

# Ein katalytischer $S_EAr$ -Zugang zu Dibenzosilolen mit Funktionalisierung an beiden Benzolkernen\*\*

Lukas Omann und Martin Oestreich\*

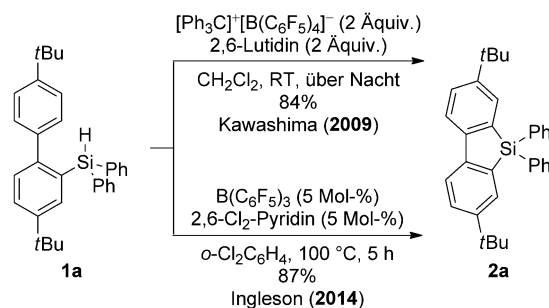
Professor Paul Knochel zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Es wird über eine allgemeine Reaktionsvorschrift zur katalytischen Synthese von an einem oder beiden Benzolringen funktionalisierten Dibenzosilolen berichtet, die von leicht verfügbaren *ortho*-silylierten Biphenylen ausgeht. Diese Methode ermöglicht einen schnellen Zugang zu Silolbausteinen mit Chloratomen an beiden Phenylengruppen und beschreibt somit einen katalytischen Weg zu direkt polymerisierbaren Dibenzosilolen. Es wird außerdem gezeigt, dass trotz hochgradig elektrophiler Zwischenstufen eine beachtliche Breite an Lewis-basischen, beispielsweise sauerstoff- und stickstoffhaltigen, funktionellen Gruppen toleriert wird. Der Mechanismus dieser intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution ( $S_EAr$ ) durchläuft ein schwefelstabilisiertes Siliciumkation, das katalytisch aus der Hydrosilanvorstufe generiert wird.

Silole und ihre benzanellierte Verwandten ziehen weiterhin beachtliche Aufmerksamkeit auf sich.<sup>[1–3]</sup> Diese Mitglieder der Metallolfamilie unterscheiden sich von ihren Kohlenstoffanaloga durch ihre einzigartige elektronische Struktur und stellen daher wertvolle Bausteine für  $\pi$ -konjugierte leitende Polymere dar. Es wurden elegante Vorschriften zur katalytischen Synthese von Dibenzosilolen entwickelt, darunter palladiumkatalysierte C-H/C-OTf-,<sup>[4]</sup> C-I/Si-H,<sup>[5]</sup> und Si-Me/C-Br-Kupplungen<sup>[6]</sup> sowie iridium- und rhodiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen von siliciumverbrückten Diinen mit Alkinen.<sup>[7,8]</sup> Jüngst etablierten sich zudem Ringschlüsse von *ortho*-silylierten Biphenylen **1** zu Dibenzosilolen **2**. Diese Methoden sind besonders vielversprechend wegen gut verfügbarer Startmaterialien, wodurch funktionalisierte Silolmotive rasch zugänglich gemacht werden können. Für diese C-Si-Bindungsknüpfung wurden drei konzeptionell unterschiedliche Methoden entwickelt:<sup>[9]</sup> übergangsmetallkatalysierte C-H/Si-H-Kupplung,<sup>[10]</sup> homolytische aromatische Substitution mit siliciumzentrierten Radikalen<sup>[11,12]</sup> und

elektrophile aromatische Substitution ( $S_EAr$ ) mit stabilisierten Siliciumkationen.<sup>[13,14]</sup>

Die letztgenannte Methode beruht auf der Generierung eines Siliciumelektrophils, das anschließend vom proximalen Phenylring angegriffen wird. Diese Vorgehensweise geht auf eine Arbeit von Kawashima und Mitarbeitern zurück (**1a** → **2a**; Schema 1), bei der die Si-H-Bindung durch Hydridab-



