

Anchimer beschleunigte Homolysen, III<sup>1)</sup>

## Mechanismus der thermischen Umlagerung von Alkyl-(silyl-methyl)-ethern

Manfred T. Reetz\*, Norbert Greif und Miroslav Kliment

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

Eingegangen am 13. Juni 1977

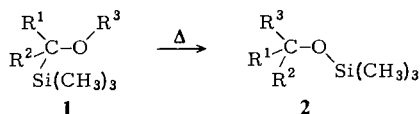
Der Mechanismus der thermischen Umlagerung von Alkyl-(silylmethyl)-ethern **1** → **2** wurde mit Hilfe von Kreuzungs- und Radikalabfangversuchen, Lösungsmiteleinflüssen, Substituenteneffekten und ESR-Studien untersucht. Dabei zeigt sich, daß eine Homolyse unter anchimerer Beteiligung der Silylgruppe wahrscheinlich ist. Die Wanderung des Silylrestes zum Sauerstoff leitet die Reaktion ein, wobei die starke Si–O-Bindung und resonanzstabilisierte Ketyl- und Alkylradikale gebildet werden. Vergleiche mit den wenigen, in der Literatur bislang bekannten Beispielen für anchimere Effekte bei unimolekularen Homolysen werden angestellt.

Anchimerically Accelerated Homolyses, III<sup>1)</sup>

Mechanism of the Thermal Rearrangement of Alkyl (Silylmethyl) Ethers

The mechanism of the thermal rearrangement of alkyl (silylmethyl)ethers **1** → **2** has been investigated with the help of crossover and radical trapping experiments, solvent and substituent effects, and ESR studies. Homolysis with anchimeric participation of the silyl group appears to be operating. Migration of the silyl group toward the oxygen atom initiates the reaction, whereby the strong Si–O bond and resonance stabilized ketyl and alkyl radicals are formed. Comparisons with the few previously known examples of anchimeric effects in unimolecular homolyses are made.

In der vorstehenden Veröffentlichung wurde die Synthese und thermische Umlagerung einiger Alkyl-(silylmethyl)-ether **1** → **2** beschrieben. Dabei stellte sich heraus, daß die Umlagerungsfreudigkeit in hohem Maße von der Natur der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>



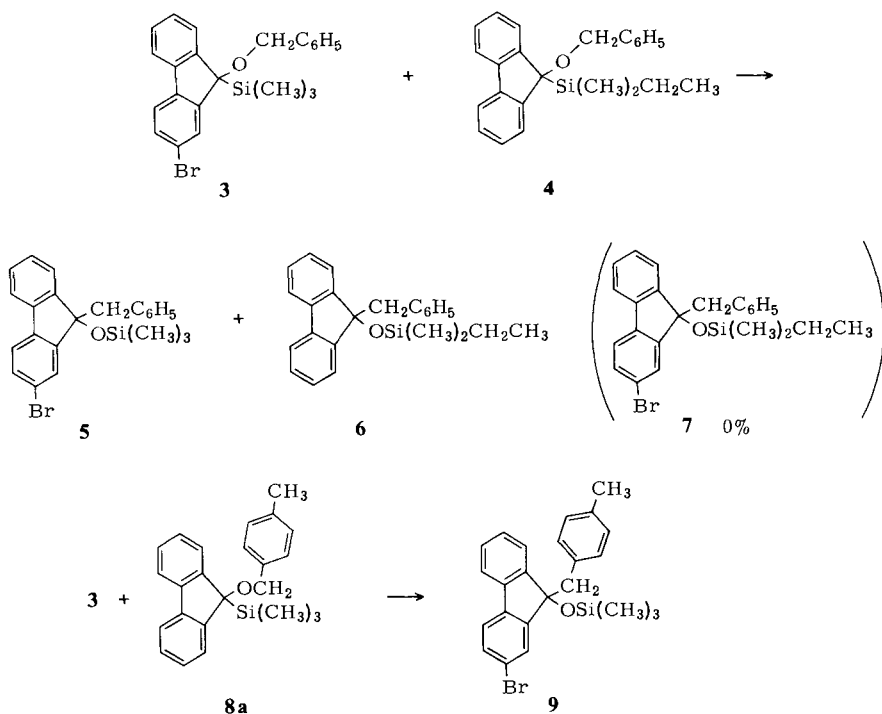
abhängt. Da nur Verbindungen mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = Arylgruppen bzw. R<sup>3</sup> = Arylmethylgruppen umlagern, wurde ein radikalischer Mechanismus unter anchimerer Beteiligung der Silylgruppen und Freisetzung von resonanzstabilisierten Ketylradikalen und Arylmethylradikalen postuliert. An dieser Stelle berichten wir über vertiefende mechanis-

<sup>1)</sup> II. Mittel.: M. T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, Chem. Ber. **111**, 1083 (1978), vorstehend.

tische Studien, die Kreuzungs- und Abfangexperimente, Lösungsmittleinflüsse und Substituenteneffekte wie auch ESR-Versuche einschließen. Dabei zeigt sich, daß unser System möglicherweise das erste Beispiel für eine anchimer beschleunigte unimolekulare Homolyse ist, bei dem die Nachbargruppe zum radikalischen Reaktionszentrum wandert.

### Kreuzungsversuche

Zunächst wurde die Intramolekularität der Silylgruppenwanderung durch einen Kreuzungsversuch mit **3** und **4** geprüft. Die Thermolyse bei 190°C ergab die Umlagerungsprodukte **5** und **6**, jedoch keine Spur des Kreuzungsproduktes **7**, wie das Massenspektrum des Thermolysats erkennen ließ. Demnach wandern die Silylgruppen streng intramolekular.



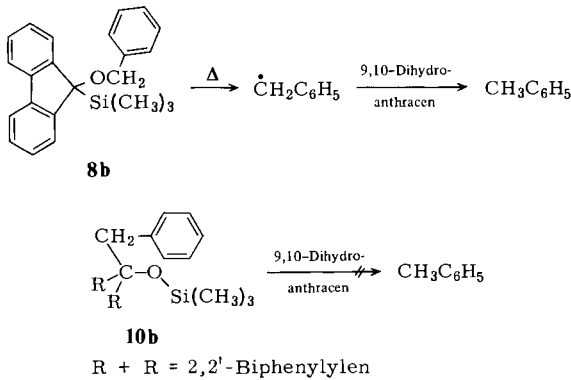
Ein entsprechender Kreuzungsversuch hinsichtlich der Benzylgruppenwanderung wurde mit **3** und **8a** durchgeführt. Neben den intramolekularen Umlagerungsprodukten konnte auch das Kreuzungsprodukt **9** zu ca. 20% bezogen auf **5** nachgewiesen werden<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Die Molpeaks der Umlagerungsprodukte erscheinen im Massenspektrum mit Intensitäten von weniger als 1%, so daß die quantitative Analyse mit einem großen Fehler (ca.  $\pm 30\%$ ) behaftet ist. Die Basis-Peaks (= 100%) erscheinen bei  $[M - \text{Benzyl}]$ , wodurch jede Markierung im Benzylrest „verlorengeht“. Über die Massenspektren dieser und verwandter Verbindungen s. Lit.<sup>3)</sup>

<sup>3)</sup> 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).

## Abfangversuche

Entstehen bei der Umlagerung von  $1\text{ R}^3$ -Radikale, so müßte die Thermolyse in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen<sup>4)</sup> die Produkte einer Wasserstoffabstraktion,  $\text{R}^3\text{-H}$ , liefern. Führt man die Thermolyse von **8b** mit einem Überschuß von 9,10-Dihydroanthracen bei 184°C durch, so ließ sich neben Anthracen tatsächlich Toluol zu 59% nachweisen.



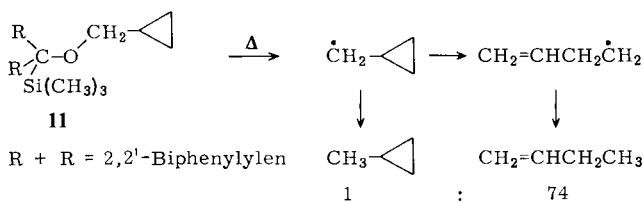
Zum obigen Abfangexperiment wurden zwei Kontrollversuche durchgeführt. Zunächst ließ sich kinetisch zeigen, daß die Anwesenheit des Abfängers keinen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit hat. Damit ist eine direkte Reaktion zwischen **8b** und 9,10-Dihydroanthracen ausgeschlossen. Die Möglichkeit, daß das Umlagerungsprodukt **10b** unter diesen Bedingungen Benzylradikale (reversibel) absplattet, und somit die Toluolbildung zustande kommt, konnte in einem zweiten Kontrollversuch ausgeschlossen werden. Die Thermolyse von **10b** unter gleichen Bedingungen ergab keine Spur von Toluol bzw. führte zu keiner erkennbaren Reaktion. Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß die Thermolyse von **8b** die Freisetzung von Benzylradikalen zur Folge hat.

Der obige indirekte Nachweis für die Entstehung von Benzylradikalen verleitet, Verbindungen thermolytisch einzusetzen, bei denen die potentiell auftretenden  $\text{R}^3$ -Radikale charakteristische Gerüstumlagerungen eingehen. Das erfolgreiche Abfangen der umgelagerten Radikale wäre als weitere Stütze für das allgemeine radikalische Reaktionsschema zu bewerten. Deshalb wurde der Cyclopropylmethyl-ether **11** synthetisiert. Cyclopropylmethyl-Radikale lagern nach Kochi<sup>5)</sup> sehr rasch in 3-Buten-1-yl-Radikale um, so daß sowohl Methylcyclopropan als auch 1-Buten als Abfangprodukte in Frage kommen. Die Thermolyse von **11** verlief erwartungsgemäß langsamer, und zwar unter Bildung von mehreren Verbindungen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte u. a. die Anwesenheit von olefinischen Produkten. Da eine chromatographische Trennung erfolglos blieb, wurde die Thermolyse in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen durchgeführt. Es ließ sich Methylcyclopropan und 1-Buten im Verhältnis 1:74 nachweisen.

<sup>4)</sup> 9,10-Dihydroanthracen ist ein wirksamer Wasserstoffdonator bei Radikalreaktionen: *H. van Swet* und *E. C. Kooyman*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 45 (1968).

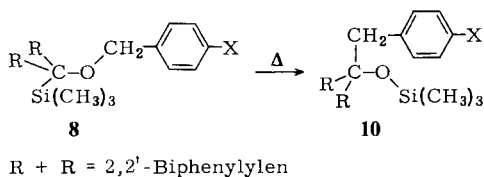
<sup>5)</sup> *J. K. Kochi, P. J. Krusic* und *D. R. Eaton*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1877 (1969).

Der Versuch legt das primäre Auftreten von Cyclopropylmethyl-Radikalen nahe, wobei die Gerüstumlagerung des Radikals zum offenkettigen Isomeren schneller abläuft, als die bimolekulare Radikalabstraktion.



### Substituenteneffekte

Um Information über die elektronischen Einflüsse an der beim Umlagerungsvorgang aufgehenden C—O-Bindung zu erhalten, wurde eine Hammett-Studie mit Hilfe von substituierten Benzylethern **8a–d** durchgeführt.



Tab. 1.  $k_{\text{rel}}$ -Werte der Umlagerung **8** → **10** bei 185°C in Benzol

|          | X                | $k_{\text{rel}} (\pm 0.05)$ |
|----------|------------------|-----------------------------|
| <b>b</b> | H                | 1.0                         |
| <b>a</b> | CH <sub>3</sub>  | 1.5                         |
| <b>c</b> | OCH <sub>3</sub> | 2.2                         |
| <b>d</b> | NO <sub>2</sub>  | 0.2                         |

Die Kinetik der Umlagerung **8** → **10** wurde in Benzol bei 185°C <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die in Tab. 1 aufgeführten  $k_{\text{rel}}$ -Werte deuten auf einen recht kleinen polaren Effekt hin, wobei Elektronendonatoren die Reaktion beschleunigen bzw. Elektronenacceptoren das Gegenteil bewirken. Konstruiert man daraus ein Hammett-Diagramm, so erhält man unter Verwendung von  $\sigma$ -Konstanten eine Gerade, aus der ein  $\rho$ -Wert von  $-0.92$  resultiert (Abb. 1). Dagegen führt die Verwendung von  $\sigma^+$ -Konstanten

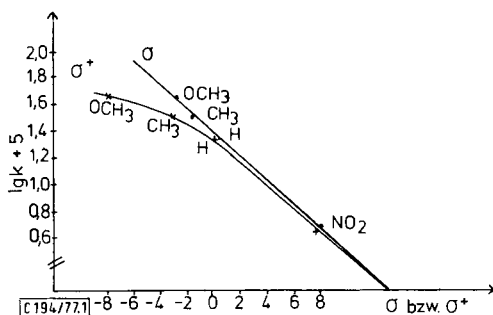
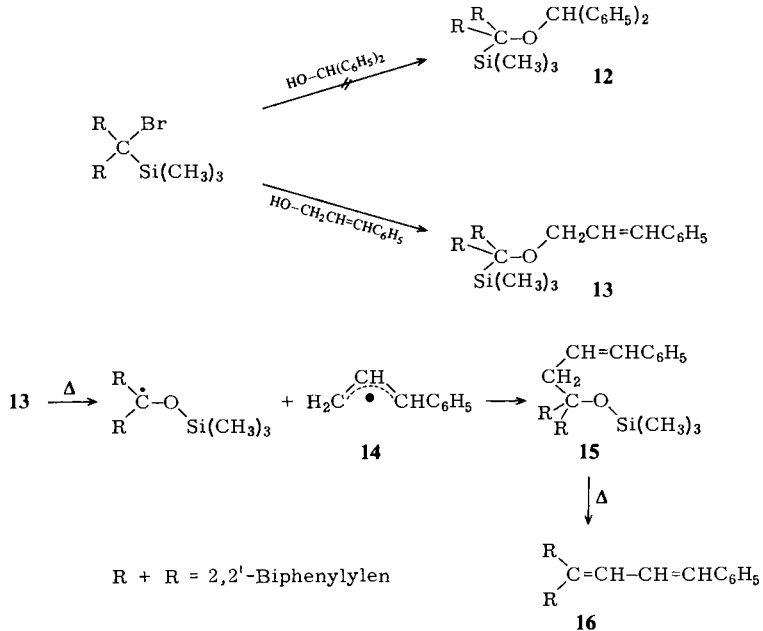


Abb. 1. Hammett-Diagramm der Umlagerung **8** → **10**

zu keiner Geraden (vgl. Abb. 1), wobei insbesondere die Abweichung des Methoxy-Punktes auffällt. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß der mesomere Effekt im Übergangszustand eine untergeordnete Rolle spielt. Daher scheint die C–O-Bindung im Übergangszustand nicht sehr weit gestreckt bzw. gespalten zu sein.

Um letztere Schlußfolgerung zu untermauern, versuchten wir, den bei einer Thermolyse in stark resonanzstabilisierte Benzhydrylradikale potentiell zerfallenden Benzhydryl-ether **12** zu synthetisieren. Die Darstellung ausgehend von 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren und Benzhydrol gelang auch unter verschiedenen Bedingungen nicht. Demgegenüber konnte der Cinnamylether **13** in guten Ausbeuten hergestellt werden.



Obwohl es sich hier um einen Allylether handelt, ist eine konzertierte Umlagerung mit Allylumkehrung aus sterischen Gründen kaum zu erwarten<sup>6)</sup>, so daß sich **13** mechanistisch wie die Benzylether **8** verhalten dürfte. Die Thermolyse ergab tatsächlich ausschließlich das  $\gamma$ -Isomere **15**. Weiteres Erhitzen lieferte **16**. Mechanistisch bedeutsam ist die Beobachtung, daß **13** nur um den Faktor 1.7 schneller umlagert, als das entsprechende Benzylderivat **8b**, obwohl das vermutlich auftretende Radikal **14** durch zwei  $\pi$ -Systeme stabilisiert ist. Im Einklang mit der Hammett-Studie scheint die C–O-Bindung im Übergangszustand wenig gedehnt zu sein.

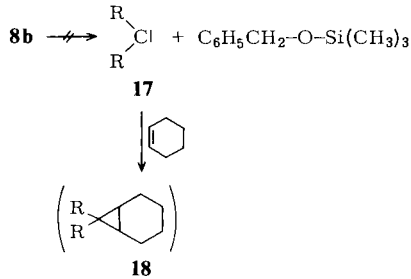
### Weitere Kontrollversuche

Ob die vermutete R<sup>3</sup>-Radikalbildung im Zuge einer Radikal-Kettenreaktion auftritt, wurde durch zusätzliche Kontrollversuche geklärt. Die Zugabe von Dibenzoylperoxid als Radikal-Initiator sowie von *p*-Benzoquinon als Radikal-Inhibitor hat keinen meß-

<sup>6)</sup> M. T. Reetz, Chem. Ber. **110**, 954, 965 (1977).

baren Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von **8b**, so daß ein Kettenmechanismus ausscheidet.

