

Dyotrope Umlagerungen, VIII<sup>1)</sup>**Mechanismus der Umlagerung von (Silyl)methyl-silyl-äthern***Manfred T. Reetz\*, Miroslav Kliment, Michael Plachky und Norbert Greif*

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

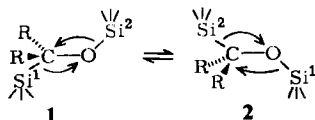
Eingegangen am 16. Dezember 1975

Der Mechanismus der entarteten dyotropen Valenzisomerisierung von (Silyl)methyl-silyl-äthern  $1 \rightleftharpoons 2$  wird anhand von Kreuzungs- und Abfangversuchen, Aktivierungsparametern, Lösungsmiteleinflüssen und Substituenteneffekten untersucht. Die Konfiguration an einer chiralen Silylgruppe bleibt während der Umlagerung erhalten. Mehrere Mechanismen werden diskutiert, wobei einem dyotropen bzw. konzertierten Prozeß mit asymmetrischem Übergangszustand der Vorrang gegeben wird.

Dyotropic Rearrangements, VIII<sup>1)</sup>**Mechanism of the Rearrangement of (Silyl)methyl Silyl Ethers**

The mechanism of the degenerate dyotropic valence isomerization of (silyl)methyl silyl ethers  $1 \rightleftharpoons 2$  has been investigated with the aid of cross-over and trapping experiments, activation parameters, solvent dependency, and substituent effects. The configuration at a chiral silyl group is retained during the rearrangement. Several mechanisms are discussed, of which a dyotropic, i. e., concerted process with an asymmetric transition state is preferred.

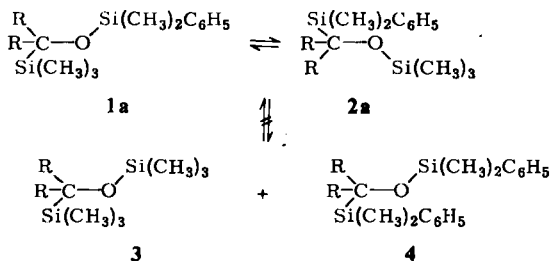
In der vorstehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde die Synthese und Umlagerung einiger (Silyl)methyl-silyl-äther  $1 \rightleftharpoons 2$  beschrieben. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß die Umlagerungsfreudigkeit in hohem Maße von der Konstitution abhängt. An dieser Stelle berichten wir über weitergehende mechanistische Studien, die Kreuzungs- und Abfangs-experimente, Lösungsmiteleinflüsse und Substituenteneffekte sowie eine stereochemische Untersuchung am wandernden Silylrest einschließen.

**Kreuzungsversuche**

Da bei dyotropen Valenzisomerisierungen zwei Gruppen wandern, sind zum Nachweis der Intramolekularität auch zwei Kreuzungsversuche erforderlich. Der erste ergab sich aus der Thermolyse von **1a**, die zu **2a** führte, nicht aber zu **3** oder **4**, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektro-

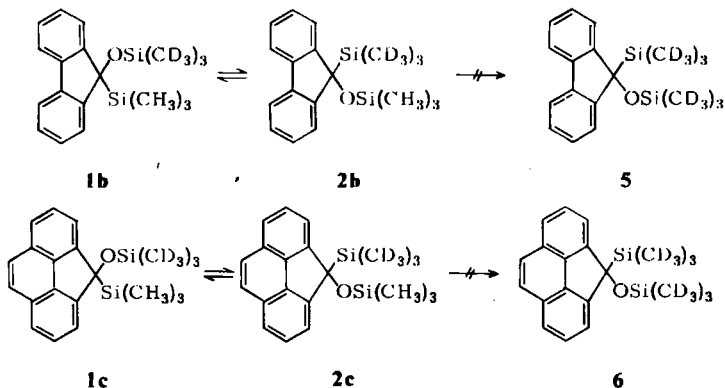
<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: M. T. Reetz, M. Kliment und M. Plachky, Chem. Ber. 109, 2716 (1976), vorstehend.

skopisch zu ersehen war. Das Ergebnis kann jedoch nicht als strenger Beweis angesehen werden, da eine thermodynamisch einseitige Lage des Gleichgewichtes  $1a + 2a \rightleftharpoons 3 + 4$  denkbar ist. Um eine solche – zwar kaum zu erwartende – Möglichkeit mit Sicherheit ausschließen zu können, wurden die symmetrischen Äther **3** und **4** unabhängig synthetisiert und in einer 1 : 1-molaren Mischung der Thermolyse unterworfen. Dabei entstand weder **1a** noch **2a**.

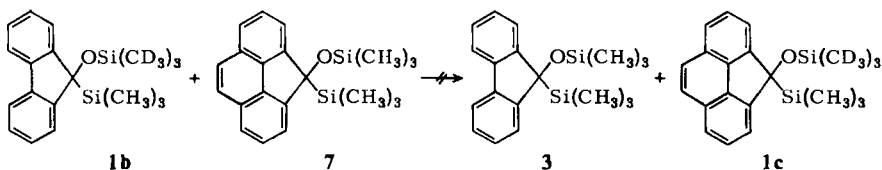


R + R = 2,2'-Biphenylylen

Auch im Falle von **1b** und **c** konnte der Beweis erbracht werden, daß beide Silylgruppen während der Umlagerung nicht voneinander getrennt werden. Die Massenspektren der Thermolysate zeigen keine Spur der Kreuzungsprodukte **5** bzw. **6**.

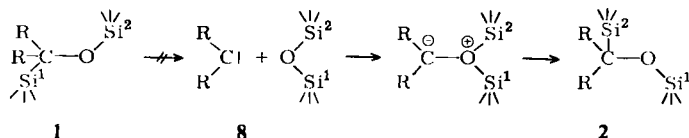


Die obigen Versuche zeigen zwar, daß die wandernden Silylgruppen „zusammenbleiben“, geben jedoch keine Auskunft darüber, ob sie sich nicht gemeinsam vom Gerüst lösen. Zum Nachweis, daß ein solcher Weg nicht beschritten wird, wurde ein weiterer Kreuzungsversuch durchgeführt, bei dem eine 1 : 1-molare Mischung aus **1b** und **7** thermolysiert wurde. Da keine Kreuzungsprodukte **1c** bzw. **3** entstanden, kann auf eine strenge Intramolekularität geschlossen werden.

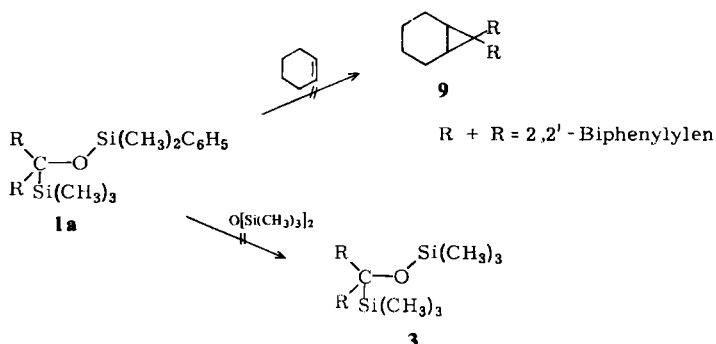


## Abfangversuche

Um einen Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus, bei dem Carbenc 8 als reaktive Zwischenstufen auftreten (s. Diskussion), auszuschließen, wurden Abfangversuche durchgeführt.



Erhitzte man 1a in Cyclohexen als Lösungsmittel, so war keine Spur eines Carbenadduktes 9 nachzuweisen. Ebenfalls negativ verlief der Abfangversuch in Gegenwart von Hexamethyldisiloxan, der nicht zum „Einbau“ von zwei Trimethylsilylgruppen führte.



## Lösungsmittelleffekte

Um den Einfluß der Polarität des Solvens auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu erfassen, wurde 1a in verschiedenen Lösungsmitteln bei 175°C kinetisch untersucht. Die in Tab. 1 aufgeführten  $k_{\text{rel}}$ -Werte zeigen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Dies kann jedoch nicht als strenger Beweis für einen nicht-polaren Übergangszustand bewertet werden, da mit steigender Lösungsmittelpolarität  $\Delta S^\ddagger$  größer (negativer) und  $\Delta H^\ddagger$  kleiner werden könnten<sup>2)</sup>.

Tab. 1. Solvensabhängigkeit der Umlagerung 1a → 2a

Lösungsmittel	$E_t$	$k_{\text{rel}}$	$E_a$ (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal · mol <sup>-1</sup> · grad <sup>-1</sup> )
Benzol	35 <sup>4)</sup>	1.0	31.1 ± 0.6	30.3 ± 0.6	-8.6 ± 0.8
<i>o</i> -Dichlorbenzol	—	1.8	—	—	—
Acetonitril	46 <sup>4)</sup>	2.8	30.4 ± 0.6	29.7 ± 0.6	-8.1 ± 0.8

<sup>2)</sup> Ein solcher Effekt wurde z. B. bei der Ringöffnung von bestimmten Cyclopropylderivaten, die zu Zwitterionen führt, beobachtet<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> E. W. Yankee, F. D. Badea, N. E. Howe und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4210 (1973).

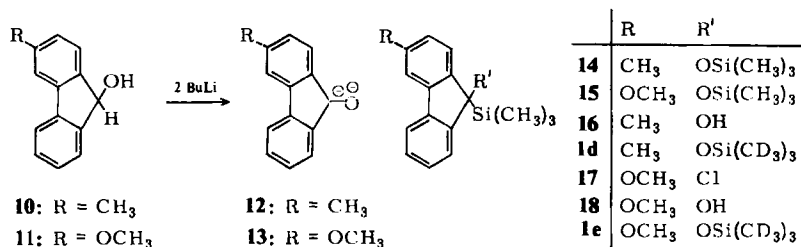
<sup>4)</sup> Ch. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

Es ist denkbar, daß bei einer polaren Reaktion, die zu Ionen oder Zwitterionen führt, die entgegenlaufenden Effekte sich aufheben und somit zu wenig differierenden  $k_{\text{rel}}$ -Werten führen. Daher wurden die Aktivierungsparameter von **1a**  $\rightarrow$  **2a** in Acetonitril ermittelt. Die dabei gefundenen Werte unterscheiden sich kaum von den schon früher in Benzol ermittelten<sup>1)</sup>.

### Substituenteneffekte

Obwohl die Ergebnisse der Lösungsmittel-Studie für einen nicht-polaren Umlagerungsmechanismus sprechen, ist jede weitere Auskunft über die elektronischen Verhältnisse im Übergangszustand ebenfalls von Interesse. Da während der Umlagerung zwei  $\sigma$ -Bindungen gespalten werden, ist die Elektronik an vier Atomen zu berücksichtigen, nämlich am stationären C- bzw. O-Atom und an den beiden wandernden Si-Atomen. Mechanistisch aufschlußreich und zugleich von der Ausführung her einfach erschien eine Studie über die Elektronendichte am stationären C-Atom. Um eine Hammett-Studie durchzuführen, wurden kern-substituierte (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-[D<sub>9</sub>]trimethylsilyl-äther synthetisiert.

Von den drei zur Verfügung stehenden Verfahren, (Silyl)methyl-silyl-äther herzustellen<sup>1)</sup>, wurde die Methode der doppelten Metallierung bzw. Silylierung gewählt. Setzte man 3-Methyl- bzw. 3-Methoxy-9-fluorenol (**10** bzw. **11**) mit zwei mol *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran um, so bildeten sich spontan die entsprechenden Dianionen **12** bzw. **13**. Abschrecken mit zwei mol Trimethylchlorsilan ergab **14** bzw. **15**. Hydrolyse von **14** mit verdünnter Salzsäure lieferte den Alkohol **16**, der mit [D<sub>9</sub>]Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Pyridin in das gewünschte Endprodukt **1d** übergeführt wurde. Überraschenderweise ergab der analoge Hydrolyseversuch mit **15** nicht den zu erwartenden Alkohol **18**, sondern das Chlorid **17**. Letzteres ließ sich jedoch mit Wasser unter Mitwirkung von Silbersulfat glatt in **18** umwandeln, dessen Silylierung **1e** ergab.



Im Gegensatz zur einfachen Darstellung von **1d** und **e** schlugen alle Versuche fehl, analoge Systeme mit elektronenziehenden Substituenten zu synthetisieren<sup>5)</sup>. So lieferte z. B. der Versuch der doppelten Metallierung bzw. Silylierung von 3-Nitro-9-fluorenol keine präparativ nachweisbaren Mengen des gewünschten Nitro-Derivats. Auch die Anwendung anderer Methoden<sup>1)</sup> scheiterte.

Da keine Vertreter mit elektronenziehenden Resten dargestellt werden konnten, wurde die Hammett-Studie allein mit **1b**, **d** und **e** durchgeführt. Die RG-Konstanten bzw.  $k_{\text{rel}}$ -Werte wurden in Benzol bei 160.9°C ermittelt (Tab. 2), wobei in allen Fällen ein

<sup>5)</sup> N. Greif, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1975.

Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gefunden wurde. Aus den kinetischen Daten ließ sich ein Hammett-Diagramm (Abb. 1) konstruieren bzw. ein  $\rho$ -Wert von +1.2 errechnen.

