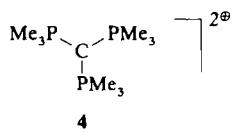


lassen sich Struktureinheiten $R_3P \rightarrow E$: wie in 1–3 auch als Phosphorylide auffassen und damit in eine Reihe mit Phosphandonor-stabilisierten Carbenen R_3P-CX_2 stellen. Dabei bietet sich ein struktureller Vergleich z. B. mit 4^[16] an, dessen planares Carbanion von drei Phosphoniumzentren stabilisiert wird (alternativ könnte 4 als Triphosphanaddukt an :C²⁺ gesehen werden).



Durch die Tendenz zur Koordinationserweiterung sowie das geringere Hybridisierungsbestreben sind die höheren Homologen aber deutlich von den Phosphor-Yilden abgegrenzt.

Arbeitsvorschrift

3: Es wird unter Stickstoff gearbeitet. Zu einer Lösung aus 0.57 g (4.48 mmol) Naphthalin und 0.03 g (4.48 mmol) Lithium in 40 mL THF werden bei –78 °C zuerst 1.6 g (7.47 mmol) Li[C(PMe₂)₂(SiMe₃)] [13], dann 0.32 mL (1.86 mmol) Si₂Cl₆ gegeben. Man läßt auf 0 °C aufwärmen, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit 60 mL Pentan auf. Nach Filtration wird das Pentan im Vakuum entfernt und das Naphthalin absublimiert (40 °C, 10⁻² Torr, 8 h). Umkristallisation des Rückstands aus Pentan liefert hellgelbe Nadeln, 1.27 g (77%).
Fp = 95–98 °C; MS(EI, 70 eV, 20 °C): m/z = 442 (M^+ , 5.6%), 235 ($M^+-C(PMe_2)_2(SiMe_3)$, 23), 147 (CH(PMe₂)(SiMe₃), 7), 73 (SiMe₃, 100); NMR (C_6D_6 , 20 °C, TMS bzw. H₃PO₄ ext.): δ (¹H) = 1.33 (pseudo-quint.; PCH₃), 0.28 (s; SiCH₃); δ (¹³C) = 21.5 (s; PCH₃), 4.4 (s; SiCH₃); δ (³¹P) = –5.2 (s).

Eingegangen am 20. Oktober 1989 [Z 3600]

- [1] Formal niedrigwertige Siliciumverbindungen mit Bipyridylliganden wurden zwar beschrieben, eine Festlegung der Oxidationsstufe des Siliciums ist bei diesen Liganden aber besonders problematisch, so daß hier auf eine eingehendere Würdigung verzichtet wird. Letzte einschlägige Publikation: M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) C12.
- [2] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 164.
- [3] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 305.
- [4] a) W. P. Neumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 190; b) P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieniczny, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 329; c) R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; d) P. P. Gaspar, *React. Intermed. (Wiley)* 3 (1985) 335.
- [5] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* 214 (1981) 1343; b) das bisher stabilste freie Silylen mit einer Halbwertszeit von 1 h bei 238 K wurde kürzlich in Lösung nachgewiesen: D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5951.
- [6] a) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6240; b) M.-A. Pearsons, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7229; c) G. H. Noren, R. West, *Organometallics* 8 (1989) 487; d) W. Ando, S. Sekiguchi, K. Hagiwara, A. Sakakibara, H. Yoshida, *ibid.* 7 (1988) 558; e) G. Levin, P. K. Das, C. L. Lee, *ibid.* 7 (1988) 1231; f) T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6270.
- [7] a) C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; b) K. Ueno, H. Tobita, M. Schimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4092.
- [8] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1664.
- [9] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 344 (1988) 153.
- [10] Kristallstrukturdaten: $C_{10}H_{42}P_4Si_3$, $M_r = 442.666$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$ (Nr. 2), $a = 6.511(1)$, $b = 9.335(1)$, $c = 24.114(3)$ Å, $\alpha = 87.29(1)$, $\beta = 86.74(1)$, $\gamma = 71.12(1)$ °, $V = 1383.9$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.062$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.9$ cm⁻¹, $T = -50$ °C, 4341 unabhängige Reflexe, davon 3505 beobachtet mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur (hkl -Bereich: ± 7 , ± 10 , ± 27 , $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.573$ Å⁻¹, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex-P2-1-Diffraktometer). Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). $R(wR) = 0.112(0.130)$ (Einheitsgewichte) für 217 verfeinerte Parameter (anisotrop, C an Si3 iso-

trop in drei Alternativen, SHELX-76). ΔQ_{fin} (max/min) = 1.30/-1.45 e Å⁻³ [11].

- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54286, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Vierfache P-Koordination für Silicium ist nicht völlig neu: a) tetraedrisch in $Si[P_2Bu_3]$; M. Baudler, T. Poutzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 27; b) oktaedrisch in $Cl_2Si[C(PMe_2)_2(SiMe_3)]_2$; H. H. Karsch, B. Deubelly, U. Keller, G. Müller, unveröffentlicht; vgl. B. Deubelly, *Dissertation*, Technische Universität München 1988.
- [13] a) H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 352 (1988) 47; b) H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1416.
- [14] Der mögliche Einfluß der exocyclischen Gruppe PMe₂ bei 1a und 2a gegenüber SiMe₃ bei 3 bleibt unberücksichtigt.
- [15] Das Si1-Atom ist dabei durch ²⁹Si-Satelliten repräsentiert: $^1J(^{29}Si^{31}P) = 89.8$ Hz.
- [16] H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Angew. Chem.* 91 (1979) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 484.

Carbonylierung doppelt lithierter N-Pivaloylanilin-Derivate; ein neuer Weg zu Dioxindolen durch intramolekulare Afsangreaktion aromatischer Acyllithium-Verbindungen**

Von Keith Smith* und Gareth J. Pritchard

Doppelt lithiierte N-Pivaloylanilin-Derivate reagieren bei 0 °C unter Normaldruck mit Kohlenmonoxid und bilden nach Protonierung bei der Aufarbeitung in guten Ausbeuten 3-*tert*-Butyldioxindol-Derivate. Wir wollten untersuchen, ob intramolekulare Reaktionen derartiger Acyllithium-Zwischenprodukte bequemere und allgemeiner verwendbare Synthesemethoden ermöglichen als sie bisher für Acyllithium-Verbindungen bekannt waren. Unsere Ergebnisse bestätigen die Arbeitshypothese, und die im folgenden beschriebenen Reaktionen bieten einen neuen Zugang zu Indol-Derivaten.

Während die Umsetzung von Organolithium-Verbindungen mit Kohlendioxid eine gängige Methode zur Darstellung von Carbonsäuren ist, findet die Umsetzung mit Kohlenmonoxid in der organischen Synthese kaum Verwendung. Dies hängt vermutlich mit der Instabilität und hohen Reaktivität von Acyllithium-Verbindungen zusammen, die unter Zersetzung, Dimerisierung, Aufnahme von weiterem Kohlenmonoxid oder anderweitig abreagieren und folglich auch andere als die üblichen Afsangprodukte ergeben^[11]. Um dieses Problem zu umgehen, sind eine Reihe von Acyl-Carbanion-Äquivalenten entwickelt worden, mit denen nucleophile Acylierungen durchgeführt werden können^[2]. So nützlich derartige Reagentien auch sein mögen, sie erfordern doch zusätzliche Reaktionsschritte zur Freisetzung der Carbonylfunktion, bieten nicht die Vorteile reiner Acyllithium-Verbindungen und schließen die Verwendung von isotopensubstituiertem Kohlenmonoxid aus. Die direkte Carbonylierung von Organolithium-Reagentien verdient also weiterhin besondere Aufmerksamkeit.

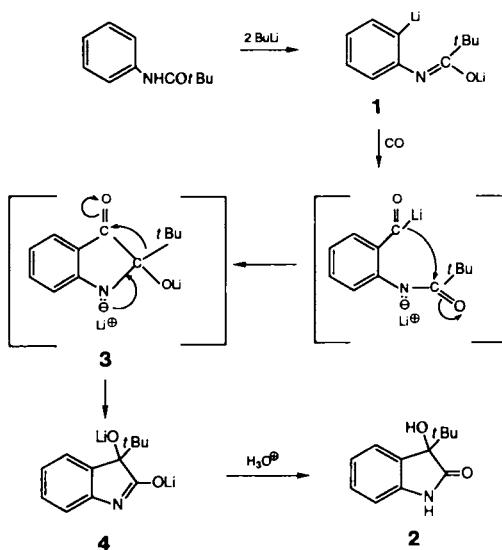
Seydel et al. zeigten, daß Acyllithium-Verbindungen, die durch Carbonylierung von Alkyllithium-Reagentien entstanden sind, abgefangen werden können, unter der Voraus-

[*] Prof. Dr. K. Smith, G. J. Pritchard
Department of Chemistry
University College of Swansea
GB-Swansea, SA2 8 PP (UK)

[**] Diese Arbeit wurde vom University College of Swansea durch ein Stipendium an G. J. P. gefördert.

setzung, daß man bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. -130°C) arbeitet und daß das abfangende Elektrophil in situ verwendet wird^[13]. Diese Reaktionsbedingungen sind sehr hinderlich, und Aryllithium-Verbindungen reagieren unter diesen Bedingungen überhaupt nicht^[14].

Um zu prüfen, ob die Anwendungsbreite derartiger Reaktionen durch intramolekulares Absfangen des Acyllithium-Zwischenprodukts erhöht werden kann, haben wir die direkte Carbonylierung von doppelt lithiertem *N*-Pivaloylanilin **1**^[15] untersucht. Kohlenmonoxid wurde selbst bei Raumtemperatur problemlos aufgenommen, und nach Protonierung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte in guter Ausbeute das kristalline 3-*tert*-Butyldioxindol **2** isoliert werden^[16]. Bei einer Reaktionstemperatur von 0°C werden sogar 77% **2** erhalten.



Schema 1.

Auch im Arylring substituierte 3-*tert*-Butyldioxindol-Derivate **6** lassen sich aus den entsprechenden *N*-Pivaloylanilin-Derivaten **5** in guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 1). Die Dioxindol-Derivate **2** und **6** lassen sich zu den entsprechenden Indol-Derivaten reduzieren^[9, 11].

Tabelle 1. Synthese von 3-*tert*-Butyldioxindol-Derivaten **5** aus *N*-Pivaloylanilin-Derivaten **6**.

5/6	R	Fp von 6 [°C]	Ausb. an 6 [%] [a]
a	7-CF ₃	149	80
b	5-Cl	280–285 (Zers.)	82
c	5-Me	263 [b]	61
d [c]	4-OMe	194–195	78

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt bezogen auf **5**. [b] Lit[8]: 260–261 °C. [c] **6d** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [12].

Einen plausiblen Reaktionsmechanismus bietet Schema 1. Die basisch katalysierte Umlagerung von 2-*tert*-Butyldioxindol zu **2** ist bekannt^[17, 8, 13], was einen Reaktionsverlauf über die Zwischenprodukte **3** und **4** glaubwürdig macht. Weiter-

hin wird dieser Reaktionsmechanismus dadurch gestützt, daß bei Umsetzung von **5b** mit ¹³CO das in Position 3 markierte Produkt **6b** entsteht (¹³C-NMR-Spektrum).

Diese Reaktion ist die erste allgemein anwendbare Methode zur Carbonylierung von Aryllithium-Verbindungen, bei der das Acyllithium-Zwischenprodukt ohne Einbau einer zweiten Arylgruppe des Reagens abgefangen werden kann. Die Reaktion macht außerdem deutlich, daß Acyllithium-Zwischenprodukte sogar von einem nur schwach elektrophilen Amid-Anion abgefangen werden. Der problemlose Einbau von Kohlenmonoxid in das Indolgerüst sollte auch mit ¹¹C-Kohlenmonoxid ($t_{1/2} = 20$ min) durchgeführt werden können, woraus sich Möglichkeiten zur Verwendung in der Positronenemissionstomographie (PET) eröffnen könnten^[14]. Die hier beschriebene Reaktion ist außerdem eine gute Ergänzung zu Wenders Methode zur regioselektiven Synthese von Indol-Derivaten^[15]. Es sollte auch möglich sein, andere Ringsysteme durch Carbonylierung entsprechend substituierter Organolithium-Reagentien darzustellen.