Um eine  $\alpha$ -Eliminierung zum Carben **17** gefolgt von Rekombination auszuschließen, wurde **8b** in Cyclohexen als Lösungsmittel bzw. Carbenabfangreagenz thermolysiert. Dabei verhielt sich Cyclohexen völlig inert, d. h. keine Spur eines Carbenadduktes **18** konnte nachgewiesen werden. Das Gleiche gilt für den analogen Methylether ( $\text{CH}_3$  anstelle von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ).



### Solvenseffekte

Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels<sup>7)</sup> auf die Umlagerungsgeschwindigkeit wurde ermittelt, indem der Benzylether **8b** in verschiedenen Solvenzien umgelagert wurde. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die Lösungsmittelpolarität nur einen geringen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ausübt. Übereinstimmend führt der Ersatz von Benzol durch Acetonitril zu keiner Änderung der Aktivierungsparameter:  $\Delta H^\ddagger = 30.9 \pm 0.8$  kcal/mol bzw.  $\Delta S^\ddagger = -9.0 \pm 1$  Clausius gegenüber  $\Delta H^\ddagger = 31.7 \pm 0.6$  kcal/mol bzw.  $\Delta S^\ddagger = -8.6 \pm 0.8$  Clausius in Benzol<sup>1)</sup>.

Tab. 2. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **8b**  $\rightarrow$  **10b** bei 174°C in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität

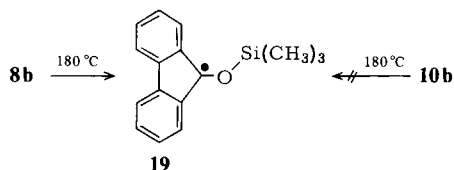
| Lösungsmittel           | $E_T$ <sup>7)</sup> | $k_{\text{rel}} \pm 0.05$ |
|-------------------------|---------------------|---------------------------|
| Benzol                  | 35.0                | 1.0                       |
| <i>o</i> -Dichlorbenzol | 38.1                | 1.4                       |
| Acetonitril             | 46.0                | 2.7                       |
| Propylencarbonat        | 46.6                | 5.3                       |

### ESR-Versuche

Der direkte Beweis für das Auftreten von Ketylradikalen ließ sich ESR-spektroskopisch erbringen. Thermolysierte man **8b** bei 180°C im ESR-Spektrometer, so beobachtete man ein intensives und gut aufgelöstes Signal mit  $a^h = 3.48, 0.83, 3.78$  und  $0.83$  G für die Kopplungen der Protonen in der 1-, 2-, 3- bzw. 4-Position des Fluorenylrestes. Die Werte stimmen mit denen von Neumann<sup>8)</sup> überein, der kürzlich das *O*-Silylketylradikal **19** auf unabhängigen Weg dargestellt hat.

<sup>7)</sup> C. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968); C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **752**, 64 (1971).

<sup>8)</sup> W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279.



Die Möglichkeit, daß **19** durch sekundäre Benzylradikal-Abspaltung aus dem Umlagerungsprodukt **10b** entsteht, wurde durch einen Kontrollversuch ausgeschlossen. Erhitzte man eine unabhängig synthetisierte Probe von **10b** unter gleichen Bedingungen, so war keine Spur eines ESR-Signals zu erkennen<sup>9)</sup>.

Es lag nahe, den radikalischen Charakter der Umlagerungen mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie<sup>11)</sup> (chemisch induzierte Kernpolarisation) nachzuweisen. Die Thermolyse von **8b** im NMR-Spektrometer bei 185°C führte jedoch zu keiner Emission oder verstärkten Absorption. Auch bei 200°C waren nur normale Signale von **8b** und **10b** zu beobachten. Wie aus der Theorie der CIDNP-Spektroskopie hervorgeht, kann das negative Ergebnis jedoch nicht als Beweis gegen den radikalischen Ablauf bewertet werden. CIDNP-Effekte erscheinen dann, wenn die Lebensdauer der Polarisation, die durch die longitudinale Relaxationszeit der Protonen begrenzt ist, einen bestimmten minimalen Wert erreicht<sup>11)</sup>. Die Erfahrung führte zur empirischen Regel, wonach Kernpolarisation im allgemeinen dann leicht beobachtet wird, wenn die Halbwertszeit der Reaktion bei der Meßtemperatur etwa 2 bis 10 min beträgt<sup>11)</sup>. Möglicherweise lagert **8b** so langsam um, daß keine meßbaren CIDNP-Effekte zu registrieren sind.

## Diskussion

Bei der Diskussion eines Mechanismus müssen insbesondere folgende Befunde berücksichtigt werden:

1. Die Trimethylsilylgruppe spielt bei der Umlagerung **1** → **2** die entscheidende Rolle, denn das *tert*-Butylanalogon von **8b** zeigt keine Umlagerungstendenz<sup>1)</sup>.

2.  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  für **8b** → **10b** betragen 31.7 kcal/mol bzw. -8.9 Clausius<sup>1)</sup>.

3. Die Silylgruppenwanderung vollzieht sich streng intramolekular, die Wanderung der Benzylreste zu einem erheblichen Teil intermolekular.

4. **1** → **2** wird nur dann beobachtet, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Arylgruppen sind<sup>1)</sup>.

5. Der Methylether (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) lagert nicht um<sup>1)</sup>.

6. R<sup>3</sup>-Radikale lassen sich bei der Thermolyse von **1** mit 9,10-Dihydroanthracen abfangen unter Bildung von R<sup>3</sup>-H.

7. ESR-Versuche beweisen das intermediäre Auftreten von *O*-Silylketylradikalen.

8. Die Hammett-Studie spricht für einen kleinen polaren Effekt im Übergangszustand ( $\rho = -0.92$ ), jedoch nicht für einen starken mesomeren Effekt.

9. Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist klein.

