

Journal of Organometallic Chemistry, 161 (1978) 153–164
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ZU DYOTROPEN UMLAGERUNGEN

III *. ETHER-SPALTUNGEN, SILYLEN- UND CARBEN-ELIMINIERUNG DURCH ANCHIMERE EFFEKTE VON SILYLGRUPPEN BEI ZERFÄLLEN IONISierter ALKYL-(SILYLMETHYL)-ETHER

HELMUT SCHWARZ*, CHRYSOSTOMOS WESEMIOTIS

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin (Deutschland)

und MANFRED T. REETZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Mai 1978)

Summary

Detailed mass spectroscopic investigation of a variety of structurally related alkyl silylmethyl ethers reveals some novel types of unimolecular decomposition of gaseous radical cations. Among these are ether cleavages induced by anchimeric assistance of silyl functions, elimination of divalent silicium species and some other unusual reaction pathways (e.g. carbene formation). An extensive comparison of thermally and electron impact induced processes is given and the influences of different structural parameters are discussed in detail. With the help of some recent techniques, as for instance collisional activation mass spectrometry, extensive defocusing experiments, low ionisation energy measurements (12 eV) and the investigation of deuterium labelled precursors ion structure and reaction mechanisms are established.

Zusammenfassung

Die eingehende massenspektrometrische Analyse einer Vielzahl strukturell verwandter Alkyl-(silylmethyl)-ether enthüllt mehrere neue Typen unimolekularer Zerfälle von Radikalkationen in der Gasphase: Hierzu gehören die durch anchimere Beteiligung von Silylgruppen induzierten Ether-Spaltungen, die Eliminierung divalenter Siliciumspezies und weitere ungewöhnliche Prozesse, wie z.B. Carben-Bildungen. Ein ausführlicher Vergleich der thermischen bzw.

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

elektronenstossinduzierten Reaktionsführung wird vorgenommen, und der Einfluss verschiedenartigster struktureller Parameter wird im Detail diskutiert. Unter Benutzung neuerer Techniken, wie z.B. der Stossaktivierungsmassenspektrometrie, der extensiven Anwendung von Defokussierungsexperimenten, der Analyse von Niederenergiespektren (12 eV) und der Untersuchung deuteriummarkierter Substrate werden Ionenstrukturen wie auch Reaktionsmechanismen bestimmt.

Einleitung

Dyotrope Umlagerungen *, eine neue Klasse orbitalsymmetriesteuerter Reaktionen, sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver mechanistischer Studien. Detaillierte kinetische Untersuchungen (Ermittlung der Aktivierungsparameter, Kreuzungsexperimente, Substratvariationen, Abfangversuche, Substituenten- und Solvenseffekte, ESR-Studien) ergeben, dass der formal thermisch verbotene pericyclische $[\sigma_{2a} + \sigma_{2a}]$ -Prozess bei thermischer Reaktionsführung in bestimmten Fällen mechanistisch als eine anchimer assistierte Homolyse zu klassifizieren ist **.

Die radikalische Fragmentierung, I–IV (Schema 1) ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen und den praktischen Befunden immer dann leicht realisierbar, wenn (1) die wandernde Gruppe X über tiefliegende leere Orbitale verfügt bzw. die neue Bindung X–Y sehr stark ist und (2) die intermediär entstehenden Radikale III und R^3 stabilisiert sind. Die erstgenannte Bedingung wird durch die Trimethylsilylgruppe ($X = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) erfüllt, während der Trimethylgermylrest ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$) eine deutlich geringere [1,4] und die t-Butylgruppe [5] überhaupt keine Wanderungstendenz mehr aufweisen. Besonders starke Bindungen in IV werden erzeugt, wenn Alkyl-(silylmethyl)-ether (I: $Y = \text{O}$, $X = \text{SiMe}_3$) thermolysiert werden [3,5]. Ersatz des Sauerstoffs gegen eine N-Funktion oder gar gegen eine CH_2 -Gruppierung vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen oder vereitelt sie vollständig [6]. Die Forderung nach stabilen Radikalen ist erfüllt für $R^3 =$ Benzyl, Furfuryl, Allyl oder Cyclopropylmethyl, während $R^3 = \text{CH}_3$ zur deutlichen Reaktionsverlangsamung beiträgt [5].

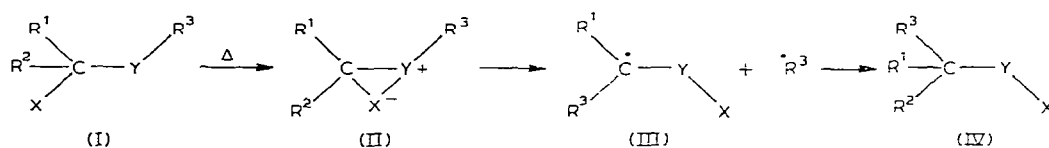
Für III gilt, dass unter den Bedingungen der Thermolyse beide Substituenten Aryl-Resten entsprechen müssen (Phenyl, 1-Naphthyl oder Biphenylylen). Aus den experimentellen Befunden folgt ferner, dass die Umlagerung I \rightarrow IV praktisch keine sterische Beschleunigung erfährt und dass ausserdem freie Carbene als Intermediate auszuschliessen sind. Ferner gilt (in Übereinstimmung mit Schema 1), dass X streng intramolekular wandert, während die Umlagerung von R^3 teilweise intermolekular erfolgt.