Typische Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von **5b** (1.00 g, 4.7 mmol) in THF (20 mL) wird bei 0°C unter N_2 2 h mit *n*BuLi (6.5 mL, 1.6 M, 10.4 mmol) gerührt. Dann wird aus einem Ballon über eine Nadel Kohlenmonoxid in das Reaktionsgemisch geblasen. Nach 1 h wird die Lösung auf gesättigte NH_4Cl -Lösung (40 mL) gegossen und mit Essigester (60 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingeengt. Der feste Rückstand wird aus Essigester umkristallisiert und ergibt **6b** als farblosen Feststoff (0.92 g, 82%). ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz): $\delta = 0.94$ (s, 9 H, *t*Bu), 5.82 (s, 1 H, OH), 6.76 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, H-7), 7.18 (d, $J = 2$ Hz, 1 H, H-4), 7.22 (dd, $J = 2$, 8 Hz, 1 H, H-6), 10.26 (br. s, 1 H, NH); ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 62.9 MHz): $\delta = 179.05$, (s, C-2), 141.2 (s, C-7a), 133.5 (s, C-3a), 128.3 (d, C-6), 125.5 (d, C-4), 124.8 (s, C-5), 110.4 (d, C-7), 80.0 (s, C-3, verstärkt bei Reaktion mit ¹³CO), 36.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.8 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); MS (Ammoniak-Cl, % Intensität): *m/z* 259 (33), 257 (100, $M + \text{NH}_4^+$), 242 (23), 240 (84, $M + \text{H}^+$); Hochauflösung für $M + \text{H}^+$ -Ion 240.0791 (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{+}{\text{ClNO}_2^-} = 240.0791$).

Eingegangen am 6. Juni,
veränderte Fassung am 21. November 1989 [Z 3380]

- [1] L. S. Trzupek, T. L. Newirth, E. G. Kelly, N. E. Sharbatli, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8118; neuerer Übersichtsartikel über Carbonylierungsreaktionen metallorganischer Reagentien: C. Narayama, M. Periasamy, *Synthesis* 1985, 253.
- [2] Zu diesem Thema gibt es viele Übersichtsartikel, siehe beispielsweise: D. Seebach, *Angew. Chem.* 81 (1969) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 639; O. W. Lever, Jr., *Tetrahedron* 32 (1976) 1943; P. Beak, D. R. Reitz, *Chem. Rev.* 78 (1978) 275; S. F. Martin, *Synthesis* 1979, 633; J. D. Albright, *Tetrahedron* 39 (1983) 3207; T. A. Hosc (Hrsg.): *Umpoled Synths. A Survey of Sources and Uses in Synthesis*. John Wiley, New York 1987; ein neuer Typ eines Acyl-Carbanion-Äquivalents ist beschrieben bei M. Ashwell, R. F. W. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 835.
- [3] D. Seyferth, R. M. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5534; D. Seyferth, R. M. Weinstein, W.-L. Wang, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1144, 3367; D. Seyferth, R. M. Weinstein, W.-L. Wang, R. C. Hui, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4907; D. Seyferth, R. C. Hui, *Organometallics* 3 (1984) 327.
- [4] D. Seyferth, W.-L. Wang, R. C. Hui, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1651.
- [5] W. Fuhrer, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1133.
- [6] Fp = 224–225 °C (Zers.) (Lit. 220 °C [7]; 222 °C [8]; 224–226 °C [9]; 225–227 °C [10]). Das isomere 2-*tert*-Butyldioxindol schmilzt bei 85 °C [7].
- [7] E. Brandeau, S. David, J.-C. Fischer, *Tetrahedron* 30 (1974) 1445.
- [8] F. Piozzi, M. Cecere, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 28 (1960) 639; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 9372d.
- [9] M.-C. Battembourg, S. David, *Bull. Soc. Chim.* Fr. 1962, 772.
- [10] M. A. Colle, S. David, *Compt. Rend.* 250 (1960) 2226; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 23490f.
- [11] R. Menicagli, C. Malanga, L. Lardicci, *Chem. Ind. (Milan)* 59 (1977) 652; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 50588k.
- [12] Wir danken Prof. M. B. Hursthouse und dem SERC-Röntgenkristallographie-Dienst für die Röntgenstrukturanalyse.
- [13] M. A. Sukari, J. M. Vernon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1983, 2219.
- [14] V. W. Pike in J. R. Jones (Hrsg.): *Isotopes: Essential Chemistry and Applications*, R. Soc. Chem. Spec. Publ. 68 (1988) 1.
- [15] P. A. Wender, A. W. White, *Tetrahedron* 39 (1983) 3767.