

Fluorenylsilane, I

## Darstellung und Strukturuntersuchung von Fluorenylsilanen mit funktionellen Gruppen am Silicium

Alfred Rengstl und Ulrich Schubert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 9. April 1979

Chlor-9-fluorenyldiphenylsilan (**3a**) und 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (**3b**) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Halogensilane mit 9-Fluorenyllithium dargestellt. Der Chlor-substituent in **3a** läßt sich gegen andere funktionelle Gruppen austauschen; im alkalischen Medium kann daneben die Fluoren-Silicium-Bindung gespalten werden. Von **3b** und 9-Fluorenyldiphenylsilanol (**6a**) wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. In beiden Verbindungen stehen die Substituenten bezüglich der C<sub>Fluorenyl</sub>-Si-Bindung streng gestaffelt. Der Fluorenyl-Rest in **3b** ist leicht gefaltet, die C<sub>Fluorenyl</sub>-Si-Bindung auf 194.7 (4) pm aufgeweitet.

### Fluorenylsilanes, I

#### Preparation and Structural Investigations of Fluorenylsilanes with Functional Groups at Silicon

Chloro-9-fluorenyldiphenylsilane (**3a**) and 9-fluorenyltris(trimethylsilyl)silane (**3b**) have been prepared by the reaction of the corresponding halosilanes with 9-fluorenyl lithium. The chloro substituent in **3a** can be exchanged for other functional groups. With alkaline conditions cleavage of the fluorenyl-silicon bond may happen. The molecular structures of **3b** and 9-fluorenyldiphenylsilanol (**6a**) have been determined by X-ray diffraction. In both compounds the substituents at the C<sub>fluorenyl</sub>-Si bond are exactly staggered. The fluorenyl group in **3b** is slightly folded, the C<sub>fluorenyl</sub>-Si bond is lengthened to 194.7 (4) pm.

Silaolefine, R<sub>2</sub>Si=CR<sub>2</sub>' , sind bisher nur als mehr oder weniger kurzlebige Zwischenstufen bekannt<sup>1)</sup>. Ihrer Isolierung steht die hohe Reaktivität entgegen, die nach theoretischen Untersuchungen<sup>2)</sup> auf ihren stark dipolaren Charakter zurückzuführen ist (Resonanzform **B**) und die bei Abwesenheit von Abfangreagentien in der Regel zu 1,3-Disilacyclobutanen führt.



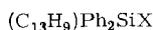
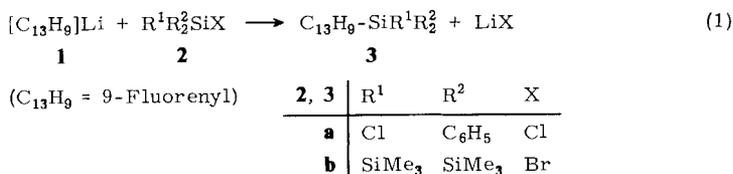
Unter Normalbedingungen isolierbare Silaolefine sollten darstellbar sein, wenn durch Substituenten ausreichende kinetische und/oder thermodynamische Stabilisierung erzielt werden kann. Ustynyuk et al.<sup>2b)</sup> haben vorhergesagt, daß Silafulven ein geeigneter Grundkörper für derartige Untersuchungen sein könnte. Diese Prognose sowie die Tatsache, daß Fluorenyliden-Ylide des Phosphors und Schwefels zu den stabilsten Vertretern dieser

Verbindungsklassen gehören<sup>3)</sup>, haben uns ermutigt, die Synthese solcher Silaolefine in Angriff zu nehmen, in denen die negative (Partial-)Ladung der Resonanzform **B** durch ein Fluorenylidien-System delokalisiert wird.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthesen und Eigenschaften von Fluorenylsilanen, die wir dann mittels geeigneter Eliminierungsreaktionen<sup>4-6)</sup> in die entsprechenden Silaolefine überführen wollen. Bisherige Untersuchungen an 9-Silylfluorenen haben sich auf 9-(Trimethylsilyl)fluorene beschränkt<sup>7)\*</sup>, die für unsere Zwecke ungeeignet sind. Als Substituenten am Silicium haben wir zunächst neben verschiedenen Abgangsgruppen Phenyl- und Silylreste gewählt.

## Darstellung

Die Fluorenylsilane **3** wurden dargestellt, indem zu einer stark verdünnten Lösung des entsprechenden Chlorsilans **2** in Ether oder Tetrahydrofuran eine Lösung von Fluorenyllithium in Tetrahydrofuran getropft wurde [Gl. (1)].

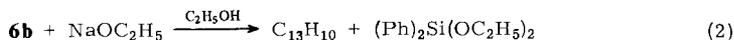


**4**: X = H

**5**: X = OTos

**6a**: X = OH

**b**: X =  $\text{OC}_2\text{H}_5$



Von Fluorenyltrimethylsilanen ist bekannt, daß die Fluoren-Silicium-Bindung leicht gespalten werden kann<sup>7)</sup>. Am Beispiel des Chlorsilans **3a** haben wir untersucht, unter welchen Bedingungen der Chlor-Substituent gegen andere Gruppen ausgetauscht werden kann, ohne das Grundgerüst der Verbindung zu zerstören.

Mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran läßt sich **3a** in sehr guten Ausbeuten zu **4** hydrieren, mit Silber-*p*-toluolsulfonat bei 50°C in Tetrahydrofuran 9-Fluorenyl-

\*) Anmerkung bei der Korrektur (11. 9. 1979). Inzwischen wurden unabhängig von uns auf anderem Weg 9-Fluorenyldi(*tert*-butyl)silan und Brom-9-fluorenyldi(*tert*-butyl)silan dargestellt: T. J. Barton und C. R. Tully, J. Organomet. Chem. **172**, 11 (1979).

diphenyl-*p*-toluolsulfonylsilan (5) darstellen. Gegen Wasser und Alkohole ist das Chlor-silan 3a erstaunlich beständig. Bei höherer Temperatur erfolgt langsam Hydrolyse bzw. Alkoholyse unter Bildung des Silanols 6a bzw. des Alkoxyisilans 6b. Rascher und quantitativ erhält man 6b, wenn man 3a mit einer äquimolaren Menge Natriumethylat in Tetrahydrofuran/Ethanol 12 Stunden bei Raumtemperatur reagieren läßt. Verwendet man dagegen einen Überschuß an Alkoholat, wird nicht nur Chlorid durch Alkoxid substituiert, sondern auch die Fluoren-Silicium-Bindung unter Bildung von Fluoren und Diphenyldiethoxysilan gespalten [Gl. (2)].