Die Frage, ob die Umlagerung I \rightarrow IV auch photochemisch auslösbar ist, konnte klar verneint werden [5]. Aus der Produktverteilung der Photolyse ist zu schliessen, dass unter diesen Bedingungen primär die C–Y-Bindung in I gelöst wird und sich dieser Dissoziation H-Übertragungen anschliessen.

* Zur Definition s. [2].

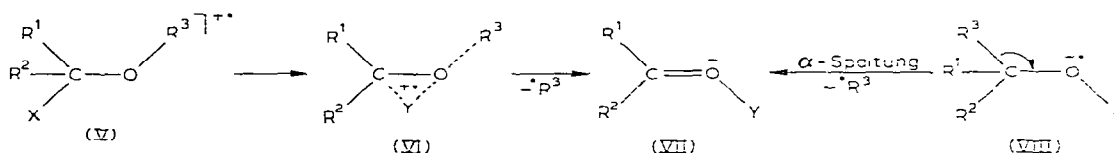
** Für Details und weiterführende Literatur s. [3].

SCHEMA 1



Erste Versuche von uns [7], in einer vergleichende Studie die Reaktivität der Radikalkationen von I im Massenspektrometer zu studieren, waren insofern erfolgreich, als gezeigt werden konnte, dass der Bruch der O—R³-Bindung unter Eliminierung von R³ tatsächlich durch eine anchimere Beteiligung von X (X = Si(CH₃)₃) erleichtert wird. Es konnte ferner belegt werden [7], dass die Produkte VII dieser mit einer Umlagerung (V → VI → VII) gekoppelten Eliminierung identisch sind mit denjenigen, die aus VIII durch simple α-Spaltung (VIII → VII) entstehen.

SCHEMA 2



Weitere Untersuchungen [1] bestätigen diese Befunde und die offensichtlich existierende Analogie von thermisch und elektronenstossinduzierten Primärschritten, sie zeigten aber gleichzeitig, dass trotz vieler Gemeinsamkeiten deutliche Unterschiede vorliegen müssen, die eine eingehendere Untersuchung rechtfertigen: so wird beim Zerfall der Radikalkationen von V beobachtet, dass R³ auch ein nicht-stabilisiertes Radikal (wie $\cdot CH_3$) sein darf und die wandernde Gruppe X nicht notwendigerweise auf Si(CH₃)₃ beschränkt ist, sondern auch Ge(CH₃)₃ zur Nachbargruppenbeteiligung befähigt ist. Andererseits wurde aber in Übereinstimmung mit dem Konzept der anchimer assistierten Homolyse gezeigt [1,7], dass bei X = C(CH₃)₃ eine strikte Korrespondenz von thermisch und elektronenstossinduziertem Verhalten vorliegt. Diese führt dazu, dass der Bruch der O—R³-Bindung selbst bei optimaler Stabilisierung von III, R³ und VII praktisch nicht eintritt. An sich ist die Spaltung von O—C-Bindungen bei Radikalkationen V unter Eliminierung von Radikalen und Ladungsfixierung an der Sauerstofffunktion energetisch sehr kostspielig und liefert daher nur in Ausnahmefällen intensivere Fragment-Ionen*. Zu solchen Ausnahmen sind u.a. anchimer assistierte Prozesse analog Schema 2 zu rechnen, die in der Vergangenheit wohl auch bei Radikalkationen anderer Systeme [9] beobachtet wurden, aber unter entsprechender Beteiligung von Metallen der IV. Hauptgruppe bislang noch nicht realisiert wurden [10]**.

Wir berichten hier zusammenfassend über unsere Befunde zu (1) anomalen Etherspaltungen bei ionisierten Alkyl-(silylmethyl)-ethern in der Gasphase und

* Zur Klassifizierung solcher Reaktionen und für weitere Beispiele s. [8]

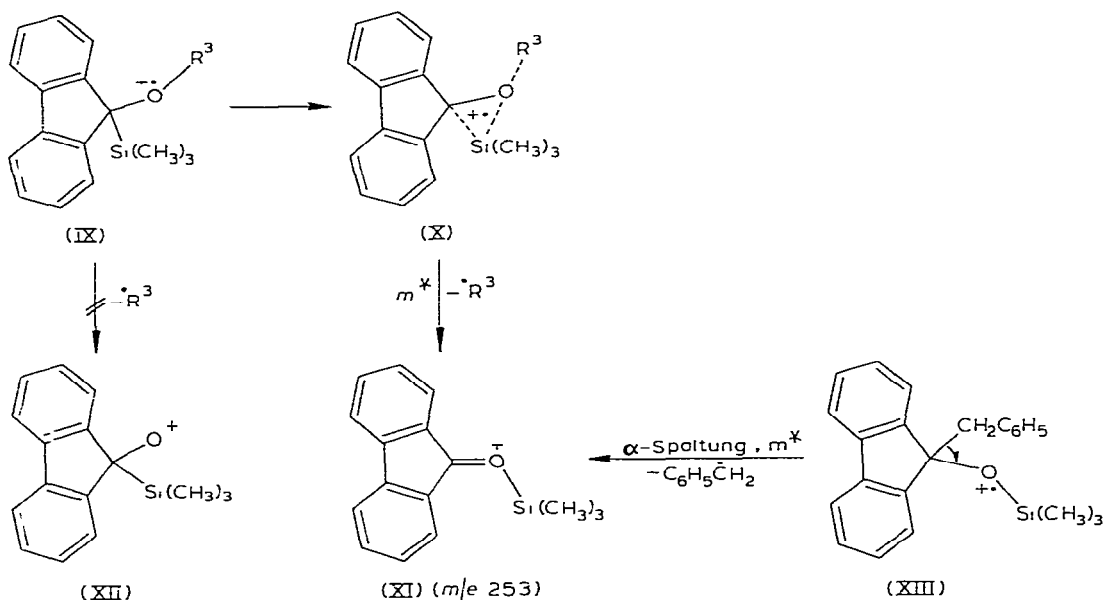
** Zur Wanderungstendenz speziell von Silylfunktionen siehe z.B. [11].

