

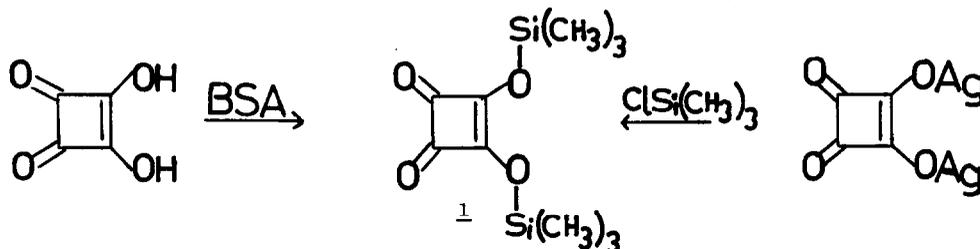
THERMISCHE UMLAGERUNG VON QUADRATSÄURE-BIS(TRIMETHYLSILYL)ESTER

M.T.Reetz,<sup>+</sup> G.Neumeier und M.Kaschube

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, W-Germany

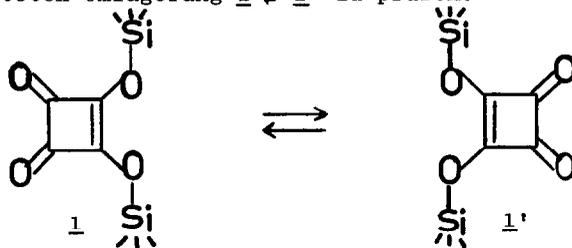
(Received in Germany 24 February 1975; received in UK for publication 5 March 1975)

Die soeben erschienene Mitteilung von West <sup>1)</sup> über Darstellung und Photolyse von Quadratsäure-bis-(trimethylsilyl)ester (1) veranlaßt uns, unsere Ergebnisse hinsichtlich der Thermolyse dieser Verbindung zu veröffentlichen. 1 läßt sich, wie auch West berichtet, durch Silylierung von Quadratsäure mit Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) herstellen (70% Ausb.). Ebenso glatt verläuft die Silylierung des Quadratsäure-di-silbersalzes mit Chlortrimethylsilan (95% Ausb.).



1 ist eine farblose Substanz vom Sdp. 94-96°/0.2 Torr bzw. Schmp. 42°; IR (Film) 1815, 1750, 1610, 1420 cm<sup>-1</sup>; H<sup>1</sup>- NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS Stand.) δ 0.4; MS m/e 258, 243, 202, 147, 92, 73; Analyse ber. C 46.49, H 7.02; gef. C 46.08, H 6.91.

Ziel unserer Untersuchung war, die Realisierbarkeit einer thermisch induzierten, entarteten Umlagerung 1 ⇌ 1' zu prüfen.

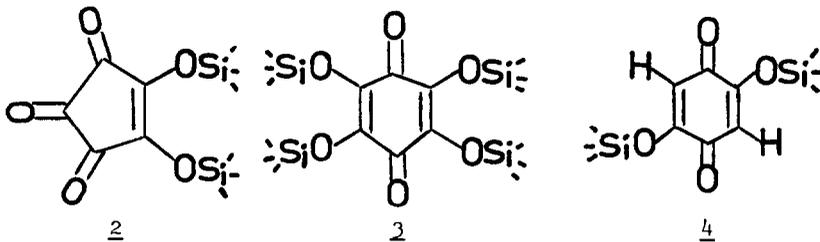


Mit Hilfe der dynamischen <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnte in der Tat ein Austauschprozeß nachgewiesen werden. Während bei 35° zwei scharfe <sup>13</sup>C-Signale bei δ 187.9 (C=C) <sup>2)</sup> bzw. δ 194.6 (C=O) <sup>2)</sup> (TMS Stand.; in D<sub>5</sub>-Nitrobenzol) erscheinen, beobachtet man bei höheren Temperaturen eine Linienverbreiterung bzw. bei 83° die Koaleszenz. Bei Anwendung der für ungekoppelte AB-Fälle <sup>3)</sup> geeigneten

Näherungsgleichung  $k_{\text{Koal}} = \pi \delta \sqrt{V/2}$  erhält man einen Wert von  $k_{830} = 2.98 \cdot 10^2 \text{ sek}^{-1}$ , woraus sich eine Energiebarriere von  $\Delta G^\ddagger = 16.9 \text{ kcal/mol}$  ergibt.

Die beobachtete Äquilibrierung der C-Atome des Vierringes ist entweder mit einer konzertierten dyotropen Valenzisomerisierung <sup>4)</sup> oder mit einem mehrstufigen intermolekularen Prozeß zu erklären. Kreuzungsversuche beweisen, daß der zweite Mechanismus zutrifft. So zeigt das Massenspektrum einer 1:1 molaren Mischung aus 1 und der deuterierten Form 1-d<sub>1,8</sub> schon nach kurzer Reaktionszeit bei 70° die Anwesenheit des Kreuzungsproduktes 1-d<sub>9</sub>, wobei eine nahezu statistische Verteilung zu beobachten ist (1:1-d<sub>1,8</sub>:1-d<sub>9</sub> wie 1:1:2).

Der detaillierte Mechanismus dieser Umlagerung ist noch ungeklärt. Ob es sich um eine Eigenart des Quadratsäure-Gerüsts handelt, oder um das erste Beispiel einer allgemeinen Klasse rasch verlaufender intermolekularer Umlagerungen von konjugierten Silyl-enol-äthern, bleibt abzuwarten. Das thermische Verhalten der von uns synthetisierten Trimethylsilyl-enol-äther 2 (Schmp. 72°; IR, CCl<sub>4</sub>, 1700, 1780 cm<sup>-1</sup>; H<sup>1</sup>-NMR, CCl<sub>4</sub>,  $\delta$  0.43), 3 (Schmp. 78-79°; IR, CCl<sub>4</sub>, 1620, 1665 cm<sup>-1</sup>; H<sup>1</sup>-NMR, CCl<sub>4</sub>,  $\delta$  0.25) und 4 (Schmp. 105°; IR, CCl<sub>4</sub>, 1610, 1670 cm<sup>-1</sup>; H<sup>1</sup>-NMR, CCl<sub>4</sub>,  $\delta$  0.28,  $\delta$  5.93, im Verhältnis 9:1) dürfte darüber Auskunft geben.



**Danksagung:** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

**Literatur:**

- 1) E. Eggerding und R. West, J. Amer. Chem. Soc. 97, 208 (1975).
- 2) Die Zuordnung ist nicht sicher, da 1 von mesomeren, induktiven und Ringspannungseffekten geprägt ist. Benutzt wurde ein 20 MHz-Gerät.
- 3) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. 2, 219 (1970)
- 4) M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).