5	26
OAc ^c	22,5	52	25,5
OH ^c	17	53,5	29,5

^a Vgl. Fig. 1. ^b Durch Cyclisierung gewonnen. ^c Durch Substitution gewonnen.

Tabelle 4

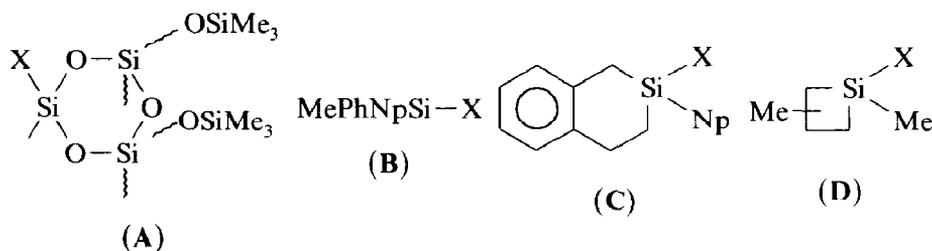
Stereochemie und relative Reaktivitäten der Konfigurationsisomere bei Substitutionsreaktionen mit funktionellen Cyclotrisiloxanen vom Typ $[(MT)_2D^X]$; $T = 297\text{ K}$

Edukt $[(MT)_2D^X]$ X =	Reagens	Produkt $[(MT)_2D^Y]$ Y =	Stereochemie (Stereo-selektiv.)	rel. Reaktivitäten der Isomere ^a		
				$k_I/$	$k_{II}/$	k_{III}
Cl	MeOH ^b	OMe	RN (> 95%)	1/	3.0/	8.6
Cl	i-PrOH ^b	OiPr	RN (> 92%)	1/	2.8/	7.5
Cl	t-BuOH ^c	OtBu	RN (> 75%)	1/	2.3/	5.2
Cl	AcOH ^b	OAc	RN (> 95%)	1/	3.3/	7.5
OAc	H ₂ O ^d	OH	RN (> 78%)	1/	4.1/	9.5
H	Br ^b	Br	RN (> 90%)	1/	1.8/	2.2

^a Vgl. Fig. 1. ^b In Gegenwart von Pyridin als Halogenwasserstoffakzeptor (Pyridin/Reagens = 1/1), Lösungsmittel: CDCl₃. ^c In Gegenwart von Triethylamin als Halogenwasserstoffakzeptor, Lösungsmittel: CDCl₃. ^d Lösungsmittel: Aceton-*d*₆ (¹H-NMR); Dioxan/C₆D₆ = 4/1 (²⁹Si-NMR).

Tabelle 5

Stereochemie nucleophiler Substitutionen am Si



X	Reagens	Stereochemie der Umsetzung			
		A	B [2]	C [4]	D [4]
Cl	CH ₃ COOH (Ac ₂ O)	RN			
	CH ₃ COOH (Pyr)	RN	IN		
	ROH (Pyr. oder NEt ₃)	RN	IN		
OAc	H ₂ O	RN	IN		
OMe	H ₂ O	RN	IN		
H	Br ₂	RN	RN		
Cl	LiAlH ₄		IN	IN	RN
F	LiAlH ₄		IN	Rac.	RN
Cl	Alkyl-Li		IN	RN	
Cl	Alkyl-MgX		IN	IN	RN
Cl	Aryl-MgX		IN	RN	RN

nicht mit den bei Siliciumverbindungen anderer Typen erhaltenen überein. Zum Vergleich wurden daher in Tabelle 5 auch stereochemische Ergebnisse aufgenommen, die bei anderen Klassen siliciumorganischer Verbindungen beobachtet wurden.

Für die Bevorzugung von Retentionsmechanismen bei 4- bis 6-gliedrigen Ringverbindungen mit Si im Ring bestehen nach Corriu zwei Erklärungsmöglichkeiten [4]:

1. Infolge der Ringspannung und des dadurch verkleinerten $\text{El}_{\text{Ring}}\text{-Si-El}_{\text{Ring}}$ -Winkels besitzen die $\text{Si-El}_{\text{Ring}}$ -Orbitale einen erhöhten p -Charakter und die Si-X -Orbitale damit zwangsläufig einen erhöhten s -Charakter, der seinerseits dem Corriu-Anh-Minot-Konzept [4] entsprechend einen Frontseitenangriff und damit Retention begünstigt.

Der O-Si-O-Winkel im Cyclotrisiloxan ist allerdings mit 107.8° [12] nur wenig kleiner als der Tetraederwinkel. Dieser Einfluß sollte also vergleichsweise schwach ausgeprägt sein.

2. In Analogie zu den P-Verbindungen sollte auch bei Si-Verbindungen ein Übergangszustand mit den Ringgliedern in a - e -Position gegenüber einem Übergangszustand mit den Ringgliedern in e - e -Position energetisch begünstigt sein.

