

Dyotrope Umlagerungen, X¹⁾

Synthese und thermische Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern

Manfred T. Reetz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 31. Mai 1976

Allyl-(silylmethyl)-ether **5a–e** wurden dargestellt, um eine theoretisch mögliche, thermische dyotrope Umlagerung zu beobachten, bei der die Silyl- und Allylgruppen ihre Plätze vertauschen. Die Thermolyse löst tatsächlich ohne Bildung von Nebenprodukten die gewünschte Umlagerung aus. Stereochemische Untersuchungen mit spezifisch markierten Allylethern **15**, **17** und **19** zeigen, daß sowohl ein konzertierter als auch ein zweistufiger radikalischer Mechanismus möglich ist, und zwar je nach Natur der Substituenten am stationären C-Atom. Die Aktivierungsparameter von $E_a \approx 32$ kcal/mol bzw. $\Delta S^\ddagger \approx -8$ Clausius werden diskutiert.

Dyotropic Rearrangements, X¹⁾

Synthesis and Thermal Rearrangement of Allyl (Silylmethyl) Ethers

Allyl (silylmethyl) ethers **5a–e** were synthesized in order to observe a theoretically possible dyotropic rearrangement in which the silyl and allyl groups exchange their positions. Thermolysis does indeed induce the desired rearrangement without the formation of sideproducts. Stereochemical studies utilizing specifically labelled allyl ethers **15**, **17**, and **19** show that a concerted as well as a two step radical mechanism is possible, depending upon the nature of the substituents at the stationary C-atom of the substrate. The activation parameters of $E_a \approx 32$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger \approx -8$ e. u. are discussed.

Dyotrope Valenzisomerisierungen des Typs $1 \rightleftharpoons 2$ sind thermisch verbotene $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Prozesse²⁾. Mit Hilfe der qualitativen Störungstheorie sowie semi-empirischer Rechnungen ließ sich zeigen, daß das Orbitalsymmetrieverbot aufgehoben wird, wenn beide wandernden Gruppen über tiefliegende leere Orbitale der richtigen Symmetrie verfügen³⁾. Experimentell konnte demonstriert werden, daß bei geeigneten Substraten zwei, über leere d-Orbitale verfügende Silylgruppen tatsächlich intramolekulare bzw. stereospezifische Wanderungen eingehen⁴⁾.

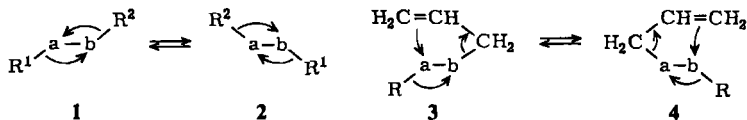
Eine zweite Möglichkeit, einen symmetrieerlaubten Austauschprozeß zu konstruieren, besteht in der Einbeziehung zusätzlicher π -Systeme in eine oder beide wandernden Gruppen³⁾. So stellt z. B. die Umlagerung $3 \rightleftharpoons 4$, bei der eine Allylgruppe unter Umkehrung wandert, einen $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2 + \pi_a^2]$ -Vorgang dar.

¹⁾ IX. Mitteil.: M. T. Reetz, Tetrahedron Lett. 1976, 817.

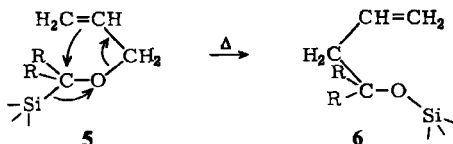
²⁾ M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 129 (1972).

³⁾ M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

⁴⁾ M. T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 813 (1974); Chem. Ber. 109, 2716 (1976). M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky und N. Greif, ebenda 109, 2728 (1976).



Dies Modell diente als Arbeitshypothese bei der Suche nach umlagerungsfähigen Verbindungen. Dabei kamen Allylether der Konstitution **5** in Frage, da die Allyl- und Silylgruppen ihre Plätze unter Bildung der thermodynamisch stabileren Silylether **6** vertauschen könnten. Ausschlaggebend für die Wahl dieses Systems war die eigene Erfahrung, daß Silylreste geeignete Gruppen bei dyotropen Prozessen sind, ferner daß sie bekanntlich bei *sigmatropen* Umlagerungen besonders wanderungsfreudig sind⁵⁾.



In dieser Arbeit werden die Synthese und thermische Umlagerung von **5** sowie die Ergebnisse stereochemischer und kinetischer Untersuchungen beschrieben⁶⁾. Gewählt wurden Derivate mit R = Aryl, um so eine Aktivierung der C–Si-Bindung⁴⁾ zu bewirken und zugleich denkbare Konkurrenzreaktionen wie olefinbildende Alkohol-eliminierungen oder Retro-En-Reaktionen unmöglich zu machen.

