

Dyotrope Umlagerungen, XI<sup>1)</sup>**Mechanismus der thermischen Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern**

Manfred T. Reetz

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

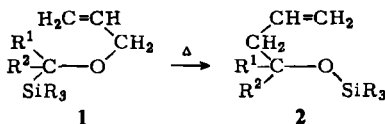
Eingegangen am 31. Mai 1976

Die Studie über den Mechanismus der thermischen Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern **1a–e** wird mit Hilfe von Kreuzungs- und Abfangversuchen, sekundären kinetischen Deuterium-Isotopeneffekten, Lösungsmiteleinflüssen und einer Untersuchung zur Stereochemie der wandernden Silylgruppe vertieft. Danach scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Koordinierung zwischen dem Silylrest und dem Sauerstoff zu sein, die eine Lockerung der Allyl- $\alpha$ -C–O-Bindung bewirkt. Im anschließenden, kinetisch nicht faßbaren Schritt lagern die Allylgruppen entweder konzertiert mit Allylumkehrung um oder zerfallen in Radikale, je nach Natur der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ .

Dyotropic Rearrangements, XI<sup>1)</sup>**Mechanism of the Thermal Rearrangement of Allyl (Silylmethyl) Ethers**

The study of the mechanism of the thermal rearrangement of allyl (silylmethyl) ethers **1a–e** has been extended to include crossover and trapping experiments, secondary kinetic deuterium isotope effects, solvent influence and an investigation of the stereochemistry of the migrating silyl group. The rate determining step appears to be the coordination between the silyl group and the oxygen atom, causing the allyl- $\alpha$ -C–O bond to be loosened. In the following, kinetically not measurable step the allyl groups either migrate concertedly with allyl inversion or split off into radicals, depending upon the nature of the substituents  $R^1$ ,  $R^2$ .

In der vorstehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde die thermisch induzierte Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern **1** beschrieben, bei der die Silyl- und Allylgruppen ihre Plätze vertauschen unter nahezu quantitativer Bildung von Silylethern **2**.



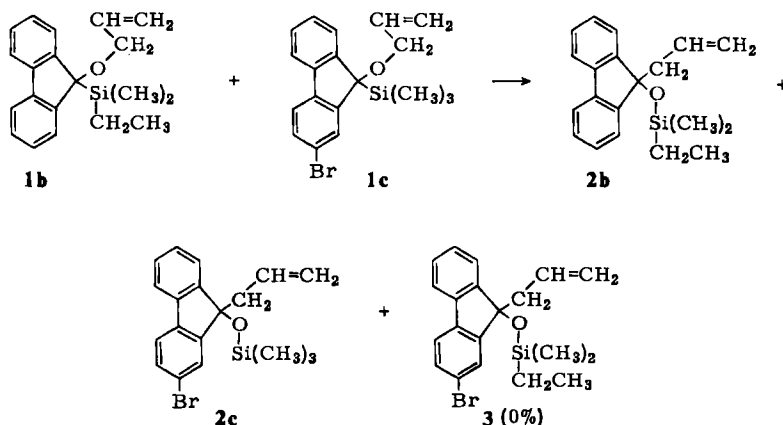
- a:**  $R^1 + R^2 = 2,2'$ -Biphenylylen,  $\text{SiR}_3 = \text{Trimethylsilyl}$   
**b:**  $R^1 + R^2 = 2,2'$ -Biphenylylen,  $\text{SiR}_3 = \text{Ethyldimethylsilyl}$   
**c:**  $R^1 + R^2 = 4\text{-Brom-}2,2'$ -biphenylylen,  $\text{SiR}_3 = \text{Trimethylsilyl}$   
**d:**  $R^1 = R^2 = \text{Phenyl}$ ,  $\text{SiR}_3 = \text{Trimethylsilyl}$   
**e:**  $R^1 = \text{Phenyl}$ ,  $R^2 = 1\text{-Naphthyl}$ ,  $\text{SiR}_3 = \text{Trimethylsilyl}$

<sup>1)</sup> X. Mittel.: M. T. Reetz, Chem. Ber. 110, 954 (1977), vorstehend.

Der erste Hinweis, daß die Umlagerung *nicht* nach einem einheitlichen Mechanismus abläuft, ergab sich aus der Markierung der Allylgruppen<sup>1)</sup>. Danach wandern diese Reste nur dann bevorzugt mit Allylumkehrung, wenn die aromatischen R-Gruppen keine räumliche Abschirmung der Rückseite der C–Si-Bindung in **1** bewirken, wie Versuche mit 1,1-D<sub>2</sub>-markierten Allylthern zeigten. So wurde postuliert, daß der Fluorenylther **1a** zu 60% konzentriert mit Allylumkehrung bzw. zu 40% radikalisch unter Freisetzung von Allylradikalen umlagert, woraus sich eine scheinbare Allylumkehrung von 80% ergibt. Demgegenüber fand man bei sperrigen Diarylderivaten **1d** und **1e** eine Allylumkehrung von 50%. Diese Beobachtung ließ den Schluß zu, daß dort die gesamte Reaktion über Allylradikale verläuft, wodurch bei der Rekombination ein statistisches Produktverhältnis resultiert. Weitergehende mechanistische Untersuchungen, wie Kreuzungs- und Abfangversuche, sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekte und Lösungsmiteleinflüsse sowie eine Untersuchung zur Stereochemie der Silylgruppen-Wanderung, erhärten nun diese Deutung.

### Kreuzungsversuche

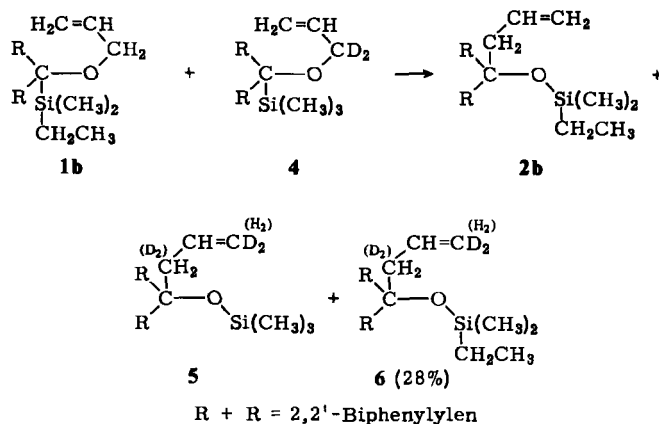
Da dyotrope Umlagerungen die Wanderung von zwei Gruppen beinhalten<sup>2)</sup>, sind zur Prüfung der Intra- bzw. Intermolekularität zwei Kreuzungsexperimente erforderlich. Zunächst wurde die Wanderung der Silylgruppen untersucht, indem eine 1:1-Mischung aus **1b** und **1c** bis zur vollständigen Umlagerung thermolysiert wurde<sup>3)</sup>. Im Massenspektrum des Thermolysates waren die Molpeaks von **2b** und **2c** bei  $m/e = 308$  bzw. 373 zu sehen, jedoch keine Spur eines Signals bei 387 (Molpeak des Kreuzungsproduktes **3**). Demnach vollzieht sich die Silylgruppen-Wanderung zu 100% *intramolekular*.