Tab. 2. Kinetische Daten einiger Umlagerungen bei 160.9 °C

Verbindung	Substituent in der 3-Position	$\sigma$ -Wert <sup>6)</sup>	$k \cdot 10^4$	$k_{\text{rel}}$
<b>1b</b>	H	0	4.17	1
<b>1d</b>	CH <sub>3</sub>	-0.17	2.55	0.61
<b>1e</b>	OCH <sub>3</sub>	-0.27	1.88	0.45

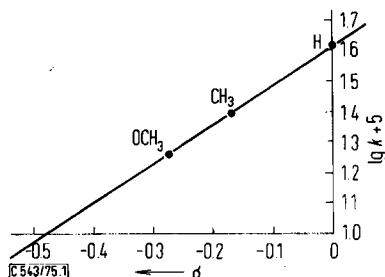


Abb. 1. Hammett-Diagramm

### Stereochemie am wandernden Si-Rest

Um den stereochemischen Ablauf der wandernden Gruppen untersuchen zu können, wurde ein umlagerungsfähiger, optisch aktiver Vertreter mit dem Chiralitätszentrum an einem der Si-Atome dargestellt. Ausgangspunkt war das von Sommer et al.<sup>7)</sup> beschriebene (–)-Chlormethyl-1-naphthylphenylsilan (**24**), welches sich mit 9-Lithiofluoren unter Inversion der Konfiguration zum Silan **23** mit bekannter optischer Reinheit umsetzt<sup>8)</sup> (Schema 1). Drei weitere Stufen – Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu **22**, Hydrolyse zu **19** und Silylierung mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid (MSTFA) zu **20** – ergaben die gewünschte optisch aktive Ausgangsverbindung ohne Beeinflussung der Stereochemie am Si-Atom. Die Thermolyse in Benzol bei 180 °C führte innerhalb von 9 h zur Einstellung des Gleichgewichtes  $20 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 21$ , dessen Konstante, mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu  $K_{180^\circ\text{C}} = 5.3$  bestimmt wurde, wobei  $k_1 = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_{-1} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  beträgt.

Da **21** eine neue Siliciumverbindung mit unbekannter Konfiguration darstellt, mußte eine stereospezifische Abbaureaktion zu einem Produkt mit bekannter Konfiguration gefunden werden. Umsetzung mit Lithiumalanat unter Bildung des bekannten Silans **25**<sup>7)</sup> bot sich an. Alle bisher untersuchten, mit diesem Agens bewirkten Spaltungen von Si – O-Bindungen verlaufen mit 97–100% Retention der Konfiguration am Si-Atom<sup>7,9)</sup>.

<sup>6)</sup> C. D. Ritchie und W. F. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.* **2**, 323 (1964).

<sup>7)</sup> L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker und K. W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3271 (1964); L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York 1964.

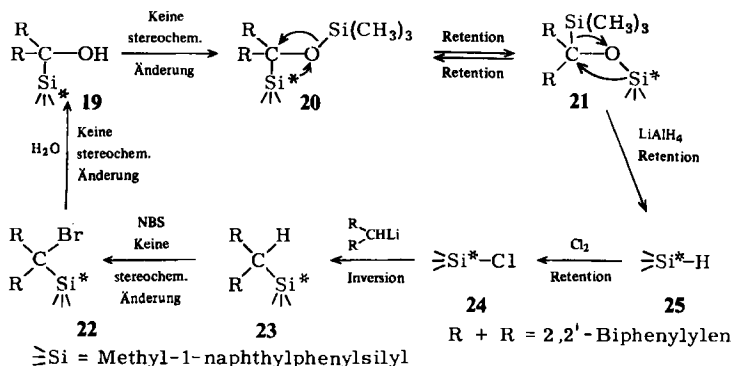
<sup>8)</sup> L. H. Sommer, W. D. Korte und P. G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 862 (1967).

<sup>9)</sup> A. G. Brook und J. D. Pascoe, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6224 (1971).

Da **25** mit Chlor bekanntlich unter Retention zum Chlorsilan **24** führt <sup>7)</sup>, stellt die in Schema 1 skizzierte Reaktionssequenz einen kompletten Walden-Zyklus dar, bei dem alle Stufen außer dem Umlagerungsvorgang stereochemisch bekannt sind.

Experimentell wurde so vorgegangen, daß nach einer Thermolysezeit von 12 Halbwertszeiten (bezogen auf  $k_{-1}$ ) das Gemisch aus **20** und **21** mit Lithiumalanat versetzt wurde <sup>10)</sup>. Die polarimetrische Untersuchung des Abbauproduktes zeigte, daß **25** und **24** umgekehrte Konfigurationen haben. Die optische Reinheit von **25** betrug 95% von der der Ausgangsverbindung **24**. Daraus folgt, daß die Wanderung der Silylgruppe vom C- zum O-Atom mit Retention der Konfiguration verläuft, und zwar mit >95% Stereospezifität. Der Wert kann in Wirklichkeit höher liegen, da unter Umständen ein kleiner Teil der optischen Reinheit bei der Abbaureaktion verloren geht <sup>11)</sup>. Diese Vermutung wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt, bei dem **20** 18 Halbwertszeiten thermolysiert wurde. Die um 50% verlängerte Thermolysezeit vermochte nicht, die Stereospezifität zu beeinflussen bzw. herabzusetzen. Dank der Reversibilität der Umlagerung lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß nicht nur die Hinreaktion **20** → **21**, sondern auch die Rückreaktion, d. h. die Wanderung des chiralen Silylrestes vom O- zum C-Atom, mit Retention einhergeht.

Schema 1. Stereochemischer Verlauf der Silylgruppen-Wanderung



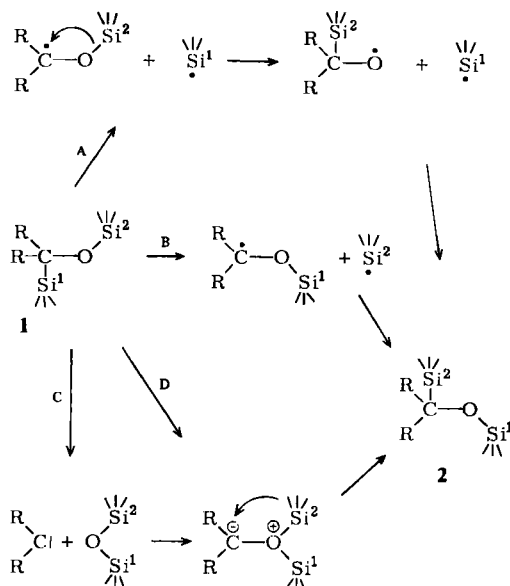
## Diskussion

Eine Diskussion über den Umlagerungsmechanismus muß folgenden Befunden Rechnung tragen: 1. Die Umlagerung vollzieht sich streng intramolekular; 2. die Silylgruppen wandern mit hoher Stereospezifität (>95% Retention der Konfiguration am Si-Atom); 3. die Aktivierungsentropie ist negativ ( $\Delta S^\ddagger \approx -9$  Clausius); 4. die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig; 5. der Substituenteneinfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist wenig ausgeprägt ( $\rho = +1.2$ ). Neben einem konzertierten dyotropen Reaktionsverlauf sind die in Schema 2 skizzierten Alternativ-Mechanismen zu diskutieren.

