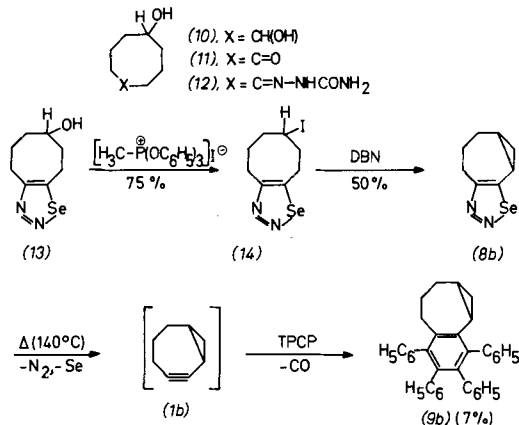


14.1 (C-9) und 22.5 (C-8). C-4 ergibt ein Signal bei $\delta = 19.9$. Die Signale für C-5, C-6 und C-7 ($\delta = 36.5$, 31.6 und 22.7) wurden nicht zugeordnet. Die Ringspannung von Cycloalkinen führt – am markantesten bei den acetylenischen C-Atomen – zu einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Absorptionen^[4a]; die für (1a) gefundenen δ -Werte beweisen somit eine starke geometrische Ringspannung.



Das nächste niedrigere Homologe (1b) wird aus 1,5-Cyclooctadien über (10), (11), (12) und das Selenadiazol (13) hergestellt. Umwandlung in das Iodid (14) und 1,3-Eliminierung von HI^[8], bei der regioselektiv mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) deprotoniert wird, führen zu (8b). Die Thermolyse von (8b) ergibt (1b), das jedoch nicht rein isoliert werden kann. Die enorme Spannung und die damit verbundene kurze Lebensdauer machen sich auch bei der Abfangreaktion mit TPCP bemerkbar, bei der mit nur 7% Ausbeute (9b) ($\text{Fp} = 217^\circ\text{C}$) entsteht (Cycloheptin kann mit dieser Methode mit 29%, Cyclohexin mit 6% Ausbeute abgefangen werden^[9]). (1a) ist damit das erste bicyclische Alkin, das sich trotz hoher geometrischer Ringspannung isolieren ließ.

Eingegangen am 20. August 1980 [Z 704b]

- [1] a) P. G. Gassman, T. J. Atkins, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3035; b) P. G. Gassman, J. J. Valcho, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4768 (1975); c) zum Grundgerüst mit $k=0$, $l=m=n=2$ vgl. H. D. Carnadi, P. Hildenbrand, J. Richter, G. Schröder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 2074; zum Grundgerüst mit $k=0$, $l=2$, $m=4$, $n=1$ vgl. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 755 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 733 (1966).
 [2] Vgl. D. J. Cram, M. F. Antar, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3109 (1958).
 [3] Zum Begriff der geometrischen Ringspannung vgl. [4a].
 [4] a) H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* 113, 2398 (1980); b) vgl. auch H. Petersen, H. Meier, *ibid.* 113, 2383 (1980), zit. Lit.
 [5] A. C. Cope, L. L. Estes, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1129 (1950).
 [6] N. Heap, G. H. Whitlam, *J. Chem. Soc. B* 1966, 164.
 [7] Vgl. C. D. Poulter, E. C. Friedrich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4274 (1970).
 [8] Zur 1,2-Eliminierung unter Einführung einer Doppelbindung vgl. [4b].
 [9] H. Meier, E. Voigt, *Tetrahedron* 28, 187 (1972).

Bemerkenswerte nucleophil katalysierte elektrophile Reaktionen von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen^[**]

Von Franz Effenberger und Wolfgang Spiegler^[*]

Professor Gerhard Pfeleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Eaborn et al.^[1] haben die Bedeutung der elektrophilen Substituierbarkeit der Trimethylsilylgruppe in Aryltri-

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

Unsere Untersuchungen über die Acylierung von Aryltrimethylsilanen^[5] sowie Literaturhinweise über Umsetzungen von Aldehyden mit Pentahalogen(trimethylsilyl)benzolen^[6a] bzw. Heteroaryltrimethylsilanen^[6b] 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)–(1h) mit Benzaldehyd die Benzhydrylsilyl ether (2a)–(2h), die sich leicht zu Benzhydrolen (3) hydrolysieren lassen (Tabelle 1).

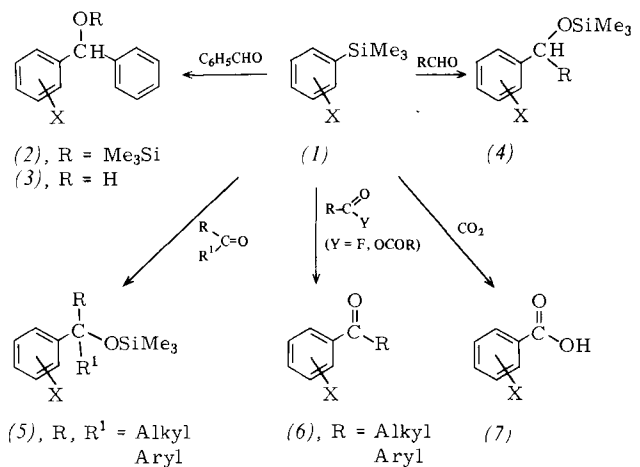


Tabelle 1. Benzhydrylsilyl ether (2) oder Benzhydrolen (3) aus monosubstituierten Trimethylphenylsilanen (1) und Benzaldehyd.

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

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

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

[*] 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.

Reaktivität der übrigen Verbindungen (1c)–(1f) in Tabelle 1 korreliert gut mit ihren σ^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^[7b] ist deshalb bei den hier beschriebenen Reaktionen eine maßgebliche Beteiligung des Elektrophils im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt anzunehmen. Als nucleophile Katalysatoren haben sich „harte“ Basen ($\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, KF, CsF, Tetraalkylammoniumfluorid, KOAc)^[8] 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^[6b], 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^[3], ist so die regioselektive Einführung von Substituenten in Heterocyclen möglich^[9].

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

Arbeitsvorschrift

(2a): Zu 3.91 g (20 mmol) (1a)^[10] und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 25 cm³ 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), $K_p = 136\text{--}138^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$. ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (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. Dunoguès, 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.

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

Von Franz Effenberger und Klaus Schöllkopf^[**]

Professor Gerhard Pfleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Elektrophile Substitutionen donorsubstituierter 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 entsprechend 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), $\text{R} = \text{H}$ oder Me_3Si , sind aus Benzol-Abkömmlingen (1) durch Erhitzen mit Hexacarbonylchrom in guten Ausbeuten

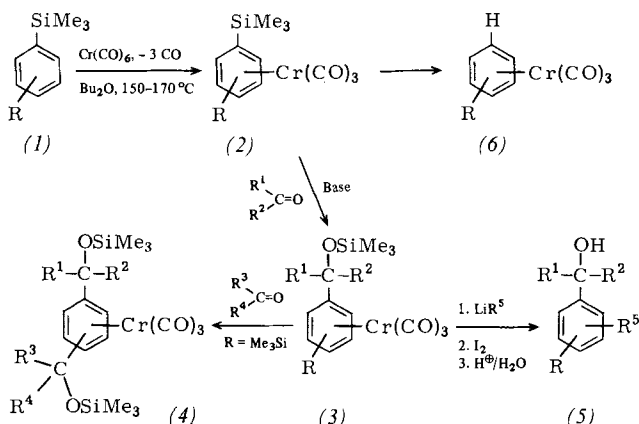


Tabelle 1. Reaktion von Tricarbonyl(trimethylsilylaren)chrom-Komplexen (2) mit Elektrophilen in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur unter Zugabe von 10 Mol-% CsF.

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 ₆ 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].