Der zweite Kreuzungsversuch bezieht sich auf die Wanderung der Allylgruppen. Eine 1:1-Mischung aus **1b** und **4** wurde wie beim ersten Experiment thermolysiert<sup>3)</sup>. Im Massenspektrum des Thermolysates war neben den Molpeaks von **2b** und **5** ein unerwartet intensives Signal bei höherer Molmasse ( $m/e = 310$ ) zu erkennen, welches dem Kreuzungsprodukt **6** entspricht. Die quantitative Auswertung ergab, daß **6** zu 28% entsteht<sup>4)</sup>. Das Ergebnis beweist, daß sich mindestens 28% der Allylreste vom Edukt trennen.

<sup>2)</sup> M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **84**, 161 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 129 (1972).

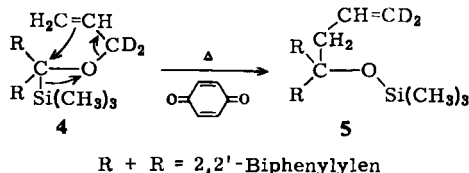
<sup>3)</sup> Die Umlagerungsgeschwindigkeiten von **1b** und **1c** sind vergleichbar<sup>1)</sup>. Das gleiche gilt für **1b** und **4**<sup>1)</sup>.



### Abfangversuche

Die auf Markierungsexperimenten basierende Vermutung, daß 60% der Umlagerung von **1a** konzertiert bzw. 40% radikalisch verläuft<sup>1)</sup>, regte zu Radikalabfangversuchen an. Im Idealfall müßten sich Allylradikale zu 40% abfangen, d.h. die Ausbeute des Umlagerungsprodukts **2a** auf 60% reduzieren lassen. Als Radikalfänger wurde *p*-Benzochinon gewählt<sup>5)</sup>. Tatsächlich ließ sich die Bildung von **2a** teilweise unterdrücken, wenn man benzolische Lösungen von **1a** in Gegenwart von *p*-Benzochinon bei 185°C thermolyse. So entstand bei der Thermolyse einer 1:1-molaren Mischung aus *p*-Benzochinon und **1a** nur ca. 60% des Umlagerungsprodukts<sup>6)</sup>. Bei 4facher Steigerung der Abfängerkonzentration änderte sich an diesem Ergebnis nichts. Zur Kontrolle, ob *p*-Benzochinon nicht direkt mit **1a** reagiert, wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt. Danach ist die Geschwindigkeit des Abreagierens von **1a** unabhängig von der Anwesenheit von *p*-Benzochinon.

Ein weiterer Abfangversuch wurde mit [1,1-D<sub>2</sub>]Allyl ether **4** unternommen. Auch hier sinkt die Ausbeute an Umlagerungsprodukt **5** auf 60% ab<sup>6)</sup>. Entscheidend ist jedoch die Tatsache, daß unter diesen Bedingungen >97% Allylumkehrung beobachtet wird.



<sup>4)</sup> Da die Molpeaks relativ klein sind, muß mit einer Fehlergrenze von ca. 20% gerechnet werden. Über die Massenspektren von **1** und **2** sowie verwandter Verbindungen wird ausführlicher an anderer Stelle berichtet: H. Schwarz und M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **88**, 726 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 704 (1976).

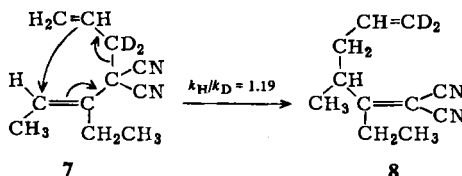
<sup>5)</sup> A. F. Bickel und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1764.

<sup>6)</sup> Auf die Identifizierung der Abfangprodukte wurde verzichtet. Die radikalische Reaktionskomponente ist Gegenstand einer umfangreichen Untersuchung, die mit Hilfe der entsprechenden Benzylether durchgeführt wird<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Vorläufige Mitt.: M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 797.

## Sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekte

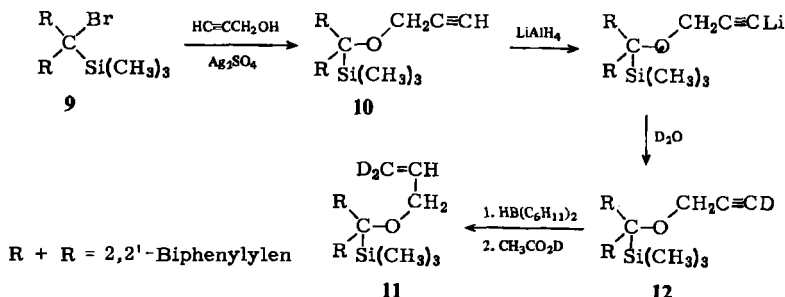
Einblick in die Bindungsverhältnisse am  $\alpha$ -C-Atom des Allylrestes im Übergangszustand ermöglicht der sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekt an **1a** bzw. **4**. Ändert sich die Hybridisierung von  $sp^3$  zu  $sp^2$  im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, sei es durch einen konzertierten oder radikalischen Prozeß, so ist ein normaler Isotopeneffekt von  $k_H/k_D > 1$  zu erwarten<sup>8)</sup>. Bei der Cope-Umlagerung **7**  $\rightarrow$  **8** beträgt er z. B. 19%<sup>9)</sup>, bei radikalischen Prozessen sind die Werte häufig höher<sup>10)</sup>.



