

Anchimer beschleunigte Homolysen

Von Manfred T. Reetz^[*]

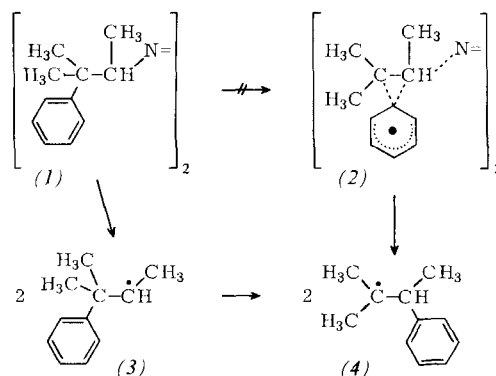
Radikalreaktionen des Typs $R^1-a-b-R^2 \rightarrow \cdot a-b-R^1 + \cdot R^2$ sind möglich, wenn die neue Bindung zwischen b und R^1 erheblich stärker ist als die alte Bindung zwischen a und R^1 . Außerdem müssen die beiden entstehenden radikalischen Fragmente resonanzstabilisiert sein. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Thermolyse von Benzyl(trimethylsilylmethyl)ethern, bei denen die Trimethylsilylgruppe (mit leeren Orbitalen) zum Sauerstoffatom (mit einsamen Elektronenpaaren) wandert. Die Annahme einer cyclischen reaktiven Spezies mit pentakoordiniertem Silicium erklärt u. a. die beobachtete Intramolekularität sowie die negative Aktivierungsentropie solcher Homolysen.

1. Einführung

In der organischen Chemie wirken Substituenteneffekte gewöhnlich elektronisch durch Bindungen oder sterisch durch den Raum. Substituenten können Reaktionen aber auch dadurch beeinflussen, daß sie eine Bindungsbeziehung mit dem Reaktionszentrum aufnehmen und auf diese Weise Übergangszustände oder Zwischenstufen stabilisieren^[1]. Dieser als *Nachbargruppenbeteiligung* bezeichnete Effekt kann die Entstehung von umgelagerten Produkten zur Folge haben; es können sich aber auch normale Produkte bilden. Stabilisieren Nachbargruppen den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, so spricht man von *anchimerer*^[**] Beschleunigung^[2]. Nachdem das Phänomen der anchimeren Beteiligung in der Carbokationen-Chemie durch zahlreiche Beispiele belegt worden war, begann in den fünfziger Jahren die Suche nach analogen Effekten bei *radikalischen* Prozessen. Es stellte sich heraus, daß eine Reihe von unimolekularen^[3]

homolytischen Reaktionen keine anchimeren Effekte zeigte, obwohl bei den entsprechenden kationischen Systemen die Nachbargruppe stark reaktionsbeschleunigend wirkt.

So konnten *Overberger et al.*^[4] beim thermischen Zerfall der Azoverbindung (1) die Bindungsbeteiligung von Phenylgruppen im Übergangszustand der Radikalbildung gemäß (2) ausschließen. Die Entstehung von umgelagerten Produkten wurde durch eine sekundäre Phenylverschiebung (3) → (4) erklärt.

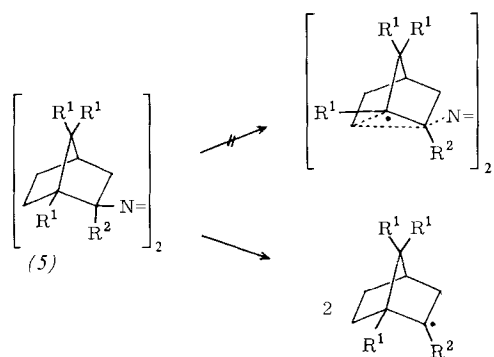


Radikalische Zerfallsreaktionen anderer Azoverbindungen weisen ebenfalls keine nennenswerten anchimeren Effekte auf^[5–7]. Hierzu gehören die von *Berson et al.*^[5] sowie *Rüchardt*

[*] Doz. Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg
Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

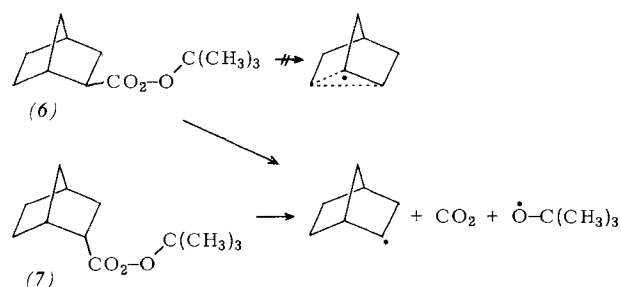
[**] Der Ausdruck „anchimer“ (griechisch anchi = Nachbar, meros = Teil) wurde von *Winstein* geprägt [2].

et al.^[6] untersuchten Thermolysen der Bornyl- und Norbornyl-Derivate (5a) bzw. (5b).



(a), $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$; (b), $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CH}_3$

Nach Bartlett et al.^[8] verläuft der thermische Zerfall der Peroxynorbornancarbonsäure-*tert*-butylester (6) und (7) mit normaler Geschwindigkeit ($k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}} = 4.1$); auch hier bewirkt also das Norbornylgerüst keine nichtklassischen Effekte. Die Suche nach anchimeren Effekten beim thermischen Zerfall anderer Peroxyester sowie bei weiteren homolytischen Prozessen blieb ebenfalls erfolglos^[1, 9–13].



Wie läßt sich das unterschiedliche Verhalten von Carbeniumionen und Radikale erklären? Unabhängig von möglichen Effekten bei der Bildung der Carbeniumionen oder Radikale verlaufen Wagner-Meerwein-Umlagerungen wesentlich rascher als analoge radikalische sigmatrope 1,2-Verschiebungen. Letztere sind in der Tat selten^[14]. Eine einfache, auf der MO-Theorie basierende Erklärung wurde 1961 von Zimmerman et al.^[15] veröffentlicht und später von Jaffé und Orchin^[16] verfeinert. Danach wird der cyclische Übergangszustand als Dreizentrenbindung mit zwei, drei oder vier Elektronen betrachtet, woraus sich für Carbeniumionen, Radikale und Carbanionen erhebliche Energieunterschiede ergeben (vgl. Abb. 1). Die Bindungsbeteiligung einer Nachbargruppe bei

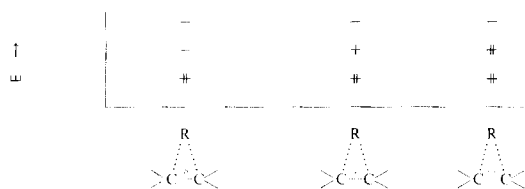


Abb. 1. MO-Schema für 1,2-sigmatrope Verschiebungen bei Carbokationen, Radikale und Carbanionen.

der Entstehung von Radikale dürfte also in der Regel keinen Energiegewinn ergeben.