**Schema 1.** Synthese von Dibenzosilolen durch Friedel-Crafts-artige Reaktionen.

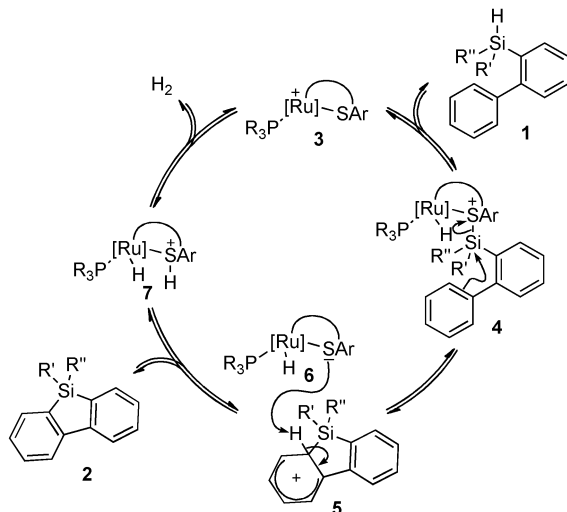
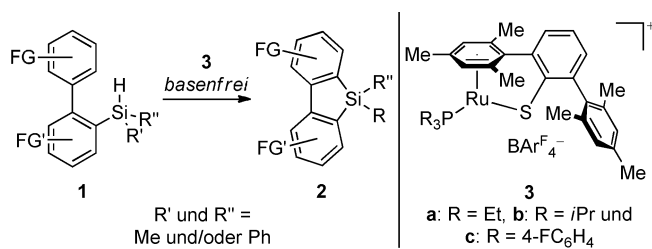
straktion mit einem Überschuss an  $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  heterolytisch gespalten und in ein Silyliumion überführt wird.<sup>[13]</sup> Stöchiometrische Mengen einer Base werden benötigt, um die starke, bei der Deprotonierung des Wheland-Intermediats frei werdende Säure abzufangen. Die gleiche Transformation wurde von Curless und Ingleson durch Si-H-Bindungsaktivierung mit der starken Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  in Gegenwart katalytischer Mengen Base erzielt.<sup>[14]</sup>

Die Vielzahl an katalytischen Umwandlungen zum Aufbau von Dibenzosilolen ist beeindruckend, allerdings wurden diese Methoden nur selten zur Synthese polymerisierbarer Systeme verwendet, die an beiden Benzolkernen funktionalisiert sind.<sup>[15,16]</sup> Derartige Motive sind jedoch von großer Bedeutung, da aus ihnen polymere Materialien durch Kreuzkupplungen aufgebaut werden können.<sup>[17,18]</sup> Wir entschlossen uns daher, eine  $S_EAr$  auszuarbeiten, die einen schnellen Zugang zu benzanellierten Silolbausteinen mit funktionellen Gruppen an beiden Phenylengruppen ermöglicht (**1** → **2**; Schema 2, oben links). Wir hatten bereits gezeigt, dass kationische Ru-S-Komplexe **3**<sup>[19]</sup> (Schema 2, oben rechts) die Si-H-Bindung von Hydrosilanen  $R_3SiH$  (mit  $R$  = Alkyl und Aryl) unter Bildung eines schwefelstabilisierten Siliciumkations und eines Rutheniumhydrids spalten.<sup>[20,21]</sup> Diese katalytische Generierung von Siliciumelektrophilen wurde anschließend auf die intermolekulare  $S_EAr$  von Indolen an-

[\*] L. Omann, Prof. Dr. M. Oestreich  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de  
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

[\*\*] L.O. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium (2015–2017) und M.O. der Einstein Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur. Wir bedanken uns bei Dr. C. David F. Königs und Caroline Apel für Vorversuche sowie bei Dr. Elisabeth Irran für die Röntgenkristallstrukturanalysen (alle TU Berlin).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504066> zu finden.

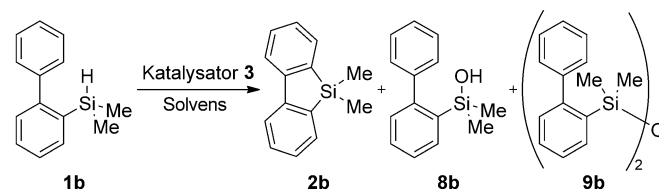


**Schema 2.** S<sub>E</sub>Ar-basierte C-H-Silylierung (oben links; FG = funktionelle Gruppe), Katalysator **3** mit Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>−</sup>; oben rechts) und vorgeschlagener Katalysezyklus mit vereinfachter Katalysatorstruktur (unten; BAr<sup>F</sup><sub>4</sub><sup>−</sup>-Gegenanion nicht dargestellt).