3a kann nicht nur durch Substitution der funktionellen Gruppe am Silicium modifiziert werden, sondern auch durch Reaktion des Wasserstoffatoms an C-9 des Fluorenyl-Restes. Dieses läßt sich z. B. durch *N*-Bromsuccinimid gegen Brom austauschen unter Bildung des 9-Bromfluoren-Derivates 7.

Erste weiterführende Versuche haben gezeigt, daß sich selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus 3a mit sterisch gehinderten Aminen (z. B. 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en) quantitativ Chlorwasserstoff abspalten läßt. Darüber wird später berichtet werden.

### Physikalische und spektroskopische Eigenschaften

Die neu dargestellten Silane 3–6 sind wenig temperatur- und luftempfindliche, farblose bis blaßgelbe Feststoffe, 7 ein orangefarbenes Öl, von denen sich 3a, 4, 5 und 6 nur in polaren, 3b und 7 auch in unpolaren Lösungsmitteln gut lösen.

Ihre  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  ( $\text{CCl}_4$ ) sind wenig aussagekräftig: Bei den diphenylsubstituierten Silanen wird das breite Multiplett des Fluorenylrestes ( $\delta = 6.8 - 8.0$ ) von einem Singulett bei

Tab. 1. Massenspektren der Fluorenylsilane 3–7. Nur Fragmente mit Intensitäten größer 1% und *m/e* größer 100 sind aufgeführt (Flu =  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ) (Varian MAT 311 A, 70 eV, Quelltemp. 90–120°C)

Flu - R	[M] <sup>+</sup>	[M - Flu] <sup>+</sup>	Abspaltung anderer Gruppen von Si	andere Si-haltige Fragmente	sonstige
R=Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (3a)	412 (11%)	247 (81%)	339 (5%) [M-SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 324 (5%) [M-SiMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 266 (3%) [M-2SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	173 (100%) [C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> Si <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 73 (58%) [SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	165 (10%) [Flu] <sup>+</sup>
R=SiPh <sub>2</sub> Cl (3a)	382 (15%)	217 (100%)		181 (11%) [C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Si] <sup>+</sup> 139 (6%) [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClSi] <sup>+</sup>	239 (2%) (Cl-haltig) 165 (15%) [Flu] <sup>+</sup>
R=SiPh <sub>2</sub> H (4)	348 (34%)	183 (100%)	271 (3%) [M-Ph] <sup>+</sup>	105 (32%) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si] <sup>+</sup>	241 (5%) [C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> 165 (22%) [Flu] <sup>+</sup>
R=SiPh <sub>2</sub> OTos (5)	518 (41%)	353 (50%)	366 (9%) [M-2Ph] <sup>+</sup>	273 (7%) [SiPh <sub>2</sub> OTol] <sup>+</sup> 199 (100%) [SiOTos] <sup>+</sup> 105 (1%) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si] <sup>+</sup>	165 (3%) [Flu] <sup>+</sup>
R=SiPh <sub>2</sub> OH (6a)	366 (28%) [M+2H] <sup>+</sup>	201 (100%)		183 (15%) [C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Si] <sup>+</sup>	243 (2%) ? 165 (41%) [Flu] <sup>+</sup>
R=SiPh <sub>2</sub> OEt (6b)	392 (7%)	227 (100%)	347 (1%) [M-OEt] <sup>+</sup>	183 (50%) [C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Si] <sup>+</sup>	199 (2%) [C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O] <sup>+</sup> 165 (8%) [Flu] <sup>+</sup> 123 (3%) [C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O] <sup>+</sup>
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br-SiPh <sub>2</sub> Cl (7)	461 (17%) [M+H] <sup>+</sup>	217 (100%) [M-C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br] <sup>+</sup>	346 (3%) [M-HBr-Cl] <sup>+</sup> 304 (3%) [M-HBr-H] <sup>+</sup> 269 (5%) [C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> SiPh] <sup>+</sup>	381 (4%) [M-HBr] <sup>+</sup> 181 (20%) [C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Si] <sup>+</sup>	241 (81%) [C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Br] <sup>+</sup> 164 (28%) [C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>

ca.  $\delta = 7.3$  für die Phenylprotonen überlagert. Das Singulett (bei **4**: Dublett) des Methin-Protons am C-9-Atom des Fluorenylrestes tritt bei 4.5–4.9 ppm auf (bei **3b**: 4.25 ppm); die Signale der Protonen der funktionellen Gruppen finden sich in den üblichen Bereichen [ $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.0$  (**3b**);  $\delta(\text{SiH}) = 5.08$  (d,  $J = 3$  Hz) (**4**);  $\delta(\text{CH}_3) = 2.30$  (**5**);  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 3.70$  (q), 1.15 (t) (**6b**)]. Das Signal des OH-Protons von **6a** wird in  $\text{CCl}_4$  nicht beobachtet. In  $[\text{D}_6]$ Benzol ist seine Lage abhängig von der Konzentration der Lösung. Das bei gesättigter Lösung bei  $\delta = 1.85$  zu beobachtende Signal wird bei Verdünnung zu höherem Feld verschoben. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß **6a** in Lösung über Wasserstoffbrücken assoziiert vorliegt.

Die IR-Spektren von **3–7** zeigen im Bereich von  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  neben den für die funktionellen Gruppen typischen Banden (**4**: Si–H  $2160 \text{ cm}^{-1}$ , KBr) bei den Phenylsilanen **3a** und **4–7** bei ca. 1430 und 1070 die für Si– $\text{C}_6\text{H}_5$  bzw. bei **3b** bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$  die für Si– $\text{CH}_3$  charakteristischen Schwingungen<sup>8)</sup>.

In den Massenspektren von Organosilicium-Verbindungen sind hauptsächlich silicium-haltige Fragmente zu beobachten, da das Siliciumatom bevorzugt die positive Ladung trägt<sup>9)</sup>. Bei **3–7** (Tab. 1) dominiert die Abspaltung des Fluorenylrestes aus dem Molekül-Ion, während Ionen, die durch primäre Abspaltung anderer Gruppen vom Silicium entstehen, weniger stabil sind. Die Tatsache, daß stets auch die für Fluoren typischen Peaks zu beobachten sind, deutet darauf hin, daß die Verbindungen im Massenspektrometer teilweise thermischem Zerfall unterliegen. Aufeinanderfolgende Abspaltung eines Br- und Cl-Radikals führt bei **7** unter den Bedingungen der Massenspektrometrie zum Silaolefin  $\text{H}_8\text{C}_{13} = \text{SiPh}_2$  ( $m/e = 346$ ); entsprechende Fragmentierungen bei **3–6** können wegen der geringen Intensität der fraglichen Peaks nicht sicher beobachtet werden.

## Molekülstrukturen von **3b** und **6a**

Zellparameter: **3b**: triklin,  $P\bar{1}$  ( $Z = 2$ ),  $a = 962.7$  (11),  $b = 1021.7$  (11),  $c = 1823.0$  (25) pm,  $\alpha = 99.3^\circ$  (1),  $\beta = 115.70^\circ$  (8),  $\gamma = 116.73^\circ$  (8);  $V = 1294 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.06 \text{ g/cm}^3$ .

**6a**: monoklin,  $P2_1$  ( $Z = 4$ ),  $a = 1029$  (2),  $b = 1928$  (5),  $c = 987$  (1) pm,  $\beta = 96.58^\circ$  (13);  $V = 1945 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.09 \text{ g/cm}^3$ .

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069$  pm) (**3b** 4126, **6a** 2821 unabhängige Reflexe). Die Strukturen wurden durch MULTAN (Syntex XTL) gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. **3b**:  $R_1 = R_2 = 0.057$ , 3016 Strukturaktoren ( $F_o \geq 4.1 \sigma$ ,  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$ ). **6a**:  $R_1 = R_2 = 0.076$ , 2330 Strukturaktoren ( $F_o \geq 4.0 \sigma$ ,  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 46^\circ$ ).

In Tab. 2 und 3 sind die Atomparameter wiedergegeben. Die Temperaturfaktoren sind definiert durch  $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2 a^* B_{11} + k^2 b^* B_{22} + l^2 c^* B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$  ( $B_{ij}$  in  $10^4 \cdot \text{pm}^2$ ). Abb. 1 und 2 zeigen Ansichten der Verbindungen. In Tab. 4 sind einander entsprechende Abstände und Winkel von **3b** und den beiden unabhängigen Molekülen von **6a** einander gegenübergestellt.

Die Konformationen, Bindungsabstände und -winkel der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **6a** unterscheiden sich nicht signifikant voneinander (s. Tab. 4); in der folgenden Diskussion werden Mittelwerte verwendet. **3b** und **6a** besitzen nicht-kristallographische Spiegelebenen durch die Mitte des Fluorenyl-Restes, Si1 und Si4 bzw. O 1. Daraus ergibt sich, daß die Anordnung der Substituenten an der C9–Si1-Bindung fast ideal gestaffelt ist, wobei das Wasserstoffatom an C9 und die OH-Gruppe (**6a**) bzw. ein Trimethylsilyl-Rest (**3b**) an Si 1 *trans*-ständig zueinander sind. Diese Konformation vermindert die sterische Wechselwirkung zwischen den Phenyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppen am Silicium und dem Fluorenyl-Rest auf ein Minimum und sollte daher auch

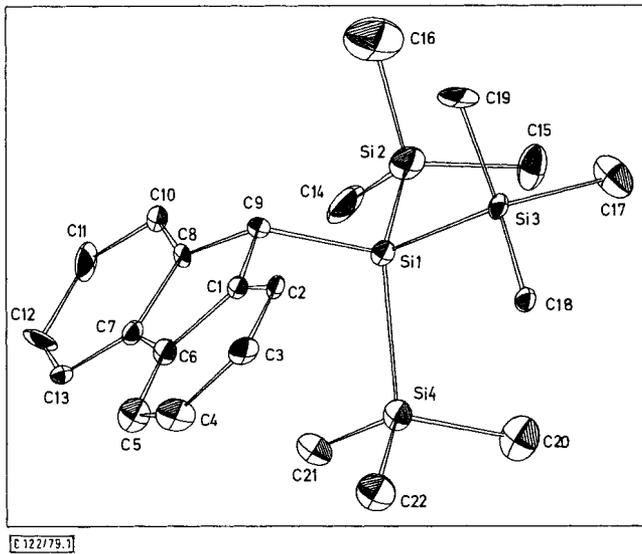


Abb. 1. Molekülstruktur von 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (**3b**). Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet

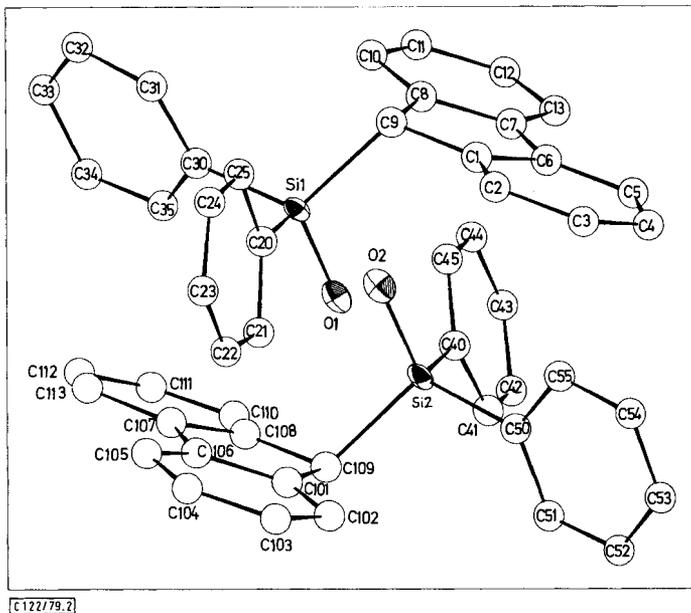


Abb. 2. Ansicht einer asymmetrischen Einheit in kristallinem **6a**. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. O1 und O2 sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden

bei den anderen Fluorenylsilanen 3–7 und in Lösung begünstigt sein. Dieser Gesichtspunkt ist besonders im Hinblick auf die von uns geplanten Eliminierungsreaktionen (s. Einleitung) von Interesse, da bimolekulare Eliminierungen bekanntlich besonders glatt verlaufen, wenn die abzuspaltenden Substituenten in voller *trans*-Lage zueinander stehen<sup>10)</sup>.

Abstände und Winkel in den Fluorenyl-Resten von **3b** und **6a** unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Fluoren<sup>11)</sup> bzw. in anderen kristallographisch untersuchten

Tab. 2. Atomparameter von **3b**

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
C1	0.3175(5)	1.0194(4)	0.4332(2)	3.0(2)	3.4(2)	3.1(2)	2.0(2)	1.5(1)	1.4(1)
C2	0.2031(6)	0.9110(4)	0.4519(2)	3.5(2)	4.3(2)	3.8(2)	2.2(2)	1.8(2)	1.6(2)
C3	0.1893(6)	0.9706(6)	0.5198(3)	4.7(2)	6.9(3)	4.8(2)	3.6(2)	3.3(2)	3.3(2)
C4	0.2854(7)	1.1339(6)	0.5693(3)	6.1(3)	7.4(3)	4.7(2)	4.7(3)	3.4(2)	2.7(2)
C5	0.4061(6)	1.2454(5)	0.5544(3)	5.1(3)	4.6(2)	4.1(2)	3.4(2)	2.0(2)	1.1(2)
C6	0.4221(5)	1.1884(4)	0.4860(2)	3.4(2)	4.0(2)	3.5(2)	2.5(2)	1.4(2)	1.7(2)
C7	0.5412(6)	1.2737(5)	0.4583(3)	3.5(2)	4.0(2)	4.0(2)	2.2(2)	1.2(2)	1.8(2)
C8	0.5156(6)	1.1599(5)	0.3904(2)	3.4(2)	4.4(2)	3.8(2)	2.4(2)	1.9(2)	2.4(2)
C9	0.3582(5)	0.9902(4)	0.3640(2)	3.4(2)	3.6(2)	3.5(2)	2.3(2)	1.9(2)	1.7(1)
C10	0.6285(7)	1.2126(5)	0.3599(3)	4.6(2)	6.6(3)	5.0(2)	3.2(2)	2.7(2)	3.1(2)
C11	0.7585(7)	1.3794(8)	0.3927(4)	4.6(3)	7.9(3)	8.9(3)	2.7(3)	4.2(3)	5.8(3)
C12	0.7761(8)	1.4900(6)	0.4569(4)	5.0(3)	4.6(3)	8.5(3)	1.0(2)	2.6(3)	3.1(2)
C13	0.6718(7)	1.4405(5)	0.4904(3)	4.7(3)	3.5(2)	6.1(2)	1.6(2)	2.1(2)	1.8(2)
Si1	0.1376(2)	0.8917(1)	0.2406(1)	3.91(6)	3.84(5)	3.04(5)	2.41(5)	1.71(4)	1.32(4)
Si2	0.2186(2)	0.8650(2)	0.1763(1)	6.9(1)	7.6(1)	4.2(1)	4.3(1)	3.5(1)	2.2(1)
Si3	-0.1019(2)	0.6251(1)	0.2051(1)	4.62(7)	3.72(5)	4.94(6)	2.01(5)	2.25(5)	1.07(5)
Si4	0.0257(2)	1.0556(1)	0.2275(1)	4.82(7)	5.04(6)	4.08(5)	3.43(5)	1.89(5)	2.14(5)
C14	0.3596(10)	1.0551(7)	0.1510(4)	12.3(5)	12.1(4)	7.1(3)	5.7(4)	7.0(3)	5.8(3)
C15	0.0027(9)	0.7346(7)	0.0183(3)	9.1(4)	12.6(4)	4.7(3)	5.0(4)	3.7(3)	2.4(3)
C16	0.3474(9)	0.7687(7)	0.1627(4)	11.3(5)	11.9(4)	9.0(3)	8.3(4)	7.3(4)	3.8(3)
C17	-0.2696(8)	0.4858(6)	0.0810(3)	8.7(4)	6.6(3)	6.6(3)	1.0(3)	2.9(3)	0.0(2)
C18	-0.2540(7)	0.6241(5)	0.2414(3)	4.9(5)	5.7(2)	7.5(3)	2.6(2)	3.4(2)	2.5(2)
C19	0.0120(8)	0.5282(5)	0.2578(4)	8.4(4)	5.6(3)	10.4(3)	4.8(3)	6.0(3)	4.0(2)
C20	-0.1961(8)	0.9494(6)	0.1120(3)	7.8(3)	10.0(3)	5.2(2)	6.2(3)	2.1(2)	3.3(2)
C21	0.2044(8)	1.2583(6)	0.2446(3)	8.6(4)	6.2(3)	8.8(3)	5.3(3)	4.8(3)	4.4(2)
C22	-0.0349(7)	1.0909(5)	0.3090(3)	6.5(3)	6.6(3)	6.5(2)	4.8(2)	3.2(2)	2.5(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
H2	0.1331	0.7951	0.4167	4.5	H171	-0.3344	0.5322	0.0551	6.0
H3	0.1063	0.8947	0.5331	4.5	H172	-0.3564	0.3777	0.0642	6.0
H4	0.2778	1.1757	0.6170	4.5	H173	-0.2026	0.4885	0.0518	6.0
H5	0.4733	1.3624	0.5903	4.5	H181	0.3292	0.5200	0.2384	6.0
H9	0.3921	0.9135	0.3630	4.5	H182	-0.1790	0.7046	0.3046	6.0
H10	0.6147	1.1340	0.3128	4.5	H183	-0.3377	0.6493	0.2061	6.0
H11	0.8493	1.4239	0.3748	4.5	H191	0.0814	0.5775	0.3227	6.0
H12	0.8663	1.6052	0.4743	4.5	H192	-0.0735	0.4141	0.2344	6.0
H13	0.6914	1.5267	0.5368	4.5	H193	0.1090	0.5435	0.2456	6.0
H141	0.2888	1.1075	0.1215	6.0	H201	-0.2946	0.8560	0.1072	6.0
H142	0.4845	1.1438	0.1861	6.0	H202	-0.2349	1.0177	0.0982	6.0
H143	0.3748	1.0483	0.0824	6.0	H203	-0.1802	0.9112	0.0657	6.0
H151	0.0293	0.6644	-0.0055	6.0	H211	0.2305	1.2414	0.1998	6.0
H152	-0.1222	0.6503	0.0080	6.0	H212	0.1575	1.3241	0.2361	6.0
H153	-0.0340	0.7757	-0.0239	6.0	H213	0.3202	1.3183	0.3030	6.0
H161	0.3563	0.7365	0.2096	6.0	H221	-0.0676	1.1665	0.3046	6.0
H162	0.2872	0.6769	0.1061	6.0	H222	-0.1382	0.9915	0.2966	6.0
H163	0.4752	0.8469	0.1800	6.0	H223	0.0720	1.1362	0.3695	6.0

C122799.Tab.2

Tab. 3. Atomparameter von **6a**. Für die Wasserstoffatome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ( $B = 5.5 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ) verwendet

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c
S11	0.11089(25)	0.58950(0)	0.06616(25)		H2	-0.1053	0.4659	0.1933
O1	0.1256(6)	0.5536(3)	-0.0856(6)		H3	-0.1854	0.3586	0.1262
O20	-0.062(1)	0.610(1)	0.081(1)	3.3(2)	H4	-0.0505	0.2716	0.0598
O21	-0.154(1)	0.613(1)	-0.034(1)	5.1(2)	H5	0.1790	0.2903	0.0588
O22	-0.280(1)	0.638(1)	-0.016(1)	6.5(3)	H9	0.1487	0.5312	0.2761
O23	-0.313(1)	0.655(1)	0.099(1)	6.7(3)	H10	0.4255	0.5737	0.2317
O24	-0.229(1)	0.650(1)	0.214(1)	7.9(4)	H11	0.6197	0.5177	0.1859
O25	-0.099(1)	0.627(1)	0.208(1)	5.6(3)	H12	0.6084	0.3986	0.1003
O30	0.217(1)	0.660(1)	0.100(1)	3.1(2)	H13	0.4107	0.3404	0.0669
O31	0.229(1)	0.694(1)	0.223(1)	5.5(3)	H21	-0.1377	0.5955	-0.1227
O32	0.314(1)	0.750(1)	0.254(1)	6.5(3)	H22	-0.3434	0.6458	-0.0955
O33	0.385(1)	0.776(1)	0.155(1)	6.3(3)	H23	-0.4016	0.6728	0.1073
O34	0.369(1)	0.743(1)	0.023(1)	5.1(3)	H24	-0.2595	0.6629	0.3012
O35	0.289(1)	0.686(1)	0.002(1)	3.7(2)	H25	-0.0376	0.6214	0.2946
O1	0.0867(8)	0.4467(5)	0.1609(8)	2.6(2)	H31	0.1861	0.6750	0.3036
O2	-0.045(1)	0.433(1)	0.164(1)	4.3(2)	H32	0.3170	0.7766	0.3381
O3	-0.092(1)	0.366(1)	0.125(1)	5.1(2)	H33	0.4451	0.8143	0.1745
O4	-0.014(1)	0.316(1)	0.087(1)	4.8(2)	H34	0.4170	0.7629	-0.0485
O5	0.121(1)	0.328(1)	0.087(1)	4.2(2)	H35	0.2880	0.6625	-0.0884
O6	0.1668(8)	0.397(5)	0.1228(8)	2.8(2)	H102	0.0695	0.5127	-0.4675
O7	0.298(1)	0.420(1)	0.131(1)	3.3(2)	H103	-0.1112	0.5830	-0.4059
O8	0.3013(8)	0.4887(5)	0.1759(8)	2.6(2)	H104	-0.0757	0.6908	-0.3220
O9	0.1619(9)	0.5115(5)	0.1890(9)	2.9(2)	H105	0.1283	0.7468	-0.3105
O10	0.422(1)	0.526(1)	0.197(1)	3.6(2)	H109	0.3280	0.5440	-0.5464
O11	0.533(1)	0.492(1)	0.169(1)	4.3(2)	H110	0.6047	0.5927	-0.4932
O12	0.533(1)	0.425(1)	0.123(1)	4.9(2)	H111	0.7045	0.7020	-0.4503
O13	0.415(1)	0.387(1)	0.106(1)	4.3(2)	H112	0.5919	0.7944	-0.3635
S12	0.3868(3)	0.4904(2)	-0.3243(3)		H113	0.3718	0.7827	-0.3220
O2	0.3809(6)	0.5210(3)	-0.1691(6)		H41	0.5201	0.4316	-0.5347
O40	0.357(1)	0.464(1)	-0.340(1)	3.9(2)	H42	0.7452	0.4111	-0.5768
O41	0.592(1)	0.439(1)	-0.463(1)	5.0(3)	H43	0.8991	0.4108	-0.3844
O42	0.724(1)	0.421(1)	-0.482(1)	6.0(3)	H44	0.8578	0.4549	-0.1704
O43	0.812(1)	0.428(1)	-0.374(1)	6.3(3)	H45	0.6268	0.4839	-0.1470
O44	0.786(1)	0.451(1)	-0.250(1)	7.3(3)	H51	0.2620	0.4156	-0.5683
O45	0.653(1)	0.470(1)	-0.234(1)	5.6(3)	H52	0.1184	0.3234	-0.6056
O50	0.268(1)	0.418(1)	-0.364(1)	7.9(2)	H53	0.0360	0.2662	-0.4257
O51	0.2286(9)	0.3931(5)	-0.4917(9)	3.4(2)	H54	0.0886	0.3095	-0.2043
O52	0.142(1)	0.340(1)	-0.515(1)	3.8(2)	H55	0.2407	0.4010	-0.1640
O53	0.094(1)	0.308(1)	-0.408(1)	4.3(2)				
O54	0.127(1)	0.331(1)	-0.283(1)	5.0(2)				
O55	0.214(1)	0.385(1)	-0.255(1)	4.5(2)				
O101	0.204(1)	0.592(1)	-0.426(1)	2.8(2)				
O102	0.083(1)	0.560(1)	-0.433(1)	3.3(2)				
O103	0.022(1)	0.601(1)	-0.396(1)	4.0(2)				
O104	-0.002(1)	0.668(1)	-0.353(1)	4.2(2)				
O105	0.114(1)	0.699(1)	-0.342(1)	3.9(2)				
O106	0.219(1)	0.661(1)	-0.383(1)	3.1(2)				
O107	0.356(1)	0.680(1)	-0.386(1)	3.4(2)				
O108	0.424(1)	0.624(1)	-0.433(1)	3.5(2)				
O109	0.3336(8)	0.5623(5)	-0.4528(8)	2.6(2)				
O110	0.556(1)	0.632(1)	-0.456(1)	4.4(2)				
O111	0.614(1)	0.695(1)	-0.431(1)	4.6(2)				
O112	0.550(1)	0.750(1)	-0.381(1)	5.2(3)				
O113	0.422(1)	0.744(1)	-0.355(1)	4.7(2)				

