

## Zum Mechanismus basekatalysierter Carbodesilylierungen von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen<sup>1)</sup>

Franz Effenberger\* und Wolfgang Spiegler<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 13. November 1984

Die Einflüsse verschiedener Basen auf die Spaltung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen in Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen unter Bildung von Aryl- bzw. Heteroaryl-Anionen in Gegenwart von Benzaldehyd als Abfangelektrophil werden untersucht. Aus den Umsetzungen mit 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (1) wird eine Reaktivitätsreihenfolge der verwendeten basischen Katalysatoren ermittelt. Die katalytische Aktivität der Anionen nimmt mit ihrem Ionenpotential zu. Als erster Reaktionsschritt wird der Angriff der Base am Si-Atom unter Ausbildung einer pentakoordinierten Zwischenstufe postuliert, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung des Carbanions dissoziert, das rasch mit dem Benzaldehyd reagiert. Die Abhängigkeit der basisch katalysierten Carbodesilylierung von der Aryl-Anionen-Stabilität wird an unterschiedlich substituierten Aryltrimethylsilanen 13, 13' und 13'' untersucht. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten korrelieren besser mit den Hammettschen  $\sigma$ -Werten als mit den Aryl-Anionen-Stabilitäten.

### Mechanism of Base-Catalyzed Desilylations of Aryl- and Heteroaryltrimethylsilanes<sup>1)</sup>

The influence of different bases on the cleavage of silicon-carbon bonds in aryl- and heteroaryltrimethylsilanes is investigated in the presence of benzaldehyde as electrophilic scavenger for the aryl and heteroaryl anions formed in this process. A reactivity gradation of the various basic catalysts employed is determined from the reactions with 2-(trimethylsilyl)-benzothiazole (1). The increase of catalytic activity of the anions parallels that of their ion potential. Attack of the base at the Si atom is postulated as the first step in this reaction sequence, with subsequent dissociation of the pentacoordinated intermediate in the rate-determining step. The carbanion thus liberated rapidly reacts with benzaldehyde. In the differently substituted aryltrimethylsilanes 13, 13', and 13'' the dependency of aryl anion stability in the base-catalyzed carbodesilylation was investigated. The relative rates of reaction correlate with Hammett's  $\sigma$ -constants rather than with the corresponding aryl anion stabilities.

Die Bedeutung der Substitution von Trimethylsilylgruppen in Aryltrimethylsilanen durch Elektrophile wurde vor allem von Eaborn et al. erkannt und untersucht<sup>3)</sup>. Unter den üblichen Bedingungen elektrophiler Aromatenubstitutionen wurde auch für die Substitution von Trimethylsilylgruppen der  $\sigma$ -Komplex-Mechanismus zugrundegelegt und die Bildung der kationischen Zwischenstufe (Wheland Intermediate) als geschwindigkeitsbestimmend angesehen<sup>3)</sup>.

Aufgrund der großen *ipso*-Geschwindigkeitsfaktoren bei elektrophilen Desilylierungsreaktionen<sup>4)</sup> sollte eine selektive Einführung von Substituenten in Aromaten möglich sein

und sich damit eine wichtige präparative Anwendung von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen eröffnen. Eine Reihe von Arbeiten über die regioselektive Darstellung substituierter Benzole und anderer Aromaten haben diese Vorstellungen in vielfacher Weise bestätigt<sup>9)</sup>.

Die in den letzten Jahren enorm angewachsene Anwendung siliciumorganischer Verbindungen in der Synthese<sup>6)</sup> ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß die Kohlenstoff-Silicium-Bindung durch Basen relativ leicht gespalten werden kann, wobei Carbanionen als reaktive Zwischenstufen entstehen, die ihrerseits weiteren Reaktionen zugänglich sind. Erwartungsgemäß erfolgt die Spaltung der Si—C-Bindung um so leichter, je stabiler die gebildeten Carbanionen sind<sup>6)</sup>. Da Aryl-Anionen, wie aus den Austauschgeschwindigkeiten und  $pK_a$ -Messungen<sup>7)</sup> der entsprechenden Aromaten abzuleiten ist, recht instabil sind, sollte die basische Spaltung von Aryltrimethylsilanen nicht ohne weiteres erfolgen. In einer Vielzahl von Arbeiten haben hauptsächlich Eaborn et al.<sup>8)</sup> den Einfluß von Basen auf die Spaltung der Kohlenstoff-Silicium-Bindung untersucht und bei den Umsetzungen der Aryltrimethylsilane eine Korrelation zwischen der Spaltungsgeschwindigkeit und der Anionen-Stabilität gefunden. Da diese Reaktionen in protischen Medien durchgeführt wurden, fielen als Endprodukte ausschließlich die protodesilylierten Aromaten an. Versuche, diese mit Basen vollzogenen Spaltungen in Gegenwart von Elektrophilen durchzuführen, um damit zu einer präparativ interessanten Anwendung der basischen Si—C-Bindungsspaltung zu kommen, wurden nicht unternommen.

In einer Kurzmitteilung<sup>9)</sup> haben wir Reaktionen von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen mit Elektrophilen beschrieben, die durch Zugabe katalytischer Mengen einer Base in starkem Maße beschleunigt bzw. überhaupt erst ermöglicht werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Abhängigkeiten dieses präparativ interessanten Reaktionstyps von der Art der verwendeten Katalysatoren sowie der Struktur der Substrate.

### Einfluß unterschiedlicher Basen auf die Reaktivität von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (1) bzw. 1-Methyl- 2-(trimethylsilyl)benzimidazol (2)

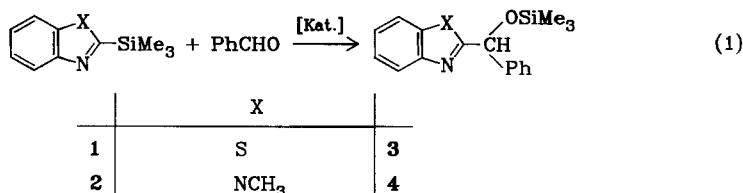
Gilman et al.<sup>10)</sup> haben gefunden, daß (Trimethylsilyl)pentahalogenbenzole mit Benzaldehyd unter drastischen Reaktionsbedingungen (165–170°C/4 Tage) ohne Zugabe von Katalysatoren zu Carbodesilylierungsprodukten reagieren. Bei diesen Umsetzungen scheint jedoch der normale  $\sigma$ -Komplex-Mechanismus wenig wahrscheinlich, zudem wurde eine starke Beschleunigung der Reaktion durch Kaliumfluorid bzw. -cyanid beobachtet<sup>11)</sup>. Dieses ungewöhnliche Reaktionsverhalten wurde durch eine primäre Addition des Nucleophils an das Silicium ( $S_{E1}(N)$ -Mechanismus) gedeutet<sup>12)</sup>.

Systematische Untersuchungen über den Einfluß des Nucleophils auf die Spaltungsgeschwindigkeit sind uns nicht bekannt. Zumeist wurden Fluoride verwendet, wobei die große Bindungsenergie der Silicium-Fluor-Bindung<sup>13)</sup> als entscheidend für den Reaktionsverlauf angesehen wird.

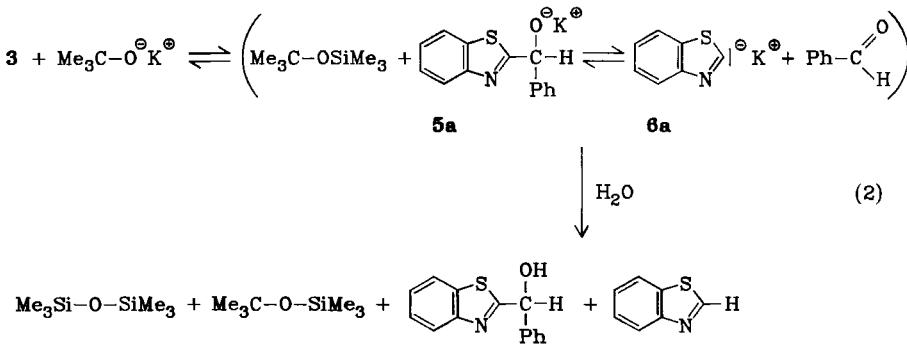
Wir haben nun am Beispiel der Umsetzungen von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (1) und 1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazol (2) mit Benzaldehyd zu den Carbodesilylierungsprodukten 3 bzw. 4 den Einfluß verschiedener Basen bzw. Nucleophile auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Die Reaktionen (1) wurden unkatalysiert schon durchgeführt, wobei zur Erzielung guter Ausbeuten drastische Reaktionsbedingungen notwendig waren<sup>14)</sup>. Bei der Umsetzung mit Benzaldehyd ergab 1 nach 40 h bei 160°C 78% 2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]-

benzothiazol (**3**)<sup>14a</sup> und **2** nach 16 h bei 180°C 86% 1-Methyl-2-[phenyl(trimethylsiloxy)-methyl]benzimidazol (**4**)<sup>14b</sup>.



In Gegenwart von 1 mol-% Kalium-*tert*-butylat ( $\text{Me}_3\text{COK}$ ) in Dimethylformamid (DMF) erhielten wir jetzt bereits nach 15 min bei  $-60^\circ\text{C}$  vollständigen Umsatz von **1** zu **3**. Drastischere Reaktionsbedingungen und höhere Katalysatorkonzentrationen verminderten die Ausbeuten an **3**. In Gegenwart äquimolarer Mengen  $\text{Me}_3\text{COK}$  entstanden z. B. unter denselben Bedingungen neben wenig **3** noch der Alkohol **5**, Benzothiazol (**6**) sowie *tert*-Butyl(trimethylsilyl)ether (**8**) und Bis(trimethylsilyl)ether (**7**) (Tab. 6, exp. Teil), was auf Folgereaktionen des Carbodesilylierungsproduktes **3** mit  $\text{Me}_3\text{COK}$  zurückgeführt werden konnte. So erhielten wir bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd unter portionsweiser Zugabe von 100 mol-%  $\text{Me}_3\text{COK}$  nach jeder Zugabe eine Abnahme an **3** zugunsten des Alkohols **5** (Tab. 7, exp. Teil) und bei der Umsetzung von **3** mit 100 mol-%  $\text{Me}_3\text{COK}$  in Abwesenheit von Benzaldehyd ebenfalls den Alkohol **5**. Benzothiazol (**6**) könnte über eine direkte Protodesilylierung des 2-(Trimethylsilyl)benzothiazols (**1**) entstehen, zumal bei der Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen  $\text{Me}_3\text{COK}$  in DMF bei  $-60^\circ\text{C}$  nach 15 min 90% **8** und 20% **6** entstanden und kein Ausgangsprodukt **1** mehr vorlag. Da aber bei der oben angeführten Carbodesilylierung von **1** mit Benzaldehyd in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{COK}$  unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, halten wir die Bildung von **6** über die reversible Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Kaliumsalz von **5** für wahrscheinlicher. Aus dem in (2) formulierten Gleichgewicht kann Benzaldehyd durch irreversible Folgereaktionen (z. B. Cannizzaro-Reaktion) ausscheiden, was zu einer Verschiebung der Produktbildung von **5** zu **6** führen müßte. Da das Benzothiazolyl-Anion durch Luft-



Tab. 1. Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (**1**) mit Benzaldehyd zu 2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzothiazol (**3**) in DMF und in Gegenwart von jeweils 10 mol-% Katalysator

Katalysator <sup>a)</sup>	Reakt.-temp. °C	3 Ausb. <sup>b)</sup> % nach ( ) Zeit	pK <sub>s</sub> -Werte nach Lit. <sup>18)</sup>
Me <sub>3</sub> COK	-60	91 (15 min)	Me <sub>3</sub> COH 19 (Lit. <sup>19)</sup>
PhOK	-60	84 (15 min)	PhOH 9.89
MeCO <sub>2</sub> K	20 0	72 (15 min) 19 (30 min)	MeCO <sub>2</sub> H 4.75
HCO <sub>2</sub> K	20	38 (2 h)	HCO <sub>2</sub> H 3.75
KF	100	100 (1 h)	
KCl	100	5 (4 h)	
Aliquat 336 <sup>c)</sup>	100	1 (1 h)	
Et <sub>4</sub> NF·2 H <sub>2</sub> O	0	9 (30 min)	
Et <sub>4</sub> NBr	100	1 (2 h)	
LiF	100	2 (19 h)	
CsF	0	98 (30 min)	
MeCO <sub>2</sub> Li	20	30 (1 h)	
MeCO <sub>2</sub> K	0	19 (30 min)	
MeCO <sub>2</sub> NBu <sub>4</sub>	0	44 (30 min)	
(MeCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Hg	20	2 (24 h)	
		9 (96 h)	

<sup>a)</sup> Zur Löslichkeit der Katalysatoren in DMF s. Tab. 8 (exp. Teil). — <sup>b)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>c)</sup> Fa. Fluka AG/Buchs SG: Tricaprylmethylammoniumchlorid (Gemisch von C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub>, C<sub>8</sub> ist vorherrschend).

Tab. 2. Vergleichende Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (**1**) und 1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazol (**2**) mit Benzaldehyd in DMF in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

Substrat	Katalysator	mol-%	Reaktions-temp. °C	Zeit	Produkt-Ausb. <sup>a)</sup>	%
<b>1</b>	Me <sub>3</sub> COK	1	-60	15 min	2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzothiazol ( <b>3</b> )	91 <sup>b)</sup>
<b>2</b>	Me <sub>3</sub> COK	1	-60	15 min	1-Methyl-2-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]-benzimidazol ( <b>4</b> )	98 <sup>c)</sup>
<b>1</b>	PhOK	10	-60	15 min	<b>3</b>	84
<b>2</b>	PhOK	10	-60	2 h 7 h	<b>4</b> <b>4</b>	3 13 <sup>d)</sup>
<b>1</b>	MeCO <sub>2</sub> K	100	20	5 min 10 min 15 min 25 min	<b>3</b> <b>3</b> <b>3</b> <b>3</b>	23 63 72 100
<b>2</b>	MeCO <sub>2</sub> K	100	20	4 h 20 h 24 h	<b>4</b> <b>4</b> <b>4</b>	5 45 49

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>b,c)</sup> Siehe unter Carbodesilylierung von **1** und **2** mit Benzaldehyd in Gegenwart von Me<sub>3</sub>COK 1a) und 1c) (exp. Teil). — <sup>d)</sup> Nach Erwärmen auf 0 °C über Nacht 46% **4**.

sauerstoff oxidativ dimerisiert (s. nachstehend), ist die Ausbeute an **6** geringer als erwartet. Eine Voraussetzung für den vorgeschlagenen Reaktionsablauf ist die große Stabilität des 2-Benzothiazolyl-Anions<sup>15)</sup>.

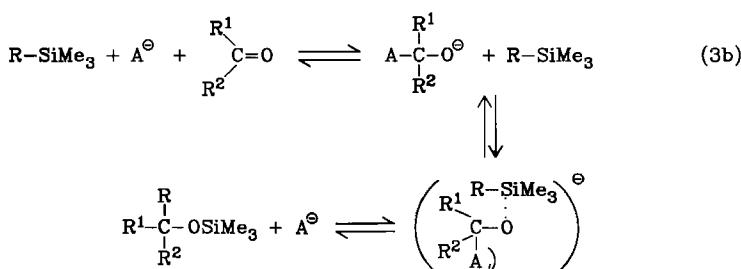
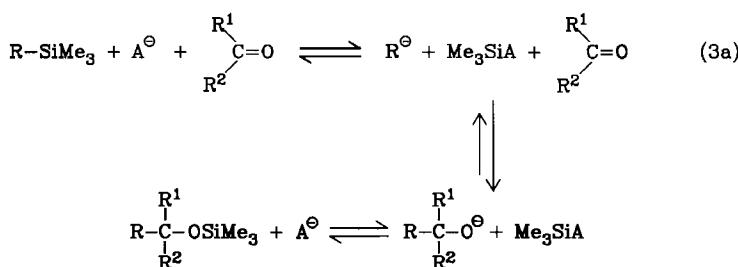
In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Carbodesilylierung von **1** mit Benzaldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren zusammengefaßt, wobei stets möglichst tiefe Temperaturen und kurze Reaktionszeiten angestrebt wurden, um Folgereaktionen des Carbodesilylierungsproduktes **3** mit dem Katalysator zu vermeiden. Die Aktivität der Katalysatoren kann aus den für einen vollständigen Umsatz erforderlichen Reaktionsbedingungen bzw. aus den Ausbeuten abgeleitet werden.

Da der Carbanionen-Stabilität am Substitutionsort entscheidende Bedeutung zukommt und sie in 2-Position des Benzothiazols (**6**) deutlich größer ist als in 2-Position des 1-Methylbenzimidazols (**2**) (die relativen Geschwindigkeiten des H/D-Austausches verhalten sich wie 350:1<sup>15)</sup>), haben wir die Carbodesilylierungsgeschwindigkeiten von **1** und **2** unter Base-Katalyse verglichen.

Tab. 2 ist zu entnehmen, daß **1** basisch katalysiert deutlich besser reagiert als **2**, was sich besonders bei den weniger aktiven Katalysatoren bemerkbar macht. Bei der unkatalysierten Reaktion reagiert dagegen **2** etwas besser als **1**<sup>14)</sup>.

### Katalysatoreinfluß und Reaktionsmechanismus

In der Literatur werden für Reaktionen von Trimethylsilanen mit Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Basen zwei mechanistische Alternativen diskutiert.



Gleichung (3a): Addition des Anions an das Silicium unter Spaltung der Si—C-Bindung zu einem Carbanion, das sich in einer raschen Folgereaktion an die Carbonylverbindung zum entsprechenden Alkoholat addiert. Das bei der Spaltung ebenfalls entstehende  $\text{Me}_3\text{SiA}$  silyliert seinerseits das Alkoholat unter Rückbildung des eingesetzten Anions<sup>11b,16)</sup>.

Gleichung (3b): Addition des Anions an die Carbonylverbindung unter Bildung eines O-Anions, wobei in dem in der Literatur<sup>17)</sup> angegebenen Beispiel keine Si—C-Bindung, sondern eine Si—H-Bindung gespalten wird. In den beschriebenen Beispielen<sup>16,17)</sup> wurden Kaliumfluorid und Natrium- bzw. Kalium-alkoholate als Basen eingesetzt. Über eine abgestufte Wirksamkeit der verwendeten Anionen ist nichts angegeben.

Aus den in Tab. 1 aufgeführten Ergebnissen ergeben sich folgende Abstufungen der Katalysatorwirksamkeit bei der Si—C-Bindungsspaltung.

1. *Sauerstoffnucleophile*: Neben Alkoholaten sind auch Phenolate und Carboxylate zur Si—C-Spaltung geeignet. Die Reaktivitätsabstufung der jeweiligen Kaliumsalze (s. Tab. 1),  $\text{Me}_3\text{COK} > \text{PhOK} > \text{MeCO}_2\text{K} > \text{HCO}_2\text{K}$ , korreliert mit den  $pK_s$ -Werten (Tab. 1) der zugrundeliegenden Hydroxyverbindungen, d. h. die Wirksamkeit der Anionen bei der Si—C-Spaltung steigt mit ihrer Basizität.

2. *Halogenide*: Grundsätzlich wäre ein Vergleich der in DMF gut löslichen Tetraalkylammoniumhalogenide am günstigsten. Da aber Tetraalkylammoniumfluoride in reiner Form äußerst instabil sind<sup>20)</sup>, haben wir einerseits die Aktivitäten von Kaliumfluorid und Kaliumchlorid in heterogener Phase und andererseits die von Aliquat 336<sup>R</sup> und Tetraethylammoniumbromid in homogener Phase verglichen (Tab. 1). Dabei zeigte sich, daß Fluoride deutlich reaktiver als Chloride und diese reaktiver als Bromide sind:  $\text{KF} \gg \text{KCl}$ ; Aliquat 336<sup>R</sup> >  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

3. *Einfluß des Kations*: Der Vergleich der Reaktivitätsabstufung bei Fluoriden  $\text{CsF} \gg \text{KF} \gg \text{LiF}$  und Acetaten  $\text{MeCO}_2\text{NBu}_4 > \text{MeCO}_2\text{K} > \text{MeCO}_2\text{Li} > (\text{MeCO}_2)_2\text{Hg}$  (Tab. 1) bestätigte die Erwartung, daß mit zunehmender Kationengröße bei gleichem Anion und Lösungsmittel durch die abnehmende Ionenpaarwechselwirkung die Anionenreakтивität größer wird<sup>21)</sup>.

Bei einigen der in Tab. 1 beschriebenen Reaktionen liegt eine unterschiedliche Katalysatorkonzentration vor, da der zugegebene Katalysator nicht vollständig gelöst vorlag. Die mittels Atomabsorptionsspektrometrie bei 25 °C bestimmte Löslichkeit der Katalysator-Salze in DMF (siehe exp. Teil, Tab. 8) zeigt jedoch, daß auch unter Einbeziehung der Löslichkeiten sich an den angegebenen Reaktivitätsabstufungen der Katalysatoren nichts Wesentliches ändert; Kaliumacetat z. B. erbrachte die beste katalytische Wirksamkeit, obwohl Kaliumformiat 16mal und Lithiumacetat sogar 150mal besser löslich ist als Kaliumacetat. Dagegen zeigte das in den angewandten Mengen vollständig gelöste Quecksilber(II)-acetat die kleinste katalytische Wirkung, da es in DMF praktisch undissoziiert vorliegt und daher keine Anionenaktivität aufweist. Auch Kaliumfluorid war als Katalysator wesentlich wirksamer als Kaliumchlorid, obwohl letzteres in DMF mehr als doppelt so gut löslich ist wie Kaliumfluorid (exp. Teil, Tab. 8). Bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus scheint uns deshalb die Vernachlässigung der Katalysa-

torlöslichkeiten gerechtfertigt. Aus unseren experimentellen Befunden schließen wir auf eine primäre Wechselwirkung des Anions mit dem Silicium. Nach Pearson<sup>22)</sup> ist Silicium als harte Säure einzustufen<sup>22c)</sup> und müßte daher mit harten Basen die energetisch günstigste Wechselwirkung eingehen. Die härteste Base ist bei den von uns eingesetzten Katalysatoren zweifellos das Fluorid-Ion, gefolgt von den Sauerstoff-Anionen. Dies erklärt auch, weshalb die bisher für Si—C-Bindungsspaltungen noch nicht verwendeten Carboxylate deutlich reaktiver sind als z. B. Chloride, obwohl die Bindungsstärken von Si—O- bzw. Si—Cl-Bindungen vergleichbar sind<sup>13)</sup>. Daß bei Reaktionen von Nucleophilen mit Siliciumverbindungen Grenzorbital-Wechselwirkungen entscheidend sind, wird in Arbeiten aus neuerer Zeit bestätigt<sup>23,24)</sup>. Im Gegensatz zu dem in (3a) vorgeschlagenen Mechanismus<sup>16)</sup> nehmen wir die Bildung einer anionischen Zwischenstufe mit pentakoordiniertem Silicium an, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung eines Carbanions dissoziert, das dann, wie in (3b) beschrieben, weiterreagiert. In Abb. 1 ist das Reaktionsprofil, wie es sich aus unseren experimentellen Befunden ergibt, qualitativ dargestellt.

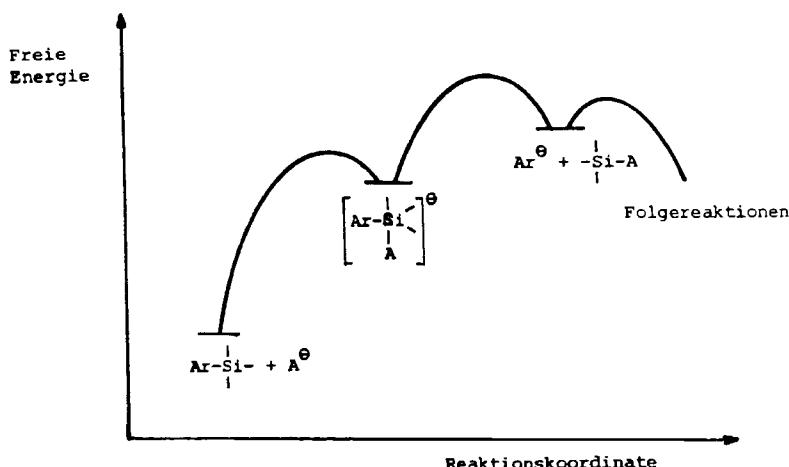
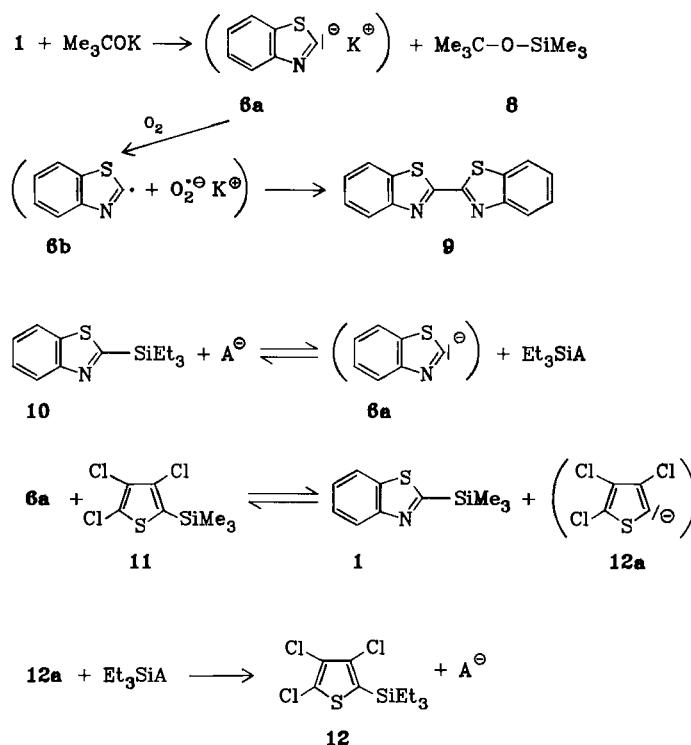


Abb. 1. Reaktionsprofil der basekatalysierten Carbodesilylierung von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen

Anionische pentakoordinierte Si-Verbindungen sind in der neueren Literatur beschrieben, und zwar nicht nur in Form von Reaktionszwischenstufen, sondern auch als isolierbare Verbindungen<sup>25)</sup>. Daß bei der Umsetzung (1) von 1 mit Basen das Benzothiazolyl-Anion (**6a**) als Zwischenstufe auftritt, konnte durch zwei unabhängige Folgereaktionen bewiesen werden: einmal durch oxidative Dimerisierung mit Luftsauerstoff zu 2,2'-Bibenzothiazol (**9**) und zum zweiten durch den basekatalysierten Austausch von Trialkylsilylsubstituenten zwischen 2-(Triethylsilyl)-benzothiazol (**10**) und 2,3,4-Trichlor-5-(trimethylsilyl)thiophen (**11**) zu 1 und 2,3,4-Trichlor-5-(triethylsilyl)thiophen (**12**).



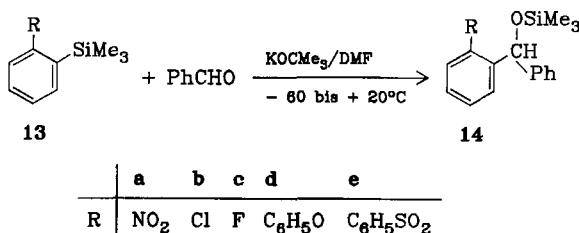
Die Möglichkeit einer Unterstützung der Dissoziation der anionischen pentakoordinierten Silicium-Zwischenstufe (Abb. 1) durch Elektrophile kann im Prinzip als Erhöhung der Austrittstendenz des entsprechenden Carbanions angesehen werden<sup>23)</sup> und wird um so wichtiger, je instabiler dieses Carbanion ist. Der Reaktivitätsunterschied von **1** und **2** (Tab. 2) läßt sich anhand des Reaktionsprofils (Abb. 1) zwanglos deuten. Bei vergleichbarer Stabilität der pentakoordinierten Silicium-Zwischenstufen von **1** und **2** ist die Dissoziation zum schlechter stabilisierten Benzimidazol-Anion<sup>15)</sup> erschwert, und die Reaktion läuft erwartungsgemäß langsamer ab. Mit abnehmender Anionenstabilität und zunehmender Basizität des Heterocyclus kann jedoch auch die Adduktbildung zwischen dem zweifach koordinierten Stickstoff im Heterocyclus und Benzaldehyd und dessen Folgereaktion mit dem anionischen Katalysator entscheidend werden – ein Mechanismus, wie er für Protodesilylierungen bei Heteroarylilanen diskutiert wird<sup>26)</sup> –, worauf jedoch in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll. Abb. 1 ist weiter zu entnehmen, daß auch die Stabilität der gebildeten Si–A-Bindung die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen wird; je stabiler diese Bindung, um so niedriger wird die Aktivierungsenergie für den entscheidenden Dissoziations schritt. Es wäre jedoch falsch, allein aus den Bindungsenergien<sup>13)</sup> (thermodynamische Kontrolle) die Möglichkeit der Spaltung von Si–C-Bindungen mit Anionen ableiten zu wollen.

Der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Basen in den untersuchten Reaktionen hat eindeutig gezeigt, daß die Bildung und Stabilität von Reaktionszwischenstufen und damit die Energie der Übergangszustände (kinetische Kontrolle) einen dominierenden Einfluß auf diese Spaltungsreaktionen hat.

### Basekatalysierte Reaktionen von Aryltrimethylsilanen mit Benzaldehyd — Substituentenabhängigkeit

Nach dem außergewöhnlich großen Einfluß basischer Katalysatoren, den wir bei den Umsetzungen der Heteroaryltrimethylsilane **1** und **2** mit Benzaldehyd festgestellt haben, erschien es möglich, daß außer den (Pentahalogenphenyl)trimethylsilanen<sup>10,11)</sup> auch andere substituierte Aryltrimethylsilane mit Benzaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren unter Carbodesilylierung reagieren. Reaktionen dieses Typs wären präparativ von großem Interesse, da sie die elektrophile Einführung von Substituenten besonders in Acceptor-substituierte Aromaten ermöglichen würden. Wir haben deshalb eine Reihe monosubstituierter Phenyltrimethylsilane untersucht und solche Verbindungen ausgewählt, die aufgrund ihrer Substituenten Aryl-Anionen in abgestufter Form zu stabilisieren vermögen. Da die Stabilisierung der Anionen auch von der Position der Substituenten im Ring abhängt, haben wir auch Stellungsisomere untersucht.

Für Protodesilylierungen von Aryltrimethylsilanen im basischen Medium wurden eindeutige Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Substituenten im Phenylring gefunden<sup>8)</sup>, wobei die Geschwindigkeiten einerseits mit den Aryl-Anionen-Stabilitäten<sup>b,h,c)</sup>, andererseits mit den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten<sup>a,c,d)</sup> korrelieren. Ähnlich abgestufte Reaktionsgeschwindigkeiten sollten auch für die basisch katalysierten Carbodesilylierungen zu erwarten sein.



Zunächst setzten wir die in Tab. 3 aufgeführten 2-substituierten (Trimethylsilyl)benzole **13** mit Benzaldehyd unter Basekatalyse um; die 2-Nitro-, 2-Chlor-, 2-Fluor-, 2-Phenoxy- und 2-(Phenylsulfonyl)-Derivate **13a–e** lieferten mit Me<sub>3</sub>COK als Katalysator in DMF bei –60°C bis Raumtemperatur rasch die Trimethylsilylether **14a–e** in guten Ausbeuten.

Die 2-Brom-, 2-Methoxy-, 2-(Ethoxycarbonyl)- und 2-Benzoyl-Derivate **13f–i** reagierten mit Benzaldehyd nur in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit Cäsium- bzw. Kaliumfluorid bei 100°C langsam, wobei z. T. Folgeprodukte der erwarteten Carbodesilylierungsprodukte **14** bzw. **15** isoliert wurden (Tab. 3).

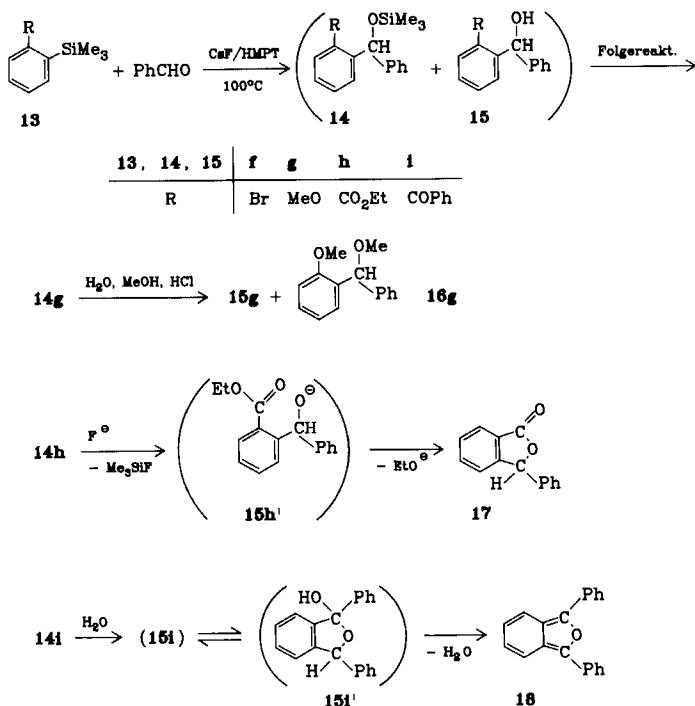
2-Brom-1-(trimethylsilyl)benzol (**13f**) zeigte einen unerwartet hohen Reaktionsabfall zur entsprechenden Chlorverbindung **13b**. Die Umsetzung von 2-Methoxy-1-(trimethylsilyl)benzol (**13g**) führte nach hydrolytischer Aufarbeitung zu einem

Tab. 3. Carbodesilylierung von 2-substituierten (Trimethylsilyl)benzolen 13 mit Benzaldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

		Kataly- sator (mol-%)	Sol- vens	Reak- tions- zeit h	-1-[phenyl(trimethyl- siloxy)methyl]benzol	Produc- te	Ausb. %
13a	2-Nitro- -1-(trimethyl- silyl)benzol	Me <sub>3</sub> COK (10)	DMF	1	—60	14a	2-Nitro-
13a		Me <sub>3</sub> COK (3.7)	DMF	1	20 <sup>b)</sup>	14a	80 <sup>c)</sup>
13b	2-Chlor- -1-(trimethyl- silyl)benzol	Me <sub>3</sub> COK (20)	DMF	1	—30	14b	2-Chlor-
13b		Me <sub>3</sub> COK (5.3)	DMF	1.5	20	14b	74 <sup>e)</sup>
13c	2-Fluor- -1-(trimethyl- silyl)benzol	Me <sub>3</sub> COK (5)	DMF	1	20 <sup>b)</sup>	14c	2-Fluor-
13d	2-Phenoxy- -1-(trimethyl- silyl)benzol	Me <sub>3</sub> COK (14)	DMF	2	20	14d	2-Phenoxy-
13e	2-(Phenyl- sulfonyl)- -1-(trimethyl- silyl)benzol	Me <sub>3</sub> COK (7)	DMF	1	20 <sup>b)</sup>	14e	2-(Phenylsulfonyl)-
13f	2-Brom- -1-(trimethyl- silyl)benzol	CsF(50)	HMPT	24	100	15f	(2-Bromophenyl)- phenylmethanol
13g	2-Methoxy- -1-(trimethyl- silyl)benzol	CsF(10)	HMPT	134	100	15g	(2-Methoxyphenoxy)- phenylmethanol
					+	16g	10 <sup>c)</sup>
13h	2-(Ethoxy- carbonyl)- -1-(trimethyl- silyl)benzol	CsF(25)	HMPT	22	100	17	2-Methoxy-1-(methoxy- phenylmethyl)benzol
13h		CsF(20)	HMPT	16	70	17	3-Phenoxyphthalid
13i	2-Benzoyl- -1-(trimethyl- silyl)benzol	KF(50)	HMPT	24	100	18	1,3-Diphenyl- isobenzofuran

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>b)</sup> Beim Zusammengießen der Reaktionspartner erfolgt eine exotherme Reaktion. — <sup>c)</sup> Präparative Ausb.

Gemisch aus Silylether **14g** und Alkohol **15g**. Bei der Umsetzung des Gemisches mit wäßriger Salzsäure erfolgte teilweise Veretherung zu 2-Methoxy-1-(methoxyphenylmethyl)benzol (**16g**).



Die Versuche mit 2-(Ethoxycarbonyl)-1-(trimethylsilyl)benzol (**13h**) führten nach Aufarbeiten mit wäßrigem Methanol und verdünnter Salzsäure zu 3-Phenylphthalid (**17**). Eine intermediäre Bildung des erwarteten Trimethylsilylethers **14h** oder des entsprechenden Alkohols **15h** konnte nicht nachgewiesen werden, so daß wir eine Reaktion über das Alkoholat **15h** unter Lactonbildung annehmen.

Aus 2-Benzoyl-1-(trimethylsilyl)benzol (**13i**) erhielten wir nach wäßriger Aufarbeitung und Erhitzen des erhaltenen Produkts auf 100°C i. Vak. 1,3-Diphenylisobenzofuran (**18**), dessen Bildung wir über die Carbodesilylierung von **13i** zum Silylether **14i**, dessen Hydrolyse zum Alkohol **15i** und nachfolgende Dehydratisierung des Halbacetals **15i'**<sup>27)</sup> erklären.

Daß die meisten der bei der Umsetzung des 2-(Trimethylsilyl)benzothiazols (**1**) wirksamen Katalysatoren (s. Tab. 1) prinzipiell auch für die Carbodesilylierung der Aryltrimethylsilane **13** geeignet sind, haben wir am Beispiel der Umsetzung von **13a** mit verschiedenen Katalysatoren gezeigt. Aus den für eine vollständige Umsetzung erforderlichen Bedingungen sowie den hierbei erzielten Ausbeuten (s. Tab. 4) lassen sich wiederum die unterschiedlichen Katalysatoraktivitäten ableSEN. Auch hier erwiesen sich Me<sub>3</sub>COK und Tetramethylammoniumfluorid als die wirksamsten Katalysatoren, gefolgt von Cäsiumfluorid. Für eine erfolgreiche Car-

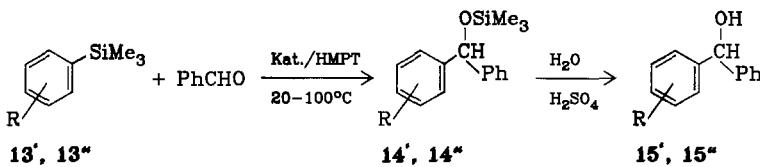
bodesilylierung mit Kaliumfluorid und Tetrabutylammoniumacetat waren dagegen 80°C, mit Kaliumacetat 100°C erforderlich.

Tab. 4. Carbodesilylierung von 2-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13a**) mit Benzaldehyd zu 2-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14a**) bzw. (2-Nitrophenyl)phenylmethanol (**15a**) in DMF und in Gegenwart von jeweils 10 mol-% Katalysator

Katalysator <sup>a)</sup>	Reaktionsbedingungen für 100% Umsatz		<b>14a</b>	<b>15a</b>	Ausb. <sup>b)</sup> %
	Temp. °C	Zeit h			
Me <sub>3</sub> COK	-60	1	92		
MeCO <sub>2</sub> K	100	6	45		
KF	80	1	91		
CsF	20	2	32		66 <sup>c)</sup>
Et <sub>4</sub> NF · 2 H <sub>2</sub> O	20	1/4	73		
MeCO <sub>2</sub> NBu <sub>4</sub>	80	18	54		

<sup>a)</sup> Zur Löslichkeit der Katalysatoren in DMF s. Tab. 8 (exp. Teil). — <sup>b)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>c)</sup> Durch Hydrolyse aus **14a** bei wäßriger Aufarbeitung entstanden.

Die in 3- bzw. 4-Stellung Nitro- und Chlor-substituierten (Trimethylsilyl)benzole **13'a**, **13''a** und **13'b**, **13''b** erforderten erwartungsgemäß drastischere Reaktionsbedingungen bei der basekatalysierten Carbodesilylierung mit Benzaldehyd als die entsprechenden 2-Isomeren **13a**, **b** (s. exp. Teil).

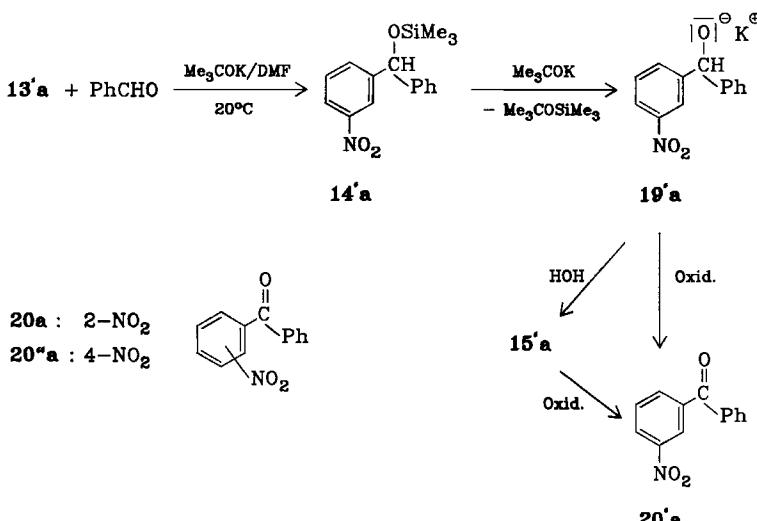


	<b>13'a</b>	<b>14'a</b>	<b>15'a</b>	<b>13''a</b>	<b>14''a</b>	<b>15''a</b>	<b>13'b</b>	<b>14'b</b>	<b>15'b</b>	<b>13''b</b>	<b>14''b</b>	<b>15''b</b>
R	3-NO <sub>2</sub>			4-NO <sub>2</sub>			3-Cl			4-Cl		

Als Lösungsmittel wählten wir hierbei HMPT, da sich der 4-Nitro-substituierte Trimethylsilylether **14''a** mit Me<sub>3</sub>COK in HMPT langsamer als in DMF zu 1-Benzoyl-4-nitrobenzol (**20''a**) oxidiert (s. exp. Teil).

Bei der Verfolgung des Reaktionsablaufs der Carbodesilylierung von 3-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13'a**) unter portionsweiser Zugabe von insgesamt 20 mol-% Me<sub>3</sub>COK, jeweiligem Nachröhren und gaschromatographischer Bestimmung der Produktverteilung beobachteten wir mit zunehmender Reaktionsdauer eine Abnahme des Primärprodukts 3-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14'a**) zugunsten der Bildung von (3-Nitrophenyl)phenylmethanol (**15'a**) und 1-Benzoyl-3-nitrobenzol (**20'a**), letzteres wurde nach 14tägigem Stehenlassen bei

Raumtemperatur und wäßriger Aufarbeitung als einziges Produkt mit 20% Ausbeute isoliert. Wir nehmen daher infolge der geringeren Reaktivität des 3-Nitro-(13'a) im Vergleich zu der des 2-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzols (13'a) eine Konkurrenzreaktion des gebildeten Trimethylsilylethers 14'a mit dem Katalysator zum sekundären Alkoholat 19'a an, das durch Luftsauerstoff oder durch die Nitroverbindung selbst weiter zu 20'a oxidiert wird.

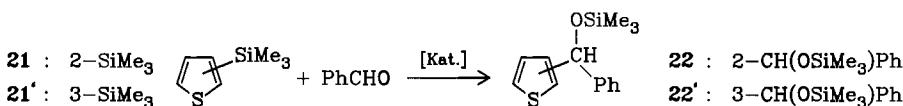


Die oxidative Konkurrenzreaktion zum Benzophenon-Derivat wird bei der Carbodesilylierung des 2-Isomeren 13'a offensichtlich infolge der größeren Bildungsgeschwindigkeit des Trimethylsilylethers 14'a verhindert; getrennte Umsetzungen von 14'a mit 33 mol-%  $\text{Me}_3\text{COK}$  zeigten jedoch, daß auch 14'a zum entsprechenden Benzophenon 20'a oxidiert werden kann, allerdings unter drastischeren Reaktionsbedingungen: Nach 8 h Umsetzung bei 100°C in DMF waren gaschromatographisch weder Ausgangsprodukt 14'a noch (2-Nitrophenyl)phenylmethanol (15'a) nachweisbar, sondern lediglich 27% 1-Benzoyl-2-nitrobenzol (20'a).

Erwartungsgemäß reagiert das unsubstituierte (Trimethylsilyl)benzol basekatalysiert viel langsamer als die Acceptor-substituierten Benzolderivate. Mit Calciumfluorid als Katalysator erfolgt selbst bei 100°C in HMPT mit Benzaldehyd keine Carbodesilylierung, mit  $\text{Me}_3\text{COK}$  werden zwar kleine Mengen an Benzhydrol erhalten, im wesentlichen reagiert der Benzaldehyd jedoch im Sinne einer Tischtschenko-Reaktion zu Benzoesäure-benzylester.

Der enorme Einfluß der Aryl- bzw. Heteroaryl-Anionen-Stabilisierung auf die Geschwindigkeit der basekatalysierten Carbodesilylierung wird auch aus den Reaktionen der (Trimethylsilyl)thiophene mit Benzaldehyd deutlich. Die Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (21) mit Benzaldehyd verlief mit 2 mol-%  $\text{Me}_3\text{COK}$  in DMF stark exotherm unter Rotfärbung des Reaktionsgemisches und Erwärmung auf 70°C, nach 1 h wurden 80% 2-[Phenyl(trimethylsilyl)]-

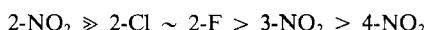
siloxy)methyl]thiophen (**22**) isoliert. 3-(Trimethylsilyl)thiophen (**21'**) zeigte erwartungsgemäß eine geringere Reaktivität gegenüber Benzaldehyd (basische H/D-Austauschwerte von **21** =  $3.5 \cdot 10^{-4}$  und von **21'** =  $1 \cdot 10^{-6}$  in  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}/31^\circ\text{C}$ )<sup>28)</sup> und ergab in Gegenwart von CsF in HMPT nach 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  zu 42% 3-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]thiophen (**22'**).



### Zur Reaktivität der basisch katalysierten Carbodesilylierung substituierter Phenyltrimethylsilane

Bei Protodesilylierungsreaktionen *meta*- bzw. *para*-substituierter Phenyltrimethylsilane im basischen Medium wurde durch kinetische Messungen eine gute Korrelation zwischen den  $\log k_{\text{rel}}$ -Werten und den Hammettschen  $\sigma_m$ - bzw.  $\sigma_p$ -Werten gefunden, wobei der hohe  $\rho$ -Wert von  $6.0^{8\text{d})}$  auf das Vorliegen eines Übergangszustandes oder eines Zwischenproduktes mit hoher negativer Ladung hinweist.

Neuere Untersuchungen dieser Reaktionen, unter Einbeziehung *ortho*-substituierter Phenyltrimethylsilane, ergeben Reaktionsgeschwindigkeiten, die befriedigend mit den für die entsprechenden Aryl-Anionen berechneten Stabilitäten korrelieren<sup>8c)</sup>. Zur Ermittlung der Reaktivität substituierter Phenyltrimethylsilane bei der Umsetzung mit Benzaldehyd in Gegenwart anionischer Katalysatoren haben wir keine kinetischen Messungen durchgeführt, sondern lediglich competitive Umsetzungen<sup>29)</sup> mit einigen der von uns eingesetzten Aryltrimethylsilane (Tab. 11, exp. Teil). Daraus ergibt sich folgende Reaktivitätsabstufung in Abhängigkeit von der Art und der Position des Substituenten am Phenyltrimethylsilan:



Vergleicht man diese Befunde mit den Geschwindigkeiten der basisch katalysierten Protodesilylierung<sup>8c)</sup> bzw. den aus den Dissoziationskonstanten entsprechend substituierter Benzoesäuren ermittelten  $\sigma$ -Werten<sup>30)</sup> (Tab. 5), so korreliert die Reaktivität der basisch katalysierten Carbodesilylierung sehr viel besser mit den  $\sigma$ -Werten als den Protodesilylierungsgeschwindigkeiten. Während die basische Protodesilylierung der 3- bzw. 4-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzole deutlich rascher verläuft als die der 2-Chlor- bzw. 2-Fluor-Derivate, erfolgt die Carbodesilylierung in der genau umgekehrten Reihenfolge, d. h. in Übereinstimmung mit den entsprechenden  $\sigma$ -Werten.

Da für die basisch katalysierte Protodesilylierung eine gute Korrelation mit den berechneten Aryl-Anionen-Stabilitäten gefunden wurde<sup>8b,c)</sup>, könnte man aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß bei der basisch katalysierten Carbodesilylierung der anionische Charakter der auftretenden Zwischenstufen weniger ausgeprägt ist, d. h. daß eine Unterstützung des Dissoziationschrittes durch das Elektrophil gegeben ist.

Tab. 5. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der basisch katalysierten Protodesilylierung von (Trimethylsilyl)benzolen<sup>8c)</sup> und  $\sigma$ -Werte substituierter Benzoesäuren<sup>30)</sup>

(Trimethylsilyl)benzol Z	rel. Reaktionsgeschw. der Protodesilylierung	-benzoesäure	$\sigma$ -Werte
H	1	H	0
2-NO <sub>2</sub>	420000	2-Nitro-	1.99
3-NO <sub>2</sub>	9700	3-Nitro-	0.71
4-NO <sub>2</sub>	10300	4-Nitro-	0.78
2-Cl	3960	2-Chlor-	1.28
3-Cl	375	3-Chlor-	0.37
4-Cl	38	4-Chlor-	0.23
2-F	4000	2-Fluor-	0.93
2-MeO	6.3	2-Methoxy-	0.12

Ein weiterer Befund, der diese Vorstellungen stützt und der zum Verständnis der Reaktionen von Arylsilanen mit Basen beiträgt, ist das Reaktionsverhalten des 2-Brom- (13f) bzw. 2-Iod-1-(trimethylsilyl)benzols. Mit der Bromverbindung wurden bei der basisch katalysierten Reaktion mit Benzaldehyd auch nach langen Reaktionszeiten nur minimale Ausbeuten an Carbodesilylierungsprodukt erhalten (Tab. 3), obwohl der  $\sigma$ -Wert für 2-Brombenzoësäure mit 1.35 angegeben ist<sup>30)</sup> und demnach eine vergleichbare Reaktivität wie mit der Chlorverbindung zu erwarten gewesen wäre. Die Iodverbindung ergibt überhaupt kein Carbodesilylierungsprodukt mehr.

Dieses abweichende Verhalten ist eine Folge der besseren Austrittstendenz von Bromid bzw. Iodid gegenüber Fluorid bzw. Chlorid. Die Eliminierung zum Arin ist in diesen Fällen gegenüber der Reaktion mit Elektrophilen bevorzugt. Bei Umsetzungen von *ortho*-Halogen(trimethylsilyl)benzolen mit Basen unter Ausschluß von Elektrophilen wurde die Bildung von Arinen schon früher beschrieben<sup>31)</sup>; wir werden in einer späteren Arbeit genauer auf diese Konkurrenz zwischen Reaktionen mit Elektrophilen und Arinbildung eingehen<sup>32)</sup>.

Wir danken Herrn R. König, Institut für Siedlungswasserbau der Universität Stuttgart, für die Durchführung der Löslichkeitsmessungen mittels Atomabsorptionsspektrometrie sowie den Herren cand. chem. H. Kottmann und J. König für engagierte Mitarbeit im Rahmen des Forschungspraktikums. Unser Dank gilt ebenfalls der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gerät 5700 A der Fa. Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator: Spectraphysics Minigrator. Trägergas 30 ml Reinststickstoff/min, Glaskapillare 2.30 m  $\times$  2 mm. Stationäre Phase OV 101/5% auf Gaschrom Q und OV 25/5% auf Gaschrom Q. Temperaturprogramm 100–300°C, 16°C/min. Die Identifizierung

der Produkte erfolgte durch Koinjektion von Vergleichssubstanzen, die Ausbeuten wurden nach Einwaage einer definierten Menge an internem Standard (ca. 0.1 g Tetralin/mmol Reaktand) und mit Hilfe von Eichmessungen erhalten<sup>33)</sup>. — Präparative Säulenchromatographie: nach Lit.<sup>34)</sup> mit Glassäulen Typ C, 40 × 4 cm, gefüllt mit Kieselgel (Fa. Merck, 0.015–0.025 mm), ca. 6600 theor. Böden, UV-Detektor: Spektrochrom (Fa. Gilson). — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 der Firma Varian sowie HX 90 der Fa. Bruker. — GC/MS-Spektren: Gaschromatograph: Carlo-Erba Fractovap 2151 AC-Special der Firma Brechbühler AG, Urdorf. — Massenspektrometer: Finnigan 4023 mit Incos-Datensystem 2300, Trennkapillare: 22 m, Phase SE-25, 110 eV, Reaktandgasdruck 0.3 Torr (Methan oder Butan).

Kalium-*tert*-butylat<sup>35)</sup> ( $\text{Me}_3\text{COK}$ ) wurde frisch sublimiert, die anderen Katalysatoren wurden nach Trocknen über Phosphorpentoxid (bis zu 300 °C) mittels eines Vibrorührers im Ultraschallbad fein suspendiert eingesetzt. Tetraethylammoniumfluorid ( $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde aus Tetraethylammonium-tetrafluoroborat nach Lit.<sup>36)</sup> synthetisiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene farblose Feststoff wurde entweder mehrere Tage bei 70 °C über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet oder durch Lösen in wasserfreiem Benzol/Acetonitril (1:1) bei 60 °C und anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches i. Wasserstrahlvak. bei 60 °C gereinigt. Nach fünfmaligem Wiederholen zeigte die zurückbleibende Substanz den Schmp. 80 °C (Zers.) (Lit.<sup>37)</sup> kein Schmp., keine Analysendaten).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (185.3) Ber. C 51.84 H 13.05 N 7.59  
Gef. C 50.36 H 13.05 N 7.69

*Allgemeine Arbeitsweise:* Sämtliche Reaktionen unter nucleophiler Katalyse werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, Reaktionen, bei denen der Katalysator vorgelegt wird, in einem Einhalskolben, solche, bei denen der Katalysator zu den Edukten gegeben wird, in einem Zweihalskolben mit Feststoffdosierstück. Die Gefäße werden mit Magnetrührstäbchen und Katalysator fünfmal i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff begast. Anschließend wird das Gasableitungsrohr mit Hahn unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) gegen ein Septum (rubber septum der Fa. Aldrich) ausgetauscht. Die Zugabe der Reaktanden und der Lösungsmittel sowie die Probeentnahmen erfolgen durch das Septum mit einer Spritze. Die Gemische werden die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet.

#### Aufarbeitung

*Methode A:* Der Katalysator wird über eine Vakuumfritte abgesaugt, aus der klaren Lösung das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

*Methode B:* Der nach Methode A erhaltene Rückstand wird im genannten Eluens aufgenommen und über eine Glassäule (30 cm lang, gefüllt mit 60μ-Kieselgel der Fa. Merck) filtriert.

*Methode C:* Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser oder verd. Säure 2 h gerührt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

*Methode GC/A:* Die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wird mit der 20–30fachen Menge Ether verdünnt. Nach Stehenlassen unter Verschluß bis zum Absetzen des Niederschlags wird mittels einer Pipette die klare Lösung abgesaugt und gaschromatographisch untersucht.

*Methode GC/B:* Die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wird mit der dreifachen Menge 2proz. Salzsäure oder 5proz. Schwefelsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Aus der über Magnesiumsulfat getrockneten Etherphase werden Proben mit einer Pipette abgesaugt und gaschromatographisch untersucht.

*Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (**1**)<sup>14a)</sup> und 1-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzimidazol (**2**)<sup>14b)</sup> mit Benzaldehyd in Gegenwart von Me<sub>3</sub>COK*

1) *Mit 1 mol-% Me<sub>3</sub>COK*

a) Zu 0.0015 g (0.013 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 1.5 ml DMF werden bei -60°C nacheinander 0.269 g (1.3 mmol) **1** in 0.5 ml DMF und 0.138 g (1.3 mmol) Benzaldehyd in 0.5 ml DMF getropft, wobei sich das Gemisch schwach blau färbt. Nach 15 min Rühren bei -60°C wird nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ausb. 91% 2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzothiazol (**3**).

b) Zu 2.69 g (13 mmol) **1** und 1.38 g (13 mmol) Benzaldehyd in 30 ml DMF werden bei -60°C 0.015 g (0.13 mmol) Me<sub>3</sub>COK gegeben. Nach 15 min Rühren bei -60°C zeigt die gaschromatographische Untersuchung einer Probe vollständigen Umsatz an, das Gemisch wird auf Raumtemp. erwärmt, nach Methode A aufgearbeitet und der erstarnte Feststoff aus Heptan umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (51%) **3**, Sdp. 124°C/10<sup>-3</sup> Torr, Schmp. 95–97°C (Heptan) (Lit.<sup>14a)</sup> 97–99°C).

c) Zu der Suspension von 0.011 g (0.10 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 20 ml DMF werden bei -60°C nacheinander 2.04 g (10 mmol) **2** in 5 ml DMF und 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd in 5 ml DMF getropft, wobei sich das Gemisch schwach gelb färbt. Nach 15 min Rühren bei -60°C wird eine Probe nach Methode GC/A aufgearbeitet, Ausb. 98% 1-Methyl-2-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzimidazol (**4**). Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und nach Methode A aufgearbeitet. Ausb. 2.1 g (68%) **4**, Sdp. 132–134°C/0.08 Torr (Lit.<sup>14b)</sup> 130°C/0.05 Torr).

2) *Mit verschiedenen Mengen Me<sub>3</sub>COK:* Jeweils 0.269 g (1.3 mmol) **1** und 0.138 g (1.3 mmol) Benzaldehyd werden in 4 ml DMF mit 0.029 g (0.26 mmol), 0.073 g (0.65 mmol) bzw. 0.146 g (1.3 mmol) Me<sub>3</sub>COK 15 min bei -60°C gerührt. Es wird nach Methode GC/A aufgearbeitet.

Tab. 6. Abnahme der Ausbeute an 2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzothiazol (**3**) in Abhängigkeit von der Konzentration an Me<sub>3</sub>COK bei der Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (**1**) mit Benzaldehyd

mol-% Me <sub>3</sub> COK	1	22	54	100
Ausb. % <sup>a)</sup> <b>3</b>	91	63	18	4 <sup>b)</sup> <b>4</b>

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>b)</sup> Außerdem wurden 44% 2-Benzothiazolyl-phenylmethanol (**5**), 52% Benzothiazol (**6**) und (isotherm bei 70°C) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)-ether (**8**) sowie Bis(trimethylsilyl)ether (**7**) durch Koinjektion identifiziert.

3) *Unter portionsweiser Zugabe von insgesamt 100 mol-% Me<sub>3</sub>COK:* Zu 0.207 g (1.0 mmol) **1** und 0.106 g (1.0 mmol) Benzaldehyd in 3 ml DMF werden in drei Portionen bei -60°C 0.112 g (1.0 mmol) Me<sub>3</sub>COK gegeben. Nach jeder Zugabe wird 5 min bei -60°C gerührt und anschließend eine Probe nach Methode GC/A aufgearbeitet (Tab. 7).

*Umsetzung von 2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzothiazol (**3**) mit der äquimolaren Menge Me<sub>3</sub>COK:* 0.313 g (1.0 mmol) **3** und 0.112 g (1.0 mmol) Me<sub>3</sub>COK werden in 4 ml

Tab. 7. Prozentuale Produktverteilung bei der Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)-benzothiazol (**1**) mit Benzaldehyd unter portionsweiser Zugabe von insgesamt 100 mol-% Me<sub>3</sub>COK in DMF bei -60°C

Me <sub>3</sub> COK-Zugabe	<b>1.</b>	<b>2.</b>	<b>3.</b>
Produkte nach	5 min	10 min	15 min
2-[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]-benzothiazol ( <b>3</b> )	84	32	4
2-Benzothiazolyl-phenylmethanol ( <b>5</b> )	14	63	95

DMF 1 h bei -60°C gerührt; Aufarbeitung nach Methode GC/A. Ausb. 35% 2-Benzothiazolylphenylmethanol (**5**), daneben wurden noch 11% **3** nachgewiesen.

Umsetzung von **1** mit der äquimolaren Menge Me<sub>3</sub>COK: 0.269 g (1.3 mmol) **1** und 0.146 g (1.3 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 4 ml DMF werden 15 min bei -60°C gerührt. Nach Methode GC/A wird aufgearbeitet. Ausb. ca. 90% *tert*-Butyl(trimethylsilyl)ether (**8**) und ca. 20% Benzothiazol (**6**). **1** konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Carbodesilylierung von **1** mit Benzaldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (jeweils 10 mol-%): Die Suspension des getrockneten (s. vorstehend) und fein verriebenen Katalysators (jeweils 0.10 mmol = 11.2 mg Me<sub>3</sub>COK, 13 mg PhOK, 9.8 mg MeCO<sub>2</sub>K, 8.4 mg HCO<sub>2</sub>K, 5.8 mg KF, 7.4 mg KCl, 44.2 mg Aliquat 336<sup>R</sup>, 18.5 mg Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O, 19.6 mg Et<sub>4</sub>NBr (0.093 mmol), 2.6 mg LiF, 15.2 mg CsF, 6.6 mg MeCO<sub>2</sub>Li, 30.1 mg MeCO<sub>2</sub>NBu<sub>4</sub> und 31.8 mg (MeCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg) in 3 ml DMF wird bei Raumtemp. 1 h gerührt. Anschließend werden bei der angegebenen Temp. die Lösungen von 0.207 g (1.00 mmol) **1** in 0.5 ml DMF und 0.106 g (1.00 mmol) Benzaldehyd in 0.5 ml DMF unter Rühren zugegeben. Nach der angegebenen Zeit werden Proben entnommen und nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ergebnisse s. Tab. 1.

Vergleichende Carbodesilylierung von **1** und **2** mit Benzaldehyd in DMF in Gegenwart verschiedener Katalysatoren: Jeweils 0.207 g (1.00 mmol) **1** bzw. 0.204 g (1.00 mmol) **2** werden mit 0.106 g (1.00 mmol) Benzaldehyd und 0.0132 g (0.100 mmol) PhOK bzw. 0.098 g (1.00 mmol) MeCO<sub>2</sub>K in 2 ml DMF umgesetzt. Nach der angegebenen Zeit wird nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ergebnisse s. Tab. 2.

Löslichkeitsbestimmung verschiedener Katalysatorsalze in DMF: Die Untersuchungen erfolgten mit einem Perkin-Elmer 306 Atomabsorptionsspektrometer. Kalium: 383 nm (vis) Spalt 4 (14 Å) = 766.5 nm; Lithium: 335 nm (vis) Spalt 4 (14 Å) = 670.8 nm. Verbrennung: Luft-Acetylen-Gemisch 30:18. Standard: Kalium- und Lithium-Salze von Cyclohexanbuttersäure (Merck). Konzentrationsreihen von 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mg Metall-Ionen pro Liter DMF (Tab. 8).

Umsetzung von **1** mit Me<sub>3</sub>COK in Gegenwart von Sauerstoff: In die Suspension von 0.280 g (2.5 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 10 ml DMF leitet man bei -60°C unter Rühren 15 min Sauerstoff, tropft dann unter weiterem Einleiten von Sauerstoff langsam die Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) **1** in 7 ml DMF zu, entfernt das Kühlbad und röhrt noch 4 h unter weiterem Einleiten von Sauerstoff bei Raumtemp. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.33 g (49%) 2,2'-Bibenzothiazol (**9**), Schmp. 310–312°C (Lit.<sup>38</sup>) 304°C.

Tab. 8. Löslichkeiten verschiedener Katalysatorsalze in Dimethylformamid bei 25 °C

Salz	mmol/ 100 ml DMF	Salz	mmol/ 100 ml DMF
Me <sub>3</sub> COK	6.1	KF	0.14
PhOK	2.2	KCl	0.32
MeCO <sub>2</sub> K	2.8	LiF	0.06
HCO <sub>2</sub> K	4.1	Et <sub>4</sub> NBr	240.00
MeCO <sub>2</sub> Li	38.4	Bu <sub>4</sub> NCl	2080.00

Basekatalysierter Austausch der Trialkylsilyl-Substituenten von 2-(Triethylsilyl)benzothiazol (**10**)<sup>39</sup> und 2,3,4-Trichlor-5-(trimethylsilyl)thiophen (**11**)<sup>40</sup>: Lösungen von jeweils 0.249 g (1.00 mmol) **10** und 0.259 g (1.00 mmol) **11** in 2 ml DMF werden mit 0.011 g (0.10 mmol) Me<sub>3</sub>COK versetzt und 2 h bei –60 °C gerührt bzw. mit 0.012 g (0.20 mmol) Kaliumfluorid versetzt und 24 h bei 20 °C gerührt. Nach Methode GC/A wird aufgearbeitet. Es werden jeweils Gemische aus **10**, **11**, **1** und 2,3,4-Trichlor-5-(triethylsilyl)thiophen (**12**) durch GC/MS nachgewiesen.

Tab. 9. GC/MS-spektroskopische Daten eines Gemisches aus 2-(Trimethylsilyl)benzothiazol (**1**), 2-(Triethylsilyl)benzothiazol (**10**), 2,3,4-Trichlor-5-(trimethylsilyl)thiophen (**11**) und 2,3,4-Trichlor-5-(triethylsilyl)thiophen (**12**)

Verbindung	(MH) <sup>+</sup> (Intensität)	(MH) <sup>+</sup> – RH (Intensität)	R
<b>1</b>	208 (100)	192 (70)	CH <sub>3</sub>
<b>10</b>	250 (100)	220 (83)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>11</b>	259 (11)	243 (58)	CH <sub>3</sub>
	261 (10)	245 (62)	
	263 (1)	247 (17)	
	265 (1)	249 (<1)	
<b>12</b>	301	271 (13)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	303	273 (13)	
		275 (2)	
		277 (<1)	

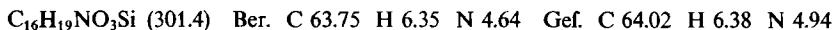
### Carbodesilylierung 2-substituierter (Trimethylsilyl)benzole **13**

#### 1. Von 2-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13a**)<sup>41</sup>

a) Man läßt zu der Suspension von 0.011 g (0.10 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 3 ml DMF bei –60 °C 0.195 g (1.0 mmol) **13a** und 0.106 g (1.0 mmol) Benzaldehyd tropfen – hierbei färbt sich das Gemisch grün –, röhrt 1 h bei –60 °C und arbeitet nach GC/A auf. Ausb. 92% 2-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14a**).

b) Man gibt zu 3.91 g (20 mmol) **13a** und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 25 ml DMF unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise 0.083 g (0.74 mmol) Me<sub>3</sub>COK – hierbei färbt sich das Gemisch unter Erwärmen tiefrot –, röhrt 1 h bei Raumtemp. (nach GC einer Probe quantitativer Umsatz), arbeitet nach Methode A auf und destilliert den öligen Rück-

stand. Ausb. 4.81 g (80%) **14a**, Sdp. 136–138°C/0.1 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (d, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.57 (s, CH), 7.20–8.00 (m, 9 aromat. H).

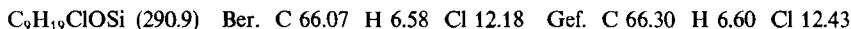


Zum Strukturbeweis von **14a** wird die Lösung von 0.54 g (5.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 2 ml Ether unter Kühlen und Röhren zu einer Lösung von 1.15 g (5.0 mmol) (2-Nitrophenyl)phenylmethanol (**15a**)<sup>42)</sup>, 0.40 g (5.0 mmol) Pyridin und 5 ml Ether getropft. Nach Röhren über Nacht wird das Gemisch abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 1.1 g (73%) **14a**, Sdp. 129–131°C/5 ·  $10^{-3}$  Torr,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit der durch Carbodesilylierung von **13a** erhaltenen Substanz. — 1.51 g (5.0 mmol) **14a** werden mit 2.5 ml Methanol, 0.5 ml Wasser und 1 Tropfen konz. Salzsäure 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der ölige Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat (1:1) filtriert, das Filtrat mit Petrolether versetzt und der ausfallende farblose Feststoff aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (66%) **15a**, Schmp. 63°C (Lit.<sup>42a)</sup> 59–60°C).

2. Von 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**13b**), das nach Lit.<sup>43)</sup> dargestellt wird: Zu der auf 75°C erwärmten Suspension von 35.73 g (1.47 mol) Magnesium und 159.72 g (1.47 mol) Chlortrimethylsilan in 450 ml HMPT gibt man unter Röhren 215.86 g (1.47 mol) 1,2-Dichlorbenzol, röhrt 48 h bei 75–80°C, röhrt das abgekühlte Gemisch in 2.2 l einer mit Eis versetzten wässrigen Lösung von 9 g Natriumhydrogencarbonat und extrahiert mit Ether. Der Etherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert und die im Siedebereich von 67–95°C/12 Torr übergehende Flüssigkeit über eine Spaltrohrkolonne redestilliert. Ausb. 82.8 g (31%) **13b**, Sdp. 99°C/21 Torr (Lit.<sup>44)</sup> 89°C/15 Torr).

a) Zu der Suspension von 0.044 g (0.40 mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$  in 3 ml DMF läßt man bei –30°C die Lösung von 0.370 g (2.0 mmol) **13b** und 0.212 g (2.0 mmol) Benzaldehyd in 1 ml DMF tropfen, röhrt noch 1 h bei –30°C und arbeitet nach Methode GC/A auf. Ausb. 80% 2-Chlor-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14b**).

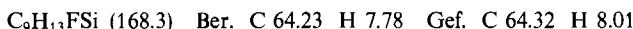
b) Man gibt zu 3.70 g (20 mmol) **13b** und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 25 ml DMF portionsweise bei Raumtemp. 0.12 g (1.07 mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$ , röhrt 90 min bei Raumtemp. (nach GC vollständiger Umsatz) und arbeitet nach Methode A auf. Ausb. 4.28 g (74%) **14b**, Sdp. 93°C/5 ·  $10^{-3}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.22 (s, CH), 7.0–7.7 (m, 9 aromat. H).



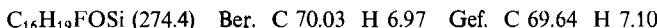
Zum Strukturbeweis von **14b** werden 2.19 g (10 mmol) (2-Chlorphenyl)phenylmethanol (**15b**)<sup>45)</sup> mit 1.09 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan in 0.79 g (10 mmol) Pyridin und 10 ml Ether, wie bei der Darstellung von **14a** beschrieben, silyliert. Ausb. 1.83 g (63%) **14b**, Sdp. 93°C/5 ·  $10^{-3}$  Torr,  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit der durch Carbodesilylierung von **13b** erhaltenen Substanz. — Die Hydrolyse von 1.45 g (5.0 mmol) **14b** mit 2.5 ml Methanol, 0.5 ml Wasser und 1 Tropfen konz. Salzsäure analog der von **14a** zu **15a** (s. vorstehend) ergibt 0.82 g (75%) **15b**, Schmp. 66°C (Lit.<sup>45)</sup> 65–66°C).

3. Von 2-Fluor-1-(trimethylsilyl)benzol (**13c**), das nach Lit.<sup>43)</sup> dargestellt wird: Zu dem auf 80°C erwärmten Gemisch aus 5.83 g (0.24 mol) Magnesium und 26.08 g (0.24 mol) Chlortrimethylsilan in 70 ml HMPT läßt man unter Röhren die Lösung von 23.5 g (0.18 mol) 1-Chlor-2-fluorbenzol in 70 ml HMPT tropfen, röhrt 96 h bei 100°C und arbeitet wie bei der Darstellung von **13b** beschrieben auf. Ausb. 9.26 g (31%) **13c**, Sdp. 50–51°C/13 Torr

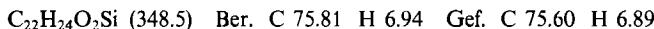
(Lit.<sup>44)</sup> 167–168°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.31$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.80–7.57 (m, 4 aromat. H).



Zu 6.73 g (40 mmol) **13c** und 4.24 g (40 mmol) Benzaldehyd in 40 ml DMF werden bei Raumtemp. auf einmal 0.224 g (2.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$  gegeben, wobei sich das Gemisch unter Erwärmen auf ca. 50°C rot färbt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird nach Methode A aufgearbeitet und der Rückstand destilliert. Ausb. 8.3 g (76%) 2-Fluor-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14c**), Sdp. 84°C/3 ·  $10^{-3}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.10$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.17 (s, CH), 6.77–7.74 (m, 9 aromat. H).

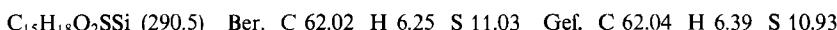


4. Von 2-Phenoxy-1-(trimethylsilyl)benzol (**13d**)<sup>46)</sup>: Zu 3.63 g (15 mmol) **13d** und 1.59 g (15 mmol) Benzaldehyd in 40 ml DMF gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 0.168 g (2.11 mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$ , röhrt 2 h bei Raumtemp., arbeitet nach Methode A auf und destilliert den Rückstand. Ausb. 3.55 g (68%) 2-Phenoxy-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14d**), Sdp. 122–124°C/2 ·  $10^{-2}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.04$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.21 (s, CH), 6.70–7.80 (m, 14 aromat. H).

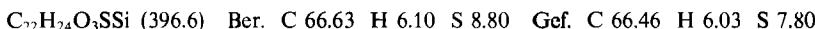


##### 5. Von 2-(Phenylsulfonyl)-1-(trimethylsilyl)benzol (**13e**)

**13e**: Zu dem aus 17.13 g (0.125 mol) 1-Brombutan, 2.10 g (0.303 mol) Lithium und 21.83 g (0.10 mol) Diphenylsulfon in 250 ml Ether nach Lit.<sup>47)</sup> synthetisierten 2-Lithiumdiphenylsulfon lässt man bei –40°C unter Rühren 10.86 g (0.10 mol) Chlortrimethylsilan tropfen, lässt dann das Gemisch unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, gibt 500 ml Chloroform zu, saugt vom ausgesunkenen Lithiumchlorid ab, engt das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb. 20.4 g (70%) **13e**, Sdp. 132–134°C/10 $^{-3}$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.45$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.38–8.10 (m, 9 aromat. H).



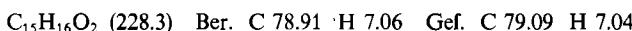
Zu 4.36 g (15 mmol) **13e** und 1.59 g (15 mmol) Benzaldehyd in 50 ml DMF werden unter Rühren bei Raumtemp. auf einmal 0.118 g (1.05 mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$  gegeben, wobei eine exotherme Reaktion unter Braunfärbung des Gemisches erfolgt. Nach 1 h Rühren wird nach Methode A aufgearbeitet, das erhaltene Destillat mit Petrolether/Essigester (20:1) versetzt und der farblose Feststoff abfiltriert. Ausb. 5.77 g (97%) 2-(Phenylsulfonyl)-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14e**). Schmp. 85–90°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.03$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.86 (s, CH), 6.99–8.20 (m, 14 aromat. H).



6. Von 2-Brom-1-(trimethylsilyl)benzol (**13f**), das modifiziert nach Lit.<sup>41)</sup> dargestellt wurde: Man gibt zu der Lösung von 24.47 g (0.11 mol) 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol in 150 ml Chloroform unter Rühren bei –78°C innerhalb 2.5 h die Lösung von 17.58 g (0.11 mol) Brom in 150 ml Chloroform, röhrt noch 1 h bei –78°C, gibt nach Erwärmen auf Raumtemp. 100 ml Ether zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand destilliert und die bei 117–122°C/22 Torr übergehende Flüssigkeit (12.66 g) redestilliert. Ausb. 9.18 g (36%) **13f**, Sdp. 90–92°C/11 Torr (Lit.<sup>41)</sup> 77°C/3.5 Torr). Das Produkt enthält ca. 10% 1- und 3-Brom-Isomere ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt).

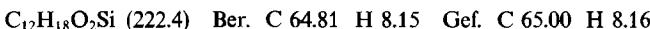
4.81 g (21 mmol) **13f** werden mit 2.23 g (21 mmol) Benzaldehyd und 1.60 g (10.5 mmol) Cäsiumfluorid in 20 ml HMPT 24 h bei 100°C gerührt. Es wird nach Methode C aufgearbeitet. Zur vollständigen Hydrolyse wird das Rohprodukt mit 4 ml 4proz. Salzsäure in 35 ml Methanol 16 h bei 70°C gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und die etherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand zunächst über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Essigester (20: 1) filtriert und anschließend mittels Mitteldrucksäulenchromatographie mit demselben Eluens gereinigt. Ausb. 0.66 g (12%) *(2-Bromphenyl)phenylmethanol* (**15f**), <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz<sup>48)</sup>.

7. Von *2-Methoxy-1-(trimethylsilyl)benzol* (**13g**)<sup>43)</sup>: 9.02 g (50 mmol) **13g** und 5.30 g (50 mmol) Benzaldehyd werden in 50 ml HMPT mit 0.76 g (5.0 mmol) Cäsiumfluorid 134 h bei 100°C gerührt. Nach Methode C wird aufgearbeitet. Das erhaltene 2:1-Gemisch aus *2-Methoxy-1-(phenyl(trimethylsiloxy)methyl)benzol* (**14g**) und *(2-Methoxyphenyl)phenylmethanol* (**15g**) wird in einem Gemisch aus 60 ml Methanol und 9 ml Wasser über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Etherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand fraktioniert destilliert. 1. Fraktion: 1.10 g (10%) **15g**, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz<sup>49)</sup>. 2. Fraktion: Gemisch aus **14g** und **15g**, das mit 90 ml 4proz. Salzsäure 14 h bei 70°C gerührt wird. Nach Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben 2.59 g (23%) *2-Methoxy-1-(methoxyphenylmethyl)benzol* (**16g**), Sdp. 120–125°C/2 · 10<sup>-2</sup> Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.37 (s, 3 H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3 H, PhOCH<sub>3</sub>), 5.68 (s, CH), 6.73–7.63 (m, 9 aromat. H).



8. Von *2-(Trimethylsilyl)benzoësäure-ethylester / 2-(Ethoxycarbonyl)-1-(trimethylsilyl)benzol* (**13h**)

**13h:** Man läßt zu 8 ml Pyridin und 2.5 ml Ethanol unter Eiskühlung und Röhren langsam 5.0 g (23.5 mmol) 2-(Chlorcarbonyl)-1-(trimethylsilyl)benzol<sup>50)</sup> tropfen, erhitzt anschließend 15 min auf dem siedenden Wasserbad und gießt nach Abkühlen in 50 ml Eiswasser. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wird mit Ether ausgeschüttelt, der Etherextrakt über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.7 g (52%) **13h**, Sdp. 108–112°C/13 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.33 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.35 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.33–8.13 (m, 4 aromat. H).



a) 0.222 g (1.00 mmol) **13h**, 0.212 g (2.00 mmol) Benzaldehyd und 0.038 g (0.25 mmol) Cäsiumfluorid werden in 3 ml HMPT 22 h bei 100°C gerührt. Nach Methode GC/B wird aufgearbeitet. Die gaschromatographische Untersuchung ergibt vollständigen Umsatz zu *3-Phenylphthalid* (**17**).

b) Wie unter a) beschrieben aus 0.912 g (4.1 mmol) **13h**, 0.499 g (4.7 mmol) Benzaldehyd und 0.130 g (0.85 mmol) Cäsiumfluorid in 4 ml HMPT, jedoch Aufarbeiten nach Methode C. Der erhaltene Rückstand wird in einem Gemisch aus 2 ml 4proz. Salzsäure und 40 ml Methanol 16 h bei 70°C gerührt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und die etherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Rohprodukt durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit Petrolether/Essigester (10: 1) gereinigt. Ausb. 0.57 g (66%) **17**, Schmp. 114–115°C (Lit.<sup>51)</sup> 116.5–117°C).

9. Von 2-Benzoyl-1-(trimethylsilyl)benzol (**13i**)<sup>41</sup>: 2.54 g (10 mmol) **13i** werden mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd und 0.29 g (5.0 mmol) Kaliumfluorid in 30 ml HMPT 24 h auf 100°C erhitzt. Es wird nach Methode C aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wird i. Wasserstrahlvak. 4 h auf 100°C erhitzt und der gebildete Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.67 g (62%) *1,3-Diphenylisobenzofuran* (**18**), Schmp. 122–126°C (Lit.<sup>52</sup> 127°C).

*Carbodesilylierung von 2-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13a**) mit Benzaldehyd in Gegenwart verschiedener Katalysatoren in DMF:* Die Suspension des getrockneten (s. vorstehend) und fein verriebenen Katalysators (jeweils 0.10 mmol = 11.2 mg Me<sub>3</sub>COK, 9.8 mg MeCO<sub>2</sub>K, 5.8 mg KF, 15.2 mg CsF, 18.5 mg Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O bzw. 30.1 mg MeCO<sub>2</sub>NBu<sub>4</sub>) in 3 ml DMF wird bei Raumtemp. 1 h gerührt. Anschließend werden bei der angegebenen Temp. die Lösungen von 0.195 g (1.0 mmol) **13a** in 0.5 ml DMF und 0.106 g (1.0 mmol) Benzaldehyd in 0.5 ml DMF unter Rühren zugegeben. Bei den Umsetzungen mit Me<sub>3</sub>COK und Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O erfolgt Selbsterwärmung des Gemisches. Nach der angegebenen Zeit wird nach Methode GC/A, bei der Umsetzung mit CsF nach Methode GC/B aufgearbeitet. Ergebnisse s. Tab. 4.

*Carbodesilylierung von 3-Nitro- (**13'a**) und 4-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13''a**) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O in HMPT*

a) Zu der Lösung von 3.91 g (20 mmol) **13'a**<sup>53</sup>, 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und 25 ml HMPT werden unter Rühren auf einmal 0.93 g (5.0 mmol) Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O gegeben, wobei sich das Gemisch auf ca. 50°C erwärmt und rot färbt. Nach 2 h Rühren wird mit 50 ml 5proz. Schwefelsäure versetzt, mit Ether extrahiert, die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.79 g (61%) (*3-Nitrophenyl)phenylmethanol* (**15'a**), Sdp. 169–171°C/5 · 10<sup>-2</sup> Torr (Lit.<sup>42b</sup> 208–212°C/6 Torr), Schmp. 68–70°C (Lit.<sup>42b</sup> 68–71°C). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz<sup>45</sup>.

b) Wie unter a) beschrieben aus 3.91 g (20 mmol) **13''a**<sup>53</sup>, 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd, 25 ml HMPT und 0.93 g (5.0 mmol) Et<sub>4</sub>NF · 2 H<sub>2</sub>O; Ausb. 2.47 g (54%) (*4-Nitrophenyl)phenylmethanol* (**15''a**), Sdp. 165–168°C/5 · 10<sup>-2</sup> Torr, Schmp. 73°C (Lit.<sup>54</sup> 74°C).

*Carbodesilylierung von 3-Chlor- (**13'b**) und 4-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**13''b**) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Me<sub>3</sub>COK in HMPT*

a) 2.40 g (13 mmol) **13'b**<sup>55</sup>, 1.38 g (13 mmol) Benzaldehyd und 0.437 g (3.9 mmol) Me<sub>3</sub>COK werden in 50 ml HMPT 4 h bei 100°C gerührt, wobei sich das Gemisch grün färbt. Nach Aufarbeiten nach Methode B mit 150 ml 5proz. Schwefelsäure Ausb. 1.45 g (51%) (*3-Chlorphenyl)phenylmethanol* (**15'b**), Sdp. 134°C/10<sup>-2</sup> Torr, Schmp. 40°C (Lit.<sup>56</sup> 41°C).

b) 3.70 g (20 mmol) **13''b**<sup>57</sup>, 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und 0.673 g (6.0 mmol) Me<sub>3</sub>COK werden in 50 ml HMPT 12 h bei 100°C gerührt. Dann wird nach Methode B aufgearbeitet. Ausb. 2.32 g (53%) (*4-Chlorphenyl)phenylmethanol* (**15''b**), Sdp. 130°C/10<sup>-2</sup> Torr, Schmp. 62°C (Lit.<sup>45</sup> 59–61°C). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz<sup>51</sup>.

*Vergleichende Umsetzung von 4-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14'a**) mit Me<sub>3</sub>COK in DMF und HMPT bei 80°C: **14'a** wurde analog **14a** durch Silylierung von (*4-Nitrophenyl)phenylmethanol* (**15'a**) mit Chlortrimethylsilan dargestellt. Jeweils 0.301 g (1.0 mmol) **14'a** und 0.033 g (0.30 mmol) Me<sub>3</sub>COK werden in jeweils 3 ml Lösungsmittel bei 80°C die angegebene Zeit gerührt. Nach Methode GC/B wird aufgearbeitet. Ausb. in DMF*

nach 3 h 48% *t*-Benzoyl-4-nitrobenzol (**20'a**); in HMPT nach 4 h 33% **20'a** und 30% **14'a**; in HMPT nach 12 h 45% **20'a** (jeweils gaschromatographisch bestimmt).

*Carbodesilylierung von 3-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13'a**) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Me<sub>3</sub>COK in DMF bei Raumtemperatur:* Zu 3.9 g (20 mmol) **13'a**<sup>53)</sup>, 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und 25 ml DMF werden unter Rühren bei Raumtemp. in 7 Portionen insgesamt 0.448 g (4.00 mmol) Me<sub>3</sub>COK gegeben. Nach jeweils 1 h Nachröhren bei Raumtemp. wird eine Probe nach Methode GC/A aufgearbeitet (Tab. 10).

Tab. 10. Produktverteilung bei der Carbodesilylierung von 3-Nitro-1-(trimethylsilyl)benzol (**13'a**) mit Benzaldehyd unter portionsweiser Zugabe von insgesamt 20 mol-% Me<sub>3</sub>COK

Produkte	Ausb. % <sup>a)</sup> nach der							Zugabe an Me <sub>3</sub> COK
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
<b>13'a</b>	100	89	84	77	52	32	14	
3-Nitro-1-[phenyl-(trimethylsiloxy)-methyl]benzol ( <b>14'a</b> )	—	11	13	20	41	24	11	
(3-Nitrophenyl)-phenylmethanol ( <b>15'a</b> )	—	—	2	2	6	27	38	
1-Benzoyl-3-nitrobenzol ( <b>20'a</b> )	—	—	—	—	—	11	21	
Nitrobenzol	—	—	1	1	1	6	16	

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt.

Nach 14tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in 75 ml Wasser eingerührt. Dann wird mit Chloroform extrahiert, der Chloroformextrakt über Magnesiumsulfat getrocknet, das Chloroform im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.91 g (20%) *t*-Benzoyl-3-nitrobenzol (**20'a**), Sdp. 136–138°C/5 · 10<sup>-3</sup> Torr (Lit.<sup>58)</sup> 234 °C/18 Torr), Schmp. 93–95°C (Lit.<sup>58)</sup> 94–95°C). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz<sup>58)</sup>.

*Umsetzung von 2-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**14a**) mit 33 mol-% Me<sub>3</sub>COK in DMF:* 0.15 g (0.50 mmol) **14a** werden mit 0.016 g (0.15 mmol) Me<sub>3</sub>COK in 4 ml DMF 8 h bei 100°C gerührt. Es wird nach Methode GC/B aufgearbeitet. Ausb. 27% *t*-Benzoyl-2-nitrobenzol (**20a**). **14a** und (2-Nitrophenyl)phenylmethanol (**15a**) konnten nicht nachgewiesen werden.

*Versuche zur Carbodesilylierung von (Trimethylsilyl)benzol:* Zu 3.0 g (20 mmol) (Trimethylsilyl)benzol<sup>43)</sup> und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd in 50 ml HMPT werden portionsweise unter Rühren 1.57 g (14 mmol) Me<sub>3</sub>COK gegeben, anschließend wird nach Methode GC/B aufgearbeitet. Durch Koinjektion wird Benzhydrol (in verschiedenen Ansätzen 5, 15 bzw. 22%) gaschromatographisch nachgewiesen, außerdem verschiedene Mengen Benzoesäure-benzylester.

*Carbodesilylierung von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**21**)<sup>43)</sup>:* Zu 7.8 g (50 mmol) **21** und 5.30 g (50 mmol) Benzaldehyd in 50 ml DMF werden bei Raumtemp. auf einmal 0.112 g (1.00

Tab. 11. Kompetitive Umsetzungen von 2-substituierten (Trimethylsilyl)benzolen **13** mit 10 mol-% Benzaldehyd bei Raumtemperatur

-1-(trimethylsilyl)benzol g (mmol)	Benzaldehyd g (mmol)	Lösungsmittel	Katalysator g (mmol)	Produkte Ausb. % <sup>a)</sup>
<b>13a</b> 2-Nitro- 0.488 (2.5)	+ <b>13b</b> 2-Chlor- 0.462 (2.5)	0.053 (0.5)	DMF 0.017 (0.15)	<b>14a</b> 2-Nitro-1-[phenyl-( trimethylsiloxy)- methyl]benzo[ l] 70
<b>13b</b> 0.924 (5)	+ <b>13c</b> 2-Fluor- 0.841 (5)	0.106 (1)	DMF 0.056 (0.5)	<b>14b</b> 2-Chlor-1-[phenyl-( trimethylsiloxy)- methyl]benzo[ l] 49
<b>13b</b> 0.462	+ <b>13'a</b> 3-Nitro- 0.488	0.053	HMPT Et <sub>4</sub> NF·2 H <sub>2</sub> O 0.046 (0.25)	<b>15b</b> (2-Chlorphenyl)- phenylmethanol 94
<b>13'a</b> 0.488	+ <b>13'a</b> 4-Nitro- 0.488	0.053	HMPT Et <sub>4</sub> NF·2 H <sub>2</sub> O 0.046	<b>15'a</b> 32 <sup>b)</sup>
<b>13b</b> 0.462	+ <b>13d</b> 2-Phenoxy- 0.605 (2.5)	0.053	DMF Me <sub>3</sub> COK 0.017	<b>14b</b> 38 <sup>c)</sup>
<b>13d</b> 0.605	+ <b>13i</b> 2-Benzoyl- 0.633 (2.5)	0.053	HMPT Me <sub>3</sub> COK 0.017	<b>15d</b> (2-Phenoxyphenyl)- phenylmethanol + <b>18</b> 1,3-Diphenyl- isobenzofuran 4)

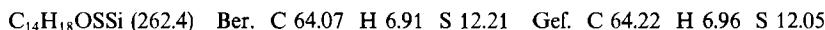
<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt. — <sup>b)</sup> Außerdem 15% Benzaldehyd. — <sup>c)</sup> Außerdem 25% Benzaldehyd. — <sup>d)</sup> Nach gaschromatographischer Untersuchung sind **15d** und **18** in vergleichbaren Mengen entstanden.

mmol)  $\text{Me}_3\text{COK}$  gegeben, wobei sich das Gemisch auf 70°C erwärmt und rot färbt. Nach 1 h Röhren wird nach Methode A aufgearbeitet, Ausb. 10.50 g (80%) 2-[*Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]thiophen (22), Sdp. 152°C/14 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.10$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.01 (s, CH), 6.73—7.00 (m, 2H, Thiophen-3,4-H), 7.13—7.60 (m, 6H, Thiophen-5-H, Ph).*



**22** zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb 14 Tagen unter Bildung von zwei Phasen, von denen die spezifisch leichtere klare Phase gaschromatographisch und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Hexamethydisiloxan identifiziert wurde.

*Carbodesilylierung von 3-(Trimethylsilyl)thiophen (21)<sup>43)</sup>: 10.94 g (70 mmol) **21'** werden mit 7.42 g (70 mmol) Benzaldehyd und 1.40 g (9.2 mmol) CsF in 70 ml HMPT 24 h bei 100°C gerührt. Anschließend wird nach Methode C (mit 250 ml Eismischung) schnell aufgearbeitet. Der Rückstand wird destilliert. Ausb. 7.71 g (42%) 3-[*Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]thiophen (22'), Sdp. 150—154°C/12 Torr, Schmp. 19—21°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.83 (s, CH), 6.86—7.01 (m, 1H, Thiophen-4-H), 7.01—7.50 (m, 7H, Thiophen-2,5-H, Ph).**



*Kompetitive Umsetzungen von 2-substituierten (Trimethylsilyl)benzolen **13** mit Benzaldehyd bei Raumtemperatur:* Die Edukte werden mit Benzaldehyd und dem Katalysator bei Raumtemp. in ca. 5 ml DMF oder HMPT gerührt und nach Beendigung der Reaktion des Benzaldehyds nach Methode GC/A (beim Arbeiten in DMF) bzw. GC/B (beim Arbeiten in HMPT) aufgearbeitet (Tab. 11).

- <sup>1)</sup> Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 27; 26. Mitteil.: *E. Effenberger und A. Krebs, J. Org. Chem.* **49**, 4687 (1984).
- <sup>2)</sup> *W. Spiegler*, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- <sup>3) a)</sup> *C. Eaborn, J. Organomet. Chem.* **100**, 43 (1975), Zusammenfassung mit weiteren Literaturhinweisen. — <sup>3b)</sup> *I. Szele, Helv. Chim. Acta* **64**, 2733 (1981).
- <sup>4) a)</sup> *C. L. Perrin, J. Org. Chem.* **36**, 420 (1971). — <sup>4b)</sup> *S. R. Hartshorn, Chem. Soc. Rev.* **3**, 167 (1974).
- <sup>5) a)</sup> *G. Félix, J. Dunoguès und R. Calas, Angew. Chem.* **91**, 430 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 402 (1979). — <sup>5b)</sup> *J. P. Dunoguès, Chemtech* **1982**, 373, dort weitere Literaturhinweise. — <sup>5c)</sup> *R. L. Funk und K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5483 (1977). — <sup>5d)</sup> *R. L. Funk und K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc.* **101**, 215 (1979). — <sup>5e)</sup> *D. S. Wilbur, W. E. Stone und K. W. Anderson, J. Org. Chem.* **48**, 1542 (1983).
- <sup>6) a)</sup> *W. P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Reactive and Structure Concepts in Organic Chemistry, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983.* — <sup>6b)</sup> *E. W. Colbin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths Monographs in Chemistry and Chemical Engineering, Butterworth, London 1981.* — <sup>6c)</sup> *A. Ricci, A. Degl'Innocenti, M. Fiorenza, M. Taddei, M. A. Spartera und D. R. M. Walton, Tetrahedron Lett.* **23**, 577 (1982).
- <sup>7) a)</sup> *O. A. Reutov, I. P. Beletskaya und K. P. Butin, CH-Acids, S. 85ff, Pergamon Press, Oxford 1978.* — <sup>7b)</sup> *R. R. Fraser, M. Bresse und T. S. Mansour, J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7790 (1983).
- <sup>8) a)</sup> *C. Eaborn, Intra Sci. Chem. Rep.* **7**, 97 (1975). — <sup>8b)</sup> *C. Eaborn, J. G. Stampfer und G. Seconi, J. Organomet. Chem.* **204**, 27 (1981). — <sup>8c)</sup> *G. Seconi, M. Taddei, C. Eaborn und J. G. Stampfer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 643. — <sup>8d)</sup> *J. Cretney und G. J. Wright, J. Organomet. Chem.* **28**, 49 (1971).
- <sup>9)</sup> *F. Effenberger und W. Spiegler, Angew. Chem.* **93**, 287 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 265 (1981).
- <sup>10)</sup> *A. F. Webb, D. S. Sethi und H. Gilman, J. Organomet. Chem.* **21**, P 61 (1970).
- <sup>11) 11a)</sup> *N. Ishikawa und K. Isobe, Chem. Lett.* **1972**, 435. — <sup>11b)</sup> *B. A. Gostevskii, O. A. Kruglaya, A. I. Albanov und N. S. Vyazankin, J. Organomet. Chem.* **187**, 157 (1980).

- <sup>12)</sup> O. Ā. Řeutow, Tetrahedron **34**, 2827 (1978).
- <sup>13)</sup> E. A. V. Ebsworth in A. G. MacDiarmid, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1, S. 45, M. Dekker Inc., New York 1968.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> F. H. Pinkerton und S. F. Thamess, J. Heterocycl. Chem. **8**, 257 (1971). — <sup>14b)</sup> F. H. Pinkerton und S. F. Thamess, J. Heterocycl. Chem. **9**, 67 (1972).
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> A. Streitwieser jr. und P. J. Scannon, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6273 (1973). — <sup>15b)</sup> R. V. Kendall, Dissertation, Pennsylvania State Univ. 1970; Diss. Abstr. Int. B **1971**, 32 (1) 172 [Chem. Abstr. **76**, 3267x (1972)].
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> L. Birkofor, A. Ritter und H. Weiden, Chem. Ber. **95**, 971 (1962). — <sup>16b)</sup> A. Hosomi, A. Shirahata und H. Sakurai, Tetrahedron Lett. **1978**, 3043.
- <sup>17)</sup> M. Deneux, I. C. Akhrem, D. V. Avetissian, E. I. Myssoff und M. E. Vołpin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2638.
- <sup>18)</sup> R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 63. Ed., D-171/172, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1982—1983.
- <sup>19)</sup> W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1124 (1936).
- <sup>20)</sup> R. K. Sharma und J. L. Fry, J. Org. Chem. **48**, 2112 (1983).
- <sup>21)</sup> G. G. Jakobson und N. E. Akhmetova, Synthesis **1983**, 169.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963). — <sup>22b)</sup> R. G. Pearson und J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1827 (1967). — <sup>22c)</sup> Tse-Lok Ho, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, S. 167, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977.
- <sup>23)</sup> R. J. P. Corriu und C. Guérin, Tetrahedron **37**, 2467 (1981).
- <sup>24)</sup> R. J. P. Corriu und C. Guérin, Adv. Organomet. Chem. **20**, 265 (1982).
- <sup>25)</sup> R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau und J. M. Holmes, Organometallics **3**, 341 (1984).
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> P. Jutzi und O. Lorey, J. Organomet. Chem. **104**, 153 (1971). — <sup>26b)</sup> P. Jutzi und H.-J. Hoffmann, Chem. Ber. **106**, 594 (1973). — <sup>26c)</sup> J. A. Zoltewicz und L. W. Deady, Adv. Heterocycl. Chem. **22**, 71 (1978).
- <sup>27)</sup> M. M. A. Guyot und I. Catel, Bull. Soc. Chim. Fr. **35**, 1124 (1906) [Chem. Abstr. **1**, 853 (1907)].
- <sup>28)</sup> A. I. Shatenstein, A. G. Kamrad, I. O. Shapiro, Y. I. Ranneva und E. N. Zvyagintseva, Khim. Seraorg. Soedin **1972**, 121 [Chem. Abstr. **80**, 59256t (1974)].
- <sup>29)</sup> J. F. Bunnett in Techniques of Organic Chemistry, 3. Aufl., Bd. VI, S. 158, Wiley-Interscience Publication, New York 1974.
- <sup>30)</sup> G. B. Barlin und D. D. Perrin, Quart. Rev. (London) **20**, 75 (1966).
- <sup>31)</sup> <sup>31a)</sup> R. F. Cunico und E. M. Dexheimer, J. Organomet. Chem. **59**, 153 (1973). — <sup>31b)</sup> Y. Himeshima, T. Sonoda und H. Kobayashi, Chem. Lett. **1983**, 1211. — <sup>31c)</sup> J. R. Mills und V. Snieckus, Tetrahedron Lett. **25**, 483 (1984).
- <sup>32)</sup> Vorgesogene Dissertation W. Daub, Univ. Stuttgart.
- <sup>33)</sup> R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, S. 209, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
- <sup>34)</sup> R. Glatz, Dissertation, Univ. Stuttgart 1977.
- <sup>35)</sup> A. J. Spezzale, K. W. Ratts und D. E. Bissing, Org. Synth., Coll. Vol. V, 361 (1973).
- <sup>36)</sup> H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser und G. Simchen, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1937.
- <sup>37)</sup> I. N. Rozhkov und I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR **1971**, 199B, 614 [Chem. Abstr. **76**, 7291y (1972)].
- <sup>38)</sup> W. Lang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 1902 (1892).
- <sup>39)</sup> P. Jutzi, H.-J. Hoffmann, K. Beier und K. H. Wyss, J. Organomet. Chem. **82**, 209 (1974).
- <sup>40)</sup> I. Haiduc und H. Gilman, Rev. Roum. Chim. **1971**, 16, 305 [Chem. Abstr. **75**, 36230n (1971)].
- <sup>41)</sup> C. Eaborn, D. R. M. Walton und D. J. Young, J. Chem. Soc. B **1969**, 15.
- <sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> D. H. Hey und R. D. Mulley, J. Chem. Soc. **1952**, 2283. — <sup>42b)</sup> M. S. Newman und A. S. Smith, J. Org. Chem. **13**, 592 (1948).
- <sup>43)</sup> F. Effenberger und D. Häbich, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 842.
- <sup>44)</sup> C. Eaborn, K. L. Jaura und D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. **1964**, 1198.
- <sup>45)</sup> W. C. Bachmann, E. Carlson jr. und J. C. Moran, J. Org. Chem. **13**, 916 (1948).
- <sup>46)</sup> W. Fink, Helv. Chim. Acta **56**, 355 (1973).
- <sup>47)</sup> <sup>47a)</sup> U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. 13/1, S. 87, Thieme, Stuttgart 1970. — <sup>47b)</sup> G. Köbrich, Chem. Ber. **92**, 2981 (1959).
- <sup>48)</sup> M. S. A. Koopal, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **34**, 162 (1915).
- <sup>49)</sup> R. Stoermer und E. Frederici, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 332 (1908).

- <sup>50)</sup> R. A. Benkeser und H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. **76**, 599 (1954).  
<sup>51)</sup> D. Y. Curtin und H. J. Fletcher, J. Org. Chem. **19**, 352 (1954).  
<sup>52)</sup> C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2069 (1948).  
<sup>53)</sup> J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2930 (1953).  
<sup>54)</sup> H. Lund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1520 (1937).  
<sup>55)</sup> H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young und M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3798 (1951).  
<sup>56)</sup> L. C. Bateman, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1940**, 1011.  
<sup>57)</sup> C. A. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2103 (1946).  
<sup>58)</sup> K. Ziegler und F. Dithel, Liebigs Ann. Chem. **473**, 194 (1929).

[341/84]