gewendet.<sup>[20]</sup> Demgegenüber zeigten sich Benzolderivate unreaktiv, selbst wenn sie mit elektronschiebenden Gruppen versehen waren. Dennoch nahmen wir an, dass dieser Aktivierungsmodus auf die intramolekulare S<sub>E</sub>Ar von Benzolen übertragbar sein müsste, d. h. auf den durch **3** katalysierten Ringschluss von **1** zu **2**. Der Katalysezyklus (Schema 2, unten) begänne mit einer Si-H-Bindungsaktivierung<sup>[21]</sup> durch **3** unter Bildung des schwefelstabilisierten Siliciumkations (**1**→**4**). Dem schlosse sich die geplante S<sub>E</sub>Ar an, um das Wheland-Intermediat (**4**→**5**) und das Rutheniumhydrid **6** zu generieren. Letzteres abstrahiert ein Proton von **5**,<sup>[22]</sup> wodurch das gewünschte Dibenzosilol freigesetzt wird (**5**→**2**). Das Diwasserstoffaddukt **7** schließt unter Diwasserstoffbildung den Katalysezyklus und verschiebt dadurch das Gleichgewicht auf die Seite von **3**.

Wir starteten mit der Suche nach den optimalen Reaktionsbedingungen, indem wir **1b** als Modellverbindung und Komplex **3a** mit einem elektronschiebenden Triethylphosphinliganden als Katalysator wählten (Tabelle 1). In Chlorbenzol als Lösungsmittel<sup>[23]</sup> wurde nach 19 h Rühren bei 90 °C nahezu vollständiger Umsatz von **1b** mittels GLC-Analyse detektiert. Das Hauptprodukt war jedoch nicht das gewünschte Dibenzosilol **2b**, sondern Disiloxan **9b** zusammen mit Spuren von Silanol **8b** (Tabelle 1, Nr. 1). Diese unerwünschten (Neben-)produkte bildeten sich trotz verwendeter Schlenktechnik aufgrund von Feuchtigkeitsspuren. Um Wasser noch effizienter auszuschließen, wurden diese und

**Tabelle 1:** Optimierung der Friedel-Crafts-artigen C-H-Silylierung.

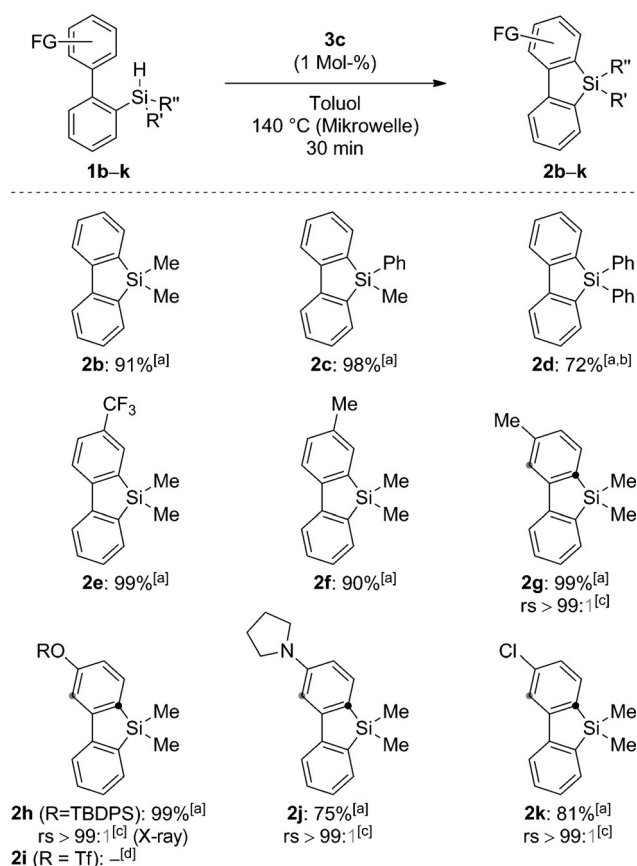


Nr.	Katalysator	Solvens	T [°C]	t [h]	Verhältnis <sup>[a]</sup>			Umsatz [%] <sup>[b]</sup>
					2b	8b	9b	
1 <sup>[c]</sup>	<b>3a</b> (2 Mol-%)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	90	19	41	2	54	97
2 <sup>[d]</sup>	<b>3a</b> (2 Mol-%)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	120	22	12	8	1	21
3 <sup>[e]</sup>	<b>3a</b> (1 Mol-%)	Toluol	140	0.25	20	3	2	25
4 <sup>[e]</sup>	<b>3b</b> (1 Mol-%)	Toluol	140	0.25	8	1	2	11
5 <sup>[e]</sup>	<b>3c</b> (1 Mol-%)	<b>Toluol</b>	<b>140</b>	<b>0.25</b>	<b>92</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>&gt; 99</b>
6 <sup>[e]</sup>	<b>3c</b> (1 Mol-%)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	140	0.25	90	2	4	96
7 <sup>[e]</sup>	<b>3c</b> (1 Mol-%)	Toluol	120	0.25	87	6	3	96

[a] Bestimmt durch GLC-Analyse; Verhältnis basiert auf Integration von basisliniengetretenen Signalen. [b] Bestimmt durch GLC-Analyse bezogen auf das Ausgangsmaterial. [c] Reaktionen wurden im 0.1-mmol-Maßstab in Schlenkrohren (15 mL) durchgeführt. [d] Reaktionen wurden im 0.05-mmol-Maßstab in Druckgefäßen (2 mL) durchgeführt. [e] Reaktionen wurden im 0.2-mmol-Maßstab in 35-mL-Gefäßen und mit Mikrowellenheizung durchgeführt.

weitere Reaktionen in verschlossenen Druckgefäßen wiederholt, wodurch **8b** und **9b** tatsächlich nur in geringen Mengen entstanden. Der Umsatz von **1b** zu **2b** verlangsamte sich jedoch drastisch, und das sogar bei einer Temperatur von 120 °C (Tabelle 1, Nr. 2). Wir führen diese Beobachtung darauf zurück, dass das Addukt **7** nicht in der Lage ist, Diwasserstoff unter Rückbildung von Katalysator **3** freizusetzen, was gleichbedeutend mit einer Inhibierung der Katalyse durch Diwasserstoff ist (Schema 2, unten). Wir folgerten, dass offene Gefäße unverzichtbar für angemessene Reaktionsgeschwindigkeiten sein werden, was aber nicht mit der Anforderung des strikten Feuchtigkeitsausschlusses vereinbar ist. Nach langem Experimentieren wurde dieses Problem durch Mikrowellenheizung überwunden.<sup>[24]</sup> Eine beeindruckende Reaktionsbeschleunigung ermöglichte uns nun, ein offenes Gefäß zu verwenden (eine detaillierte Versuchsvorschrift findet sich in den Hintergrundinformationen), wodurch die selektive Überführung von **1b** in **2b** innerhalb von Minuten statt Stunden erreicht wurde. Die katalytischen Aktivitäten von **3a** und gleichermaßen von **3b** mit einem sterisch anspruchsvollen Triisopropylphosphinliganden waren passabel (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Eine weitere signifikante Verbesserung wurde mit dem Wechsel von einem elektronenreichen zu einem elektronenarmen Phosphinliganden beobachtet. Mit **3c** als Katalysator wurde bei 140 °C entweder in Toluol oder in Chlorbenzol nach 15 min vollständiger Umsatz erzielt (Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Eine etwas niedrigere Temperatur führte zu einer etwas geringeren Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 7). Es ist erwähnenswert, dass Katalysator **3c** im geschlossenen Druckgefäß vergleichbar schlechte Ergebnisse liefert wie **3a** (nicht gezeigt).

Mit der brauchbaren Reaktionsvorschrift untersuchten wir das Substratspektrum der Friedel-Crafts-artigen C-H-

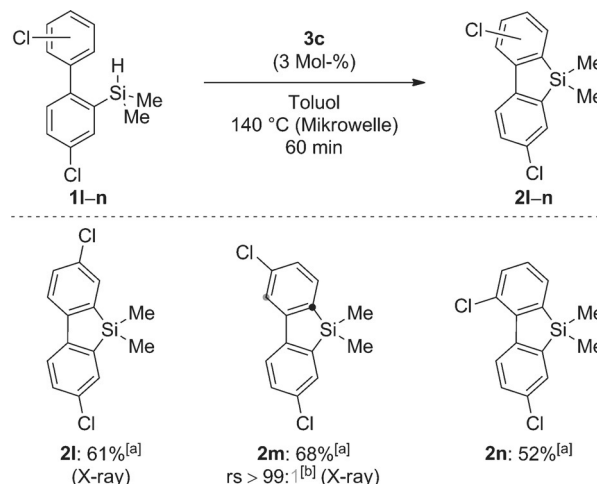


**Scheme 3.** Substratspektrum der Friedel-Crafts-artigen C-H-Silylierung zur Synthese monofunktionalisierter Dibenzosilole mit unterschiedlichen Substituenten am Siliciumatom. rs = Regioselektivität; TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl; Tf = Trifluormethansulfonyl. [a] Reaktionen wurden im 0,2-mmol-Maßstab durchgeführt. Ausbeute an isoliertem Produkt nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [b] Mit **3a** (5 Mol-%) und 60 min Reaktionszeit. [c] Das andere Regioisomer wurde in der GLC- oder NMR-Analyse nicht detektiert. [d] Geringer Umsatz. Mit **3c** (5 Mol-%) und 60 min Reaktionszeit wurde eine komplexe Mischung erhalten.

Silylierung (Schema 3). Ausgehend von Modellsubstrat **1b** wurde **2b** in 91 % Ausbeute an isoliertem Produkt erhalten. Der Austausch einer Methylgruppe am Siliciumatom gegen eine Phenylgruppe (**1c**) führte sogar zu einer höheren Ausbeute an **2c**. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Substrat **1d** wurde hingegen kein Umsatz unter den optimierten Reaktionsbedingungen festgestellt. Durch Einsatz des weniger reaktiven, aber sterisch leichter zugänglichen Katalysators **3a** wurde **2d** in 72 % Ausbeute isoliert. Als Nächstes untersuchten wir die Vereinbarkeit dieser Reaktion mit funktionellen Gruppen. Substrate mit einer Trifluormethylgruppe (**1e**) oder einer Methylgruppe (**1f**) in der 4'-Position cyclisierten glatt und lieferten **2e** bzw. **2f** in 99 bzw. 90 % Ausbeute. Das Substrat **1g** mit einer Methylgruppe in der 3'-Position könnte zwei regioisomere Silole bilden, es wurde aber ausschließlich **2g** in quantitativer Ausbeute erhalten.<sup>[25]</sup> Ein häufiger Nachteil von Reaktionen mit Siliciumelektrophilen ist deren Unvereinbarkeit mit Sauerstoffdonoren. Es ist daher bemerkenswert, dass Substrat **1h** mit einer silylgeschützten Hydroxygruppe glatt cyclisierte und gewünschtes **2h** in 99 %

Ausbeute an isoliertem Produkt unter vollständiger Regio-kontrolle erhalten wurde. Demgegenüber zeigte die Vorstufe **1i** mit einer Triflatgruppe für nachgeschaltete Kreuzkuppelungen nur geringen Umsatz. Außer Sauerstoff-Lewis-Basen wurden auch stickstoffhaltige funktionelle Gruppen toleriert, und **2j** wurde aus **1j** in 75 % Ausbeute als einziges Regioisomer erhalten. Darüber hinaus wurde das chlosubstituierte Dibenzosilol **2k** aus **1k** hergestellt.

Dichlosubstituierte Dibenzosilole sind wichtige Bausteine für den Aufbau von Strukturen mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen,<sup>[18]</sup> ihre katalytische Synthese wurde aber noch nicht beschrieben. Repräsentative dichlosubstituierte Cyclisierungsvorstufen (**1l–n**; Schema 4) wurden nach der optimier-