Synthesen

Ein einfacher Syntheseweg zu **5** wäre gegeben durch die Metallierung von bekannten Allylethern **7** (R = Aryl)⁷⁾ zu den Anionen **8**, gefolgt von Silylierung mit Chlortrimethylsilan. Obwohl Anionen vom Typ **8** bekanntlich *Wittig*-Umlagerungen, d. h. [2,3]-sigmatrope Verschiebungen zu den Alkoholaten **9** erleiden⁷⁾, bestand die Hoffnung, daß bei tiefen Temperaturen Abfangreaktionen zu **5** möglich sind. Tropfte man jedoch zu einer Tetrahydrofuran-Lösung von Allyl-fluorenyl-ether (**7**; R + R = 2,2'-Biphenylylen) bei -78°C *n*-Butyllithium/Pentan und versetzte anschließend mit Chlortrimethylsilan, so wurde lediglich die silylierte Form des Umlagerungsproduktes (**6a**) isoliert. Die *Wittig*-Umlagerung vollzieht sich demnach zu rasch, als daß eine Abfangreaktion konkurrieren kann.

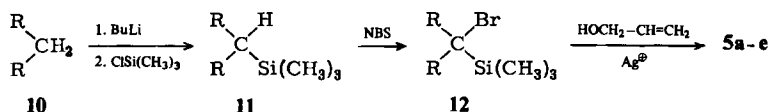
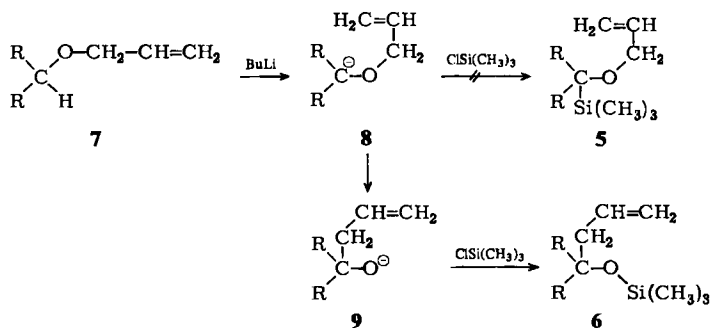
Die zum Erfolg führende Synthese von **5** macht von den Schlüsselverbindungen **12** Gebrauch, die in der schon beschriebenen Weise über die Sequenz **10** → **11** → **12** leicht zugänglich sind⁴⁾. Die silberionen-bedingte Verdrängung des Broms durch Allyloxygruppen ergibt die gewünschten Verbindungen **5** in ausgezeichneten Ausbeuten.

Als Vertreter dienten Fluorenyl-, Benzhydryl- und α -Naphthylbenzyl-Gerüste (**5a**, **5b** und **5c** sowie **5d** bzw. **5e**).

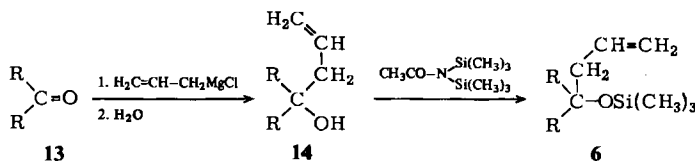
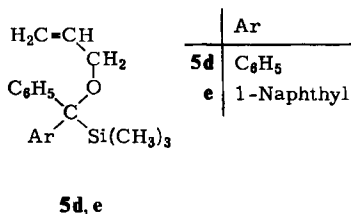
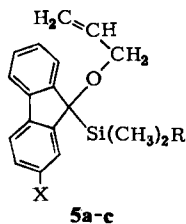
⁵⁾ A. G. Brook, Acc. Chem. Res. **7**, 77 (1974); R. West und P. Boudjouk, J. Am. Chem. Soc. **95**, 398 (1973).

⁶⁾ Vorläufige Mittel.: M. T. Reetz, Angew. Chem. **86**, 416 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 402 (1974).

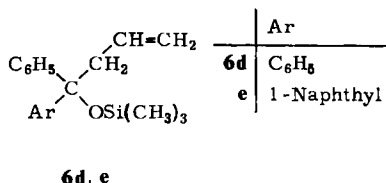
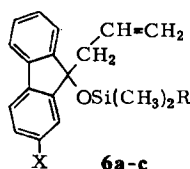
⁷⁾ G. Wittig und E. Stahnecker, Liebigs Ann. Chem. **605**, 69 (1957); U. Schöllkopf, Angew. Chem. **82**, 795 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 763 (1970).



	R	X
5a	CH ₃	H
b	C ₂ H ₅	H
c	CH ₃	Br



	R	X
6a	CH ₃	H
b	C ₂ H ₅	H
c	CH ₃	Br



Die ¹H-NMR-Spektren von 5a–d sind vor allem durch die Signale der Allyloxygruppen gekennzeichnet, die mit denen des Diallylethers⁸⁾ fast übereinstimmen. So erscheint die am Sauerstoff gebundene Methylengruppe als durch Fernkopplung verbreitertes Dublett bei τ = 6.6–6.4. Bei 5e bewirkt das asymmetrische C-Atom eine zusätzliche Aufspaltung. In allen Fällen erscheinen die Signale der Methylgruppen am Sili-

⁸⁾ NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Bd. I, S. 134, National Press, Palo Alto/California, 1962.

cium im Bereich $\tau = 10.2-10.1$ (s. Tab. 1). Die IR-Spektren zeigen die zu erwartenden, für Aromaten und Ether charakteristischen Absorptionen⁹⁾.