(2) Eliminierung divalenter Spezies, wie Dimethylsilylen oder Diphenylcarben. Sowohl diese Reaktionen als auch andere hier zu besprechende Prozesse sind im weitesten Sinn das Resultat ungewöhnlicher Nachbargruppeneffekte von Trimethylsilylgruppen. Formal besitzen sie die Kennzeichen elektronenstoss-induzierter dyotroper Umlagerungen, die im Massenspektrometer vermutlich viel häufiger ablaufen, als dies bekannt zu sein scheint*.

Ergebnisse und Diskussion

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden in den 12 eV-Massenspektren der Verbindungen IXa–IXg die Fragmente $[M - \dot{R}^3]^+$ mit ungewöhnlich grosser Intensität registriert. Hierfür kann kein simpler Bindungsbruch unter Genese energiereicher Oxenium-Ionen XII (Scheme 3) verantwortlich gemacht werden, da

SCHEMA 3

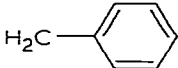
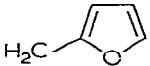
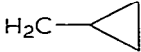


unter diesen Anregungsbedingungen im allgemeinen Prozesse geringster Aktivierungsenergie (und somit die Bildung relativ stabiler Produkte) dominieren. Vermutlich wird im Übergangszustand der Reaktion die O– R^3 -Bindung durch intramolekulare Koordination mit energetisch tieflegenden d -Orbitalen des Siliciums geschwächt (X) und somit die Umlagerung zum Oxonium-Ion XI ermöglicht. Dieser Nachbargruppeneffekt scheint im Massenspektrometer im Gegensatz zur Thermolyse bei allen Derivaten von IX nahezu unabhängig von der Stabilität der C-Radikale vergleichbar wirksam zu sein. Dass bei IXg die $[M - \dot{R}^3]^+$ -Ionen deutlich schwerer erzeugbar sind, hängt in erster Näherung damit zusammen,

* Für weitere Beispiele, die vermutlich in diese Kategorie gehören, aber explizit nicht als solche erkannt wurden s. [12].

TABELLE 1

INTENSITÄTEN ^a (in % Σ_{40}) DER $[M - R^3]^+$ -FRAGMENTE AUS IXa–IXg

R ³	$[M - R^3]^+$	
	70 eV	12 eV
IX a 	31.0	93.6
IX b 	21.5	97.3
IX c $H_2C-CH=CH_2$	16.9	93.5
IX d 	27.5	81.8
IX e $H_2C-Si(CH_3)_3$	19.6	89.5
IX f H_3C	22.5	82.0
IX g $Si(CD_3)_3$	10.8	24.8

^a Die vollständigen Massenspektren werden Interessenten auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

dass die hier zu lösende O–Si-Bindung erheblich stabiler ist als die korrespondierenden O–C-Bindungen bei IXa–IXf.