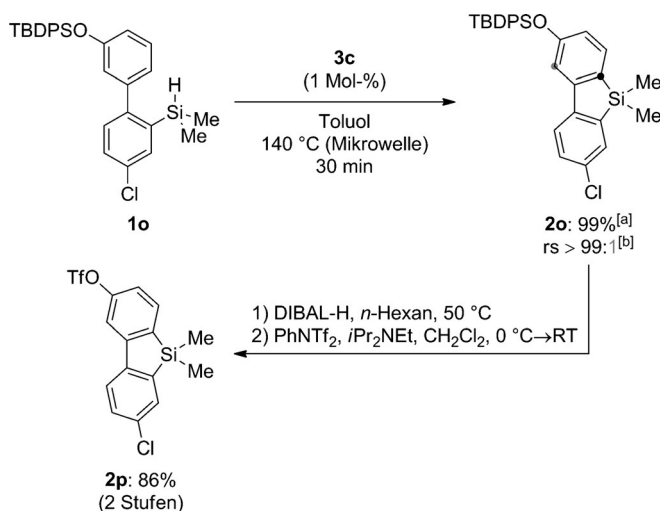


**Scheme 4.** Substratspektrum der Friedel-Crafts-artigen C-H-Silylierung zur Synthese von difunktionalisierten Silolmonomeren. [a] Reaktionen wurden im 0,2-mmol-Maßstab durchgeführt. Ausbeute an isoliertem Produkt nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [b] Das andere Regioisomer wurde in der GLC- oder NMR-Analyse nicht detektiert.

ten Reaktionsvorschrift umgesetzt. Ihre geringere Reaktivität wurde mit einer höheren Katalysatorbeladung (3 anstatt 1 Mol-%) und einer längeren Reaktionszeit (60 anstatt 30 min) ausgeglichen. So wurden vollständige Umsätze erreicht. Das  $C_{2h}$ -symmetrische Silol **2l** wurde aus **1l** in guter Ausbeute isoliert, und das unsymmetrisch substituierte Substrat **1m** ließ sich ebenfalls regioselektiv zu **2m** umsetzen. Die sterisch gehinderte Vorstufe **1n** mit einem Chlosubstituenten in der 2'-Position cyclisierte ebenfalls zu **2n**. Die Ausbeuten dieser anspruchsvollen Umsetzungen waren durchweg zufriedenstellend.

Abschließend entwickelten wir eine Syntheseroute zu einem orthogonal difunktionalisierten Silolmonomer, dessen chemoselektive Kreuzkupplung einen Zugang zu aufwändigeren polymeren Strukturen bietet. Vorstufe **1o** wurde gemäß der Standardvorschrift zur Reaktion gebracht und cyclisierte regioselektiv zu **2o** in quantitativer Ausbeute (Schema 5). Das Dibenzosilol **2o** wurde nachfolgend in zwei Routinestufen zum neuen Silolmotiv **2p** umgesetzt.

Wir haben hier eine leistungsstarke Methode zur raschen Herstellung von mono- und difunktionalisierten Dibenzosilolen vorgestellt. Der Schlüsselschritt ist eine intramolekulare



**Scheme 5.** Synthese eines orthogonal difunktionalisierten Silolmonomers. DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid. [a] Reaktionen wurden im 0.2-mmol-Maßstab durchgeführt. Ausbeute an isoliertem Produkt nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [b] Das andere Regioisomer wurde in der GLC- oder NMR-Analyse nicht detektiert.

elektrophile aromatische Substitution ( $S_EAr$ ) mit einem katalytisch generierten Siliciumelektrophil. Wir haben gezeigt, dass die Reaktion durch Mikrowellenheizung erheblich beschleunigt wird und es dadurch möglich ist, diese luft- und feuchtigkeitsempfindliche Umsetzung im offenen Reaktionsgefäß durchzuführen. Mit diesem System werden die gewünschten Produkte innerhalb von Minuten in Ausbeuten von bis zu 99% an isoliertem Produkt erhalten. Darüber hinaus ist diese Reaktionsvorschrift die erste katalytische Synthese von Dibenzosilolen mit Halogenierung an beiden Benzolkernen und wird sich daher für die Entwicklung neuartiger  $\pi$ -konjugierter Polymere als nützlich erweisen.

