

Anchimer beschleunigte Homolysen, II¹⁾**Synthese, Thermolyse und Photolyse von Alkyl-(silylmethyl)-ethern**

Manfred T. Reetz*, Miroslav Kliment und Norbert Greif

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

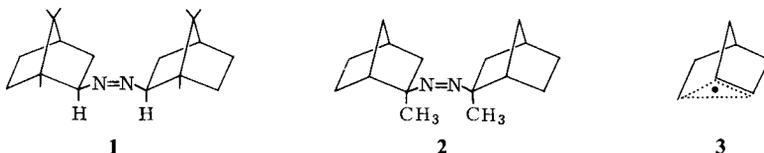
Eingegangen am 13. Juni 1977

Alkyl-(silylmethyl)-ether **11 a–f** wurden synthetisiert, um eine thermische Umlagerung zu **12 a–f** beobachten zu können, bei der die Alkyl- und Silylgruppen ihre Plätze vertauschen. Die Thermolyse löst tatsächlich in allen Fällen die gewünschte Umlagerung aus, mit Ausnahme von **11 e** und **11 f**. In Übereinstimmung mit der Vermutung, daß die Reaktion radikalisch mit anchimerer Unterstützung durch die Silylgruppe verläuft, lagern nur solche Verbindungen um, die potentiell resonanzstabilisierte Radikale liefern. Die Aktivierungsparameter werden diskutiert. Die Photolyse von **11 c** ergibt nicht das thermische Umlagerungsprodukt **12 c**.

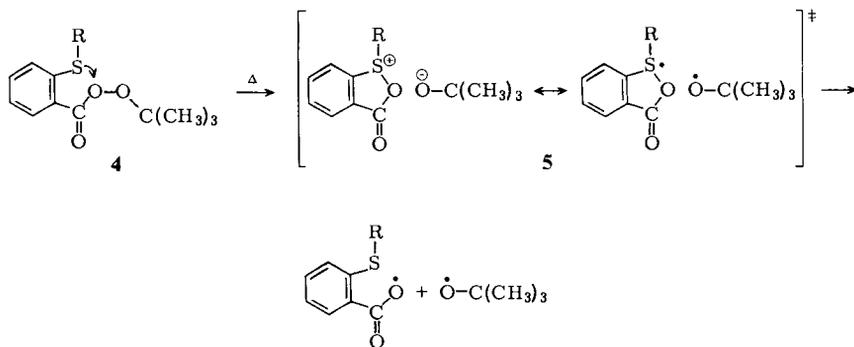
Anchimerically Accelerated Homolyses, II¹⁾**Synthesis, Thermolysis, and Photolysis of Alkyl (Silylmethyl) Ethers**

Alkyl(silylmethyl) ethers **11 a–f** were synthesized in order to observe a thermal rearrangement to **12 a–f**, in which the alkyl and silyl groups exchange their positions. Thermolysis does indeed induce the desired rearrangement in all cases with the exception of **11 e** and **11 f**. In line with the assumption that the reaction proceeds with anchimeric assistance from the silyl group, only those compounds rearrange which potentially liberate resonance stabilized radicals. The activation parameters are discussed. Photolysis of **11 c** does not afford the thermal rearrangement product **12 c**.

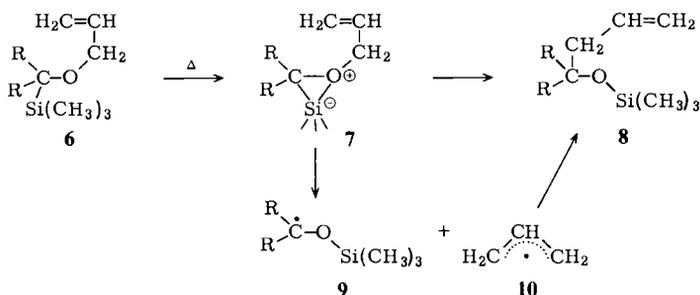
Nachbargruppenbeteiligung bzw. anchimere Beschleunigung ist ein häufig vorkommendes Phänomen in der Carbeniumionen-Chemie. Demgegenüber sind analoge Effekte bei radikalischen Reaktionen selten²⁾. Beispielsweise wurde beim thermischen Zerfall von 2-*exo*-Azobornan (**1**)³⁾ und *exo*-2-Methylazonornboran (**2**)⁴⁾ Nachbargruppenunterstützung bzw. das Auftreten überbrückter Strukturen des Typs **3** im Übergangszustand der Radikalbildung ausgeschlossen.

¹⁾ I. Mitteil.: M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 797.²⁾ Übersicht: J. C. Martin in *Free Radicals* (J. K. Kochi), Bd. II, S. 493, Wiley Interscience, New York 1973.³⁾ J. A. Berson, C. J. Olsen und J. S. Walia, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3337 (1962).⁴⁾ J. Hinz und C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3095.

Die Suche nach anchimer beschleunigten unimolekularen⁵⁾ Homolysen blieb auch bei einer Reihe weiterer Verbindungen erfolglos, obwohl bei ionischen Prozessen an den gleichen Systemen Nachbargruppeneffekte besonders ausgeprägt sind. Lediglich bei der homolytischen Spaltung der O–O-Bindung bestimmter Perester (4) konnten bislang anchimere Effekte nachgewiesen werden, wobei die geschwindigkeitsbestimmende Koordinierung zwischen Schwefel und Sauerstoff gemäß 5 postuliert wurde^{6,7)}.



Im Zuge unserer Untersuchungen über dyotrope Valenzisomerisierungen berichteten wir, daß die unter überraschend milden Bedingungen ($E_a \approx 32$ kcal/mol) verlaufende thermische Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern 6 in die thermodynamisch stabileren Isomeren 8 möglicherweise mit anchimerer Unterstützung der Silylgruppe einhergeht⁸⁾. Neben einem konzertierten dyotropen Mechanismus mit strenger Allylumkehrung konnte ein konkurrierender bzw. intermolekularer Prozeß unter Beteiligung von Ketyl- und Allylradikalen 9 bzw. 10 wahrscheinlich gemacht werden⁹⁾.



Die Hypothese einer Radikalbildung bei 6 ist ungewöhnlich, denn die thermisch induzierte homolytische Spaltung von C–O-Bindungen unter Freisetzung von Allylradikalen erfordert normalerweise Aktivierungsenergien von ca. 50 kcal/mol¹⁰⁾. Aus diesem Grunde wurde mit Vorbehalt ein Nachbargruppeneffekt postuliert, wonach die Silylgruppe durch Wanderung zum

⁵⁾ Mehrere Fälle von Nachbargruppeneffekten bei bimolekularen radikalischen Reaktionen sind bekannt: P. S. Skell und K. J. Shea, in Lit.²⁾, S. 809.

⁶⁾ W. G. Bentrude und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1561 (1962); P. Livant und J. C. Martin, ebenda **98**, 7851 (1976); s. a. J. E. Leffler und R. G. Zepp, ebenda **92**, 3713 (1970).

⁷⁾ Neben Schwefel leisten auch andere Reste wie Iod und Vinylgruppen anchimere Unterstützung²⁾.

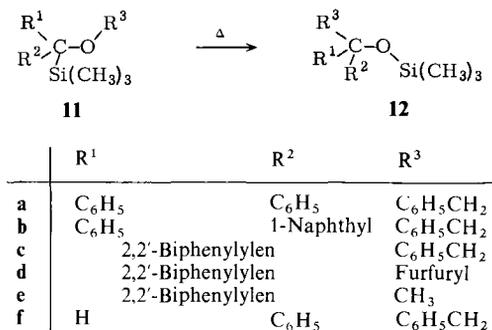
⁸⁾ M. T. Reetz, Chem. Ber. **110**, 954 (1977).

⁹⁾ M. T. Reetz, Chem. Ber. **110**, 965 (1977).

¹⁰⁾ K. Kwart, S. F. Sarnar und J. Slutsky, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5234 (1973).

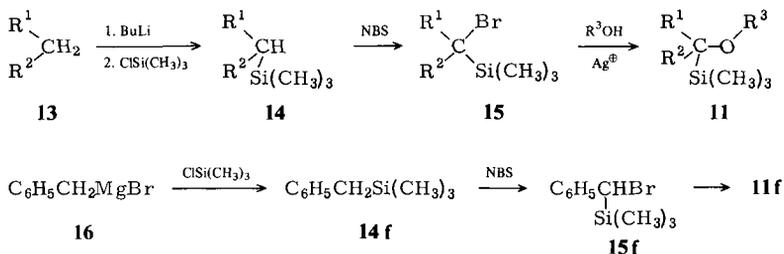
Sauerstoffatom sowohl die konzertierte Umlagerung als auch die radikalische Fragmentierung unterstützt bzw. einleitet⁹⁾ (vgl. 7).

Angesichts der eingangs geschilderten Problematik erschien eine vertiefende Studie der radikalischen Komponente lohnend. Um einen rein homolytischen Prozeß beobachten zu können, wählten wir Verbindungen mit wanderungsfähigen Resten, die keine konzertierte Allylumkehrung eingehen können, z. B. Benzylgruppen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und dem thermischen sowie photolytischen Verhalten von Alkyl-(silylmethyl)-ethern **11**¹¹⁾. Insbesondere wird untersucht, welche Substituenten (R^1 , R^2 und R^3) erforderlich sind, um thermische Umlagerungen zu **12** beobachten zu können. Die Prüfung der elektronischen sowie sterischen Rolle der Silylgruppe steht ebenfalls im Mittelpunkt. In der nachstehenden Veröffentlichung werden weiterführende mechanistische Untersuchungen beschrieben¹²⁾.