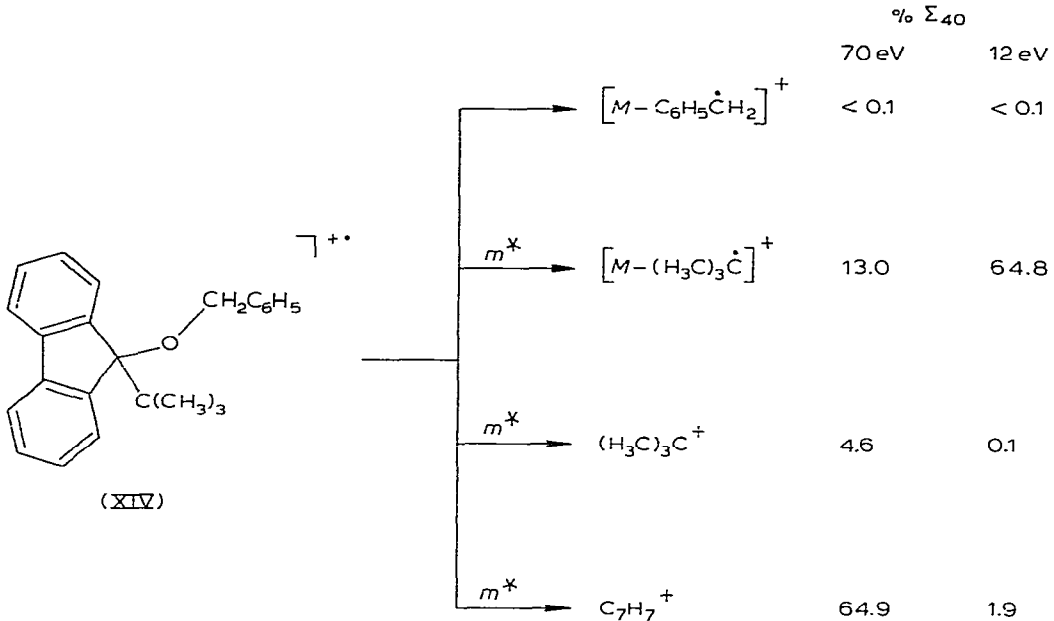
Hiermit im Einklang befinden sich die experimentellen Ergebnisse, dass bei IXg (1) die Intensität der Molekül-Ionen M^{++} in den 12 eV-Spektren wesentlich höher ist (72%) als bei IXa–IXf (diese schwankt dort zwischen 3 und 9%) und (2) die Aktivierungsenergie des Prozesses $M^{++} \rightarrow [M - R^3]^+$ bei IXg um ca. 1.2 ± 0.3 eV höher liegt als bei den C-ethern IXa–IXf. Dass aber die R^3 -Eliminierung bei allen Vorläufern IX zu Oxonium-Ionen der Struktur XI führt, belegt sehr klar ein Vergleich der DADI-Spektren *: Diese sind innerhalb der Fehlergrenzen für alle $[M - R^3]^+$ -Fragmente aus IX identisch mit dem durch simple α -Spaltung aus XIII erzeugbaren Oxonium-Ion XI, das als Referenzstruktur dient und für das folgende unimolekulare Zerfälle registriert werden: m/e 253 \rightarrow m/e 252 (61%), 251 (24%), 226 (1%), 180 (3%), 73 (100%).

Die vernachlässigbar geringe Intensität von $[M - ^*CH_2Ph]^+$ -Signalen bei dem zu IX strukturanalogen Ether XIV (Scheme 4) belegt eindeutig die oben schon diskutierte entscheidende Rolle des Silylrestes bei der Schwächung der O–C-Bindung im Übergangszustand: Da die $C(CH_3)_3$ -Gruppe über keine energetisch tief liegenden d -Orbitale verfügt, kann hier auch keine anchimere Beschleunigung eintreten mit dem Ergebnis, dass dem Molekül-Ion dieser Zerfallsweg nicht zur Verfügung steht und stattdessen andere Abbaureaktionen ablaufen. Dieses massenspektrometrische Verhalten von strukturähnlichen Si- vs. C-Verbindungen findet eine strikte Korrespondenz in den Thermolyseigenschaften dieser Verbindungen.

Wie entscheidend auch die elektronischen Eigenschaften von Y für die Umlagerung I \rightarrow IV bei thermischer wie auch elektronenstossinduzierter Reaktions-

* DADI (Direct Analysis of Daughter Ions); zur Methode s. [13].

SCHEMA 4



SCHEMA 5

Y		% Σ_{40}	
		70 eV	12 eV
IXa	O	31.0	93.6
XV	NCH ₂ C ₆ H ₅	< 0.1	< 0.1

Y		% Σ_{40}	
		70 eV	12 eV
IXg	O	10.8	24.8
XVI	CH ₂ *	1.5	< 0.1

führung sind, belegt ein Vergleich von IXa mit XV und IXg mit XVI (Schema 5). Während der Ether IXa leicht umlagert, unterbleibt die Umlagerung bei dem Aminderivat XV praktisch vollständig, und dies, obwohl die wandernde Gruppe (Si(CH₃)₃) und das eliminierte Radikal ([•]CH₂Ph) ideale Voraussetzungen für eine Umlagerung mitbringen. Ganz analog unterbleibt die Lösung der an sich schwachen X—Si-Bindung in XVI*, da dieser Reaktionsablauf von Seiten

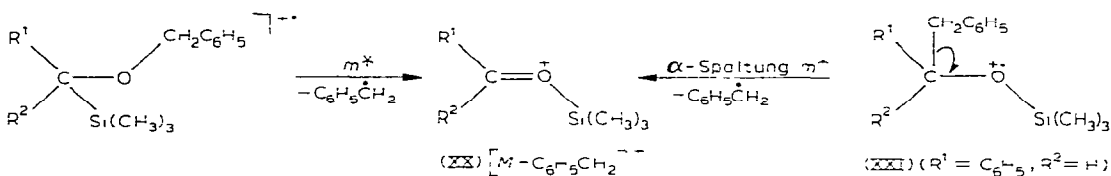
* Eine klare Unterscheidung, welche der beiden Trimethylsilylgruppen eliminiert wird, ist durch eine Analyse des Spektrums des Si(CD₃)₃-markierten Derivates XVIa möglich. Siehe hierzu auch die weiter unten geführte Diskussion.

der CH_2 -Funktion nicht durch eine anchimere Wechselwirkung mit der potentiell wanderungsfähigen $(\text{SiCH}_3)_3$ -Gruppe im Übergangszustand unterstützt werden kann. Umgekehrt kann aber die um eine Größenordnung stärkere O—Si-Bindung in IXg relativ leicht gespalten werden, weil hier, wie schon oben erwähnt, eine Stabilisierung des Übergangszustandes durch Koordination zwischen dem Heteroatom und der wandernden Silylgruppe möglich ist. Vergleicht man diese massenspektrometrischen Ergebnisse mit den Resultaten der Thermolyse [5,6], dann wird offensichtlich, dass Veränderungen des Strukturelementes Y bei beiden extrem unterschiedlichen Reaktionsführungen analoge Effekte auslösen.