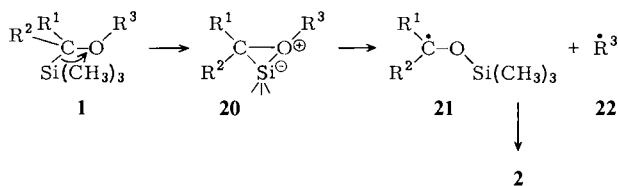
Diese Beobachtungen sind mit der ursprünglich vermuteten Nachbargruppenbeteiligung der Silylgruppe zu vereinbaren. Der Silylrest wandert im geschwindigkeitsbestimmenden

<sup>9)</sup> Bei Temperaturen von >210°C erscheint ein schwaches Signal, das **19** entspricht. Dies ist jedoch nicht unerwartet, da bei solch hohen Temperaturen Homolysen unter Bildung von resonanzstabilisierten C-Radikalen gewöhnlich eintreten<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> S. J. Rhoads in *Molecular Rearrangements* (P. De Mayo), S. 686, Interscience, New York 1963.

<sup>11)</sup> A. R. Lepley in *Chemically Induced Magnetic Polarization* (A. R. Lepley und G. L. Closs), S. 323, Wiley-Interscience, New York 1973.

Schritt zum Sauerstoff unter Bildung einer kurzlebigen reaktiven Zwischenstufe **20** mit Dreiring-Struktur, wodurch die  $R^3-O$ -Bindung geschwächt wird<sup>12)</sup>. Die sich daran anschließende rasche homolytische Fragmentierung führt zur vollständigen Bildung der starken Si-O-Bindung sowie zur Freisetzung resonanzstabilisierter Radikale **21** und **22**, die zum Umlagerungsprodukt kombinieren.



Die Bildung des pentakoordinierten Teilchens **20** könnte auf  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Wechselwirkungen<sup>6,1)</sup> beruhen und ist bei dem *tert*-Butylanalogon<sup>1)</sup> nicht möglich. Sie ist mit der Intramolekularität der Silylgruppenwanderung und der negativen Aktivierungsentropie zu vereinbaren, ebenfalls mit dem kleinen  $\rho$ -Wert bzw. mit der geringen Solvensabhängigkeit. Die Abwesenheit ausgeprägter mesomerer Effekte im  $R^3$ -Rest ist ebenfalls mit **20** zu vereinbaren. Für den postulierten weiteren Verlauf der Umlagerung sprechen insbesondere die Abfangversuche von  $R^3$ -Radikalen. Die ESR-Experimente beweisen qualitativ die Freisetzung von Ketylradikalen, geben jedoch naturgemäß keinen Anhaltspunkt für das Ausmaß dieser Radikalbildung.

Wie lassen sich die obigen Punkte 4. und 5. verstehen? Möglicherweise treten bei der Thermolyse aller Alkyl-(silylmethyl)-ether pentakoordinierte Teilchen des Typs **20** auf. Der danach folgende radikalische Zerfall ist jedoch nur dann rasch, wenn beide freigesetzten Radikale resonanzstabilisiert sind. Ist beispielsweise  $R^3 = CH_3$ , so kommt es lediglich zu einer Rückreaktion  $20 \rightarrow 1$ , denn der Weg zum energiereichen Methylradikal führt über eine zusätzliche Energiebarriere. Ähnlich könnte es bei dem mono-phenyl-substituierten Derivat sein ( $1: R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_2C_6H_5$ ), das bei erhöhten Temperaturen alternative Reaktionswege einschlägt<sup>1)</sup>.

Obwohl die bisherigen Argumente plausibel erscheinen, lassen sich gegenwärtig einige Fragen durch den postulierten Mechanismus noch nicht beantworten. Verläuft die Umlagerung  $1 \rightarrow 2$  ausschließlich über Radikale, oder ist auch eine kleine konzertierte Komponente beteiligt? Sind die Radikale **21** und **22** kinetisch frei oder handelt es sich um Radikalpaare mit geringer Wechselwirkung? Spielen Käfigeffekte eine Rolle? In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Umlagerungen überraschend saubere Reaktionen darstellen. So konnten z. B. bei der Thermolyse von **8b** keine nennenswerten Mengen eines Radikal-Dimerisierungsproduktes (z. B. Bibenzyl) nachgewiesen werden. Danach muß die Rekombination zum Umlagerungsprodukt rascher ablaufen, als eine potentiell konkurrierende Dimerisierung der einzelnen Komponenten.

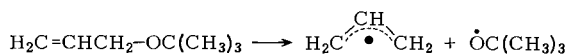
<sup>12)</sup> Ein direkter radikalischer Zerfall ohne **20** läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen. Bei der sigmatropen Umlagerung von  $\alpha$ -Silylketonen in Silylenolether postuliert Kwart geschwindigkeitsbestimmende Koordinierung zwischen Sauerstoff und Silicium unter Bildung eines kurzlebigen Teilchens mit Vierringstruktur<sup>13)</sup>. Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist bei diesem System merklich.

<sup>13)</sup> H. Kwart und W. E. Barnette, J. Am. Chem. Soc. **99**, 614 (1977).



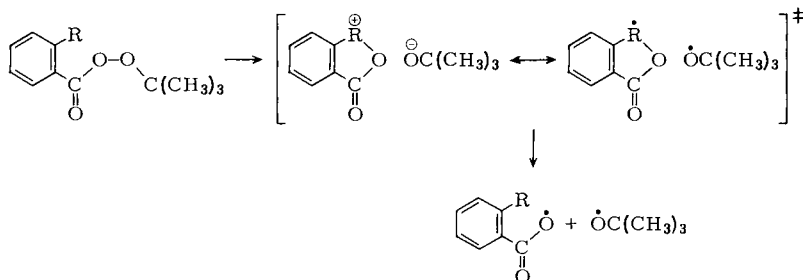
Eine Reihe von Alternativmechanismen sind denkbar, werden jedoch nicht allen Punkten 1.–9. zwanglos gerecht. Sie treffen auch bei der verwandten Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern zu und wurden an anderer Stelle im Detail diskutiert<sup>6)</sup>. Die dort erwähnten Gegenargumente lassen sich auch bei den vorliegenden Thermolysen anwenden. Hier sei lediglich hinzugefügt, daß der Carben-Ylid-Mechanismus auch deshalb unwahrscheinlich ist, weil der Methylether (1:  $R^1 + R^2 = 2,2'$ -Biphenylylen,  $R^3 = CH_3$ ) weder zur Umlagerung noch zu Carbenabfangprodukten führt.

Der in dieser Arbeit vermutete Mechanismus ist beispiellos, denn es handelt sich um eine anchimer beschleunigte unimolekulare Homolyse, bei der die assistierende Nachbargruppe zum radikalischen Reaktionszentrum wandert. Der postulierte Nachbargruppeneffekt ist ausgeprägt, denn die unimolekulare Homolyse von C–O-Bindungen unter Bildung von resonanzstabilisierten Kohlenstoff- bzw. Alkoxyradikalen erfordert normalerweise Aktivierungsenergien von ca. 50 kcal/mol<sup>14)</sup>, z. B.:



Es sei erwähnt, daß Verbindungen des Typs 1, nicht jedoch das *tert*-Butylanalogon<sup>1)</sup>, im Massenspektrometer ähnliche anchimere Effekte zeigen<sup>3)</sup>, woraus sich eine gewisse Korrespondenz zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Verhalten ableiten läßt.

Wie schon erläutert<sup>1)</sup>, konnten anchimere Effekte bei unimolekularen Homolysen bislang lediglich bei der Thermolyse bestimmter Peroxide nachgewiesen werden. So hat Martin<sup>15)</sup> in einer eindrucksvollen Serie von Veröffentlichungen zeigen können, daß die homolytische Zerfallsgeschwindigkeit der unten abgebildeten Perester in hohem Maße von der Natur des Restes abhängt:  $k_{rel}$ : R = H (1.0), R = I (80.5), R =  $SC_6H_5$  ( $6.5 \times 10^4$ ). Martin postuliert geschwindigkeitsbestimmende Koordinierung zwischen R und dem Sauerstoff, die die Lockerung der O–O-Bindung zur Folge hat und den homolytischen Zerfall einleitet<sup>16)</sup>:



Dieser Mechanismus ist insofern mit dem unsrigen verwandt, als auch hier Koordinationseffekte beteiligt sind. Im Falle von 1 → 2 handelt es sich jedoch um die homolytische Spaltung der weitaus stärkeren C–O-Bindung, ferner um die vollständige Wanderung

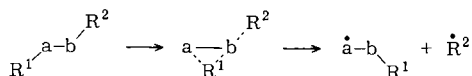
<sup>14)</sup> H. Kwart, S. F. Sarnar und J. Slutsky, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5234 (1973).

<sup>15)</sup> W. G. Bentrude und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1561 (1962); P. Livant und J. C. Martin, ebenda **98**, 7851 (1976); dort weitere Literatur.

<sup>16)</sup> Es ist nicht klar, ob der Komplex als reaktive Zwischenstufe oder Übergangszustand (Singulett) der Radikalbildung auftritt<sup>15)</sup>.

der assistierenden Gruppe zum radikalischen Reaktionszentrum. Schließlich konnten wir keine nennenswerten Solvenseffekte nachweisen, während die von *Martin* beschriebenen Homolysen in hohem Maße von der Polarität des Lösungsmittel abhängen.

Das Auftreten von Nachbargruppeneffekten in unserem System läßt folgende Arbeitshypothese nützlich erscheinen. Anchimere Beteiligung des unten skizzierten Typs ist dann denkbar, wenn  $R^1$  über tiefliegende leere Orbitale verfügt bzw. die neue Bindung  $b-R^1$  stark ist und wenn die beiden entstehenden Radikale stabilisiert sind:



Wir danken Herrn Professor Dr. R. W. Hoffmann für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit, ebenfalls der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Unser Dank gilt ferner den Herren Professoren Dr. K. U. Ingold (Ottawa), Dr. T. König (Eugene) und Dr. C. Rüchardt (Freiburg) für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. F. Bär (Marburg) für die Aufnahme der ESR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen und Geräte s. vorstehend<sup>1)</sup>. – ESR-Messungen: Gerät Varian-EE 12.

1. *Benzyl-(2-brom-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (3): Die Suspension aus 310 mg (0.78 mmol) 2,9-Dibrom-9-(trimethylsilyl)-fluoren<sup>6)</sup>, 150 mg (0.48 mmol) Silbersulfat und 1.5 ml Benzylalkohol wurde 40 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 10 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab und wusch mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen wurde der Rückstand auf Kieselgel/Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert: 300 mg (90%) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1600, 1450, 1255  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.2$  (s, 9H), 6.0 (s, 2H), 2.8–2.1 (m, 12H),

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$  (423.4) Ber. C 65.24 H 5.47 Gef. C 65.10 H 5.48

2. *Benzyl-(9-ethyl-dimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (4): 2.7 g (8.1 mmol) 9-Brom-9-(ethyl-dimethylsilyl)-fluoren<sup>6)</sup>, 1.5 g (4.8 mmol) Silbersulfat und 6 ml Benzylalkohol wurden wie unter 1. umgesetzt. Kristallisation aus Methanol ergab 2.5 g (86%) Kristalle vom Schmp. 58°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1450, 1250, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.3$  (s, 6H), 9.8–9.2 (m, 5H), 6.2 (s, 2H), 3.2–2.4 (m, 13H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (358.5) Ber. C 80.39 H 7.31 Gef. C 79.95 H 7.28

3. *(Cyclopropylmethyl)-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (11): Die Suspension aus 3.05 g (10 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren<sup>6)</sup> und 1.7 g (10 mmol) Silberacetat in 8 ml Cyclopropylmethylalkohol wurde 60 min bei 90–95°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte, wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen wurde aus Methanol umkristallisiert: 2.1 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 50°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1760, 1740, 1445, 1245, 1195, 1050  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.2$  (s, 9H), 10.1–9.0 (m, 5H), 7.2 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.0–2.2 (m, 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{OSi}$  (308.5) Ber. C 77.86 H 7.84 Gef. C 78.08 H 8.01

4. *p-Methylbenzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether* (8a): 1.5 g (4.7 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren, 800 mg (4.8 mmol) Silberacetat und 3 g *p*-Methylbenzylalkohol wurden wie unter 3. umgesetzt: 1.2 g (71%) Kristalle vom Schmp. 67–68°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1940, 1510, 1440, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.0$  (s, 9H), 7.6 (s, 3H), 6.0 (s, 2H), 3.0–2.1 (m, 12H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (358.5) Ber. C 80.40 H 7.31 Gef. C 80.10 H 7.30

5. *p*-Methoxybenzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (**8c**): 2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren, 1.3 g (7.9 mmol) Silberacetat und 3 ml *p*-Methoxybenzylalkohol wurden wie unter 3. umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether (40–60°C) über 80 g Kieselgel chromatographiert, wobei 500 mg noch teilweise verunreinigtes **8c** isoliert wurden. Nach der Umkristallisation aus Methanol erhielt man 300 mg (13%) farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1620, 1520, 1455, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.1$  (s, 9H), 6.2 (s, 3H), 6.0 (s, 2H), 3.4–2.1 (m, 12H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (374.5) Ber. C 76.96 H 7.00 Gef. C 76.94 H 7.02

6. *p*-Nitrobenzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (**8d**): Die Mischung aus 2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren, 1.6 g (9.6 mmol) Silberacetat und 2.0 g (13 mmol) *p*-Nitrobenzylalkohol wurde langsam auf 110°C erhitzt, wobei die festen Stoffe teilweise schmolzen. Der Brei wurde noch 40 min bei 110°C gerührt, mit 60 ml Ether verdünnt und filtriert. Nach dem Einengen wurde mit Petrolether (40–60°C) über 80 g Kieselgel chromatographiert: 800 mg (33%) Kristalle vom Schmp. 118–119°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1600, 1520, 1340, 1245  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 10.1$  (s, 9H), 5.9 (s, 2H), 3.0–1.8 (m, 12H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$  (389.5) Ber. C 70.92 H 5.95 N 3.60 Gef. C 70.86 H 5.90 N 3.25

7. Cinnamyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (**13**): 2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren, 1.5 g (9 mmol) Silberacetat und 3.0 g (22 mmol) Zimtalkohol wurden 40 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 40 ml Ether, filtrierte, wusch mehrmals mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Einengen chromatographierte man mit Petrolether (40–60°C) über 80 g Kieselgel und gewann ein Öl, das aus Ethanol kristallisiert wurde: 1.3 g (56%) vom Schmp. 116°C.

IR (KBr): 3100–2800, 1500, 1240, 1193, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.1$  (s, 9H), 6.4 (d,  $J = 5$  Hz, 2H), 4.0–3.4 (m, 2H), 3.0–2.2 (m, 13H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (370.6) Ber. C 81.03 H 7.07 Gef. C 80.70 H 7.06

8. (9-Benzyl-2-brom-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (**5**): 423 mg (1.0 mmol) **3** in 1 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 5 h bei 185°C thermolysiert. Die Lösung wurde mit 4 ml Benzol verdünnt, mit Aktivkohle behandelt und eingengt: 399 mg (94%) eines gelben Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1955, 1450, 1240, 1065  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.3$  (s, 9H), 7.1 (s, 2H), 3.0–2.1 (m, 12H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$  (423.4) Ber. C 65.24 H 5.47 Gef. C 64.81 H 5.64

9. (9-Benzyl-9-fluorenyl)-(ethyl-dimethylsilyl)-ether (**6**): Die Lösung aus 500 mg (1.4 mmol) **4** in 2 ml Benzol wurde wie unter 8. thermolysiert. Man engte ein und gewann 500 mg (100%) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1460, 1260, 1120, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.5$  (s, 6H), 10.3–9.2 (m, 5H), 7.0 (s, 2H), 3.2–2.4 (m, 13H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (358.5) Ber. C 80.39 H 7.31 Gef. C 79.99 H 7.31

10. [9-(*p*-Methylbenzyl)-9-fluorenyl]-trimethylsilyl-ether (**10a**): 1.0 g (2.8 mmol) **8a** in 3 ml Benzol wurden wie unter 8. thermolysiert bzw. aufgearbeitet: 950 mg (95%) eines Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1925, 1620, 1520, 1460, 1310, 1260, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.5$  (s, 9H), 8.3 (s, 3H), 7.1 (s, 2H), 3.0–2.1 (m, 12H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (358.5) Ber. C 80.40 H 7.31 Gef. C 80.36 H 7.25

11. [*p*-Methoxybenzyl]-9-fluorenyl]-trimethylsilyl-ether (**10c**): 500 mg (1.3 mmol) **8c** in 2 ml Benzol wurden wie unter 8. thermolysiert bzw. aufgearbeitet: 470 mg (94%) eines Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1730, 1620, 1520, 1460, 1260, 1110, 1090, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.5$  (s, 9H), 7.0 (s, 2H), 6.3 (s, 3H), 3.5–2.4 (m, 12H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (374.5) Ber. C 76.96 H 7.00 Gef. C 76.94 H 7.02

12. [*p*-Nitrobenzyl]-9-fluorenyl]-trimethylsilyl-ether (**10d**): 500 mg (1.3 mmol) **8d** in 2 ml Benzol wurden wie unter 8. thermolysiert bzw. aufgearbeitet: 480 mg (96%) eines Öls.

