

thylsilanen erkannt und dafür einen der elektrophilen Substitution an Arenen analogen Mechanismus vorgeschlagen. Die großen *ipso*-Geschwindigkeitsfaktoren bei elektrophilen Desilylierungsreaktionen<sup>[2]</sup> ließen eine erfolgreiche Anwendung von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen<sup>[3]</sup> in der Synthese erwarten, was durch die regiospezifische Herstellung mehrfach substituierter Benzole bestätigt wurde<sup>[4]</sup>.

Unsere Untersuchungen über die Acylierung von Aryltrimethylsilanen<sup>[5]</sup> sowie Literaturhinweise über Umsetzungen von Aldehyden mit Pentahalogen(trimethylsilyl)benzolen<sup>[6a]</sup> bzw. Heteroaryltrimethylsilanen<sup>[6b]</sup> legten jedoch die Vermutung nahe, daß noch ein anderer Mechanismus möglich ist, bei dem die Ablösung der Trimethylsilylgruppe unter partieller Bildung von Aryl-Anionen geschwindigkeitsbestimmend wird. Danach sollten Aryltrimethylsilane mit anionenstabilisierenden Substituenten besonders gut mit Elektrophilen reagieren.

Trimethyl(2-nitrophenyl)silan (*1a*) setzt sich mit Benzaldehyd selbst nach drei d in Dimethylformamid (DMF) bei 100 °C nicht um. Bei Zugabe katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butylalkoholat findet jedoch schon bei -60 °C elektrophile Substitution unter Bildung von (*2a*) statt (nach 1 h 92% Ausbeute). Auf ähnliche Weise erhielten wir aus den Trimethyl(phenyl)silanen (*1a*)-(1*h*) mit Benzaldehyd die Benzhydrylsilylether (*2a*)-(2*h*), die sich leicht zu Benzhydrolen (*3*) hydrolysieren lassen (Tabelle 1).

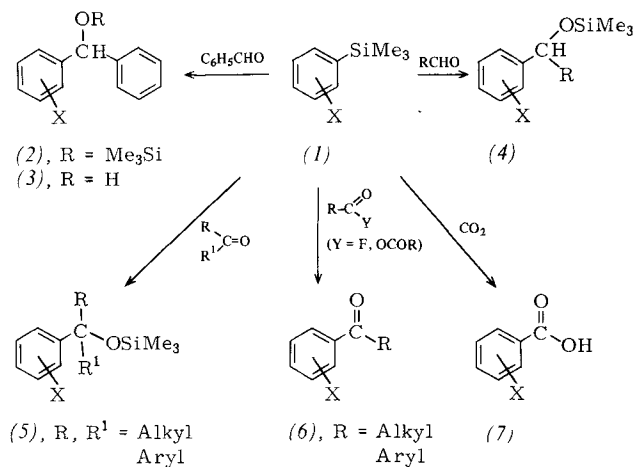


Tabelle 1. Benzhydrylsilylether (*2*) oder Benzhydrole (*3*) aus monosubstituierten Trimethylphenylsilanen (*1*) und Benzaldehyd.

Edukte X	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [Mol-%]	Bedingungen Solvens	t [h]	T [°C]	Produkte	Ausb. [%]
(1 <i>a</i> ) <i>o</i> -NO <sub>2</sub>	10	DMF	1	-60	(2 <i>a</i> )	92 [a]
(1 <i>b</i> ) <i>o</i> -Cl	20	DMF	1	-30	(2 <i>b</i> )	80 [a]
(1 <i>c</i> ) <i>o</i> -F	5	DMF	1	20	(2 <i>c</i> )	76 [b]
(1 <i>d</i> ) <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	14	DMF	2	20	(2 <i>d</i> )	68 [b]
(1 <i>e</i> ) <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	7	DMF	1	20	(2 <i>e</i> )	97 [b]
(1 <i>f</i> ) <i>o</i> -CH <sub>3</sub> O	25	HMPT [c]	0.3	20	(2 <i>f</i> )	Spur [a]
(1 <i>g</i> ) <i>m</i> -Cl	30	HMPT [c]	4	100	(3 <i>g</i> )	78 [d]
(1 <i>h</i> ) <i>p</i> -Cl	30	HMPT [c]	3	100	(3 <i>h</i> )	42 [d]

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Isoliert. [c] Hexamethylphosphorsäure-triamid. [d] Nach saurer Hydrolyse gaschromatographisch bestimmt.

### Bemerkenswerte nucleophil katalysierte elektrophile Reaktionen von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen<sup>[\*\*]</sup>

Von Franz Effenberger und Wolfgang Spiegler<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Pfeleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Eaborn et al.<sup>[1]</sup> haben die Bedeutung der elektrophilen Substituierbarkeit der Trimethylsilylgruppe in Aryltri-

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

[\*\*] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Kottmann danken wir für experimentelle Hilfe. - 19. Mitteilung: F. Effenberger, G. König, H. Klenk, Chem. Ber., im Druck.