Die Umlagerungsprodukte **6** wurden in einigen Fällen durch unabhängige Synthesen hergestellt. Neben der schon erwähnten Silylierung des durch *Wittig*-Umlagerung erhaltenen Anions **9**, konnte **6a** auch über die Sequenz **13** → **14** → **6a** synthetisiert werden. Nach diesem Schema wurde auch **6d** unabhängig gewonnen.

Interessanterweise erscheinen die ¹H-NMR-Signale der Methylgruppen am Silicium in **6** bei höherem Feld (vgl. Tab. 1) als in den Ausgangsverbindungen **5**, eine Beobachtung, die auch bei den verwandten (Silyl)methyl-silyl-ethern gemacht wurde⁴⁾. Dies ist insofern überraschend, als elektronegative Reste an Trimethylsilylgruppen, z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Halogen, normalerweise eine Tieffeldverschiebung gegenüber Tetramethylsilan verursachen¹⁰⁾. Möglicherweise befinden sich die Protonen der Silyloxygruppen ober- bzw. unterhalb der Ringebene der aromatischen π -Systeme und werden infolge des magnetischen Anisotropie-Effekts abgeschirmt. Die IR-Spektren von **6** zeigen in allen Fällen charakteristische Banden um 1050 cm^{-1} , die den Streckschwingungen der Si-O-Bindung zuzuordnen sind¹¹⁾.

Tab. 1. ¹H-NMR-Signale der Methylgruppen am Silylrest^{a)}

Ausgangs- verbindung	τ	Umlagerungs- produkt	τ
5a	10.2	6a	10.5
5b	10.2	6b	10.3
5c	10.2	6c	10.4
5d	10.1	6d	10.2
5e	10.1	6e	10.3

^{a)} Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; TMS externer Standard.

Thermolysen und kinetische Messungen

Erhitzt man **5a-e** in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) wenige Stunden auf 150 bis 190°C, so entstehen die Umlagerungsprodukte **6a-e** in Ausbeuten von 97-99%, d. h. ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten. Die ausgeprägte Tendenz der Silylgruppen zur Wanderung zum O-Atom wurde durch kinetische Messungen quantitativ erfaßt. Benzolische Lösungen von **5a-e** wurden bei verschiedenen Temperaturen thermolysiert und die Umlagerungen ¹H-NMR-spektroskopisch zeitlich verfolgt. In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der üblichen, für irreversible Prozesse geeigneten Gleichungen¹²⁾. Tab. 2 gibt die Aktivierungsparameter und k_{rel} -Werte wieder. Die Daten zeigen, daß keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Verbindungen auftreten.

⁹⁾ Über die Massenspektren von **5** und **6** sowie verwandter Verbindungen⁴⁾ wird an anderer Stelle ausführlich berichtet: *H. Schwarz* und *M. T. Reetz*, *Angew. Chem.* **88**, 726 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 704 (1976).

¹⁰⁾ *H. Schmidbauer*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2336 (1963).

¹¹⁾ *L. J. Bellamy*, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 340, Methuen, London 1958.

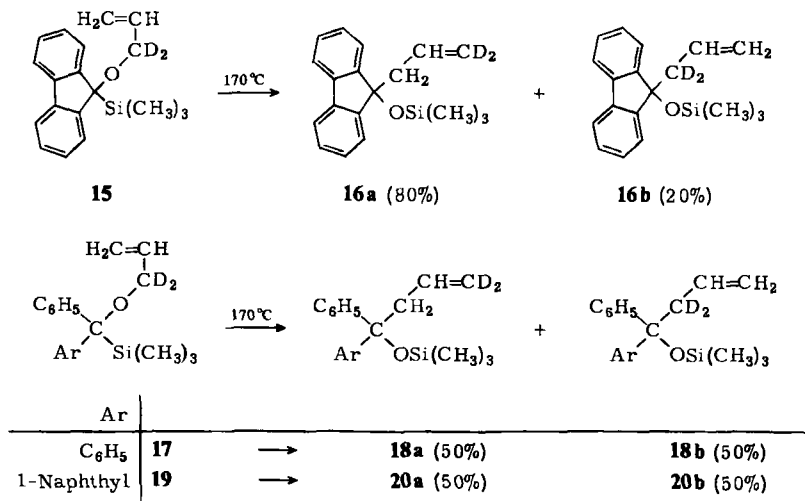
¹²⁾ *K. Schwetlick*, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 94, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

Tab. 2. Kinetische Daten einiger Umlagerungen

Umlagerung	$k_{rel} \pm 0.05$ (182°C)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal · mol ⁻¹ · grad ⁻¹)
5a → 6a	≅ 1.0	31.4 ± 0.6	-8.9 ± 0.8
5b → 6b	1.0	—	—
5c → 6c	1.1	—	—
5d → 6d	0.5	31.9 ± 0.6	-7.7 ± 0.8
5e → 6e	1.3	31.8 ± 0.8	-7.0 ± 1.0