Synthesen

In Anlehnung an die Synthese der Allylderivate **6**⁸⁾, wurden die entsprechenden Alkohole mit den Schlüsselverbindungen **15** in Gegenwart von Silberionen umgesetzt. Letztere ließen sich im Falle von $R^1 = R^2 =$ Aryl über die Sequenz **13** → **14** → **15** bequem herstellen. Beim monosubstituierten Derivat **11 f** wurde zur Darstellung von **14 f** die Grignard-Verbindung **16** eingesetzt.



In den ¹H-NMR-Spektren von **11 a–f** erscheinen die Protonen der Silylgruppen im Bereich $\tau = 9.8–10.2$. Die IR-Spektren lassen die zu erwartenden, für Aromaten und Ether

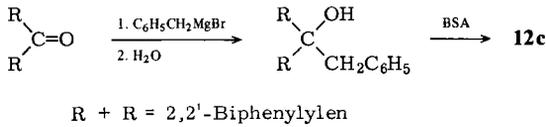
¹¹⁾ Vorläufige Mittel. s. Lit.¹⁾

¹²⁾ M. T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, Chem. Ber. **111**, 1095 (1978), nachstehend.

charakteristischen Absorptionen erkennen. Die Massenspektren sind insofern interessant, als sie überraschenderweise besonders intensive $[M - R^3]^+$ -Peaks zeigen¹³⁾.

Die Protonen der Silylgruppen in den Umlagerungsprodukten **12** erscheinen bei höherem Feld als die der Ausgangsverbindungen **11**. Dieser Effekt beruht möglicherweise auf einer Abschirmung durch die aromatischen π -Systeme und wurde schon früher bei Allyl-(silylmethyl)- sowie Silyl-(silylmethyl)-ethern bzw. deren Umlagerungsprodukten beobachtet⁸⁾. Die IR-Spektren von **12** zeigen durchweg Banden um 1060 cm^{-1} , die den Streck-schwingungen der Si–O-Bindung zuzuordnen sind⁸⁾.

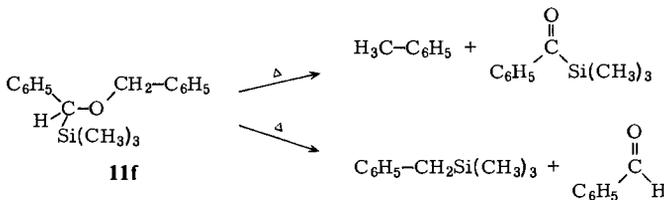
Im Falle von **12c** wurde eine unabhängige Synthese vorgenommen, die ebenfalls als Strukturhinweis dient:



Thermolysen

Thermolysiert man **11a–d** in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) einige Stunden im Bereich $160\text{--}195^\circ\text{C}$, so entstehen die zu erwartenden Umlagerungsprodukte **12a–d** in Ausbeuten von $90\text{--}95\%$. Ähnlich wie bei dem thermischen Verhalten von Allyl-(silylmethyl)-ethern dürfte die Triebkraft für die irreversible Umlagerung die Bildung der starken Si–O-Bindung ($110\text{--}130\text{ kcal/mol}$) sein⁸⁾.

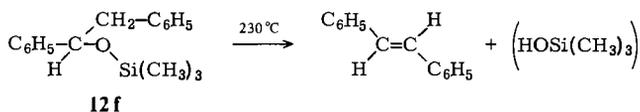
Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen zeigen **11e, f** unter den gleichen Thermolysebedingungen keine Tendenz zur Umlagerung. Auch bei längeren Reaktionszeiten, z. B. 24 h bei 195°C , bleiben beide Verbindungen völlig stabil. Im Falle von **11f** führten noch drastischere Bedingungen (50 h bei 230°C) zu Zerfallsprodukten, jedoch nicht zum Umlagerungsprodukt **12f**. Es wurden Benzyltrimethylsilan und Benzaldehyd sowie Toluol und Phenyl-trimethylsilyl-keton in etwa gleichen Mengen nachgewiesen, woraus sich zwei β -Eliminierungen ableiten lassen:



Erwähnt sei, daß das unabhängig synthetisierte formale Umlagerungsprodukt **12f** bei 230°C ebenfalls eine langsame Zerfallsreaktion eingeht, jedoch unter Bildung anderer Zersetzungsprodukte (*trans*-Stilben und Trimethylsilanol). Daraus ist zu entnehmen, daß **11f** direkt in die obigen Produkte übergeht. Die Beobachtungen bestätigen die Vermutung

¹³⁾ Eine eingehende Diskussion findet man bei: H. Schwarz und M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **88**, 726 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 705 (1976); H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz und G. Holzmann, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 989 (1976).

gen, daß die theoretisch mögliche Umlagerung **11f** → **12f** langsamer abläuft, als die β -Eliminierungen.