Wir nehmen an, daß die Stereochemie der nucleophilen Substitution vorrangig durch die sterisch und stereoelektronisch determinierten Energiedifferenzen zwischen Ausgangs- und Übergangszustand bestimmt wird. Für die nucleophile Substitution an funktionellen Cyclotrisiloxanen bestehen vier Möglichkeiten des apikalen Angriffs eines Nucleophils (Fig. 3), von denen drei, dem HOMO(NU)-LUMO(Si-X)-Wechselwirkungskonzept entsprechend [4], schwach begünstigt sein sollten (Fig. 3a, b und c). Zwei davon ergeben Übergangszustände (oder Addukte), in denen die beiden, dem Reaktionszentrum benachbarten O-Atome in der energetisch günstigen a - e -Position [13] angeordnet sind (Fig. 3b und c). Beide führen zu einer Retention der Konfiguration, die damit zur deutlich vorherrschenden Stereochemie wird. Die Reaktion sollte dann im weiteren über einen Berry-Pseudorotation-Mechanismus ablaufen, der den O-Si-O-Winkel weitgehend unberührt läßt und einen apikalen Austritt der Abgangsgruppe ermöglicht [14].

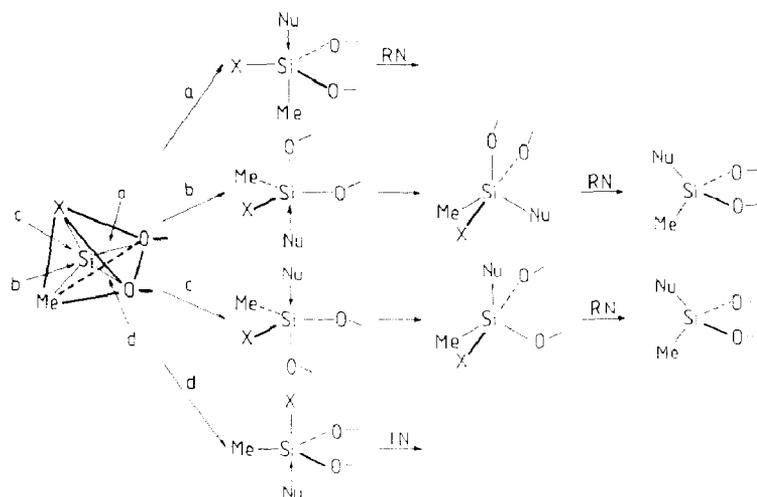


Fig. 3. Stereochemischer Ablauf nucleophiler Substitutionen bei substituierten Cyclotrisiloxanen.

Bei halogensubstituierten Cyclotrisiloxanen traten Isomerisierungen auf, wenn Pyridin als HCl-Akzeptor eingesetzt wurde. So näherte sich z.B. bei der Umsetzung des Chlorcyclotrisiloxans mit Essigsäure das durch die Reaktion mit einem Überschuss Essigsäure zunächst gestörte Isomerenverhältnis langsam wieder dem ursprünglichen Zustand an. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Chlorid-Konzentration. Durch Zugabe von Triethylamin anstelle von Pyridin lässt sich die Isomerisierung außerdem weitgehend unterdrücken.

Diese Befunde sprechen dafür, daß das Chlorcyclotrisiloxan in der Lage ist, ein oder zwei Mol Pyridin unter Bildung einer quadratischen Pyramide oder Bipyramide zu addieren, wobei durch einen expanded octet-return-Mechanismus [2] Racemisierung, d.h. Umwandlung von I in III und umgekehrt, eintritt.

Literatur

- 1 S. Jähnichen, K. Rühlmann, R. Lehnert, A. Porzel und U. Scheim, *Plaste und Kautschuk*, im Druck.
- 2 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, Mc Graw-Hill, New York, 1965.
- 3 R.J.P. Corriu und C. Guerin, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 231.
- 4 R.J.P. Corriu, C. Guerin und J.J.E. Moreau, *Top. Stereochem.*, 15 (1984) 43.
- 5 R.J.P. Corriu, C. Guerin, B. Henner und W. Wong Chi Man, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C1 und C7.
- 6 H. Sakurai und M. Murakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5080.
- 7 H. Sakurai, M. Murakami, K. Takeuchi und Ch. Kabuto, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 133.
- 8 U. Scheim, K. Rühlmann, H. Grosse-Ruyken und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 39.
- 9 H. Jancke, *Dissertation*, Berlin, 1969.
- 10 E. Pelletier und J.F. Harrod, *Organometallics*, 3 (1984) 1070.
- 11 H. Jancke und A. Porzel, *Z. Chem.*, 25 (1985) 251.
- 12 H. Oberhammer, W. Zeil und G. Fogarasi, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 309.
- 13 R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar und J.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2009. R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar, J.J. Harland und J.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2016. M. Gielen, C. Dehouck, H. Mokhtar-Jamai und J. Topart, *Rev. Si-, Ge-, Sn- and Pb-Comp.*, 1 (1972) 9 (S. 19); vgl. auch: D.G. Gorenstein, B.A. Luxon, J.B. Findlay und R. Momii, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4170. Y. Apeloig und A. Stanger, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 305.
- 14 J.A. Deiters und R.R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1686 und 1692. J.A. Deiters, R.R. Holmes und J.M. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7672.