Eine weitere Bedingung für die thermisch induzierte Umlagerung I \rightarrow IV ist, dass beide Substituenten R^1 , R^2 Arylgruppen entsprechen müssen. Bei den Radikalkationen reicht offensichtlich bereits die Anwesenheit eines Arylrestes (z.B. XIX) aus, um die mit einer Umlagerung zu XX gekoppelte Ether-Spaltung zu ermöglichen (Schema 6). Stellvertretend für die verschiedenen substituierten Ionen XX wurde das DADI-Spektrum des aus dem Benzyl-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ethers (XVII) durch CH_2Ph -Eliminierung gebildeten Fragmentes XX (m/e 255) analysiert.

Dieses enthält ebenfalls die schon bei den DADI-Spektren des strukturverwandten Ions XI (m/e 253) beobachteten Signale (sowohl Zerfallsprodukte als auch Intensitäten). Ausgenommen hiervon sind lediglich, (1) dass durch unimolekulare $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Abspaltung erzeugte Fragment m/e 182 (bei XI erscheint dies bei m/e 180) und (2) die durch konsekutive Dehydrierung erzeugte Fragmentserie m/e 255 \rightarrow m/e 254 \rightarrow m/e 253 \rightarrow m/e 251. Diese gute Übereinstimmung der Spektren weist klar darauf hin, dass die via anchimere Beteiligung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ablaufende Etherspaltung und Oxoniumion-Bildung nicht auf das Fluorengerüst XI beschränkt ist, sondern im Massenspektrometer auch bei den übrigen Vertretern abläuft. Diese Schlussfolgerung wird eindeutig bestätigt durch das DADI-Spektrum des aus XIX erzeugten Ions XX (m/e 179), das identisch ist mit dem via α -Spaltung zugänglichen Referenz-Ion aus XXI.

SCHEMA 6

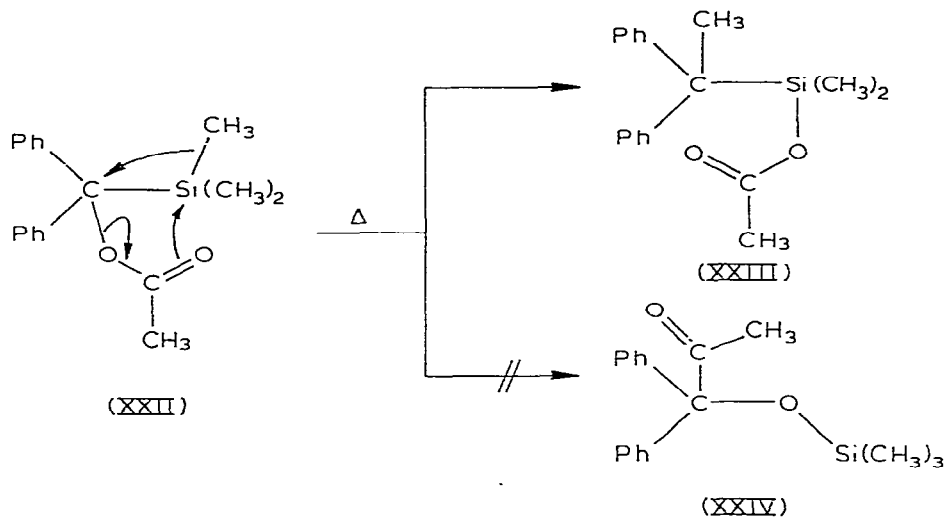


	R^1	R^2	${}^{90}\Sigma_{40}$	
			$[M - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^{\cdot+}$ 70 eV	12 eV
IXa	2,2'-Biphenylylen		310	936
XVII	C_6H_5	C_6H_5	207	981
XVIII	C_6H_5	1-Naphthyl	79	975
XIX	C_6H_5	H	208	951

Eine interessante Sonderstellung sowohl bei den thermisch als auch elektronenstossinduzierten Reaktionen nimmt das Acetat XXII ein. Die Thermolyse von

XXII [14] liefert über einen Acyloxy/Methyl-Platzwechsel glatt XXIII, während die Valenzisomerisierung zu XXIV (Silyl/Acyl-Platzwechsel) unterbleibt (Schema 7).