Kinetische Messungen

Die unterschiedliche Umlagerungsfreudigkeit der Verbindungen wurde durch kinetische Messungen quantitativ erfaßt. Benzolische Lösungen von **11a–d** wurden bei 185°C erhitzt und die Umlagerungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Bei der Thermolyse von **11f** konnte nur ein unterer Wert der Umlagerungsgeschwindigkeit abgeschätzt werden, da die oben beschriebenen β -Eliminierungen bevorzugt ablaufen. Die k_{rel} -Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt, ebenfalls die Aktivierungsparameter der Umlagerung **11c** → **12c**.

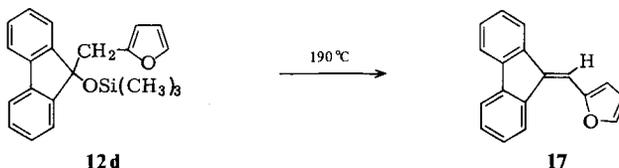
Tab. 1. Kinetische Daten einiger Umlagerungen

Umlagerung	$k_{\text{rel}} \pm 0.05$ (185°C)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal·mol ⁻¹ ·grad ⁻¹)
11a → 12a	0.3	—	—
11b → 12b	0.9	—	—
11c → 12c	1.0	31.7 ± 0.6	-8.6 ± 0.8
11d → 12d	0.2	—	—
11f → 12f ^{a)}	$< 10^{-4}$	—	—

^{a)} Da konkurrierende β -Eliminierungen bevorzugt ablaufen, stellt die k_{rel} -Angabe in diesem Fall einen unteren Wert dar; s. Text.

Thermische Stabilität der Umlagerungsprodukte

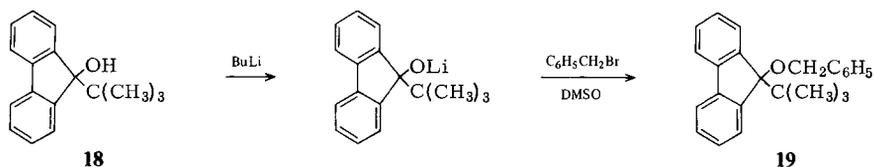
In einigen Fällen wurde nach vollständigem Umsatz von **11** die Thermolyse weitergeführt. Erhitzte man z. B. das Umlagerungsprodukt **12d** 3 h bei 200°C, so war eine nahezu quantitative Silanol-Abspaltung unter Bildung von **17** zu beobachten¹⁴⁾. Unter gleichen Bedingungen sind **12a–c** stabil; Thermolysen bei höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt.



¹⁴⁾ Der gleiche Effekt wurde beim Cinnamylderivat beobachtet¹²⁾.

Kontrollversuch zum Ausschluß sterischer Beschleunigung

Die thermische Labilität von C–C-Bindungen hängt in hohem Maße von den sterischen Gegebenheiten am Reaktionszentrum ab¹⁵⁾. Da **11a–d** eine Anhäufung räumlich anspruchsvoller Gruppen in der Nähe der Etherfunktion aufweisen, ist eine durch sterische Beschleunigung bedingte Homolyse der C–O-Bindung denkbar. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde **19** dargestellt, bei dem der Trimethylsilyl-Rest durch eine *tert*-Butylgruppe ersetzt ist. Die Synthese stieß zunächst auf Schwierigkeiten, da herkömmliche Veretherungsverfahren am 9-*tert*-Butyl-9-fluorenol (**18**) keine präparativ brauchbaren Mengen an **19** lieferten¹⁶⁾. Die zum Erfolg führende Methode beruht auf der Anionisierung von **18** mit Butyllithium, gefolgt von Umsetzung mit Benzylbromid in trockenem Dimethylsulfoxid, wonach **19** zu 72% analysenrein isoliert werden konnte.



Die Thermolyse von **19** löste in keinem Fall Umlagerungs- oder Zerfallsreaktionen aus. Die Verbindung ist beispielsweise bei 195°C mindestens 24 h stabil. Bei dieser Temperatur lagert das Silylanalogon **11c** mit einer Halbwertszeit von ca. 18 min um. Auch bei 240°C bleibt **19** mindestens 36 h unverändert. Die Versuche beweisen, daß sterische Faktoren allein nicht die Umlagerung von **11** in **12** bedingen, sondern die Natur des Silylrestes als funktionelle Gruppe.