2. Thermolyse von *ortho*-substituierten Peroxybenzoesäure-*tert*-butylestern

Die bisher erwähnten Ergebnisse legen nahe, daß ausgeprägte anchimere Effekte allenfalls bei Verbindungen zu finden sind, die Heteroatome mit tiefliegenden leeren Orbitalen und/oder einsamen Elektronenpaaren enthalten. Ein solches System wurde von Leffler et al.^[17] beschrieben und von Martin^[18] in einer eindrucksvollen Serie von Veröffentlichungen verallgemeinert und mechanistisch untersucht. Man fand, daß Peroxyester des Typs (8) sowie entsprechende Dibenzoylperoxide je nach Art des Substituenten X unterschiedlich raschen homolytischen Zerfall zu (9) erleiden (Tabelle 1).

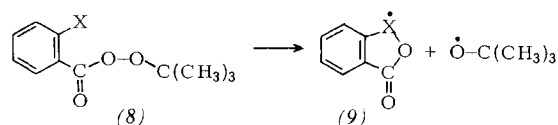
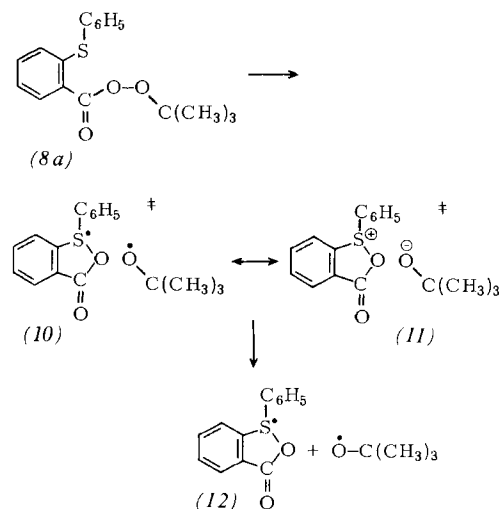


Tabelle 1. Kinetische Daten [18] der radikalischen Fragmentierung von Peroxybenzoesäure-*tert*-butylestern (8). Lösungsmittel Chlorbenzol.

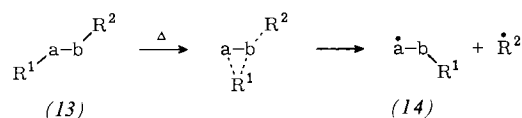
X	k_{rel}	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]
a C ₆ H ₄ S	6.5 · 10 ⁴	23.0	- 3.4
b CH=C(C ₆ H ₅) ₂	150	26.3	- 5.0
c I	80	28.0	- 0.8
d C(CH ₃) ₃	2.4	34.4	+ 12.5
e H	1.0	34.1	+ 10.0

Insbesondere Schwefel übt einen enormen anchimeren Effekt aus (vgl. Tabelle 1). Martin postuliert für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Fragmentierung von (8a) einen Übergangszustand (10), in welchem die Schwefel-Sauerstoff-Koordination die O—O-Bindung schwächt. Die Resonanzformen (10) und (11), die zur Beschreibung des Übergangszustandes herangezogen wurden, erklären den radikalischen Reaktionsverlauf wie auch die hohe Abhängigkeit der Fragmentierungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Ob (11) auch als reaktive Zwischenstufe auf dem Wege zu (12) auftritt, ist nicht völlig geklärt^[19, 20]. Die Bildung von Radikale steht jedoch außer Zweifel, wie Abfangversuche^[18] und ESR-Studien^[21] belegen.

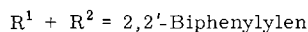
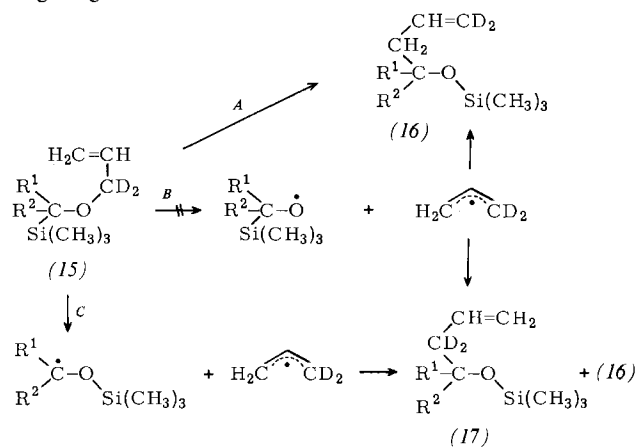


3. Thermolyse von Alkyl(silylmethyl)ethern

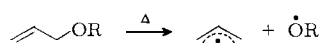
Bei den von *Martin* untersuchten Reaktionen treten weder Dreizentren-Übergangszustände auf noch wandert die assistierende Gruppe vollständig zum radikalischen Reaktionszentrum. Eigene Arbeiten sind von einem anderen Standpunkt ausgegangen. Wir spekulierten, daß anchimer beschleunigte Homolysen des Typs (13) \rightarrow (14) möglich sein sollten, wenn die neue Bindung b—R¹ erheblich stärker ist als die alte Bindung a—R¹ und wenn die entstehenden Radikale resonanzstabilisiert sind.



Diese Arbeitshypothese ergab sich 1974 aus der Beobachtung, daß die unter Allylumlagerung verlaufende dyotrope Umlagerung^[22] von Allyl(silylmethyl)ethern (15) → (16) (Weg A) von einer radikalischen Reaktion begleitet wird^[23, 24]. Die Thermolyse (160–190°C) ergibt 80 % (16) und 20 % des „falschen“ Isomers (17). Dieser Befund läßt sich durch die Bildung von Allylradikalen erklären. In Gegenwart eines Radikalfängers sinkt die Gesamtausbeute auf ca. 60 %, das Umlagerungsprodukt besteht dann jedoch zu 97 % aus (16). Unter diesen Bedingungen wird der größte Teil der vermuteten Allylradikale abgefangen.



Da sich (15) und ähnliche Derivate ($R^1=R^2=C_6H_5$; $R^1=C_6H_5$, $R^2=C_{10}H_8$) mit erstaunlich niedrigen Aktivierungsenergien ($E_a \approx 33$ kcal/mol) umlagern, erschien die Hypothese der Allylradikalbildung fragwürdig. Normalerweise erfordert nämlich die Homolyse von C—O-Bindungen unter Entstehung von resonanzstabilisierten Radikalen ca. 50 kcal/mol^[25].



Aus diesen Gründen wurde eine einfache radikalische Spaltung der C—O-Bindung von (15) (Weg B) ausgeschlossen^[24]. Es wurde vielmehr postuliert, daß die Silylgruppe durch Wanderung zum Sauerstoff die radikalische Fragmentierung einleitet und somit anchimere Unterstützung leistet (Weg C). Die Bildung der sehr starken Si—O-Bindung (110–130 kcal/mol)^[26] sowie die Entstehung von resonanzstabilisierten Ra-

dikalen entspricht dem allgemeinen Schema (13)→(14). Um diese präzedenzlosen Effekte näher untersuchen zu können, synthetisierten wir Alkyl(silylmethyl)ether, die *keine* Allylumlkehr eingehen können (z. B. Benzylether)^[27].

3.1. Strukturelle Voraussetzungen für die radikalische Fragmentierung^[27, 28]

Um den Einfluß von R^1 , R^2 und R^3 auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Alkyl(silylmethyl)ethern zu ermitteln, wurde die Umlagerung (18) \rightarrow (19) kinetisch untersucht (Tabelle 2). In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Ausbeuten betragen 85–98%.

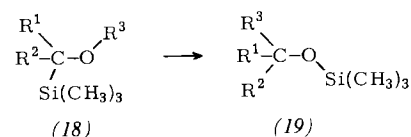
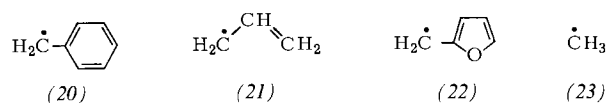


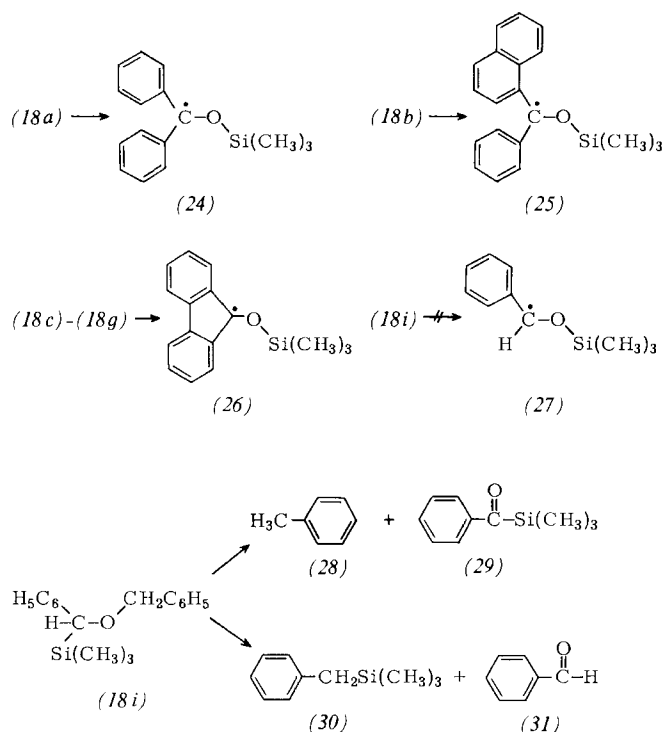
Tabelle 2. Kinetische Daten der radikalischen Fragmentierung von Alkyl(silyl-methyl)ethern (18) zu Siloxyverbindungen (19) bei 185°C. Lösungsmittel Benzol.

	R ¹	R ²	R ³	$k_{rel} \pm 0.05$
<i>a</i>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	0.3
<i>b</i>	C ₆ H ₅	1-Naphthyl	C ₆ H ₅ CH ₂	0.9
<i>c</i>	2,2'-Biphenylylen		C ₆ H ₅ CH ₂	1.0
<i>d</i>	2,2'-Biphenylylen		<i>p</i> -CH ₃ —C ₆ H ₄ CH ₂	1.5
<i>e</i>	2,2'-Biphenylylen		<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄ CH ₂	2.2
<i>f</i>	2,2'-Biphenylylen		<i>p</i> -NO ₂ —C ₆ H ₄ CH ₂	0.2
<i>g</i>	2,2'-Biphenylylen		Furfuryl	0.3
<i>h</i>	2,2'-Biphenylylen		CH ₃	—
<i>i</i>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	$< 10^{-4}$

Innerhalb der Fluorenylserie ($R^1 + R^2 = 2,2'$ -Biphenylylen) reagieren die Benzyl- und der Furfurylether mit vergleichbaren Geschwindigkeiten, während der Methylether (18h) unter den Reaktionsbedingungen völlig stabil ist. Dies spiegelt die relative Fähigkeit des Substituenten R^3 wider, als radikalische Abgangsgruppe zu fungieren. Während (substituierte) Benzyl-^[29], Allyl-^[29] und Furfurylradikale^[30] (20), (21) bzw. (22) resonanzstabilisiert sind, trifft dies für das energiereiche Methylradikal (23) nicht zu^[29].



Ebenso aufschlußreich sind die k_{rei} -Werte in Abhängigkeit von den Substituenten am C-Atom (R^1 und R^2). Die diarylsubstituierten Benzylether (18a)–(18f) reagieren ähnlich rasch. Ersetzt man jedoch ein Aren durch Wasserstoff, so beobachtet man *keine* Umlagerung; (18i) ist zwischen 150 und 195°C stabil. Bei 230°C treten konkurrierende β -Eliminierungen ein, so daß nur ein unterer Grenzwert für die theoretisch denkbare radikalische Fragmentierung abgeschätzt werden kann: $k_{(18i)}/k_{(18c)} < 10^{-4}$. Nimmt man das intermediäre Auftreten von Ketylradikalen an (vgl. ESR-Versuche; Abschnitt 3.4), so läßt sich wiederum ein Resonanzeffekt zur Erklärung heranziehen. (24), (25) und (26) werden durch zwei aromatische Substituenten stabilisiert. Dagegen enthält das potentielle Radikal (27) nur einen mesomeriefähigen Rest; deshalb gewinnen konkurrierende β -Eliminierungen unter Bildung von (28), (29), (30) und (31) die Oberhand.



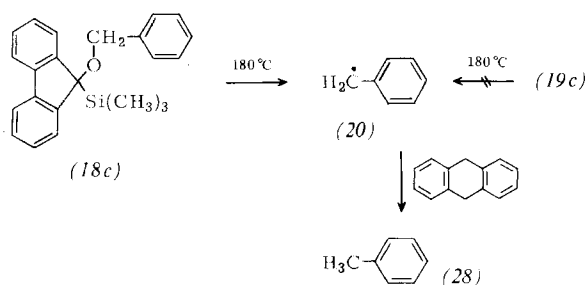
Obwohl die Anhäufung räumlich anspruchsvoller Gruppen bekanntlich die Geschwindigkeit von unimolekularen Homolysen stark beeinflusst^[31, 32], konnte sterische Beschleunigung als bestimmender Faktor bei der Spaltung der Ether (15) und (18) ausgeschlossen werden. Das zu (18c) analoge *tert*-Butylderivat Benzyl(9-*tert*-butyl-9-fluorenyl)ether bleibt bei 195°C mehrere Tage unverändert. Die Halbwertszeit der Umlagerung (18c) \rightarrow (19c) beträgt dagegen unter gleichen Bedingungen nur 18 min. Dies unterstreicht den entscheidenden Einfluß der Trimethylsilylgruppe. In Einklang damit sind die geringe Aktivierungsenergie von 32 kcal/mol sowie die negative Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -8.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für (18c) \rightarrow (19c), die auf die Einschränkung von Freiheitsgraden im Übergangszustand deutet.

3.2. Kreuzungsversuche^[33]

Kreuzungsversuche mit markierten Verbindungen zeigen, daß die Silylgruppen zu 100% *intramolekular* wandern. Demgegenüber wandern die Benzylgruppen zu ca. 25% *intermolekular*. Auch diese Beobachtungen sind im Einklang mit dem postulierten radikalischen Mechanismus.

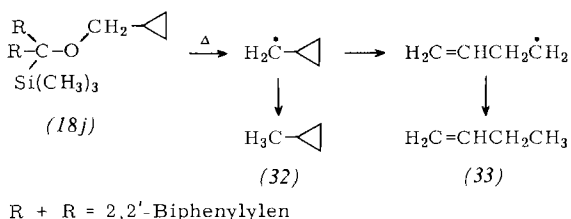
3.3. Versuche zum Abfangen der Radikale^[33]

Wenn bei der Thermolyse von (18) R³-Radikale auftreten, müßten sie sich durch geeignete Radikalfänger nachweisen



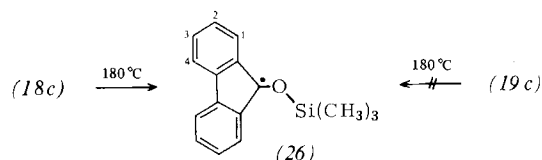
lassen. Tatsächlich führt die Thermolyse von (18c) in Gegenwart von überschüssigem 9,10-Dihydroanthracen zu Toluol (59%) und Anthracen. Die Thermolyse des unabhängig synthetisierten Umlagerungsprodukts (19c) setzt unter gleichen Bedingungen keine Benzylradikale frei, d. h. sie liefert keine Spur von Toluol.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit dem erheblich langsamer reagierenden (Cyclopropylmethyl)ether (18j) durchgeführt. Hier könnten sich Cyclopropylmethylradikale bilden, die sich nach Kochi^[34] zu 3-Butenylradikalen umlagern dürften, so daß zwei Abfangprodukte zu erwarten sind. In der Tat ließen sich Methylcyclopropan (32) und 1-Buten (33) im Verhältnis 1:74 nachweisen.



3.4. ESR-Versuche^[33]

Das intermediäre Auftreten von Ketylradikalen konnte ESR-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden. Erhitzt man (18c) in einem ESR-Spektrometer auf 180°C, so beobachtet man ein gut aufgelöstes Spektrum mit $a^H = 3.48, 0.83, 3.78$ und 0.83 G für die Protonen H-1, H-2, H-3 bzw. H-4 des Fluorenringes von (26). Die Werte entsprechen den Angaben von Neumann et al.^[31], die (26) auf anderem Wege hergestellt haben. Unter gleichen Bedingungen zeigt das Umlagerungsprodukt (19c) keine ESR-Signale. Auch dieser Kontrollversuch beweist, daß die theoretisch denkbare Rückreaktion *nicht* für die Radikalbildung verantwortlich ist.



3.5. Solvenseffekte^[33]

Um den Einfluß der Solvenspolarität auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden kinetische Messungen in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen E_T -Werten durchgeführt. (E_T -Werte sind empirische Parameter der Solvenspolarität.) Die Ergebnisse mit (18c) bei 185°C deuten auf einen sehr kleinen Effekt hin: k_{rel} (bezogen auf Benzol) beträgt 1.4 in *o*-Dichlorbenzol und 2.2 in Acetonitril. Wichtig ist der Befund, daß sich die Aktivierungsparameter der Reaktion (18c) \rightarrow (19c) beim Übergang von Benzol zu Acetonitril praktisch nicht ändern^[23]. Das Auftreten von Ionen oder Zwitterionen ist daher sehr unwahrscheinlich.

3.6. Substituenteneinflüsse und sekundäre kinetische Isotopeneffekte in der radikalischen Abgangsgruppe^[27, 33, 35]

Um mögliche elektronische Effekte in der radikalischen Abgangsgruppe untersuchen zu können, wurde eine Hammett-

Studie mit den (substituierten) Benzylethern (18c)–(18f) unternommen. Die k_{rel} -Werte liegen dicht beieinander (vgl. Tabelle 2). Während die Verwendung von σ -Konstanten eine gute Korrelation liefert ($\rho = -0.92$), erhält man mit σ^+ -Werten keine Gerade (Abb. 2). Danach scheint die Radikalbildung im Übergangszustand nicht sonderlich ausgeprägt zu sein, d. h. die C–O-Bindung ist nur wenig gestreckt. Die Werte lassen sich mit einem kleinen polaren Effekt erklären^[27].

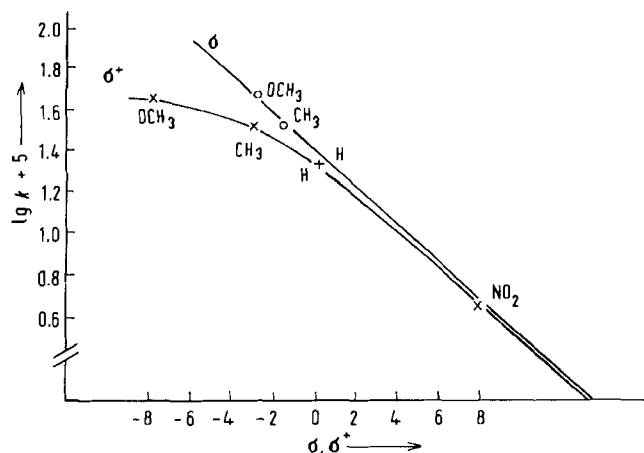
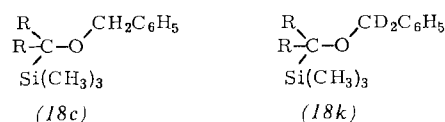


Abb. 2. Hammett-Diagramm für die Thermolyse der (substituierten) Benzylether (18c)–(18f) zu (19c)–(19f) (siehe Tabelle 2).

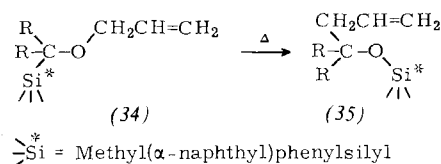
Diese Überlegung ist in Einklang mit dem Befund^[35], daß der sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekt bei 150°C recht klein ist: $k_{(18c)}/k_{(18k)} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.04 \pm 0.03$.



