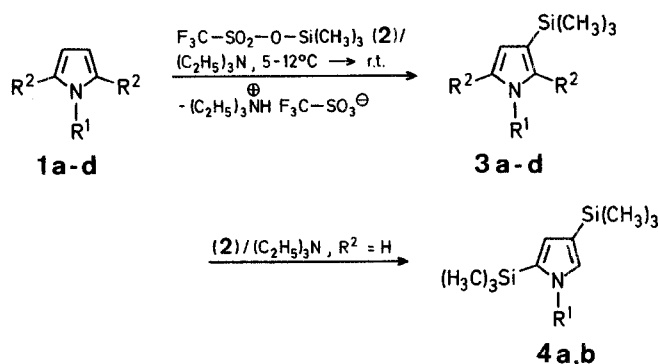


todesilylierung in hohem Maße verlangsamt oder blockiert, so daß es gelingt, *N*-Alkylpyrrole **1** und *N*-substituierte Indole **5** in die Heteroarylsilane **3**, **4** bzw. **6** umzuwandeln.



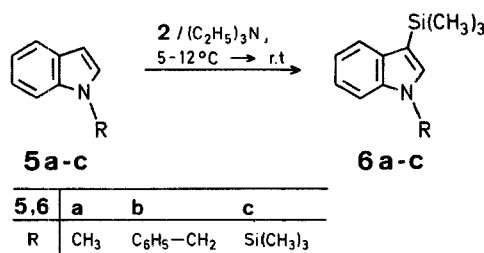
1,3,4	R ¹	R ²
a	CH ₃	H
b	C ₂ H ₅	H
c	C ₆ H ₅ -CH ₂	H
d	CH ₃	CH ₃

Elektrophile Silylierung elektronreicher Heteroaromaten

Ulrich FRICK, Gerhard SIMCHEN*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

Aryl- und Heteroarylsilane haben vor allem wegen ihrer Selektivität in *S_E*-Reaktionen Bedeutung erlangt. Bevorzugt werden sie durch Umsetzung metallierter Spezies mit Halo-trialkylsilanen hergestellt¹. Der elektrophile Ersatz von Wasserstoff durch Silylreste an Aromaten gelingt wegen der außerordentlich raschen Protodesilylierung nur, wenn die freigesetzten Protonen irreversibel entfernbare sind (z. B. als H₂)^{1,2}. Mit Trimethylsilyl triflat (**2**) können elektrophile Reaktionen auch in basischen Medien, wie Triethylamin vorgenommen werden³. Unter diesen Bedingungen ist die Pro-



5,6	a	b	c
R	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	Si(CH ₃) ₃

Vermutlich wegen der hohen Raumbeanspruchung des Trimethylsilyl triflat-Triethylamin-Komplexes, dem eigentlichen elektrophilen Agens⁴, führt die Substitution zunächst ausschließlich zu den 3-Trimethylsilylpyrrolen (**3**). In einem langsameren Folgeschritt werden diese durch noch vorhandenes **2** in geringerer Ausbeute zu den 3,5-Bis[trimethylsilyl]pyrrolen (**4**) umgesetzt.

Tabelle. 3-Trimethylsilylpyrrole (**3a-d**), 3,5-Bis[trimethylsilyl]pyrrole (**4a, b**) und 3-Trimethylsilylindole (**6a-c**) aus Pyrrolen (**1**) bzw. Indolen (**5**)

Edukt	Reaktionszeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]	K _p [°C]/torr	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
1a	14	3a	57 ^b	64-65°/15	C ₈ H ₁₅ NSi (153.3)	0.23 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 3.63 (s, 3H, CH ₃); 6.27 (dd, 1H, J _{2,4} = 1.5 Hz, J _{4,5} = 2.5 Hz, H-4); 6.67 (m, 2H, H-2, H-5)
		+ 4a	10	105°/15	C ₁₁ H ₂₃ NSi ₂ (225.5)	0.20 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 0.30 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 6.40 (d, 1H, J = 1.5 Hz, H-4); 6.77 (d, 1H, J = 1.5 Hz, H-2)
1b	18	3b	60	74°/10	C ₉ H ₁₇ NSi (167.3)	0.22 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 1.38 (t, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 3.90 (q, 2H, J = 7 Hz, CH ₂); 6.23 (dd, 1H, J _{2,4} = 1.5 Hz, J _{4,5} = 2.5 Hz, H-4); 6.72 (m, 2H, H-2, H-5)
1b	72°	3b	71	74°/10	wie oben	
		+ 4b	18	109°/10	C ₁₂ H ₂₅ NSi (239.5)	0.22 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 0.33 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 1.43 (t, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 4.03 (q, 2H, J = 7 Hz, CH ₂); 6.42 (d, 1H, J = 1.5 Hz, H-4); 6.93 (d, 1H, J = 1.5 Hz, H-2)

Table 3. (Fortsetzung)

Edukt	Reaktionszeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]	K _p [°C]/torr	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
1c	23	3c	55	76°/10	C ₁₄ H ₁₉ NSi (229.4)	0.23 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 5.00 (s, 2H, CH ₂); 6.20 (dd, 1H, J _{2,4} = 1.5 Hz, J _{4,5} = 2.0 Hz, H-4); 6.67 (m, 2H, H-2, H-5); 6.93–7.40 (m, 5H _{arom})
1d	16	3d	61	99°/15	C ₁₀ H ₁₉ NSi (181.3)	0.23 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 2.20 (s, 3H, CH ₃); 2.27 (s, 3H, CH ₃); 3.37 (s, 3H, N—CH ₃); 5.90 (s, 1H, H-4)
5a	17	6a	81	93°/0.04	C ₁₂ H ₁₇ NSi (203.4)	0.33 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 3.67 (s, 3H, CH ₃); 7.02 (s, 1H, H-2); 7.07–7.87 (m, 4H _{arom})
5b	22	6b	69	107°/0.05 F: 83°	C ₁₈ H ₂₁ NSi (279.5)	0.37 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 5.20 (s, 2H, CH ₂); 7.0–7.9 (m, 10H, H-2 + 9H _{arom})
5c	192	6c	54	85°/0.05 F: 49°	C ₁₄ H ₂₃ NSi ₂ (261.5)	0.42 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 0.56 [s, 9H, Si(CH ₃) ₃]; 7.0–7.93 (m, 5H, H-2 + 4H _{arom})

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C ± 0.27, H ± 0.19, N ± 0.26. Produkt **3a** konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

^b Enthält noch geringe Mengen **4a**.

^c Mit doppelten Mengen Trimethylsilyltriflat (**2**) und Triethylamin.

3-Trimethylsilylpyrrole (3a–d), 3,5-Bis[trimethylsilyl]pyrrole (4a, b) und 3-Trimethylsilylindole (6a–c); allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler, Kaliumhydroxid-Trockenrohr und Magnetrührer gibt man zur Lösung des Pyrrols **1a–d** oder Indols **5a–c** (27.5 mmol) in Triethylamin (25 ml) bei 5–12°C allmählich Trimethylsilyltriflat (**2**; 6.22 g, 27.5 mmol). Anschließend rührt man bei Raumtemperatur (Tabelle). Die obere, organische Phase wird von der flüssigen Salzphase abgetrennt, das Solvens im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert.

Eingang: 18. Mai 1984.

* Korrespondenz-Adresse.

¹ D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841.

² A. Wright, *J. Organomet. Chem.* **145**, 307 (1978).

³ D. Schulz, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 928.

⁴ H. Emde, G. Simchen et al., *Synthesis* **1982**, 1.