

Fluorenylsilane, V¹⁾

Umlagerungen silylsubstituierter Fluorenylsilane

Ulrich Schubert*, Christine Steib und Sabine Amberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. März 1985

Bei der Umsetzung von 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (**1**) mit Iod entsteht ausschließlich 9-Fluorenyliodbis(trimethylsilyl)silan (**2**), mit Brom zunächst gleichzeitig (9-Brom-9-fluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (**4**) und Brom-9-fluorenylbis(trimethylsilyl)silan (**3**), welche bei Brom-Überschuß in Dibrom(9-brom-9-fluorenyl)(trimethylsilyl)silan (**6**) übergehen. Silan **4** lagert sich thermisch oder durch Ag_2SO_4 unter Platzwechsel des Brom- und eines Silyl-Substituenten in Brombis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl]silan (**7**) um. Hydrolyse von **2** oder **7** durch wäßriges Aceton führt in Gegenwart von Ag_2SO_4 zu den entsprechenden Silanolen **11** bzw. **8**. Das durch Deprotonierung von **8** durch *n*-Butyllithium gebildete Silanolat unterliegt einer 1,3-Wanderung der Silylgruppe von C-9 des Fluorenylrestes zum Silanolat-Sauerstoff. Anschließende Umsetzung mit Chlorsilanen führt zu (9-Silyl-9-fluorenyl)bis(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)silanen (**9**, **10**). Das Trimethylsilyl-Derivat **9** läßt sich auch durch aufeinanderfolgende Umsetzung von **11** mit *n*-Butyllithium und Chlortrimethylsilan darstellen.

Fluorenylsilanes, V¹⁾

Rearrangements of Silyl-substituted Fluorenylsilanes

Reaction of 9-fluorenyltris(trimethylsilyl)silane (**1**) with iodine yields 9-fluorenyliodobis(trimethylsilyl)silane (**2**) exclusively, whereas **1** reacts with bromine initially by simultaneous formation of (9-bromo-9-fluorenyl)tris(trimethylsilyl)silane (**4**) and bromo-9-fluorenylbis(trimethylsilyl)silane (**3**). With an excess of bromine dibromo(9-bromo-9-fluorenyl)(trimethylsilyl)silane (**6**) is obtained from **3** or **4**. Silane **4** rearranges thermally or by means of Ag_2SO_4 to give bromobis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl]silane (**7**) by exchange of the bromo and one trimethylsilyl substituent. On hydrolysis of **2** or **7** in aqueous acetone and in the presence of Ag_2SO_4 the corresponding silanols **11** or **8** are formed. The silanolate, which is obtained by deprotonation of **8** with *n*-butyllithium, is subject to a 1,3-migration of the silyl group from C-9 of the fluorenyl moiety to the silanolate oxygen. Subsequent reaction with chlorosilanes yields (9-silyl-9-fluorenyl)bis(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)silanes (**9**, **10**). The trimethylsilyl derivative **9** can also be synthesized by consecutive reaction of **11** with *n*-butyllithium and chlorotrimethylsilane.

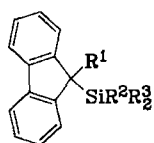
Es wurde bereits mehrfach versucht, 6-Silafulvene durch sperrige Substituenten am Silicium und durch Ersatz des Cyclopentadienyl-Restes gegen den Fluorenyl-Rest sterisch und elektronisch zu stabilisieren^{2b-4)}. Durch Umsetzung von Fluore-

nylhalogensilanen $C_{13}H_9SiXR^1R^2$ ($R^1 = R^2 = Ph$, $X = Cl$ ²⁾; $R^1 = R^2 = tBu$, $X = Br$ ³⁾; $R^1 = R^2 = CH_2SiMe_3$, $X = Cl$ ⁴⁾; $R^1 = Me$, $R^2 = iBu$, $X = Cl$ ⁴⁾) mit Basen wurden jedoch in keinem Fall 6-Silafulvene erhalten. Vielmehr wurden entweder Addukte $C_{13}H_8-SiR^1R^2-N$ ($N = tert. Amin$ ^{2b)}, $R_3P=CH_2$ ⁴⁾) oder, unter alleiniger Abspaltung des Protons von C-9 des Fluorenyl-Restes, die Anionen $[C_{13}H_8-SiXR^1R^2]^{-2b,3)}$ gebildet.

Wir berichten in dieser Arbeit über Untersuchungen an Fluorenylsilanen mit Silyl-Substituenten. Durch Umsetzung der einfach darstellbaren Verbindung 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (**1**)^{2a)} mit elementaren Halogenen sind die entsprechenden Fluorenylhalogensilane zugänglich. Es zeigte sich, daß diese und davon abgeleitete Derivate interessante Umlagerungs-Reaktionen eingehen.