Mechanismus der Allylgruppenwanderung

Zur Prüfung der Frage, ob die Allylgruppen tatsächlich mit Allylumkehrung wandern, wurden die [1,1-D₂]Allyl ether **15**, **17** und **19** analog zu **5a**, **5d** und **5e** mit [1,1-D₂]Allylalkohol synthetisiert. Erhitzte man **15** 10 h bei 170°C, so entstand nicht nur das zu erwartende Produkt einer Allylumkehrung **16a** (80%), sondern auch 20% des Produkts mit der „falschen“ Deuteriumverteilung **16b**, wie das ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysats erkennen ließ. Um nachzuweisen, ob die Umlagerungsprodukte **16a** bzw. **16b** unter den Thermolysebedingungen stereochemisch stabil sind, wurde das Gemisch weitere 5 h bei 170°C erhitzt. Da keine Änderung im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen war, kann **16b** nicht durch sekundäre Isomerisierung von **16a** entstanden sein. Die Umlagerung vollzieht sich daher nicht nach einem einheitlichen Mechanismus. Die Thermolysen von **17** und **19** ergaben ebenfalls Gemische, in diesen Fällen mit einer rein statistischen Verteilung (**18a** : **18b** bzw. **20a** : **20b** wie 1 : 1).



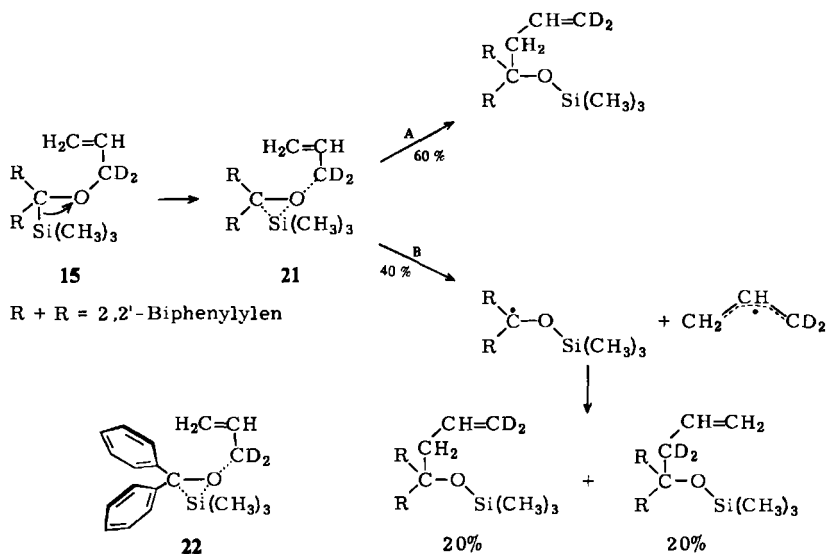
Diskussion

Der thermisch induzierte Allyl-Silylgruppen-Austausch in den oben beschriebenen Verbindungen ist eine erstaunlich saubere und unter milden Bedingungen verlaufende Reaktion, wie die hohen Ausbeuten (>97%) und relativ niedrigen Aktivierungsenergien

(≈ 32 kcal/mol) dokumentieren. Die Triebkraft für die glatte Umlagerung hängt zweifellos mit der Bildung der sehr starken Si–O-Bindung (110–130 kcal/mol)¹³⁾ zusammen.

Mechanistisch bedeutsam sind ferner die negativen Aktivierungsentropien (≈ -8 Clausius), die auf die Einschränkung von Freiheitsgraden im Übergangszustand hinweisen. Der eingangs diskutierte dyotrope Mechanismus würde diesen Beobachtungen gerecht, da ein solcher synchroner Prozeß für den energiebringenden σ -Bindungsaustausch sorgen würde und negative ΔS^\ddagger -Werte zur Folge hätten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Allylinversion beweisen jedoch, daß der eigentliche Mechanismus komplizierter sein muß. In der nachstehenden Veröffentlichung¹⁴⁾ werden umfangreiche mechanistische Experimente beschrieben, die Kreuzungs- und Radikalabfangversuche, Lösungsmiteleinflüsse, kinetische Isotopeneffekte und stereochemische Untersuchungen am wandernden Siliciumrest einschließen. Hier sei zusammenfassend berichtet, daß im Falle des Fluorenylsystems (**5a** bzw. **15**) neben einem konzertierten Prozeß auch eine kleinere intermolekulare radikalische Reaktionskomponente beteiligt zu sein scheint. Die Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Koordinierung⁶⁾ zwischen Silicium und Sauerstoff unter Bildung einer reaktiven Zwischenstufe **21** mit geschwächter Allyl- α -C–O-Bindung, gefolgt von einem konzertierten intramolekularen Umklappen der Allylgruppe (Weg A) bzw. einem radikalischen Zerfall (Weg B), vermag alle bisherigen Ergebnisse zu erklären:



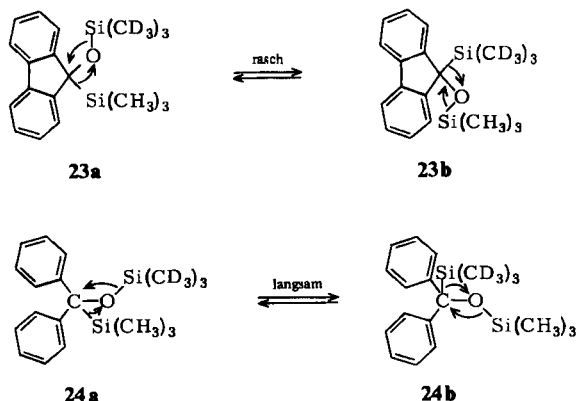
Die Frage, warum die Benzhydryl- und (1-Naphthyl)phenylmethyl-Systeme keine bevorzugte Allylumkehrung ausweisen, läßt sich nach der obigen Darlegung beantworten. Da Weg A und B vergleichbare Aktivierungsenergien beinhalten, genügen schon kleine sterische Hinderungen, um die Reaktion ganz in eine Richtung zu lenken.

¹³⁾ G. G. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5327 (1965); E. A. Ebsworth, in (A. G. McDiarmid), The Bond to Carbon, S. 46, Dekker, New York 1968.

¹⁴⁾ M. T. Reetz, Chem. Ber. **110**, 965 (1977), nachstehend.

Im Gegensatz zum flachen bzw. starren Fluorenylvertreter bewirken die Phenyl- bzw. Naphthylgruppen eine räumliche Abschirmung der Rückseite der alten C—Si-Bindung, so daß die Bildung der neuen C—C-Bindung durch Angriff des Allylrestes über Weg A erheblich behindert sein dürfte (vgl. 22). 5d und 5e bzw. 17 und 19 reagieren daher nur radikalisch über Weg B und stellen keine konzertierten dyotropen Umlagerungen dar¹⁵⁾. Es sei erwähnt, daß konkurrierende pericyclische und radikalische Reaktionen nicht ungewöhnlich sind, so z. B. bei einigen *Cope*-Umlagerungen¹⁷⁾ und [2,3]-sigmatropen Verschiebungen¹⁸⁾, wengleich dort die Prozesse unabhängig voneinander ablaufen.

Aufschlußreich ist auch der Vergleich der in dieser Arbeit beschriebenen Umlagerungen mit den verwandten Valenzisomerisierungen von (Silyl)methyl-silyl-ethern, bei denen zwei Silylgruppen rein intramolekular unter Stellungsaustausch wandern⁴⁾. Dabei wurde ebenfalls eine strenge stereoelektronische Voraussetzung festgestellt. So lagern Verbindungen mit flachen Gerüsten wie der Fluorenyl-Typ 23 im Bereich von 150–175°C glatt um, wobei sich das Gleichgewicht 23a \rightleftharpoons 23b einstellt. Sterisch anspruchsvolle Systeme wie der Benzhydryl-Typ 24 reagieren dagegen bei diesen Temperaturen gar nicht. Erst unter drastischen Bedingungen (> 230°C) läßt sich ein langsamer Austausch 24a \rightleftharpoons 24b erzwingen. Plausibel ist eine zu 22 analoge, auf sterische Hinderung basierende Erklärung⁴⁾. Während den sperrigen Allyl-(arylmethyl)-ethern 5d und 5e die radikalische Auswegreaktion (Weg B) offensteht, ist ein solcher Vorgang bei 24 unter Bildung von Silylradikalen aus energetischen Gründen erschwert¹⁹⁾.



Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. R. W. Hoffmann für die nachhaltige Förderung dieser Arbeit, ebenfalls der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

¹⁵⁾ Weg B bedeutet eine Homolyse unter Nachbargruppen-Beteiligung. Dieser sehr seltene Reaktionstyp wurde an den entsprechenden Benzyl-ethern näher untersucht¹⁶⁾.

¹⁶⁾ M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* 1975, 797.

¹⁷⁾ S. J. Rhoads, in (P. DeMayo), *Molecular Rearrangements*, S. 686, Interscience, New York 1963.

¹⁸⁾ J. E. Baldwin und J. E. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3556 (1971).

¹⁹⁾ Zur Erzeugung von Trialkylsilyl-Radikalen sind spezielle Verfahren erforderlich²⁰⁾.

²⁰⁾ J. M. I. Davidson, *Q. Rev., Chem. Soc.* 25, 111 (1971).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit lithium-organischen Verbindungen wurden in trockenen Apparaturen unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Bei kinetischen Messungen diente als Thermostat ein thermoisoliertes Ölbad in Zusammenhang mit einem Proportionalregler (TP 25 der Firma Haake, Karlsruhe) mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$. IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 157; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian T-60 und Varian XI-100, TMS als externer Standard; Massenspektren: Geräte MAT-CH 4 und MAT-711 der Firma Varian.

