

Borylierung von Arylsilanen, II¹⁾Synthese und Reaktionen silylierter Dihalogenphenylborane²⁾

Dieter Kaufmann

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 15. Dezember 1986

Die zweifach silylierten Benzole **1**, **2** und **3** reagieren mit **4a**, **b** unter Ersatz einer Silylgruppe zu den silylierten Dihalogenphenylboranen **5a–7b**. Die entsprechenden Difluorborane **5c–7c** sind mit einer neuen Fluorierungsmethode leicht zugänglich durch Umsetzung der Dichlorborane mit Lithiumfluorid in Ether. Durch Erhitzen mit überschüssigem **4** gelingt der Austausch der zweiten Silylgruppe unter Bildung der stellungsisomeren Diborylbenzole **9**, **10** und **11**. Die silylierten Dichlorphenylborane **5a–7a** werden regioselektiv unter Desilylierung zu **12**, **13** und **14** bromiert. Die durch Methanolyse der Dichlorborane erhaltenen Dimethoxyborane **15–17** lassen sich Palladium(0)-katalysiert mit Brombenzol zu den drei stellungsisomeren silylierten Biphenylen **18–20** kuppeln.

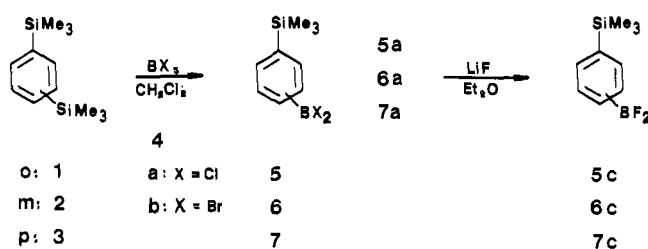
Silylierte Benzolderivate haben sich als wertvolle Edukte zur Darstellung der entsprechenden Dihalogenphenylborane erwiesen^{1,2,3)}. Zweifach silylierte Aromaten könnten bei stufenweiser *ipso*-Borylierung einen Zugang zu der bisher unbekannten Verbindungsklasse borylierter Arylsilane erschließen, die von synthetischem Interesse ist. Denn neben ihren dirigierenden Wirkungen bei Substitutionsreaktionen – wobei die Borylgruppe je nach Lösungsmittel und Reagenz den Zweitsubstituenten in die *o*- oder *m*-Position dirigieren kann⁴⁾ – können sowohl die Silyl- als auch die Borylgruppe in eine Reihe unterschiedlicher Funktionen übergeführt werden, ohne daß die zweite Gruppierung angegriffen wird^{5,6)}. Aliphatische silylierte Borane sind bereits synthetisch verwendet worden⁷⁾.

Synthese silylierter Dihalogenphenylborane

Als einfachste Vertreter aus der Reihe der zweifach silylierten Benzole wurden *o*-, *m*- und *p*-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1**, **2** und **3**), leicht zugänglich durch reduktive Silylierung der entsprechenden Dichlorbenzole⁸⁾, mit einem Äquivalent Trichlorboran (**4a**) bei -78°C in Dichlormethan umgesetzt. In allen drei Fällen erfolgte selektiv Austausch einer Trimethylsilylgruppe unter Bildung der monosilylierten Dichlorphenylborane **5a**, **6a** und **7a**. Von allen drei Isomeren verlief die Reaktion des sterisch gehinderten *o*-Isomeren **1** dabei mit der geringsten Selektivität (¹H-NMR-Reaktionskontrolle). Die entsprechenden Dibromborane **5b**, **6b** und **7b** konnten analog durch Umsetzung mit einem Äquivalent **4b** in guten Ausbeuten erhalten werden.