Im Falle von **1a** bzw. **4** findet man bei 160°C einen normalen, jedoch kleinen Effekt von 5%, ein Hinweis dafür, daß im Übergangszustand die Allyl- $\alpha$ -C-O-Bindung nur wenig gestreckt sein kann:

$$k_{1a}/k_4 = k_H/k_D = 1.05 \pm 0.03$$

Um eine mögliche Teilnahme des  $\gamma$ -C-Atoms der Allylgruppe am Reaktionsgeschehen nachzuweisen, wurde auch der [3,3-D<sub>2</sub>]Allylether **11** dargestellt und kinetisch vermessen. Die Synthese führte über folgenden Weg, wobei **11** mit einem Deuteriumgehalt am  $\gamma$ -C-Atom von 89% gewonnen wurde:



Beim Übergang von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -Hybridisierung ist ein inverser Isotopeneffekt ( $k_H/k_D < 1$ ) zu erwarten<sup>8)</sup>. Der gemessene Wert (160°C) von

$$k_{1a}/k_{11} = k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$$

zeigt, daß im Übergangszustand keine nennenswerte Bindungsbeziehung zwischen Allyl- $\gamma$ -C-Atom und Fluorenyl-C-9-Atom besteht.

<sup>8)</sup> C. J. Collins und N. S. Bowman, *Isotope Effects in Chemical Reactions*, Van Nostrand Reinhold Co., New York 1971; R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976, S. 58.

<sup>9)</sup> K. Humski, R. Malojcic, S. Borcic und D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6534 (1970).

<sup>10)</sup> S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2625 (1961); A. A. Zavitzas und S. Seltzer, *ebenda* **86**, 1265 (1964); T. W. Koenig und W. D. Brewer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2773.

## Lösungsmittleffekte

Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ließ sich durch kinetische Untersuchungen in verschiedenen Solventien bestimmen. Die in Tab. 1 aufgeführten  $k_{rel}$ -Werte der Umlagerung **1a** → **2a** in Decalin, *o*-Dichlorbenzol und Propylencarbonat legen nahe, daß die Solvenspolarität nur einen kleinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

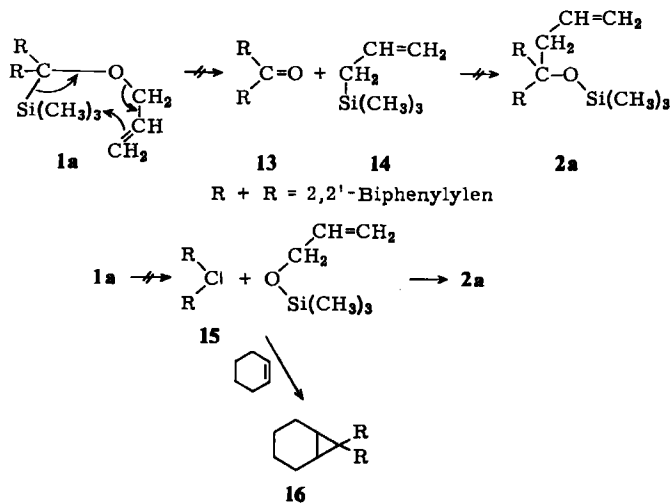
Tab. 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **1a** → **2a** bei 160°C in Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität

Lösungsmittel	$E_T^{11)}$	$k_{rel} \pm 0.05$
Decalin	—	≡ 1.0
Benzol	35	1.1
<i>o</i> -Dichlorbenzol	38.1	2.8
Propylencarbonat	46.6	5.1

## Kontrollversuche

Die Frage, ob es sich bei der Allylradikal-Bildung u. U. um eine Radikal-Kettenreaktion handelt, konnte durch Kontrollversuche geklärt werden. So hat die Zugabe von *p*-Benzochinon als Radikal-Inhibitor sowie von Benzoylperoxid als Radikal-Initiator keinen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit. Somit scheidet ein Radikal-Ketten-Mechanismus aus.

Zwei weitere Kontrollversuche hinsichtlich verschiedener Spaltungs-Rekombinations-Mechanismen (s. Diskussion) waren nötig. Eine Retro-En-Reaktion zu Fluorenon **13** bzw. Allyltrimethylsilan **14** gefolgt von En-Readdition konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Fluorenon setzt sich nämlich mit Allyltrimethylsilan auch nach längerer Reaktionszeit nicht um.

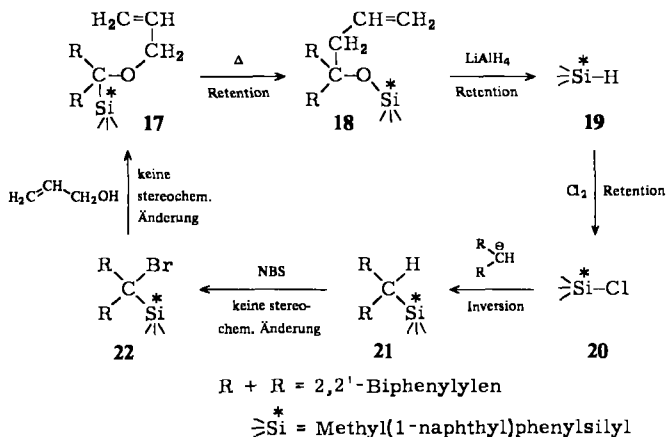


<sup>11)</sup> Ch. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968); Ch. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **752**, 64 (1971).

Ein zweiter möglicher Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus ist die  $\alpha$ -Eliminierung zu Fluorenyliden 15. Führt man jedoch die Umlagerung von 1a in Cyclohexen als Lösungsmittel bzw. Carbenfänger durch, so ist keine Spur eines Adduktes 16 nachzuweisen.

### Stereochemie der Silylgruppen-Wanderung

Um die Stereochemie der Silylgruppen-Wanderung untersuchen zu können, wurde ein optisch aktiver umlagerungsfähiger Ether 17 mit dem Chiralitätszentrum am Silicium synthetisiert<sup>12)</sup>. Benutzt wurde der von Sommer<sup>13)</sup> erstmals beschriebene und von Brook<sup>14)</sup> häufig verwendete Methyl(1-naphthyl)phenylsilyl-Rest. Ausgangspunkt war das von Sommer synthetisierte (+)-Chlor(methyl)(1-naphthyl)phenylsilan (20), dargestellt durch Chlorierung des (-)-Silans 19 (Retention der Konfiguration<sup>15)</sup>), das mit 9-Lithiofluoren unter Inversion der Konfiguration zum Silan 21 mit bekannter optischer Reinheit reagiert<sup>16)</sup>. Die gemessene optische Drehung von  $[\alpha]_D^{21} = +6.4^\circ$  ( $c = 2$ , Ether) gegenüber  $+21.5^\circ$  einer 100proz. optisch reinen Probe<sup>16)</sup> deutet auf eine optische Reinheit von 30% hin. Zwei weitere Stufen – Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid zum Bromid 22 ( $[\alpha]_D^{21} = -15.1^\circ$ ,  $c = 2$ , Ether) (98% Ausbeute) und Einführung der Allyloxygruppe – ergaben das gewünschte Produkt 17 ( $[\alpha]_D^{21} = -2.2^\circ$ ,  $c = 1.5$ , Ether) mit 78% Ausbeute ohne Beeinflussung der Stereochemie am Silicium-Atom. Beim Erhitzen von 17 entsteht das Umlagerungsprodukt 18 ( $[\alpha]_D^{21} = +22.2^\circ$ ,  $c = 1$ , Ether) mit 98% Ausbeute. 18 ist eine neue Siliciumverbindung unbekannter Konfiguration. Da Silylether bekanntlich mit Lithiumalanat unter Retention der Konfiguration gespalten werden<sup>13)</sup>, wurde diese Abbaureaktion auf 18 angewandt. Man isoliert dabei das bekannte Silan 19 (Ausbeute 88%) mit  $[\alpha]_D^{21} = +9.7^\circ$  ( $c = 1$ , Pentan). Der Vergleich mit der Ausgangsverbindung (-)-19 ( $[\alpha]_D^{21} = -33.3^\circ$  einer 100proz. optisch reinen Probe<sup>15)</sup>) zeigt, daß im Walden-



<sup>12)</sup> Vorläufige Mittel.: M. T. Reetz, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 817.

<sup>13)</sup> L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York 1964.

<sup>14)</sup> A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **7**, 77 (1974).

<sup>15)</sup> L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker und K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3271 (1964).

<sup>16)</sup> L. H. Sommer, W. D. Korte und P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 862 (1967).

Zyklus nur *eine* Inversion stattfindet, nämlich bei der Überführung von **20** in **21**. Demnach vollzieht sich die Silylgruppen-Wanderung **17** → **18** mit >96% *Retention der Konfiguration*.

## Diskussion

Die gleichzeitige Spaltung von zwei  $\sigma$ -Bindungen ist in der organischen Chemie keineswegs selten, so z. B. bei olefinbildenden Eliminierungen<sup>17)</sup>, Cycloreversionen<sup>18)</sup>, Gruppentransfer-<sup>19)</sup> und En-Reaktionen<sup>20)</sup>. In allen Fällen wird der Bindungsbruch von Bindungsbildung begleitet, ein für die Energiekompensation sorgendes Phänomen, welches auch für dyotrope Valenzisomerisierungen zutrifft<sup>21)</sup>. Dennoch betrachtet man in der Regel die synchrone Lösung zweier  $\sigma$ -Bindungen, insbesondere bei unimolekularen Reaktionen, als energetisch kostspieligen Prozeß<sup>22)</sup>. Die Rice-Ramsperger-Kassel-Markus-Theorie (RRKM) der unimolekularen Reaktionen besagt, daß der intramolekulare Austausch von Energie in einem thermisch aktivierten Molekül sehr rasch ist im Vergleich zur Geschwindigkeit des molekularen Prozesses<sup>23)</sup>. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Bindungen im Übergangszustand gleich weit gestreckt bzw. thermisch gleichmäßig aktiviert sind, ist jedoch gering. Aus diesem Grund sind völlig symmetrische aktivierte Komplexe bei dyotropen Reaktionen unwahrscheinlich<sup>24)</sup>. Zu erwarten ist entweder das Vorseilen *einer* wandernden Gruppe unter Bildung eines asymmetrischen pericyclischen Übergangszustandes oder eine konkurrierende mehrstufige Reaktionsfolge.

Es ist nützlich, die tiefgreifende molekulare Änderung, die die Umlagerungen **1** → **2** mit sich bringen, vor dem obigen Hintergrund zu diskutieren. Zunächst seien die in Schema 1 dargestellten mehrstufigen Mechanismen in Betracht gezogen.

*Weg A* stellt die Homolyse einer C–Si-Bindung unter Freisetzung von Silyl- und resonanzstabilisierten Diarylmethyl-Radikalen dar. Er ist nicht mit den präparativen Erfahrungen zu vereinbaren, wonach Silane nur bei hohen Temperaturen (600–700°C) in Radikale zerfallen<sup>26)</sup>. Auch die strenge Intramolekularität und hohe Stereospezifität (>96% Retention der Konfiguration) der Silylgruppen-Wanderung spricht gegen diesen Mechanismus, es sei denn, ein außergewöhnlich wirksamer Käfigeffekt<sup>27)</sup> wird postuliert. Ein solches Phänomen erscheint jedoch

<sup>17)</sup> J. Sicher, *Angew. Chem.* **84**, 177 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 200 (1972).

<sup>18)</sup> R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **83**, 595 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 529 (1971).

<sup>19)</sup> S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 271 (1965).

<sup>20)</sup> H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 597 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 556 (1969).

<sup>21)</sup> M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973).

<sup>22)</sup> S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, S. 75–82, J. Wiley, New York 1968; R. A. Jackson, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 58.

<sup>23)</sup> P. J. Robinson und K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, New York 1972.

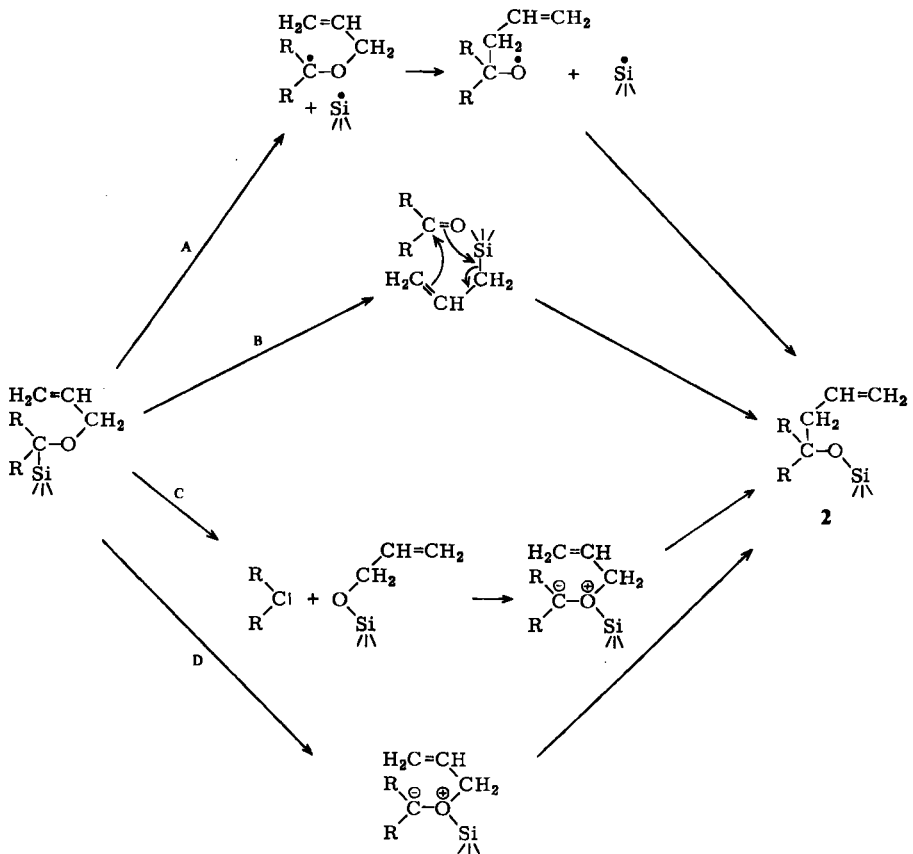
<sup>24)</sup> Dieses auf der statistischen Mechanik beruhende Argument wird in Lit.<sup>21)</sup> näher erläutert. Andere theoretische Argumente für das allgemeine Auftreten asymmetrischer Übergangszustände bei pericyclischen Reaktionen findet man in Lit.<sup>25)</sup>.

<sup>25)</sup> J. W. McIver, *Acc. Chem. Res.* **7**, 65 (1974).

<sup>26)</sup> C. Eaborn und R. W. Bott, in (A. G. McDiarmid), *The Bond to Carbon*, S. 350, Dekker New York 1968; J. M. T. Davidson, *Q. Rev., Chem. Soc.* **25**, 111 (1971).

<sup>27)</sup> T. Koenig und H. Fischer, in (J. K. Kochi), *Free Radicals*, S. 157, J. Wiley, New York 1973; J. P. Lorand, *Prog. Inorg. Chem.* **17**, 207 (1972).

Schema 1. Möglichkeiten des mehrstufigen Verlaufs der Umlagerung 1 → 2



unwahrscheinlich und zwar schon deshalb, weil die zweiten wandernden Gruppen (Allylreste) nicht streng intramolekular umlagern.

*Mechanismus B* beginnt mit einer Retro-En-Reaktion zu einem Diarylketon und Allyltrimethylsilan, die sich im zweiten Schritt durch eine neue En-Reaktion wieder vereinen. Diese Möglichkeit ist jedoch angesichts der intramolekularen Silylgruppen-Wanderung wenig plausibel und wird durch den schon beschriebenen Kontrollversuch, bei dem Fluorenon gegenüber Allyltrimethylsilan inert ist, eindeutig widerlegt.

Entlang *Weg C* werden zunächst in einer  $\alpha$ -Eliminierung Carbene und Allyl-trimethylsilyl-ether freigesetzt. Im sich daran anschließenden Schritt bilden sich Sauerstoff-ylide, die schließlich durch intra- oder intermolekulare Allylverschiebung zum Produkt führen. Für Carbenanlagerungen an Ether unter Bildung von kurzlebigen Sauerstoff-yliden existieren genügend Präzedenzfälle<sup>28)</sup>. Weniger klar ist dagegen der reaktionsleitende Schritt. Verwandte carbenbildende  $\alpha$ -Eliminierungen sind zwar bekannt, jedoch handelt es sich um die Freisetzung von stabilisierten nucleophilen Carbenen<sup>29)</sup>. Ferner läßt sich weder die Intramolekularität der Silylgruppen-

<sup>28)</sup> W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. 101, 994 (1968); W. Ando, K. Konishi, T. Hagiwara und T. Migita, J. Am. Chem. Soc. 96, 1601 (1974).

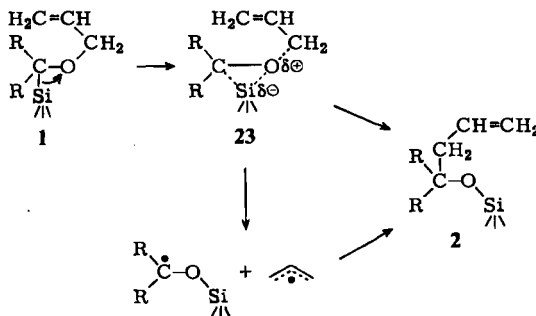
<sup>29)</sup> A. G. Brook und P. J. Dillon, Can. J. Chem. 47, 4347 (1969).



Wanderung noch das Fehlen von Carben-Abfangprodukten bei der Thermolyse von **1a** in Cyclohexen zwanglos erklären.

Schwieriger zu widerlegen ist *Weg D*. Die intramolekulare [1,2]-Verschiebung der Silylgruppe zum Sauerstoffatom erzeugt kurzlebige Sauerstoff-ylide, die entweder intramolekular unter Allylumkehrung umlagern oder in Radikale zerfallen. Obwohl Sauerstoff-ylide bislang weder isoliert noch spektroskopisch beobachtet werden konnten, ist ihre Existenz als reaktive Zwischenstufe nachgewiesen<sup>28)</sup>. Ob sie jedoch durch [1,2]-Wanderungen im Sinne von Mechanismus D entstehen können, ist unklar. Der geringe Lösungsmittleinfluß (Tab. 1) spricht eher gegen einen solchen Prozeß. Da die Annahme einer Ladungstrennung bzw. eines Zwitterionen-Charakters beim Übergang von **1** in das Ylid plausibel ist, müßte die Umlagerungsgeschwindigkeit mit steigender Solvenspolarität merklich zunehmen. Ebenfalls nicht ohne weiteres vereinbar mit *Weg D* ist die Feststellung, daß **1a**, **1d** und **1e** fast identische  $\Delta S^*$ -Werte haben<sup>1)</sup>. Der Entropiefaktor müßte wegen der teilweisen Einschränkung des Rotationsfreiheitsgrades der beweglichen Arylgruppen in **1d** und **1e** gegenüber dem starren Fluorenylsystem **1a** verstärkt auftreten.