Diskussion

Die vorliegenden Beobachtungen lassen drei wichtige Schlußfolgerungen zu. Zunächst ist es klar, daß die Anwesenheit von Silylgruppen eine Voraussetzung für die Umlagerung ist. Da der Ersatz des Trimethylsilylrestes durch die *tert*-Butylgruppe zu einer thermisch eindeutig stabilen Verbindung führt, kann eine sterische Beschleunigung als wesentlicher Faktor ausgeschlossen werden. Neben der Silylgruppe scheint die Natur des Restes R³ in **11** entscheidend zu sein. Innerhalb der Fluorenylserie (R¹ + R² = 2,2'-Biphenylylen) lagern die Benzyl- und Furfuryl-ether mit vergleichbaren Geschwindigkeiten um ($k_{11c} : k_{11d} = 5$). Demgegenüber ist der Methylether **11e** thermisch stabil (keine Veränderung nach 24 h bei 195°C). Dieser dramatische Effekt läßt sich nicht durch einen konzertierten dyotropen Mechanismus erklären. Er ist vielmehr mit der Freisetzung von Radikalen zu vereinbaren¹²⁾. Während Benzyl-¹⁷⁾ und Furfurylradikale¹⁸⁾ **20** bzw. **21** durch Resonanz stabilisiert sind, bleibt das Methylradikal¹⁷⁾ **22** ohne entsprechende Stabilisierung. In

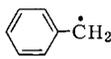
¹⁵⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **109**, 1369 (1976); H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, ebenda **110**, 878 (1977); dort weitere Literatur.

¹⁶⁾ M. Kliment, Dissertation, Univ. Marburg 1976.

¹⁷⁾ D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).

¹⁸⁾ **21** wurde kürzlich auf anderem Weg erzeugt: L. D. Kispert, R. C. Quijano und C. U. Pittman, J. Org. Chem. **24**, 3837 (1971).

diesem Rahmen spiegelt das unterschiedliche thermische Verhalten von **11c**, **11d** und **11e** die unterschiedliche Fähigkeit der Reste wider, als radikalische Abgangsgruppe zu fungieren.



20

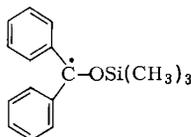


21

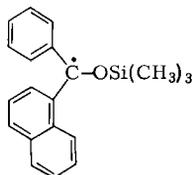


22

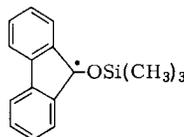
Die letzte Schlußfolgerung bezieht sich auf den Einfluß der Substituenten R^1 und R^2 . **11a** ($R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$), **11b** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = 1\text{-Naphthyl}$) und **11c** ($R^1 + R^2 = 2,2\text{-Biphenylylen}$) lagern mit vergleichbaren Geschwindigkeiten um, wobei die geringen Unterschiede das Ergebnis des Zusammenspiels sterischer und elektronischer Faktoren sein dürften. Nimmt man an, daß bei der Umlagerung Ketylradikale¹⁹⁾ als reaktive Zwischenstufen auftreten, so ist in Folge der Verdrillung der Arylreste bei **23** und **24** eine geringere mesomere Stabilisierung zu erwarten als bei **25**. Andererseits ist die Anhäufung räumlich anspruchsvoller Gruppen am tertiären Kohlenstoffatom bei den Ausgangsverbindungen im Falle von **11a** und **11b** am größten, so daß beim Übergang in Ketylradikale die größte sterische Beschleunigung zu erwarten ist. Letzter Effekt vermag die dreifache Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit beim Ersatz einer Phenylgruppe in **11a** durch den größeren 1-Naphthylrest zu erklären.



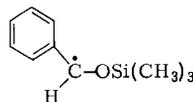
23



24



25

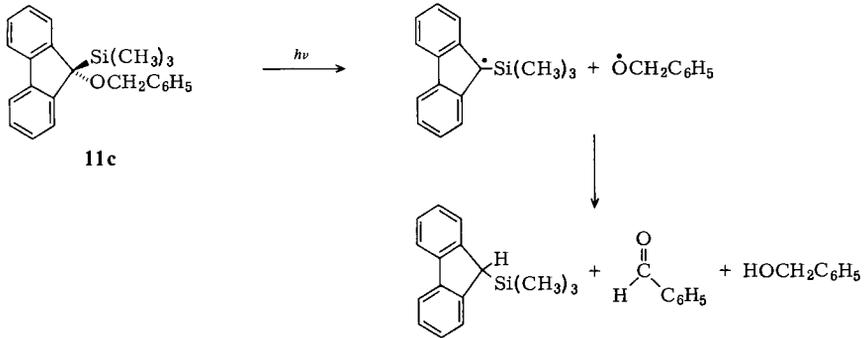


26

Mechanistisch bedeutsam ist die hohe thermische Stabilität von **11f** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$). Der Ersatz einer Phenylgruppe in **11a** durch ein Wasserstoffatom hat eine Reaktionsverlangsamung um den Faktor mindestens 10^{-4} zur Folge. Während die diarylsubstituierten Verbindungen zweifach substituierte Ketylradikale (**23**, **24** bzw. **25**) liefern, ist das analoge potentiell auftretende Radikal **26** nur durch eine Phenylgruppe stabilisiert, so daß die homolytische Spaltung von **11f** erschwert ist und alternative Zerfallsreaktionen zum Zuge kommen.

