

- [7] a) Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1600–1602; b) A. Müller, I. Paulat-Bösch, B. Krebs, H. Dornfeld, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 691–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 643–644.
- [8] A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 941–944.
- [9] B. Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1600–1602.
- [10] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 687–692, zit. Lit.
- [11] G. D. Albertelli II, J. A. Cowen, C. N. Hoff, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 11056–11059.
- [12] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2604–2613, zit. Lit.
- [13] a) G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5434–5435; b) T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4385–4391.
- [14] a) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050–6057; b) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226–12227, zit. Lit.
- [15] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, F. Leis, D. Lucas, Y. Mugnier, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1342–1349.
- [16] a) R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073–3078; b) R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835–1840.
- [17] a) C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1963–1965; b) S. Dehnen, C. Zimmermann, C. E. Anson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 279–288.
- [18] a) S. Dehnen, C. Zimmermann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2256–2261; b) C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 847–850; c) S. Dehnen, C. Zimmermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1471–1473.
- [19] In **2** liegen zwei unabhängige $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ionen vor (C_2 -Symmetrie; annähernd D_{2h} -Symmetrie wie in solvensfreiem $\text{K}_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$);^[20] Sn–Se, 246.2(1)–248.3(1), Sn–(μ_2 -Se) 259.0(2)–259.9(1) pm. K^+ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert ($n\text{O-}$ und $6-n\text{Se-Atome}$, $n=1$ und 2 ; $\text{K}\cdots\text{O}$ 267.3(6)–291.7(6), $\text{K}\cdots\text{Se}$ 331.4(3)–365.8(3) pm). Terminale Selenidliganden haben die Koordinationszahl fünf (Sn-Atom, $n\text{K}^+$ -Ionen, $4-n\text{H-Brücken}$ zu den nächsten O-Atomen, $n=2-4$; $\text{Se}\cdots\text{O}$ 330.0(6)–342.2(6) pm); verbrückenden Selenatome haben die Koordinationszahl vier (SeSn_2K_2) oder fünf (SeSn_2K_3). Alle O-Atome sind durch Bindung/Koordination an C- und H-Atome sowie zwei K^+ -Ionen verzerrt pseudo-tetraedrisch umgeben.
- [20] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 299–300.
- [21] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 411–417.
- [22] Daten zu den Strukturuntersuchungen im Kristall: $T=203\text{ K}$, $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0.56087\text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Flächendetektor STOE-IPDS. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung gegen F^2 ; verwendete Rechenprogramme: Shelxs-96,^[37] Shelxl-97.^[38] **1**: kubisch, Raumgruppe $Ia\bar{3}$, $Z=16$, $a=3681.5(4)\text{ pm}$, $V=49897(10)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.619\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta=2-42^\circ$, 8962 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.1579$), 6146 mit $I>2\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=5.869\text{ mm}^{-1}$, 332 Parameter (Verfeinerung der Sn-, Se- und K-Atome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter; ein K-Atom dreifach fehlgeordnet, eine weitere K-Atomposition zu 1/3 besetzt; C- und O-Atome z.T. zwei- oder dreifach fehlgeordnet; Zuordnung entsprechender Splitlagen; Verfeinerung der O- und C-Atome unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter; H-Atome nicht berechnet), Restelektronendichte $1.541\text{ e}^- \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$, R -Werte für Reflexe mit $I>2\sigma(I)$: $R_1=0.0533$, $wR_2=0.1156$. **2**: triklin, Raumgruppe $P1$, $Z=2$, $a=1022.1(2)$, $b=1084.7(2)$, $c=1311.5(3)\text{ pm}$, $\alpha=104.01(3)$, $\beta=106.83(3)$, $\gamma=108.60(3)^\circ$, $V=1226.1(4)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.697\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta=3-42^\circ$, 5005 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.0486$), 4177 mit $I>2\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.137\text{ mm}^{-1}$, 209 Parameter (Verfeinerung der Sn-, Se-, K-, O- und C-Atome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter, H-Atome z.T. aus der Differenz-Fourieranalyse ermittelt), Restelektronendichte $1.645\text{ e}^- \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$, R -Werte für Reflexe mit $I>2\sigma(I)$: $R_1=0.0424$, $wR_2=0.1044$. CCDC-187775 (**1**) und 187776 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [23] Der pH-Wert der Reaktionslösungen beträgt ≈ 11 ; Standardredoxpotentiale in basischer Lösung: a) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{3+}$: -0.18 ;
- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 477; b) $\text{Se}^{2-} \rightarrow 1/n\text{Se}_n$: -0.92 V ; A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 543.
- [24] A. Eichhöfer, D. Fenske, H. Pfistner, M. Wunder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1909–1914.
- [25] a) I. G. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637–803; b) G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6435–6437.
- [26] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2360–2362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2215–2218.
- [27] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6265–6272.
- [28] a) D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 802–809; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993–995.
- [29] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651–667.
- [30] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–657; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [31] A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9312–9320.
- [32] I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6264–6273.
- [33] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119–124.
- [34] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8837.
- [35] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [36] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 173–194.
- [37] G. M. Sheldrick, Shelxs-96, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1996**.
- [38] G. M. Sheldrick, Shelxl-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**.

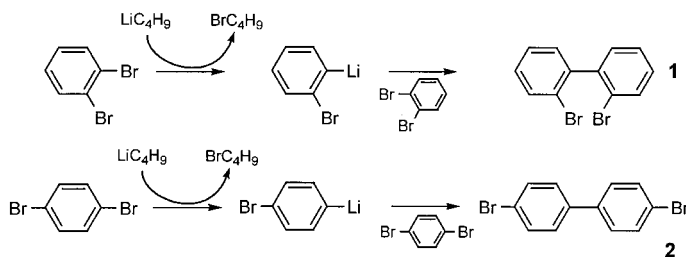
Der Arin-Zugang zu Biarylen mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern**

Frédéric Leroux und Manfred Schlosser*

Bereits 1957 berichteten Gilman und Gaj^[1] über die glatt verlaufende Synthese von 2,2'-Dibrombiphenyl **1** in 21 % Ausbeute durch Einwirkung eines halben Äquivalents Butyllithium auf 1,2-Dibrombenzol (Schema 1). Um den postulierten Kondensationsmechanismus durch C-C-Kupplung zwischen 1,2-Dibrombenzol und einer durch Halogen-Metall-Austausch gebildeten Phenyllithium-Zwischenstufe zu untermauern, wurde analog 1,4-Dibrombenzol in 4,4'-Dibrombiphenyl **2** überführt (Ausbeute 18 %).^[1] Bessere Ausbeuten

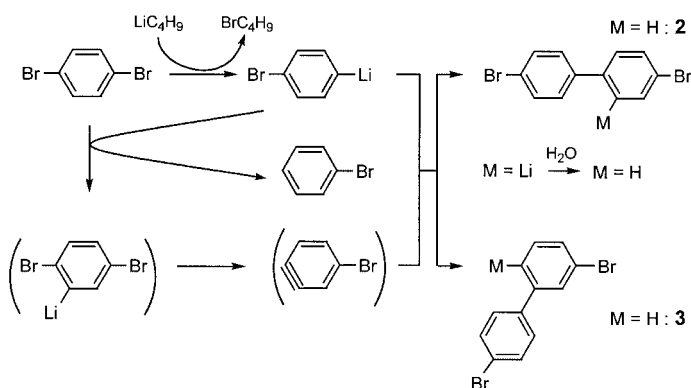
[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. F. Leroux
Institut de chimie moléculaire et biologique
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41)21-693-9365
E-mail: manfred.schlosser@epfl.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, unterstützt (Gesuch 20-63'584-00).



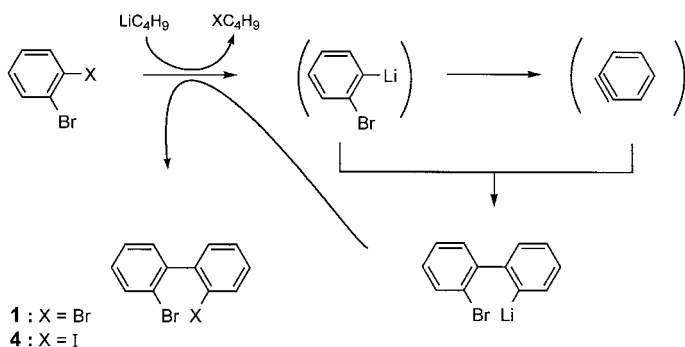
Schema 1. Umsetzung von 1,2- und 1,4-Dibrombenzol mit Butyllithium unter Bildung von **1** bzw. **2**.

erhält man bei Aryl-Aryl-Kupplungen im Allgemeinen in Gegenwart von Übergangsmetallen. Infolge der Untersuchungen von Lau et al.,^[2] denen es durch sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang, die Ausbeute an 2,2'-Dibrombiphenyl auf 81 % zu erhöhen, musste die Kondensationshypothese verworfen werden. Es lag nahe, an einen anderen Mechanismus zu denken, der die intermediäre Bildung von 1,2-Didehydrobenzol (1,3-Cyclohexadien-5-in, Benz-in) einschließt. Demzufolge müsste bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol neben dem beobachteten **2** auch das 3,4'-Dibrombiphenyl **3** entstehen. Wie eine erste gaschromatographische Analyse zweifelsfrei belegte, bilden sich tatsächlich die beiden Isomere **2** (M = H, 41 %) und **3**^[3] (M = H, 21 %) neben Brombenzol (14 %) (Schema 2). Dieser Befund ist im Einklang mit der Reaktionsfolge: Metallierung, Eliminierung, Addition. Als Zwischenstufen treten 4-Bromphenyllithium, 2,5-Dibromphenyllithium und 4-Brom-1,2-didehydrobenzol auf.



Schema 2. Postulierter Mechanismus der Kupplung von 1,4-Dibrombenzol mit Butyllithium zu einem Gemisch aus **2** und **3**.

Die nachfolgende Arbeit entwickelte sich in drei Stufen. Das erste Ziel war, Beweise für das Durchlaufen einer Arin-Zwischenstufe zu erbringen. Mit genauer Kenntnis des Reaktionsverlaufs sollte es möglich sein, einen allgemeinen Zugang zu symmetrischen und unsymmetrischen Biphenylen zu entwickeln. Im abschließenden Schritt der Bildung von **1** sollte nach unseren Überlegungen ein Bromatom vom 1,2-Dibrombenzol auf die aus 2-Bromphenyllithium und 1,2-Didehydrobenzol gebildete Zwischenstufe 2'-Brom-2-biphenyllithium übertragen werden (Schema 3, X = Br). Mit 1-Brom-2-iodbenzol als Ausgangsverbindung sollte ein Iod-Transfer stattfinden. Tatsächlich bildete sich bei Behandlung von 1-Brom-2-iodbenzol mit einem halben Äquivalent Bu-



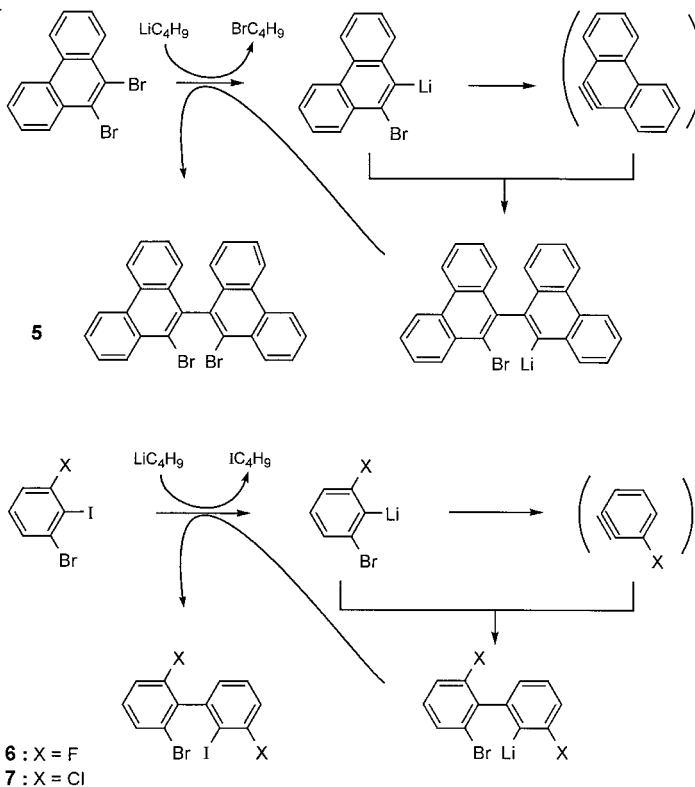
1 : X = Br
4 : X = I

Schema 3. Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol oder 1-Brom-2-iodbenzol mit Butyllithium zu **1** bzw. **4**.

tyllithium 2-Brom-2'-iodbiphenyl **4**^[4] in 81 % Ausbeute (Schema 3, X = I).

Um die breite Anwendbarkeit der Methode zur Aryl-Aryl-Verknüpfung abzusichern, wurde 9,10-Dibromphenanthren^[5] in 10,10'-Dibrom-9,9'-bisphenanthryl **5** (63 %) überführt^[6] sowie 1-Brom-3-fluor-2-iodbenzol^[7] in 2-Brom-3,6'-difluor-2'-iodbiphenyl **6** (64 %)^[8] und 1-Brom-3-chlor-2-iodbenzol^[9] in 2-Brom-3,6'-dichlor-2'-iodbiphenyl **7** (62 %) (Schema 4). Die entscheidenden Reaktionsschritte sind: 1) die nucleophile Addition der Organolithium-Vorstufe an das durch β -Eliminierung von Lithiumhalogenid entstandene kurzlebige Arin-Intermediat und 2) die Stabilisierung der so gebildeten 2-Biaryllithium-Zwischenstufe durch den In-situ-Transfer von Brom oder Iod aus der Ausgangsverbindung.

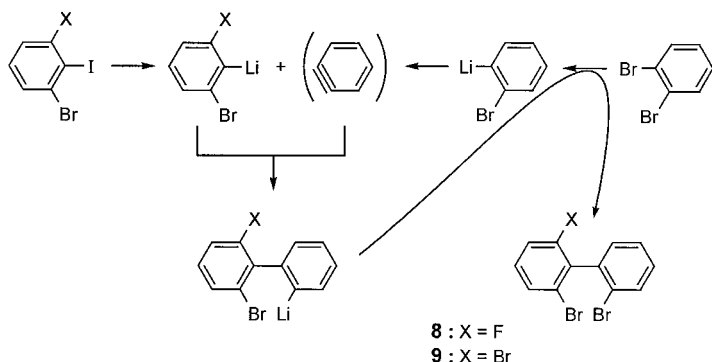
In einem erweiterten Ansatz wurden durch Zerfall von thermisch labilen 2-Halogenaryllithium-Intermediaten ge-



6 : X = F
7 : X = Cl

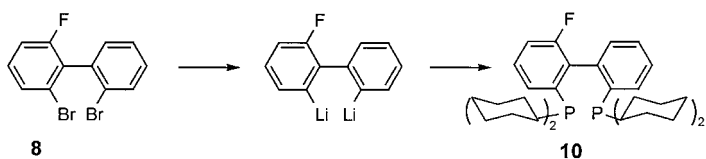
Schema 4. Bildung der Biaryle **5**, **6** und **7**.

bildete Arine mit stabileren Aryllithium-Verbindungen abgefangen. So erhält man durch Zugabe von 1,2-Dibrombenzol zu einer Lösung von 2-Brom-6-fluorphenyllithium bei -75°C 2,2'-Dibrom-6-fluorbiphenyl **8**^[10] in 79 % Ausbeute (Schema 5, $\text{X} = \text{F}$). Das durch Halogen-Metall-Permutation aus 1,2-Dibrombenzol gebildete 2-Bromphenyllithium ist bei über -125°C labil und zerfällt zu 1,2-Didehydrobenzol, das von der thermisch stabileren Aryllithium-Komponente abgefangen wird. Die Umsetzung des labilen 2,6-Dibromphenyllithium (erzeugt aus 1,3-Dibrom-2-iodbenzol)^[7] mit 1,2-Dibrombenzol führt analog zu 2,2',6-Tribrombiphenyl **9** (Ausbeute 43 %, Schema 5, $\text{X} = \text{Br}$).^[11]



Schema 5. Abfangen von labilen Halogenaryllithium-Zwischenstufen durch stabilere Aryllithium-Verbindungen.

