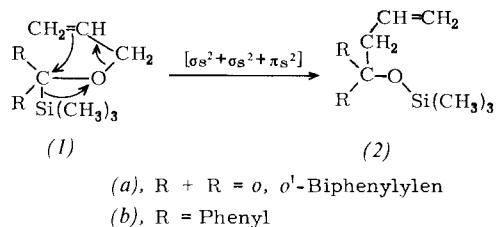


Umlagerung von (Trimethylsilyl)methyl-Allyl-Äthern, eine dyotrope Reaktion? [**]

Von *Manfred T. Reetz* [*]

Dyotrope Umlagerungen wurden als pericyclische Vorgänge definiert, bei denen zwei σ -Bindungen ihre Positionen vertauschen^[1]. Zur Prüfung der Frage, ob solche Prozesse realisierbar sind, wurden Allyläther vom Typ (1) synthetisiert^[2], die als wanderungsfähige Gruppen einen Silyl- und einen Allyl-Rest enthalten. Für die Wahl der Gruppen war ausschlaggebend, daß die Umlagerung des Substrats aufgrund der Orbitalsymmetrie^[3] thermisch erlaubt sein sollte^[4].



Beim Erhitzen von (1) in inerten Lösungsmitteln auf 160 bis 200°C bilden sich tatsächlich Silyläther (2)^[5] (Ausbeute (2a): 98%; (2b): 97%).

Trotz Abwesenheit nennenswerter Mengen an Nebenprodukten, vollzieht sich diese Umlagerung jedoch nicht nach einem einheitlichen Mechanismus, denn die Umlagerung von (1a) (α,α -D₂) führte zu (2a) unter nur 80% Allylumkehr. Aufschluß über die Entstehung des „falschen“ Isomers ergaben Kreuzungsversuche, wonach die Silylgruppen zwar zu 100%, die Allylgruppen aber nur zu 72% intramolekular wandern. – Bei der Thermolyse in Gegenwart eines Radikalfängers (Benzochinon) hingegen entsteht (2a) in ca. 60% Ausbeute, jedoch *streng intramolekular mit über 97% Allylumkehr*^[6].

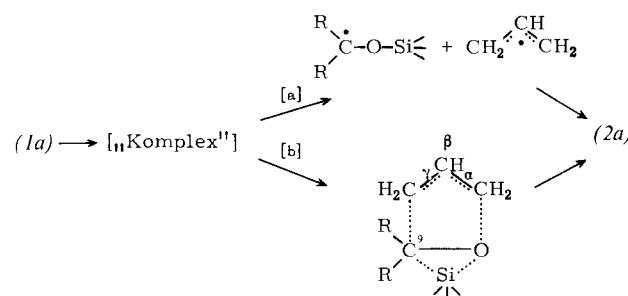
Die Umlagerung von (1a) folgt in Abwesenheit von Radikalfängern einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig: $k_{\text{rel}} = 1.0$ (Dekalin): 1.2 (Benzol): 2.8 (*o*-Dichlorbenzol): 5.1 (Propylencarbonat). Daher scheiden Ionen sowie Zwitterionen als mögliche Zwischenstufen aus. Die Aktivierungsparameter

[*] Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(gemessen in Benzol) betragen $E_a = 32.3 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 31.4 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -8.9 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{grad}^{-1}$. Der sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekt (160°C , Benzol), gemessen an (1a) ($\alpha,\alpha\text{-D}_2$), von $k_H/k_D = 1.05 \pm 0.03$ zeigt, daß im Übergangszustand die Allyl-C—O-Bindung nur leicht gestreckt sein kann. Der entsprechende Effekt, gemessen an (1a) ($\gamma,\gamma\text{-D}_2$), von $k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$ schließt ebenso eine ausgeprägte Bindungsverknüpfung zwischen γ -Allyl-C-Atom und Fluorenyl-C⁹-Atom im Übergangszustand aus.

Obwohl diese Befunde noch keinen endgültigen Schluß auf den Mechanismus zulassen, erscheint doch deutlich, daß bei der Umlagerung die Silyl- der Allylgruppen-Wanderung weit vorausseilt. Denkbar ist die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines kurzlebigen Komplexes, in dem die Silylgruppen an das O-Atom koordiniert ist, und der sich dann rasch in Radikale zersetzt^[7] (Weg [a]) oder intramolekular konzertiert umlagert (Weg [b]).



Eingegangen am 11. Dezember 1973 [Z 5]

[1] M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161, 163 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 129, 131 (1972).

[2] Aus den entsprechenden (Brom)methyl-silanen durch Umsetzung mit Allylalkohol in Gegenwart von Silbersulfat.

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[4] Diese Betrachtung berücksichtigt nur die Orbitale des σ - und π -Gerüsts; die d-Orbitale des Siliciums sowie die n-Orbitale des Sauerstoffs werden nicht einbezogen. Zur Rolle von d- und n-Orbitalen bei dyotropen Umlagerungen vgl.: M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 1289 (1973).

[5] Die Struktur von (2) wurde spektroskopisch, analytisch und durch unabhängige Synthesen gesichert.

[6] Molverhältnis Benzochinon: (*1a*) = 0.4:1 (in Benzol). Auch bei einer 10fachen Steigerung der Benzochinon-Konzentration blieb die Ausbeute an (*2a*) bei 60%.

[7] Weg [a] bedeutet eine Homolyse unter Nachbargruppenbeteiligung. Dieser seltene Reaktionstyp wird gegenwärtig an (1) entsprechenden Benzyläthern näher untersucht.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Photodifluoraminierung und Reaktionen von Fluoratenmen befassen sich *C. L. Bumgardner* und *E. L. Lawton*. Tetrafluorhydrazin, N_2F_4 , setzt sich mit niederen Alkanen RH

bei Bestrahlung unter Austausch eines H-Atoms gegen die NF₂-Gruppe um:

