

### Borylierung von Arylsilanen, III<sup>1)</sup>

## Reaktionen silylierter Biphenyle und 9*H*-9-Silafluorene mit Tribromboran<sup>2)</sup>

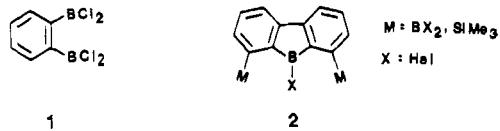
Ulrich Gross und Dieter Kaufmann\*

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

Eingegangen am 12. Januar 1987

Von den silylierten Biphenylen reagieren das 3-(7) und die 4- bzw. 4,4'-Isomeren (8, 18) mit Tribromboran (9) glatt unter Ersatz der Trimethylsilylgruppen zu den Aryldibromboranen 10, 11 und 19, während bei dem 2-(12) bzw. 2,2'-Isomeren (4) lösungsmittelabhängig überwiegend Methylabspaltung unter Bildung von 14 bzw. 20 eintritt. Das Silafluoren 15 reagiert mit 9 dagegen ausschließlich zum Dibenzoborol 16. Die Umsetzung des 2,2',3,3'-tetrakissilylierten Biphenyls 6 mit 9 führt zuerst zu dem zweifach silylierten Silafluoren 21, dann jedoch unter zweifacher Methylabspaltung zu 22, da die zentrale Dimethylsilyleneinheit für einen Austausch sterisch zu sehr abgeschirmt ist. 22 ist ein geeigneter Baustein zum Aufbau von Oligosilacyclen.

Für eine effektive Komplexierung von Ionen mit Podanden ist die primäre Bindung an starre, meist aromatische Endgruppen entscheidend<sup>3)</sup>. Diborylierte Systeme haben sich mehrfach als gute Komplexbildner für Lewis-Basen erwiesen<sup>4)</sup>. Borylierte Benzole wie **1** und Dibenzoborolodervative wie **2** sind potentielle Endgruppen für Anionen komplexierende Oligoborapodanden.



Wie im Falle der Darstellung von 1<sup>1)</sup> könnten oligosilylierte Aromaten ebenfalls geeignete Vorläufer für Borane wie 2 sein. Derartige Arylsilane besäßen nicht nur den Vorteil thermischer und chemischer Stabilität, sondern könnten möglicherweise ebenfalls komplexierend wirken; gemischt borasilasubstituierte Systeme<sup>1)</sup> sind denkbar.

Das Verhalten von silylierten Biphenylen gegenüber Halogenboranen war unbekannt.

## Synthese silylierter Biphenyle

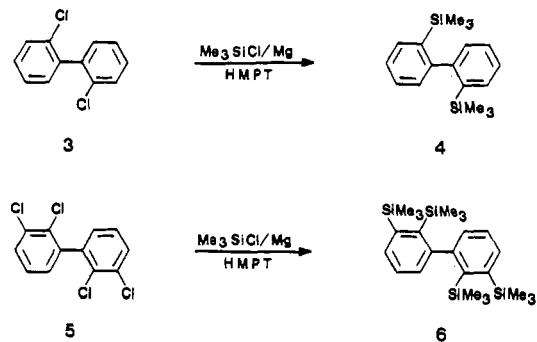
Um allgemeine Aussagen über die Reaktionsfähigkeit und -richtung der silylierten Biphenyle gegenüber Tribromboran machen zu können, wurden mono-, bis- und tetrakissilylierte Derivate zur Borylierung eingesetzt.

Die drei stellungsisomeren (Trimethylsilyl)biphenyle **7**, **8** und **12** wurden durch Pd(0)-katalysierte Kupplung der entsprechenden silylierten Phenylboronsäureester mit Brombenzol dargestellt<sup>1)</sup>. Die zweifach *para*<sup>3)</sup> bzw. *ortho*-silylier-

**Borylation of Arylsilanes, III<sup>1)</sup>. — Reaction of Silylated Biphenyls and 9*H*-9-Silafluorenes with Tribromomaborane<sup>2)</sup>**

Treatment of tribromoborane (**9**) with the 3-, 4-, and 4,4'-silylated biphenyls **7**, **8**, and **18** leads to substitution of the silyl groups with formation of the arylbromoboranes **10**, **11**, and **19**, whereas depending on the solvent the 2-isomers **12** and **4** suffer methyl abstraction to predominantly yield **14** and **20**. The reaction of the silafluorene **15** with **9** exclusively leads to the dibenzoborole **16**. In the first step of the reaction of the 2,2',3,3'-tetrakis(silylated biphenyl **6** with **9** the bis(silylated) silafluorene **21** is formed, in the second a twofold abstraction of a methyl group yields **22**, as the central dimethylsilylene group is too much shielded for an exchange reaction. **22** is a well suited building block for constructing cyclic oligosilanes.

ten Biphenyle **18** bzw. **4** und das vierfach silylierte Biphenyl **6** waren durch reduktive Silylierung der entsprechenden Halogenide zugänglich.

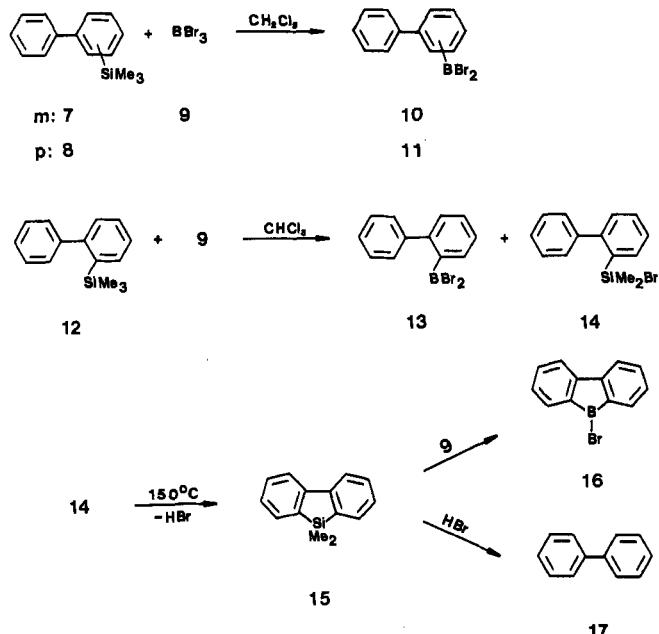


Die Umsetzung der Chloride **3** und **5** mit Magnesium und Chlortrimethylsilan in HMPT führte mit 43 bzw. 33 % Ausbeute zu **4** und **6**. Die Ausbeuten sind optimiert; sie ließen sich weder durch Verwendung einer Ultraschallsonde, anderer Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen oder -zeiten steigern, da in großem Umfang Reduktions- und Umsilylierungsreaktionen eintraten. Derartige Reaktionen sind offenbar typisch für sterisch überfüllte Systeme und wurden beispielsweise bei dem Versuch, 1,2,3-Tris(trimethylsilyl)benzol aus 1,2,3-Trichlorbenzol zu synthetisieren, ausschließlich beobachtet.

## Borylierung der silylierten Biphenyle

Aus kinetischen Untersuchungen von Protopolyseexperimenten war bekannt, daß 2- (12) und 4-(Trimethylsilyl)bi-

phenyl (**8**) bedingt durch die Aktivierung des Phenylringes schneller desilyliert werden als Trimethylphenylsilan<sup>6)</sup>. Unter den bereits bei der *ipso*-Borylierung von Phenylsilanen bewährten Reaktionsbedingungen<sup>7)</sup> gelang der Austausch der TMS-Gruppe durch Tribromboran (**9**) sowohl bei dem 3- (**7**) wie dem 4-Isomeren problemlos bereits bei tiefen Temperaturen unter Bildung von **10** bzw. **11**.

