

Dyotrope Umlagerungen, VII¹⁾

Synthese und thermische Umlagerung von (Silyl)methyl-silyl-äthern

Manfred T. Reetz*, Miroslav Kliment und Michael Plachky

Fachbereich Chemie der Universität Marburg
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 16. Dezember 1975

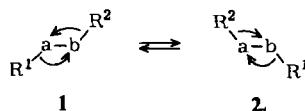
(Silyl)methyl-silyl-äther **9a–e** wurden synthetisiert mit dem Ziel, eine theoretisch mögliche thermische dyotrope Valenzisomerisierung zu beobachten, bei der die Silylgruppen ihre Plätze vertauschen. Die Thermolyse führt tatsächlich zu der gewünschten Umlagerung, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Aktivierungsparameter $E_a \approx 32$ kcal/mol bzw. $\Delta S^* \approx -9$ Clausius werden im Rahmen eines konzertierten Umlagerungsmechanismus diskutiert.

Dyotropic Rearrangements, VII¹⁾

Synthesis and Thermal Rearrangement of (Silyl)methyl Silyl Ethers

(Silyl)methyl silyl ethers **9a–e** were synthesized in order to observe a theoretically possible thermal dyotropic valence isomerization, in which the silyl groups interchange their positions. Thermolysis does indeed lead to the desired rearrangement, whereby an equilibrium is established. The activation parameters of $E_a \approx 32$ kcal/mol and $\Delta S^* \approx -9$ e. u. are discussed within the framework of a concerted rearrangement mechanism.

Dyotrope Umlagerungen definierten wir als neue Klasse von Valenzisomerisierungen, bei denen zwei σ -Bindungen intramolekular auf Wanderung gehen²⁾. Reaktionen vom Typ I³⁾ lassen sich durch die allgemeine Gleichung **1** \rightleftharpoons **2** beschreiben, wobei die Gruppen R^1 und R^2 ihre Plätze an den Gerüstatomen a und b austauschen.



Solche im Sinne der Pfeile verlaufende Prozesse beinhalten pericyclische Übergangszustände und unterliegen daher den Regeln der Orbitalsymmetrie⁵⁾. Nimmt man Retention der Konfiguration an beiden wandernden Gruppen an, so handelt es sich um eine thermisch verbotene, photochemisch erlaubte [$\sigma_2^a + \sigma_2^b$]-Reaktion⁶⁾. Den physikalischen Hintergrund des rein formalen Verbots konnten wir durch semiempirische SCF-Rechnungen vom Typ MINDO/2 aufdecken, wonach

¹⁾ VI. Mitteil.: M. T. Reetz und M. Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 2909.

²⁾ M. T. Reetz, Angew. Chem. **84**, 161 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 129 (1972).

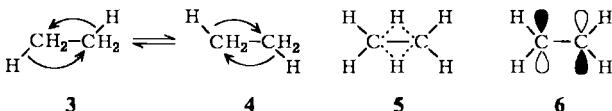
³⁾ Beim Typ II wandern ebenfalls zwei Reste intramolekular, jedoch nicht unter Stellungsaustausch⁴⁾.

⁴⁾ M. T. Reetz, Angew. Chem. **84**, 163 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 130 (1972).

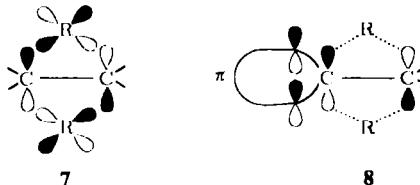
⁵⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

⁶⁾ Der ebenfalls thermisch verbotene [$\sigma_2^a + \sigma_2^b$]- sowie der erlaubte [$\sigma_2^a + \sigma_2^b$]-Vorgang sei hier nicht näher diskutiert, da die dabei zu erwartende Inversion der Konfiguration an beiden bzw. an einer der wandernden Gruppen aus räumlichen Gründen kaum vorstellbar ist.

der Übergangszustand **5** einer entarteten doppelten Wasserstoffwanderung **3** \rightleftharpoons **4** am Modellsystem Äthan eine ausgeprägte antibindende Komponente enthält⁷⁾. Das höchst-besetzte Molekülorbital (HOMO) hat nämlich die π^* -artige Form **6** mit einer Knotenfläche durch die wandernden H-Atome. Das Rechnergebnis steht in Einklang mit den Dewar-Zimmermann-Regeln⁸⁾, nach denen die Übergangszustände thermisch verbotener pericyclischer Prozesse antiaromatischen Charakter besitzen. Der Energieunterschied zwischen **5** und Äthan in der stabilsten Konformation beträgt nach dem MINDO/2-Versfahren den hohen Wert von $\Delta E = 5.9 \text{ eV}$ ^{7,9)}, so daß eine thermisch induzierte dyotrope Valenzisomerisierung am Äthan nicht zu erwarten ist.



Diese deutliche Aussage ist nicht allgemein gültig. Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich vielmehr qualitative Modelle entwickeln, wonach die von der Orbitalsymmetrie erzwungene Einschränkung durch zusätzliche symmetrieerlaubte Orbitalwechselwirkungen aufgehoben wird^{2,7)}. Wandern an Stelle von H-Atomen R-Gruppen, die über tiefliegende leere Orbitale der richtigen Symmetrie verfügen, so kann das besetzte π^* -Orbital **6** stabilisiert werden, so z. B. durch Überlappung mit d-Orbitalen (vgl. 7). Auch elektronenziehende Substituenten am stationären C-Atom wie z. B. π -Ketten mit $4n$ Elektronen, deren tiefst-unbesetztes Molekülorbital (LUMO) zu einer symmetrieerlaubten Wechselwirkung mit **6** befähigt ist, dürften die Energie des Übergangszustandes mindern (vgl. 8). Beide Effekte haben zur Folge, daß die Elektronendichte im antibindenden Bereich herabgesetzt wird.



Die obigen Modelle dienten als Arbeitshypothese bei der Suche nach umlagerungsfähigen Systemen¹¹⁾. Es wurden Verbindungen des Typs **9** bzw. **10** in Betracht gezogen, da die potentiell austauschenden Silylgruppen über leere d-Orbitale verfügen.

⁷⁾ M. T. Reetz, Tetrahedron **29**, 2189 (1973).

⁸⁾ N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S. 183, Verlag Chemie, Weinheim 1972; G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 164, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

⁹⁾ In seiner Studie über „diboran-artige“ Strukturen des Äthans kommt Hoffmann mit Hilfe von vertieften Hückel- und CNDO/2-Rechnungen zu ähnlich hohen Werten¹⁰⁾.

¹⁰⁾ R. Hoffmann und J. E. Williams, Helv. Chim. Acta **55**, 67 (1972).

¹¹⁾ Die Literatur enthält nur vereinzelte Beispiele von Gruppenaustauschreaktionen. Einige verlaufen erwiesenermaßen unter Bildung von Ionen oder Ionenpaaren als Zwischenstufen, wie die Umlagerung von 1,2-Dihalogenalkanen¹²⁾ und verwandten Systemen¹³⁾ sowie die Criegee-Umlagerung¹⁴⁾. Andere, so z. B. die Coenzym B₁₂-bedingte Isomerisierung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA, bei deren Verlauf die COSCoA-Gruppe und der kobalthaltige Rest ihre Plätze vertauschen, sind mechanistisch noch nicht ausreichend untersucht worden¹⁵⁾.

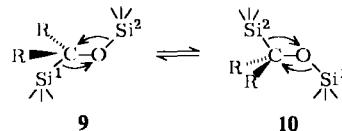
¹²⁾ D. H. R. Barton und E. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1066 (1950); C. A. Grob und S. Winstein, Helv. Chim. Acta **35**, 782 (1952); D. H. R. Barton und S. Prabhakar, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 781.

¹³⁾ J. F. Kings und R. G. Pews, Can. J. Chem. **43**, 847 (1965).

¹⁴⁾ R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. **560**, 127 (1948); H. L. Goering und A. C. Olson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5853 (1953).

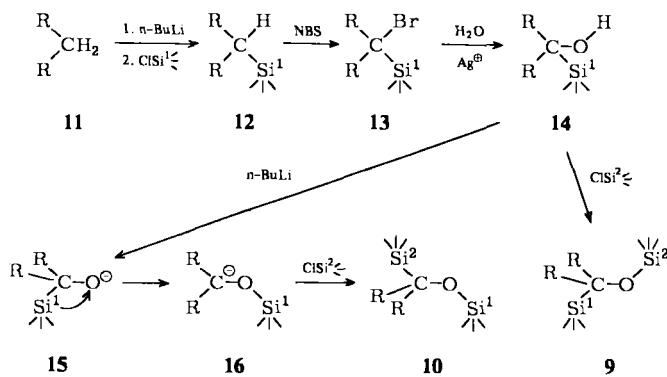
¹⁵⁾ W. W. Miller und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1498 (1969); J. Retey und B. Zagalak, Angew. Chem. **85**, 721 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 671 (1973).

Gewählt wurden Vertreter mit aromatischen Substituenten ($R = \text{Aromat}$), um die oben beschriebene Aktivierung zu bewirken und zugleich Nebenreaktionen wie olefinbildende Silanol-Eliminierungen unmöglich zu machen. Die Wahl dieses Systems erschien auch deshalb vielversprechend, weil Silylgruppen bekanntlich bei *sigmatropen* Umlagerungen besonders wanderungsfreudig sind¹⁶⁾. Wie Arbeiten von Brook¹⁷⁾ und West¹⁸⁾ zeigen, nehmen dabei Verbindungen mit Heteroatomen einen wichtigen Platz ein. Wir beschreiben hier Synthese und thermische Umlagerung von **9** bzw. **10** sowie die Ergebnisse kinetischer Studien¹⁹⁾.



Synthesen

Zur Darstellung von **9** bzw. **10** dienten drei verschiedene Methoden, je nach Natur des Gerüsts (Tab. 1). Da nicht in jedem Fall alle drei Verfahren angewandt wurden, ist ein kritischer Vergleich hinsichtlich der allgemeinen präparativen Anwendbarkeit nicht möglich. *Methode A* bezieht sich auf α -Silylalkohole **14**, die in Anlehnung an das Verfahren von Earborn²⁰⁾ und Brook²¹⁾ über die Sequenz **11** → **12** → **13** → **14** zugänglich sind. Die sich daran anschließende Silylierung²²⁾ erfolgt entweder mit dem entsprechenden Chlorsilan und Pyridin als Hilfsbase oder mit *N,N*-Bis(trimethylsilyl)acetamid. Auf der Stufe von **14** lässt sich eine Variante vornehmen, bei der die zweite Silylgruppe am C-Atom eingeführt wird: Anionisierung am Sauerstoff (**14** → **15**) bewirkt zunächst eine [1,2]-Verschiebung²³⁾ des am C-Atom gebundenen Silylrestes unter Bildung des Anions **16**, welches dann zu **10** C-silyliert wird.