R + R' = 2,2'-Biphenylylen

3.7. Stereochemie der wandernden Silylgruppe^[24, 36]

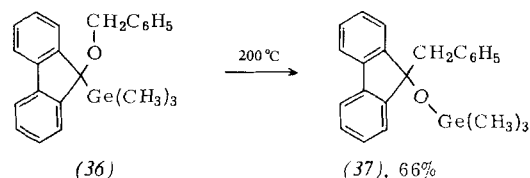
Obwohl Allylether nur zum Teil radikalisch reagieren [vgl. z. B. (15)], wurde die Stereochemie am Siliciumatom für den gesamten Umlagerungsprozeß untersucht. Dazu wurde unter Verwendung von (34) und (35), die ein asymmetrisches Siliciumatom enthalten, ein kompletter Walden-Cyclus durchlaufen. Die Versuche ergaben, daß die Silylgruppe mit >96% Retention der Konfiguration vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandert. Dies bedeutet, daß nicht nur die konzertierte Umlagerung, sondern auch die begleitende radikalische Fragmentierung stereospezifisch verläuft.



3.8. Ersatz von Silicium durch Germanium^[37]

Um die Rolle der Nachbargruppe näher untersuchen zu können, wurde der zu (18c) analoge (Germymethyl)ether (36) synthetisiert und thermisch zu (37) umgelagert. (36)

reagiert viel langsamer als das Silicium-Analogon: $k_{(36)}/k_{(18c)} = 4 \cdot 10^{-5}$. Dies erscheint zunächst überraschend, denn bei sigmatropen 1,5-Umlagerungen am Cyclopentadienyl-Gerüst wandern Germylgruppen *rascher* als die analogen Silylgruppen^[38]. Offenbar spielt die Stärke der neuen Bindung zum Sauerstoff die entscheidende Rolle. Die Ge–O-Bindung (ca. 85 kcal/mol)^[39] ist schwächer als die Si–O-Bindung (110–130 kcal/mol)^[26].



3.9. Mechanismus der Radikalbildung^[33, 40]

Es steht außer Zweifel, daß die Anwesenheit der Silylgruppe die radikalische Fragmentierung unter milden Bedingungen induziert. In welcher Weise greift nun diese Nachbargruppe ein? In Einklang mit allen bisherigen Beobachtungen ist die möglicherweise auf d_π - p_π -Wechselwirkungen beruhende geschwindigkeitsbestimmende Koordination von Silicium an Sauerstoff unter Bildung einer reaktiven Zwischenstufe^[41] mit Dreiringstruktur (38a), in der die R^3 -O-Bindung geschwächt ist [vgl. Resonanzform (38b)]. An diesen Schritt schließt sich die rasche radikalische Zersetzung unter vollständiger Bildung der starken Si–O-Bindung und Freisetzung von resonanzstabilisierten Radikalen an. Sind die potentiellen Radikale nicht ausreichend stabilisiert [so z. B. beim Methylether (18h)], so kommt es infolge des zusätzlichen Energiebedarfes lediglich zu einer Rückreaktion (vgl. Abb. 3).

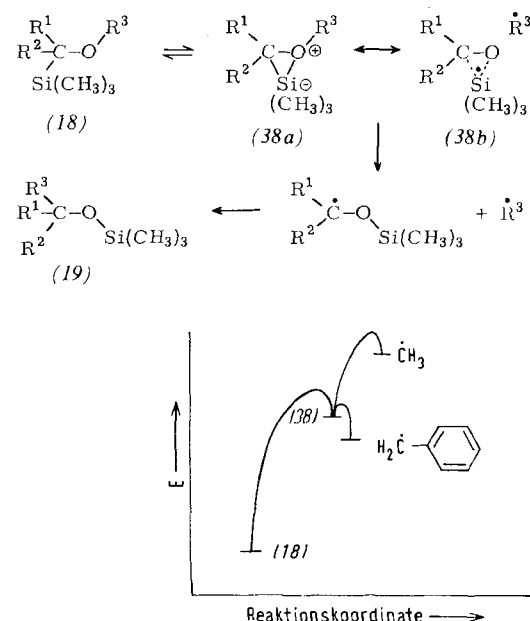
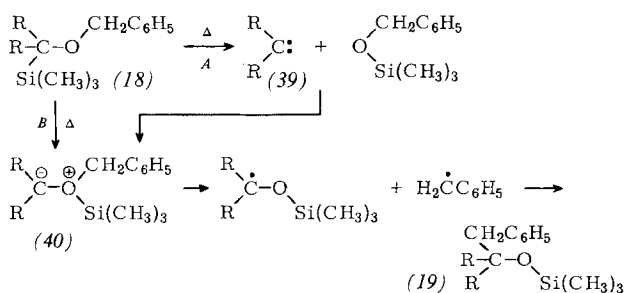


Abb. 3. Mögliches Reaktionsprofil für die Thermolyse der Ether (18c) und (18h).

Die Bildung der Spezies (38) mit pentakoordiniertem Silicium vermag nicht nur die Intramolekularität und die Stereochemie der Silylgruppen-Wanderung zu erklären, sondern auch die negative Aktivierungsentropie, den kleinen sekundären kinetischen Deuteriumisotopen-Effekt und die Ergebnisse

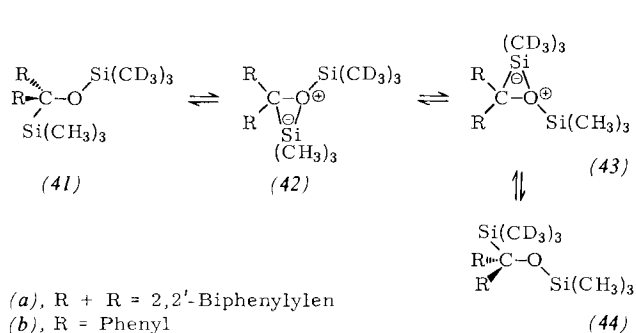
der Hammett-Studie. Die Existenz der reaktiven Spezies (38) läßt sich jedoch gegenwärtig nicht mit letzter Sicherheit beweisen. Bei der direkten Fragmentierung von (18) in Radikale tritt kein Energieminimum entlang der Reaktionskoordinate auf; dies ist ein feiner und schwer nachweisbarer Unterschied zum zweistufigen Mechanismus. In beiden Fällen ist die Reaktion durch das „Vorausseilen“ der Nachbargruppe charakterisiert. Die ausgeprägte Affinität von Silicium für Sauerstoff bildet die treibende Kraft der Umwandlung und sorgt für die verhältnismäßig geringe Aktivierungsenergie. Das Germanium-Analogon (36) lagert sich langsamer um, da die Ge—O-Bindung erheblich schwächer ist.

Da Alternativ-Mechanismen schon an anderer Stelle im Detail diskutiert wurden^[24, 33], seien hier nur zwei der wichtigsten Möglichkeiten erwähnt. Weg A verläuft über die geschwindigkeitsbestimmende α -Eliminierung zum Carben (39). Verwandte α -Eliminierungen sind bekannt^[42], doch entstehen dabei stabilisierte nucleophile Carbene. Weg A erscheint u. a. deshalb unwahrscheinlich, weil mehrere Abfangversuche keine Carbenaddukte lieferten^[24].



