

Borylierung von Arylsilanen, III¹⁾Reaktionen silylierter Biphenyle und 9H-9-Silafluorene mit Tribromboran²⁾

Ulrich Gross und Dieter Kaufmann*

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

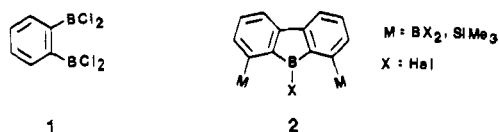
Eingegangen am 12. Januar 1987

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'-tetrakis-silylierten 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.

Borylation of Arylsilanes, III¹⁾. — Reaction of Silylated Biphenyls and 9H-9-Silafluorenes with Tribromoborane²⁾

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 aryldibromoboranes 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.

Für eine effektive Komplexierung von Ionen mit Podanden ist die primäre Bindung an starre, meist aromatische Endgruppen entscheidend³⁾. Diborylierte Systeme haben sich mehrfach als gute Komplexbildner für Lewis-Basen erwiesen⁴⁾. Borylierte Benzole wie 1 und Dibenzoborol-derivate wie 2 sind potentielle Endgruppen für Anionen komplexierende Oligoborapodanden.



Wie im Falle der Darstellung von 1¹⁾ 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 Systeme¹⁾ sind denkbar.

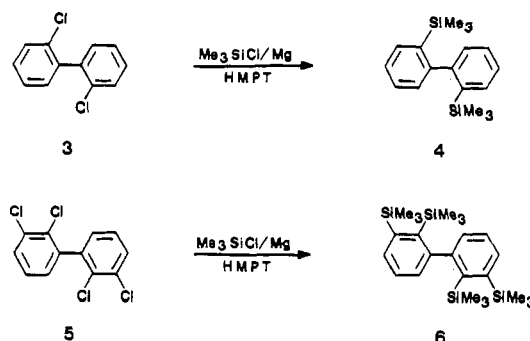
Das Verhalten von silylierten Biphenylen gegenüber Halogenboranen war unbekannt.

Synthese silylierter Biphenyle

Um allgemeine Aussagen über die Reaktionsfähigkeit und -richtung der silylierten Biphenyle gegenüber Tribromboran machen zu können, wurden mono-, bis- und tetrakis-silylierte 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 dargestellt¹⁾. Die zweifach *para*-⁵⁾ bzw. *ortho*-silylier-

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

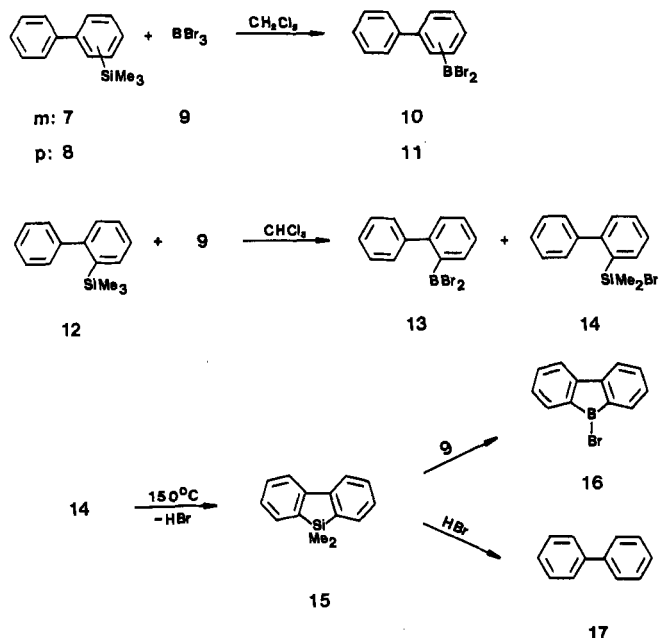


Die Umsetzung der Chloride 3 und 5 mit Magnesium und Chlortrimethylsilan in HMPT führte mit 43 bzw. 33% Ausbeute zu 4 und 6. Die Ausbeuten sind optimiert; sie ließen sich weder durch Verwendung einer Ultraschallsonde, anderer Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen oder -zeiten steigern, da in großem Umfang 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 Protolyseexperimenten war bekannt, daß 2- (12) und 4-(Trimethylsilyl)bi-

phenyl (8) bedingt durch die Aktivierung des Phenylringes schneller desilyliert werden als Trimethylphenylsilan⁶. Unter den bereits bei der *ipso*-Borylierung von Phenylsilanen bewährten Reaktionsbedingungen⁷ 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.

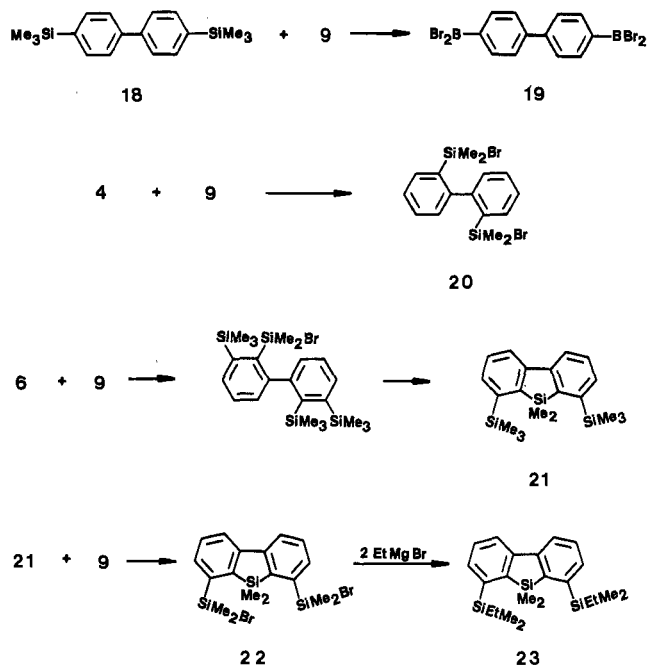


Im Falle des 2-Isomeren trat dagegen eine Konkurrenz zwischen Aromaten- und Methylborylierung unter Bildung von 13 und 14 ein, die schon bei der Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol mit 9 in geringem Umfang beobachtet worden war¹. Da beim Angriff der 2- wie der 4-Position der σ -Komplex durch die Phenylgruppe vergleichbar stabilisiert werden sollte – gleichen Verdrehungsgrad 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 Halogenkohlenwasserstoffen⁷. 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 9H-9-Silafluoren 15 und Bromwasserstoff. Anschließend 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 genug⁸. In einem Folgeexperiment wurde daraufhin das Silafluoren 15, das in einer Eintopfreaktion durch

zweifache Lithiierung von Biphenyl und nachfolgende Umsetzung mit Dichlordimethylsilan leicht erhältlich ist⁹, mit reinem 9 umgesetzt und 16 so mit 86% Ausbeute erhalten. Diese Transmetallierung stellt damit die z.Zt. einfachste Darstellungsmethode für 16 dar¹⁰.

Im Gegensatz zu der Umsetzung des 1,4-bissilylierten Benzols¹ 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 Verdrehung der Biphenylgruppe kann die zuerst eintretende Borylgruppe den zweiten Phenylring nicht im selben Maße desaktivieren wie den ersten⁶.



Die Umsetzung des 2,2'-Isomeren 4 mit 2 Äquivalenten reinem 9 lieferte bei Raumtemperatur mit 90% Ausbeute ausschließlich 2,2'-Bis(bromodimethylsilyl)biphenyl (20), Aromatenborylierung wurde nicht mehr beobachtet. Das ¹H-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 tetrakisilylierten 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 π -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 σ -Komplexes bei der Aromatenborylierung noch zusätzliche sterische Anforderungen stellen würde⁶⁾.

