

STEREOCHEMIE DER THERMISCHEN UMLAGERUNG VON
(SILYL)METHYL-ALLYL-ÄTHERN¹⁾

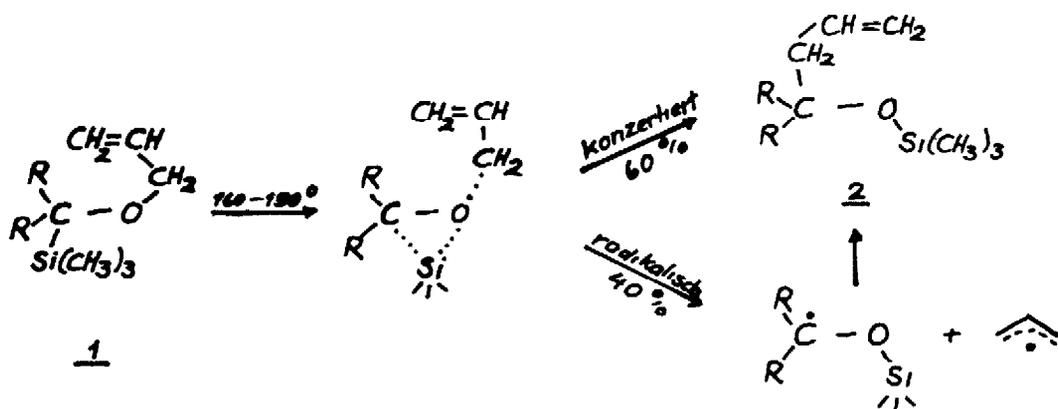
M.T. Reetz

Fachbereich Chemie der Universität

3550 Marburg, Lahnberge, W-Germany

(Received in Germany 15 January 1976; received in UK for publication 2 February, 1976)

Die thermische Umlagerung von (Silyl)methyl-allyl-äthern 1, bei der die Silyl- und Allylgruppen ihre Plätze unter nahezu quantitativer Bildung der Silyläther 2 vertauschen, vollzieht sich nicht nach einem einheitlichen Mechanismus²⁾. So reagiert z.B. 1a zu 60% dyotrop³⁾ mit Allylumkehr bzw. zu 40% radikalisch unter anchimerer Unterstützung⁴⁾ durch die Si-Gruppe.

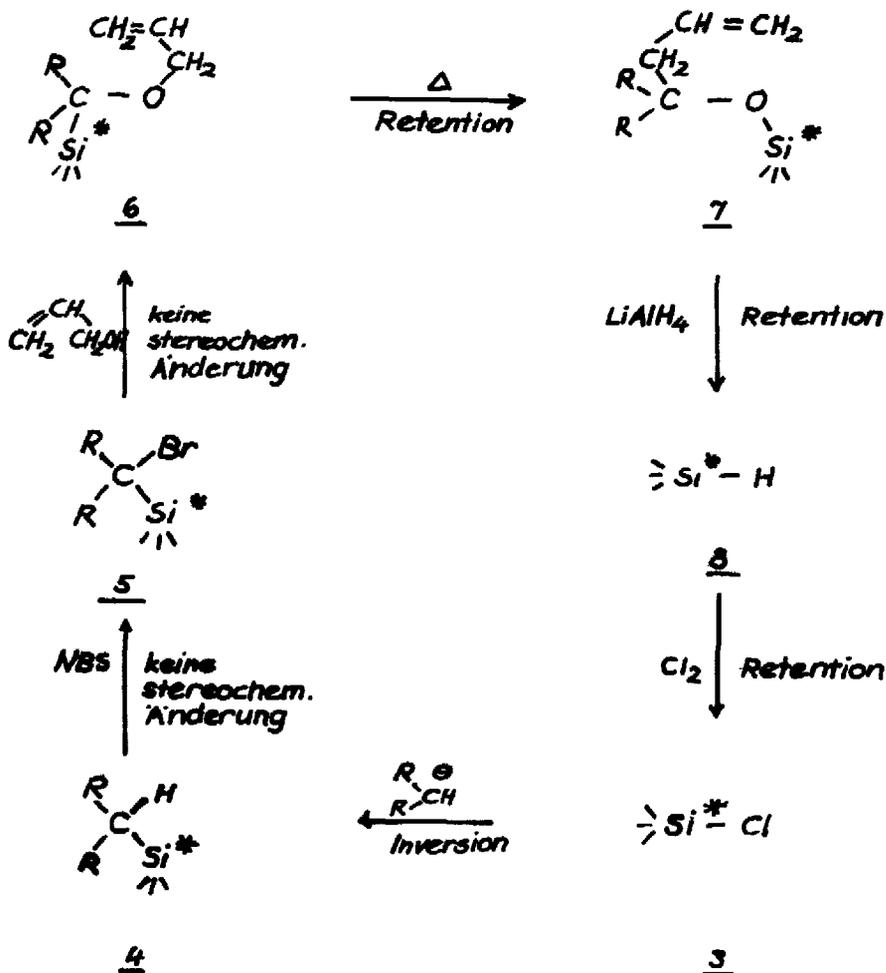


a) R + R = 2,2'-Biphenylylen

b) R = R = Phenyl

c) R = Phenyl, R = 1-Naphthyl

Die Hypothese einer geschwindigkeitsbestimmenden Koordinierung zwischen Silicium und Sauerstoff, bei der die O-C(Allyl)-Bindung gelockert wird²⁾, regt zu einer stereochemischen Untersuchung an. Um das stereochemische "Schicksal" der wandernden Si-Gruppe nachzuweisen, wurde eine umlagerungsfähige Verbindung mit dem Chiralitätszentrum am Silicium synthetisiert und der Thermolyse unterworfen. Schema 1 gibt den experimentell realisierten Walden-Zyklus wieder.