<sup>10)</sup> Versuche, das Gemisch zu trennen, schlugen fehl.

<sup>11)</sup> Vgl. A. G. Brook, C. M. Warner und W. W. Limburg, Can. J. Chem. **45**, 1231 (1967).

Schema 2. Möglichkeiten des mehrstufigen Verlaufs von 1 → 2



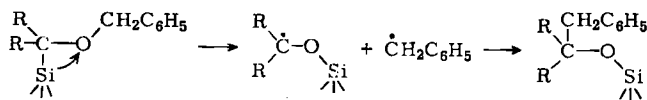
Weg A beinhaltet die homolytische Spaltung einer C–Si-Bindung unter Bildung von Silyl- bzw. resonanzstabilisierten Alkyl-Radikalen. Er widerspricht in erster Linie den präparativen Erfahrungen, wonach Silane pyrolytisch nur unter forcierten Bedingungen (600–700 °C) in Radikale zerfallen<sup>12)</sup>. Auch die beobachtete Intramolekularität ist mit diesem Mechanismus nicht ohne weiteres zu vereinbaren. Zweistufige Umlagerungen können zwar unter Mitwirkung eines Käfig-Effektes weitgehend intramolekular ablaufen, wie z. B. einige Wittig-Umlagerungen<sup>13)</sup>. Ein solches Phänomen erscheint hier jedoch unwahrscheinlich, da die strenge Intramolekularität bei der Thermolyse auch über viele Halbwertszeiten bei relativ hohen Temperaturen aufrecht erhalten bleibt. Infolge der Reversibilität der Umlagerung haben die Radikale nämlich eine erhöhte Gelegenheit, aus dem Käfig auszubrechen. Ein ähnliches Argument läßt sich hinsichtlich der Stereospezifität am wandernden Silylrest formulieren. Auch hier kann ein zweistufiger Verlauf nicht *a priori* ausgeschlossen werden, da sich bekanntlich einige zweistufige radikalische Isomerisierungen, wie z. B. die schon erwähnte Wittig-Umlagerung, mit z. T. hoher Stereospezifität am wandernden C-Atom vollziehen<sup>13)</sup>. Ferner ist bekannt, daß chirale Silyl-Radikale eine kurze, jedoch meßbare Konfigurationsstabilität besitzen<sup>14)</sup>. Dennoch kommt der radikalische Weg A kaum in Frage, da unter den reversiblen Bedingungen zumindest teilweise Racemisierung am Si-Atom eintreten müßte. Schließlich scheidet dieser Mechanismus auch deshalb aus, weil er die negative Aktivierungsentropie nicht zu erklären vermag.

<sup>12)</sup> C. Earborn und R. W. Bott, in *The Bond to Carbon* (A. G. McDiarmid), S. 350, Dekker, New York 1968; J. M. T. Davidson, *Quart. Rev.* **25**, 111 (1971).

<sup>13)</sup> U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 763 (1970).

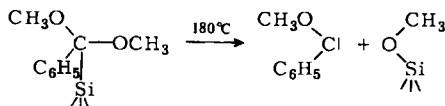
<sup>14)</sup> H. Sakurai, M. Murakami und M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 519 (1969).

Weg B stellt ebenfalls einen radikalischen Mechanismus dar. Die Reaktion wird eingeleitet durch Wanderung der am C-Atom gebundenen Silylgruppe zum O-Atom, wobei die zweite Silylgruppe als Radikal freigesetzt wird. Eine solche Homolyse unter Nachbargruppenbeteiligung wurde kürzlich bei der Umlagerung von Silyl(methyl)-benzyl-äthern wahrscheinlich gemacht <sup>15)</sup>:



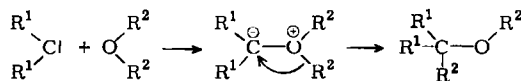
Benzyl- und Silylgruppen sind jedoch in ihren elektronischen Eigenschaften grundverschieden. Vor allem die außerordentlich starke Si—O-Bindung (110–130 kcal/mol) <sup>16)</sup> dürfte eine homolytische Spaltung erschweren. Ferner treffen die oben erwähnten, auf der Intramolekularität und Stereospezifität beruhenden Argumente gegen das Auftreten von Silyl-Radikalen als Zwischenstufen auch hier zu.

Weg C stellt die geschwindigkeitsbestimmende  $\alpha$ -Eliminierung zu einem Carben dar, an die sich die Readdition an den Sauerstoff des Disilyläthers anschließt. Das dabei entstehende Sauerstoff-ylid lagert rasch zum Produkt um. Auch dieser Mechanismus erscheint zunächst nicht abwegig, da ähnliche Carbenbildungs-Reaktionen bekannt sind. Allerdings handelt es sich dabei um stabilisierte bzw. nucleophile Carbene <sup>17)</sup>:



Während in diesen Fällen das Auftreten der Carbene durch Abfangreaktionen nachgewiesen wurde, blieben solche Versuche bei **1a** negativ. Schließlich wäre die strenge Intramolekularität für den Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus nicht zu erwarten.

Prinzipiell schwieriger zu widerlegen ist Weg D. Er kann als „zweistufiger konzertierter“ <sup>18)</sup> Mechanismus betrachtet werden, bei dem die am C-Atom gebundene Silylgruppe im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum O-Atom wandert. Das energiereiche Sauerstoff-ylid stabilisiert sich durch rasche konzertierte Verschiebung eines Silylrestes, wie bei C. Obwohl bislang Sauerstoff-ylide nicht isoliert bzw. spektroskopisch beobachtet werden konnten, ist an ihrer Existenz als kurzlebige Zwischenstufen kaum zu zweifeln. So haben Kirmse <sup>19)</sup> und andere Autoren <sup>20)</sup> Reaktionen folgenden Typs nachgewiesen:



<sup>15)</sup> M. T. Reetz und M. Kliment, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 797.

<sup>16)</sup> G. G. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5327 (1965); E. A. Ebsworth in *l. c.* <sup>12)</sup>, S. 46.

<sup>17)</sup> A. G. Brook und P. J. Dillon, *Can. J. Chem.* **47**, 4347 (1969), dort weitere Literatur.

<sup>18)</sup> A. H. Andrist, *J. Org. Chem.* **38**, 1772 (1973); J. E. Baldwin und R. H. Fleming, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 281 (1970).

<sup>19)</sup> W. Kirmse und M. Kapps, *Chem. Ber.* **101**, 994 (1968).

<sup>20)</sup> W. Ando, K. Konishi, T. Hagiwara und T. Migita, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1601 (1974).



