

Lewis-Säure-Katalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510469
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510469

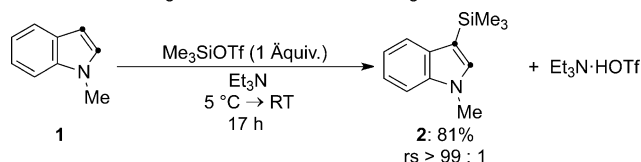
Durch Nichtedelmetallsalze ausgelöste Friedel-Crafts-artige intermolekulare C-H-Silylierung von elektronenreichen Arenen

Qin Yin, Hendrik F. T. Klare und Martin Oestreich*

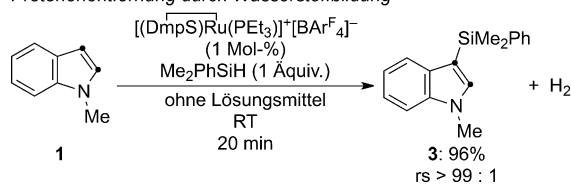
Abstract: Es wird über eine elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) mit einem katalytisch erzeugten Siliciumelektrophil berichtet. Bei Aktivierung mit $NaBAR^F_4$ wirkt im Grunde jedes käufliche Nichtedelmetallsalz als Initiator/Katalysator. Die auf diese Weise gebildete Lewis-Säure vermittelt dann die S_EAr von elektronenreichen Arenen mit Hydrosilanen, nicht aber mit Halogensilanen. Diese neue C-H-Silylierung ist für $FeCl_2/NaBAR^F_4$ optimiert und erbringt gute Ausbeuten bei Katalysatorbeladungen von lediglich 0.5 Mol-%. Die Vorgehensweise ist denkbar einfach und kommt typischen Friedel-Crafts-Reaktionsvorschriften nahe, bei denen keine zusätzliche Base zum Abfangen der freigesetzten Protonen vonnöten ist.

Der Einbau von Siliciumsubstituenten in Arene durch elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) wurde vor fast vier Jahrzehnten als wichtiger Syntheseansatz erkannt.^[1] Diese scheinbar einfache Aufgabe hat allerdings bis jetzt nichts an Aktualität verloren, denn es gibt noch immer keinen praktikablen Lösungsansatz.^[2,3] Das zentrale Problem ist, dass die bei der S_EAr freigesetzte Brønsted-Säure umgehend die als Protodesilylierung bekannte Rückreaktion einleitet. Daher müssen Protonen irreversibel aus diesem Gleichgewicht entfernt werden. Das gelang mit neutralem Me_3SiOTf und Et_3N als Lösungsmittel bei der C3-selektiven Silylierung von Indolen und Pyrrolen (z. B. **1**→**2**, Schema 1 oben).^[4] Auch jüngere Varianten, die auf der Aktivierung von Ph_3SiH mit $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ in stöchiometrischen Mengen oder mit $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator beruhen, erfordern den Zusatz einer Base (nicht gezeigt).^[5] In einem alternativen Ansatz werden Siliciumelektrophile durch kooperative Si-H-Aktivierung von Hydrosilanen an der Ru-S-Bindung verbrückter kationischer Komplexe katalytisch erzeugt.^[6] Nach Übertragung des Siliciumkations von der $[S-Si]^+$ -Gruppe auf den nucleophilen Heterocyclen fungiert das Schwefelatom als interne Base, und letztlich wird Wasserstoff freigesetzt (z. B. **1**→**3**, Schema 1 unten).^[7] Diese Umsetzungen sind im Wesentlichen die einzigen Beispiele für intermolekulare elektrophile C-H-Silylierungen.^[8–10] Wir zeigen hier, dass aktivierte Nichtedelmetallsalze die Silylierung von Aren-C-H-Bindungen mit Hydrosilanen, aber nicht mit Chlorsilanen einleiten oder ka-