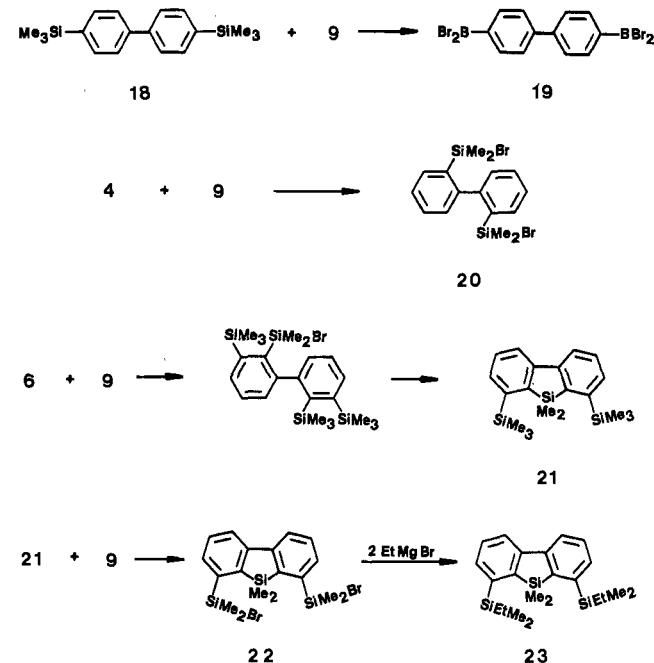


Im Falle des 2-Isomeren trat dagegen eine Konkurrenz zwischen Aromaten- und Methylborylierung unter Bildung von **13** und **14** ein, die schon bei der Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol mit **9** in geringem Umfang beobachtet worden war<sup>1)</sup>. Da beim Angriff der 2- wie der 4-Position der  $\sigma$ -Komplex durch die Phenylgruppe vergleichbar stabilisiert werden sollte – gleichen Verdrillungsgrad vorausgesetzt – müssen sterische Faktoren die entscheidende Rolle spielen. Interessanterweise ist das Produktverhältnis lösungsmittelabhängig. Während bei der Umsetzung in Chloroform noch zu 18% Aromatenborylierung, aber zu 82% Methylabstraktion eintrat, entstand bei der Umsetzung mit reinem **9** bei Raumtemperatur fast ausschließlich das bromsilylierte Biphenyl **14** mit einer Ausbeute von 83%, ein weiteres Zeichen für den aktivierenden Einfluß von Halogenkohlenwasserstoffen<sup>7)</sup>. Bei höheren Temperaturen (150°C) ging die Reaktion weiter. Als einzige Produkte wurden 5-Brom-5H-dibenzoborol (**16**) und Biphenyl (**17**) im Verhältnis 4:1 gefunden.

Die Produktbildung läßt sich erklären durch eine primäre intramolekulare, elektrophile Substitution der 2'-Stellung durch die Bromdimethylsilylgruppe unter Bildung von 9-*H*-9-Silafluoren **15** und Bromwasserstoff. Anschließende elektrophile Spaltung beider Aryl-Si-Bindungen durch **9** bzw. Bromwasserstoff würde dann zu **16** und **17** führen. Das bei der Reaktion von **12** mit **9** mit entstandene Dibrommethylboran ist zur Spaltung von  $C_{Aryl}$ -Si-Bindungen nicht mehr reaktiv genug<sup>8)</sup>. In einem Folgeexperiment wurde daraufhin das Silafluoren **15**, das in einer Eintopfreaktion durch

zweifache Lithiierung von Biphenyl und nachfolgende Umsetzung mit Dichlordinmethyldisilan leicht erhältlich ist<sup>9</sup>, mit reinem **9** umgesetzt und **16** so mit 86% Ausbeute erhalten. Diese Transmetallierung stellt damit die z.Zt. einfachste Darstellungsmethode für **16** dar<sup>10</sup>.

Im Gegensatz zu der Umsetzung des 1,4-bissilylierten Benzols<sup>1)</sup> gelang bei 4,4'-Bis(trimethylsilyl)biphenyl (**18**) mit **9** bereits bei Raumtemperatur der stufenweise Austausch beider Silylgruppen unter Bildung von **19**. Bedingt durch die Verdrillung der Biphenylgruppe kann die zuerst eintretende Borylgruppe den zweiten Phenylring nicht im selben Maße desaktivieren wie den ersten<sup>6)</sup>.



Die Umsetzung des 2,2'-Isomeren 4 mit 2 Äquivalenten reinem **9** lieferte bei Raumtemperatur mit 90% Ausbeute ausschließlich 2,2'-Bis(bromdimethylsilyl)biphenyl (**20**), Aromatenborylierung wurde nicht mehr beobachtet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß die Bromatome in **20** im Vergleich zu den Methylgruppen in **4** bereits bei Raumtemperatur eine deutliche Rotationsbehinderung um die zentrale Biphenyl-C—C-Bindung bewirken.

Bei der Reaktion des tetrakissilylierten Biphenyls **6** mit einem Äquivalent **9** entstand dagegen das zweifach silylierte 9-Silafluoren **21**. Die Bildung von **21** dürfte zu erklären sein über eine primäre Methylabstraktion von einer 2-ständigen TMS-Gruppe, gefolgt von einem elektrophilen Angriff dieser Bromdimethylsilylgruppe auf die 2'-Position unter Desilylierung. Im Gegensatz zur Reaktion von **4** sollte bei **6** durch Silylüberbrückung ein deutlicher Spannungsabbau zu erwarten sein. Bei Zugabe weiterer 2 Äquivalente **9** zu **21** trat ausschließlich Abspaltung je einer Methylgruppe beider TMS-Gruppen unter Bildung von **22** auf. Erstaunlicherweise blieb die zweifach arylisch gebundene zentrale Dimethylsilylengruppe unversehrt.

22 konnte auch direkt durch Umsetzung von 6 mit 3 Äquivalenten 9 gewonnen werden. Der Unterschied in den

Reaktionen von **21** und **15** dürfte mit der sterischen Abschirmung der zentralen Dimethylsilylengruppe in **21** zusammenhängen, die eine Transmetallierung verhindert. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 100°C erfolgt nach ersten Ergebnissen in einer komplexen Reaktion eine stufenweise Aromatenborylierung.

Überraschend ist die primäre regioselektive Bromierung einer 2-ständigen TMS-Gruppe bei der Umsetzung von **6**. Mit Sicherheit tritt bei der Umsetzung mit reinem **9** primär eine Wechselwirkung des Borans mit den  $\pi$ -Elektronen eines Phenylrings auf. Aus dieser sterisch fixierten Stellung wäre die Methylabstraktion von der 2-ständigen Silylgruppe des zweiten Ringes begünstigt, während die Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes bei der Aromatenborylierung noch zusätzliche sterische Anforderungen stellen würde<sup>6</sup>.

Auf diese Weise gelingt also die selektive Si-Funktionalisierung eines Arylsilans, eine schwer steuerbare Reaktion, die bei **21** weder durch radikalische Halogenierung noch durch Metallierungsreaktionen gelang. Da bei Zusatz eines Äquivalents **9** zu **21** auch mit geringerer Selektivität die Monobromierung möglich ist, stehen zwei Bausteine zur Verfügung, aus denen durch Kupplung mit difunktionellen metallorganischen Verbindungen acyclische und cyclische Oligosilasysteme zugänglich sein sollten, interessante Vorläufer auch für entsprechende Oligobora- oder Borasilasysteme. In einem ersten Derivatisierungsversuch gelang die Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid unter Bildung von **23** erwartungsgemäß problemlos.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf  $\delta$  = 7.26 für  $\text{CHCl}_3$ , – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 400;  $\delta$  = 77.00 für  $\text{CDCl}_3$ , – <sup>11</sup>B-NMR: Bruker WH 90 und AM 360;  $\delta$  = 0 für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{BF}_3$ , – MS: Varian MAT 112 und Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung), Varian MAT CH7 und Varian MAT 331A (Hochauflösung). – GC analytisch: Hewlett Packard 5710A, GC präparativ: Varian Aerograph 920.

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

**2,2'-Bis(trimethylsilyl)biphenyl (4):** Eine Mischung aus 5.0 g (22.4 mmol) 2,2'-Dichlorbiphenyl (**3**)<sup>11</sup>, 1.2 g (49.2 mmol) Magnesium-Spänen, 7.9 ml (62.7 mmol) Chlortrimethylsilan (TMSCl) und 20 ml HMPT wurde so lange (34 h) auf 80°C erhitzt, bis sich laut GC-MS-Kombination eine maximale Menge an **4** gebildet hatte. Insgesamt zeigte das Gaschromatogramm (GC 920, 0.8 m × 6 mm Glassäule, 10% SE 30, 140°C) fünf Produkte an; neben **4** (67%) hatten sich 2-(Trimethylsilyl)biphenyl (**12**) (23%), zwei weitere zweifach trimethylsilylierte Biphenyle (2 und 4%) und ein Tris(trimethylsilyl)biphenyl (4%) gebildet. Nach Hydrolyse des dunkelroten Reaktionsgemisches mit 60 ml 30 proz. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde von ausgefallenen Feststoffen abgesaugt und das Filtrat fünfmal mit je 15 ml Ether extrahiert. Nach zehnmaligem Waschen der Ether-Phase mit je 30 ml Wasser, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Ethers im Wasserstrahlvak. blieben 4.8 g eines gelben Öls zurück, das destillativ gereinigt werden konnte, Ausb. 3.0 g (43%) **4**, Sdp. 66 – 69°C/0.005 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ABCD-System,  $\delta$  = –0.04 (s, 18H), 7.21 (m, 2H), 7.38 (m, 4H), 7.68 (m, 2H). Das experimentelle Spektrum stimmt sehr gut mit einem berechneten überein (computergestützte Spektrensimulation unter Verwendung des LAOCOON-Pro-