Insofern gibt es Präzedenzfälle für den zweiten Schritt in D. Ob jedoch O-Ylide auch durch intramolekulare [1,2]-Verschiebungen entstehen können, geht bislang aus keinem Versuch hervor. Das Fehlen eines nennenswerten Lösungsmittelleffektes spricht eher gegen einen solchen Prozeß. Obwohl über die elektronischen Eigenschaften von Sauerstoffyliden nichts bekannt ist, ist die Annahme einer Ladungstrennung, d. h. eines Zwitterionen-Charakters gerechtfertigt, so daß mit steigender Solvenspolarität die Umlagerungsgeschwindigkeit zunehmen müßte. Allerdings ist eine quantitative Voraussage kaum möglich. Auch der kleine Substituenteneinfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nicht ohne weiteres mit einem polaren bzw. zwitterionischen Übergangszustand zu vereinbaren. Der  $\rho$ -Wert von +1.2 macht deutlich, daß die Anhäufung negativer Ladung am stationären C-Atom bzw. im aromatischen Ring gering sein muß.

Weg D ist ein Grenzfall des dyotropen Mechanismus, bei dem *beide* Silylgruppen gleichzeitig auf Wanderung gehen. Die Sauerstoff-ylid-Bildung ist hauptsächlich durch die Bewegung *einer* Silylgruppe gekennzeichnet, wobei die Wanderung der zweiten Silylgruppe nur insofern eintritt, als die alte Si—O-Bindung im Übergangszustand gelockert bzw. gestreckt sein dürfte. Die experimentelle Abgrenzung zwischen einem einstufigen und einem zweistufigen konzertierten Prozeß ist hier, wie bei pericyclischen Reaktionen im allgemeinen, schwierig. Zusätzliche Information dürfte eine Studie über die Stereochemie am stationären C-Atom liefern.

Im Gegensatz zu den in Schema 2 skizzierten Alternativen wird ein konzertierter dyotroper Mechanismus zwanglos allen bisherigen Befunden gerecht. Wandern beide Silylgruppen gleich schnell unter Bildung eines symmetrischen Übergangszustandes? Oder eilt die eine der anderen voraus, so daß der Übergangszustand eine verzerrte asymmetrische Form annimmt? Zur experimentellen Klärung lassen sich bestenfalls die Aktivierungsparameter heranziehen. Die Aktivierungsentropie von  $\Delta S^* \approx -9$  Clausius weist auf einen geordneten Übergangszustand hin. Jede weitere ins Detail gehende Deutung ist allerdings wenig sinnvoll. So ist die Anwendung des Benson-Modells zur Berechnung von Entropie-Faktoren bei unimolekularen Prozessen problematisch, da starre bzw. flexible Übergangszustände unterschiedliche Werte liefern<sup>21)</sup>. Wenig aufschlußreich ist auch der Vergleich mit kinetischen Daten anderer Silylgruppen-Wanderungen. Die von *Sergeyev*<sup>22)</sup> untersuchte sigmatrope [1,5]-Silylgruppen-Wanderung am Cyclopentadienyl-System ist durch einen Entropiefaktor von  $\Delta S^* = -11$  Clausius gekennzeichnet. Die Aktivierungsentropie der analogen Umwandlung am Indenylgerüst, die ebenfalls als Modell für die Wanderung *einer* Silylgruppe zum benachbarten Atom betrachtet werden kann, beträgt dagegen nur  $-4$  Clausius<sup>23)</sup>. Diese Daten zeigen, daß eine Gegenüberstellung von sigmatropen und dyotropen Silylgruppen-Wanderungen wenig aussagekräftig ist. Noch weniger können die von *West*<sup>24)</sup> und *Brook*<sup>25)</sup> untersuchten [1,2]-Verschiebungen von Silylgruppen zum anionisierten Heteroatom herangezogen werden, da bei ihnen die Base bzw. das Lösungsmittel eine ausschlaggebende Rolle spielt. Weiterführend ist dagegen der Befund, daß die mit  $1 \rightleftharpoons 2$  verwandte Umlagerung von (Silyl)methyl-allyl-äthern **26**  $\rightarrow$  **27**, bei der

<sup>21)</sup> H. E. O'Neal und S. W. Benson, J. Phys. Chem. **71**, 2903 (1967).

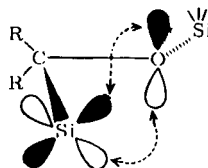
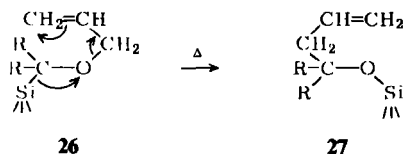
<sup>22)</sup> N. M. Sergeyev, G. I. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky und Y. A. Ustrynyuk, J. Organomet. Chem. **32**, 55 (1971).

<sup>23)</sup> A. J. Ashe III, Tetrahedron Lett. **1970**, 2105.

<sup>24)</sup> R. West und P. Boudjouk, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3987 (1973).

<sup>25)</sup> A. G. Brook, Acc. Chem. Res. **7**, 77 (1974).

Silyl- und Allylgruppen ihre Plätze vertauschen, praktisch die gleichen Aktivierungsparameter hat <sup>26)</sup>. Daraus ist zu entnehmen, daß bei beiden Prozessen der am Kohlenstoffatom gebundene Silylrest der zweiten wandernden Gruppe vorausseilt bzw. die Umlagerung einleitet. Dies ist bislang der einzige experimentelle Hinweis für einen asymmetrischen Übergangszustand. Er stimmt mit theoretischen Überlegungen überein, wonach pericyclische Reaktionen im allgemeinen asymmetrische Übergangszustände durchlaufen <sup>27, 28)</sup>.



Legt man einen solchen dyotropen Mechanismus zugrunde, so stellt sich die Frage nach der Bindungsbeschreibung bzw. Energie des Übergangszustandes. Plausibel ist die durch eine  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung hervorgerufene Koordinierung zwischen dem vorausseilenden Silylrest und dem Sauerstoffatom im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wodurch die alte C—Si- bzw. O—Si-Bindung gelockert wird (28).

Das am stationären Kohlenstoffatom freiwerdende  $p$ -Orbital wird an der Rückseite der alten C—Si-Bindung durch Wechselwirkung mit dem zweiten Silylrest stabilisiert. Diese elektronische „Kopplung“ der wandernden Gruppen sorgt für die relativ niedrige Aktivierungsenergie. Diese Betrachtung zeigt, daß die Bindungsverhältnisse während des Gruppenaustausches komplizierter sind als die formale  $[\sigma_a^2 + \sigma_s^2]$ -Beschreibung erkennen läßt. Das von uns postulierte qualitative Modell, wonach thermisch induzierte dyotrope Umlagerungen immer dann begünstigt werden, wenn die wandernden Gruppen über tiefliegende leere Orbitale der richtigen Symmetrie verfügen <sup>1, 29)</sup>, stellt nur einen Teilaspekt dar, zumindest wenn Heteroatome beteiligt sind. Ein der Wahrheit möglicherweise nahekommendes Gesamtbild ergibt sich, wenn man sowohl die erwähnte  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungsbeziehung zwischen Silicium und Sauerstoff, als auch den ursprünglich postulierten stabilisierenden Einfluß der  $d$ -Orbitale auf die Energie des senkrecht dazu stehenden  $\sigma$ -Gerüsts formuliert <sup>30)</sup>. Letzterer ermöglicht das vollständige aneinander „Vorbeirutschen“ der Silylgruppen, ein Vorgang, der auch durch die Elektronenacceptor-Eigenschaft des Fluorenylgerüsts begünstigt wird <sup>1, 29)</sup>. In diesem Rahmen lassen sich auch die kleinen, jedoch qualitativ deutlichen Substituenteneinflüsse auf die Umlagerungsgeschwindigkeit (Hammett-Studie) verstehen.

