

Zur Reaktion von Halogen(trimethylsilyl)benzolen mit Elektrophilen und Basen – Carbodesilylierung und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen¹⁾

Franz Effenberger* und Wolfgang Daub²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. März 1991

Key Words Halo(trimethylsilyl)benzenes, carbodesilylation and elimination of / Carbodesilylation / Elimination

Reaction of Halo(trimethylsilyl)benzenes with Electrophiles and Bases – Carbodesilylation and Elimination as Competitive Reactions¹⁾

Elimination to dehydrobenzenes takes place as competitive reaction in the base-catalyzed carbodesilylation of 1-halo-2-(trimethylsilyl)benzenes **1** with carbonyl compounds **2** in the presence of furans **3**, **6**. Elimination is preferred with increasing leaving tendency of the halides (I > Br >> Cl >> F) and

with decreasing reactivity of the carbonyl compounds. Exclusive elimination to 1,2-didehydrobenzenes – which are trapped with furans – occurs in the reaction when no electrophiles are present.

Bei der Basen-katalysierten Reaktion von Benzaldehyd mit (Trimethylsilyl)benzolen zu Benzhydryl(trimethylsilyl)ethern (Carbodesilylierung)³⁾ korrelieren die Reaktionsgeschwindigkeiten weitgehend mit den Hammettschen σ -Werten^{3a)}. Bei der Umsetzung von 1-Brom-2-(trimethylsilyl)benzol wurden jedoch auch nach langen Reaktionszeiten nur minimale Ausbeuten an Carbodesilylierungsprodukt erhalten^{3a)}, obwohl die Bromverbindung aufgrund der vergleichbaren σ -Werte⁴⁾ ähnlich wie die entsprechende Chlorverbindung reagieren sollte; bei der Umsetzung von 1-Iod-2-(trimethylsilyl)benzol wurde überhaupt keine Carbodesilylierung mehr unter den üblichen Bedingungen beobachtet^{3a)}.

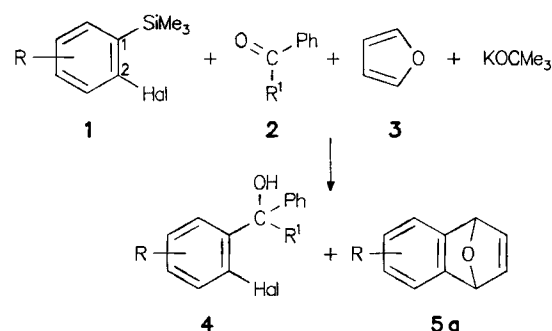
Als Erklärung für die unterschiedliche Reaktionsweise der Brom- und Iod- gegenüber der Chlor-Verbindung wurde eine begünstigte Bildung von Dehydrobenzol angenommen, dessen Nachweis über Folgereaktionen jedoch nicht erbracht wurde^{3a)}. Daß (Trimethylsilyl)benzole, die in *ortho*-Stellung zur Silylgruppe eine gute nucleofuge Austrittsgruppe besitzen, mit starken Basen eine 1,2-Eliminierung zu Dehydrobenzolen geben können, wurde schon früher beobachtet⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das Reaktionsverhalten von Halogen(trimethylsilyl)benzolen mit starken Basen und über die Folgereaktionen der dabei primär gebildeten Aryl-Anionen einmal in Abhängigkeit von Art und Position des Halogens und zum anderen in Abhängigkeit von dem zur Verfügung stehenden Reaktionspartner.

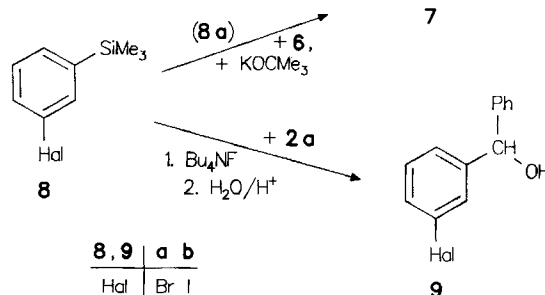
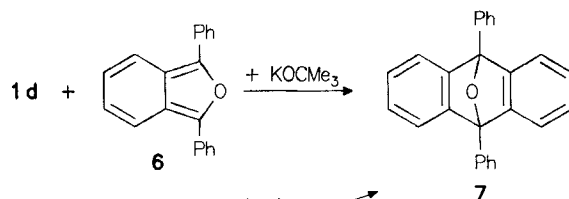
Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung bei der Einwirkung von Basen auf Halogen(trimethylsilyl)benzole

Zur Untersuchung der Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung bei der Umsetzung der *ortho*-Halogen(trimethylsilyl)benzole **1a–d** mit Basen haben wir Benzaldehyd (**2a**) bzw. Benzophenon (**2b**) als Elektrophil und Furan (**3**) als Dienophil zum Abfangen von evtl. gebildetem Dehydrobenzol zugesetzt (Schema 1). Da im Falle einer Eli-

Schema 1



1,4	a	b	c	d	e	f	5	a	b	c
R	H	H	H	H	6-Br	5-OMe	R	H	5-Cl	6-OMe
Hal	F	Cl	Br	I	Cl	Br				
R ¹	H	Ph	H	H	H	H				



8,9	a	b
Hal	Br	I

minierung die Base verbraucht wird, haben wir molare Mengen der Base eingesetzt und aus Löslichkeitsgründen ausschließlich Kalium-*tert*-butylat (KOCMe₃) verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchung der Konkurrenzreaktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt, wobei auch noch die Reaktion der Fluorverbindung **1a** einbezogen wurde.

