

DYOTROPE UMLAGERUNG VON (SILYL)METHYL-SILYL-THIO-ATHERN<sup>1)</sup>

M.T. Reetz und M. Kliment

Fachbereich Chemie der Universität

355 Marburg, W-Germany

(Received in Germany 18 June 1975; received in UK for publication 7 July 1975)

Kurzlich berichteten wir über die thermisch induzierte dyotrope Valenzisomerisierung von (Silyl)methyl-silyl-athern 1a  $\rightleftharpoons$  1'a<sup>2)</sup>. Zur Prüfung der Frage, inwieweit die Umlagerungsfähigkeit von der Natur der stationären Substratatome, an die die wandernden Silylgruppen gebunden sind, abhängt, untersuchten wir die analogen Schwefelverbindungen 1b bzw. 1'b. Um mögliche sterische Einflüsse auszuschließen, führten wir den Vergleich am starren Fluorenylsubstrat (R + R = 2,2'-Biphenylylen) durch:



a) X = Sauerstoff

Si<sup>1</sup> = Trimethylsilyl-d<sub>9</sub>

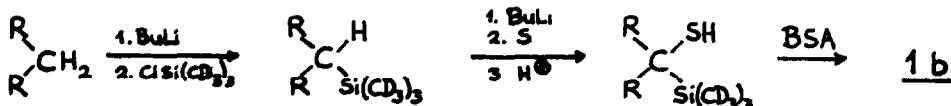
Si<sup>2</sup> = Trimethylsilyl

b) X = Schwefel

Si<sup>1</sup> = Trimethylsilyl-d<sub>9</sub>

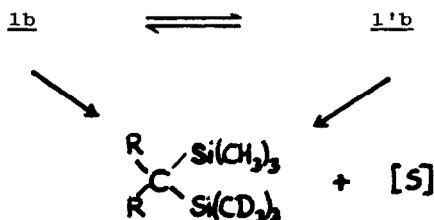
Si<sup>2</sup> = Trimethylsilyl

1b läßt sich in drei Stufen ausgehend von Fluoren wie folgt herstellen<sup>3)</sup>.



Erhitzt man 1b in Benzol unter Bedingungen, bei denen das Sauerstoffanalogon 1a glatt umlagert (1-2 Stdn. bei 140-175°), so ist keine nennenswerte Umwandlung zu 1'b zu beobachten. Die Thermolyse unter forcierten Bedingungen (8 Stdn. bei 230°) führt dagegen zu dem gewünschten Silylgruppen-Austausch, denn 1'b läßt sich zu 10% nachweisen. Das Gleichgewicht 1b  $\rightleftharpoons$  1'b stellt sich jedoch

nicht völlig ein, da bei diesen Temperaturen eine konkurrierende irreversible Entschwefelungsreaktion unter Bildung des Disilylderivats 2 rascher abläuft.



Demnach führt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel zu einer erheblichen Geschwindigkeitsverlangsamung. Bei 230° handelt es sich um einen Faktor von  $k_O/k_S \approx 10^4$ . Die exakte Bestimmung der Aktivierungsparameter ließ sich bei dem geringen Umsatz nicht durchführen. Die Ergebnisse legen nahe, daß die Nucleophilie des Heteroatoms keine bestimmende Rolle spielt, da sonst die umgekehrte Geschwindigkeitsreihenfolge zutreffen mußte. Möglicherweise liegt die Erklärung bei den unterschiedlich starken Si-Heteroatom-Bindungsenergien ( $E_D[\text{Si-O}] - E_D[\text{Si-S}] \approx 30 \text{ kcal/mol}$ )<sup>4)</sup>. Nimmt man für den Umlagerungsvorgang einen asymmetrischen Übergangszustand unter Vorseilen der einen Silylgruppe zum Heteroatom an<sup>2,5)</sup>, so ist die höhere Wanderungsfreudigkeit der Sauerstoffverbindung verständlich. Im Einklang damit ist die allgemeine Erkenntnis, daß  $d_\pi - p_\pi$ -Wechselwirkungen bei Si-S-Verbindungen, im Gegensatz zu entsprechenden Si-O-Derivaten, eine kleine Rolle spielen<sup>4)</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Forderung dieser Arbeit.

#### Literatur:

- 1) Herrn Prof. Dr. Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet.
- 2) Dyotrope Umlagerungen, 6. Mitteilung, 5. Mitteilung: M.T.Reetz, M.Kliment und M.Plachky, *Angew.Chem.* 86, 899 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed.* 13, 814 (1974)
- 3) Die Strukturen wurden spektroskopisch und elementanalytisch gesichert.
- 4) A.Haas, *Angew.Chem.* 77, 1066 (1965), *Angew.Chem.Int.Ed.* 4, 1014 (1965).
- 5) M.T.Reetz, *Tetrahedron* 29, 2189 (1973).