Borylation of Arylsilanes, II¹⁾. — Synthesis and Reactions of Silylated Dihalogenphenylboranes²⁾

Upon treatment with trihaloboranes **4a** and **4b** the bisilylated benzenes **1**, **2**, and **3** yield the silylated dihalogenphenylboranes **5a–7b** under substitution of one silyl group only. The corresponding difluorboranes **5c–7c** are easily accessible by a new fluorination method under mild reaction conditions by treating the dichloroboranes with lithium fluoride in ether. Upon heating with excess **4** the exchange of the second silyl group occurs, too, yielding the position-isomeric diborylbenzenes **9**, **10**, and **11**. The bromination of the silylated dichlorophenylboranes **5a–7a** proceeds with high regioselectivity under desilylation yielding **12**, **13**, and **14**. The dimethoxyboranes **15**, **16**, and **17**, synthesized by methanolysis of the corresponding dichloroboranes, can be coupled with bromobenzene under palladium(0) catalysis to yield the position-isomeric silylated biphenyls **18**, **19**, and **20**.



Im Falle des *o*-Isomeren war die Selektivität jetzt deutlich geringer; neben der Phenylborylierung trat verstärkt Methylabspaltung auf. Das hängt offenbar nicht nur mit der höheren Reaktivität des Tribromborans, sondern auch mit seinem größeren sterischen Anspruch zusammen, der die Ausbildung des σ -Komplexes erschwert.

In keinem Fall trat jedoch in nennenswertem Umfang Isomerisierung der Arylsilane ein. Seyferth und White⁹⁾ konnten zeigen, daß **1** dagegen Protonsäure-katalysiert rasch vorwiegend in das *m*-Isomere **2** umlagert.

Die borylierten Phenylsilane **5a–7b** sind hochreaktive Flüssigkeiten, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden konnten; einzig **5b** mußte bei möglichst tiefer Temperatur im Hochvakuum destilliert werden, da sonst eine Reihe von Zersetzungsprodukten entstand.

Mit einer Vielzahl von physikalischen Methoden ist in der Vergangenheit versucht worden, Aussagen über die π -Wechselwirkung zwischen dem Bor und benachbarten aromatischen Systemen zu machen^{10,11)}. Die ¹¹B-NMR-Spektroskopie hat sich für derartige Untersuchungen als ausgespro-

chen empfindliche Methode bewährt. So konnte gezeigt werden, daß in Dihalogenphenylboranen der B—C-Bindungsanteil durch π -Rückbindung mit dem Aromaten wichtig ist¹².

Beim Vergleich der ¹¹B-NMR-chemischen Verschiebungen der silylierten Phenylborane fällt auf, daß die Werte der *m*- (**6a**, **b**) und *p*-Isomeren **7a**, **b** annähernd denen der Stammsysteme Dichlor- und Dibromphenylboran entsprechen, die Signale der *o*-Isomeren **5a**, **b** dagegen um 2–3 ppm tieffeldverschoben sind (δ = 58.0 und 60.0).

Neben sterischen Faktoren, die im Falle substituierter Vinylborane diskutiert wurden und die über eine Verdünnung der B—C-Bindung zu einer verringerten Rückbindung und damit zu einer zunehmenden Entschirmung des Bors führen würden, könnte auch der π -Akzeptor Silicium durch Störung des aromatischen Systems für diese Tieffeldverschiebung verantwortlich sein. Für sterische Einflüsse spricht, daß sich der Wert für **5a** gut in eine Reihe *o*-alkylierter Dichlorphenylborane¹³ (s. Tab. 1) einordnen läßt. Parallel zur Erhöhung der räumlichen Ausdehnung der *o*-Alkylsubstituenten erfolgt eine leichte Tieffeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Signale.

Tab. 1. ¹¹B-NMR-chemische Verschiebungen (δ in ppm) *o*-alkylierter Dichlorphenylborane

Verbindung	δ	(Solvens)
Dichlorphenylboran	55.4	(CDCl ₃)
Dichlor- <i>o</i> -tolylboran	56.1	(C ₆ D ₆)
Dichlor(2-ethylphenyl)boran	56.3	(C ₆ D ₆)
Dichlor(2-propylphenyl)boran	56.8	(C ₆ D ₆)
Dichlor(2-isopropylphenyl)boran	57.6	(C ₆ D ₆)
Dichlor[2-(trimethylsilyl)phenyl]boran (5a)	58.7	(C ₆ D ₆)
Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)boran	61.4	(C ₆ D ₆)

Die Massenspektren aller silylierten Phenylborane sind gekennzeichnet durch ($M^+ - CH_3$)-Fragmentpeaks. Im Falle der *o*-Isomeren **5a**, **b** sind darüber hinaus die Molekül-Ionen-Peaks sehr schwach oder gar nicht zu erkennen. Bei den Chlorboranen folgt auf die erste Methylabspaltung ein weiterer Verlust von Methan und Chlorwasserstoff, besonders ausgeprägt wieder bei **5a**. Die Abspaltung von Chlor-trimethylsilan wurde in keinem Fall beobachtet.

Die zweifach silylierten Benzole **1**–**3** verhielten sich wie schon Trimethylphenylsilan¹ gegenüber Trifluorboran inert, so daß zur Darstellung der silylierten Difluorphenylborane nur Umhalogenierungsmethoden in Frage kamen. Da die in der Literatur häufig verwendeten Fluorierungsmittel wie Antimontrifluorid oder Titan-tetrafluorid¹⁴ Arylsilane isomerisieren oder zerstören würden, wurde eine ausgesprochen milde Fluorierungsmethode entwickelt. Die Umsetzung der Dichlorphenylborane **5a**, **6a** und **7a** mit Lithiumfluorid in Ether bei 0°C führte in guten Ausbeuten ohne Desilylierung ausschließlich zu den entsprechenden Difluorphenylboranen **5c**¹⁵, **6c** und **7c**.

Diese Fluorierung ist nicht auf silylierte Dichlorphenylborane beschränkt; im Falle des unsubstituierten Dichlorphenylborans gelang sie ebenfalls glatt. Bedingt durch den

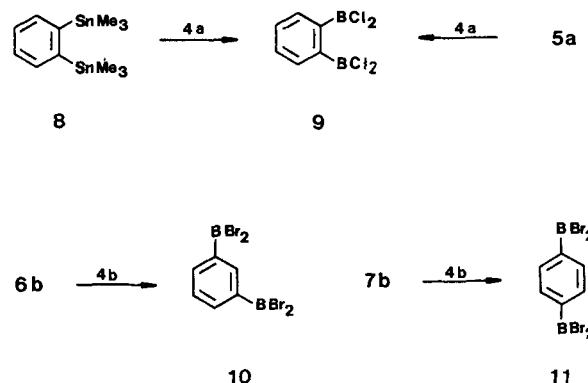
niedrigen Siedepunkt des Difluorphenylborans konnte jedoch hier das Lösungsmittel nicht vollständig abgetrennt werden. Mono- und Dibromborane, die Dialkylether zu spalten vermögen, lassen sich mit Kaliumfluorid in Acetonitril so schonend in die entsprechenden Fluorborane überführen, daß nicht einmal Isomerisierung gespannter Terpenreste auftritt¹⁶.

Da die Fluorierung mit Alkalimetallfluoriden einfach in Durchführung und Aufarbeitung ist, dürfte sie den meisten anderen Methoden überlegen sein.

Reaktionen silylierter Dihalogenphenylborane

Die Dihalogenborylgruppe in **5**, **6** und **7** desaktiviert das aromatische System derart, daß der Austausch der zweiten Trimethylsilylgruppe durch **4a** bei Raumtemperatur nicht mehr gelang. Erst beim Erhitzen von **5a** mit überschüssigem **4a** in Dichlormethan auf 95°C in einer abgeschmolzenen Glasampulle trat vollständige Borylierung unter Bildung des strukturell interessanten 1,2-Bis(dichlorboryl)benzols¹⁷ (**9**) mit guter Ausbeute (85%) ein. Eine Reihe von Syntheseversuchen war in der Vergangenheit fehlgeschlagen¹⁸.

Ausgehend von dem reaktiveren, aber aufwendiger darstellbaren 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol (**8**)¹⁹ gelang die Synthese von **9** durch Umsetzung mit überschüssigem **4a** bereits bei tiefen Temperaturen.

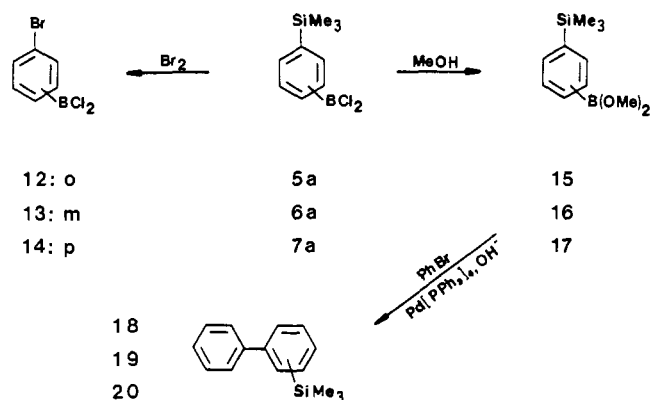


Von den drei [(Dibromboryl)phenyl]trimethylsilanen ist die Silylgruppe im *m*-Isomer **6b** am wenigsten desaktiviert, so daß durch Umsetzung mit überschüssigem **4b** bereits bei Raumtemperatur fast quantitativ 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**10**) zugänglich ist. Zur Darstellung des entsprechenden *p*-Isomeren **11** mußte dagegen bereits wieder mit **4b** auf 80°C erhitzt werden.

Die *ipso*-Substitution von Arylsilanen gelingt mit vielen Elektrophilen, so mit Halogenen. Die Dichlorphenylborane **5a**–**7a** wurden in einem ersten Versuch mit Brom in Dichlormethan umgesetzt. Offenbar ist das Brom unter diesen Bedingungen so reaktiv, daß die *ipso*-Substitution bei allen drei isomeren, desaktivierten Arylsilanen unter Bildung von **12**, **13** und **14**¹⁰ hoch regioselektiv und in guten Ausbeuten bereits bei 0°C erfolgte.

Zur Umwandlung einer Borylgruppe geht man im Regelfall von den Alkoxyboranen aus. Die drei isomeren [(Dimethoxyboryl)phenyl]trimethylsilane **15**, **16** und **17** wa-

ren leicht zugänglich durch Methanolyse der entsprechenden Dichlorborane bei tiefen Temperaturen, um eine Abspaltung bzw. Wanderung der Silylgruppe zu verhindern.



15–17 sind thermisch stabile, gut handhabbare Flüssigkeiten. Diese Boronsäureester konnten als Phenyl-Anionen-Äquivalente Palladium(0)-katalysiert²⁰ mit Arylhalogeniden wie Brombenzol gekuppelt werden unter regioselektiver Bildung aller drei isomeren Biphenyltrimethylsilane 18, 19 und 20²¹, deren Borylierung z.B. im Hinblick auf die Synthese von starren Endgruppen für Borapodanden Interesse verdient²². Die Synthesemethode ist auch zur Kupplung von heterocyclischen Aromaten geeignet²³.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 1.93$ für [D₂]Acetonitril, 7.15 für [D₅]Benzol bzw. 7.26 für Chloroform. — ¹³C-NMR: Bruker WM 400; $\delta = 77.00$ für CDCl₃. — ¹¹B-NMR: Bruker WH 90 und AM 360; $\delta = 0$ für (C₂H₅)₂O–BF₃. — MS: Varian MAT CH 7 und Varian MAT 311 A (Hochauflösung). — GC präparativ: Varian Aerograph 920. Alle Reaktionen wurden unter Reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Umsetzung von 1, 2 und 3 mit Trichlorboran (4a): Zu einer –78 °C kalten, magnetisch gerührten Lösung von 22.25 g (0.10 mol) 1 (2, 3) in 50 ml trockenem Dichlormethan wurden innerhalb von 15 min 105 ml einer 1 M Lösung (0.105 mol) von 4a in Dichlormethan getropft. Man hielt die Mischung 2 h bei –78 °C, ließ dann langsam auf Raumtemp. erwärmen, zog anschließend i. Vak. alles Leichtflüchtige ab und destillierte den Rückstand i. Vak.:

19.4 g (84%) [2-(Dichloroboryl)phenyl]trimethylsilan (5a), Sdp. 57 °C/0.25 Torr. — ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.28$ (s, 9H), 7.02, 7.11 (t; ³J = 7.5 Hz; je 1H), 7.46 (d; ³J = 7.5 Hz; 1H), 7.51 (d, 1H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.2$, 128.1, 130.9, 133.4, 135.2, 145.1. Das zum Boratom α -ständige Kohlenstoffatom ist wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplung bei allen drei Isomeren nicht zu erkennen. — ¹¹B-NMR (rein): $\delta = 58.7$. — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (M⁺, 1), 215 (100), 199 (15), 179 (31), 93 (31), 73 (33), 36 (45).