¹⁶⁾ O. W. Steward, J. Organomet. Chem. **83**, 265 (1974).

¹⁷⁾ A. G. Brook, Acc. Chem. Res. **7**, 77 (1974).

¹⁸⁾ R. West und P. Boudjouk, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3987 (1973).

¹⁹⁾ Vorläufige Mitteil.: M. T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Angew. Chem. **86**, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 813 (1974).

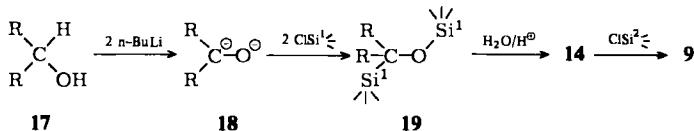
²⁰⁾ C. Earborn und R. A. Shaw, J. Chem. Soc. **1955**, 1420.

²¹⁾ A. G. Brook und C. M. Warner, Tetrahedron Lett. **1962**, 815.

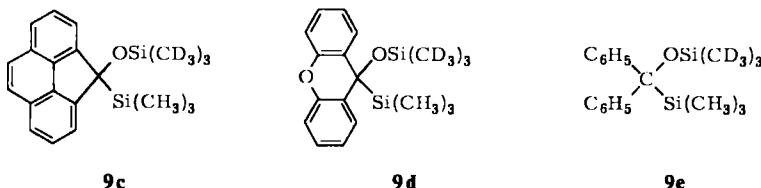
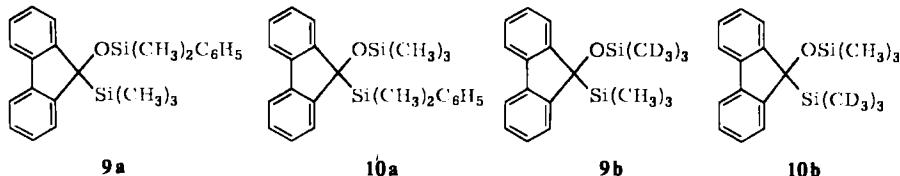
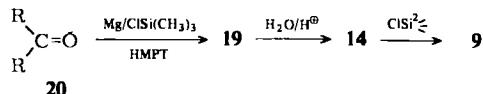
²²⁾ Übersicht über Silylierungsmethoden von Alkoholen: J. F. Klebe, Acc. Chem. Res. **3**, 299 (1970).

²³⁾ Silylgruppen-Wanderungen vom Typ **15** → **16** sind eingehend untersucht worden¹⁷⁾.

Bei *Methode B* geht man von den Alkoholen **17** aus, die der nächst höheren Oxidationsstufe von **11** entsprechen. Sie lassen sich mit n-Butyllithium zu den Dianionen **18** metallieren, die zweifach silyliert werden. Hydrolyse der dabei entstehenden Äther **19** liefert **14**, die in der schon beschriebenen Weise in **9** übergeführt werden. Dieses Verfahren versagt im Falle des Xanthenyl-Systems.



Methode C beruht auf einem Verfahren von *Calas*²⁴⁾, nach dem Ketone **20** mit Magnesium und Trimethylchlorsilan in Hexamethylphosphorsäuretriamid reduktiv zu **19** silyliert werden. Hydrolyse bzw. erneute Silylierung ergibt **9**. Die Anwendung dieser eleganten Synthese ist nur dann sinnvoll, wenn das entsprechende Keton leicht zugänglich ist. Aus diesem Grund wurde sie im Falle von **9c** nicht herangezogen.



Neben den Synthesen sind auch die spektroskopischen Befunde von **9** bzw. **10** strukturhinweisend. Charakteristisch sind die IR-Banden im Bereich $1050\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, die den Strettschwingungen der Si—O-Bindung zuzuordnen sind²⁵⁾. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen neben den aufgespaltenen Signalen der aromatischen Protonen die der Silylgruppen um $\tau = 10$ als scharfe Singulets (Tab. 1). Dabei fällt auf, daß die Protonen der Silyloxygruppen bei höherem Feld erscheinen als die der am C-Atom gebundenen Silylgruppen. Dies ist insofern überraschend, als der Ersatz einer Methylgruppe am Tetramethylsilan durch elektronegative Reste wie Sauerstoff, Stickstoff oder Halogen in der Regel zu einer

²⁴⁾ R. Calas, J. Dunogues, C. Biran und N. Duffaut, J. Organomet. Chem. **20**, P 22 (1969).

²⁵⁾ L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, S. 340, Methuen, London 1958.

Tieffeldverschiebung führt²⁶⁾. Möglicherweise befinden sich die Protonen der Silyloxygruppen ober- bzw. unterhalb der Ringebene der aromatischen π -Systeme und werden infolge des magnetischen Anisotropie-Effekts abgeschirmt.

Tab. 1. Darstellungsmethode und ^1H -NMR-Daten der (Silyl)methyl-silyl-äther **9** und **10**

Verbindung	Darstellungsmethode (s. Text)	^1H -NMR-Signale ^{a)} der Alkylgruppen in τ	
		O— SiCH_3	C— SiCH_3
9a	A	10.25	10.20
10a	A	10.31	9.97
9b	A, B	10.20 ^{b)}	10.10
9c	A	10.35 ^{b)}	10.15
9d	C	10.15 ^{b)}	10.10
9e	B, C	10.2 ^{b)}	10.0

^{a)} In CCl_4 , TMS als externer Standard.