SCHEMA 7



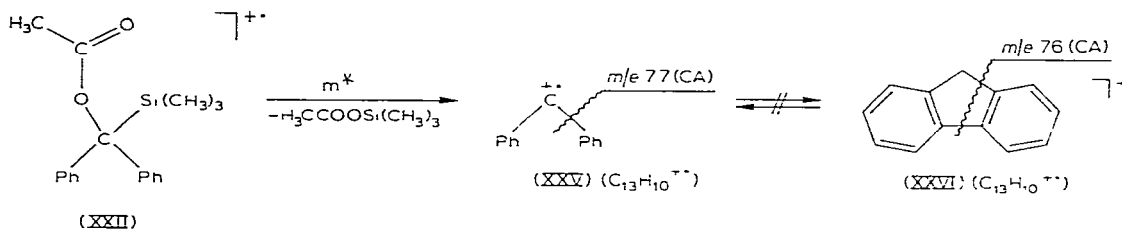
Bei dem Radikalkation von XXII stellt man fest, dass mit sinkender Ionisierungsenergie der Prozess $M^{++} \rightarrow [M - \cdot\text{COCH}_3]^+$ an Bedeutung gewinnt (70 eV: 2.7% Σ_{40} ; 12 eV; 11.4% Σ_{40}), was auf einen Nachbargruppeneffekt hinweist. Da das DADI-Spektrum dieses Signals identisch ist mit dem durch Benzyl-Abspaltung aus XVII erzeugten Fragment XX (Schema 6), muss geschlossen werden, dass die Acyleliminierung tatsächlich unter anchimerer Beteiligung der Silylgruppe erfolgt. Hauptfragment im Spektrum von XXII ist aber das Ion m/e 166 ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{++}$: 70 eV 28.5% Σ_{40} ; 12 eV 68.5% Σ_{40}). Nach Defokussierungsaufnahmen entsteht es direkt aus dem Molekül-Ion. Da bei den deuteriummarkierten Analoga XXIIIa und XXIIIb keine Massenverschiebung von m/e 166 erfolgt, bedeutet dies, dass dieses Bruchstück formal durch eine [1.1]-Eliminierung* erzeugt wird und das primär entstehende ionische Bruchstück einem Diphenylcarben-Radikalkation XV entspricht (Schema 8). Dies wird gestützt durch einen Vergleich der Stossaktivierungsmassenspektren (CA-Spektren)** von $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{++}$ aus XXII und dem CA-Spektrum des Molekül-Ions von Fluoren XXVI ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$). Aufgrund der deutlichen Unterschiede der Spektren*** kann geschlossen werden, dass selbst nach 10^{-5} sec keine Äquilibration von XXV und XXVI stattgefunden hat. Ferner liefert XXV stossinduziert ein strukturspezifisches Fragment beim m/e 77 (C_6H_5^+), das bei XXVI fehlt. Umgekehrt zerfällt XXVI stossinduziert zu m/e 76

* Für massenspektrometrische [1.1]-Eliminierungen s. [15]. Im vorliegenden Fall kann allerdings nicht eindeutig entschieden werden, ob die Reaktion über einen drei- oder fünfgliedrigen Übergangszustand verläuft.

** Zu dieser jüngeren Methode zur Bestimmung von Ionenstrukturen via Ion/Molekül-Reaktionen siehe Ref. 13c.

*** Auf die Wiedergabe der kompletten, datenreiche CA-Spektren wird hier aus Platzgründen verzichtet. Die Spektren werden Interessenten auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

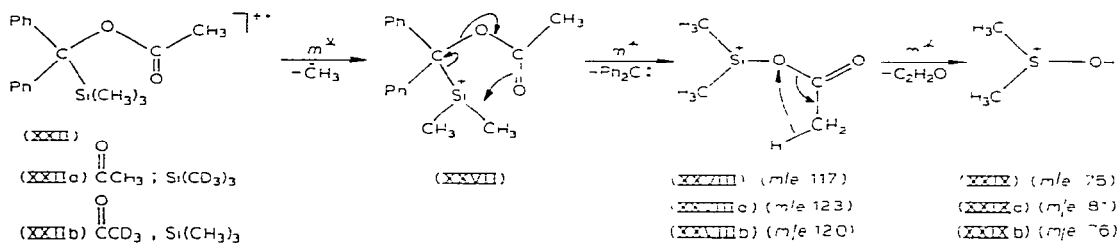
SCHEMA 8



(C_6H_4^+), ein Prozess, der bei XXV in Übereinstimmung mit der Diphenylcarbenstruktur nicht abläuft.

Einen im Hinblick auf die Thermolyse von XXII möglicherweise formal verwandten Prozess stellt die Bildung des Fragmentes m/e 117 im Massenspektrometer dar ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}^+$). Dieses Ion könnte formal durch α -Spaltung von XXIII entstehen, wenn das Radikalkation XXII vor dem Zerfall analog zur thermischen Valenzisomerisierung zu XXIII isomerisierte. Defokussierungsaufnahmen und die Analyse der Massenverschiebungen bei den deuteriummarkierten Analoga von XXII belegen jedoch eindeutig, dass das Produkt der thermischen Isomerisierung XXIII nicht Vorläufer von m/e 117 sein kann. Das Bruchstück XXVIII entsteht vielmehr ausschliesslich aus dem $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ -Ion XXVII durch Eliminierung von Diphenylcarben, und es enthält die intakte CH_3CO -Funktion und zwei Methylgruppen des Trimethylsilylrestes (aus XXIIa: m/e 117 \rightarrow m/e 123; aus XXIIb: m/e 117 \rightarrow m/e 120) *. An die Diphenylcarben-Eliminierung schliesst sich als terminierender Prozess Ketten-Verlust an, der ebenfalls spezifisch abläuft (Bildung von m/e 75 bei XXII; m/e 81 bei XXIIa bzw. m/e 76 aus XXIIb) (Schema 9).