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
S11	2.6(1)	3.0(1)	2.8(1)	0.4(1)	0.4(1)	-0.0(1)
O1	4.8(3)	3.8(3)	3.0(3)	0.5(3)	0.8(3)	-0.7(3)
S12	3.2(1)	2.9(1)	3.1(1)	0.5(1)	0.7(1)	-0.0(1)
O2	5.0(3)	4.5(3)	2.4(3)	0.4(3)	0.0(3)	-0.5(3)

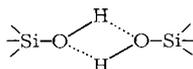
Fluoren-Derivaten (2-Amino-7-nitro-<sup>12a</sup>) bzw. 4-Acetylaminofluoren<sup>12b</sup>); lediglich die C6–C7-Abstände sind mit 144.1 (**3b**) bzw. 143.6 pm (**6a**) leicht verkürzt (gegenüber 148.6<sup>11</sup>, 145.7<sup>12a</sup>) bzw. 147.5<sup>12b</sup>) pm). Anders als in Fluoren bzw. den genannten Derivaten sind die C<sub>13</sub>-Gerüste in **3b** und **6a** nicht planar. C9 liegt in **3b** mit 11.7(4) pm bzw. in **6a** mit 8.7(8) pm deutlich über der Ebene der übrigen vier Atome des Fünfrings. Während diese Ebene in **6a** mit den besten Ebenen der beiden Sechsringe Winkel von durchschnittlich 1.8° einschließt, beträgt der entsprechende Winkel bei **3b** 4.0°. Der sich bei **3b** daraus ergebende Winkel von 7.9° zwischen den beiden Sechsring-Normalen ist deutlich größer als bei **6a** (3.7°) und den Vergleichsverbindungen (< 2°<sup>11</sup>), 4.0°<sup>12a</sup>) bzw. 1.0°<sup>12b</sup>). Da diese Faltung weg vom Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest erfolgt ist anzunehmen, daß sterische Wechselwirkungen für diesen Effekt verantwortlich sind.

Tab. 4. Die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel der Fluorenylsilane **3b** und **6a**

Abstände (in pm)					
<b>3b</b>	<b>6a</b> (Molekül 1)		<b>6a</b> (Molekül 2)		
C9 - C1	149.9(7)	C9 - C1	147.9(13)	C109 - C101	150.4(12)
C9 - C8	150.6(6)	C9 - C8	151.9(12)	C109 - C108	150.4(13)
C1 - C6	140.8(6)	C1 - C6	140.3(12)	C101 - C106	139.8(14)
C6 - C7	144.1(7)	C6 - C7	141.9(13)	C106 - C107	145.6(13)
C7 - C8	139.9(7)	C7 - C8	138.9(14)	C107 - C108	140.3(14)
restl. C - C (Fluorenyl):		restl. C - C (Fluorenyl):		restl. C - C (Fluorenyl):	
(Mittel) 137.7		(Mittel) 139.2		(Mittel) 138.4	
C9 - Si1	194.7(4)	C9 - Si1	187.9(9)	C109 - Si2	191.5(9)
Si1 - Si2	236.7(2)	Si1 - O1	162.9(6)	Si2 - O2	164.8(7)
Si1 - Si3	237.5(2)	O1...O2	291.2(9)		
Si1 - Si4	235.6(2)	Si1 - C20	187.1(10)	Si2 - O40	184.8(11)
Si - C <sub>HO</sub> (Mittel) 185.6		Si1 - C30	184.4(10)	Si2 - C50	186.4(10)
		C - C (Phenyl)		C - C (Phenyl)	
		(Mittel) 138.2		(Mittel) 137.6	
Winkel (in Grad)					
<b>3b</b>	<b>6a</b> (Molekül 1)		<b>6a</b> (Molekül 2)		
C1 - C9 - C8	102.5(4)	C1 - C9 - C8	102.6(7)	C101 - C109 - C108	103.2(7)
C9 - C1 - C6	110.0(4)	C9 - C1 - C6	110.3(8)	C109 - C101 - C106	110.0(8)
C1 - C6 - C7	108.2(4)	C1 - C6 - C7	108.0(8)	C101 - C106 - C107	108.1(8)
C6 - C7 - C8	109.3(4)	C6 - C7 - C8	110.5(8)	C106 - C107 - C108	109.4(8)
C7 - C8 - C9	109.4(4)	C7 - C8 - C9	108.2(8)	C107 - C108 - C109	109.0(8)
C1 - C9 - Si1	112.3(5)	C1 - C9 - Si1	113.7(6)	C101 - C109 - Si2	110.5(6)
C8 - C9 - Si1	111.5(3)	C8 - C9 - Si1	110.8(6)	C108 - C109 - Si2	111.1(6)
C9 - Si1 - Si2	110.2(2)	C9 - Si1 - O1	106.5(4)	C109 - Si2 - O2	108.5(4)
C9 - Si1 - Si3	109.1(2)	C9 - Si1 - C20	110.5(4)	C109 - Si2 - O40	110.2(4)
C9 - Si1 - Si4	109.7(2)	C9 - Si1 - C30	110.9(4)	C109 - Si2 - C50	105.9(4)
Si2 - Si1 - Si3	107.58(8)	O1 - Si1 - C20	111.1(4)	O2 - Si2 - O40	108.1(4)
Si2 - Si1 - Si4	109.59(8)	O1 - Si1 - C30	109.6(4)	O2 - Si2 - C50	111.5(4)
Si3 - Si1 - Si4	110.65(8)	O20 - Si1 - C30	108.3(4)	O40 - Si2 - C50	112.6(5)
Si1 - Si - C <sub>Me</sub> (Mittel) 111.6					
C <sub>Me</sub> - Si - C <sub>Me</sub> (Mittel) 107.4					