C₉H₁₃BCl₂Si Ber. 230.0256 Gef. 230.0249 (MS)

20.3 g (88%) [3-(Dichloroboryl)phenyl]trimethylsilan (6a), Sdp. 63 °C/0.5 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.28$ (s, 9H), 7.49 (dt; ³J = 7.5; ⁴J = 0.65 Hz; 1H), 7.84 (td; ³J = 7.5; ⁴J = 1.4 Hz; 1H), 8.16 (td; ³J = 7.5; ⁴J = 1.4 Hz; 1H), 8.32 (bs, 1H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.2$, 127.6, 137.3, 140.0, 140.5, 141.6. — ¹¹B-NMR (rein): $\delta = 55.9$. — MS (70 eV): m/z

(%) = 230 (M⁺, 8), 215 (100), 199 (5), 179 (12), 169 (24), 93 (12), 73 (16).

C₉H₁₃BCl₂Si Ber. 230.0256 Gef. 230.0250 (MS)

20.1 g (87%) [4-(Dichloroboryl)phenyl]trimethylsilan (7a), Sdp. 74 °C/0.5 Torr. — ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.12$ (s, 9H), 7.34, 7.37 (4-Liniensysteme, AA'-Teil des AA'XX'-Systems, je 1H), 7.99, 8.02 (2-Liniensysteme, XX'-Teil, je 1H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.4$, 133.0, 135.7, 149.6. — ¹¹B-NMR (rein): $\delta = 55.8$. — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (M⁺, 7), 215 (100), 199 (6), 179 (6), 93 (10), 73 (10).

C₉H₁₃BCl₂Si Ber. 230.0256 Gef. 230.0248 (MS)

Umsetzung von 1, 2 und 3 mit Tribromboran (4b): Zu einer –78 °C kalten, magnetisch gerührten Lösung von 22.25 g (0.10 mol) 1 (2, 3) in 10 ml trockenem Dichlormethan wurden innerhalb von 15 min 26.31 g (0.105 mol) 4b getropft. Man hielt die Mischung 2 h auf –78 °C, ließ dann langsam auf Raumtemp. erwärmen, zog anschließend i. Vak. alle leicht flüchtigen Substanzen ab und destillierte den Rückstand:

25.4 g (80%) [2-(Dibromoboryl)phenyl]trimethylsilan (5b), Sdp. 62 °C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.29$ (s, 9H), 7.00 (t; ³J = 7.4 Hz; 1H), 7.06 (t, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.41 (d, 1H). — ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 60.0$. — MS (70 eV): m/z (%) = 305 (M⁺ – 15, 100), 289 (11), 239 (23), 223 (60), 73 (100).

C₈H₁₀BBr₂Si (M⁺ – 15) Ber. 302.9012 Gef. 302.9005 (MS)

29.4 g (92%) [3-(Dibromoboryl)phenyl]trimethylsilan (6b), Sdp. 77 °C/0.2 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.44$ (s, 9H), 7.51 (t; ³J = 7.4 Hz; 1H), 7.89 (td; ⁴J = 1.4 Hz; 1H), 8.27 (td, 1H), 8.45 (bs, 1H). — ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 57.1$. — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (M⁺, 9), 305 (100), 223 (17), 73 (36).

C₉H₁₃BBr₂Si Ber. 317.9247 Gef. 317.9240 (MS)

29.8 g (93%) [4-(Dibromoboryl)phenyl]trimethylsilan (7b), Sdp. 90 °C/0.2 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.15$ (s, 9H), 7.36 (verbreitertes Zweiliniensignal, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems; ³J = 8.2 Hz; 2H), 8.08 (Zweiliniensignal, XX'-Teil). — ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 56.9$. — MS (70 eV): m/z (%) = 320 (M⁺, 2), 305 (29), 215 (100), 73 (57).