Biaryle mit drei oder vier *ortho*-Substituenten lassen sich in atropisomere Antipoden spalten. Unsere Untersuchungen sollten daher nicht nur neue mechanistische Details aufdecken, sondern auch axial-dissymmetrische Bisphosphane und andere Liganden für die enantioselektive Katalyse zugänglich machen. 2,2'-Dibrom-6-fluorbiphenyl **8** wurde nacheinander mit jeweils zwei Äquivalenten Butyllithium und Chlordicyclohexylphosphan versetzt, wobei 6'-Fluor-1,1'-biphenylen-2,2'-bis(dicyclohexylphosphan) **10** in 66 % Ausbeute entstand (Schema 6).^[12] Das ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum von **10**



Schema 6. Bildung von atropisomerem **10**.

($[\text{D}_8]$ Toluol, 25°C) zeigt vier unterschiedliche Dublett-Signale der Cyclohexyl-Methin-C-Atome ($J_{\text{C,P}} \approx 17 \text{ Hz}$) und belegt damit zweifelsfrei das Auftreten von Diastereotopie. Da Erwärmen auf 125°C zu keiner wahrnehmbaren Veränderung des Signalmusters führte, muss die Energiebarriere der Torsionsisomerisierung höher als 22 kcal mol^{-1} liegen und könnte durchaus in den Bereich von $25\text{--}30 \text{ kcal mol}^{-1}$ fallen. Die Abschätzung stützt sich auf die Befunde von Jendralla et al.^[13] betreffend 6,6'-Difluor-2,2'-biphenylenbis(diphenylphosphan), dessen Einebnung durch zwei P,F-Wechselwir-

kungen gehindert wird. Mit anderen Worten sollte **10** bei Raumtemperatur nur langsam racemisieren oder gar nicht.

Einen ähnlichen Ansatz zur Herstellung von asymmetrischen Biarylen beschreiben Buchwald et al.,^[14–16] denen die Synthese von 2'-substituierten 2-Biphenylylphosphanen in 18–58 % Ausbeute gelang. Hierzu wurde eine Lösung von 1-Brom-2-chlorbenzol in THF in Gegenwart von Magnesiumspänen und einem *ortho*-substituierten Grignard-Reagens (z. B. 2-Tolylmagnesiumbromid, 2-Anisylmagnesiumbromid oder 2-(Dimethylamino)phenylmagnesiumchlorid) unter Rückfluss erhitzt und abschließend mit Chlordi-*tert*-butylphosphan oder Chlordicyclohexylphosphan umgesetzt.

Eingegangen am 24. Mai 2002 [Z19382]

- [1] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 447–449.
- [2] T. K. Dougherty, K. S. Y. Lau, F. L. Hedberg, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5273–5280.
- [3] F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 424–427.
- [4] **4**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol), Schmp. $88.5\text{--}89^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.94$ (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.66 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.39 (dt, $J = 12.8, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.2 (m, 3H), 7.08 ppm (dt, $J = 7.6, 1.4 \text{ Hz}$, 1H). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrI}$ (359.00): C 40.15, H 2.25; gef.: C 40.13, H 2.29.
- [5] J. Schmid, G. Ladner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 4402–4405.
- [6] **5**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol), Schmp. $344\text{--}348^{\circ}\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 400 MHz): $\delta = 9.10$ (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 9.05 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.46 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.91 (sym. m, 4H), 7.77 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.46 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.13 ppm (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (512.24): C 65.65, H 3.15; gef.: C 65.59, H 3.37.
- [7] a) 1-Brom-3-fluor-2-iodbenzol: Diisopropylamin (14 mL, 10 g, 0.10 mol) und 1-Brom-3-fluorbenzol (11 mL, 18 g, 0.10 mol) werden nacheinander zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung aus Butyllithium (0.10 mol) in THF (150 mL) und Hexan-Isomeren-gemisch (50 mL) gegeben. Nach 2 h bei -75°C wird eine Lösung von Iod (25 g, 0.10 mol) in THF (50 mL) zugegeben, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit einer 10-proz. wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat gewaschen ($2 \times 50 \text{ mL}$) und getrocknet. Nach Destillieren erhält man eine farblose Flüssigkeit. Sdp. $108\text{--}109^{\circ}\text{C}$ (10 Torr), $n_{\text{D}}^{20} = 1.6354$, Ausbeute: 24 g (78 %), C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFI}$ (300.89): C 23.95, H 1.00; gef.: C 24.07, H 1.08. b) 1-Brom-3-chlor-2-iodbenzol: Die Synthese wurde ausgehend von 1-Brom-3-chlorbenzol (12 mL, 19 g, 0.10 mol) analog zu [7a] ausgeführt. Farblose Nadelchen (aus Ethanol), Schmp. $75\text{--}76^{\circ}\text{C}$, Ausbeute: 27 g (86 %), C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClI}$ (317.35): C 22.71, H 0.95; gef.: C 22.82, H 0.93. c) 1,3-Dibrom-2-iodbenzol: Die Synthese wurde ausgehend von 1,3-Dibrombenzol (12 mL, 24 g, 0.10 mol) analog zu [7a] ausgeführt. Farblose Plättchen, Schmp. $99\text{--}100^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol), Ausbeute: 33 g (91 %), C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{I}$ (361.80): C 19.92, H 0.84; gef.: C 19.97, H 0.80.
- [8] **6**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol), Schmp. $100\text{--}101^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.50$ (td, $J = 8.1, 0.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.39 (dt, $J = 7.9, 5.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.28 (dt, $J = 8.2, 5.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.14 (dt, $J = 8.6, 1.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.10 (dt, $J = 8.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.02 ppm (dd, $J = 7.5, 1.1 \text{ Hz}$, 1H). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrF}_2\text{I}$ (394.98): C 36.49, H 1.53; gef.: C 36.50, H 1.29.
- [9] **7**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol); Schmp. $136\text{--}138^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.57$ (dd, $J = 8.0, 0.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.52 (dd, $J = 8.1, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.48 (dd, $J = 8.0, 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.41 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.25 (t, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.06 ppm (dd, $J = 7.5, 1.2 \text{ Hz}$, 1H). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrCl}_2\text{I}$ (427.89): C 33.68, H 1.41; gef.: C 33.80, H 1.27.
- [10] **8**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol); Schmp. $68\text{--}70^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.70$ (dd, $J = 8.0, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.48 (td, $J = 7.9, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.40 (dt, $J = 7.8, 1.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.3 (m, 3H), 7.13 ppm (dt, $J = 8.6, 1.1 \text{ Hz}$, 1H). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{F}$ (329.99): C 43.68, H 2.14; gef.: C 44.00, H 2.10.

- [11] **9**: Farblose Nadelchen (aus Ethanol); Schmp. 95–97 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.1, 0.7 Hz, 2H), 7.42 (tt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.29 (ddt, *J* = 7.8, 1.8, 0.7 Hz, 1H), 7.18 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.12 ppm (dd, *J* = 8.1, 0.7 Hz, 1H). C,H-Analyse (%) ber. für C₁₂H₇Br₃ (390.90): C 36.87, H 1.81; gef.: C 36.82, H 1.66.
- [12] **10**: Farblose Nadelchen (aus Acetessigester/Hexan-Isomerengemisch (1:5)); Schmp. 184–186 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.5 (m, 1H), 7.3 (m, 4H), 7.1 (m, 1H), 1.7 (m, 24H), 1.2 ppm (m, 20H). ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 101 MHz): δ = 162.7 (d, *J* = 10.6 Hz), 160.2 (d, *J* = 10.4 Hz), 143.8 (d, *J* = 5.2 Hz), 143.8 (d, *J* = 5.0 Hz), 139.6 (d, *J* = 22.4 Hz), 137.1 (d, *J* = 19.6 Hz), 133.6 (d, *J* = 5.2 Hz), 133.4 (s), 133.1 (s), 128.5 (d, *J* = 22.4 Hz), 128.2 (d, *J* = 12.2 Hz), 115.9 (d, *J* = 23.6 Hz), 37.8 (d, *J* = 18.4 Hz), 36.8 (d, *J* = 17.2 Hz), 34.6 (d, *J* = 16.6 Hz), 34.4 (d, *J* = 16.8 Hz), 31 (m), 30.9 (d, *J* = 14.2 Hz), 30.5 (d, *J* = 9.3 Hz), 30.4 (d, *J* = 8.4 Hz), 28 (m), 27.4 ppm (s). C,H-Analyse (%) ber. für C₃₆H₅₁FP₂ (564.75): C 76.56, H 9.10; gef.: C 76.43, H 9.04.
- [13] H. Jendralla, C.-h. Li, E. Paulus, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 1297–1320.
- [14] H. Tomori, J. M. Fox, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5334–5341.
- [15] C. Parrish, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3820–3827.
- [16] S. Kaye, J. M. Fox, F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 789–794.