^{b)} Signal der nicht deuterierten Form (s. Exp. Teil).

Thermolysen

Erhitzt man **9a**, **b** oder **c** in inerten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) auf $140 - 175^\circ\text{C}$, so entstehen die Umlagerungsprodukte **10a**, **b** und **c**, wobei sich Gleichgewichte einstellen, die anhand der ^1H -NMR-Spektren leicht zu erkennen sind. Im Falle von **9a** wurde das Umlagerungsprodukt **10a** auf unabhängigem Weg dargestellt und ebenfalls der Thermolyse unterworfen. Man beobachtet dabei die Einstellung des gleichen Gleichgewichts **9a** \rightleftharpoons **10a**. In keiner der erwähnten Thermolysen entstehen Nebenprodukte.

Die Umlagerungen von **9b** und **c** sind streng thermoneutral, d. h. die Gleichgewichtskonstanten betragen innerhalb der Meßgenauigkeit $K = 1.0$. Das Ausbleiben eines meßbaren kinetischen bzw. thermodynamischen sekundären Isotopeneffektes überrascht nicht, da sich die neun isotopen Atome nicht direkt am Reaktionszentrum befinden. Anders verhält sich **9a** bzw. **10a**, obgleich auch hier die Umlagerung als nahezu thermoneutral bewertet werden kann, wie Tab. 2 verdeutlicht.

Tab. 2. Thermodynamische Daten der Umlagerung **9a** $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$ **10a**

Temp. $^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$)	$K = k_1/k_{-1}$
143.8	0.850
153.7	0.878
164.1	0.890
173.8	0.895

Gegenüber den oben beschriebenen Systemen zeigen **9d** und **e** eine stark vermindernde Umlagerungsfähigkeit. Erst forcierte Bedingungen (10 – 12 h bei $230 - 235^\circ\text{C}$) vermögen Umlagerungen auszulösen, wobei neben erheblichen Mengen von Nebenprodukten²⁷⁾ lediglich 10 – 15 % **10d** bzw. **e** nachzuweisen waren. Die konkurrierenden Nebenreaktionen verhindern die völlige Einstellung der Gleichgewichte.

²⁶⁾ H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2336 (1963).

²⁷⁾ Es bilden sich mehrere Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

Aktivierungsparameter

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden benzolische Lösungen von **9a** und **b** im Bereich 140–175°C thermolysiert und die Einstellung der Gleichgewichte NMR-spektroskopisch verfolgt²⁸⁾. In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der üblichen, für reversible Prozesse geeigneten Gleichungen³⁰⁾. Tab. 3 faßt die Ergebnisse zusammen.

Die Aktivierungsparameter der Umlagerung des weniger leicht zugänglichen **9c** wurden nicht bestimmt, dürften jedoch denen von **9b** ähnlich sein. Da im Falle von **9d** und **e** erhebliche Mengen an Nebenprodukten entstehen, war eine genaue Ermittlung der Aktivierungsparameter nicht möglich. Lediglich k_{rel} -Werte konnten grob abgeschätzt und mit den extrapolierten Werten von **9a** und **b** verglichen werden (Tab. 4).

Tab. 3. Aktivierungsparameter

Umlagerung	E_a (Arrhenius) (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal · mol ⁻¹ · grad ⁻¹)
9a → 10a	31.1 ± 0.6	30.3 ± 0.6	-8.6 ± 0.8
9b → 10b	30.8 ± 0.6	30.0 ± 0.6	-8.8 ± 0.8

Tab. 4. k_{rel} -Werte einiger Umlagerungen

Umlagerung	k_{rel} (155 °C)	k_{rel} (230 °C)
9a → 10a	1.0	1.0
9b → 10b	1.5	1.5
9c → 10c	1.2	—
9d → 10d	—	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$
9e → 10e	—	$\approx 6 \cdot 10^{-5}$

Diskussion

Obwohl die gleichzeitige Spaltung von zwei σ -Bindungen in der Regel energetisch kostspielig ist, stellt sie keineswegs einen seltenen Reaktionstyp dar. Olefinbildende Eliminierungen³¹⁾, Cycloreversionen³²⁾ sowie Gruppentransfer-Reaktionen³³⁾ sind bekannte Beispiele. In allen Fällen wird der Bindungsbruch von Bindungsbildung begleitet. Das Phänomen der Energiekompensation trifft auch für dyotrope Valenzisomerisierungen zu⁷⁾. In diesem Rahmen lassen sich die relativ kleinen Aktivierungsenergien von 31–32 kcal/mol der oben beschriebenen Umlagerungen verstehen. Die negative Aktivierungsentropie

²⁸⁾ Die Aktivierungsenergien von 31–32 kcal/mol (Tab. 3) sind so hoch, daß die dynamische NMR-Spektroskopie²⁹⁾ zur Ermittlung der kinetischen Daten nicht angewandt werden kann.

²⁹⁾ H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).

³⁰⁾ R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 135, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, S. 65, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

³¹⁾ J. Sicher, Angew. Chem. **84**, 177 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 200 (1972).

³²⁾ R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 529 (1971), dort weitere Literatur.

³³⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965).

(≈ -9 Clausius) deutet auf einen geordneten Übergangszustand hin und ist ebenfalls mit einem dyotropen Prozeß im Einklang. Die nachstehende Veröffentlichung³⁴⁾ beschreibt weitergehende Untersuchungen zum Mechanismus der Umlagerung. Hier sei zusammenfassend erwähnt, daß alle bisherigen Befunde für einen konzertierten Reaktionsablauf sprechen. Insbesondere die strenge Intramolekularität, die hohe Stereospezifität (>95% Retention der Konfiguration am wandernden Silylrest) sowie der geringe Einfluß der Solvenspolarität auf die Umlagerungsgeschwindigkeit sind mit dieser Schlußfolgerung zu vereinbaren³⁴⁾. Zu erklären bleibt die Beobachtung, daß **9d** und **e** erheblich langsamer reagieren als die anderen Verbindungen. Möglicherweise spielen hier sowohl sterische als auch elektronische Faktoren eine Rolle. Wie schon erwähnt, führt jeder elektronenziehende Substituent, der die Elektronendichte am Reaktionsort vermindert, zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes. Hierzu sind die Fluorenyl- und Phenanthrylenmethyl-Reste besonders gut geeignet. Sie vermögen die Elektronendichte am statio-nären C-Atom während des Umlagerungsvorganges durch Delokalisierung über das gesamte π -System herabzusetzen, weil sie dadurch aromatischen Charakter³⁵⁾ annehmen. Anders betrachtet, sind die kondensierten Aromaten wirksame Substituenten, da sie über tiefliegende leere MOs der richtigen Symmetrie verfügen. So kann z. B. das Fluorenyl-System schematisch als „Kombination“ von Biphenyl und einem C–O-Fragment aufgefaßt werden. Die Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Biphenyls³⁶⁾ und dem (besetzten) π^* -artigen MO der C–O-Einheit ist symmetrieerlaubt, denn die Vorzeichen der Atomkoeffizienten an der 2- und 2'-Stellung sind gleich, wie **21** verdeutlicht. Diese Betrach-tung entspricht der eingangs diskutierten Stabilisierungsmöglichkeit durch einfache π -Ketten (vgl. **8**)³⁷⁾.



Die rasch umlagernden Verbindungen **9a – c** sind auch deshalb ideale Systeme für dyotrope Valenzisomerisierungen, weil sie infolge ihrer starren Geometrie die geringste sterische Hinderung aufweisen. Dagegen verfügt **9e** nicht über diese Eigenschaften. Zwei Phenylreste sind nicht nur in ihrer Eigenschaft als elektronenziehende Gruppen weniger wirksam, sie verhindern auch sterisch den glatten Angriff des am Sauerstoffatom gebundenen Silylrestes an der Rückseite der alten Si–C-Bindung (**22**).

Obwohl beim Xanthenyl-Substituenten die sterischen Verhältnisse weitaus günstiger sein dürften³⁸⁾, ist dieses System aus elektronischen Gründen schlecht geeignet. Das einsame Elektronenpaar am Sauerstoff wirkt als Elektronen-Donator, wodurch die elektro-

³⁴⁾ M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky und N. Greif, Chem. Ber. **109**, 2728 (1976), nachstehend.

³⁵⁾ P. Garratt und P. Vollhardt, Aromatizität, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

³⁶⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung: Tabellen berechneter und experimenteller Größen, S. 111, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

³⁷⁾ Zur Rolle der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms s. Lit.^{7, 34)}.

³⁸⁾ Xanthenyl- sowie verwandte Gerüste sind nicht ganz planar, sondern haben eine „schalenartige“ Form, wobei das Umklappen mit einer geringen Aktivierungsenergie verbunden ist³⁹⁾.

³⁹⁾ A. L. Ternay und S. A. Evans, J. Org. Chem. **39**, 2941 (1974), dort weitere Literatur.

nenziehende Eigenschaft des π -Systems vermindert wird. Diese Feststellungen unterstreichen die stereoelektronischen Voraussetzungen für dyotrope Umlagerungen von (Silyl)methyl-silyl-äthern.

Wir danken Herrn Professor Dr. R. W. Hoffmann für die Förderung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen. Unser Dank gilt ebenfalls der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit lithium-organischen Verbindungen wurden in trockenen Apparaturen unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Bei kinetischen Messungen diente als Thermostat ein thermoisolierter Ölbad in Zusammenhang mit einem Proportionalregler (TP 25 der Firma Haake, Karlsruhe) mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$. IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 157; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian T-60 und Varian XL-100, TMS als externer Standard; Massenspektren: Geräte MAT-CH 4 und MAT-711 der Firma Varian.

1. 9-(Trimethylsilyl)fluoren: Die von Gilman⁴⁰⁾ beschriebene Vorschrift wurde wie folgt geändert: Zur Lösung von 16.6 g (0.1 mol) Fluoren in 80 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 0°C 67 ml einer 1.5 M Lösung von n-Butyllithium in Pentan. Nach 30 min versetzte man mit 10.9 g (0.1 mol) Trimethylchlorsilan, rührte 15 min und verdünnte mit 100 ml Äther. Das Gemisch wurde auf 100 ml einer 10 proz. Ammoniumchlorid-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert: 21.4 g (90 %) vom Schmp. 98°C (Lit.⁴⁰⁾ $97 - 98^\circ\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9 H), 6.6 (s, 1 H), 3.0 – 2.1 (m, 8 H).

2. 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren: Die von Earborn²⁰⁾ beschriebene Vorschrift wurde wie folgt geändert: Die Lösung aus 10 g (40 mmol) 9-(Trimethylsilyl)fluoren in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 7.12 g (40 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 30 mg Dibenzoylperoxid 50 min unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom Succinimid ab, engte ein und wusch den Rückstand mit 50 ml Pentan: 12.4 g (98 %) vom Schmp. $133 - 134^\circ\text{C}$ (Lit.²⁰⁾ 134.5°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9 H), 2.9 – 2.2 (m, 8 H).