Halogenierung von 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (**1**)

9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan wird durch elementares Brom in der 2- bzw. 7-Position des Fluorenylrestes bromiert, mit *N*-Bromsuccinimid in der 9-Position⁵⁾. Silan **1** bietet mit den Si-Si-Bindungen eine zusätzliche Angriffsstelle für elementare Halogene. Wie wir bereits berichtet haben⁶⁾, reagiert **1** mit Cl_2 in CCl_4 bei Raumtemperatur glatt unter Abspaltung zweier Silylgruppen und Bildung von Dichlor-9-fluorenyltris(trimethylsilyl)silan. Auch Iod greift nur die Si-Si-Bindung an; das Reaktionsgemisch in CCl_4 muß jedoch mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt werden. Es entsteht dabei ausschließlich 9-Fluorenyliodbis(trimethylsilyl)silan (**2**), eine relativ lichtempfindliche Verbindung.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1	H	SiMe ₃	SiMe ₃	7	SiMe ₃	Br	SiMe ₃
2	H	I	SiMe ₃	8	SiMe ₃	OH	SiMe ₃
3	H	Br	SiMe ₃	9	SiMe ₃	OSiMe ₃	SiMe ₃
4	Br	SiMe ₃	SiMe ₃	10	SiMe ₂ Ph	OSiMe ₃	SiMe ₃
5	Br	Br	SiMe ₃	11	H	OH	SiMe ₃
6	Br	SiMe ₃	Br				

Der Fortgang der Reaktion zwischen **1** und I_2 kann ¹H-NMR-spektroskopisch leicht verfolgt werden: das Signal des Methin-Protons an C-9 des Fluorenyl-Restes wird von 4.4 (in **1**) nach 4.6 ppm (in **2**), das der SiMe₃-Gruppe etwas zu höherem Feld verschoben.

Die Reaktion von **1** mit Brom verläuft wesentlich komplizierter, da sowohl Si-Si-Bindungen gespalten werden, als auch Bromierung des Fluorenyl-Restes an C-9 erfolgt (Halogenierung an anderen Stellen des Fluorenyl-Restes haben wir in keinem Fall beobachtet). Versetzt man eine Lösung von **1** in CCl_4 oder Pentan unter Kühlung langsam mit einem geringen Unterschub an Brom, so entstehen nebeneinander die Derivate **3** und **4**. Verbindung **4**, bei der 9-H durch Brom ersetzt, aber noch keine Si-Si-Bindung gebrochen ist, entsteht im Überschub und kann

in reiner Form isoliert werden. **3** konnte lediglich angereichert, aber durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sicher identifiziert werden.

Versetzt man **1** oder **4** oder ein Gemisch aus **3** und **4** mit einem Überschuß an Brom, so erhält man über die nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtbare, aber nicht isolierbare Verbindung **5** in nahezu quantitativer Ausbeute Dibrom(9-brom-9-fluorenyl)(trimethylsilyl)silan (**6**). In CCl_4 als Lösungsmittel wird im letzten Reaktionsschritt teilweise auch $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}-\text{SiClBr}(\text{SiMe}_3)$ gebildet, was aber durch Verwendung von Pentan oder Hexan als Lösungsmittel vermieden werden kann.

Die Reaktionsfolge $1 \rightarrow 3 + 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ läßt sich ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leicht verfolgen, da mit zunehmender Halogenierung des zentralen Siliciumatoms das Signal der am Silicium verbleibenden Trimethylsilyl-Gruppe(n) zu höherem Feld verschoben wird (0.5 ppm Differenz zwischen **1** und **6**).

6 wird auch erhalten, wenn eine Lösung der Iod-Verbindung **2** in CCl_4 mit Brom versetzt wird. Wie sich wiederum $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigen läßt, werden dabei nacheinander **3**, **5** und **6** gebildet. Daß Iod-Brom-Austausch der erste Reaktionsschritt ist, läßt sich auch daran erkennen, daß bei langsamer Zugabe von Brom zu einer Lösung von **2** sofort die für I_2 typische Färbung zu beobachten ist.