1. *Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (5a)*: Die Mischung aus 4.0 g (12.6 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren²¹⁾ und 1.9 g (6.5 mmol) Silbersulfat in 10 ml Allylalkohol wurde 15 min bei 95°C unter Rühren erhitzt. Man verdünnte mit 30 ml Ether, filtrierte vom Silberbromid ab, wusch dreimal mit je 15 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Der Rückstand ergab aus Ethanol 2.8 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. $37-38^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3100–2850, 1945, 1645, 1450, 1250, 1200 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9H), 6.6–6.4 (verbreitertes d, $J = 5\text{ Hz}$, 2H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.2 (m, 8H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (294.4) Ber. C 77.50 H 7.53 Gef. C 77.45 H 7.45

2. *9-(Ethylidimethylsilyl)fluoren*: Zur Lösung von 9.8 g (59 mmol) Fluoren in 120 ml absol. Tetrahydrofuran tropfte man bei 0°C 95 ml einer 0.62 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Nach 30 min versetzte man mit 7.2 g (59 mmol) Chlorethylidimethylsilan in 10 ml Tetrahydrofuran (THF), rührte 20 min und verdünnte mit 100 ml Ether. Das Gemisch wurde auf 100 ml einer 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Methanol kristallisiert: 13.5 g (69%) farblose Kristalle vom Schmp. $60-61^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3050–3000, 2950–2850, 1440, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 6H), 9.8–9.2 (m, 5H), 6.38 (s, 1H), 3.1–2.2 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Si}$ (252.4) Ber. C 80.90 H 7.99 Gef. C 81.25 H 7.95

3. *9-Brom-9-(ethylidimethylsilyl)fluoren*: Die Mischung aus 4.2 g (16.7 mmol) 9-(Ethylidimethylsilyl)fluoren, 3.3 g (18.5 mmol) N-Bromsuccinimid und 15 mg Benzoylperoxid in 60 ml trockenem CCl_4 wurde 1 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Succinimid ab, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 5.3 g (95%) eines gelben Öls.

IR (Film): 3100–2860, 1950, 1455, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.0$ (s, 6H), 9.8–9.2 (m, 5H), 3.2–2.2 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrSi}$ (331.4) Ber. C 61.62 H 5.79 Gef. C 61.23 H 5.76

4. *Allyl-(9-ethylidimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (5b)*: 2.0 g (6.0 mmol) 9-Brom-9-(ethylidimethylsilyl)fluoren und 95 mg (3.0 mmol) Silbersulfat wurden 15 min in 10 ml Allylalkohol bei $90-95^\circ\text{C}$ gerührt. Man verdünnte mit 40 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab und wusch mit 10 ml Wasser. Nach dem Einengen wurde der ölige Rückstand mit Petrolether ($49-60^\circ\text{C}$) über 110 g Kieselgel chromatographiert. Man isolierte 1.5 g (81%) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3050–3000, 2900, 1445, 1250, 1165 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 6H), 9.8–9.3 (m, 5H), 6.6–6.4 (verbreitertes d, $J = 5\text{ Hz}$, 2H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.2 (m, 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (308.5) Ber. C 77.87 H 7.84 Gef. C 77.79 H 7.81

5. *2,9-Dibrom-9-(trimethylsilyl)fluoren*: Die Mischung aus 3.0 g (9.4 mmol) 2-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren²¹⁾, 1.68 g (9.4 mmol) N-Bromsuccinimid und 15 mg Benzoylperoxid in 40 ml

²¹⁾ C. Eaborn und R. A. Shaw, J. Chem. Soc. 1955, 1420; hinsichtlich einer verbesserten Vorschrift siehe Lit.⁴⁾.

trockenem CCl_4 wurde 30 min unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte vom Succinimid ab und engte ein. Der Rückstand ergab aus Aceton 3.1 g (84%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 109–110°C.

IR (KBr): 3050–3000, 1950, 1600, 1445, 1405, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9H), 3.0–2.1 (m, 7H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Si}$ (396.2) Ber. C 48.50 H 4.07 Gef. C 48.58 H 4.13

6. *Allyl-(2-brom-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (5c): Die Mischung aus 2.0 g (5.0 mmol) 2,9-Dibrom-9-(trimethylsilyl)fluoren, 800 mg (2.6 mmol) Silbersulfat und 10 ml Allylalkohol wurde 20 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 40 ml Ether, filtrierte vom Silberbromid ab und wusch das Filtrat mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen lieferte der Rückstand aus Methanol 1.1 g (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 28–32°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1950, 1650, 1455, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9H), 6.7–6.5 (verbreitertes d, $J = 5$ Hz, 2H), 5.2–4.0 (m, 3H), 3.0–2.2 (m, 7H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ (373.4) Ber. C 61.12 H 5.67 Gef. C 61.03 H 5.62

7. *Allyl-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether* (5d): Die Mischung aus 3.2 g (10 mmol) Bromdiphenyl(trimethylsilyl)methan²²⁾, 1.6 g (5.2 mmol) Silbersulfat und 10 ml Allylalkohol wurde 10 min bei 60–65°C gerührt. Man verdünnte mit 60 ml Ether, filtrierte vom Silberbromid ab, wusch mehrmals mit Wasser und engte ein. Der Rückstand wurde mit Petrolether (40–60°C) über 100 g Kieselgel chromatographiert: 2.5 g (85%) farbloses Öl.

IR (Film): 3100–2900, 1960, 1600, 1490, 1450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9H), 6.5–6.3 (verbreitertes d, $J = 5$ Hz, 2H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.7 (m, 10H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (296.4) Ber. C 77.01 H 8.16 Gef. C 77.24 H 8.23

8. *(1-Naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan*: Zur Lösung von 10.9 g (50 mmol) 1-Benzyl-naphthalin in 80 ml absol. THF tropfte man bei 0°C 33 ml einer 1.5 M n-Butyllithium/Pentanolösung, wobei sich momentan eine schwarz-violette Farbe bildete. Nach 5 min wurden 6 g (55 mmol) Chlortrimethylsilan zugesetzt und 1 h nachgerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, versetzte mit 50 ml 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung und wusch mit 60 ml Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 12.1 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 87°C.