3. 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol: Durch folgende Änderung der von Earborn²⁰⁾ beschriebenen Vorschrift konnte die Ausb. erheblich gesteigert werden: Die Mischung aus 6.3 g (20 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)fluoren, 3.4 g (11 mmol) Silbersulfat, 50 ml Aceton und 8 ml Wasser wurde 20 min unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom ausgefallenen Silberbromid ab, zog den größten Teil des Acetons im Rotationsverdampfer ab, verdünnte mit 60 ml Äther, wusch zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Der Rückstand wurde aus Petroläther ($40 - 60^\circ\text{C}$) kristallisiert: 4.5 g (89 %) vom Schmp. 92°C (Lit.²⁰⁾ 92°C). — $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\tau = 9.99$ (s, 9 H), 8.3 (s, 1 H), 3.0 – 2.3 (m, 8 H).

4. Dimethylphenylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-äther (9a): Zur Lösung von 2.0 g (7 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol und 0.6 g Pyridin in 20 ml trockenem Äther tropfte man 1.3 g (7.1 mmol) Dimethylphenylchlorsilan. Man rührte 1 h unter Rückfluß, destillierte den Äther ab und rührte den weißen Brei 20 min bei 60°C . Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ml Pentan versetzt und von unlöslichem Pyridin-hydrochlorid abfiltriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf -78°C wurde von ausgefallenen Kristallen (Ausgangsverbindung) abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Kugelrohr-Destillation bei $100 - 110^\circ\text{C}/0.1$ Torr ergab 1.3 g (46 %) eines Öls.

⁴⁰⁾ H. Gilman, R. A. Benkeser und G. E. Dunn, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1689 (1950).

IR (Film): 3100 – 2900, 1980, 1450, 1260, 1070 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.25 (s, 6H), 10.20 (s, 9H), 3.0 – 2.3 (m, 13H).

C₂₄H₂₈OSi₂ (388.7) Ber. C 74.18 H 7.26
Gef. C 74.38 H 7.18 Mol.-Masse 388 (MS)

5. (*9-Dimethylphenylsilyl-9-fluorenyl*)-trimethylsilyl-äther (**10a**): Zur Lösung von 2.0 g (79 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol in 30 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 0 °C 2.5 ml einer 1.6 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Die dunkel-grüne Lösung wurde 15 min gerührt und mit 1.4 g (80 mmol) Dimethylphenylchlorsilan versetzt. Man rührte 15 min, engte ein und versetzte mit 50 ml Pentan. Das Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Kugelrohrdestillation bei 110 °C/0.1 Torr ergab 1.6 g (54 %) eines Öls.

IR (Film): 3100 – 2900, 1460 – 1440, 1280, 1060 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.31 (s, 9H), 9.97 (s, 6H), 3.1 – 2.3 (m, 13H).

C₂₄H₂₈OSi₂ (388.7) Ber. C 74.18 H 7.26
Gef. C 74.25 H 7.13 Mol.-Masse 388 (MS)

6. Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-äther

Methode A: Zur Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol und 0.29 g trockenem Pyridin in 20 ml trockenem Äther fügte man 440 mg (4 mmol) Trimethylchlorsilan. Man destillierte den Äther ab und rührte 25 min bei 60 °C. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Pentan versetzt und von unlöslichem Pyridin-hydrochlorid getrennt. Nach Abkühlen des Filtrats auf –78 °C wurde von ausgefallenen Kristallen (Ausgangsverbindung) abgesaugt und eingeengt. Sublimation bei 60 – 70 °C/0.1 Torr ergab 850 mg (66 %) farblose Kristalle vom Schmp. 59 °C.

IR (KBr): 3050 – 2960, 1990, 1445, 1250, 1050 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.20 (s, 9H), 10.10 (s, 9H), 2.8 – 2.1 (m, 8H).

C₁₉H₂₆OSi₂ (326.6) Ber. C 69.87 H 8.02
Gef. C 70.09 H 7.99 Mol.-Masse 326 (MS)

Methode B: Zur Lösung von 1.8 g (10 mmol) 9-Fluorenol wurden bei 0 °C 13 ml einer 1.6 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung getropft. Man rührte 30 min nach und versetzte mit 2.2 g (20 mmol) Trimethylchlorsilan. Nach einer Reaktionszeit von 1 h engte man ein, digerierte den Rückstand mit 20 ml Pentan, trennte vom Lithiumchlorid ab, engte erneut ein und sublimierte wie oben: 2.2 g (67 %) vom Schmp. 59 °C; spektroskopische Eigenschaften wie oben.

Hydrolyse von Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-äther: Die Lösung von 3.3 g (10 mmol) des Äthers in 20 ml Aceton und 5 ml 10proz. Salzsäure wurde 50 min unter Rückfluß gerührt. Man versetzte mit 20 ml Wasser, ätherte aus, wusch dreimal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Einengen kristallisierte man den Rückstand aus Pentan: 1.9 g (76 %) 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol vom Schmp. 92 °C (Lit.²⁰) 92 °C.