**Stichwörter:** Elektrophile Substitutionen · Homogene Katalyse · Mikrowellenchemie · Regioselektivität · Si-H-Bindungsaktivierung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10414–10418

- [1] Aufsätze zur Chemie und zu optoelektronischen Eigenschaften von Silolpolymeren: a) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709–1718; b) J. Chen, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1714–1742.
- [2] Aufsätze zu elektronischen Eigenschaften von Silolen: a) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 2–7; b) S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3693–3702.
- [3] Aktuelle Zusammenfassung von Methoden zur Synthese von Silolen: J. Kobayashi, T. Kawashima in *Science of Synthesis Knowledge Updates*, Vol. 2014/1 (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 351–369, zit. Lit.
- [4] M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9760–9764; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9906–9910.
- [5] Y. Yabusaki, N. Ohshima, H. Kondo, T. Kusamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5581–5585.
- [6] Y. Liang, S. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9204–9207.
- [7] Iridiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition: T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 133–136.
- [8] Rhodiumkatalysierte enantioselektive [2+2+2]-Cycloaddition: R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, M. Naito, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1616–1620; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1636–1640.
- [9] Aktuelle Zusammenfassung katalytischer Silylierungen unaktivierter C-H-Bindungen: C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, DOI: 10.1021/cr5006414, zit. Lit.
- [10] a) T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326; b) Y. Kuninobu, K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1520–1522; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1560–1562; c) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Y. Yue, W. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6918–6921; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7022–7025.
- [11] D. Leifert, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 386–389.
- [12] L. Xu, S. Zhang, P. Li, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 459–463.
- [13] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193; b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.
- [14] L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, *33*, 7241–7246.
- [15] Shimizu und Mitarbeiter berichteten über die katalytische Synthese eines 2,8-Dimethoxydibenzosilols mit anschließender nickelkatalysierter  $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -Kreuzkupplung (siehe Lit. [4]). Für eine verwandte  $C(sp^2)$ - $C(sp)$ -Kupplung desselben Kupplungspartners: M. Tobisu, T. Takahira, A. Ohtsuki, N. Chatani, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 680–683.
- [16] Nishihara und Mitarbeiter berichteten von symmetrisch substituierten Di(methoxycarbonyl)dibenzosilolen, Tetramethyldibenzosilolen und Tetramethoxydibenzosilolen, die aus den jeweiligen 2,2'-Diiodbiphenylen zugänglich waren (siehe Lit. [5]). Diese methoxycarbonyl- und methoxysubstituierten Derivate könnten auch als Bausteine für Polymere fungieren.
- [17] Bericht über Kreuzkupplungen von difunktionalisierten Silolen: S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 223–228.
- [18] Nickelkatalysierte Kreuzkupplungen mit Dibenzosilolen, die an beiden Benzolringen mit Chlorsubstituenten funktionalisiert sind: a) M. Shimizu, H. Tatsumi, K. Mochida, K. Oda, T. Hiyama, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1238–1247; b) Y.-Q. Mo, X.-Y. Deng, X. Jiang, Q.-H. Cui, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 3286–3295.
- [19] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.
- [20] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315; B-H-Bindungsaktivierung und ihre Anwendung in einer  $S_EAr$ : b) T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.
- [21] Detaillierte experimentelle, NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchung der kooperativen Si-H-Bindungsaktivierung an Ru-S-Bindungen: a) T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334; verwandte Si-H-Bindungsaktivierung an Ir-S- und Rh-S-Bindungen: b) K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.
- [22] Verwandte dehydrierende Kupplungen, bei denen das Rutheniumhydrid als Base wirkt: a) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845; b) J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9250–9254.
- [23] Ein Lösungsmittelscreening mit  $CH_2Cl_2$  (RT), Benzol (75 °C), Chlorbenzol (90 °C), *o*-Dichlorbenzol (90 °C) und Toluol (90 °C) wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die



besten Ergebnisse wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionsbedingungen erzielt.

- [24] Bericht über Mikrowellenheizung in der organischen Synthese: C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408–6443.

- [25] Diese Regioselektivität wurde bereits für eine rhodiumkatalysierte Reaktion berichtet (siehe Lit. [10a]) und ist derjenigen bei

Cyclisierungen über siliciumzentrierte Radikale entgegengesetzt (vgl. Lit. [12]).

Eingegangen am 4. Mai 2015

Online veröffentlicht am 14. Juli 2015

---