Keine wesentliche Abweichung von einer ideal tetraedrischen Koordination ist beim Si1-Atom in **3b** festzustellen. Die Si1–Si-Bindungslängen sind untereinander gleich und entsprechen den Mittelwerten in  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  (236.1 pm)<sup>13)</sup> bzw. in  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3$  (236.3 pm)<sup>14)</sup>. Dagegen ist die C9–Si1-Bindung gegenüber theoretischen und beobachteten Si–C(sp<sup>3</sup>)-Abständen<sup>15)</sup> mit 194.7 pm deutlich verlängert. Da dieser Effekt in der Struktur von **6a** nicht mehr auftritt, muß man davon ausgehen, daß die Abstandsverlängerung allein von den Trimethylsilyl-Substituenten verursacht wird (vgl. Lit.<sup>14)</sup>). Ob elektronische oder sterische Gründe dafür verantwortlich sind, läßt sich im Augenblick nicht entscheiden.

Der Si–O-Abstand in **6a** (163.9 pm) entspricht dem in anderen kristallographisch untersuchten Silanolen<sup>16)</sup>. In diesen sind im Kristall jeweils zwei oder mehrere Moleküle über Wasserstoff-Brücken miteinander verknüpft, wobei sich die daran beteiligten Sauerstoff-Atome auf 256–272 pm annähern. In **6a** beträgt der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit 291.2 pm (Winkel Si–O···O 121.3(3) bzw. 116.1°(3)). Trotzdem glauben wir, daß die beiden Moleküle auch in Lösung (vgl. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren) durch Wasserstoff-Brücken verbunden sind, möglicherweise der Art



(für eine Diskussion der Kriterien für das Vorliegen von H-Brücken vgl. Lit.<sup>17)</sup>).

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren Dr. F. R. Kreißl und W. Uedelhoven für die Aufnahme der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert, die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Produkte.

1) *Chlor-9-fluorenyldiphenylsilan (3a)*: Die Lösung von 16.5 g (100 mmol) Fluoren in 200 ml THF wird mit 0.7 g (100 mmol) fein geschnittenem Lithium versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert von ungelöstem Lithium ab und tropft die orangebraune Lösung während 24 h zu einer heftig gerührten Lösung von 25.3 g (100 mmol) Dichlordiphenylsilan in 700 ml Ether. Das Gemisch wird weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 250 ml Hexan aufgenommen und die Lösung heiß vom ungelösten LiCl über eine G3-Fritte filtriert. Beim Abkühlen auf –20°C fällt ein blaßgelber Feststoff aus, der nochmals aus Hexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 18.7 g (49%), Schmp. 114°C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClSi}$  (382.9) Ber. C 78.39 H 5.00 Si 7.33  
Gef. C 76.48<sup>18)</sup> H 5.13 Si 7.32 Molmasse 382 (MS, rel. <sup>35</sup>Cl)

2) *9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (3b)*: Zu einer Lösung von 5.0 g (15.3 mmol) Bromtris(trimethylsilyl)silan<sup>19)</sup> in 50 ml THF wird während 1 h eine Lösung von 15.3 mmol 9-Fluorenyllithium in 40 ml THF [s. vorstehend 1)] getropft. Anschließend wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. mit 50 ml Ether und 80 ml Hexan versetzt. Nach 12 h Rühren

bei Raumtemp. werden die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird wie bei 1) aufgearbeitet und gereinigt. Aus Hexan große farblose Tafeln, Ausb. 4.72 g (75%), Schmp. 141–144°C.

$C_{22}H_{36}Si_4$  (412.2) Ber. C 64.00 H 8.78 Si 27.21  
Gef. C 64.13 H 8.85 Si 27.5 Molmasse 412 (MS)

3) *9-Fluorenyldiphenylsilan* (4): Eine Mischung von 5.26 g (13.8 mmol) **3a** und 0.23 g (6.0 mmol)  $LiAlH_4$  in 50 ml THF wird 10 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird dann auf einer G3-Fritte abfiltriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit. Durch Umfällen des Rückstandes aus THF/Hexan und anschließendem Umkristallisieren aus Hexan erhält man große farblose Kristalle. Ausb. 3.85 g (80%), Schmp. 138–139°C.

$C_{25}H_{20}Si$  (348.4) Ber. C 86.16 H 5.78 Si 8.06  
Gef. C 84.69<sup>18)</sup> H 5.85 Si 8.20 Molmasse 348 (MS)

4) *9-Fluorenyl(4-methylphenylsulfonyl)diphenylsilan* (5): 25 g (14.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure werden mit KOH in wäbriger Lösung (200 ml) neutralisiert. Dazu gibt man 22.4 g (13.2 mmol)  $AgNO_3$  und läßt aus heißem Wasser auskristallisieren. Das Silbertosylat wird zweimal mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Zur Lösung von 3.82 g (10 mmol) **3a** in 30 ml THF werden 3.0 g (10.8 mmol) Silberosylat gegeben. Das Gemisch wird bei 50°C 1 h stark gerührt, wobei das Tosylat in Lösung geht und  $AgCl$  ausfällt. Letzteres wird über eine G3-Fritte abfiltriert, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Umfällen des Rückstandes aus THF/Hexan und anschließendes zweimaliges Umkristallisieren aus THF gibt farblose Kristalle, die sich bei Raumtemp. langsam zersetzen und daher bei –78°C aufbewahrt werden. Ausb. 2.7 g (40%), Schmp. 168°C (Zers.).

$C_{32}H_{26}O_3SSi$  (518.6) Ber. C 74.10 H 5.05 Si 5.41  
Gef. C 73.85 H 5.11 Si 5.33 Molmasse 518 (MS)

5) *9-Fluorenyldiphenylsilanol* (6a): Die Suspension von 0.50 g (1.3 mmol) **3a** in 100 ml Wasser wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 140°C getrocknet. Ausb. 0.47 g (99%), Schmp. 170–173°C.