Simchen (1984) –
Protonenentfernung durch Ammoniumsalzbildung



Oestreich, Ohki & Tatsumi (2011) –
Protonenentfernung durch Wasserstoffbildung



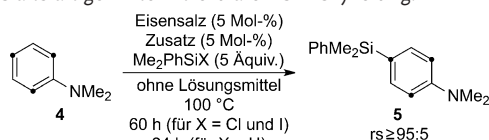
Scheme 1. C-H-Silylierung von elektronenreichen Heterocyclen durch eine S_EAr . $Ar^F = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl, Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl, rs = Regioselektivität, Tf = Trifluormethansulfonyl.

talisieren können. Diese neue Umsetzung ähnelt einer Friedel-Crafts-Reaktion im klassischen Sinn, da sie ebenfalls ohne Base auskommt.^[11]

Wir wählten die elektrophile Silylierung von elektronenreichem *N,N*-Dimethylanilin als Modellreaktion (**4**→**5**, Tabelle 1). Die Lewis-Säure $FeCl_2$ wurde als Katalysator verwendet und die Halogensilane $Me_2PhSiCl$ und Me_2PhSiH sowie das Hydrosilan Me_2PhSiH als Silylierungsmittel. **4** reagierte in Gegenwart von $FeCl_2$ (5 Mol-%) mit einem Überschuss (5 Äquiv.) eines dieser Reagentien bei 100 °C und langen Reaktionszeiten erwartungsgemäß nicht (Nr. 1–3). Um die Lewis-Acidität von $FeCl_2$ zu verstärken, entschieden wir uns für den Zusatz äquimolarer Mengen (bezogen auf den eingesetzten Katalysator) an $NaBAR^F_4$. Damit lässt sich üblicherweise ein Chloridligand durch das schwach koordinierende Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat-Anion ersetzen. Dieser Austausch wird oft genutzt, um wohldefinierte neutrale in kationische Metallkomplexe zu überführen, aber eine Anwendung bei einfachen Metallsalzen war uns nicht bekannt. Wir hofften auf die Bildung von „ $[FeCl]^+[BAR^F_4]^-$ “, obgleich dessen wirkliche Struktur, also Aggregationsgrad oder Zusammensetzung, erheblich komplizierter sein dürfte. Der Zusatz hatte keinen oder kaum Einfluss auf die Reaktionen mit den Halogensilanen, änderte aber das Ergebnis mit dem Hydrosilan drastisch (Nr. 4–6). Das $FeCl_2/NaBAR^F_4$ -Katalysatorsystem ergab **5** regioselektiv mit 87 % Umsatz und 70 % Ausbeute. $NaBAR^F_4$ allein vermittelte die C-H-Silylierung nicht (Nr. 7–9).^[12] Wir wiederholten die Reaktionen mit den Halogensilanen mit 2,6-Lutidin als Protonenfänger (Nr. 10 und 11). Während die Reaktion mit dem Chlorsilan

* Dr. Q. Yin, Dr. H. F. T. Klare, Prof. Dr. M. Oestreich
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510469> zu finden.

Tabelle 1: Ausarbeitung der durch Eisen-Lewis-Säuren katalysierten Friedel-Crafts-artigen intermolekularen C-H-Silylierung.^[a]