gramms von Castellano und Bothner-By<sup>12</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.4, 126.4, 127.7, 129.9, 134.3, 138.9, 150.0. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 298 (M<sup>+</sup>, 15), 283 (5), 224 (17), 195 (97), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  Ber. 298.1573 Gef. 298.1592 (MS)

**2,2',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)biphenyl (6):** Durch Arbeiten in einem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch konnte die Ausbeute bei der Synthese von 1,2-Dichlor-3-iodbenzol von 28<sup>13</sup> auf 58% gesteigert werden. Die folgende Ullmann-Kupplung<sup>14</sup> führte mit 63% Ausbeute zu 2,2',3,3'-Tetrachlorbiphenyl (**5**), Schmp. 119.5°C. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.15 (d, 2H), 7.29 (t, 2H), 7.53 (d, 2H).

Eine Mischung von 20.0 g (68.8 mmol) **5**, 8.0 g (0.33 mol) Magnesium-Spänen, 52.1 ml (0.40 mol) TMSCl und 200 ml HMPT wurde 25 h auf 80°C erhitzt. Nach Hydrolyse der dunkelbraunen Mischung mit 400 ml 3 proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Abfiltrieren von ausgefallenen Feststoffen wurde fünfmal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert, die organische Phase zehnmal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Hexans blieb ein hochviskoses, gelbes Öl zurück, aus dem das Produkt in farblosen Nadeln auskristallisiert, Ausb. 9.8 g (33%) **6**, Schmp. 166°C. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.06 (s, 18H), 0.47 (s, 18H), 7.04 (d, 2H), 7.28 (t, 2H), 7.69 (d, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.4, 4.0, 126.0, 131.5, 134.7, 144.5, 148.0, 152.6. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 442 (M<sup>+</sup>, 2), 370 (14), 283 (16), 267 (45), 195 (19), 73 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_4$  Ber. 442.2364 Gef. 442.2365 (MS)

Laut GC-MS-Kombination waren bei der Reaktion außerdem mono-(2%), bis- (5 und 4%), tris- (17 und 8%), dihydrierte tetrakis- (14%) und pentakistrimethylsilylierte (10%) Biphenyle gebildet worden (GC 5710A, 2 m 1/8" Stahlsäule, 80 – 200°C, Temperaturprogramm 10°C/min).

*Umsetzung silylierter Biphenyle und 9-Silafluorene mit Tribromboran (9)*

*Allgemeine Versuchsvorschrift:* Alle flüssigen Methyl(biphenyl)silane wurden bei –78°C mit einem Überschuß an **9** versetzt. Dichlormethan wurde nur in den Fällen als Lösungsmittel verwendet, wo es ausdrücklich vermerkt ist. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und hielt bei dieser Temp. während der angegebenen Zeit. Feste Silane wurden vor der Umsetzung mit wenig Dichlormethan angelöst, um eine homogene Reaktionsmischung sicherzustellen:

3.40 g (15.0 mmol) 2-(Trimethylsilyl)biphenyl (**12**) und 4.96 ml (52.5 mmol) **9**, 8 d: 3.63 g (83%) 2-(Bromdimethylsilyl)biphenyl (**14**), Sdp. 72 – 74°C/0.02 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.48 (s, 6H), 7.32 (d, 1H), 7.48 (m, 7H), 7.94 (d, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.6, 126.6, 129.7, 130.1, 133.8, 135.4, 143.3, 148.6. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 292 M<sup>+</sup>, 16, 277 (21), 211 (14), 195 (100), 165 (16), 154 (18), 153 (10), 152 (13), 139 (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrSi}$  Ber. 290.0127 Gef. 290.0129 (MS)

0.68 g (3.0 mmol) **12** und 1.0 ml (10.5 mmol) **9**, 3 d bei 150°C in einer abgeschmolzenen Glasampulle: Mischung aus 5-Brom-5H-dibenzoborol (**16**) (80%) und Biphenyl (**17**) (20%).