IR (KBr): 3100–2950, 1940, 1590, 1480, 1450, 1380 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.9$ (s, 9H), 5.5 (s, 1H), 3.2–2.0 (m, 12H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Si}$ (290.6) Ber. C 82.82 H 7.53 Gef. C 82.69 H 7.57

9. *Brom(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan*: Die Mischung aus 4.3 g (14.8 mmol) (1-Naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan, 2.7 g (15 mmol) N-Bromsuccinimid und 10 mg Benzoylperoxid in 40 ml CCl_4 wurde 1 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Succinimid ab, engte ein und kristallisierte den Rückstand aus Petrolether (40–60°C): 3.0 g (54%) farblose Kristalle vom Schmp. 135°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1950, 1590, 1510, 1440, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.6$ (s, 9H), 3.2–2.0 (m, 12H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrSi}$ (369.4) Ber. C 65.15 H 5.76 Gef. C 65.01 H 5.50

10. *Allyl-[(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether* (5e): Zu 2.9 g (8.1 mmol) Brom-(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan in 8 ml Allylalkohol fügte man 1.3 g (4.1 mmol) Silbersulfat, erwärmte die Suspension auf 90°C und rührte 10 min nach. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 40 ml Ether wurde vom Silberbromid abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde aus Ethanol kristallisiert: 2 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 96–97°C.

²²⁾ Zur Darstellung und Charakterisierung s. Lit. ⁴⁾.

IR (KBr): 3100–2900, 1950, 1590, 1440, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.1$ (s, 9H), 6.5–6.2 (m, 2H), 5.2–3.8 (m, 3H), 3.2–2.0 (m, 12H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (346.6) Ber. C 79.72 H 7.56 Gef. C 79.61 H 7.43

11. (9-Allyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (6a)

a) *Durch Wittig-Umlagerung*: Zu 2.2 g (10 mmol) Allyl-9-fluorenyl-ether in 10 ml absol. THF tropfte man bei -78°C 6.2 ml 1.6 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Nach 45 min versetzte man mit 1.1 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan, erwärmte langsam auf Raumtemp. und rührte 2 h nach. Das Reaktionsgemisch wurde auf kalte 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung gegossen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des öligen Rückstandes ließ die Anwesenheit von 5a nicht erkennen. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) über 80 g Kieselgel chromatographiert: 1.3 g (43%) farbloses Öl.

IR (Film): 3100–2900, 1960, 1450, 1245, 1060 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.5$ (s, 9H), 7.4–7.2 (verbreitertes d, $J = 5$ Hz, 2H), 5.6–4.2 (m, 3H), 3.1–2.3 (m, 8H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (294.5) Ber. C 77.50 H 7.53 Gef. C 77.38 H 7.44 Mol.-Masse 294 (MS)

b) *Durch Umlagerung von Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (5a)*: 2.5 g (8.9 mmol) 5a in 8 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff in ein Glasrohr eingeschmolzen und 6 h bei 187°C thermolysiert. Man behandelte die Lösung mit Aktivkohle, filtrierte und zog das Benzol ab: 2.45 g (98%) eines farblosen Öls mit den gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie oben.

c) *Durch Silylierung von 9-Allyl-9-fluoreno*l: 2.2 g (10 mmol) 9-Allyl-9-fluoreno²³⁾ wurden mit 4 ml N,N-Bis(trimethylsilyl)acetamid 8 h bei $90-95^\circ\text{C}$ gerührt. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) über 150 g Kieselgel: 1.1 g (39%) farbloses Öl mit den gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie oben. (Gef. C 77.64 H 7.49.)

12. (9-Allyl-9-fluorenyl)(ethylidimethylsilyl)-ether (6b): 1.0 g (3.2 mmol) 5b in 5 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 6 h bei 185°C thermolysiert. Die Lösung wurde mit 15 ml Benzol verdünnt und mit Aktivkohle behandelt. Einengen ergab 950 mg (95%) eines Öls.

IR (Film): 3100–2900, 1445, 1250, 1060 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.3$ (s, 6H), 10.0–9.5 (m, 5H), 7.4–7.2 (verbreitertes d, $J = 5$ Hz, 2H), 5.6–4.2 (m, 3H), 3.1–2.3 (m, 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (308.5) Ber. C 77.87 H 7.84 Gef. C 77.98 H 7.79 Mol.-Masse 308 (MS)

13. (9-Allyl-2-brom-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (6c): 373 mg (1.0 mmol) 5c in 2 ml trockenem Benzol wurden wie unter 12. thermolysiert: 341 mg (91%) hell-gelbes Öl.