IR (Film): 3100–2800, 1945, 1605, 1515, 1460, 1350, 1260, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.4$  (s, 9H), 6.8 (s, 2H), 3.1–1.8 (m, 12H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$  (389.5) Ber. C 70.92 H 5.95 Gef. C 70.82 H 5.88

13. (9-Cinnamyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (**15**): Die Lösung von 400 mg (1.35 mmol) **13** in 2 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 160 min bei 180°C thermolysiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Anwesenheit von **15** (97%) und 9-Cinnamylidenfluoren **16** (3%). Man nahm in wenig Benzol auf, behandelte mit Aktivkohle und engte i. Vak. ein: 360 mg (90%) zähes Öl.

IR (Film): 3100–2800, 1610, 1460, 1260, 1090, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.4$  (s, 9H), 7.3–7.1 (m, 2H), 4.1–3.9 (m, 2H), 3.1–2.2 (m, 13H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (370.6) Ber. C 81.03 H 7.07 Gef. C 80.80 H 6.95

### Kreuzungsversuche

1. *Silylgruppenwanderung*: Eine 1:1 molare Mischung aus **3** und **4** in trockenem Benzol wurde unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 2 h bei 190°C thermolysiert. Nach dem Einengen wurde der ölige Rückstand massenspektroskopisch untersucht. Für **5** und **6** fand man [M – Benzyl]-Peaks bei 318 bzw. 243. Bei (318 + 14) = 332, entsprechend **7**, war kein Peak zu sehen, so daß auf 100% Intramolekularität der Silylgruppen-Wanderung geschlossen werden kann.

2. *Benzylgruppen-Wanderung*: Eine 1:1 molare Mischung aus **3** und **8a** wurde wie unter 1. thermolysiert. Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigte Molpeaks (<1%) bei 358 (**10a**) und 423 (**5**), ferner bei (423 + 14) = 437 (Kreuzungsprodukt **9**) zu 20%<sup>2)</sup>.

### Abfangversuche

1. *Thermolyse von Benzyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (8b) in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen*: Die Mischung aus 138 mg (0.4 mmol) **8b** und 360 mg (2 mmol) 9,10-Dihydroanthracen wurde unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 5 h bei 180°C thermolysiert. Man kühlte auf 0°C ab und fügte dem Reaktionsgemisch 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zu. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben den Signalen von 9,10-Dihydroanthracen, Anthracen und nicht identifizierten Silylverbindungen die des Toluols (59% Ausb.). Die Anwesenheit von Toluol wurde gaschromatographisch bestätigt.

2. *Thermolyse von (Cyclopropylmethyl)-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether (11)*: Die Lösung von 308 mg (1 mmol) **11** in 1 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol wurde 6 h bei 185°C thermolysiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Anwesenheit von Olefin- und wenig Cyclopropyl-Protonen. Versuche zur chromatographischen Trennung schlugen fehl.

3. *Thermolyse von 11 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen*: Die Mischung von 308 mg (1 mmol) **11** und 900 mg (5 mmol) 9,10-Dihydroanthracen wurde wie unter 2. 5 h bei 190°C thermolysiert. Man kühlte mit flüssigem Stickstoff ab, öffnete das Glasrohr und fing die entstandenen Gase in einer Kühlfalle auf. Die gaschromatographische Analyse (Säule 15% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb P, 60/80 mesh,  $\frac{1}{8}$ " , 1.8 m, 60 ml N<sub>2</sub>/min, 25°C) zeigte die Anwesenheit von 1-Buten und Methylcyclopropan im Verhältnis 74:1.

*Überführung von (9-Cinnamyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether (15) in 9-Cinnamylidenfluoren (16)*: Die Lösung von 300 mg (0.8 mmol) **15** in 1 ml Benzol wurde 4 h bei 190°C thermolysiert. Nach dem Einengen kristallisierte das gelbe Öl beim Stehenlassen: 190 mg (85%) gelbe Kristalle vom Schmp. 155°C. Lit.<sup>17)</sup> 154.5°C. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 3.6-2.0$  (m).

### Kinetische Untersuchungen

Bei allen kinetischen Messungen wurden 0.7–0.3 M Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen in NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen. Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei jede Integration 6- bis 8mal durchgeführt bzw. der Mittelwert errechnet wurde.

### Kontrollversuche

*Zum möglichen Radikal-Ketten-Mechanismus*: 0.3 M Lösungen von **8b** in Benzol wurden mit 10 Mol-% Dibenzoylperoxid bzw. *p*-Benzochinon versetzt und bei 184°C kinetisch untersucht. Dabei stellte man keine Änderung der Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber einer reinen Probe fest.

*Zum möglichen Carben-Mechanismus*: Eine 0.3 M Lösung von **8b** in trockenem Cyclohexen wurde 7 h bei 185°C thermolysiert. Man engte ein und untersuchte den Rückstand <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. Dabei war nur das Umlagerungsprodukt **10b** nachzuweisen. Der gleiche Versuch mit Methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether<sup>1)</sup> ergab ebenfalls keine Carben-Addukte; nur die Ausgangsverbindung ließ sich nachweisen.

### ESR-Versuche

Eine Probe von **8b** wurde unter Stickstoff in ein ESR-Röhrchen eingeschmolzen und bei 180°C im ESR-Spektrometer untersucht. Man beobachtete das Spektrum von **19**. Ähnliche Versuche mit **10b** im Bereich 180–195°C ergaben kein ESR-Signal. Bei 210–215°C konnte ein schwaches Signal entsprechend **19** registriert werden.

### CIDNP-Versuche

Eine 0.3 M Lösung von **8b** in Nitrobenzol wurde bei 185°C im NMR-Spektrometer thermolysiert. Man beobachtete lediglich die normalen Signale von **8b** und **10b**, d. h. keine Emmission oder verstärkte Absorption. Das gleiche fand man bei 200°C.

<sup>17)</sup> J. Thiele und F. Henle, Liebigs Ann. Chem. **347**, 290 (1906).