SCHEMA 9



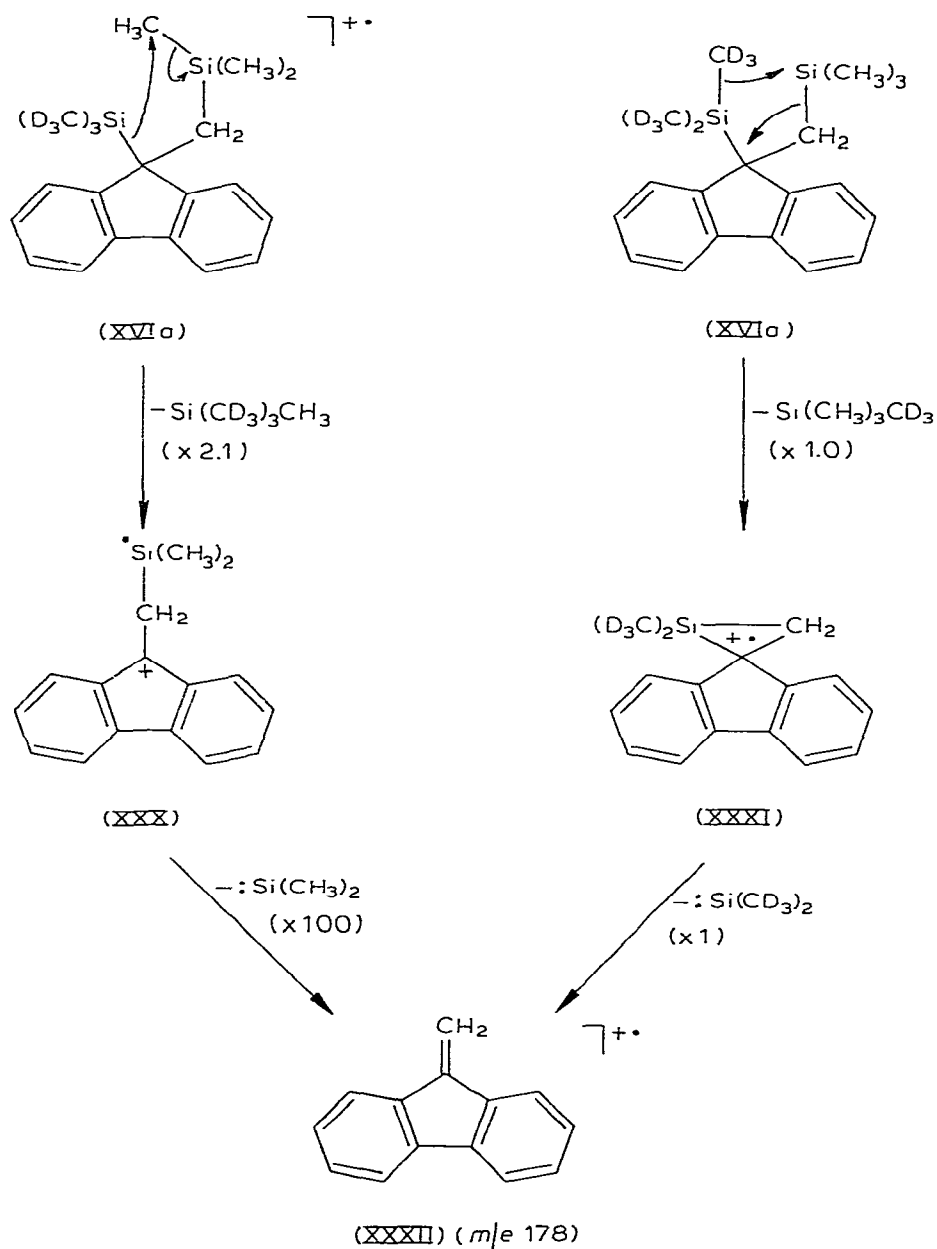
Ein für Radikalkationen sehr ungewöhnliches Fragmentierungsverhalten wird bei XVI beobachtet. Das Molekül-Ion (5.7% Σ_{40}) verliert zunächst unimolekular $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (m/e 236: 24.6% Σ_{40}) und dann $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (m/e 178: 5.2% Σ_{40}), wobei die Dimethylsilylen-Eliminierung unseres Wissens überhaupt noch nicht beschrieben wurde **. Die Untersuchung der d_9 -markierten Analoge XVIa belegt zweifelsfrei, dass (1) beide Silylgruppen am ersten Schritt der Reaktion beteiligt sind

* Auch hier kann wie bei XXII \rightarrow XXV nicht entschieden werden, ob ein drei- oder fünfgliedriger Übergangszustand durchlaufen wird. Experimente mit ^{18}O -markierten Vorläufern, die im Prinzip zur Lösung eines solchen Problems tauglich sind, scheiden hier aus, da bereits auf der Stufe der Neutramoleküle beide O-Atome in XXII äquilibriert werden.