7. /D₉/Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-äther (**9b**): Zur Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-fluorenol in 0.29 g trockenem Pyridin fügte man 470 mg (4 mmol) [D₉]Trimethylchlorsilan (Merck/Schuchardt) und rührte 3 h bei 60 °C. Man versetzte mit 20 ml Äther, trennte vom Pyridin-hydrochlorid ab und engte ein. Der Rückstand wurde bei 60 – 70 °C/0.1 Torr sublimiert. 965 mg (74 %) vom Schmp. 54 – 58 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Trimethylsilyl-Bereich nur ein Signal bei τ = 10.10, so daß auf >95 % D-Einbau geschlossen werden kann. Mol.-Masse 335 (MS).

8. 4-Trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren: Zur Lösung von 1.9 g (10 mmol) 4H-Cyclopenta[def]phenanthren („4,5-Methylenphenanthren“, Fluka) in 20 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 0 °C 4.5 ml einer 2.2 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Nach 10 min fügte man der roten Lösung 1.2 g (11 mmol) Trimethylchlorsilan zu und rührte 20 min nach. Man verdünnte

mit 20 ml Äther, versetzte mit 15 ml einer 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung, wusch die organische Phase mit 20 ml Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen wurde aus Methanol kristallisiert: 1.7 g (65%) vom Schmp. 79–81°C.

IR (KBr): 3050–3000, 2960–2950, 1555, 1480, 1295 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.3 (s, 9 H), 6.1 (s, 1 H), 2.8–2.3 (m, 8 H).

C₁₈H₁₈Si (262.4) Ber. C 82.38 H 6.91 Gef. C 82.40 H 7.01

9. 4-Brom-4-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren: 1.0 g (3.8 mmol) 4-Trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren, 0.7 g (3.8 mmol) N-Bromsuccinimid und 10 mg Dibenzoylperoxid in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 40 min unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Succinimid ab, zog den größten Teil des Lösungsmittels ab und füllte mit 8 ml Pentan: 1.2 g (93%) vom Schmp. 93–95°C.

IR (KBr): 3050–3000, 2960–2950, 1550, 1480, 1295 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.0 (s, 9 H), 2.8–2.3 (m, 8 H).

C₁₈H₁₇BrSi (341.3) Ber. C 63.34 H 5.02 Gef. C 63.12 H 5.21

10. 4-Trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-ol: Die Mischung aus 2.4 g (7.3 mmol) des vorstehenden Cyclopentaphenanthrens, 1.3 g (7.8 mmol) Silberacetat, 20 ml Aceton und 5 ml Wasser wurde 20 min unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Silberbromid ab, zog den größten Teil des Acetons ab, verdünnte mit 20 ml Äther, wusch mit 10 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Der gelbe Rückstand wurde über 100 g Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Man isolierte 750 mg eines Feststoffes, den man aus Petroläther (40–60°C)/Methanol (1:1) umkristallisierte: 630 mg (31%) vom Schmp. 170–171°C.

IR (KBr): 3500–3200, 3050–3000, 2965–2950, 1295 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DCCl₃): τ = 10.1 (s, 9 H), 8.1 (s, 1 H), 2.8–2.3 (m, 8 H).

C₁₈H₁₈OSi (278.4) Ber. C 77.65 H 6.52 Gef. C 77.73 H 6.64

11. Trimethylsilyl-(4-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-yl)-äther: 1.4 g (5 mmol) des vorstehenden Alkohols und 650 mg (6 mmol) Trimethylchlorsilan in 1.5 ml trockenem Pyridin wurden 1 h bei 60°C gerührt. Man versetzte mit 30 ml Pentan, filtrierte vom Pyridin-hydrochlorid ab und engte ein. Der Rückstand wurde bei 50°C/0.01 Torr sublimiert: 1.4 g (80%) vom Schmp. 90–91°C.

IR (KBr): 3060–3020, 2960–2950, 1295, 1055 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 10.35 (s, 9 H), 10.15 (s, 9 H), 2.8–2.3 (m, 8 H).

C₂₁H₂₆OSi₂ (350.6) Ber. C 71.94 H 7.47

Gef. C 71.81 H 7.43 Mol.-Masse 350 (MS)

12. [D₉]-Trimethylsilyl-(4-trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-yl)-äther (9c): 0.70 g (2.5 mmol) 4-Trimethylsilyl-4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-ol und 350 mg (3 mmol) [D₉]-Trimethylchlorsilan in 1 ml trockenem Pyridin wurden 1 h bei 60°C gerührt. Man versetzte mit 15 ml Pentan und arbeitete wie unter 11. auf: 670 mg (75%) vom Schmp. 89–90°C. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Trimethylsilyl-Bereich nur ein Signal bei τ = 10.15, so daß auf >95% D-Einbau geschlossen werden kann. Mol.-Masse 359 (MS).

13. Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-xanthenyl)-äther: 9.8 g (50 mmol) Xanthon, 13 g (120 mmol) Trimethylchlorsilan und 1.2 g (50 mmol) Magnesium wurden in 80 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid 45 min bei 120–130°C gerührt. Die gelbe Lösung wurde mit 100 ml Äther versetzt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat, engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei 95–100°C/0.1 Torr. Das farblose Öl (10.9 g) war laut ¹H-NMR-Spektrum zu 80% rein. Die Hälfte der Menge wurde mit Chloroform über 200 g Kieselgel chromatographiert: 4.0 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 39–42°C.

IR (KBr): 3100 – 2920, 1600, 1480, 1270, 1050 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 10.10$ (s, 9 H), 10.15 (s, 9 H), 3.3 – 2.5 (m, 8 H).



