

Nucleophil katalysierte Reaktionen von Tricarbonyl(trimethylsilylaren)chrom-Komplexen mit Elektrophilen^[**]

Von Franz Effenberger und Klaus Schöllkopf^[*]

Professor Gerhard Pfeleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Elektrophile Substitutionen donorstabituierter Aryltrimethylsilane (z. B. Alkylphenyl- oder Aminophenyltrimethylsilane) lassen sich nicht durch Nucleophile katalysieren^[1]. Gerade diese Verbindungen reagieren aber mit Elektrophilen in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators besonders gut; hierbei ist jedoch die dirigierende Wirkung der Substituenten oft stärker als die Neigung zur *ipso*-Substitution der Trimethylsilylgruppe, so daß häufig „normale“ H-Substitution stattfindet^[2]. Der elektronenziehende und damit anionenstabilisierende Einfluß der Tricarbonylchrom-Gruppe in Aren(tricarbonyl)chrom-Komplexen sowie deren präparative Verwendung ist beschrieben^[3a]. Aufgrund von Metallierungsreaktionen an diesen Komplexen^[3b] und den Dissoziationskonstanten entsprechender komplexierter Benzoesäuren^[3c] ist eine durch die Tricarbonylchrom-Gruppe bedingte hohe induktive Arylanionen-Stabilisierung zu erwarten, so daß nucleophil katalysierte elektrophile Desilylierungsreaktionen^[1] durchführbar sein sollten.

Tricarbonylchrom-Komplexe von Trimethylsilylbenzolen (2), R = H oder Me₃Si, sind aus Benzol-Abkömmlingen (1) durch Erhitzen mit Hexacarbonylchrom in guten Ausbeuten

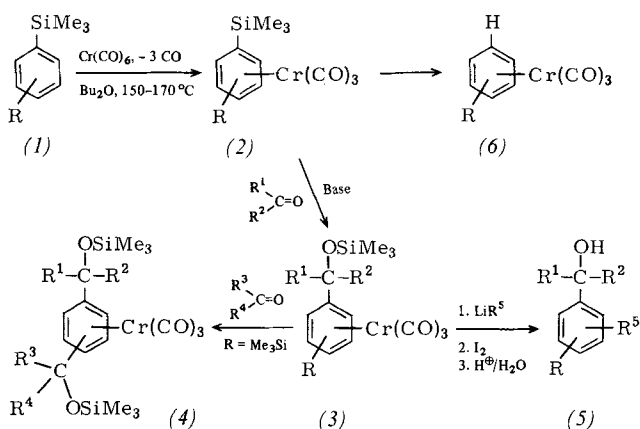


Tabelle 1. Reaktion von Tricarbonyl(trimethylsilylaren)chrom-Komplexen (2) mit Elektrophilen in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur unter Zugabe von 10 Mol-% CsF.

Edukte	R	R ¹	R ²	t [h]	Produkte	Ausb. [%]
(2a)	<i>o</i> -CH ₃	H	C ₆ H ₅	0.25	(3a)	81
(2b)	<i>m</i> -CH ₃	H	C ₆ H ₅	0.5	(3b)	83
(2c)	<i>p</i> -CH ₃	H	C ₆ H ₅	2.5	(3c)	81
(2d)	<i>o</i> -Cl	H	C ₆ H ₅	0.75	(3d)	83
(2e)	<i>m</i> -Cl	H	C ₆ H ₅	0.3	(3e)	70
(2f)	<i>p</i> -Cl	H	C ₆ H ₅	2.0	(3f)	57
(2g)	H	H	C ₆ H ₅	5.0	(3g)	88
(2g)	H	H	CH ₃	5.0	(3h)	30 [a]
(2g)	H	H	C ₃ H ₇	6.0	(3i)	43 [b]
(2g)	H	CH ₃	CH ₃	10.0	(3k)	50 [c]
(2g)	H	CH ₃	C ₆ H ₅	7.0	(3l)	29 [d]
(2g)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40.0	(3m)	75

[a] 32% (6g). [b] 38% (6g). [c] 28% (6g). [d] 55% (6g).

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. K. Schöllkopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der NATO (research grant Nr. 1602) unterstützt; Herrn Steegmüller danken wir für experimentelle Hilfe. – 20. Mitteilung: [1].

zu erhalten^[4]. Die Verbindungen (2) reagieren mit Aldehyden oder Ketonen auch bei starkem Erhitzen nicht, setzen sich jedoch bei Zugabe nucleophiler Katalysatoren (Kalium-*tert*-butylalkoholat, Caesiumfluorid) schon bei Raumtemperatur zu (3) um (Tabelle 1).

Die Stellung von R zur Trimethylsilyl-Gruppe ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen von (2) nach (3), was auch aufgrund der Dissoziationskonstanten substituierter Benzoesäure(tricarbonyl)chrom-Komplexe zu erwarten war^[3c]. Bei Verwendung enolisierbarer Carbonylverbindungen ist eine teilweise Protodesilylierung der Komplexe (2) zu (6) nicht zu unterdrücken.

Enthalten die Produkte (3) noch eine Trimethylsilyl-Gruppe, so sind Folgereaktionen mit anderen Carbonylverbindungen zu (4) möglich. Da die aktivierende Tricarbonylchrom-Gruppe bei den Umsetzungen mit Elektrophilen zu (3) oder (4) erhalten bleibt, kann eine Addition von Nucleophilen erfolgen^[3a], die nach oxidativer Aufarbeitung zu den Benzol-Derivaten (5) führt.

Mit dieser Methode können viele Substituenten in einfach zugängliche Benzol-Derivate (1) eingeführt werden. Gegenüber der Verwendung von Organometall-Verbindungen für die Reaktionsschritte (2) → (3) oder (3) → (4) hat dieses Verfahren den Vorteil größerer Substituentenvariabilität^[1] sowie des Ausbleibens unerwünschter Metallierungen, z. B. zu Benzyl-Anionen bei Alkylbenzolen^[3b].

Arbeitsvorschrift

(3g): Zu 0,30 g (2 mmol) CsF und 5,73 g (20 mmol) (2g)^[5] in 15 cm³ DMF läßt man unter Schutzgas und Rühren 2,13 g (20 mmol) Benzaldehyd tropfen. Nach Beendigung der Reaktion (GC-bestimmt) wird das Gemisch mit 150 cm³ Ether verdünnt und filtriert. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 6,9 g (88%) (3g), Fp = 90–91 °C.

Eingegangen am 8. September 1980 |Z 706b|

[1] F. Effenberger, W. Spiegler, *Angew. Chem.* 93, 287 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 3 (1981).

[2] D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* 1979, 841, zit. Lit.

[3] a) M. F. Semmelhack, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 295, 36 (1977); M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Barger, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3535 (1979); b) M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny, *ibid.* 101, 768 (1979); M. D. Rausch, G. A. Moser, W. A. Lee, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 1979, 357; c) F. van Meurs, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.* 142, 299 (1977).

[4] a) P. J. Dossor, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* 71, 207 (1974); b) K. Schöllkopf, beabsichtigte Dissertation, Universität Stuttgart 1981.

[5] (2g) wurde erstmals von D. Seyferth und D. L. Alleston [*Inorg. Chem.* 2, 417 (1963)] charakterisiert; wir haben (2g) in Anlehnung an ein Verfahren von C. A. L. Mahaffy und P. L. Pauson [*Inorg. Synth.* 19, 154 (1979)] mit 95% Ausbeute hergestellt.