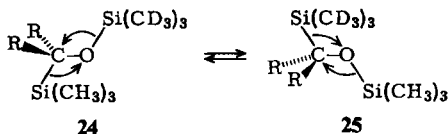
Eine Hypothese, die möglicherweise allen bisherigen Beobachtungen gerecht wird, ist mit *Weg D* verwandt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist durch die Koordinierung des Silylrestes mit dem Sauerstoffatom gegeben. Die Silylgruppe wandert jedoch nicht völlig zum Sauerstoffatom hinüber wie bei Mechanismus D, sondern bewirkt die Bildung eines reaktiven Teilchens **23** mit „Dreiringstruktur“. Die durch  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung ermöglichte Koordinierung<sup>30)</sup> hat zur Folge, daß die Allyl- $\alpha$ -C-O-Bindung geschwächt bzw. geringfügig gestreckt wird. Das kurzlebige Teilchen **23** lagert entweder konzertiert mit Allylumkehrung um oder zerfällt in resonanzstabilisierte Radikale. Die radikalische Reaktionskomponente stellt eine Homolyse unter anchimerer Unterstützung dar<sup>7)</sup>. Da beide Prozesse rasch sind, d. h. nach dem langsamen Schritt erfolgen, ist mit keinem bzw. nur mit einem kleinen sekundären kinetischen Deuterium-Isotopeneffekt am  $\alpha$ -C- bzw.  $\gamma$ -C-Atom des Allylrestes zu rechnen, eine Erwartung, die das Experiment erfüllt. Ebenfalls verständlich ist das unterschiedliche stereochemische Verhalten der Allylgruppen bei der Thermolyse von **1a** und **1d** bzw. **1e** (80% bzw. je 50% Allylumkehrung). Raumfüllende R-Gruppen wie Phenyl- oder Naphthylreste verhindern sterisch das konzertierte Umklappen der Allylgruppen bzw. lenken die Reaktion ganz in die radikalische Richtung, so daß eine statistisch gesteuerte Rekombination erfolgt<sup>1)</sup>. Lediglich beim flachen Fluorenylsystem kann der konzertierte dyotrope Prozeß konkurrieren.



<sup>30)</sup> M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **86**, 416 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 402 (1974).

Obwohl die beobachtete Intramolekularität und Stereospezifität der Silylgruppen-Wanderung allein keine Beweise hinsichtlich des Mechanismus liefern, stimmen sie dennoch mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf überein. Das gleiche gilt für das Fehlen eines nennenswerten Lösungsmittelleffektes. Im Gegensatz zum Sauerstoff-ylid (Weg D in Schema 1), ist in **23** die alte C–Si-Bindung nicht völlig gelöst, so daß die Ladungstrennung klein sein dürfte. Schließlich erfüllt die „Dreiringbildung“ die Erwartung, daß die Aktivierungsentropie negativ ist ( $\Delta S^\ddagger \approx -8$  Clausius<sup>1)</sup>). Während die konzertierte von der radikalischen Reaktionskomponente im Falle von **1a** im Prinzip auch völlig unabhängig sein kann, erscheint die Annahme einer gemeinsamen Zwischenstufe vertretbar. Die Tatsache, daß **1a**, **1d** und **1e** fast gleiche Aktivierungsparameter haben, wäre sonst reiner Zufall.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die eingangs<sup>1)</sup> diskutierte, als Arbeitshypothese dienende  $[\sigma_a^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2]$ -Bezeichnung nur ein formaler Teilaspekt der eigentlichen Bindungsbeschreibung des Austauschprozesses ist. Entscheidend scheinen die leeren d-Orbitale des Siliciums bzw. einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs zu sein<sup>31)</sup>. Der intramolekulare Reaktionsanteil von **1a**  $\rightarrow$  **2a** läßt sich als „zweistufiger konzertierter“<sup>33)</sup> dyotroper Prozeß verstehen, bei dem die Silylgruppen unter Bildung eines lokalen Minimums auf der Energiehyperfläche weit vorausseilen. Dieses Verhalten scheint auch bei den verwandten dyotropen Valenzisomerisierungen von (Silylmethyl)-silyl-ethern **24**  $\rightleftharpoons$  **25** vorzuliegen<sup>34)</sup>. Es bleibt abzuwarten, inwieweit Heteroatome bei dyotropen Umlagerungen entscheidend sind.



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

<sup>31)</sup> Die ausgeprägte d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-p<sub>z</sub>-Wechselwirkung zwischen Silicium und Sauerstoff in Silylethern wurde kürzlich auf eindrucksvolle Art experimentell nachgewiesen<sup>32)</sup>.

<sup>32)</sup> H. Bock und H. Alt, Chem. Commun. 1967, 1299.

<sup>33)</sup> J. E. Baldwin und R. H. Fleming, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 281 (1970); A. H. Andrist, J. Org. Chem. 37, 1772 (1973); R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell und R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. 92, 7091 (1970).

<sup>34)</sup> M. T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Chem. Ber. 109, 2716 (1976); M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky und N. Greif, ebenda 109, 2728 (1976).

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen und verwendete Geräte s. Lit.<sup>1)</sup>. — Polarimetrische Messungen: Gerät 141-Polarimeter der Firma Perkin-Elmer.

### Kreuzungsversuche<sup>35)</sup>

1. *Silylgruppen-Wanderung*: Eine 1:1-molare Mischung aus Allyl-(9-ethyltrimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1b) und Allyl-(2-brom-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1c) in Benzol wurde im geschlossenen Gefäß bei 185°C 3 h thermolysiert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Im Massenspektrum des Rückstandes waren u. a. die Molpeaks von 2b und 2c zu sehen (*m/e* 308 bzw. 373), jedoch kein Signal 387 (Molpeak von 3).

2. *Allylgruppen-Wanderung*: Eine 1:1-molare Mischung aus Allyl-(9-ethyltrimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1b) und [1,1-D<sub>2</sub>]Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (4) wurde wie unter 1. thermolysiert. Im Massenspektrum des Thermolysats erschien der 310-Peak intensiver als erwartet. Er rührt nur zum Teil von dem <sup>30</sup>Si-Satellit des Molpeaks von (9-Allyl-9-fluorenyl)-(ethyltrimethylsilyl)-ether (2b, *m/e* = 308) her. Der größte Teil ist dem Kreuzungsprodukt 6 zuzuordnen. Der Vergleich des Massenspektrums von reinem 2b mit dem des hier beschriebenen Gemisches ergab, daß 6 zu 28% entsteht<sup>4)</sup>.

### Radikalabfangversuche

1. *Thermolyse von Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1a)*: Eine 1:1-molare Mischung aus 1a und *p*-Benzochinon wurde in trockenem Benzol aufgenommen, so daß eine 0,6 M Lösung entstand. Die Lösung wurde unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr eingeschmolzen und bei 185°C 3 h thermolysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte 60% (9-Allyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (2a). Die Thermolyse mit der vierfachen Menge *p*-Benzochinon führte ebenfalls zu 60% 2a.