Nr.	Eisensalz	Zusatz	X	T [°C]	rs ^[b]	Umsatz [%] ^[c]
1	FeCl ₂	—	Cl	100	—	kein Umsatz
2	FeCl ₂	—	I	100	—	Spuren
3	FeCl ₂	—	H	100	—	kein Umsatz
4	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	Cl	100	—	kein Umsatz
5	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	I	100	—	Spuren
6	FeCl ₂ ^[d]	NaBAR ₄ ^F	H	100	97:3	87 (70) ^[e]
7	—	NaBAR ₄ ^F	Cl	100	—	kein Umsatz ^[f]
8	—	NaBAR ₄ ^F	I	100	—	kein Umsatz ^[f]
9	—	NaBAR ₄ ^F	H	100	—	kein Umsatz
10	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F / 2,6-Lutidin ^[g]	Cl	100	—	kein Umsatz
11	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F / 2,6-Lutidin ^[g]	I	100	> 99:1	65
12	FeCl ₂	2,6-Lutidin ^[g]	Cl	100	—	kein Umsatz
13	FeCl ₂	2,6-Lutidin ^[g]	I	100	—	Spuren
14	—	2,6-Lutidin ^[g]	I	100	—	Spuren
15	FeBr ₂	NaBAR ₄ ^F	H	100	98:2	90
16	Fe(OAc) ₂	NaBAR ₄ ^F	H	100	> 99:1	35
17	FeCl ₃	NaBAR ₄ ^F	H	100	97:3	83
18	FeCl ₂	AgSbF ₆	H	100	—	kein Umsatz
19	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	H	60	> 99:1	70
20	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	H	140	96:4	88
21	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	H	MW ^[h]	97:3	95 (78) ^[e]
22 ^[i]	FeCl ₂	NaBAR ₄ ^F	H	100	95:5	90 (58) ^[e]

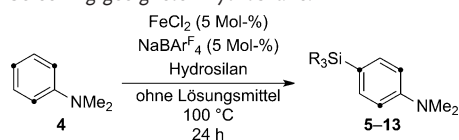
[a] Die Reaktionen wurden im 0.1-mmol-Maßstab in einem geschlossenen Reaktionsrohr durchgeführt. [b] *para:ortho*-Verhältnis durch GLC-Analyse bestimmt. [c] Bestimmt mittels GLC-Analyse mit Tetracosan als internem Standard. [d] Dasselbe Ergebnis wurde mit wasserfreiem FeCl₂ (99.99%) erhalten: 83 % Umsatz, rs = 98:2. [e] Ausbeute nach Flash-chromatographie an Kieselgel. [f] Die Zugabe von 2,6-Lutidin (1.0 Äquiv.) machte keinen Unterschied. [g] 1.0 Äquiv. [h] 2 h Reaktion mit Mikrowellenheizung (MW) bei 140 °C. [i] Die Reaktion wurde in einem offenen Reaktionsgefäß durchgeführt.

abermals nicht ablief, reagierte das Iodsilan tatsächlich und überführte **4** mit 65 % Umsatz in **5**. Kontrollexperimente mit FeCl₂/2,6-Lutidin oder nur 2,6-Lutidin bestätigten, dass NaBAR₄^F als Zusatz erforderlich ist (Nr. 12–14). Dieses Ergebnis bekräftigt, dass Protonen und die von ihnen verursachte Rückreaktion nicht ignoriert werden können (vgl. Schema 1 oben).^[4,5] Auch andere Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze waren wirksam, aber die mit Halogeniden als Gegenanionen waren besser (Nr. 15–17). Das geht wohl auf die Fähigkeit von NaBAR₄^F zurück, bevorzugt Halogenidliganden zu abstrahieren. Der Einsatz von AgSbF₆ statt NaBAR₄^F brachte keinen Erfolg (Nr. 18).^[13]

Die weitere Optimierung des Katalysatorsystems ergab kaum einen Unterschied, wenn 10 Mol-% FeCl₂/NaBAR₄^F oder 10 Mol-% NaBAR₄^F und 5.0 Mol-% FeCl₂ eingesetzt wurden. Einen doch ausgeprägten Einfluss hatte die Verwendung eines Lösungsmittels: In Toluol (1 M) brach der Umsatz auf 60 % ein. Dagegen blieb der Umsatz in einem Temperaturfenster von 60 bis 140 °C nahezu unverändert (vgl.