Tab. 1. Umsetzungen von 1-Halogen-2-(trimethylsilyl)benzolen **1** mit molaren Mengen KOCMe₃ in Gegenwart von Benzaldehyd (**2a**) oder Benzophenon (**2b**) und Furan (**3**) zu (2-Halogenphenyl)phenylmethanolen **4** und/oder 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**5a**)

Ausgangs- verbind.	Reaktions- zeit h	temp. 'C	Produkte -phenyl)phenyl- methanol (4)	Ausb. (%) ^{a)}	Ausb. (%) 5a
1a 2a	1	25	(2-Fluor- (4a))	(76) ^{b)}	-
1b 2a	½	25	(2-Chlor- (4b))	(74) ^{b)}	-
1c 2a	24	100	(2-Brom- (4c))	(12) ^{c)}	-
1d 2a	24	100	(2-Iod- (4d))	(-) ^{c)}	-
1b 2a	2	0	4b	(88)	(1)
1b 2b	2	-30	4b	(32)	(24) ^{d)}
1c 2a	20	-30	4c	(Spur)	(46) ^{e)}
1d 2a	20	-30	4d	(-)	5a^{f)}

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt. — ^{b,c)} Umsetzung ohne **3** mit ^{b)} 5 Mol-% Me₃COK, ^{c)} 50 Mol-% CsF (präp. Ausb.)^{3a,c)} — ^{d)} Außerdem 56% **2b**. — ^{e)} Außerdem **2a** (mittels GC qualitativ nachgewiesen). — ^{f)} Außerdem **2a** (beide Verbindungen wurden nur qualitativ mittels GC nachgewiesen).

Umsetzung der Fluor- **1a** und Chlorverbindung **1b** mit katalytischen Mengen KOCMe₃ in Gegenwart von Benzaldehyd (**2a**) ohne Furan (**3**) hatte keinerlei Eliminierung, sondern nur Carbodesilylierung ergeben^{3a)}. Bei der Umsetzung von **1b** mit **2a** und molaren Mengen KOCMe₃ in Gegenwart von **3** haben wir jetzt neben 88% des Substitutionsproduktes **4b** noch 1% des Dehydrobenzol-Abfangproduktes **5a** gefunden. Vermindert man jedoch das elektrophile Potential der Carbonylverbindung durch Übergang von **2a** zu dem weniger reaktiven Benzophenon (**2b**), dann werden bei der Umsetzung von **1b** die Anteile von Substitutions- zu Eliminierungsprodukt **4b/5a** ungefähr vergleichbar. Bei der Reaktion der Bromverbindung **1c** konnten wir unter den angewandten Reaktionsbedingungen in Gegenwart von **2a** lediglich Spuren an Substitutionsprodukt **4c** nachweisen, im wesentlichen erfolgte Eliminierung unter Bildung des Dehydrobenzol-Abfangproduktes **5a** (Ausbeute 46%). Ausschließlich Eliminierung zu **5a** beobachteten wir bei der Umsetzung des Iod-Derivates **1d** in Gegenwart von **2a**.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Halogen(trimethylsilyl)benzole **1** ist einerseits über die unterschiedliche (induktive) Aryl-Anionen-Stabilisierung durch die Halogene, vor allem aber durch die unterschiedliche Austrittstendenz der Halogenid-Ionen zu erklären.

Aus der guten Korrelation zwischen Protodesilylierungsreaktionen, basischen H/D-Austauschwerten und Hammettschen σ -Werten werden für die Basen-induzierte Si—C-Spaltung bei (Trimethylsilyl)benzolen als Zwischenstufen Aryl-Anionen angenommen^{3,6)}. Daß die Brom- und Iod-Verbindung **1c** bzw. **1d** trotz günstiger positiver σ -Werte⁴⁾ bei der Umsetzung mit Benzaldehyd (**2a**) nur in geringem Maße oder gar keine Carbodesilylierungsprodukte ergeben^{3a)}, ist

durch die gute Austrittstendenz⁷⁾ des Bromid- bzw. Iodions im Vergleich zu Fluorid und Chlorid begründet, die bewirkt, daß auch in Gegenwart eines Elektrophils bevorzugt Eliminierung unter Dehydrobenzol-Bildung erfolgt.

Daß die Eliminierung zu einem Arin nicht nur von der Austrittstendenz des Nucleofugs, sondern auch von der Stabilität des Aryl-Anions abhängt⁷⁾, konnte am Beispiel der Umsetzung von 1-Brom-3-chlor-2-(trimethylsilyl)benzol (**1e**) mit überschüssigem Benzaldehyd (**2a**) in Gegenwart von 25 Mol-% KOCMe₃ gezeigt werden. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde das Substitutionsprodukt **4e** in immerhin 32proz. Ausbeute erhalten (Schema 1). Die erhöhte Stabilität des Anions im Vergleich zum *ortho*-Bromphenyl-Anion verlangsamt die Eliminierung und begünstigt dadurch relativ die Reaktion mit dem Elektrophil zum Substitutionsprodukt.

Bei *meta*-Halogen(trimethylsilyl)benzolen sollte eine Eliminierung erschwert sein, da erst eine Isomerisierung des Anions erfolgen muß; aufgrund der relativ kleinen positiven σ -Werte⁴⁾ für die *meta*-Verbindungen **8** war auch eine erschwerte Si—C-Bindungsspaltung mit Basen zu erwarten. So lagen bei den Umsetzungen der Brom- **8a** und Iod-Verbindung **8b** mit Benzaldehyd (**2a**) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (20–30 Mol-%) als Base — selbst nach langen Reaktionszeiten — die Ausbeuten an Substitutionsprodukten **9** bei nur 19% **9a** und 18% **9b**. Aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Produktbildung in Abhängigkeit von der Menge an zugesetzter Base mußte auf einen Verbrauch der Base während der Reaktion geschlossen werden, was auf eine Eliminierung als Konkurrenzreaktion hindeutete. Bei der Umsetzung von **8a** mit molaren Mengen KOCMe₃ in Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**) konnte das Cycloaddukt **7** in 44proz. Ausbeute erhalten werden (Schema 1).

Eliminierung zu Didehydrobenzolen bei der Umsetzung von Halogen(trimethylsilyl)benzolen mit Kalium-*tert*-butylat

Die Darstellung von Dehydrobenzolen aus geeignet *ortho*-substituierten (Trimethylsilyl)benzolen stellt eine interessante Alternative zur Arin-Bildung über metallorganische Verbindungen dar^{5,8)}, da z. B. auch in Gegenwart funktio-

Tab. 2. Umsetzungen der Halogen(trimethylsilyl)benzole **1** mit KOCMe₃ in Gegenwart von Furan (**3**) oder 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**)

Ausgangs- verbind.	Reaktions- zeit h	temp. 'C	Produkte	Ausb. (%)
1b 3	2	0	5a	42 ^{a)}
1c 3	2	0	5a	41 ^{b)}
1d 3	2	0	5a	51 ^{b)}
1d 6	1/4	0/ 1 25	9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-9,10-epoxyanthracen (7)	36 ^{a)}
1e 3	2	0	5-Chlor-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (5b)	36 ^{a)}
1f 3	2	0	6-Methoxy-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (5c)	46 ^{a)}

^{a)} Präparative Ausbeute. — ^{b)} Gaschromatographisch bestimmt.

neller Gruppen, die mit metallorganischen Verbindungen reagieren würden, gearbeitet werden kann. Wir haben deshalb neben der oben diskutierten Konkurrenz-Reaktion von Substitution und Eliminierung auch die Eliminierung selbst ohne Zugabe eines Elektrophils an einigen Beispielen untersucht (Schema 1).

Die aus **1b–f** mit KOCMe_3 – ohne Gegenwart eines Elektrophils **2** – in HMPT oder DMF bei Temperaturen zwischen -30 und 0°C hergestellten Dehydrobenzole wurden mit den Furanen **3** bzw. **6** unter Bildung der Cycloaddukte **5** bzw. **7** abgefangen. Auch hierbei findet man eine Korrelation zwischen den Hammettschen σ -Werten und dem relativen Umsatz zu den Abfangprodukten der Eliminierung (Tab. 2), d. h. die Reaktivitäten der Halogenverbindungen folgen im Falle der Eliminierung ebenfalls den σ -Werten: $2\text{-Br} \approx 2\text{-I} > 2\text{-Cl}$ ⁴⁾. Legt man dagegen nur die Umsätze der Substitutions-Reaktionen zugrunde, so findet man Abweichungen von den σ -Werten für die Brom- und die Iod-Verbindungen^{3a)}, was nun durch die zusätzlichen Befunde der Eliminierung als Konkurrenzreaktion zur Substitution verständlich wird.

Mit der Fluorverbindung **1a** konnte auch unter diesen optimierten Bedingungen für eine Eliminierung kein Dehydrobenzol nachgewiesen werden; es entstand lediglich Fluorbenzol, dessen Bildung über eine Protodesilylierung durch Furan (**3**) erklärbar ist, das in der 2-Position einen um 1.4 Einheiten ($\text{p}K_s = 35.9$)^{9a)} niedrigeren $\text{p}K_s$ -Wert aufweist als eine *ortho*-C–H-Bindung in Fluorbenzol^{9b)}. Um

diese Protodesilylierung zu vermeiden, wurde anstelle von Furan (**3**) 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**) als „Arin-Abfänger“ bei der Umsetzung von **1a** mit KOCMe_3 eingesetzt; das erwartete Cycloaddukt **7** konnte jedoch nur in Spuren mittels GC-MS-Analyse nachgewiesen werden. Von den bei der Reaktion sonst noch entstehenden Verbindungen wurden die in größerer Menge anfallenden Produkte 9-(2-Fluorphenyl)-10-phenylanthracen (**10**) und 2-[(2-Fluorphenyl)phenylmethyl]benzophenon (**11**) isoliert und charakterisiert. Wir nehmen an, daß **10** und **11** auf dem in Schema 2 vorgeschlagenen Wege entstehen.