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

¹H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.26$ für CHCl_3 . — ¹³C-NMR: Bruker WM 400; $\delta = 77.00$ für CDCl_3 . — ¹¹B-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**)¹¹⁾, 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 \times 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. — ¹H-NMR (400 MHz, 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-By¹²⁾). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.4, 126.4, 127.7, 129.9, 134.3, 138.9, 150.0$. — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (M^+ , 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 28¹³⁾ auf 58% gesteigert werden. Die folgende Ullmann-Kupplung¹⁴⁾ führte mit 63% Ausbeute zu 2,2',3,3'-Tetrachlorbiphenyl (**5**), Schmp. 119.5°C. — ¹H-NMR (270 MHz, 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. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ (s, 18H), 0.47 (s, 18H), 7.04 (d, 2H), 7.28 (t, 2H), 7.69 (d, 2H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, 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^+ , 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 pentakis(trimethylsilylierte) (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. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.48$ (s, 6H), 7.32 (d, 1H), 7.48 (m, 7H), 7.94 (d, 1H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, 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^+ , 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%): ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43$ (m, 5H), 7.63 (d, 1H), 7.7 (m, 2H), 8.33 (d, 1H). — ¹¹B-NMR (115.55 MHz, CH_2Cl_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**, 2 d: 1.04 g (86%) **16**, gelbe Nadeln, Schmp. 86°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (t; ³J = 7.2; ⁴J = 1.2 Hz; 2H), 7.32 (d; ³J = 7.4; ⁴J = 1.0 Hz; 2H), 7.38 (t; ³J = 7.4; ⁴J = 1.2

Hz; 2H), 7.56 (d; $^3J = 7.2$; $^4J = 1.0$ Hz; 2H). — ^{11}B -NMR (28.88 MHz, CH_2Cl_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 μl (0.55 mmol) 9 in 2 ml Dichlormethan, 12 h, 150 mg (93%) 3-(Dibromboryl)biphenyl (10). — ^1H -NMR (270 MHz, 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}B -NMR (115.55 MHz, CH_2Cl_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 μl (0.55 mmol) 9 in 2 ml Dichlormethan, 12 h, 145 mg (90%) 4-(Dibromboryl)biphenyl (11). — ^1H -NMR (270 MHz, 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}B -NMR (115.55 MHz, CH_2Cl_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, 12 d: 1.93 g (90%) 2,2'-Bis(bromdimethylsilyl)biphenyl (20), umkondensiert bei 220°C/0.03 Torr. — ^1H -NMR (270 MHz, 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}C -NMR (100.62 MHz, 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, 2 h: 790 mg (80%) 4,4'-Bis(dibromboryl)biphenyl (19), farblose Nadeln, Schmp. 185°C. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): AA'XX'-System, $\delta = 76$ (Zweiliniensignal, 4H), 8.34 (Zweiliniensignal, 4H). — ^{11}B -NMR (115.55 MHz, CH_2Cl_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). — ^1H -NMR (270 MHz, 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}C -NMR (100.62 MHz, 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. — ^1H -NMR (270 MHz, 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}C -NMR (100.62 MHz, 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(ethyltrimethylsilyl)-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. — ^1H -NMR (400 MHz, 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 / Me_3SiCl : 75-77-4 / Ethylbromid: 74-96-4

- ¹⁾ II. Mitteilung: D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 901.
- ²⁾ Vorgetragen auf der 20. GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg 16. 9. 1985.
- ³⁾ F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem.* **89** (1977) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 396.
- ⁴⁾ 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. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 375; *ibid.* **89** (1967) 1078; H. E. Katz, *ibid.* **107** (1985) 1420.
- ⁵⁾ M. D. Curtis, A. L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2554.
- ⁶⁾ F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3031.
- ⁷⁾ D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 853.
- ⁸⁾ W. Schacht, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1984.
- ⁹⁾ W. Neugebauer, A. J. Koos, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 107.
- ¹⁰⁾ C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **281** (1985) 131.
- ¹¹⁾ M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 537.
- ¹²⁾ S. Castellano, A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3863.
- ¹³⁾ J. A. Zoltewicz, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2640.
- ¹⁴⁾ R. A. Kretschmer, R. Glowinski, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2661.

[6/87]