2. *Thermolyse von [1,1-D<sub>2</sub>]Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (4) in Gegenwart von p-Benzochinon*: Eine 1:1-molare Mischung aus 4 und *p*-Benzochinon wurde wie unter 1. thermolysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt 60% Umlagerungsprodukt 5. Integration der Allyl- bzw. Trimethylsilylprotonen ergab einen Deuteriumgehalt am Allyl-γ-C-Atom von >97%.

### Darstellung von [3,3-D<sub>2</sub>]Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (11)

1. *Propargyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (10)*: Die Suspension von 4,0 g (12,6 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilylfluoren<sup>35)</sup> und 2,0 g (6,5 mmol) Silbersulfat in 12 ml Propargylalkohol wurde 20 min bei 95°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab, wusch mehrmals mit Wasser und engte am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand ergab aus Methanol 2,8 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 58°C.

IR (KBr): 3300, 3100–2900, 1960, 1725, 1610, 1450, 1250 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 10,2 (s, 9H), 7,8 (t, *J* = 2,6 Hz, 2H), 6,4 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 3,0–2,2 (m, 8H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>OSi (292,5) Ber. C 78,02 H 6,89 Gef. C 78,19 H 6,78

2. *[3-D]Propargyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (12)*: 2,00 g (6,9 mmol) Propargyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (10) in 5 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) wurden zu 66 mg (1,74 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml absol. THF bei 0°C langsam zugetropft. Man rührte 45 min bei 0°C, versetzte mit 6 ml Deuteriumoxid und rührte weitere 5 min. Das Reaktionsgemisch wurde mit 80 ml Ether verdünnt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Einengen

<sup>35)</sup> Die hier verwendeten Verbindungen sind in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben.

kristallisierte man aus Methanol: 850 mg (43%)<sup>36)</sup> farblose Kristalle vom Schmp. 58°C. Neben dem Trimethylsilyl- bzw. Fluorenylpeak ( $\tau = 10.2$  bzw. 3.0–2.2) ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein Singulett bei  $\tau = 7.8$  (CH<sub>2</sub>-Gruppe) charakterisiert. Kleine Signale um  $\tau = 7.8$  (t) bzw. 6.4 (d) deuten auf eine Verunreinigung durch die nicht deuterierte Verbindung **10** hin. Integration ließ auf 91% Deuterium-Einbau schließen.

3. [3,3-D<sub>2</sub>]Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (**11**): Zur Mischung von 83 mg (2.2 mmol) Natriumborhydrid und 444 mg (5.4 mmol) frisch destilliertem Cyclohexen in 4 ml absol. Diethylenglycoldimethylether tropfte man bei 0°C eine Lösung von 0.36 ml (2.84 mmol) Bortrifluorid-Etherat in 0.5 ml Diethylenglycoldimethylether und rührte 90 min bei dieser Temp. nach. Zu dem so dargestellten Dicyclohexylboran tropfte man bei –10°C 0.80 g (2.8 mmol) **12** und ließ auf Raumtemp. kommen. Nach 90 min wurde die Lösung auf 0°C abgekühlt und mit 3 ml CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D versetzt. Nach 2 h wurde die Mischung auf 20 ml Wasser/Eis gegossen und mit 60 ml Ether extrahiert. Die etherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Chromatographie mit Petrolether (40–60°C) über 40 g Kieselgel ergab 620 mg (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 35–37°C. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ließ auf 89% Deuterium-Einbau in der 3-Position des Allylrestes schließen.

### Sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekte

1. *Isotopeneffekt an der Allyl- $\alpha$ -C-Position*: 0.25 M benzolische Lösungen von **1a** bzw. **4** wurden unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Paarweise wurden sie bei 160.0°C  $\pm$  0.1 thermolysiert. Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der scharfen Trimethylsilylpeaks der jeweiligen Ausgangs- bzw. Umlagerungsverbindungen verfolgt. Jede Integration wurde 12mal durchgeführt und daraus ein mittlerer Wert berechnet. Insgesamt wurden 10 Paare (**1a** bzw. **4**) bei 160.0°C umgelagert. In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung über mindestens drei Halbwertszeiten. Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Methode der geringsten Quadrate angewandt. Der mittlere Wert der RG-Konstanten für **1a** bzw. **4** betrug  $k_H = 3.90 \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_D = 3.73 \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , woraus sich der Isotopeneffekt  $k_H/k_D = 1.05 \pm 0.03$  ergibt.

2. *Isotopeneffekt an der Allyl- $\gamma$ -C-Position*: 0.25 M benzolische Lösungen von **1a** und **11** wurden wie unter 1. kinetisch bei 160.0°C vermessen. Der mittlere Wert der RG-Konstanten für **1a** bzw. **11** betrug  $k_H = 3.90 \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_D = 3.91 \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , woraus sich der Isotopeneffekt  $k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$  ergibt.

### Lösungsmittelleffekte

0.3 M Lösungen von **1a** in Decalin, Benzol, *o*-Dichlorbenzol und Propylencarbonat wurden unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen und bei 160°C thermolysiert. Der Ablauf der Umlagerungen wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Trimethylsilylpeaks von **1a** bzw. **2a** zeitlich verfolgt. Ergebnisse s. Tab. 1.

### Kontrollversuche

1. *Zur möglichen Retro-En-Eliminierung*: Eine 1:1-molare Mischung aus Fluorenon und Allyltrimethylsilylan in Benzol wurde im geschlossenen Glasgefäß 3 h bei 180°C thermolysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zeigte lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen. Die Thermolyse wurde bei 190°C weitere 5 h fortgeführt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Thermolysates zeigte wieder nur die Signale der Ausgangsverbindungen; die Anwesenheit von **2a** war nicht nachzuweisen.

<sup>36)</sup> Die Rückgewinnung des Propargylethers **10** bzw. **12** verläuft nur zu 43%, weil die Silylgruppen unter den basischen Bedingungen angegriffen werden.

2. Zur möglichen Carben-Eliminierung: Eine 0.3 M Lösung von **1a** in frisch destilliertem Cyclohexen wurde unter Stickstoff in einem Glasrohr eingeschmolzen und 4 h bei 180°C thermolysiert. Man engte die Lösung am Rotationsverdampfer ein und nahm den Rückstand in CCl<sub>4</sub> auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestand hauptsächlich aus den Signalen der Umlagerungsverbindung **2a**. Neben ca. 10% **1a** war keine weitere Verbindung nachzuweisen.