In der nachstehenden Veröffentlichung¹²⁾ werden umfangreiche mechanistische Untersuchungen beschrieben, die den hier postulierten radikalischen Reaktionsverlauf unterstützen. Danach leistet die Silylgruppe in **11** anchimere Unterstützung durch geschwindigkeitsbestimmende Wanderung zum Sauerstoffatom unter Bildung einer reaktiven Zwischenstufe **27**, wodurch die $R^3 - \text{O}$ -Bindung geschwächt wird. Rascher homolytischer Zerfall von **27** ist dann möglich, wenn die beiden radikalischen Fragmente resonanzstabilisiert sind. Übereinstimmend mit dem Nachbargruppeneffekt ist die Aktivierungsentropie von -8.6 Clausius, die auf die Einschränkung von Freiheitsgraden im Übergangszustand hinweist.

¹⁹⁾ O-Silylketylradikale wurden kürzlich auf anderem Weg erzeugt: W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279.



Unser 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.

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 XL 100, TMS als externer Standard; UV-Spektren: Gerät Beckman, Spektrophotometer Typ Acta III.

1. *Benzyl-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether (11a)*: Die Mischung aus 2.5 g (7.8 mmol) Brom(diphenyl)(trimethylsilyl)methan²²⁾ und 1.5 g (8.9 mmol) Silberacetat in 1.0 g (9.2 mmol) Benzylalkohol wurde 40 min bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 100 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab, wusch mehrmals mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) gereinigt: 2.4 g (88%) farbloses Öl.

IR (Film): 3120–2800, 1740, 1605, 1500, 1450, 1255, 1100–1010 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.0$ (s, 9H), 5.9 (s, 2H), 3.2–2.6 (m, 15H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (346.6) Ber. C 79.71 H 7.56 Gef. C 79.93 H 7.45

2. *Benzyl[(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether (11b)*: Die Suspension aus 3.3 g (9 mmol) Brom(1-naphthyl)phenyl(trimethylsilyl)methan⁸⁾, 1.6 g (5 mmol) Silbersulfat und 6 ml Benzylalkohol wurde 50 min bei 85°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rest des Benzylalkohols mit der Ölpumpe abgezogen und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert: 2.4 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 85°C .

IR (KBr): 3100–2800, 1950, 1600, 1500–1480, 1450, 1250, 1090 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.8$ (s, 9H), 5.8 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 5.3 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.0–1.6 (m, 17H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (396.6) Ber. C 81.76 H 7.11 Gef. C 81.60 H 7.26

3. *Benzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (11c)*: Die Suspension aus 3.4 g (10.7 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren²²⁾, 1.8 g (6.2 mmol) Silbersulfat und 8 ml Benzylalkohol wurde 50 min

²²⁾ M. T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Chem. Ber. **109**, 2716 (1976).

bei 85°C gerührt. Man arbeitete wie unter 2. auf und isolierte 3.4 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 98°C.

IR (KBr): 3100, 2900, 1950, 1610, 1450, 1255, 1085 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9 H), 6.0 (s, 2H), 3.0–2.1 (m, 13H). — UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 301$ nm, $\epsilon = 10230$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (344.5) Ber. C 80.19 H 7.02 Gef. C 80.44 H 6.84

4. *Furfuryl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (**11d**): Die Suspension aus 2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren, 1.2 g (7 mmol) Silberacetat und 10 ml Furfurylalkohol wurde 80 min bei 85°C gerührt. Man filtrierte vom Silberbromid ab, extrahierte dreimal mit je 60 ml Pentan, wusch mehrmals mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid/Tetrachlorkohlenstoff): 1.5 g (71%) farbloses Öl.

IR (Film): 3100–2920, 1895, 1660, 1450, 1255 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9 H), 6.0 (s, 2H), 4.0 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 3.9–3.8 (m, 1H), 2.9–2.1 (m, 9H).

5. *Methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (**11e**): Die Suspension aus 2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren, 1.0 g (3.2 mmol) Silbersulfat und 5 ml wasserfreiem Methanol wurde 1 h unter Rückfluß gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab, wusch mehrmals mit Wasser und engte ein. Der feste Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert: 1.6 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 60–61°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1950, 1250, 1200 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9H), 7.2 (s, 3H), 2.2–2.9 (m, 8H)

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (268.4) Ber. C 76.06 H 7.51 Gef. C 75.90 H 7.34

6. *Benzyl- α -(trimethylsilyl)benzyl]-ether* (**11f**): Die Suspension aus 2.43 g (10 mmol) α -(Trimethylsilyl)benzylbromid²³, 1.8 g (11 mmol) Silberacetat und 7 ml Benzylalkohol wurde 40 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert: 2.1 g (76%) farbloses Öl vom Sdp. 110°C/0.3 Torr.