Schema 1

$R+R = 2,2'$ -Biphenylylen

$\text{Si}^* = \text{Methyl-1-naphthyl/phenylsilyl}$

Ausgangspunkt war das von Sommer⁵⁾ beschriebene (+)-Methyl-1-naphthylphenylchlorsilan 3, dargestellt durch Chlorierung des (-)Silans 8 (Retention der Konfiguration)⁵⁾, das mit 9-Lithiofluoren unter Inversion zum Silan 4 mit bekannter optischer Reinheit reagiert⁶⁾. Die gemessene optische Drehung von $[\alpha]_D^{21^\circ} = +6.4^\circ$ (c = 2, Äther) gegenüber dem Wert von $+21.5^\circ$ einer 100% optisch reinen Probe deutet auf eine optische Reinheit von 30% hin⁶⁾. Zwei weitere Stufen - Bromierung mit N-Bromsuccinimid zum Bromid 5 ($[\alpha]_D^{21^\circ} = -15.1^\circ$, c = 2, Äther) (98% Ausb.) und Einführung der Allyloxygruppe - ergab das gewünschte Produkt 6 in 78% Ausb. ($[\alpha]_D^{21^\circ} = -2.2^\circ$, c = 1.5, Äther) ohne Beeinflussung der Stereochemie am Si-Atom. Beim Erhitzen von 6 (180°, 5 h) entstand das Umlagerungsprodukt 7 ($[\alpha]_D^{21^\circ} = +22.2^\circ$, c = 1, Äther) in 98% Ausb., das eine neue Si-Verbindung mit unbekannter Konfiguration darstellt. Da Silyl-Äther bekanntlich mit Lithiumaluminiumhydrid unter Retention der Konfiguration gespalten werden⁷⁾, wurde diese Abbaureaktion auf 7 angewandt. Man isolierte dabei das bekannte Silan 8 (Ausb. 88%) mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{21^\circ} = +9.7^\circ$ (c = 1, Pentan). Der Vergleich mit der Ausgangsverbindung (-)8 ($[\alpha]_D^{21^\circ} = -34^\circ$ einer 100% optisch reinen Probe⁵⁾) zeigt, daß im Walden-Zyklus nur eine Inversion stattgefunden hat, nämlich bei der Überführung von 3 in 4. Demnach vollzieht sich die Silylgruppen-Wanderung 6 → 7 mit 96% Retention der Konfiguration. Dieser Befund reiht sich den Beobachtungen von Brook⁸⁾ ein, wonach die sigma-trope Wanderung von Silylgruppen zu Heteroatomen ebenfalls mit > 95% Retention abläuft.

Das Ergebnis der vorliegenden Studie ist in zweifacher Hinsicht signifikant. Auf der einen Seite wird der Beweis erbracht, daß die von der Theorie der dyotropen Umlagerungen³⁾ geforderte Retention der Konfiguration an der wandernden Gruppe tatsächlich realisiert wird. Zum anderen wird gezeigt, daß die radikalische Reaktionskomponente ebenfalls mit Retention einhergeht. Die Si-Nachbargruppe wandert also stereospezifisch zum Sauerstoffatom unter Freisetzung von resonanzstabilisierten C-Radikalen und Bildung der starken Si-O-Bindung.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) Dyotrope Umlagerungen, 9. Mitteilung, 8. Mitteilung M.T.Reetz, M.Kliment, M.Plachky und N.Greif, Chem.Ber., eingereicht zur Publikation.
- 2) M.T.Reetz, Angew.Chem 86, 416 (1974), Angew.Chem., Int.Ed. 13, 402 (1974).
- 3) Zur Definition und Theorie der Dyotropen Umlagerungen, s. M.T.Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973)
- 4) Um einen rein radikalischen Prozeß beobachten zu können, wurde kurzlich die Thermolyse der entsprechenden Benzyl-ather untersucht M.T.Reetz und M.Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 797.
- 5) L.H.Sommer, C.L.Frye, G.A.Parker und K.W.Michael, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3271 (1964).
- 6) L.H.Sommer, W.D.Korte und P.G.Rodewald, J.Amer.Chem.Soc. 89, 862 (1967).
- 7) L.H.Sommer, "Stereochemistry, Mechanism and Silicon", McGraw-Hill, N Y. 1964.
- 8) A.G.Brook, Acc.Chem.Res 7, 77 (1974).