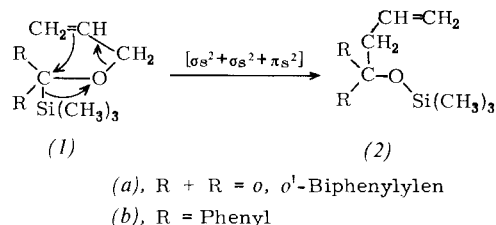


# Umlagerung von (Trimethylsilyl)methyl-Allyl-Äthern, eine dyotrope Reaktion? [\*\*]

Von Manfred T. Reetz [\*\*]

Dyotrope Umlagerungen wurden als pericyclische Vorgänge definiert, bei denen zwei  $\sigma$ -Bindungen ihre Positionen vertauschen<sup>[1]</sup>. Zur Prüfung der Frage, ob solche Prozesse realisierbar sind, wurden Allyläther vom Typ (1) synthetisiert<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup> thermisch erlaubt sein sollte<sup>[4]</sup>.



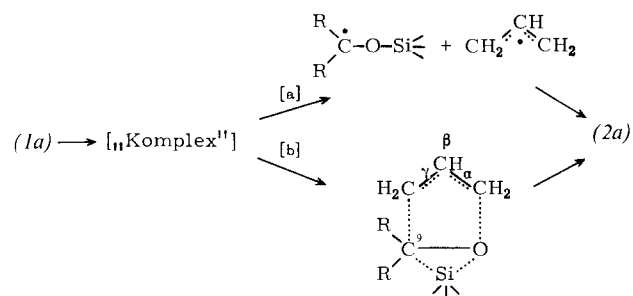
Beim Erhitzen von (1) in inerten Lösungsmitteln auf 160 bis 200°C bilden sich tatsächlich Silyläther (2)<sup>[5]</sup> (Ausbeute (2a): 98%; (2b): 97%).

Trotz Abwesenheit nennenswerter Mengen an Nebenprodukten, vollzieht sich diese Umlagerung jedoch nicht nach einem einheitlichen Mechanismus, denn die Umlagerung von (1a) ( $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>) 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<sup>[6]</sup>.

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

(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) ( $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>), 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) ( $\gamma,\gamma$ -D<sub>2</sub>), von  $k_H/k_D = 1.00 \pm 0.03$  schließt ebenso eine ausgeprägte Bindungsverknüpfung zwischen  $\gamma$ -Allyl-C-Atom und Fluorenyl-C<sup>9</sup>-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 voraussieht. Denkbar ist die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines kurzlebigen Komplexes, in dem die Silylgruppe an das O-Atom koordiniert ist, und der sich dann rasch in Radikale zersetzt<sup>[7]</sup> (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  $\sigma$ - und  $\pi$ -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, 2189 (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.

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

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

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Photodifluoraminierung und Reaktionen von Fluoratomen befassen sich C. L. Bumgardner und E. L. Lawton. Tetrafluorhydrazin, N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, setzt sich mit niederen Alkanen RH

bei Bestrahlung unter Austausch eines H-Atoms gegen die NF<sub>2</sub>-Gruppe um:

