

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 ( $KOC(CH_3)_3$ ,  $KF$ ,  $CsF$ , Tetraalkylammoniumfluorid,  $KOAc$ )<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 Benzyltrimethylsilylether (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 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)<sup>[10]</sup> und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 25 cm<sup>3</sup> DMF gibt man unter Röhren 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 Vakuumfratte vom Katalysator abfiltriert und aus der klaren Lösung das DMF abdestilliert. Ausbeute nach Destillation des ölichen Rückstandes: 4.81 g (80%) (2a),  $K_p = 136\text{--}138\text{ }^\circ\text{C}/0.1$  Torr.  $^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 9 H), 6.57 (s, 1 H), 7.20–8.00 (m, 9 H).

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. Thamess, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Franz Effenberger und Klaus Schöllkopf<sup>[\*]</sup>  
Professor Gerhard Pfleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Elektrophile Substitutionen donorsubstituierter Aryltrimethylsilane (z. B. Alkylphenyl- oder Aminophenyltrimethylsilane) lassen sich nicht durch Nucleophile katalysieren<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. Der elektronenziehende und damit anionenstabilisierende Einfluß der Tricarbonylchrom-Gruppe in Aren(tricarbonyl)chrom-Komplexen sowie deren präparative Verwendung ist beschrieben<sup>[3a]</sup>. Aufgrund von Metallierungsreaktionen an diesen Komplexen<sup>[3b]</sup> und den Dissoziationskonstanten entsprechend komplexierter Benzoesäuren<sup>[3c]</sup> ist eine durch die Tricarbonylchrom-Gruppe bedingte hohe induktive Arylanionen-Stabilisierung zu erwarten, so daß nucleophil katalysierte elektrophile Desilylierungsreaktionen<sup>[1]</sup> durchführbar sein sollten.

Tricarbonylchrom-Komplexe von Trimethylsilylbenzenen (2), R = H oder  $Me_3Si$ , sind aus Benzol-Abkömmlingen (1) durch Erhitzen mit Hexacarbonylchrom in guten Ausbeuten

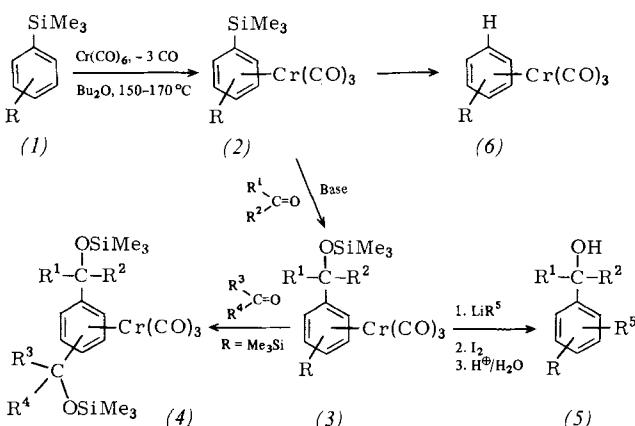


Tabelle 1. Reaktion von Tricarbonyl(trimethylsilylaren)chrom-Komplexen (2) mit Elektrophilen in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur unter Zugeabe von 10 Mol-% CsF.

Edukte	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	t [h]	Pro- dukte	Ausb. [%]
(2a)	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.25	(3a)	81
(2b)	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.5	(3b)	83
(2c)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.5	(3c)	81
(2d)	<i>o</i> -Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.75	(3d)	83
(2e)	<i>m</i> -Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.3	(3e)	70
(2f)	<i>p</i> -Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.0	(3f)	57
(2g)	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.0	(3g)	88
(2g)	H	H	CH <sub>3</sub>	5.0	(3h)	30 [a]
(2g)	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	6.0	(3i)	43 [b]
(2g)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10.0	(3k)	50 [c]
(2g)	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.0	(3l)	29 [d]
(2g)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	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 Stegmüller danken wir für experimentelle Hilfe. – 20. Mitteilung: [1].

zu erhalten<sup>[4]</sup>. 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 Benzoësäure(tricarbonyl)chrom-Komplexe zu erwarten war<sup>[3c]</sup>. Bei Verwendung enolisierbarer Carbonylverbindungen ist eine teilweise Protodesilyierung 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<sup>[3a]</sup>, 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<sup>[1]</sup> sowie des Ausbleibens unerwünschter Metallierungen, z. B. zu Benzyl-Anionen bei Alkylbenzolen<sup>[3b]</sup>.

## *Arbeitsvorschrift*

(3g): Zu 0.30 g (2 mmol) CsF und 5.73 g (20 mmol) (2g)<sup>[5]</sup> in 15 cm<sup>3</sup> DMF lässt man unter Schutzgas und Röhren 2.13 g (20 mmol) Benzaldehyd tropfen. Nach Beendigung der Reaktion (GC-bestimmt) wird das Gemisch mit 150 cm<sup>3</sup> 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]

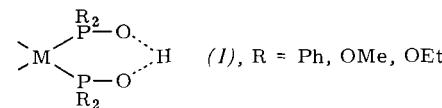
- [1] F. Effenberger, W. Spiegler, Angw. Chem. 93, 287 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 3 (1981).
  - [2] D. Häbich, F. Effenberger, Synthesis 1979, 841, zit. Lit.
  - [3] a) M. F. Semmelhack, Ann. N. Y. Acad. Sci. 295, 36 (1977); M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuiji, G. Clark, T. Berger, 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. Seyerth 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.

## **Reaktion von Platin(II)-N,N-dialkyldithiocarbamaten mit Diphenylphosphansulfid<sup>[\*\*]</sup>**

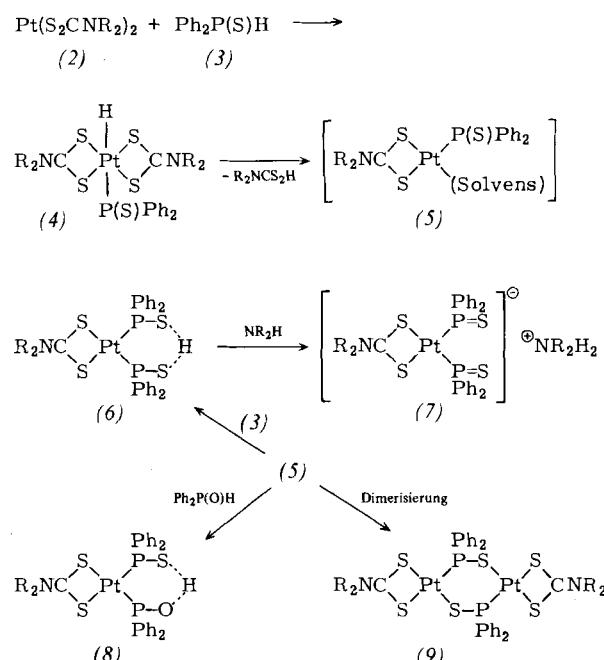
Von David M. Anderson, E. A. V. Ebsworth,  
T. Anthony Stephenson und Malcolm D. Walkinshaw<sup>1,2</sup>

In den letzten Jahren sind viele Übergangsmetallkomplexe, die den sechsgliedrigen Ring (1) enthalten, isoliert wor-

den. Sie wurden durch Addition von Phosphonigsäuren oder deren Salzen an geeignete Metallkomplexe oder durch Solvolyse von P—X-Bindungen in Komplexen (X = Halogen, OR etc.)<sup>[1]</sup> hergestellt. Der Austausch des Protons in (1) durch Lewis-Säuren oder Übergangsmetall-Ionen ist eine wohlbekannte Reaktion<sup>[1]</sup>.



Wir berichten über die ersten Thioanaloga von (1)<sup>[1]</sup>. Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$  (2) mit Diphenylphosphansulfid (3) in Alkoholen erhielten wir, je nach Menge des verwendeten Sulfids und des Wassers in der Reaktionsmischung mehrere Produkte (Schema 1) (vgl. die Reaktion von (2) mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , bei der sich nur  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^{[2]}$  isolieren ließ).



Schema 1. Möglicher Bildungsweg von (7), (8) und (9) aus (2) und (3). (a)  $R = C_2H_6$ , (b)  $R = iC_3H_7$ .

Kocht man eine Mischung aus (2) und überschüssigem (3) 24 h in wasserfreiem Ethanol, so erhält man als Hauptprodukt die Dialkylammonium-Salze (7) mit dem neuartigen Anion  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^\ominus$ , dies ist durch Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessungen in Methanol und durch  $^1\text{H-NMR}$ -sowie  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-spektroskopische Daten<sup>[3]</sup> gesichert und für (7a) auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Abb. 1).

Das Platinat ist in (7a) quadratisch-planar von je zweien Schwefel- und Phosphoratomen koordiniert. Jedes  $^6\text{NEt}_2\text{H}_2^-$ -Ion befindet sich nahe an einem  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^{2-}$ -Ion, wobei folgende lockere Kontakte bestehen: N 2 ... Pt 3.65 Å, N 2 ... S 4 3.18 Å und N 2 ... S 3 3.27 Å; alle Atome an anderen benachbarten Anionen sind mehr als 4 Å von N 2 entfernt. Die Ebene P1, P2, S3, S4 ist um 70° gegen die Koordinationsebene des Platins gekippt, und der Abstand zwischen S3 und S4 beträgt 4.7 Å. (In  $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{PMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]$  ist die PPOO-Ebene um 26.1° gegen die Metallkoordinations-ebene gekippt, und der O—H—O-Abstand beträgt 2.41 Å<sup>[2]</sup>.)

[\*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. T. A. Stephenson, Dr. M. D. Walkinshaw,  
D. M. Anderson  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
Edinburgh EH9 3JJ (Scotland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (Forschungsstipendium für D.M.A.) und von der Johnson Matthey Ltd. (Leihgabe K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]) unterstützt.