

Anchimer beschleunigte Homolysen, V¹⁾.

Thermische und Fluoridionen-katalysierte Umlagerungen von Benzyl-[9-(trimethylgermyl)-9-fluorenyl]-ether

Manfred T. Reetz^{*)*}, Azzedine Maaroufi und Norbert Greif

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^{*)},
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1,
und Fachbereich Chemie der Universität Marburg

Eingegangen am 5. September 1979

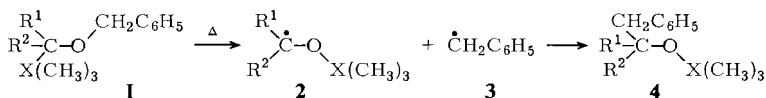
Anchimerically Enhanced Homolyses, V¹⁾

Fluoride Ion Catalysed Rearrangements of Benzyl 9-(Trimethylgermyl)-9-fluorenyl Ether

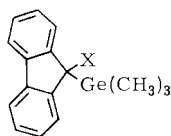
The thermal rearrangement (homolysis) of the germanium compound **1d** into **4d** is considerably slower than that of the analogous Si compound **1c**. Thus, a correlation is suggested between the velocity of the rearrangement and the strength of the new bond to oxygen. The rearrangement **1d** → **4d** is also induced by fluoride ions at room temperature.

Anchimer unterstützte unimolekulare Homolysen kommen selten vor²⁾. Als erstes System, bei dem die Nachbargruppe zum radikalischen Reaktionszentrum wandert, gilt die Thermolyse von bestimmten Benzyl-(silylmethyl)-ethern **1** und verwandten Verbindungen^{1, 2)}. Entscheidend für den glatten homolytischen Zerfall ist wahrscheinlich die Bildung der sehr starken neuen Si–O-Bindung sowie die Resonanzstabilisierung der beiden freigesetzten Radikale **2** und **3**.

Zur Prüfung dieser Arbeitshypothese synthetisierten wir das Germanium-Analogon über die Sequenz **5** → **6** → **1d**. Das formale Umlagerungsprodukt **4d** wurde auf unabhängigem Weg aus **7** mit *n*-BuLi und (CH₃)₃GeCl hergestellt.

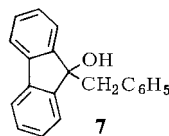


	X	R ¹	R ²
a	Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	Si	C ₆ H ₅	1-Naphthyl
c	Si	2, 2'-Biphenylylen	
d	Ge	2, 2'-Biphenylylen	
e	C	2, 2'-Biphenylylen	



5: X = H

6: X = Br

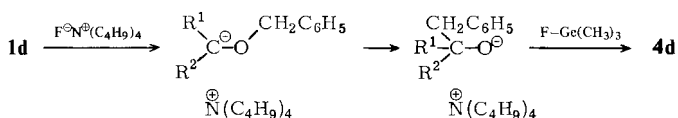


7

Während **1a**–**c** schon bei 160–190°C nach mehreren Stunden in **4a**–**c** übergehen (Ausb. > 90%)⁴⁾, ist **1d** unter diesen Bedingungen praktisch stabil. Erst bei 215–225°C und einer Thermo-

lysedauer von 48 h entsteht **4d** zu 66%. Die deutlich herabgesetzte Homolysegeschwindigkeit beim Übergang von Silicium zu Germanium wurde durch kinetische Messungen⁵⁾ bei 200°C quantitativ erfaßt: $k_{\text{rel}} = k_{1c}/k_{1d} \approx 4 \cdot 10^{-5}$. Die Ergebnisse bestätigen die eingangs erwähnte Vermutung hinsichtlich der Beziehung zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und Stärke der neuen Bindung zum Sauerstoff. Die Ge–O-Bindung (85 kcal/mol) ist erheblich schwächer als die Si–O-Bindung (110–120 kcal/mol)⁶⁾. Daß ein Metall als Nachbargruppe erforderlich ist, wird durch die Beobachtung deutlich, daß das *tert*-Butylderivat **1e** bei 220°C mehrere Tage völlig stabil bleibt^{7, 8)}. Die Thermolyse von **1d** in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen als Radikalfänger führt zu 55% Toluol, ein Hinweis für das intermediäre Auftreten von Benzyl-Radikalen **3**.

Interessanterweise läßt sich die obige Umlagerung auch durch Fluorid-Ionen bei Raumtemperatur auslösen. Setzt man eine benzolische Lösung von **1d** mit 10 Mol-% Tetrabutylammoniumfluorid⁹⁾ um, so lassen sich nach 2 h etwa 35% des Umlagerungsprodukts **4d** chromatographisch isolieren. Die analoge Reaktion mit der Siliciumverbindung **1c** verläuft unter ähnlichen Bedingungen¹⁰⁾.

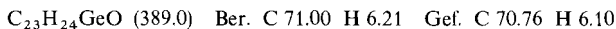


Während die Wirkung von Fluorid-Ionen bei Siliciumverbindungen in der letzten Zeit mehrfach beschrieben ist, ist die obige Reaktion unseres Wissens das erste Beispiel in der Germaniumchemie.