Die Entscheidung, ob bei diesem Mechanismus ein einziger Energieberg überschritten wird oder ob die Si—O-Koordinierung ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche

<sup>26)</sup> M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **86**, 416 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 402 (1974).

<sup>27)</sup> J. W. McIver, *Acc. Chem. Res.* **7**, 72 (1974).

<sup>28)</sup> Auch die Anwendung der Rice-Ramsperger-Kassel-Theorie der unimolekularen Reaktionen läßt einen asymmetrischen Übergangszustand für dyotrope Valenzisomerisierungen erwarten <sup>29)</sup>.

<sup>29)</sup> M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973).

<sup>30)</sup> Die bekannte räumliche Orientierung von  $d$ -Orbitalen <sup>31)</sup> macht eine solche Inanspruchnahme zweier senkrecht zueinander stehender  $d$ -Orbitale theoretisch möglich.

<sup>31)</sup> C. A. Coulson, *Valence*, 2. Aufl., S. 43, Oxford University Press, London 1961.

zur Folge hat, ist schwer zu treffen. Es existieren einige pentakoordinierte Siliciumverbindungen<sup>32)</sup>, jedoch ist die Rolle von intermediär auftretenden Komplexen bei Reaktionen noch nicht in allen Fällen sicher. Bei einigen  $S_N2$ -Reaktionen konnte das Auftreten von kurzlebigen pentakoordinierten Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden<sup>33)</sup>. Weniger klar sind die Verhältnisse bei intramolekularen Umlagerungen von Silylgruppen zu Heteroatomen<sup>34)</sup>.

In unserem Fall hat die Annahme einer Energiedelle bei der reaktionseinleitenden Silylgruppen-Wanderung zum Sauerstoffatom zur Folge, daß der gesamte Isomerisierungsprozeß durch ein Energieprofil mit doppeltem Minimum charakterisiert sein muß (Abb. 2). Da es sich um eine entartete Valenzisomerisierung handelt, ist nämlich das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität anwendbar.

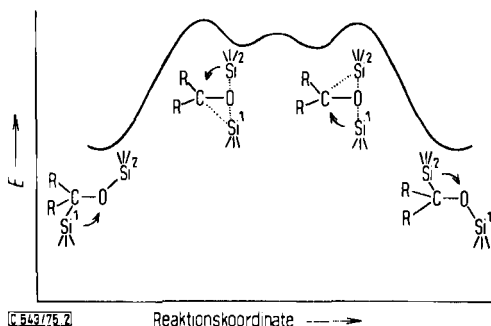


Abb. 2. Mögliches Energieprofil<sup>4)</sup> der Valenzisomerisierung  $1 \rightleftharpoons 2$

<sup>a)</sup> Zur Verdeutlichung wurden bei den Si–O-koodinierten Teilchen die Pünktchen zwischen Si<sup>2</sup> bzw. Si<sup>1</sup> und dem C-Atom weggelassen.

Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen und Geräte s. vorstehend<sup>1)</sup>. — Polarimetrische Messungen: Gerät 141-Polarimeter der Firma Perkin-Elmer.

1. (Dimethylphenylsilyl)-[9-(dimethylphenylsilyl)-9-fluorenyl]-äther (4): Zur Lösung von 2.7 g (15 mmol) 9-Fluorenol in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden bei 0°C 18 ml einer 1.6 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung getropft. Man rührte 30 min und versetzte mit 5.1 g (30 mmol)

<sup>32)</sup> R. Müller und L. Heinrich, Chem. Ber. **94**, 1943 (1961); C. L. Frye, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3170 (1964); H. J. Cambell-Ferguson und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. A **1967**, 705.

<sup>33)</sup> L. H. Sommer, Angew. Chem. **74**, 176 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 143 (1962); S. C. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 699 (1970); R. J. P. Corriu und B. J. L. Henner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 116.

<sup>34)</sup> So wird z. B. für die [1,3]-Silylgruppen-Umlagerung von  $\alpha$ -Silylketonen zu Silyl-enol-äthern ein konzentrierter Mechanismus ohne Energieminimum entlang der Reaktionskoordinate bevorzugt<sup>35)</sup>.

<sup>35)</sup> A. G. Brook, D. M. MacRae und A. R. Bassindale, J. Organomet. Chem. **86**, 185 (1975).

Chlordimethylphenylsilan. Nach 1 h engte man ein, nahm den Rückstand in Pentan auf und engte erneut ein. Kugelrohr-Destillation (130–140°C/0.2 Torr) ergab 2.8 g (41 %) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3100–2900, 1885, 1455, 1260, 1060  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.33$  (s, 9 H); 10.18 (s, 9 H); 3.0–2.2 (m, 18 H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$  (450.7) Ber. C 77.29 H 6.71 Gef. C 77.48 H 6.84

2. (3-Methyl-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther (14): Zu 5.6 g (28.6 mmol) 3-Methyl-9-fluorenol (10) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden bei 0°C 28 ml einer 2.2 M n-Butyllithium/Hexan-Lösung getropft. Nach 30 min gab man 7.5 g (69 mmol) Trimethylchlor-silan zu, ließ 1 h nachrühren, versetzte mit Wasser, verdünnte mit 100 ml Äther und trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand bei 80°C/0.02 Torr sublimiert: 7.8 g (81 %) farblose Kristalle vom Schmp. 37°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1445, 1250, 1050  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.23$  (s, 9 H); 10.13 (s, 9 H); 7.51 (s, 3 H); 3.1–2.2 (m, 7 H). — Hochauflösendes MS:  $\text{M}^+$  Ber. 340.1680, Gef. 340.1670.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$  (340.6) Ber. C 70.53 H 8.29 Gef. C 71.23 H 8.32

3. 3-Methyl-9-trimethylsilyl-9-fluorenol (16): 7.8 g (22.9 mmol) 14 wurden mit 30 ml Petroläther (60–70°C) und 2 ml 20proz. Salzsäure 15 min unter Rückfluß gerührt. Man kühlte ab und saugte die ausgefallenen Kristalle ab: 5.5 g (90 %) farblose Kristalle vom Schmp. 118°C.