C₉H₁₃BBr₂Si Ber. 317.9247 Gef. 317.9239 (MS)

Fluorierung von 5a, 6a und 7a: Zu einer 0 °C kalten Suspension von 0.78 g (30 mmol) bei 120 °C/10^{–3} Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Lithiumfluorid in 50 ml Ether wurden 2.30 g (10 mmol) des entsprechenden Dichlorphenylborans getropft. Zunächst löste sich ein Teil des Lithiumfluorids, nach wenigen min kam es jedoch zur Ausfällung eines Salzes. Es wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, danach filtriert und i. Vak. destilliert:

1.22 g (63%) [2-(Difluoroboryl)phenyl]trimethylsilan (5c), Sdp. 75 °C/16 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.35$ (s, 9H), 7.48 (t, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.79 (d, 1H), 8.04 (d, 1H). — ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 25.4$. — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (M⁺, 1), 183 (100), 167 (20), 135 (10).

C₉H₁₃BF₂Si Ber. 198.0848 Gef. 198.0835 (MS)

1.35 g (68%) [3-(Difluoroboryl)phenyl]trimethylsilan (6c), Sdp. 50 °C/3 Torr. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.46$ (s, 9H), 7.53 (t; ³J = 7.4 Hz; 1H), 7.87 (td; ⁴J = 1.4 Hz; 1H), 7.96 (td, 1H), 8.17 (bs, 1H). — ¹¹B-NMR (CCl₄): $\delta = 24.5$. — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (M⁺, 8), 183 (100), 73 (8).

C₉H₁₃BF₂Si Ber. 198.0848 Gef. 198.0839 (MS)

1.45 g (73%) [4-(Difluoroboryl)phenyl]trimethylsilan (7c), Sdp. 49 °C/2.5 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): $\delta = 0.44$ (s, 9H),

7.74, 7.97 (AB-System; $^3J = 7.6$ Hz; je 2H). — ^{11}B -NMR (CCl_4): $\delta = 25.6$. — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (M^+ , 9), 183 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{Si}$ Ber. 198.0848 Gef. 198.0840 (MS)

Methanolyse von 5a, 6a und 7a: Zu einer -78°C kalten, magnetisch gerührten Mischung aus 5 ml Methanol und 10 ml Dichlormethan wurden langsam 2.30 g (10 mmol) des entsprechenden Dichlorphenylborans getropft. Man ließ 1 h rühren, legte dann Vak. (1 Torr) an und kondensierte während des Aufwärmens auf Raumtemp. alles leicht Flüchtige ab. Der Rückstand wurde anschließend i. Vak. destilliert:

1.82 g (82%) [2-(Dimethoxyboryl)phenyl]trimethylsilan (15), Sdp. $70^\circ\text{C}/0.6$ Torr. — ^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s, 9H), 3.47 (s, 6H), 7.21 (kompl. m, 3H), 7.60 (d, 1H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 30.1$. — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M^+ , 2), 207 (100), 177 (14), 161 (23), 119 (29), 73 (14).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BO}_2\text{Si}$ Ber. 222.1247 Gef. 222.1242 (MS)

1.87 g (84%) [3-(Dimethoxyboryl)phenyl]trimethylsilan (16), Sdp. $71^\circ\text{C}/0.3$ Torr. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.36$ (s, 9H), 3.84 (s, 6H), 7.42 (dt; $^3J = 7.3$ Hz; 1H), 7.65 (td; $^3J = 7.3$, $^4J = 1.5$ Hz; 1H), 7.68 (td, 1H), 7.87 (bs, 1H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 30.1$. — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M^+ , 10), 207 (100), 177 (10), 161 (8), 119 (10), 73 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BO}_2\text{Si}$ Ber. 222.1247 Gef. 222.1239 (MS)