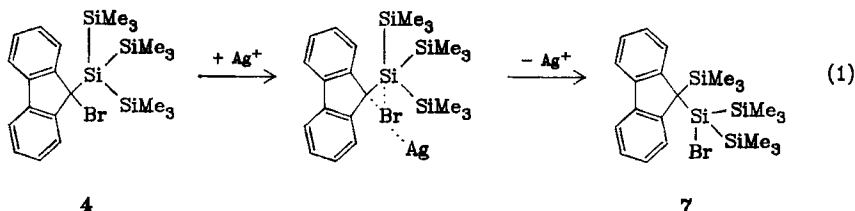
Umlagerung von (9-Brom-9-fluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (**4**)

Wie bereits vorläufig mitgeteilt¹⁾, lagert **4** beim Erhitzen in Substanz auf ca. 130°C quantitativ in Brombis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl]silan (**7**) um. Ein vergleichbarer, thermisch induzierter Platzwechsel eines Halogen- und Silyl-Substituenten ist uns nur von zwei Fällen bekannt: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ lagert sich beim Erhitzen in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ^{7a)} und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{P}(\text{Cl})t\text{Bu}$ in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Cl})-\text{P}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$ um⁸⁾. Die von Cowley und Newman⁸⁾ angedeutete Möglichkeit des intermediären Auftretens von Spezies mit Doppelbindung konnten wir für **4** ausschließen: Beim Erhitzen einer Decalin-Lösung lagert sich **4** selbst in Gegenwart von Benzaldehyd, das ein intermediäres Silaolefin abfangen würde, quantitativ in **7** um. Me_3SiBr -Abspaltung kann also ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu **4** liegt **6** auch nach mehrstündigem Erhitzen in Substanz auf 170°C noch unverändert vor. Die Halogen-Substituenten am zentralen Siliciumatom von **6** verhindern also eine zu **4** analoge Umlagerung, vermutlich durch Stärkung der verbliebenen Si-Si-Bindung.

Weitere Hinweise auf den Mechanismus der Umlagerung von **4** in **7** liefert die Beobachtung, daß sich **4** in Aceton- oder Benzol-Lösung bereits bei Raumtemperatur langsam in **7** umlagert, wenn festes Ag_2SO_4 zugegen ist. Da Na_2SO_4 keine Umlagerung bewirkt, kann eine Anion-induzierte Umlagerung ausgeschlossen werden.

Umlagerungen von β -Silylcarbenium-Ionen unter 1,2-Silyl-Wanderung sind lange bekannt⁹⁾. Das Carbenium-Zentrum kann auf vielerlei Weise erzeugt werden, so auch durch Reaktion von α -Halogen- β -silyl-Verbindungen mit Lewis-Säuren. Es wurde gezeigt, daß die Umlagerung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ durch AlCl_3 wesentlich beschleunigt werden kann^{7b)}.

Lockerung der C-9 – Br-Bindung in **4** und beginnende Wanderung des Halogens zum Silicium dürfte demnach der einleitende Reaktionsschritt bei der Umlagerung von **4** sein (vgl. Lit.¹⁰), wobei Einwirkung der Lewis-Säure Ag^+ die Entstehung einer positiven (Partial-)Ladung an C-9 des Fluorenyl-Restes begünstigt.



Synchrone oder nachfolgende Wanderung einer Silylgruppe an das kationische Zentrum und vollständige Übertragung des Halogens auf das Siliciumatom liefern Verbindung **7**.

Hydroxy- und Siloxy-substituierte Derivate

Die Silicium-Halogen-Bindung von **7** wird in wäßrigem Aceton sofort, die von **2** erst nach Zusatz von Ag_2SO_4 hydrolysiert. Dabei entstehen in hohen Ausbeuten die entsprechenden Silanole **8** bzw. **11**. Zur Darstellung von **8** kann man auch direkt von **4** ausgehen: Unter den angewandten Reaktionsbedingungen erfolgt rasche Umlagerung zu **7**, das sofort zu **8** hydrolysiert wird.

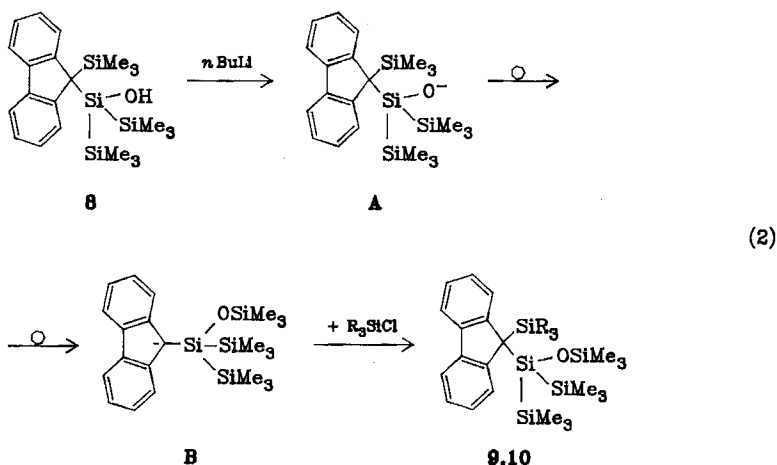
6 reagiert mit Aceton/Wasser/ Ag_2SO_4 sowie bei der Umsetzung mit Alkoholen oder Alkoholaten unter Spaltung der Fluoren-Silicium-Bindung und Bildung von 9-Hydroxy- bzw. 9-Bromfluoren (vgl. Lit.¹¹).