Prinzipiell schwieriger zu widerlegen ist der direkte Ylid-Mechanismus (Weg B), der wie der Weg über (38) eine anchimer beschleunigte Homolyse darstellt. Das Ylid (40) unterscheidet sich vom Dreiring (38) nur insofern, als keine Bindungsbeziehung zwischen Silicium und Kohlenstoff besteht. Kann man diesen Unterschied experimentell fassen? Möglicherweise hätte die Bildung von echten Sauerstoff-Yliden einen größeren Solvenseffekt zur Folge.

Das wichtigste Gegenargument ist komplizierter. Wir fanden, daß die dyotrope Valenzisomerisierung^[43] von Silyl(silylmethyl)ethern (41a) \rightleftharpoons (44a) ohne Bildung von Radikalen abläuft^[44, 45]. Die Silylgruppen tauschen bei 160–190°C ihre Plätze streng intramolekular unter Retention der Konfiguration aus; dabei stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Aktivierungsparameter und Solvenseffekte sind jedoch praktisch ebenso groß wie bei der radikalischen Fragmentierung (18) \rightarrow (19). Dies legt die Annahme eines ähnlichen Übergangszustandes für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nahe, nämlich Koordination von Silicium an Sauerstoff.



Zwangsläufig ergibt sich daraus eine Energiehyperfläche mit einem doppelten Minimum (42) \rightleftharpoons (43). Mechanistisch aufschlußreich ist die Beobachtung, daß das Benzhydrylderivat (41b) bei der üblichen Thermolysetemperatur (160–190°C) völlig stabil ist. Erst bei ca. 230°C tritt ein *langsamer* Silyl-Silyl-Austausch ein, wobei erhebliche Mengen von Zersetzungsprodukten entstehen.

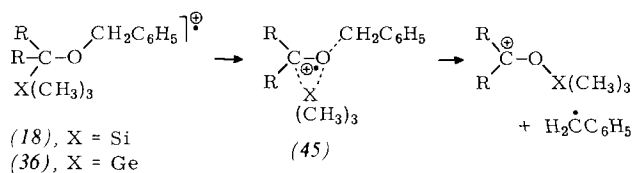
Der außerordentlich große Unterschied zwischen (41a) und (41b) ($k_{(41b)}/k_{(41a)} \approx 10^{-5}$) läßt sich anhand eines sterischen Modells erklären. Die Wanderung der Silylgruppe in (41b) vom Sauerstoffatom zur Rückseite des Kohlenstoffatoms unter Bildung der reaktiven Spezies (42) und (43) ist nur dann rasch, wenn die Gruppen R keinen sterischen Widerstand leisten, wie das flache Fluorenylgerüst und ähnliche Systeme^[44]. Die Benzhydrylgruppierung leistet jedoch Widerstand.

Bei radikalischen Reaktionen wird ein solcher Effekt *nicht* gefunden. Benzhydryl- und Fluorenylderivate, z. B. (18a) bzw. (18c), fragmentieren radikalisch mit vergleichbaren Geschwindigkeiten. Dies nimmt nicht wunder, denn der Spezies (38) steht die homolytische Fragmentierung als Ausweg offen, die keinen konzertierten Rückseitenangriff erfordert. Das unterschiedliche Verhalten von (18) und (41) beim Übergang vom Fluorenyl- zum Benzhydrylgerüst ist weder mit einem Ylid- noch mit einem Carben-Mechanismus in Einklang zu bringen, wohl aber mit der Bildung der strukturell ähnlichen reaktiven Zwischenstufen (38) bzw. (42).

Zu erklären bleibt die Tatsache, daß die Umlagerungen (18) \rightarrow (19) mit erstaunlich hohen Ausbeuten und ohne nennenswerte Bildung von Dimerisierungsprodukten wie Bibenzyl verlaufen. Die bevorzugte Kreuzdimerisierung ist in der Radikalchemie jedoch nicht ungewöhnlich. Eine gewisse erhöhte Stationärkonzentration an Ketylradikalen, die die Benzylradikale praktisch vollständig abfangen, dürfte hier die Ursache sein.

3.10. Vergleich von thermischem, elektronenstoßinduziertem und photolytischem Verhalten

Die (Silylmethyl)- und (Germylmethyl)ether vom Typ (18) und (36) sowie verwandte Verbindungen zeigen im Massenspektrum überraschenderweise sehr intensive Peaks bei $e/m = [M - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ^[46]. Da elektronenstoßinduzierte Spaltungen von C—O-Bindungen unter Eliminierung von Radikalen und Ladungsfixierung an der Sauerstofffunktion energetisch kostspielig sind und daher nur in seltenen Fällen intensive Fragment-Ionen liefern^[47], wurde ein Nachbargruppeneffekt postuliert. Durch Wanderung des Metalls vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wird eine Ladungslokalisierung am O-Atom verhindert.



Eine Untersuchung unter Verwendung von DADI-Spektren zeigte tatsächlich, daß diese neuartige elektronenstoßinduzierte Etherspaltung immer dann eintritt, wenn der Übergangszustand (45) durch anchimere Beteiligung der Silyl- oder Ger-

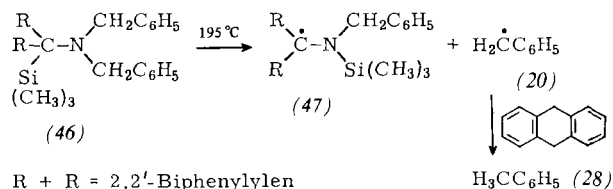
mylgruppe stabilisiert wird^[48]. Auffällig ist der Befund, daß beim *tert*-Butyl-Analogon von (18c) (C statt Si) kein $[M - CH_2C_6H_5]^+$ entsteht, obwohl das Fragment in ein resonanzstabilisiertes Benzylradikal übergehen könnte. Hier besteht eine strenge Korrespondenz zwischen elektronenstoßinduziertem und thermischem Verhalten. Diese und weitere Versuche belegen die entscheidende Rolle der Silyl- und Germylgruppen und zeigen darüber hinaus, daß die Erzeugung von Ionen durch eine unter Ringerweiterung verlaufende alternative Wanderung der $C^9 - C^{10} - \sigma$ -Bindung des Fluorenylgerüsts zum Sauerstoff nicht konkurrieren kann. Die Beobachtung, daß Wasserstoff-Scrambling-Prozesse – die sich sonst besonders ausgeprägt in den Niederenergiespektren von Arenen bemerkbar machen – bei den untersuchten Verbindungen nicht stattfinden (deuterierte Allylderivate verlieren ausschließlich $C_3H_3D_2^+$), weist ebenfalls auf einen raschen, durch die Wanderung der benachbarten Metallgruppen ermöglichten Prozeß hin^[48].