** Über divalentes Silicium, wobei das Silicium allerdings Ladungsträger ist, berichtet ref. 16.

und (2) das Neutralteil Tetramethylsilan aus einer intakten Trimethylsilylgruppe und einer Methylgruppe der zweiten Silylfunktion gebildet wird. So beobachtet man Eliminierung von $\text{Si}(\text{CD}_3)_3\text{CH}_3$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CD}_3$ im Verhältnis 2.1 : 1. Eine Abspaltung von $\text{Si}(\text{CD}_3)_2(\text{CH}_3)_2$ findet nicht statt, womit bewiesen ist, dass der Eliminierung kein Methyl-Platzwechsel vorgelagert ist. Der terminierende Schritt der oben genannten Zerfallssequenz ist die Silylen-Abspaltung, wobei

SCHEMA 10



das Fragment m/e 178 erzeugt wird. Bestimmt man durch Defokussierungsaufnahmen die relativen Anteile der $\ddot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_2$ - bzw. $\ddot{\text{S}}\text{i}(\text{CD}_3)_2$ -Abspaltungen, dann erhält man einen Faktor 100 : 1 zugunsten der $\ddot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_2$ -Eliminierung. Obwohl dieser Wert prinzipiell einen Beitrag eines kinetischen Isotopieeffektes enthalten kann, sind wir der Ansicht, dass diese extrem unterschiedlichen Zerfallstendenzen eher durch strukturelle Unterschiede der intermediär erzeugten Primärfragmente bedingt sind. Diese können möglicherweise durch die Strukturen XXX und XXXI angedeutet werden, aus denen unterschiedlich leicht XXXII entstehen kann (Schema 10). Dass dem $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_4 - \text{Si}(\text{CH}_3)_2]^{+-}$ -Fragment aus XVI (und XVIa) tatsächlich die Struktur eines Methylenfluoren-Radikalkations XXXII zukommt, belegen wieder die CA-Spektren; das Spektrum des Ions m/e 178 ist innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 6\%$) identisch mit dem CA-Spektrum einer authentischen Methylenfluoren-Probe.

Experimentelles

Die Synthesen und Eigenschaften der hier diskutierten Verbindungen sind beschrieben in Ref. 3, 4, 5, 6 und 14. Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH 5 (Varian MAT, Bremen) bei folgenden Bedingungen vermessen: Ionisierungsenergie 70 bzw. 12 eV (unkorrigiert), Emissionsstrom 300 bzw. 100 μA , Temperatur der Ionenquelle 220°C, direkte Probenezufuhr (Verdampfungstemperatur 30–160°C in Abhängigkeit vom Probendampfdruck). Die DADI- und CA-Spektren wurden an dem Massenspektrometer MAT 311A (Varian MAT, Bremen) nach dem herkömmlichen Verfahren [13] erhalten. Die Spektren stellen Mittelwerte von mindestens drei unabhängigen Messungen dar. Defokussierungsexperimente zur Bestimmung der Zerfallssequenzen wurden nach Jennings [17] (Hochspannungsscan) am Massenspektrometer MAT 711 (Varian MAT, Bremen) durchgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Schwarz und M.T. Reetz, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 705.
- 2 M.T. Reetz, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2189.
- 3 (a) M.T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 1095; (b) M.T. Reetz, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 965; (c) M.T. Reetz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 4 M.T. Reetz, unveröffentlichte Resultate.
- 5 M.T. Reetz, M. Kliment und N. Greif, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 1083.
- 6 M.T. Reetz, unveröffentlichte Resultate.
- 7 H. Schwarz, M. Kliment, M.T. Reetz und G. Holzmann, *Org. Mass Spectrom.*, **11** (1976) 989.
- 8 (a) H. Schwarz und R. Wolfschütz, *Org. Mass Spectrom.*, **11** (1976) 773; (b) F. Bohlmann, R. Herrmann, H. Schwarz, H.M. Schiebel und N. Schröder, *Tetrahedron* **33** (1977) 357.
- 9 Siehe z.B.: K.B. Tomer, J. Turks und R.H. Shapiro, *Org. Mass Spectrom.*, **6** (1972) 235.
- 10 M.R. Litzow und T.R. Spalding, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 11 (a) J. Diekman, J.B. Thomson und C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **32** (1967) 3904; (b) W.P. Weber, R.A. Felix und A.K. Willard, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 907; (c) H. Bosshardt und M. Hesse, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 252.

- 12 (a) A.G. Harrison und E.G. Jones, *Can. J. Chem.*, **43** (1965) 960; (b) A.N.H. Yeo, *Chem. Commun.*, (1970) 1154; (c) C.B. Theissling, N.M.M. Nibbering und Th.J. de Boer, *Advan. Mass Spectrom.*, **5** (1972) 642; (d) J. van der Greef, C.H. Theissling und N.M.M. Nibbering, *Advan. Mass Spectrom.*, **7** (1978) 153; (e) C.B. Theissling und N.M.M. Nibbering, *Advan. Mass Spectrom.*, **7** (1978) 1287.
- 13 (a) R.G. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli und G.R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973; (b) U.P. Schlunegger, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 679; (c) K. Levsen und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 509.
- 14 M.T. Reetz und N. Greif, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 712.
- 15 H. Schwarz, B. Steiner, G. Zon und Y.H. Chang, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 129 und dort zitierte Literatur.
- 16 J.G. Liehr und W.J. Richter, *Org. Mass Spectrom.*, **7** (1973) 53.
- 17 K.R. Jennings in R. Bonnett und J.G. Davis (Hrg.), *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*, United Trade Press, London 1967, S. 105.