IR (Film): 3150–2900, 1960, 1610, 1500, 1455, 1250 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9H), 6.1 (s, 1H), 5.9 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 5.5 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.1–2.8 (m, 10H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (270.4) Ber. C 75.49 H 8.19 Gef. C 75.90 H 8.35

7. [*Benzyl(diphenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether* (**12a**): Die Lösung aus 500 mg (1.45 mmol) **11a** in 2 ml trockenem Benzol wurde unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 10 h bei 195°C thermolysiert. Man verdünnte mit 10 ml Benzol, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 470 mg (94%) leicht gelb gefärbtes Öl.

IR (Film): 3150–2850, 1670, 1610, 1505, 1460, 1260, 1080 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 10.3$ (s, 9H), 6.6 (s, 2H), 3.6–2.8 (m, 15H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (346.6) Ber. C 79.71 H 7.56 Gef. C 79.60 H 7.65

8. [*Benzyl(1-naphthyl)(phenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether* (**12b**): 1.0 g (2.5 mmol) **11b** wurden in 5 ml trockenem Benzol wie unter 7. thermolysiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte die Anwesenheit von **12b** zu ca. 90%. Das Öl wurde mit einem Kugelrohr destilliert (110°C/0.2 Torr). Das so gewonnene farblose Öl erstarrte beim Stehenlassen: 800 mg (80%) vom Schmp. 39–40°C.

IR (Film): 3100–2800, 1950, 1600, 1495, 1250, 1075 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.0$ (s, 9H), 6.2–5.9 (m, 2H), 4.4–1.8 (m, 17H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (396.6) Ber. C 81.76 H 7.11 Gef. C 82.10 H 6.75

²³) C. R. Hauser und C. R. Hance, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5091 (1952).

9. (9-Benzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (**12c**)

a) *Durch Umlagerung von Benzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (11c)*: 2.0 g (5.8 mmol) **11c** in 4 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 6 h bei 185°C thermolysiert. Man verdünnte mit 20 ml Pentan, behandelte mit Aktivkohle und engte ein. Das Öl kristallisierte beim Stehenlassen: 1.9 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 56°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1940, 1500, 1490, 1450, 1250, 1065 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.4 (s, 9H), 7.0 (s, 2H), 3.6–2.4 (m, 13H).

C₂₃H₂₄OSi (344.5) Ber. C 80.19 H 7.02 Gef. C 79.86 H 7.03

b) *Durch Silylierung von 9-Benzyl-9-fluoreno*l: Die Lösung aus 1.0 g (3.7 mmol) 9-Benzyl-9-fluorenol und 1.5 g Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) wurde 3 h bei 80°C gerührt. Man dampfte das überschüssige BSA i. Vak. ab, nahm in 10 ml n-Pentan auf und kühlte auf –78°C ab. Das ausgefallene Acetamid wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert: 900 mg (71%) Kristalle vom Schmp. 55–56°C. Spektroskopische Eigenschaften wie unter a).

10. (9-Furfuryl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (**12d**): Die Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **11d** in 2.5 ml trockenem Benzol wurde unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 1.5 h bei 185°C thermolysiert. Man verdünnte das Thermolysat mit 5 ml Benzol und filtrierte durch Aluminiumoxid: 449 mg (90%) farbloses Öl.

IR (Film): 3100–2700, 1595, 1455, 1255, 1080 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.4 (s, 9H), 6.7 (s, 2H), 4.2 (d, J = 4 Hz, 1H), 3.9–3.8 (m, 1H), 2.9–2.3 (m, 9H).

C₂₁H₂₂O₂Si (334.5) Ber. C 75.40 H 6.60 Gef. C 75.23 H 6.59

11. (α-Benzylbenzyl)-trimethylsilyl-ether (**12f**): Zu 1.98 g (10 mmol) α-Benzylbenzylalkohol in 50 ml absol. Ether tropfte man bei 0°C 6.3 ml einer 1.6 M Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach 30 min fügte man 1.5 g (12 mmol) Chlortrimethylsilan zu und rührte 1 h unter Rückfluß. Man goß auf 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung, etherte aus und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen ergab die Kugelrohrdestillation (110°C/0.3 Torr) 2.44 g (91%) eines farblosen Öls vom Sdp. 100°C/0.3 Torr.

IR (Film): 3100–2800, 1945, 1600, 1490, 1450, 1250, 1075 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.2 (s, 9H), 7.1 (d, J = 6 Hz, 2H), 5.2 (t, J = 6 Hz, 1H), 2.7 (breites s, 5H), 2.6 (breites s, 5H).

C₁₇H₂₂OSi (270.4) Ber. C 75.49 H 8.19 Gef. C 75.56 H 8.05

12. *Thermolyse von Methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (11e)*: Die Lösung von 1.34 g (5 mmol) **11e** in 3 ml trockenem Benzol wurde wie unter 7. thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum war identisch mit dem der Ausgangsverbindung. Eine erneute Thermolyse bei 195°C über 24 h führte ebenfalls zu keiner erkennbaren Reaktion.