Die unterschiedliche Geschwindigkeit der thermischen Fragmentierung von (18c), (18h) und (18i) findet im Massenspektrum keine quantitative Parallele. Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall muß das freierwerdende Radikal R^3 nicht unbedingt resonanzstabilisiert sein. Ferner genügt ein stabilisierender Rest am stationären C-Atom [vgl. (18i)]. Schließlich zeigt die Germylverbindung ähnlich starke Effekte, obwohl sie thermisch deutlich langsamer fragmentiert als das Siliciumanalogon.

Die Frage interessierte, ob sich die obigen anchimer beschleunigten Etherspaltungen auch photochemisch auslösen lassen. Voraussetzung für einen solchen Vorgang ist die gezielte photochemische Anregung der C—Si-Bindung. Die direkte Anregung einer bestimmten σ -Bindung ist in der Regel problematisch. (18c) wurde als Versuchssubstanz gewählt^[28], weil das Fluorenylgerüst ein geeigneter Chromophor ist, bei dem die absorbierte Lichtenergie in die α -ständige σ -Bindung „fließen“ könnte. Das Experiment (Quecksilber-Hochdrucklampe, Pyrexfilter) zeigte, daß nicht die C—Si-, sondern die C—O-Bindung bevorzugt reagiert^[28]. Es wurde eine normale photolytische Etherspaltung nachgewiesen. Die Versuche unterstreichen den grundsätzlichen Unterschied zwischen thermischem und photolytischem Verhalten.

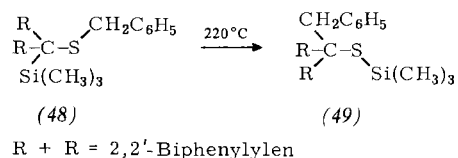
4. Thermolyse von Benzyl(silylmethyl)aminen und -thioethern^[49, 51]

Falls bei der radikalischen Fragmentierung von Alkyl(silylmethyl)ethern das Heteroatom mit freiem Elektronenpaar tatsächlich eine Rolle spielt, müßten die analogen Amine ebenfalls anchimer beschleunigte Homolysen eingehen. Allerdings beträgt die Stärke der Si—N-Bindung nur ca. 85 kcal/mol^[50]. Die radikalische Fragmentierung von (46) verläuft tatsächlich langsamer als die des entsprechenden Ethers: $k_{(46)}/k_{(18c)} \approx 10^{-5}$. In Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen als Radikalfänger entstehen 76% Toluol, so daß eine Reaktion gemäß (46) \rightarrow (47) + (20) wahrscheinlich ist^[49]. In Abwesenheit des Radikalfängers findet man mehrere Produkte, darunter 15% Bibenzyl. (46) zeigt im Massenspektrum einen $[M - CH_2C_6H_5]^+$ -Peak von geringer Intensität^[48], im Gegensatz zum Sauerstoffanalogon (18c). Daraus ergibt sich eine Parallele zwischen Thermolyse und Elektronenstoß.



Diese Ergebnisse unterstreichen die zentrale Rolle des Heteroatoms, wobei die Stärke der neuen Bindung zum Silicium ausschlaggebend für die folgenden Reaktionen ist. Ähnliche Effekte fanden Brook et al. bei der baseinduzierten anionischen sigmatropen Silylwanderung in α -Silylalkoholen und α -Silylaminen; letztere lagern sich erheblich langsamer um^[50].

Der zu (18c) analoge Thioether (48) wurde ebenfalls synthetisiert und im Hinblick auf mögliche anchimere Effekte thermolysiert^[51]. Obwohl die mechanistischen Studien noch nicht abgeschlossen sind, steht schon fest, daß sich die Umlagerung (48) \rightarrow (49) wesentlich langsamer vollzieht als die Umlagerung (18c) \rightarrow (19c): $k_{(48)}/k_{(18c)} \approx 6 \cdot 10^{-6}$. Auch diese Beobachtung entspricht der Arbeitshypothese, wonach die Stärke der neuen Bindung zur Nachbargruppe entscheidend für die Geschwindigkeit der radikalischen Fragmentierung ist: $E_{Si-O} - E_{Si-S} \approx 30$ kcal/mol^[52, 53].



5. Zusammenfassung

Die in den Abschnitten 3 und 4 beschriebenen Umlagerungen sind die ersten Beispiele für anchimer beschleunigte Homolysen, bei denen Dreizentrenbindungen im Übergangszustand auftreten und die Nachbargruppe zum radikalischen Reaktionszentrum wandert. Die Vermutung, daß solche Prozesse immer dann möglich sind, wenn eine neue starke Bindung geknüpft wird und wenn die beiden radikalischen Fragmente resonanzstabilisiert sind, hat sich bisher bestätigt. Die geschwindigkeitsbestimmende Komplexierung zwischen der Nachbargruppe mit leeren Orbitalen und einem Heteroatom mit einsamen Elektronenpaaren erweist sich als eine brauchbare Arbeitshypothese. Eine Korrespondenz zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Verhalten wird in vielen Fällen beobachtet. Aus neueren Arbeiten, z. B. über Thermolyse und Verhalten von (Silyl)methylacetaten im Massenspektrometer^[48, 54], ergeben sich weitere Parallelen. Es bleibt abzuwarten, ob auch andere Gruppen als SiR_3 (z. B. mit Phosphor oder Bor) befähigt sind, im gleichen Sinne anchimere Unterstützung zu leisten.

Dieser Aufsatz wurde während eines Aufenthaltes als Gastprofessor im Department of Chemistry, University of Wisconsin (Madison), verfaßt. Ich danke den dortigen Kollegen für ihre freundliche Aufnahme sowie für anregende Diskussionen. Besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern Dr. M. Kliment, Dr. N. Greif, Dipl.-Chem. A. Maaroufi und cand. chem. M. Plachky. Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt.