3. Zum möglichen Radikal-Ketten-Mechanismus: 0.3 M benzolische Lösungen von **1a** wurden ohne Zusatz bzw. in Gegenwart von *p*-Benzochinon als Radikal-Inhibitor und Benzoylperoxid als Radikal-Initiator bei 175°C kinetisch vermessen. Ergebnisse s. Tab. 2.

Tab. 2. Einfluß von Radikal-Inhibitoren und Radikal-Initiatoren auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1a**

Bedingungen	<i>k</i> (s <sup>-1</sup> ) bei 175°C
<b>1a</b>	1.32 · 10 <sup>-4</sup>
<b>1a</b> + 5 Mol-% <i>p</i> -Benzochinon	1.38 · 10 <sup>-4</sup>
<b>1a</b> + 25 Mol-% <i>p</i> -Benzochinon	1.36 · 10 <sup>-4</sup>
<b>1a</b> + 5% Benzoylperoxid	1.33 · 10 <sup>-4</sup>

### Stereochemie der Silylgruppen-Wanderung

1. (+)-Chlor(methyl)(1-naphthyl)phenylsilan (**20**): (-)-Methyl(1-naphthyl)phenylsilan (**19**) ( $[\alpha]_D^{21} = -33.3^\circ$ , *c* = 6 in Cyclohexan; optische Reinheit 98%) wurde nach Sommer<sup>15)</sup> mit Chlor unter Retention der Konfiguration in (+)-**20** übergeführt ( $[\alpha]_D^{21} = +6.30^\circ$ , *c* = 10 in Cyclohexan).

2. (+)-9-[Methyl(1-naphthyl)phenylsilyl]fluoren (**21**): Nach Sommer<sup>16)</sup> wurde 9-Lithiofluoren mit (+)-**20** unter Bildung von **21** umgesetzt. Die Reaktion vollzieht sich überwiegend mit Inversion der Konfiguration<sup>16)</sup>. Der Drehwert der Probe betrug  $[\alpha]_D^{21} = +6.4^\circ$  (*c* = 2 in Ether), gegenüber der 100proz. optisch reinen Verbindung von  $[\alpha]_D^{21} = +21.5^\circ$ <sup>16)</sup>. Optische Reinheit der Probe somit 30%.

3. (-)-9-Brom-9-[methyl(1-naphthyl)phenylsilyl]fluoren (**22**)<sup>37)</sup>: 2.00 g (4.9 mmol) (+)-**21** (optische Reinheit 30%), 870 mg (4.9 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg Benzoylperoxid wurden in 25 ml CCl<sub>4</sub> 1 h unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte vom Succinimid ab, engte ein, nahm den Rückstand in Ether auf und behandelte mit Aktivkohle. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rest des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Es hinterblieb ein zähflüssiges hellgelbes Öl: 2.37 g (98%) **22**;  $[\alpha]_D^{21} = -15.1^\circ$  (*c* = 2 in Ether).

IR (Film): 3100–2900, 1590, 1430, 1220, 1115 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.1 (s, 3H), 3.2–2.2 (m, 20H).

C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>BrSi (491.5) Ber. C 73.32 H 4.72 Gef. C 73.99 H 4.89

4. (-)-Allyl-{9-[methyl(1-naphthyl)phenylsilyl]-9-fluorenyl}-ether (**17**): Die Mischung aus 2.0 g (4.1 mmol) (-)-**22**, 700 mg (2.3 mmol) Silbersulfat und 8 ml Allylalkohol wurde 15 min bei 85°C gerührt. Man verdünnte mit 80 ml Ether, wusch mehrmals mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen wurde mit Pentan über 60 g Kieselgel chromatographiert. Man isolierte ein gelbes Öl: 1.5 g (78%) **17**;  $[\alpha]_D^{21} = -2.2^\circ$  (*c* = 1.5 in Ether).

<sup>37)</sup> Die Darstellung der entsprechenden (+)-Form wurde kürzlich in Lit.<sup>34)</sup> beschrieben.

IR (Film): 3100–2900, 1690, 1555, 1500, 1130  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DCCl}_3$ ):  $\tau = 9.3$  (s, 3H), 6.5–6.3 (verbreitertes d,  $J = 5$  Hz, 2H), 5.2–3.9 (m, 3H), 3.1–2.1 (m, 20H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{OSi}$  (468.7) Ber. C 84.59 H 6.02 Gef. C 84.94 H 6.09

5. (+)-(9-Allyl-9-fluorenyl)-[methyl(1-naphthyl)phenylsilyl]-ether (**18**): 1.3 g (2.7 mmol) (–)-**17** in 5 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr 5 h bei 180°C thermolysiert. Man verdünnte mit 20 ml Ether, behandelte mit Aktivkohle, engte ein und isolierte ein zähes gelbes Öl: 1.28 g (99%) **18**;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +22.2^\circ$  ( $c = 1$  in Ether).

IR (Film): 3100–2850, 1965, 1550, 1500, 1130, 1055  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DCCl}_3$ ):  $\tau = 9.7$  (s, 3H), 7.3–7.1 (verbreitertes d,  $J = 5$  Hz, 2H), 5.5–4.2 (m, 3H), 3.1–2.1 (m, 20H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{OSi}$  (468.7) Ber. C 84.59 H 6.02 Gef. C 84.99 H 6.08

6. Mit Retention der Konfiguration verlaufende reduktive Spaltung von **18**: 95 mg (2.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 800 mg (1.7 mmol) (+)-**18** in 20 ml absol. n-Butylether wurden 20 h bei 95–100°C gerührt. Man versetzte vorsichtig mit 10 ml Aceton, rührte 15 min und verdünnte mit 30 ml Ether. Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure behandelt, die etherische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit Pentan über 20 g Kieselgel chromatographiert. Man isolierte 402 mg (88%) reines Methyl(1-naphthyl)phenylsilan (**19**) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +9.7^\circ$  ( $c = 1$ , Pentan). Der positive Drehwert zeigt, daß die Umlagerung **17** → **18** mit Retention der Konfiguration am Siliciumrest verläuft. Bei 100% Retention wäre folgender Drehwert zu erwarten:

$$\frac{6.4}{21.5} \cdot 34 = +10.1^\circ$$

Daher erfolgt die Umlagerung mit  $\frac{9.7}{10.1} \cdot 100 = 96\%$  Retention der Konfiguration.

[252/76]