0.34 g (1.5 mmol) **12** und 0.19 ml (2.0 mmol) **9** in 3 ml Dichlormethan, 12 h: Mischung aus **14** (82%) und 2-(Dibromboryl)biphenyl (**13**) (18%): <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.43 (m, 5H), 7.63 (d, 1H), 7.7 (m, 2H), 8.33 (d, 1H). – <sup>11</sup>B-NMR (115.55 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 56.2.

1.05 g (5.0 mmol) 9,9-Dimethyl-9H-9-silafluoren (**15**) und 0.95 ml (10.0 mmol) **9**, 2d: 1.04 g (86%) **16**, gelbe Nadeln, Schmp. 86°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.15 (t; <sup>3</sup>J = 7.2; <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 2H), 7.32 (d; <sup>3</sup>J = 7.4; <sup>4</sup>J = 1.0 Hz; 2H), 7.38 (t; <sup>3</sup>J = 7.4; <sup>4</sup>J = 1.2

Hz; 2H), 7.56 (d;  $^3J = 7.2$ ;  $^4J = 1.0$  Hz; 2H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (28.88 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 66.4$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 242 (M $^+$ , 100), 163 (84), 137 (38), 121 (10), 85 (13).

113 mg (0.5 mmol) 3-(Trimethylsilyl)biphenyl (7) und 52  $\mu\text{l}$  (0.55 mmol) 9 in 2 ml Dichlormethan, 12h, 150 mg (93%) 3-(*Dibromboryl*)biphenyl (10). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36$  bis 7.56 (m, 3H), 7.56–7.68 (m, 3H), 7.91 (d;  $^3J = 7.7$  Hz; 1H), 8.23 (d;  $^3J = 7.6$  Hz; 1H), 8.46 (bs, 1H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (115.55 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 56.8$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BBr}_2$  Ber. 321.9164 Gef. 321.9168 (MS)

113 mg (0.5 mmol) 4-(Trimethylsilyl)biphenyl (8) und 52  $\mu\text{l}$  (0.55 mmol) 9 in 2 ml Dichlormethan, 12h: 145 mg (90%) 4-(*Dibromboryl*)biphenyl (11). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.47$  (m, 3H), 7.68 (d;  $^3J = 7.6$  Hz; 2H), 7.72 (d;  $^3J = 7.9$  Hz; 2H), 8.30 (d;  $^3J = 8.1$  Hz; 2H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (115.55 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 55.9$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BBr}_2$  Ber. 321.9164 Gef. 321.9163 (MS)

1.49 g (5.0 mmol) 2,2'-Bis(trimethylsilyl)biphenyl (4) und 4.73 ml (50.0 mmol) 9, 12d: 1.93 g (90%) 2,2'-Bis(bromdimethylsilyl)biphenyl (20), umkondensiert bei 220°C/0.03 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ABCD-System,  $\delta = 0.38$  (s, 6H), 0.42 (s, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.86 (m, 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.2$ , 4.8, 127.4, 129.5, 130.4, 134.6, 135.3, 148.1. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 349 (M $^+$  – Br, 15), 210 (8), 195 (100), 139 (16), 73 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Si}_2$  Ber. 347.0287 (M $^+$  – Br) Gef. 347.0281 (MS)

597 mg (2.0 mmol) 4,4'-Bis(trimethylsilyl)biphenyl (18) und 0.57 ml (6.0 mmol) 9, 2h: 790 mg (80%) 4,4'-Bis(*dibromboryl*)biphenyl (19), farblose Nadeln, Schmp. 185°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): AA'XX'-System,  $\delta = 76$  (Zweiliniensignal, 4H), 8.34 (Zweiliniensignal, 4H). —  $^{11}\text{B-NMR}$  (115.55 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 52.4$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 494 (M $^+$ , 100), 415 (54), 253 (12), 173 (35).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_2\text{Br}_4$  Ber. 489.7506 Gef. 489.7510 (MS)