IR (KBr): 3500, 3100–2900, 1250, 1025  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.1$  (s, 9 H); 8.33 (s, 1 H); 7.56 (s, 3 H); 3.2–2.4 (m, 7 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OSi}$  (268.4) Ber. C 76.07 H 7.51 Gef. C 76.15 H 7.63

4. (3-Methyl-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-[D<sub>9</sub>]trimethylsilyl-äther (1d): 1.0 g (3.7 mmol) 16 wurde mit 5 ml Pyridin und 500 mg (4.6 mmol) [D<sub>9</sub>]Trimethylchlor-silan im geschlossenen Kolben 5 h bei 60–70°C gerührt. Man zog das Pyridin ab, nahm den Rückstand in Äther auf und filtrierte von Pyridin-hydrochlorid ab. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand, wie unter 2. beschrieben, sublimiert: 1.3 g (95 %). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.13$  (s, 9 H); 7.51 (s, 3 H); 3.1–2.2 (m, 7 H).

5. (3-Methoxy-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther (15): Zu 2.9 g (13.7 mmol) 3-Methoxy-9-fluorenol (11) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden bei 0°C 15 ml einer 2.2 M n-Butyllithium/Hexan-Lösung getropft. Nach 30 min gab man 4.0 g (36.8 mmol) Trimethylchlor-silan zu, ließ 1 h nachrühren, versetzte mit Wasser, verdünnte mit 100 ml Äther und trocknete über Natriumsulfat. Nach Einengen wurde der Rückstand bei 80°C/0.02 Torr sublimiert: 3.8 g (78 %) farblose Kristalle vom Schmp. 36–37°C.

IR (Film): 3100–2900, 1250, 1060, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.20$  (s, 9 H); 10.07 (s, 9 H); 6.0 (s, 3 H); 3.3–2.2 (m, 7 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$  (356.1) Ber. C 67.48 H 7.89 Gef. C 67.78 H 7.60

6. 9-Chlor-3-methoxy-9-(trimethylsilyl)fluoren (17): Die Mischung aus 3.8 g (11.2 mmol) 15, 20 ml Aceton und 10 ml 20proz. Salzsäure wurde 2 h unter Rückfluß gerührt. Man verdünnte mit 20 ml Äther, trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und engte ein. Der Rückstand wurde aus Petroläther (60–70°C) umkristallisiert: 1.3 g (38 %) farblose Kristalle vom Schmp. 86°C.

IR (KBr): 3100–2900, 1250, 1215, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 10.03$  (s, 9 H); 6.13 (s, 3 H); 3.3–2.2 (m, 7 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClOSi}$  (302.9) Ber. C 67.42 H 6.32 Gef. C 67.17 H 6.42

7. *3-Methoxy-9-trimethylsilyl-9-fluorenol* (**18**): Die Mischung aus 600 mg (2.0 mmol) **17**, 15 ml Aceton, 2.5 ml Wasser und 420 mg (2.5 mmol) Silberacetat wurde 30 min unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Silberchlorid ab, zog den größten Teil des Acetons ab, verdünnte mit 20 ml Äther und wusch zweimal mit je 10 ml Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der Äther abgezogen und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert: 450 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 90°C.

IR (KBr): 3440, 3100–2900, 1035, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 10.13 (s, 9 H); 8.4 (s, 1 H); 6.18 (s, 3 H); 3.4–2.35 (m, 7 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$  (284.4) Ber. C 71.80 H 7.08 Gef. C 72.17 H 6.90

8. *(3-Methoxy-9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-[D<sub>9</sub>]trimethylsilyl-äther* (**1e**): 450 mg (1.6 mmol) **18** wurden mit 2 ml Pyridin und 250 mg (2.3 mmol)  $[\text{D}_9]$ Trimethylchlorsilan im geschlossenen Kolben 10 h bei 60–70°C gerührt. Man arbeitete wie unter 2. auf. Ausb. 500 mg (85%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 10.07 (s, 9 H); 6.0 (s, 3 H); 3.3–2.2 (m, 7 H).

#### Kreuzungsversuche<sup>36)</sup>

1. *Thermolyse von 1a*: Eine 0.2 M benzolische Lösung von **1a** wurde bei 170°C 12 h (> 30 Halbwertszeiten) erhitzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Silylsignale von **1a** und **2a**, jedoch keine Spur der von **3** bzw. **4**.

2. *Thermolyse des Gemisches 3 + 4*: Eine 1 : 1-molare Mischung von **3** und **4** wurde unter den gleichen Bedingungen thermolysiert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Thermolysats waren lediglich die Signale von **3** und **4** zu sehen.

3. *Thermolyse von 1b*: Eine 0.2 M benzolische Lösung von **1b** wurde bei 170°C 24 h (> 75 Halbwertszeiten) erhitzt. Das Benzol wurde entfernt und der Rückstand massenspektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigte den Molekülpeak von **1b** bzw. **2b** bei  $m/e$  = 335, jedoch keine Spur eines Signals bei höheren Molekülmassen bzw. bei  $m/e$  = 344 (Molekülmasse von **5**).

4. *Thermolyse von 1c*: Der Versuch wurde wie unter 3. durchgeführt. Das Massenspektrum des Pyrolysats zeigte keine Spur eines Signals bei  $m/e$  = 368 (Molekülmasse von **6**).

5. *Thermolyse des Gemisches 1b + 7*: Eine 1 : 1-molare Mischung von **1b** und **7** wurde wie oben thermolysiert. Das Massenspektrum des Pyrolysats zeigte keine Spur eines Signals bei  $m/e$  = 359 (Molekülmasse von **3**).

#### Abfangversuche

1. 5 ml einer 0.2 M Lösung von **1a** in frisch destilliertem Cyclohexen wurden in einem Glasrohr unter Stickstoff eingeschmolzen und bei 174°C 8 h thermolysiert. Das Cyclohexen wurde abgezogen und der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigte nur die Signale der Verbindungen **1a** und **2a**, keine Spur eines Carbenadduktes **9** war zu erkennen.

2. 5 ml einer 0.2 M Lösung von **1a** in trockenem Hexamethyldisiloxan wurden wie unter 1. thermolysiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigte lediglich die Signale von **1a** und **2a**. Die Anwesenheit von **3** war nicht nachzuweisen.

#### 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  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der Silylpeaks verfolgt. Jede Integration wurde 6–8 mal durchgeführt, daraus wurde der Mittelwert errechnet. Zur Berechnung der RG-

<sup>36)</sup> Die Darstellung einiger verwendeter Verbindungen ist in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben.

Konstanten bzw. Aktivierungsparameter wurden die für reversible Gleichgewichte geeigneten kinetischen Gleichungen<sup>37)</sup> verwendet (Tab. 1 und 2).