1.89 g (85%) [4-(Dimethoxyboryl)phenyl]trimethylsilan (17), Sdp. $84^\circ\text{C}/0.6$ Torr. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.35$ (s, 9H), 3.81 (s, 6H), 7.57 (Zweiliniensignal, AA'-Teil eines AA'XX'-Systems; $^3J = 7.8$ Hz; 2H), 7.64 (Zweiliniensignal, XX'-Teil, 2H). — ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 28.4$. — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (M^+ , 10), 207 (100), 177 (8), 161 (10), 119 (12), 73 (24).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BO}_2\text{Si}$ Ber. 222.1247 Gef. 222.1242 (MS)

Synthese der Bis(dihalogenboryl)benzol-Derivate 9, 10 und 11 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (9)

a) Aus 5a: Eine Mischung aus 11.5 g (50 mmol) 5a, 6.5 ml (75 mmol) Trichlorboran und 25 ml Dichlormethan wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle 12 h auf 95°C erhitzt. Alles leicht Flüchtige wurde abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert: 10.2 g (85%) 9, Sdp. $78^\circ\text{C}/1$ Torr. — ^1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 6.90$ und 7.38 (4-Liniensignale, AA'XX'-System, je 2H). — ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 56.4$. — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (M^+ , 6), 205 (100), 122 (20).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{B}_2\text{Cl}_4$ Ber. 237.9253 Gef. 237.9247 (MS)

b) Aus 8: Eine Lösung von 8.07 g (20 mmol) 8 in 20 ml Dichlormethan wurde langsam zu 60 ml (60 mmol) einer 1 M Lösung von 4a in Dichlormethan bei -78°C getropft. Man hielt 2 h bei dieser Temp. und ließ dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Alles leicht Flüchtige wurde im schwachen Vak. abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 4.22 g (88%) 9.

1,3-Bis(dibromboryl)benzol (10): Eine Lösung von 3.20 g (10 mmol) 6b in 20 ml Dichlormethan wurde bei -78°C tropfenweise mit 1.14 ml (12 mmol) 4b versetzt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und zog dann alles Flüchtige i. Vak. ab. Zurück blieben 4.05 g (97%) ^1H -NMR-spektroskopisch reines 10; feine, farblose Nadeln, Schmp. $94-95^\circ\text{C}$ (aus Dichlormethan/n-Pentan 1:1). — ^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.61$ (dt; $^3J = 7.6$, $^4J = 0.7$ Hz; 1H), 8.51 (dd; $^4J = 1.5$ Hz; 2H), 9.06 (bs, 1H).

1,4-Bis(dibromboryl)benzol (11): Eine Mischung aus 3.20 g (10 mmol) 7b, 1.42 ml (15 mmol) 4b und 10 ml Chloroform wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde alles Flüchtige i. Vak. abgezogen und der feste Rückstand aus Dichlormethan/n-

Pentan (1:1) umkristallisiert, 3.85 g (92%) 11, farblose Kristalle, Schmp. $115-116^\circ\text{C}$ (aus Dichlormethan/n-Pentan 1:1). — ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.30$ (s, 4H).

Bromierung von 5a, 6a und 7a unter Desilylierung: Eine Lösung von 2.31 g (10.0 mmol) des entsprechenden Dichlorphenylborans in 20 ml Dichlormethan wurde bei 0°C langsam mit einer Lösung von 0.52 ml (10.2 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan versetzt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, 12 h rühren, zog dann alle leicht flüchtigen Substanzen ab und destilliert den Rückstand i. Vak.:

2.14 g (90%) (2-Bromphenyl)dichlorboran (12). — ^1H -NMR (270 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.17$ (t; $^3J = 7.5$ Hz; 1H), 7.31 (t; $^3J = 7.5$ Hz; 1H), 7.57 (d; $^3J = 8.1$ Hz; 1H), 7.88 (d, 1H).

2.21 g (93%) (3-Bromphenyl)dichlorboran (13). — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (t; $^3J = 7.8$ Hz; 1H), 7.77 (d; $^3J = 7.9$ Hz; 1H), 8.06 (d; $^3J = 7.6$ Hz; 1H), 8.24 (bs, 1H).

2.14 g (90%) (4-Bromphenyl)dichlorboran (14). — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.61$ (d; $^3J = 8.0$ Hz; 2H), 7.96 (d; $^3J = 8.3$ Hz; 2H).