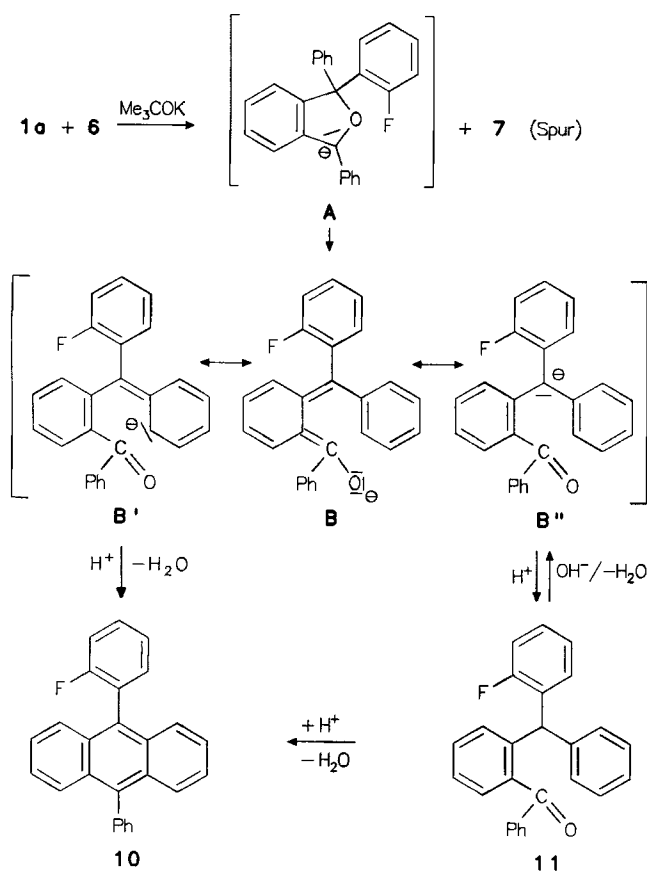
Die Addition des aus **1a** und KOCMe_3 primär gebildeten *ortho*-Fluorphenyl-Anions an **6** führt zu der Zwischenstufe **A**, die unter Ringöffnung in die mesomeriestabilisierte Zwischenstufe $\text{B}' \leftrightarrow \text{B} \leftrightarrow \text{B}''$ übergeht. Hieraus können dann die Verbindung **10** über Addition an die Carbonylgruppe, Protonierung und Wasserabspaltung und die Verbindung **11** durch einfache Protonierung entstehen. Für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsablaufs spricht die erfolgreiche Überführung des isolierten Benzophenon-Derivates **11** in die Verbindung **10** sowohl im sauren (als direkter elektrophiler Ringschluß) als auch im basischen Medium (über die Reaktion des Anions **B**). Daß der Ringschluß selektiv mit dem unsubstituierten Phenylring erfolgt, kann im sauren Medium mit dem desaktivierenden Einfluß des Fluors in *meta*-Position gedeutet werden, im alkalischen Medium mit der größeren Reaktivität des nicht Fluor-substituierten Phenyl-Anions.

Durch die Möglichkeit, Me_3Si -Gruppen in (Trimethylsilyl)benzolen mit starken Basen abzuspalten, stellen (Trimethylsilyl)benzole potentielle Aryl-Anionen dar und sind deshalb mit den entsprechenden metallorganischen Verbindungen (Aryllithium- oder Grignard-Verbindungen) zu vergleichen. Ein ähnliches Reaktionsverhalten beider Verbindungsklassen wird deshalb auch bei einer Vielzahl von Reaktionen gefunden; jedoch z. B. nicht bei der Umsetzung von **1a** mit KOCMe_3 , bei der praktisch kein Dehydrobenzol entsteht, während 2-Fluorphenyllithium oberhalb von -60°C Lithiumfluorid unter Bildung von Dehydrobenzol eliminiert¹⁰⁾.

Der Unterschied zwischen 2-Fluor-, 2-Chlor- und 2-Bromphenyllithium bezüglich der Abspaltung von Lithiumhalogenid unter Bildung von Dehydrobenzol ist nicht sehr groß^{7c,10)}. Wir haben dagegen bei den in dieser Arbeit beschriebenen Eliminierungs-Reaktionen der Halogen(trimethylsilyl)benzole **1** starke Abhängigkeiten des Reaktionsverhaltens bei den verschiedenen Halogenen, insbesondere bei der Fluorverbindung **1a**, gefunden.

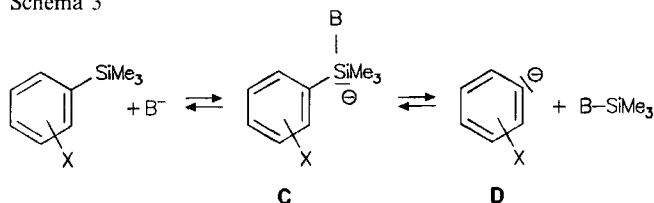
Nefedov et al.^{7d,11)} haben mittels Differentialthermoanalyse (DTA) die Zersetzungstemperaturen der *ortho*-Halogenphenyllithium-Verbindungen, die unter Arin-Bildung zerfallen, in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln – insbesondere von cyclischen und acyclischen Ethern – untersucht. Aus den experimentellen Befunden schließen die Autoren^{7d,11)}, daß die Lithiumhalogenid-Abspaltung eher synchron erfolgt. Andererseits ist bekannt, daß Arylsilane durch Nucleophile in der Gasphase unter Bildung von Aryl-Anionen gespalten werden¹²⁾. Faßt man diese Befunde zusammen, so kann man schließen, daß in den Or-

Schema 2



ganometall-Verbindungen stark polarisierte C–Metall-Bindungen vorliegen, die als solche mit Elektrophilen oder unter Eliminierung reagieren, während bei den Arylsilanen eine vollständige Dissoziation der durch Addition der Base an das Silicium gebildeten pentakoordinierten Zwischenstufe C zu einem Aryl-Anion erfolgen muß, bevor eine Folgereaktion eintritt.

Schema 3



Die Austrittstendenz der Halogenid-Ionen ist deshalb offensichtlich für die Abspaltung des Halogenids aus dem Anion D von wesentlich größerer Bedeutung als für die eher synchron verlaufende Metallhalogenid-Abspaltung in den Organometall-Verbindungen. Da die Austrittstendenz von Fluorid wesentlich schlechter ist als die von Chlorid^{7b)}, wird die Schwierigkeit der Arin-Bildung aus 1a mit einer Base, wie wir sie gefunden haben, verständlich. Eine ähnlich starke Abhängigkeit der Produktbildung von der Austrittstendenz der Halogenid-Ionen hatte Hoffmann bei der Fragmentierung von Arylazocarbonylverbindungen gefunden^{12b)}, wobei ebenfalls ein relativ freies Aryl-Anion postuliert wurde, was in völliger Übereinstimmung mit unseren Befunden ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 360 und T 60 sowie Bruker WP 80 und CXP 300, TMS als interner Standard. – GC: a) Hewlett-Packard 5700 A und 5710 A mit FID; Trägergas: Reinstickstoff; Glassäulen 2.3 m × 2 mm, Phasen: OV 17, 101 und CW 20 M auf Chromosorb W. b) Carlo Erba Fractovap GI 4160 mit FID; Trägergas 0.7 bar Helium; Glaskapillaren, 20 m, Phasen SE-52 und SE-54. – Präparative Säulenchromatographie: Glassäule 20 cm × 3 cm mit Kieselgel 60, 230–400 mesh ASTM (Macherey-Nagel). – EI-MS: Varian MAT 711. – GC/MS: a) Carlo-Erba, Fractovap 2151, AC-Spezial der Firma Brechbühler AG, Urdorf; b) Finnigan 4023 mit Inco-Datensystem 2300, Trennkapillare: 20 m belegt mit SE-52 und SE-54.

Umsetzungen von 1-Halogen-2-(trimethylsilyl)benzolen 1 mit Kalium-tert-butylat (KOCMe₃) in Gegenwart von Benzaldehyd (2a) oder Benzophenon (2b) und Furan (3) zu (2-Halogenphenyl)phenylmethanolen 4 und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (5a) (zu Tab. 1)

1) Umsetzung von 1-Chlor-2-(trimethylsilyl)benzol (1b)

a) Zu der Lösung von 0.192 g (1.04 mmol) 1b¹³⁾, 0.113 g (1.06 mmol) 2a und 0.67 g (ca. 10 mmol) 3 in 2 ml HMPT läßt man unter Rühren und Eiskühlung rasch 1.04 ml (1.04 mmol) einer 1 M KOCMe₃-Lösung in HMPT tropfen. Nach der angegebenen Zeit werden 2 ml 2proz. HCl zugegeben, dann wird das Gemisch 12 h gerührt und nach Zugabe von 112 mg Diphenylether als interner Standard mit 2 ml Diethylether extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Produktbildung gaschromatographisch mittels Eichmessungen bestimmt (s. Tab. 1).

b) Zu der Lösung von 1.84 g (10.0 mmol) 1b, 1.82 g (10.0 mmol) 2b und 6.55 g (ca. 100 mmol) 3 in 3 ml DMF läßt man unter Rühren bei –30°C die Lösung von 1.12 g (10.0 mmol) KOCMe₃ in 10 ml DMF tropfen. Nach 2 h wird das Gemisch in 20 ml Wasser gegossen, mit 0.849 g Phenanthren als internem Standard versetzt, mit 50 ml Diethylether extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und wie unter a) gaschromatographisch untersucht.

2) Umsetzung von 1-Brom-2-(trimethylsilyl)benzol (1c): Wie unter 1a) beschrieben aus 2.28 g (10.0 mmol) 1c¹⁴⁾, 1.05 g (10.0 mmol) 2a und 6.55 g (ca. 100 mmol) 3 sowie 1.12 g (10.0 mmol) KOCMe₃ in 10 ml DMF – jedoch nach 20 h bei –30°C – und Aufarbeiten. Die gaschromatographische Auswertung des Etherextraktes erfolgte nach Zugabe von 220 mg Phenanthren in 3 ml DMF als internem Standard (s. Tab. 1).

3) Umsetzung von 1-Iod-2-(trimethylsilyl)benzol (1d): Wie unter 2) beschrieben aus 0.690 g (2.50 mmol) 1d¹⁵⁾, 0.266 g (2.51 mmol) 2a und 1.87 g (ca. 27 mmol) 3 in 10 ml DMF sowie 0.330 g (2.94 mmol) KOCMe₃ in 10 ml DMF. Bei der gaschromatographischen Auswertung des Etherextraktes konnte kein (2-Iodphenyl)phenylmethanol (4d) nachgewiesen werden, qualitativ nachgewiesen wurden 2a und 5a (s. Tab. 1).

1-Brom-3-chlor-2-(trimethylsilyl)benzol (1e): Man läßt unter Rühren zu der auf –95°C gekühlten Lösung von 19.2 g (0.10 mol) 1-Brom-3-chlorbenzol und 12.0 g (0.11 mol) Trimethylsilylchlorid in 50 ml THF innerhalb von 30 min die aus 10.1 g (0.10 mol) Diisopropylamin in 10 ml THF und 69 ml (0.11 mol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan frisch hergestellten Lösung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) tropfen, läßt dann das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen (16 h) und gießt es in ca. 200 ml 2proz. HCl. Nach dreimaliger Extraktion mit jeweils 100 ml Diethylether, Waschen der vereinigten Extrakte mit 50 ml 10proz. NaHCO₃-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel bei 16 Torr entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Nach Verwerfen einer 1. Fraktion (1.71 g, Sdp. 103–110°C/12 Torr) gehen bei Sdp. 140–150°C/12 Torr 20.0 g (76%) 1e über. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.446 (dd, J_{3,4} = 8.005, J_{3,5} = 1.103 Hz, 1H, 3(5)-H), 7.267 (dd, J_{4,5} = 8.036 Hz, 1H, 5(3)-H), 7.046 (dd, 1H, 4-H), 0.532 [s, 9H, Si(CH₃)₃].

C₉H₁₂BrClSi (263.6) Ber. C 41.00 H 4.59 Hal*) 26.90

Gef. C 40.95 H 4.69 Hal*) 26.76

*) Gesamthalogen auf Cl berechnet

(2-Brom-6-chlorphenyl)phenylmethanol (4e):

a) Zu 5.27 g (20.0 mmol) 1e und 10.6 g (100.0 mmol) 2a in 50 ml THF läßt man bei –100°C (Innentemperatur) mittels einer Spritze innerhalb 30 min die Lösung von 0.45 g (4.0 mmol) KOCMe₃ in 10 ml HMPT tropfen, dann läßt man das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen (16 h), gibt 50 ml Wasser zu und schüttelt dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether aus. Die vereinigten Etherextrakte werden dreimal mit jeweils 15 ml Wasser HMPT-frei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, 10 min in Ethanol mit 10 Tropfen konz. HCl unter Rückfluß erhitzt, eingengt und über Kieselgel zunächst mit Petrolether (zur Abtrennung von Benzoesäure-benzylester), dann mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) chromatographiert, Ausb. 1.92 g (32%) öliges Produkt, Reinheit >99% (mittels Kap.-GC bestimmt). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.55–6.85 (m, 8H, H_{arom.}), 6.64 (d, J = 9.6 Hz, 1H, CHOH), 3.73 (d, 1H, OH).

C₁₃H₁₀BrClO (297.6) Ber. C 52.47 H 3.39 Hal*) 23.82

Gef. C 52.57 H 3.54 Hal*) 23.55

*) Gesamthalogen auf Cl berechnet

b) Wie unter a), jedoch aus 5.27 g (20.0 mmol) **1e**, 8.40 g (79.1 mmol) **2a** in 20 ml THF und 0.45 g (4.0 mmol) KOCMe_3 in 40 ml THF bei 0°C und 2stdg. Reaktionsdauer sowie analoger Aufarbeitung; Ausb. 1.90 g (31%) Öl, dessen physikalische Daten mit dem nach a) erhaltenen Produkt übereinstimmen.

Umsetzungen von 1-Halogen-3-(trimethylsilyl)benzolen **8** mit Tetrabutylammoniumfluorid [$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} = \text{TBAF}$] in Gegenwart von Benzaldehyd (**2a**)

Allgemeines: Zu den in THF vorgelegten Ausgangsverbindungen **8** und **2a** gibt man bei 47°C mittels einer Spritze rasch eine 1 M Lösung von TBAF in THF, rührt 7 d bei 47°C und versetzt das Reaktionsgemisch anschließend mit jeweils 20 ml Wasser und 2proz. HCl. Nach zweimaliger Extraktion mit jeweils 20 ml Diethylether trocknet man die Extrakte mit Magnesiumsulfat/Natriumcarbonat und engt sie ein. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (7:3) chromatographiert.

a) Umsetzung von 1-Brom-3-(trimethylsilyl)benzol (**8a**): Aus 1.15 g (5.02 mmol) **8a**¹⁶⁾, 0.551 g (5.19 mmol) **2a** in 5 ml THF und 1 ml (1.0 mmol) 1 M Lösung von TBAF in THF analog Lit.¹⁷⁾, Ausb. 0.25 g (19%) (3-Bromphenyl)phenylmethanol (**9a**) als gelbliches Öl, ¹H-NMR-spektroskopisch mit authentischer Substanz identisch.

b) Umsetzung von 1-Iod-3-(trimethylsilyl)benzol (**8b**): Aus 1.35 g (4.89 mmol) **8b**¹⁵⁾, 0.561 g (5.28 mmol) **2a** in 5 ml THF und 1 ml (1.0 mmol) 1 M Lösung von TBAF in THF, Ausb. 0.28 g (18%) (3-Iodphenyl)phenylmethanol (**9b**), nach Umkristallisation aus Hexan farblose Kristalle, Schmp. 56–57°C (Lit.¹⁸⁾ 54°C).

9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-9,10-epoxyanthracen (**7**): Die Lösung von 1.35 g (5.0 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**) in 5 ml HMPT wird i. Vak. entgast und unter Eiskühlung und Rühren mit 1.14 g (5.0 mmol) **8a** versetzt. Innerhalb von 15 min läßt man 5 ml (5.0 mmol) einer 1 M Lösung von KOCMe_3 in HMPT zutropfen und rührt 16 h bei Raumtemp. Das Gemisch wird mit 50 ml Wasser versetzt, dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte werden dreimal mit 15 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel zunächst mit Petrolether, dann mit Hexan/Dichlormethan (4:1) chromatographiert und anschließend aus Petrolether umkristallisiert, Ausb. 0.76 g (44%), Schmp. 189–190°C [Lit.¹⁹⁾ 186–188°C (EtOH)].

Umsetzungen der Halogen(trimethylsilyl)benzole **1b–f** mit KOCMe_3 in Gegenwart der Furane **3** bzw. **6** (zu Tab. 2)

Umsetzung von **1b**: Man gibt unter Rühren und Eiskühlung zu 3.59 g (19.4 mmol) **1b** und 9.36 g (ca. 140 mmol) **3** in 10 ml HMPT mittels einer Feststoffbirne portionsweise 2.20 g (19.6 mmol) KOCMe_3 , gießt das nach 2stdg. Rühren bei 0°C erhaltene Gemisch in 20 ml 2proz. HCl und extrahiert dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether. Die vereinigten Extrakte werden mit 20 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung, anschließend zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus Petrolether/Benzol (ca. 100:1) umkristallisiert, Ausb. 1.18 g **5a**, Schmp. 55.5–56.5°C (Lit.²⁰⁾ 56°C).

Umsetzung von **1c**: Man tropft bei 0°C unter Rühren zu 0.230 g (1.0 mmol) **1c** und 0.67 mg (ca. 10 mmol) **3** in 2 ml DMF rasch 1.0 ml (1.0 mmol) einer 1 M Lösung von KOCMe_3 in HMPT, rührt 2 h bei 0°C, gibt 2 ml 2proz. HCl zu, rührt weitere 16 h und fügt 99 mg Diphenylether als internen Standard zu. Nach Extraktion mit 2 ml Diethylether wird der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Ausb. an **5a** gaschromatographisch mittels Eichmessungen bestimmt (s. Tab. 2).

Umsetzung von **1d**

a) Wie bei der Umsetzung von **1c** beschrieben aus 0.287 g (1.04 mmol) **1d**, 0.72 ml (ca. 10 mmol) **3** in 2 ml HMPT und 1.0 ml (1.0 mmol) einer 1 M Lösung von KOCMe_3 in HMPT und Aufarbeiten. Ausb. an **5a** s. Tab. 2.

b) Aus 1.38 g (5.0 mmol) **1d**, 1.35 g (5.0 mmol) **6** in 7.5 ml HMPT und 0.56 g (5.0 mmol) KOCMe_3 in 25 ml HMPT wie bei der Darstellung von **7** aus **8a** beschrieben, jedoch wird 15 min bei 0°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt, Ausb. nach Umkristallisation aus Hexan 0.62 g (36%) **7**, Schmp. 189–190°C, identisch mit dem aus **8a** dargestellten Produkt.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$ (346.4) Ber. C 90.15 H 5.24 Gef. C 90.32 H 5.18

Umsetzung von **1e**: Wie bei der Darstellung von **7** aus **8a** beschrieben aus 5.27 g (20.0 mmol) **1e**, 10 ml (ca. 0.14 mol) **3** in 10 ml HMPT und 27 ml (20.0 mmol) einer 0.74 M Lösung von KOCMe_3 in HMPT, jedoch wird 2 h bei 0°C gerührt. Nach Umkristallisation aus Hexan entstand zunächst ein gelbliches Öl, das in der Kälte kristallisierte, Ausb. 1.28 g (36%) 5-Chlor-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**5b**), Schmp. 16–18°C (Wasserbad). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.12$ (m, 1H, 8-H), 7.07 (dd, 2H, 2,3-H), 6.91 (m, 2H, 6,7-H), 5.88 (d, 1H, 4(1)-H), 5.75 (dd, 1H, 1(4)-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}$ (178.6) Ber. C 67.25 H 3.95 Cl 19.85
Gef. C 67.01 H 3.93 Cl 19.58

Umsetzung von **1f**: Aus 1.30 g (5.01 mmol) **1f**²¹⁾, 4.68 g (ca. 70 mmol) **3** in 5 ml HMPT und 6.7 ml (4.96 mmol) einer 0.74 M Lösung von KOCMe_3 in HMPT wie bei der Umsetzung von **1c** beschrieben. Ausb. 0.40 g (46%) 6-Methoxy-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**5c**), Schmp. 66–67°C (Hexan) [Lit.¹⁹⁾ 63–64°C (Petrolether)], ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit Lit.¹⁹⁾.

Umsetzung von **1a** mit KOCMe_3 in Gegenwart von **6**

a) Man gibt unter Eiskühlung und Rühren zu 0.56 g (5.0 mmol) KOCMe_3 und 1.35 g (5.0 mmol) **6** in 20 ml HMPT rasch 0.84 g (5.0 mmol) **1a** und rührt 20 h ohne weitere Kühlung. Das Gemisch wird dann in eine auf 0°C gekühlte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und die Mischung dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden dreimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der feste Rückstand wird mit 2 ml Petrolether/Benzol/Trimethylphenylsilan (8:1:1) versetzt, die überstehende Lösung wird abgetrennt und über Kieselgel chromatographiert (s. nachstehend). Das zurückbleibende gelbliche Festprodukt wird mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet, Ausb. 93.5 mg 9-(2-Fluorphenyl)-10-phenylanthracen (**10**), Schmp. 235°C, gaschromatographisch identisch mit dem nachstehend isolierten Produkt. – Die bei der Chromatographie erhaltene blauviolett fluoreszierende 1. Fraktion wird eingengt, der Rückstand in wenig Diethylether gelöst und der in der Kälte ausfallende kristalline gelbliche Niederschlag (Schmp. 228–232°C) aus Petrolether umkristallisiert, Schmp. 235°C, Ausb. 0.296 g (17%) **10**, das noch ca. 8% 9,10-Diphenylanthracen enthält (mittels MS und GC nach Koinjektion von authentischer Substanz bestimmt).

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{F}$ (348.4) Ber. C 89.63 H 4.92 Gef. C 89.59 H 4.87

MS (EI, 70 eV): **10**: m/z (%) = 348 (100) [M^+]; 9,10-Diphenylanthracen: 330 (9) [M^+].

b) 1.35 g (5.0 mmol) **6** werden direkt in das Reaktionsgefäß eingewogen, in 5 ml HMPT gelöst und die Lösung i. Vak. entgast. Nach Zugabe von 0.84 g (5.0 mmol) **1a** wird unter Eiskühlung und Rühren die Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) KOCMe_3 in 3.8 ml HMPT innerhalb 10 min zugetropft. Anschließend wird das Gemisch 1 h bei 0°C gerührt, dann in 25 ml gesättigte Natriumhy-