#### Stereochemie am wandernden Silylrest

1. (–)-*Chlormethyl-1-naphthylphenylsilan* (**24**): (+)-*Methyl-1-naphthylphenylsilan* (**25**) ( $[\alpha]_D^{22} = +33.4^\circ$  ( $c = 8$  in Cyclohexan); optische Reinheit 98 %) wurde nach Sommer<sup>7)</sup> mit Chlor unter Retention der Konfiguration in (–)-**24** übergeführt,  $[\alpha]_D = -6.28^\circ$  ( $c = 10.5$  in Cyclohexan).

2. (–)-9-(*Methyl-1-naphthylphenylsilyl*)fluoren (**23**): Nach Sommer<sup>8)</sup> wurde 9-Lithiofluoren mit (–)-**24** umgesetzt. Die Reaktion vollzieht sich überwiegend mit Inversion der Konfiguration. Der Drehwert der Probe betrug  $[\alpha]_D^{22} = -6.4^\circ$  ( $c = 1.4$  in Äther) gegenüber der 100 % optisch reinen Verbindung von  $[\alpha]_D^{22} = -21.5^\circ$ . Die optische Reinheit der Probe läßt sich daher zu  $(6.4/21.5) \cdot 100 = 29.8\%$  errechnen.

3. (+)-9-Brom-9-(*methyl-1-naphthylphenylsilyl*)fluoren (**22**): 2.0 g (4.9 mmol) (–)-**23** (optische Reinheit 29.8 %), 0.870 g (4.9 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 15 mg Dibenzoylperoxid wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff 1 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlte ab, filtrierte vom Succinimid ab und engte ein. Die Lösung des Rückstands in Äther wurde mit Aktivkohle behandelt. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rest des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Es hinterblieb ein zähflüssiges hellgelbes Öl: 2.35 g (98 %);  $[\alpha]_D^{22} = +15.2^\circ$  ( $c = 2$  in Äther).

IR (Film): 3100–2900, 1590, 1430, 1220, 1115  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 9.1$  (s, 3 H), 3.2–2.2 (m, 20 H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BrSi}$  (491.5) Ber. C 73.32 H 4.72 Gef. C 73.58 H 4.74

4. (+)-9-(*Methyl-1-naphthylphenylsilyl*)-9-fluorenol (**19**): Die Mischung aus 2.0 g (4.1 mmol) **22** und 830 mg (5 mmol) Silberacetat in 30 ml Aceton und 5 ml Wasser wurde 20 min unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte vom Silberbromid ab, dampfte den größten Teil des Acetons ab und versetzte den aus zwei Phasen bestehenden Rückstand mit 40 ml Äther. Die äther. Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das NMR-Spektrum des Rückstandes (1.75 g) deutete auf ca. 85 % Rohausb. hin. Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes in Pentan aufgenommen und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach 5 h fiel ein zähflüssiges Öl aus:  $[\alpha]_D^{22} = +13.2^\circ$  ( $c = 1$  in Äther).

IR (Film): 3500–3400, 3100–2900, 1590, 1420  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{DCCl}_3$ ):  $\tau = 9.3$  (s, 3 H), 7.5 (s breit, 1 H), 3.2–2.2 (m, 20 H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{OSi}$  (428.6) Ber. C 84.05 H 5.65 Gef. C 84.49, 84.40 H 5.77, 5.72

5. (+)-9-(*Methyl-1-naphthylphenylsilyl*)-9-fluorenyl]-*trimethylsilyl*-äther (**20**): 1.5 g des unter 4. beschriebenen Rohproduktes wurde mit 1.0 g (ca. 20 % molarer Überschuß) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid in 10 ml trockenem Chloroform 10 h unter Rückfluß gerührt. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes war ein Umsatz von ca. 50 % zum gewünschten Produkt zu entnehmen. Man chromatographierte mit Pentan über 50 g Kieselgel: 644 mg (43 %) eines zähflüssigen Öls:  $[\alpha]_D^{22} = +17.8^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform).

IR (Film): 3100–2900, 1590, 1425, 1220, 1050  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 9.95$  (s, 9 H), 9.40 (s, 3 H), 3.2–2.2 (m, 20 H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$  (502.8) Ber. C 78.85 H 6.42 Gef. C 79.23 H 6.67

6. Kinetik der Umlagerung **20**  $\rightleftharpoons$  **21**: Eine 0.2 M benzolische Lösung von **20** wurde in einem NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen und bei  $180^\circ\text{C}$  der Thermolyse unterworfen. Die Entstehung von **21** ließ sich NMR-spektroskopisch durch das Erscheinen von zwei neuen

<sup>37)</sup> R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 135, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Silylpeaks bei  $\tau = 9.85$  bzw.  $9.75$  im Verhältnis  $3:1$  verfolgen. Innerhalb von  $9$  h stellte sich das Gleichgewicht  $20 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 21$  ein, dessen Konstante zu  $K_{180^\circ\text{C}} = 5.3$  bestimmt wurde,  $k_1 = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_{-1} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

7. *Präparative Thermolyse von 20*:  $350$  mg **20** in  $4$  ml Benzol wurden unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr  $33$  h ( $> 10$  Halbwertszeiten) erhitzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches war identisch mit dem unter 6. beschriebenen Spektrum. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit diversen Lösungsmitteln ließ eine präparative chromatographische Trennung der Isomeren als aussichtslos erscheinen.

8. *Mit Retention der Konfiguration verlaufende reduktive Spaltung des Gemisches 20 + 21*: Das unter 7. beschriebene Gemisch wurde eingengt, der Rückstand in *n*-Butyläther gelöst und  $22$  h mit  $100$  mg Lithiumalanat bei  $90-95^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $6$  ml Aceton versetzt, mit  $20$  ml Äther verdünnt und auf  $15$  ml verd. Salzsäure gegossen. Die äther. Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde der Rückstand mit Pentan über  $10$  g Kieselgel chromatographiert. Man isolierte  $120$  mg Methyl-1-naphthylphenylsilan mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -9.6^\circ$  ( $c = 2$  in Cyclohexan). Demnach vollzieht sich die Umlagerung  $20 \rightleftharpoons 21$  mit Retention der Konfiguration. Bei  $100\%$  Retention wäre für das Spaltungsprodukt ein Drehwert von  $(6.4/21.5) \cdot 34^\circ = 10.1^\circ$  zu erwarten. Die Stereospezifität beträgt daher mindestens  $(9.6/10.1) \cdot 100 = 95\%$ .

9. *Umlagerung bei verlängerter Thermolysezeit*: Die unter 7. beschriebene Thermolyse wurde wiederholt, Dauer jedoch  $50$  h ( $> 15$  Halbwertszeiten). Man reduzierte mit Lithiumalanat wie unter 8. und untersuchte das Abbauprodukt **25** polarimetrisch:  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -9.6^\circ$  ( $c = 2$  in Chloroform).

[543/75]