$C_{25}H_{20}OSi$  (364.4) Ber. C 81.13 H 5.57 Si 8.25  
Gef. C 81.59 H 5.92 Si 8.50 Molmasse 364 (MS)

6) *Ethoxy-9-fluorenyldiphenylsilan* (6b): Zu einer Lösung von 0.53 g (1.4 mmol) **3a** in 20 ml THF wird eine Lösung von 1.39 mmol  $NaOC_2H_5$  in 5 ml Ethanol gegeben. Nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und die Lösung von ungelöstem  $NaCl$  filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert **6b** beim Abkühlen auf –78°C. Ausb. 0.54 g (98%), Schmp. 85–109°C.

$C_{27}H_{24}OSi$  (392.5) Ber. C 82.59 H 6.16 Si 7.16  
Gef. C 82.32 H 6.25 Si 7.3 Molmasse 392 (MS)

7) *Umsetzung von 6b mit überschüssigem Natriumethylat*: Zu einer Lösung von 0.40 g (1.02 mmol) **6b** in 10 ml THF und 5 ml wasserfreiem Ethanol wird 1 mmol  $NaOC_2H_5$  gegeben. Es wird 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dabei färbt sich die Lösung schwach braun. Anschließend werden die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan aufgenommen und filtriert. Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat zeigt IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren, die mit denen eines Gemisches von authentischem Fluoren und Diethoxydiphenylsilan übereinstimmen.

8) *(9-Brom-9-fluorenyl)chlordiphenylsilan* (7): Die Lösung von 5.21 g (13.65 mmol) **3a** in 60 ml  $CCl_4$  wird nach Zugabe von 2.43 g (13.65 mmol) *N*-Bromsuccinimid 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird über eine G3-Fritte filtriert und i. Hochvak. eingengt. Man erhält ein orangefarbenes zähes Öl, das noch Reste  $CCl_4$  enthält. Diese werden durch mehrmaliges Zugeben

und Abziehen von Cyclohexan entfernt. Durch Ausfrieren aus Cyclohexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erhält man 7 als orangefarbenes Öl. Ausb. 4.41 g (70%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BrClSi}$  (461.9) Ber. C 65.01 H 3.93 Si 6.08

Gef. C 65.27 H 4.14 Si 5.82 Molmasse 460 (MS, rel.  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ )

## Literatur

- <sup>1)</sup> L. E. Gusef'nikov, N. S. Nametkin und V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* **8**, 18 (1975).
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> P. H. Blustin, *J. Organomet. Chem.* **105**, 161 (1976). — <sup>2b)</sup> Y. A. Ustynyuk, P. I. Zakharov, A. A. Azizov, G. A. Shchembelov und I. P. Gloriozov, ebenda **96**, 195 (1975). — <sup>2c)</sup> M. D. Curtis, ebenda **60**, 63 (1973). — <sup>2d)</sup> R. Damrauer und D. R. Williams, ebenda **66**, 241 (1974). — <sup>2e)</sup> M. J. S. Dewar, D. H. Lo und C. A. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1311 (1975). — <sup>2f)</sup> O. P. Strausz, L. Gammie, G. Theodorakopoulos, P. G. Mezey und I. G. Czismadia, ebenda **98**, 1622 (1976). — <sup>2g)</sup> R. Ahlrichs und R. Heinzmann, ebenda **99**, 7452 (1977).
- <sup>3)</sup> A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, London 1966.
- <sup>4)</sup> N. Wiberg und G. Preiner, *Angew. Chem.* **89**, 343 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 362 (1977).
- <sup>5)</sup> T. J. Barton und D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5199 (1977).
- <sup>6)</sup> P. Boudjouk, J. R. Roberts, C. M. Golino und L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7926 (1972).
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> C. Eaborn und R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 937. — <sup>7b)</sup> R. W. Bott, C. Eaborn und T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2342. — <sup>7c)</sup> C. Eaborn und R. A. Shaw, ebenda **1955**, 1420. — <sup>7d)</sup> H. Gilman, A. G. Brook und L. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4531 (1953). — <sup>7e)</sup> H. Gilman, R. A. Benkeser und G. E. Dunn, ebenda **72**, 1689 (1950). — <sup>7f)</sup> M. T. Reetz, N. Greif und M. Kliment, *Chem. Ber.* **111**, 1095 (1978), und die dort zit. Lit.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> C. N. R. Rao, *Chemical Applications of the Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, London 1963. — <sup>8b)</sup> F. J. Bajer in *Progress in Infrared Spectroscopy*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1964.
- <sup>9)</sup> B. Y. K. Ho, L. Spialter und L. D. Smithson, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 361 (1975).
- <sup>10)</sup> J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* **74**, 731 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 225 (1962).
- <sup>11)</sup> D. M. Burns und J. Iball, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **227**, 200 (1965).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> L. Fallon III und H. L. Ammon, *J. Cryst. Mol. Struct.* **4**, 63 (1974). — <sup>12b)</sup> M. van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq und R. Touillaux, *Cryst. Struct. Comm.* **8**, 119 (1979).
- <sup>13)</sup> L. S. Bartell, F. B. Clippard und T. L. Boates, *Inorg. Chem.* **9**, 2436 (1970).
- <sup>14)</sup> U. Schubert, M. Wiener und F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **112**, 708 (1979).
- <sup>15)</sup> L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 221, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> M. Kakudo und T. Watase, *J. Chem. Phys.* **21**, 167 (1953). — <sup>16b)</sup> N. Kasai und M. Kadudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **27**, 605 (1954). — <sup>16c)</sup> L. E. Alexander, M. G. Northolt und R. Engmann, *J. Phys. Chem.* **71**, 4298 (1967).
- <sup>17)</sup> G. A. Jeffrey und S. Takagi, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 264 (1978).
- <sup>18)</sup> Schwierigkeiten wegen Carbidbildung, vgl. H. Schmidbaur und W. Wolf, *Chem. Ber.* **108**, 2842, 2851 (1975).
- <sup>19)</sup> H. Bürger und W. Kilian, *J. Organomet. Chem.* **18**, 299 (1969).

[122/79]