Palladium(0)-katalysierte Kupplung von 15, 16 und 17 mit Brombenzol: Zu einer heftig gerührten Lösung von 35 mg (0.030 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 5 ml Toluol gab man nacheinander 1 ml 2 M Natriumcarbonatlösung, 157 mg (10 mmol) Brombenzol und eine Lösung von 173 mg (11 mmol) des entsprechenden Dimethoxyphenylborans in 1 ml Ethanol und erhitze 6 h unter Rückfluß. Man ließ erkalten, trennte die Phasen, filtrierte über Glaswolle, trocknete über Molekularsieb 4 Å und trennte das Produkt gaschromatographisch ab (Varian 920, 0.8 m 6 mm Glassäule, 10% SE 30, 130°C):

158 mg (70%) 2-(Trimethylsilyl)biphenyl (18). — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, 9H), 7.26 (d; $^3J = 6.6$ Hz; 1H), 7.32 (m, 2H), 7.40 (m, 5H), 7.66 (d; $^3J = 6.6$ Hz; 1H).

170 mg (75%) 3-(Trimethylsilyl)biphenyl (19). — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 9H), 7.37 (m, 1H), 7.46 (m, 3H), 7.53 (m, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.62 (m, 1H), 7.73 (bs, 1H).

165 mg (73%) 4-(Trimethylsilyl)biphenyl (20)²¹⁾. — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 9H), 7.35 (m, 1H), 7.45 (t; $^3J = 7.8$ Hz; 2H), 7.6 (m, 6H).

CAS-Registry-Nummern

1: 17151-09-6 / 2: 2060-89-1 / 3: 13183-70-5 / 5a: 107134-70-3 / 5b: 107134-69-0 / 5c: 107134-75-8 / 6a: 107134-71-4 / 6b: 107134-73-6 / 6c: 107134-76-9 / 7a: 107134-72-5 / 7b: 107134-74-7 / 7c: 107134-77-0 / 8: 14275-62-8 / 9: 107134-81-6 / 10: 107134-82-7 / 11: 107134-83-8 / 12: 107134-84-9 / 13: 107134-85-0 / 14: 4250-49-1 / 15: 107134-78-1 / 16: 107134-79-2 / 17: 107134-80-5 / 18: 17049-39-7 / 19: 17938-21-5 / 20: 1625-88-3 / Brombenzol: 108-86-1

¹⁾ I. Mitteilung: D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 853.

²⁾ Vorgetragen auf der 20. GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg 16. 9. 1985.

³⁾ W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 1.

⁴⁾ D. R. Harvey, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3822; K. Torrsell, *Ark. Khemi* **10** (1957) 473.

⁵⁾ W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1983.

⁶⁾ H. C. Brown, *Organic Synthesis Via Boranes*, John Wiley & Sons, New York 1975.

⁷⁾ M. De Jesus, O. Rosario, G. L. Larson, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 301.

⁸⁾ P. Bourgeois, R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 165.

⁹⁾ D. Seyferth, D. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3132.

- ¹⁰⁾ C. A. Eggers, *PhD thesis*, Univ. Sheffield 1965.
- ¹¹⁾ J. D. Odom, T. F. Moore, *J. Organomet. Chem.* **173** (1979) 15.
- ¹²⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
- ¹³⁾ D. Kaufmann, W. Schacht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁴⁾ R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. 13/3a, S. 435, Thieme, Stuttgart 1982.
- ¹⁵⁾ W. Schacht, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1984.
- ¹⁶⁾ G. Bir, D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 777.
- ¹⁷⁾ **9** wurde bisher nur als Zwischenprodukt postuliert, jedoch weder isoliert noch charakterisiert: R. Clement, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **263** (1966) 1398.
- ¹⁸⁾ W. Siebert, K.-J. Schaper, B. Asgarouladi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 642.
- ¹⁹⁾ A. B. Evnim, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 952.
- ²⁰⁾ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **11** (1981) 513.
- ²¹⁾ H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 3798.
- ²²⁾ U. Gross, D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²³⁾ S. Gronowitz, V. Bobosik, K. Lawitz, *Chem. Scr.* **1984**, 164.

[327/86]