2.21 g (5.0 mmol) 2,2',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)biphenyl (6) und a) 0.57 ml (6.0 mmol) 9, 5 d: 0.73 g (41%) 9,9-Dimethyl-1,8-bis(trimethylsilyl)-9H-9-silafluoren (21), farblose Kristalle, Schmp. 147°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 18H), 0.64 (s, 6H), 7.42 (t;  $^3J = 7.4$  Hz; 2H), 7.54 (d;  $^3J = 7.6$ ;  $^4J = 1.0$  Hz; 2H), 7.86 (d;  $^3J = 8.0$ ;  $^4J = 1.1$  Hz; 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.1$ , 1.2, 121.4, 129.1, 134.0, 145.1, 145.7, 147.2. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 354 (M $^+$ , 70), 339 (100), 251 (47), 162 (22), 73 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}_3$  Ber. 354.1655 Gef. 354.1679 (MS)

b) 4.73 ml (50.0 mmol) 9, 8 d: 2.20 g (91%) 1,8-Bis(bromdimethylsilyl)-9,9-dimethyl-9H-9-silafluoren (22), farblose Kristalle, Schmp. 184°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.77$  (s, 6H), 0.96 (s, 12H), 7.49 (t;  $^3J = 7.6$  Hz; 2H), 7.69 (d;  $^3J = 7.4$ ;  $^4J = 0.8$  Hz; 2H), 7.94 (d;  $^3J = 8.0$ ;  $^4J = 0.7$  Hz; 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.31$ , 4.89, 123.0, 129.5, 134.2, 141.2, 145.2, 147.2.

— MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 482 (M $^+$ , 17), 467 (49), 387 (12), 307 (16), 249 (11), 235 (18), 195 (11), 137 (16), 85 (18), 73 (15).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Si}_3$  Ber. 481.9553 Ber. 481.9546 (MS)

709 mg (2.0 mmol) 21 und 0.95 ml (10.0 mmol) 9, 5 d: 853 mg (88%) 22.

1,8-Bis(ethyldimethylsilyl)-9,9-dimethyl-9H-9-silafluoren (23): Eine Lösung von 484 mg (1.0 mmol) 22 in 20 ml Ether wurde bei Raumtemp. mit 400 mg (3.0 mmol) Ethylmagnesiumbromid (ether. Lösung) versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluß für 1 d wurde mit 10 ml wässriger Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet, die ether. Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographisch getrennt (Kieselgelplatte, Laufmittel *n*-Hexan/Ether 100:1): 207 mg (54%) 23, farblose Nadeln, Schmp. 88°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.41$  (s, 12H), 0.66 (s, 6H), 0.88 (q, 4H), 1.02 (t, 6H), 7.41 (t;  $^3J = 7.6$  Hz; 2H), 7.54 (d;  $^3J = 7.3$ ;  $^4J = 0.8$  Hz; 2H), 7.87 (d;  $^3J = 7.8$ ;  $^4J = 0.8$  Hz; 2H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 382 (M $^+$ , 63), 354 (22), 353 (20), 325 (100), 265 (12), 237 (13), 195 (13), 166 (20), 155 (14), 73 (44).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_3$  Ber. 382.1969 Gef. 382.1954 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

3: 13029-08-8 / 4: 107384-77-0 / 5: 38444-93-8 / 6: 107384-78-1 / 7: 17938-21-5 / 8: 1625-88-3 / 9: 10294-33-4 / 10: 107384-81-6 / 11: 107384-82-7 / 12: 17049-39-7 / 13: 107384-80-5 / 14: 107384-79-2 / 15: 13688-68-1 / 16: 97322-60-6 / 18: 1625-89-4 / 19: 107384-84-9 / 20: 107384-83-8 / 21: 107384-85-0 / 22: 107384-86-1 / 23: 107384-87-2 /  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ : 75-77-4 / Ethylbromid: 74-96-4

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 901.

<sup>2)</sup> Vorgetragen auf der 20. GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg 16. 9. 1985.

<sup>3)</sup> F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem.* **89** (1977) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 396.

<sup>4)</sup> G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 5299; A. K. Halliday, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 43; M. J. Biallas, D. F. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 375; *ibid.* **89** (1967) 1078; H. E. Katz, *ibid.* **107** (1985) 1420.

<sup>5)</sup> M. D. Curtis, A. L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2554.

<sup>6)</sup> F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3031.

<sup>7)</sup> D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 853.

<sup>8)</sup> W. Schacht, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1984.

<sup>9)</sup> W. Neugebauer, A. J. Koos, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 107.

<sup>10)</sup> C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **281** (1985) 131.

<sup>11)</sup> M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 537.

<sup>12)</sup> S. Castellano, A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3863.

<sup>13)</sup> J. A. Zoltewicz, J. F. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2640.

<sup>14)</sup> R. A. Kretchmer, R. Glowinski, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2661.

[6/87]