14. *9-Trimethylsilyl-9-xanthenol*: 2.6 g (7.6 mmol) Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-xanthenyl)-äther wurden in 20 ml Aceton und 5 ml verd. Salzsäure 10 min unter Rückfluß gerührt. Man verdünnte mit 60 ml Wasser und ätherte aus. Die äther. Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der kristalline Rückstand gab aus Pentan 1.6 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 86 – 87°C, die sich an der Luft bzw. am Licht innerhalb von wenigen Tagen zersetzen.

IR (KBr): 3480 – 3400, 3050 – 2950, 1600, 1480, 1270 cm⁻¹. – ¹H-NMR (DCCl₃): $\tau = 10.1$ (s, 9 H), 8.2 (s breit, 1 H), 3.3 – 2.5 (m, 8 H).



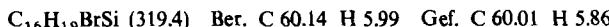
15. Silylierung von 9-Trimethylsilyl-9-xanthenol

a) Zu *Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-xanthenyl)-äther*: 270 mg (1 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-xanthenol, 150 mg (1.4 mmol) Trimethylchlorsilan und 110 mg (1.4 mmol) trockenes Pyridin wurden in einem geschlossenen Gefäß 8 h bei 70°C gerührt. Man verdünnte mit 10 ml Äther, filtrierte vom Pyridin-hydrochlorid ab und engte ein. Der Rückstand wurde mit Chloroform über 20 g Kieselgel chromatographiert: 144 mg (42%) Kristalle vom Schmp. 40 – 42°C; spektroskopische Eigenschaften wie bei 13.

b) Zu [*D*₉]Trimethylsilyl-(9-trimethylsilyl-9-xanthenyl)-äther (**9d**): 270 mg (1 mmol) 9-Trimethylsilyl-9-xanthenol wurden mit [*D*₉]Trimethylchlorsilan wie unter a) silyliert: 130 mg (37%) Kristalle vom Schmp. 38 – 41°C. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Trimethylsilyl-Bereich nur ein Signal bei $\tau = 10.10$, so daß auf >95% D-Einbau geschlossen werden kann.

16. *Bromdiphenyl(trimethylsilyl)methan*⁴¹⁾: 4.0 g (18.5 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)methan in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 3.3 g (18.5 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 15 mg Dibenzoylperoxid versetzt und 1 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Succinimid ab und engte ein. Da das ¹H-NMR-Spektrum >97% Ausb. andeutete, wurde der Rückstand ohne Reinigung bei weiteren Reaktionen eingesetzt. Zur Analyse wurden 200 mg mit Äther über 10 g Kieselgel chromatographiert: 150 mg eines farblosen Öls.

IR (Film): 3100 – 2900, 1960, 1600, 1490, 1450, 1255 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 9.8$ (s, 9 H), 3.1 – 2.5 (m, 10 H).



17. *Trimethylsilyl-[α -(trimethylsilyl)benzhydryl]-äther*: Die Mischung aus 2.56 g (10 mmol) α -(Trimethylsilyl)benzhydrol⁴³⁾, 1.3 g (12 mmol) Trimethylchlorsilan und 0.95 g (12 mmol) Pyridin wurde in einem geschlossenen Gefäß 6 h bei 70°C gerührt. Man verdünnte mit 20 ml Äther, filtrierte vom Pyridin-hydrochlorid ab und engte ein. Der Rückstand wurde mit Chloroform über 100 g Kieselgel chromatographiert: 1.85 g (56%) eines farblosen Öls; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer nach Calas²⁴⁾ hergestellten authent. Probe. – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 10.0$ (s, 9 H), 10.2 (s, 9 H), 2.8 (s, 10 H).

18. [*D*₉]Trimethylsilyl-[α -(trimethylsilyl)benzhydryl]-äther (**9e**): 256 mg (1.0 mmol) α -(Trimethylsilyl)benzhydrol wurden wie unter 17. mit [*D*₉]Trimethylchlorsilan silyliert: 179 mg (53%) farbloses Öl. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Trimethylsilyl-Bereich nur ein Signal bei $\tau = 10.0$, so daß auf >95% D-Einbau geschlossen werden kann.

⁴¹⁾ Diese Verbindung wurde von Brook⁴²⁾ auf gleichem Weg dargestellt, jedoch nicht charakterisiert.

⁴²⁾ A. G. Brook, C. M. Warner und M. E. McGriskin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 981 (1959).

⁴³⁾ Dargestellt nach Brook⁴²⁾ durch Hydrolyse von Bromdiphenyl(trimethylsilyl)methan.

Thermolysen: 0.2–0.3 M benzolische Lösungen von **9a, b, c** und **10a** wurden unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Bereich 140–175°C der Thermolyse unterworfen. Anhand der ¹H-NMR-Signale der Silylgruppen wurden die Umlagerungen zeitlich verfolgt bzw. die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (s. Tab. 2). Unter den gleichen Bedingungen waren bei **9d** und **e** keine Umlagerungen zu beobachten. Erneute Thermolysen bei 230–235°C (10–12 h) ergaben **10d** bzw. **e** zu 10–15%, neben erheblichen Mengen von Nebenprodukten.

Kinetische Untersuchungen: Bei allen kinetischen Messungen wurden 0.2–0.3 M Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen in NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen. Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, und zwar durch Integration der Silylsignale, die zugleich als innerer Standard dienten. Jede Integration wurde 6 bis 8 mal durchgeführt, wobei der Mittelwert errechnet wurde (Tab. 3 und 4).

[542/75]