IR (Film): 3100–2900, 1955, 1450, 1245, 1065 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.4$ (s, 9H), 7.4–7.2 (verbreitertes d, $J = 5$ Hz, 2H), 5.6–4.4 (m, 3H), 3.0–2.1 (m, 7H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ (373.4) Ber. C 61.12 H 5.67 Gef. C 61.68 H 5.51 Mol.-Masse 373 (MS)

14. [Allyl(diphenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether (6d)

a) *Durch Umlagerung von Allyl-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether (5d)*: 1.5 g (5.0 mmol) 5d in 4 ml trockenem Benzol wurden wie unter 12. thermolysiert: 145 mg (97%) Öl.

IR (Film): 3100–2900, 1965, 1600, 1490, 1455, 1070 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9H), 7.1–6.8 (d, verbreitert, $J = 5$ Hz, 2H), 5.1–4.0 (m, 3H), 3.0–2.7 (m, 10H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (296.4) Ber. C 77.01 H 8.16 Gef. C 77.34 H 8.28

b) *Durch Silylierung von Allyl(diphenyl)methanol*²⁴⁾: 1.1 g (5.0 mmol) Allyl(diphenyl)methanol wurden mit 4 g N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoracetamid 18 h bei $90-95^\circ\text{C}$ gerührt. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) über 80 g Kieselgel: 300 mg

²³⁾ H. J. Backer und J. Strating, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **60**, 391 (1941).

²⁴⁾ H. Gilman und J. H. McGlumphy, Bull. Soc. Chim. Fr. **43**, II, 1322 (1928).

(15%) farbloses Öl mit den gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie oben. (Gef. C 77.69 H 8.25.)

15. [*Allyl(1-naphthyl)phenylmethyl*]-trimethylsilyl-ether (**6e**): 1.7 g (5.0 mmol) **5e** wurden in 4 ml trockenem Benzol wie unter 12. thermolysiert: 168 mg (99%) Öl.

IR (Film): 3100–2880, 1955, 1590, 1445, 1250, 1065 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.3$ (s, 9H), 7.2–6.8 (m, 2H), 5.2–4.0 (m, 3H), 3.2–2.0 (m, 12H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (346.5) Ber. C 79.72 H 7.56 Gef. C 79.51 H 7.40

16. [*1,1-D₂*]-*Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (**15**): 1.4 g (4.4 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren und 930 mg (3 mmol) Silbersulfat wurden in 3 ml [*1,1-D₂*]-Allylalkohol 15 min bei 95°C gerührt. Man gewann den überschüssigen Allylalkohol durch Destillation i. Vak. zurück, digerierte den Rückstand mit 40 ml Ether und trennte vom Silberbromid ab. Man wusch mehrmals mit Wasser, engte die etherische Phase ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol: 1.1 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 38°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.2 (m, 8H). Im Bereich $\tau = 6.6–6.4$ (1-Position des Allylrestes) waren auch bei 20facher Verstärkung keine Signale zu erkennen, so daß auf >95% Deuteriumeinbau geschlossen werden kann.

17. [*1,1-D₂*]-*Allyl-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether* (**17**): 1.6 g (5.0 mmol) Bromdiphenyl(trimethylsilyl)methan und 800 mg (2.6 mmol) Silbersulfat wurden in 4 ml [*1,1-D₂*]-Allylalkohol 10 min bei 65°C gerührt. Man gewann den überschüssigen Allylalkohol wie unter 16. zurück, digerierte den Rückstand mit 50 ml Ether, wusch mehrmals mit Wasser und engte ein. Der ölige Rückstand wurde mit Petrolether (40–60°C) über 80 g Kieselgel chromatographiert: 1.2 g (81%) farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (m, 9H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.7 (m, 10H).

18. [*1,1-D₂*]-*Allyl-[(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether* (**19**): 738 mg (2.0 mmol) Brom(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan und 312 mg (1 mmol) Silbersulfat in 2 ml [*1,1-D₂*]-Allylalkohol wurden 10 min bei 90°C gerührt. Man arbeitet wie unter 17. auf und kristallisierte aus Ethanol: 552 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 96–97°C. — $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.1$ (s, 9H), 5.7–3.8 (m, 3H), 3.2–2.0 (m, 12H).

Mechanismus der Allylgruppenwanderung

1. *Thermolyse von 15*: Eine 0.3 M Lösung von **15** in trockenem Benzol wurde unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und 10 h bei 170°C thermolysiert. Die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wies auf 80% Allylumkehrung hin, wie durch Integration des $\alpha\text{-CH}_2$ -Signals bei $\tau = 7.4–7.2$ bzw. des Trimethylsilyloxy-Signals ersichtlich war (mittlerer Wert von je 15 Integrationen).

2. *Thermolyse von 17*: Eine 0.3 M Lösung von **17** in trockenem Benzol wurde wie unter 1. thermolysiert. Die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wies auf 50% Allylumkehrung hin.

3. *Thermolyse von 19*: Eine 0.3 M Lösung von **19** in trockenem Benzol wurde wie unter 1. thermolysiert. Allylumkehrung: 50% laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Kinetische Untersuchungen

0.2–0.3 M Lösungen von **5a–e** in trockenem Benzol wurden unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Man thermolysierte bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 160–196°C bis zu einem Umsatz von 95% und verfolgte den zeitlichen Ablauf der Umlagerungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch mehrfache Integration der Trimethylsilyl-Signale (s. Tab. 1).

[251/76]