Eingegangen am 20. März 1978 [A 258]

- [1] B. Capon, S. P. McManus: Neighboring Group Participation. Bd. 1, Plenum Press, New York 1976.
- [2] S. Winstein, C. R. Lindegren, H. Marshall, L. L. Ingraham, J. Am. Chem. Soc. 75, 147 (1953).
- [3] Einige anchimer beschleunigte bimolekulare Homolysen sind bekannt: P. S. Skell, K. J. Shea in J. K. Kochi: Free Radicals. Bd. II, Wiley, New York 1973, S. 809.
- [4] C. G. Overberger, J. Gainer, J. Am. Chem. Soc. 80, 4561 (1958).
- [5] J. A. Berson, C. J. Olsen, J. S. Walia, J. Am. Chem. Soc. 84, 3337 (1962).
- [6] J. Hinz, C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1970, 3095.
- [7] S. Selzer, S. Scheppele, J. Am. Chem. Soc. 90, 358 (1968).
- [8] P. D. Bartlett, J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. 87, 1727 (1965).
- [9] C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber. 98, 2460 (1965).
- [10] C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber. 98, 2471 (1965).
- [11] L. A. Singer in D. Swern: Organic Peroxides. Bd. I, Wiley Interscience, New York 1970, S. 265.
- [12] C. Rüchardt, H. Trautwein, Chem. Ber. 98, 2478 (1965).
- [13] C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966).
- [14] Zusammenfassung: J. W. Wilt in J. K. Kochi: Free Radicals. Bd. I, Wiley, New York 1973, S. 333.
- [15] H. E. Zimmerman, A. Zweig, J. Am. Chem. Soc. 83, 1196 (1961).
- [16] N. F. Phelan, H. H. Jaffé, M. Orchin, J. Chem. Educ. 44, 626 (1967).
- [17] J. E. Leffler, C. C. Petropoulos, R. D. Faulkner, Chem. Ind. (London) 1956, 1238.
- [18] Übersicht: J. C. Martin in J. K. Kochi: Free Radicals. Bd. II, Wiley, New York 1973, S. 493.
- [19] P. Livant, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 98, 7851 (1976).
- [20] W. A. Prior, H. W. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1580 (1975).
- [21] J. C. Martin, P. Livant, M. M. Chau, Abstr. Pap. 174th Nat. Meeting ACS, Chicago 1977, Orgn. 135.
- [22] M. T. Reetz, Angew. Chem. 86, 416 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 402 (1974).
- [23] M. T. Reetz, Chem. Ber. 110, 954 (1977).
- [24] M. T. Reetz, Chem. Ber. 110, 965 (1977).
- [25] a) K. Kwart, S. F. Sarnier, J. Slutsky, J. Am. Chem. Soc. 96, 5234 (1973); b) M. J. Mobra, E. Ariza, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B, 56, 851 (1960).
- [26] A. G. Brook, Acc. Chem. Res. 7, 77 (1974).
- [27] M. T. Reetz, M. Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 797.
- [28] M. T. Reetz, M. Kliment, N. Greif, Chem. Ber. 111, 1083 (1978).
- [29] D. Griller, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976).
- [30] Furfurylradikale wurden auf anderem Weg erzeugt: L. D. Kispert, R. C. Quijano, C. U. Pittman, J. Org. Chem. 24, 3837 (1971).
- [31] W. P. Neumann, B. Schroeder, M. Ziebarth, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 2279.
- [32] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977).
- [33] M. T. Reetz, N. Greif, M. Kliment, Chem. Ber. 111, 1095 (1978).
- [34] J. Kochi, P. J. Krusic, D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 91, 1877 (1969).
- [35] M. T. Reetz, unveröffentlichte Ergebnisse 1977.
- [36] M. T. Reetz, Tetrahedron Lett. 1976, 817.
- [37] M. T. Reetz, N. Greif, noch unveröffentlicht.
- [38] A. V. Kisin, V. A. Korenevsky, N. M. Sergeev, Y. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 34, 93 (1972).
- [39] E. A. Ebsworth in A. G. MacDiarmid: The Bond to Carbon. Bd. I, Teil 1. Marcel Dekker, New York 1968, S. 46.
- [40] N. Greif, Dissertation, Universität Marburg 1977.
- [41] Bei der thermischen Umlagerung von α -Silylketonen in Silylenolether wurde das Auftreten einer reaktiven pentakoordinierten Silicium-Spezies wahrscheinlich gemacht: H. Kwart, W. E. Barnette, J. Am. Chem. Soc. 99, 614 (1977).
- [42] A. G. Brook, P. J. Dillon, Can. J. Chem. 47, 4347 (1969).
- [43] Definition: M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973); Übersicht: M. T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, 33 (1977).
- [44] M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, Chem. Ber. 109, 2716 (1976).
- [45] M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, Chem. Ber. 109, 2728 (1976).
- [46] H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz, G. Holzmann, Org. Mass. Spectrom. 11, 989 (1976).
- [47] H. Schwarz, R. Wolfschütz, Org. Mass. Spektrom. 11, 773 (1976).
- [48] H. Schwarz, M. T. Reetz, Angew. Chem. 88, 726 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 705 (1976); H. Schwarz, C. Wesdemiotis, M. T. Reetz, J. Organomet. Chem. 161, 153 (1978).
- [49] M. T. Reetz, A. Maaroufi, noch unveröffentlicht.
- [50] A. G. Brook, J. M. Duff, J. Am. Chem. Soc. 96, 4692 (1974).
- [51] M. T. Reetz, M. Kliment, unveröffentlichte Ergebnisse 1975.
- [52] A. Haas, Angew. Chem. 77, 1066 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 1014 (1965).
- [53] M. T. Reetz, M. Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 2909.
- [54] M. T. Reetz, N. Greif, Angew. Chem. 89, 765 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 712 (1977); vgl. A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones, J. M. Lennon, Can. J. Chem. 53, 332 (1975).

Flüssigkeits-Chromatographie in Säulen mit chemischen Umsetzungen nach der Trennung

Von Georg Schwedt^[*]

Die moderne Flüssigkeits-Chromatographie in Säulen (Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, HPLC) hat sich in den letzten Jahren zu einer sehr leistungsfähigen, vielseitig anwendbaren Trenntechnik entwickelt. Die Selektivität eines Analysenverfahrens, das auf einem Trennvorgang beruht, kann in vielen Fällen durch chemische Umsetzungen nach der Trennung wesentlich gesteigert werden. Außerdem lassen sich auf diese Weise niedrigere Nachweisgrenzen als bei der Detektion ohne Derivatisierung erreichen. Die physikalisch-chemischen Grundlagen dieser Verbundverfahren aus chromatographischer Trennung und chemischer Umsetzung mit anschließender Detektion im Durchfluß (Kopplung von Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatograph und Reaktionsdetektor) sowie der Stand der Entwicklung mit einem Überblick bisher beschriebener Anwendungen werden dargelegt und diskutiert.

1. Einleitung

Wesentliche Aufgaben der modernen chemischen Analytik sind die Steigerung der Empfindlichkeit und Selektivität sowie

die Verbesserung der Nachweisgrenzen von Analysenverfahren, mit denen Elementspuren und niedrige Gehalte organischer Substanzen in komplex zusammengesetzten Matrices erfaßt und bestimmt werden können. Fortschritte in diesem Sinne wurden in den letzten zwei Jahrzehnten vor allem mit Hilfe der Physik und der physikalischen Meßtechnik möglich, und zwar durch neuartige analytische Anwendungen physikalischer Effekte sowie durch apparative Verbesserungen.

[*] Prof. Dr. G. Schwedt
Analytische Chemie, Fachbereich 8 der Gesamthochschule
Adolf-Reichwein-Straße 2, D-5900 Siegen 21