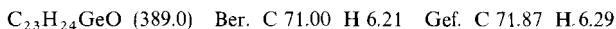
Experimenteller Teil

9-Brom-9-(trimethylgermyl)fluoren (6): Eine Lösung aus 11.3 g (40 mmol) 9-(Trimethylgermyl)fluoren (**5**)¹¹⁾ in 90 ml Tetrachlormethan wird mit 7.1 g (40 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 30 mg Dibenzylperoxid versetzt und 60 min unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom Succinimid ab, engt im Rotationsverdampfer ein und wäscht den Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan: 12.3 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°C. – IR (KBr): 3100–2800, 1480, 1450, 1240, 1030, 830, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 9.9 (s, 9H), 2.6–2.0 (m, 8H). C₁₆H₁₇BrGe (361.8) Ber. C 53.11 H 4.73 Gef. C 53.56 H 4.84

Benzyl-[9-(trimethylgermyl)-9-fluorenyl]-ether (1d): Die Mischung aus 3.6 g (10 mmol) **6** und 1.7 g (10 mmol) Silberacetat in 5 ml Benzylalkohol wird 30 min bei 85°C gerührt. Man verdünnt mit 50 ml Ether, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Nach Einengen wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert: 3.1 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 99–100°C. – IR (KBr): 3100–2800, 1600, 1500, 1450, 1200, 1060, 820 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 10.0 (s, 9H), 5.8 (s, 2H), 2.6–1.8 (m, 13H).



(9-Benzyl-9-fluorenyl)-(trimethylgermyl)-ether (4d): Zur Lösung von 1.36 g (5 mmol) 9-Benzyl-9-fluorenol (**7**) in 50 ml trockenem THF tropft man bei –60°C 4 ml einer 1.25 M Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach 30 min versetzt man mit 1.0 ml Trimethylgermylchlorid und rührt 1 h unter Rückfluß. Nach Einengen nimmt man den Rückstand in CCl₄ auf, filtriert, engt ein und destilliert im Kugelrohr (120°C/0.01 Torr): 1.6 g (82%) eines farblosen Öls. – IR (Film): 3100–2900, 1950, 1600, 1500, 1450, 1240, 1070 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 10.2 (s, 9H), 6.8 (s, 2H), 3.0–2.2 (m, 13H).



Thermolyse von 1d: Die Lösung aus 1.95 g (5 mmol) **1d** in 5 ml trockenem Benzol wird in einem geschlossenen Glasrohr 48 h bei 215–225°C erhitzt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts lassen sich 66% **4d** nachweisen. Durch zweifache Kugelrohrdestillation (120°C/0.01 Torr) gewinnt man 820 mg (43%) **4d**.

Thermolyse von 1d in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen: In einem geschlossenen Glasrohr erhitzt man eine Mischung aus 97 mg (0.25 mmol) **1d** und 90 mg (0.5 mmol) 9,10-Dihydroanthracen in 0.6 ml Benzol 30 h bei 230°C. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die Anwesenheit von etwa 55% Toluol, bezogen auf eingesetztes **1d**.

Kinetik der Umlagerung 1c → 4c und 1d → 4d: 0.2 M benzolische Lösungen von **1c** und **1d** werden im NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen und bei 200°C der Thermolyse unterworfen. Der zeitliche Ablauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt⁴⁾. $k_{1c} = 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{1d} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, woraus sich ein k_{rel} -Wert von $4 \cdot 10^{-5}$ ergibt.

Fluoridionen-katalysierte Umlagerung von 1d: Zur Lösung von 970 mg (25 mmol) **1d** in 5 ml trockenem Benzol fügt man 100 mg (0.37 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid⁹⁾ und läßt 2 h bei 22°C rühren. Die Mischung wird über 90 g Kieselgel mit Petrolether (40–60°C) chromatographiert: 340 mg (35%) **4d**.

Literatur

- ¹⁾ IV. Mitteilung bzw. Übersicht: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **91**, 185 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 173 (1979).
- ²⁾ B. Capon und S. P. McManus, *Neighboring Group Participation*, Bd. 1, Plenum Press, New York 1976.
- ³⁾ M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 797.
- ⁴⁾ M. T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, *Chem. Ber.* **111**, 1083 (1978); M. T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, *ebenda* **111**, 1095 (1978).
- ⁵⁾ Die Aktivierungsparameter konnten nicht exakt ermittelt werden.
- ⁶⁾ E. A. Ebsworth in *The Bond to Carbon*, Bd. II, S. 46, Dekker, New York 1968.
- ⁷⁾ M. Kliment, Dissertation, Univ. Marburg 1976.
- ⁸⁾ Der Zerfall von **1a–d** im Massenspektrometer, nicht aber der von **1e**, ist von einem Nachbargruppeneffekt begleitet, woraus sich eine Korrespondenz zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Verhalten ableiten läßt: H. Schwarz und M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **88**, 726 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 705 (1976).
- ⁹⁾ E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu und J. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2346 (1976).
- ¹⁰⁾ M. T. Reetz und N. Greif, *Chem. Ber.* **110**, 2958 (1977).
- ¹¹⁾ R. W. Bott, C. Eaborn und T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2342.

[307/79]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.