13. *Thermolyse von Benzyl-[α-(trimethylsilyl)benzyl]-ether (11f)*: Die Lösung aus 1.35 g (5 mmol) **11f** in 4 ml Benzol wurde wie unter 7. bei 186°C 24 h thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte keine Änderung gegenüber dem der Ausgangsverbindung. Nach erneuter Thermolyse bei 230°C (50 h) ließen sich Toluol, Benzaldehyd, Benzyltrimethylsilan und Phenyl-trimethylsilyl-keton zu etwa gleichen Anteilen nachweisen.

14. *Thermolyse von (9-Furfuryl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (12d)*: 500 mg (1.5 mmol) **12d** in 2 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 3 h bei 200°C erhitzt. Man verdünnte mit 80 ml Benzol, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 320 mg (88%) eines gelben Öls, das als reines 9-Furfurylidenfluoren²⁴⁾ (**17**) identifiziert wurde. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum²⁵⁾.

²⁴⁾ J. Thiele und F. Henle, Liebigs Ann. Chem. **347**, 302 (1906).

²⁵⁾ Dokumentation der Molekülspektroskopie, Formelliste LX, Nr. 12757, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

15. *Thermolyse von (α -Benzylbenzyl)-trimethylsilyl-ether (12f)*: Die Lösung von 1.35 g (5 mmol) **12f** in 3 ml trockenem Benzol wurde wie unter 12. 10 h bei 195°C thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysats zeigte keine Veränderung gegenüber dem der Ausgangsverbindung. Die Probe wurde erneut bei 235°C (3 Tage) erhitzt. Man engte ein und isolierte 300 mg (100%) *trans*-Stilben.

16. *Benzyl-(9-tert-butyl-9-fluorenyl)-ether (19)*: Zur Lösung von 1.5 g (6.3 mmol) 9-*tert*-Butyl-9-fluorenol²⁶⁾ in 15 ml absol. Ether tropfte man bei 0°C 3.5 ml einer 1.8 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Nach 10 min wurden 40 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid zugegeben und die Lösung noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man kühlte auf 10°C ab, tropfte 1.6 g (9.4 mmol) Benzylbromid zu und rührte anschließend 2 h unter Rückfluß. Die Lösung wurde mit 100 ml Ether verdünnt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 25 ml heißem Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Man engte das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein und isolierte den nach Abkühlen auf 5°C ausgefallenen Niederschlag: 1.5 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 99°C.

IR (KBr): 3500, 3150–2800, 1460, 1090 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DCCl₃): τ = 9.0 (s, 9H), 6.1 (s, 2H), 3.0–3.2 (m, 13H).

C₂₄H₂₄O (328.4) Ber. C 87.83 H 7.37 Gef. C 87.81 H 7.39

17. *Thermolyse von 19*: Eine 0.3 M benzolische Lösung von **19** wurde wie unter 12. 24 h bei 195°C thermolysiert. Im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysats war keine Reaktion nachzuweisen. Die Thermolyse wurde bei 240°C (36 h) wiederholt, wobei auch hier keine Umlagerung oder Zerfallsreaktion eintrat.

Kinetische Messungen

0.2–0.3 M benzolische Lösungen der Substanzen wurden im NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen und bei 160–195°C der Thermolyse unterworfen. Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei jede Integration 6–8 mal durchgeführt bzw. der Mittelwert errechnet wurde. Die k_{rel} -Werte bzw. Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt, die experimentellen k -Werte in Tab. 2. Im Falle von **11f** wurde die Thermolyse bei 230°C durchgeführt und der k_{rel} -Wert durch Extrapolation der Daten für **11c** → **12c** ermittelt.

Tab. 2. Kinetische Daten

11c → 12c :	Temp. (°C)	k (s ⁻¹)	Bei 185.0°C: Umlagerung	k (s ⁻¹)
	150.0	$1.38 \cdot 10^{-5}$	11a → 12a	$0.85 \cdot 10^{-4}$
	162.7	$4.39 \cdot 10^{-5}$	11b → 12b	$2.56 \cdot 10^{-4}$
	176.5	$1.39 \cdot 10^{-4}$	11c → 12c	$2.86 \cdot 10^{-4}$
	186.3	$3.04 \cdot 10^{-4}$	11d → 12d	$0.57 \cdot 10^{-4}$
	196.3	$6.44 \cdot 10^{-4}$	11f → 12f	$< 3 \cdot 10^{-8}$

Photolyse von 11c: Die Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) **11c** in 200 ml trockenem Cyclohexan wurde in einer Pyrexapparatur 6 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Nach Abdestillieren des Cyclohexans wurde der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ließ sich die Ausgangsverbindung **11c** (18%), 9-(Trimethylsilyl)fluoren (41%), Benzylalkohol (29%) und Benzaldehyd (12%) nachweisen. Keine Spur von **12c** war zu erkennen.

²⁶⁾ C. L. Arcus und E. A. Lucken, J. Chem. Soc. 1955, 1634.