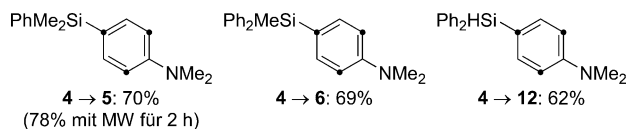
Nr. 6 mit Nr. 19 und 20 in Tabelle 1). Mikrowellenheizung bei 140 °C führte hingegen zu einer beträchtlichen Reaktionsbeschleunigung, und es wurden 95 % Umsatz innerhalb von 2 h erreicht (Nr. 21). Falls gewünscht, lässt sich die S_EAr auch in einem offenen Reaktionsgefäß an Luft und ohne Feuchtigkeitsausschluss durchführen (Nr. 22). Um den präparativen Nutzen bei größerem Maßstab (2 mmol) aufzuzeigen, wiederholten wir die Reaktion bei 100 °C für 60 h (siehe Nr. 6) und bei 140 °C (MW) für 2 h (siehe Nr. 21) bei einer Katalysatorbeladung von nur 0.5 Mol-% und mit weniger Hydrosilan (3 Äquiv.); die Ausbeute war in beiden Fällen 72 %.

Die neue Methode ist bezüglich des Hydrosilans mäßig allgemeingültig (Tabelle 2). Für das FeCl₂/NaBAR₄^F-Katalysatorsystem wiesen wir nach, dass ein Arylsubstituent am Siliciumatom des Hydrosilans Voraussetzung ist und dass gleichermaßen hohe Umsätze mit Mono-, Di- und Trihydrosilanen erzielt werden (Nr. 1, 2, 8 und 9); Ph₃SiH scheint sterisch zu überfrachtet zu sein (Nr. 3). Abbildung 1 fasst stellvertretend einige Ergebnisse und die ermittelten Ausbeuten zusammen (**4** → **5**, **6** oder **12**). Nur Alkyl-, Alkoxy- und/oder Silyloxysubstituenten tragende Hydrosilane reagierten überhaupt nicht (Nr. 4–7 in Tabelle 2).

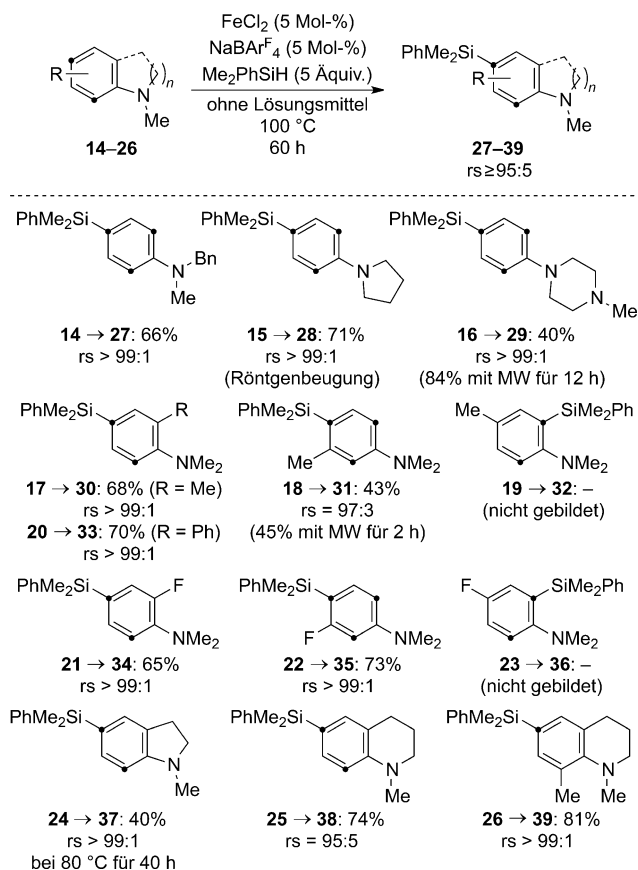
Tabelle 2: Screening geeigneter Hydrosilane.^[a]

Nr.	Hydrosilan (Äquiv.)	Anilin	rs ^[b]	Umsatz [%] ^[c]
1	Me ₂ PhSiH (5)	5	97:3	87
2	MePh ₂ SiH (5)	6	99:1	83
3	Ph ₃ SiH (5)	7	> 99:1	30
4	Et ₃ SiH (5)	8	—	kein Umsatz
5	EtMe ₂ SiH (5)	9	—	kein Umsatz
6	(EtO) ₃ SiH (5)	10	—	kein Umsatz
7	(Me ₃ SiO) ₂ MeSiH (5)	11	—	kein Umsatz
8	Ph ₂ SiH ₂ (2)	12	98:2	85
9	PhSiH ₃ (1)	13	— ^[d]	80

[a] Die Reaktionen wurden im 0.1-mmol-Maßstab in einem geschlossenen Reaktionsrohr durchgeführt. [b] *para:ortho*-Verhältnis durch GLC-Analyse bestimmt. [c] Bestimmt mittels GLC-Analyse mit Tetracosan als internem Standard. [d] Mischung aus mono- und disubstituierten Silanen erhalten.

**Abbildung 1.** C-H-Silylierung von *N,N*-Dimethylanilin mit phenylsubstituierten Hydrosilanen (siehe Tabelle 2).

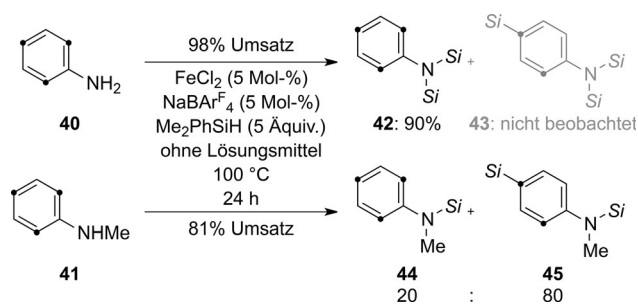
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen (vgl. Tabelle 1, Nr. 6 und 21) wurden dann etliche *N,N*-dialkylsubstituierte Aniline (**14**–**23**), das Indolin **24** und die 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline **25** und **26** umgesetzt (Schema 2). In der Regel liefen die Reaktionen bei 100 °C mit einer Reaktions-



Schema 2. Anwendungsbreite I: Acyclische und cyclische *N,N*-disubstituierte Anilinderivate.

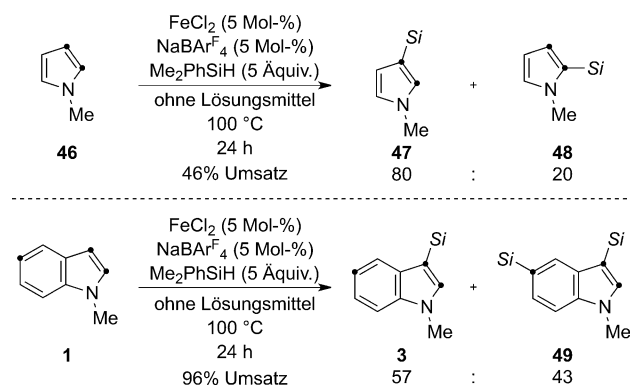
dauer von 60 h ab, doch Mikrowellenheizung bei 140 °C für eine Dauer von 12 h oder weniger kam in einigen Fällen auch zum Einsatz. Die Ausbeuten waren für *ortho*- und *meta*-substituierte Substrate generell gut, und die Regioselektivitäten zugunsten der *para*-Substitution waren durchweg ausgezeichnet. Allerdings konnte weder eine Methyl- noch eine Fluorgruppe in der *para*-Position des Anilinsubstrats (wie in **19** und **23**) die Reaktion in die *ortho*-Position lenken. Während fluoridierte Aniline erfolgreich eingesetzt werden konnten, trat mit den entsprechenden chlorierten und bromierten Anilinen zwar etwas C-H-Silylierung auf, doch es dominierte die Dehalogenierung (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Wie aufgrund des Ergebnisses mit dem *ortho*-methylsubstituierten Anilin **17** erwartet, lieferten die cyclischen Substrate **24–26** die C5- bzw. C6-silylierten Heterocyclen in nützlichen Ausbeuten. Die niedrigere Ausbeute für das Indolin **24** geht auf die Indolin-Indol-Oxidation zurück, weshalb diese Reaktion milderer Reaktionstemperaturen bedurfte.

Freie NH-Gruppen wie die der Aniline **40** und **41** gingen vor der geplanten $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktion (zweifache) dehydrierende Si-N-Kupplungen^[14,15] ein (**40** \rightarrow **42**, aber nicht **43** und **41** \rightarrow **44** und **45**, Schema 3). Das *N,N*-bissilylierte Anilin **42** ist offenbar nicht mehr hinreichend nucleophil, da kein **43** nachgewiesen werden konnte. Dagegen ist das Anilin **44** mit nur einer Silylgruppe am Stickstoffatom nicht gänzlich deaktiviert, und die C-H-Silylierung ergab **45** mit gutem Umsatz.



Schema 3. Anwendungsbreite II: C-H-Silylierung in Gegenwart freier NH-Gruppen. Si = SiMe₂Ph.

Aktiviert Heterocyclen wie *N*-substituierte Pyrrole und Indole zählen zu den bevorzugten Substraten für die elektrophile C-H-Silylierung (vgl. Schema 1).^[4,5b,7,9] Und tatsächlich, das Pyrrol **46** ergab mit vertretbarer Effizienz die Regioisomere **47** und **48** in einem Verhältnis von 80:20 (Schema 4 oben). Das Indol **1** wandelte sich in das erwartete C3-silylierte Indol **3** um, bildete aber auch **49** durch zusätzliche Silylierung der C-H-Bindung an C5 (Schema 4 unten).^[16] Das steht im Gegensatz zu Angaben in der Literatur^[4,5b,7,9] und ist wahrscheinlich das Ergebnis einer reversiblen Indol-Indolin-Reduktion, bei der das zwischenzeitlich gebildete Indolin eine *para*-selektive C-H-Silylierung eingeht (vgl. **24** \rightarrow **37**, Schema 2, 80 °C statt 100 °C zur Unterdrückung der konkurrierenden Indolin-Indol-Oxidation).



Schema 4. Anwendungsbreite III: Pyrrol und Indol. Si = SiMe₂Ph.

Wir waren von der Tatsache fasziniert, dass die recht einfache Mischung eines Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzes mit NaBAR₄^F eine ansonsten schwierige $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ mit einem in situ erzeugten Siliciumelektrophil bewirkt. Wir testeten daraufhin mehrere käufliche zwei- und dreiwertige Metallchloride und -triflate und stellten zu unserer Überraschung fest, dass alle die C-H-Silylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**4** \rightarrow **5**) mit NaBAR₄^F als Zusatz katalysierten (Abbildung 2).

Der Befund, dass eine derart große Zahl an Metallsalzen zusammen mit NaBAR₄^F katalytisch aktiv ist, wirft die Frage auf, ob nicht alle diese Kombinationen zum selben Katalysator reagieren. Unsere erste Annahme war, dass NaBAR₄^F durch Chlorid- oder Triflatabstraktion vom Metallsalz eine kationische Lewis-Säure als Katalysator bildet. Es ist aller-

Sc(OTf) ₃ 68% Umsatz rs = 97:3	CoCl ₂ 87% Umsatz rs = 98:2	NiCl ₂ 74% Umsatz rs = 97:3	CuCl ₂ 55% Umsatz rs = 95:5	Zn(OTf) ₂ 88% Umsatz rs = 97:3	AlCl ₃ 77% Umsatz rs = 98:2
Y(OTf) ₃ 46% Umsatz rs = 98:2	CeCl ₃ 72% Umsatz rs = 96:4	Sm(OTf) ₃ 74% Umsatz rs = 99:1	ZnCl ₂ 79% Umsatz rs > 99:1	InCl ₃ 88% Umsatz rs = 98:2	

Abbildung 2. Einsatz anderer Metallsalze in der C-H-Silylierung von *N,N*-Dimethylanilin [4→5: Metallchlorid oder -triflat (5 Mol-%), NaBAR^F₄ (5 Mol-%), kein Lösungsmittel, 100 °C, 24 h].

dings bekannt, dass das BAR^F₄[−]-Anion nicht unbedingt stabil gegenüber bestimmten Edelmetallkationen ist, und ein C-B-Bindungsbruch unter Bindung der Ar^F-Gruppe an das Metallzentrum ist gut belegt.^[17] So eine Transmetallierung könnte auch hier ins Spiel kommen und Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]boran freisetzen,^[18] einen weiteren möglichen Katalysator dieser S_EAr.^[19] Wir untersuchten die Wirkung von FeCl₂ auf NaBAR^F₄ bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen ¹H-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch, konnten aber kein freies BAR^F₃ in den entstandenen komplexen Mischungen nachweisen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt können wir daher die wahre Natur des Katalysators, entweder ein in situ gebildetes, Ar^F-substituiertes Nichtedelmetall^[17] oder eine Bor-Lewis-Säure, nicht angeben.^[20] Der Mechanismus der Erzeugung des Siliciumelektrophils und die vollständige Analyse sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Die hier beschriebene intermolekulare C-H-Silylierung durch eine S_EAr ergänzt den aktuellen Stand der Forschung, der sich durch edelmetall-^[21] und KO^tBu-katalysierte Reaktionen^[22] auszeichnet.^[8] Der Einsatz eines Nichtedelmetallsalzes zusammen mit NaBAR^F₄ und einem Hydrosilan statt des näherliegenden Chlorsilans war für den Erfolg entscheidend. Es wird keine Base zum Abfangen des von der Wheland-Zwischenstufe freigesetzten Protons benötigt, weshalb diese neue Methode der klassischen Friedel-Crafts-Reaktion nahe kommt.

Danksagung

Q.Y. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium (2015–2016) und M.O. der Einstein-Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur. Unser Dank gilt außerdem Dr. Elisabeth Irran (TU Berlin) für die Röntgenstrukturanalyse.

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Elektrophile Substitutionen · Hydrosilane · Lewis-Säuren · Si-H-Aktivierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3204–3207
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3256–3260

[1] D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841–876.

[2] BCl₃-katalysierte Synthese von PhSiCl₃ aus Benzol und Cl₃SiH bei 300–350 °C in einem geschlossenen System (autogener Druck): A. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 307–314, zit. Lit.

- [3] Weitere versuchte oder ungewöhnliche intermolekulare elektrophile C-H-Silylierungen: a) G. P. Sollott, W. R. Peterson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5054–5056 [AlCl₃-vermittelte S_EAr von Ferrocen mit R_{3–n}SiCl_{n+1}, R₂Si(Cl)NR'₂ oder R₂SiNR'₂ (R = Aryl oder Alkyl, R' = Me oder Et, n = 0 oder 1); Ausbeuten nicht über 53 %]; b) G. A. Olah, T. Bach, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3770–3771 [AlCl₃-katalysierte S_EAr von Benzol und Toluol mit R₃SiCl (R = Alkyl) in Gegenwart der Hünig-Base; ungefähr 1 % des gewünschten silylierten Arens wurde gebildet]; c) C. Ungureanu, *Rev. Roum. Chim.* **1998**, *43*, 1087–1089 [S_EAr von Anthracen mit PcSi(AlCl₄)₂ (Pc = Phthalocyanin) bei 200 °C; Ausbeute 85 %].
- [4] U. Frick, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 929–930.
- [5] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9329–9336 (2,6-Lutidin stöchiometrisch zugesetzt; 31 % Ausbeute an Ph₄Si für Benzol als Aren); b) L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5270–5272 (2,6-Dichlorpyridin stöchiometrisch oder in katalytischer Menge zugesetzt; Ausbeute ≤ 70 % für Heteroarene).
- [6] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.
- [7] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315; b) C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1506–1508.
- [8] Für aktuelle Übersichten zur katalytischen Silylierung nichtaktivierter C-H-Bindungen siehe: a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975; b) Y. Yang, C. Wang, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1266–1279; c) R. Sharma, R. Kumar, I. Kumar, B. Singh, U. Sharma, *Synthesis* **2015**, 47, 2347–2366; d) Z. Xu, W.-S. Huang, J. Zhang, L.-W. Xu, *Synthesis* **2015**, 47, 3645–3668.
- [9] Für eine eisenkatalysierte C3-Indolsilylierung, die möglicherweise einem S_EAr-Mechanismus folgt, siehe: Y. Sunada, H. Soejima, H. Nagashima, *Organometallics* **2014**, *33*, 5936–5939.
- [10] Intramolekulare Friedel-Crafts-artige C-H-Silylierungen: a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193; b) Lit. [5a] (stöchiometrisch, mit [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][−]); c) L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, *33*, 7241–7246 (katalytisch, mit B(C₆F₅)₃); d) L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10414–10418 (katalytisch, im Zusammenspiel mit kooperativer Si-H-Bindungsaktivierung, vgl. Lit. [6]).
- [11] a) C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725; b) C. C. Price, *Org. React.* **1946**, *3*, 1–82.
- [12] Diese Reagentien ähneln der von Mukaiyama und Mitarbeitern für Aldolreaktionen eingeführten Me₃SiCl/Ag[B(C₆F₅)₄]-Kombination: M. Yanagisawa, T. Shimamura, D. Iida, J.-i. Matsuo, T. Mukaiyama, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 1838–1840.
- [13] Für das FeCl₃/AgSbF₆-Katalysatorsystem angewendet in einer Friedel-Crafts-Alkylierung ausgehend von sekundären Alkoholen siehe: L. R. Jefferies, S. P. Cook, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2026–2029.
- [14] Einschlägige dehydrierende Si-N-Kupplungsreaktionen: a) S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9269–9271; b) T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500–9504; c) Lit. [7b]; d) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2318–2320.
- [15] Für eine zweifache dehydrierende Si-N-Kupplung zwischen einem freien Anilin und PhSiH₃ siehe: W. Xie, H. Hu, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11141–11144; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11303–11306.
- [16] Die C5-Position von Indolen ist schwierig zu erreichen, und es existieren keine früheren Berichte über ihre direkte C-H-Silylierung. C3-Protodesilylierung von **49** an Kieselgel setzt das C5-

- silylierte Indol **50** quantitativ frei (siehe die Hintergrundinformationen).
- [17] a) W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808 [Platin(II)]; b) H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299 [Rhodium(III)]; c) S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327 [Gold(I)].
- [18] Uns ist keine Si-H-Bindungsaktivierung durch dieses „brachliegende“ elektronenarme Boran bekannt. Für eine Anwendung in der Wasserstoffaktivierung siehe: T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022.
- [19] Es muss hier erwähnt werden, dass 5 Mol-% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und selbst BAr_3^{F} unsere Modellreaktion **4**→**5** mit 91 % bzw. 89 % Umsatz vermitteln. Zugesezte Base (1.0 Äquiv. 2,6-Dichlorpyridin) war im Übrigen von Nachteil; sie führte mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Katalysator zu 46 % Umsatz.^[5b]
- [20] Da $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (5 Mol-%) mit und ohne 2,6-Lutidin (1.0 Äquiv.) weniger als 10 % Umsatz in unserer Modellreaktion **4**→**5** ergab,^[5a, 10a] schließen wir eine versteckte Katalyse durch Siliciumkationen oder Hydroniumionen aus.
- [21] a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Science* **2014**, *343*, 853–857; b) C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12064–12072; c) C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 592–595.
- [22] A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84.

Eingegangen am 11. November 2015,
veränderte Fassung am 11. Dezember 2015
Online veröffentlicht am 28. Januar 2016