drogencarbonat-Lösung gegossen und viermal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden dreimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt, der Rückstand wird über Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (3:1) chromatographiert: 1. Fraktion: Nach Einengen bleiben ca. 10 mg eines Produktgemisches zurück, das im wesentlichen aus 9,10-Diphenylanthracen und **10** besteht (mittels GC wie unter a) bestimmt). 2. Fraktion: Nach wiederholter Chromatographie der 2. Fraktion über Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (3:1) wird **7** mittels GC nach Koinjektion von authentischem Produkt nachgewiesen, die übrigen Bestandteile werden mittels GC/MS bestimmt. GC/MS (CI, CH₄): 1,2-Dibenzoylbenzol (286) *m/z* (%) = 287 (78) [MH⁺], 271 (11), 209 (6), 183 (17), 105 (100); 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**) (270): 271 (100) [MH⁺]; 2-[(2-Fluorphenyl)phenylmethyl]benzophenon (**11**) (366): 367 (100) [MH⁺], 289 (100), 261 (11), 195 (11), 167 (51); 9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-9,10-epoxyanthracen (**7**) (346): 347 (53) [MH⁺], 331 (100), 271 (4), 105 (59). 3. Fraktion: Nach Einengen der 3. Fraktion und Trocknen des zurückbleibenden gelblichen Öls im Ölpumpenvak. Ausb. 0.38 g (21%) **11**, identisch mit dem vorstehend durch GC/MS identifizierten **11**, Reinheit 95% FID (Kap.-GC); es konnte weder aus Petrolether umkristallisiert, noch im Kühlschrank zum Erstarren gebracht werden.

Umsetzung von **11** zu **10**

a) *Im sauren Medium*: Man gibt zu 0.22 g (0.60 mmol) **11** in 20 ml Acetanhydrid 5 Tropfen konz. H₂SO₄, rührt 1 h bei 100 °C, neutralisiert nach Abkühlen mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert das Gemisch dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether und trocknet die Etherextrakte mit Natriumsulfat. Nach Chromatographie der Extrakte über Kieselgel mit Petrolether und Einengen wird der Rückstand aus Hexan umkristallisiert, Ausb. 0.10 g (48%) **10**, Schmp. 245 °C, Reinheit > 98% FID (mittels Kap.-GC bestimmt).

b) *Im alkalischen Medium*: Man gibt zu 0.3 g (0.82 mmol) **11** in 20 ml DMF 0.20 g (1.78 mmol) KOCMe₃ aus einer Feststoffbirne, rührt 18 h bei Raumtemp., gibt dann 20 ml Wasser zu, extrahiert dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether und arbeitet wie unter a) beschrieben auf; Ausb. 0.1 g (35%) **10**, Schmp. 244.5 °C, Reinheit > 98% FID (mittels Kap.-GC bestimmt).

CAS-Registry-Nummern

1a: 1842-26-8 / **1b**: 15842-76-9 / **1c**: 17878-37-4 / **1d**: 22424-65-3 / **1e**: 134456-75-0 / **1f**: 17903-36-5 / **2a**: 100-52-7 / **2b**: 119-61-9 / **3**:

110-00-9 / **4a**: 362-54-9 / **4b**: 66774-02-5 / **4c**: 59142-47-1- / **4d**: 134456-76-1 / **4e**: 134456-77-2 / **5a**: 573-57-9 / **5b**: 134456-78-3 / **5c**: 19061-33-7 / **6**: 5471-63-6 / **7**: 19061-38-2 / **8a**: 17878-47-6 / **8b**: 63520-49-0 / **9a**: 63012-04-4 / **9b**: 84359-23-9 / **10**: 134456-79-4 / **11**: 134456-80-6 / 1-Brom-3-chlorbenzol: 108-37-2 / 9,10-Diphenylanthracen: 1499-10-1

- ¹⁾ Herrn Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet. — Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 38. Mitteilung. — 37. Mitteilung: F. Effenberger, M. Roos, R. Ahmad, A. Krebs, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ²⁾ W. Daub, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1985.
- ^{3a)} F. Effenberger, W. Spiegler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3872. — ^{3b)} F. Effenberger, W. Spiegler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3900. — ^{3c)} W. Spiegler, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1980.
- ⁴⁾ G. B. Barlin, D. D. Perrin, *Quart. Rev. (London)* **20** (1966) 75.
- ^{5a)} R. F. Cunico, E. M. Dexheimer, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 153. — ^{5b)} Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
- ^{6a)} C. Eaborn, J. G. Stamper, G. Seconi, *J. Organomet. Chem.* **204** (1981) 27. — ^{6b)} G. Seconi, M. Taddei, C. Eaborn, J. G. Stamper, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1982**, 643.
- ^{7a)} J. F. Bunnett, F. J. Kearley Jr., *J. Org. Chem.* **36** (1971) 184. — ^{7b)} D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2643. — ^{7c)} L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **193** (1980) 283. — ^{7d)} O. M. Nefedov, A. I. D'yachenko, *Angew. Chem.* **84** (1972) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 507.
- ^{8a)} K. Shankaran, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2827. — ^{8b)} V. Snieckus, *Chem. Rev.* **90** (1990) 879.
- ^{9a)} R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620. — ^{9b)} A. Streitwieser Jr., P. J. Scannon, H. M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7936.
- ¹⁰⁾ H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2625.
- ¹¹⁾ O. M. Nefedov, A. I. D'yachenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **198** (1971) 432, *Engl. Ed.*
- ^{12a)} C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, L. A. Flippin, J. J. Grabowski, G. K. King, J. R. Schmitt, S. A. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5012. — ^{12b)} R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **98** (1965) 222.
- ¹³⁾ F. Effenberger, D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842.
- ¹⁴⁾ C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 15.
- ¹⁵⁾ G. Félix, J. Dunoguès, F. Piscioti, R. Calas, *Angew. Chem.* **89** (1977) 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 488.
- ¹⁶⁾ R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 599.
- ¹⁷⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., S. 623, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- ¹⁸⁾ P. J. Montagne, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **39** (1920) 351.
- ¹⁹⁾ R. Harrison, H. Heaney, P. Lees, *Tetrahedron* **24** (1968) 4589.
- ²⁰⁾ ^{20a)} G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1334. — ^{20b)} E. Wolthuis, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 2215.
- ²¹⁾ C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1960**, 179.

[138/91]