

Dyotrope Umlagerungen, XIII ¹⁾

Fluoridionen-katalysierte Umlagerungen von Allyl- und Benzyl-(silylmethyl)-ethern

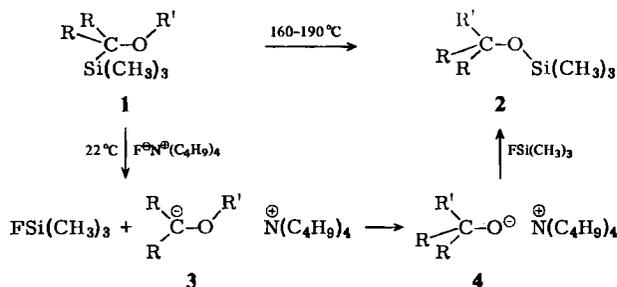
Manfred T. Reetz* und Norbert Greif

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

Eingegangen am 26. Januar 1977

Die thermische Umlagerung von Allyl- und Benzyl-(silylmethyl)-ethern **1 a–c** bei 160–190°C führt zu den thermodynamisch stabileren Silylethern **2 a–c**, wobei sowohl konzertierte dyotrope ($R' = \text{Allyl}$)²⁾ als auch mehrstufige radikalische ($R' = \text{Benzyl}$)³⁾ Mechanismen zutreffen.

Wir fanden nun, daß sich diese ungewöhnlichen σ - σ -Austauschreaktionen auch durch die katalytische Wirkung von Fluoridionen bereits bei Raumtemperatur glatt induzieren lassen.

a: $R' = \text{Allyl}$; $R + R = 2,2'$ -Biphenylylenb: $R' = [1,1-D_2]\text{Allyl}$; $R + R = 2,2'$ -Biphenylylenc: $R' = \text{Benzyl}$; $R + R = 2,2'$ -Biphenylylen

Setzt man eine benzolische Lösung von **1 a** mit 10 Mol-% Tetrabutylammoniumfluorid⁴⁾ bei Raumtemperatur um, so erhält man innerhalb von 30 min **2 a** zu 80%. Analog, wenngleich etwas langsamer (2 h) verläuft die Umwandlung des Benzylethers **1 c** zu **2 c** (60% Ausb.). Mechanistisch plausibel ist der nucleophile Angriff des Fluoridions am Silicium unter Freisetzung des resonanzstabilisierten Anions **3** bzw. Fluortrimethylsilan⁵⁾. **3** erleidet eine Wittig-Umlagerung⁶⁾ zu **4**, an

¹⁾ XII. Mitteil.: M. T. Reetz, in *Advances Organomet. Chemistry* (Herausg.: F. G. A. Stone und R. West), Academic Press, New York, im Druck.

²⁾ M. T. Reetz, *Chem. Ber.* **110**, 954 (1977); M. T. Reetz, *Chem. Ber.* **110**, 965 (1977).

³⁾ M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 797; M. Kliment, Dissertation, Univ. Marburg 1976; M. T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, in Vorbereitung.

⁴⁾ E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu und I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2346 (1976).

⁵⁾ Vgl. E. Nakamura und I. Kuwajima, *Angew. Chem.* **88**, 539 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 498 (1976), dort weitere Lit.

⁶⁾ G. Wittig und R. Clausnitzer, *Liebigs Ann. Chem.* **588**, 145 (1954); U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 763 (1970).

die sich die Silylierung unter Entstehung des Umlagerungsproduktes **2** sowie Regeneration des Katalysators anschließt.

Die Stereochemie der Allylgruppenwanderung wurde durch analoge Reaktion des [1,1- D_2]-Allylethers **1b** geprüft. Dabei entsteht ausschließlich das Produkt einer Allylumkehrung.

Unsere Ergebnisse unterstreichen nicht nur die ausgeprägte katalytische Wirkung von Fluoridionen bei der Umwandlung von **1** in **2**, sie leisten auch einen Beitrag zum Mechanismus der Wittig-Umlagerung. **3** \rightarrow **4** sind die ersten Beispiele für Wittig-Umlagerungen, bei denen keine Metallgegenionen (z. B. Li^+ oder K^+) anwesend sind. Die Vorschläge, daß orbitalsymmetrie-verbotene 1,2-Verschiebungen zu carbanionischen Zentren thermisch erlaubt sind, wenn das Metallgegenion mit leerem p-Orbital bindungsmäßig beteiligt ist, mögen u. U. zutreffen^{1,7)}. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen jedoch, daß dies keine Voraussetzung ist

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Darstellung von (9-Allyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (2a) durch Umlagerung von Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1a): Zur Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) **1a**²⁾ in 5 ml trockenem Benzol fügt man 97 mg (0.37 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid⁴⁾ und läßt 30 min bei 22°C rühren. Die Mischung wird mit Petrolether (40–60°C) über 30 g Kieselgel chromatographiert: 800 mg (80%) eines farblosen Öls; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe²⁾.

Umlagerung von [1,1- D_2]Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1b): Ausgehend von **1b**²⁾ erhält man analog zur obigen Vorschrift ([3,3- D_2]-9-Allyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether²⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum weist auf 100% Allylumkehr hin.

Umlagerung von Benzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (1c): Ausgehend von **1c** erhält man analog nach einer Reaktionsdauer von 2 h (9-Benzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether³⁾ (**2c**) zu 60%, die Identifizierung erfolgte auch hier an Hand einer authent. Probe.

⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann. *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).