Die Reaktionsabstufung der Nitro- und Chlorphenyltrimethylsilane korreliert gut mit den  $\sigma^1$ -Substituentenkonstanten<sup>[7a]</sup>, weicht jedoch erheblich von der Stabilitätsreihenfolge der für die nucleophile Desilylierung als entscheidende Zwischenstufen angesehenen Phenyl-Anionen ab<sup>[7b]</sup>. Auch die

Reaktivität der übrigen Verbindungen (1c)-(1f) in Tabelle 1 korreliert gut mit ihren  $\sigma^1$ -Werten, wobei besonders der große, nach den Substituentenkonstanten jedoch zu erwartende Unterschied in der Reaktivität zwischen (1d) und (1f) auffällt. Im Gegensatz zur nucleophilen Desilylierung<sup>[7b]</sup> ist deshalb bei den hier beschriebenen Reaktionen eine maßgebliche Beteiligung des Elektrophils im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt anzunehmen. Als nucleophile Katalysatoren haben sich „harte“ Basen (KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, KF, CsF, Tetraäthylammoniumfluorid, KOAc)<sup>[8]</sup> als vorteilhaft erwiesen, was auf eine Wechselwirkung des Katalysators mit dem Silicium schließen läßt.

Als Elektrophile können auch substituierte Benzaldehyde, aliphatische Aldehyde, Ketone, Carbonsäurefluoride, Carbonsäureanhydride und Carbondioxid mit Verbindungen des Typs (1) umgesetzt werden. In zum Teil sehr guten Ausbeuten entstehen sekundäre (4) oder tertiäre Benzyltrimethylsilyl ether (5), Arylketone (6) oder substituierte Benzoesäuren (7).

Die Umsetzung von Heteroaryltrimethylsilanen mit Benzaldehyd gelingt unter milden Bedingungen durch Zugabe katalytischer Mengen einer Base. Beispielsweise reagiert 2-Trimethylsilylbenzothiazol ohne Katalysator mit Benzaldehyd erst in 40 h bei 160 °C mit 78% Ausbeute<sup>[6b]</sup>, in Gegenwart von einem Mol-% Kalium-*tert*-butylalkoholat dagegen schon in 15 min bei -60 °C mit 91% Ausbeute. Da Heteroaryltrimethylsilane über Cycloadditionen leicht zugänglich sind<sup>[3]</sup>, ist so die regioselektive Einführung von Substituenten in Heterocyclen möglich<sup>[9]</sup>.

Die Methode ist dort von Vorteil, wo Organometall-Verbindungen entweder mit funktionellen Gruppen im Molekül reagieren (Nitro- oder Carbonylverbindungen) oder Folgeaktionen eingehen, z. B. die Bildung von Dehydroarenen aus Halogenverbindungen oder die Isomerisierung zu stabileren Anionen.

#### Arbeitsvorschrift

(2a): Zu 3.91 g (20 mmol) (1a)<sup>[10]</sup> und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 25 cm<sup>3</sup> DMF gibt man unter Rühren 0.083 g (0.74 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat (Rotfärbung unter Erwärmung). Nach 1 h ist vollständiger Umsatz eingetreten (GC-bestimmt), es wird über eine Vakuumfritte vom Katalysator abfiltriert und aus der klaren Lösung das DMF abdestilliert. Ausbeute nach Destillation des öligen Rückstandes: 4.81 g (80%) (2a), K<sub>p</sub> = 136–138 °C/0.1 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.07 (s, 9H), 6.57 (s, 1H), 7.20–8.00 (m, 9H).

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 706a]

- [1] C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* 100, 43 (1975).  
 [2] a) C. L. Perrin, *J. Org. Chem.* 36, 420 (1971); b) S. R. Hartshorn, *Chem. Soc. Rev.* 3, 167 (1974).  
 [3] D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* 1979, 841.  
 [4] G. Félix, J. Dunogués, R. Calas, *Angew. Chem.* 91, 430 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 402 (1979).  
 [5] D. Häbich, Dissertation, Universität Stuttgart 1977.  
 [6] a) A. F. Webb, D. S. Sethi, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* 21, P61 (1970); b) F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 433 (1969); 8, 257 (1971); 9, 67 (1972); T. Ogawa, M. Yasui, M. Matsui, *Agr. Biol. Chem.* 34, 970 (1970).  
 [7] a) G. B. Barlin, D. D. Perrin, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 20, 75 (1966); b) C. Eaborn, G. Seconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 925; C. Eaborn, J. G. Stamper, G. Seconi, *J. Organomet. Chem.* 150, C23 (1978).  
 [8] Tse-Lok Ho: *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*. Academic Press, New York 1977.  
 [9] A. Krebs, geplante Dissertation, Universität Stuttgart 1981.  
 [10] C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, *J. Chem. Soc. B* 1969, 15.