Zur *O*-Silylierung von **8** ist die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Pyridin nicht ausreichend. Das Trimethylsilyloxy-Derivat **9** entsteht aber glatt, wenn aus **8** durch *n*-Butyllithium das Silanolat gebildet und dieses anschließend mit Chlortrimethylsilan umgesetzt wird.

Damrauer et al. fanden¹², daß die Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ nach Abspaltung des OH-Protons unter 1,3-Wanderung der Silylgruppe vom Kohlenstoff zum Sauerstoff umlagern. Durch anschließende Reprotonierung wurden die Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{SiMe}_2-\text{OSiR}_3$ erhalten.

Um zu überprüfen, ob eine analoge anionische 1,3-Silyl-Wanderung auch bei der Bildung von **9** beteiligt ist, haben wir **8** nach der Reaktion mit Butyllithium mit Chlordimethylphenylsilan umgesetzt. Das Produkt zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen +1 und -1 ppm erwartungsgemäß drei Singulettts ($\delta = 0.5, 6\text{H}; 0.2, 9\text{H}; -0.2, 18\text{H}$). Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von **7-9** zeigt, daß das Signal bei 0.2 ppm einer OSiMe_3 -Gruppe zuzuordnen ist; demnach muß die SiMe_2Ph -Gruppe an C-9 des Fluorenyl-Restes gebunden sein. Bei dem Produkt handelt es sich also um **10**. Wäre die SiMe_3 -Gruppe an C-9 und die SiMe_2Ph -Gruppe an den Sauerstoff gebunden, würde man wie bei **7-9** für die SiMe_3 -Gruppe eine chemische Verschiebung von -0.1 bis

–0.2 ppm erwarten. Die Bildung von **9** und **10** verläuft demnach unter Silyl-Wanderung nach Gl. (2).



Die siloxysubstituierte Verbindung **9** ist auch aus dem Silanol **11** darstellbar. Setzt man **11** mit der doppelten Menge *n*-Butyllithium um, wird sowohl das Atom C-9 des Fluorenyl-Restes als auch die Silanolgruppe deprotoniert. Anschließende Reaktion mit Chlortrimethylsilan liefert **9** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Versuche zur Darstellung von 6-Silafulvenen

Die meisten der neu dargestellten Fluorenylsilane erscheinen prinzipiell geeignet, durch Eliminierungs-Reaktionen in die entsprechenden 6-Silafulvene übergeführt werden zu können. Alle unsere Versuche zur Abspaltung von Halogenwasserstoff, Trimethylsilanol, Bromtrimethylsilan oder Hexamethyldisiloxan waren jedoch erfolglos: Während z. B. aus 9-Fluorenylhalogenphosphanen durch tert. Amine, besonders 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU), leicht Halogenwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Phosphaalkene abspaltbar ist¹³, erhielten wir bei analogen Umsetzungen von **2** mit tert. Aminen, DBU oder *n*-Butyllithium keinerlei Hinweise auf das intermediäre Auftreten eines Silaalkens. Das aus **8** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium gebildete Silanolat A (Gl. 2) unterliegt zwar analog zur Peterson-Olefinierung¹⁴ einer 1,3-Silyl-Wanderung vom Kohlenstoff zum Sauerstoff, doch ist die dadurch gebildete carbanionische Verbindung **B** zu stabil, um Me_3SiO^- abzuspalten und das Silaolefin zu bilden. Auch unter sauren Reaktionsbedingungen (Natriumacetat in Eisessig oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Methylenchlorid), die bei β -Hydroxysilanen ebenfalls zur Silanol-Eliminierung und Bildung von Olefinen führen¹⁴, erfolgte bei **8** keinerlei Umsetzung.

β -Eliminierung von Trimethylhalogensilanen oder Hexamethyldisiloxan wird z. B. zur Synthese von Phospha-alkenen bzw. -alkinen häufig erfolgreich eingesetzt¹⁵. Im Gegensatz dazu lagert sich, wie beschrieben, **4** beim Erhitzen ohne Me_3SiBr -Abspaltung in **7** um; **9** liegt nach 20 h Erhitzen auf 340°C im Vakuum unverändert vor. In THF-Lösung ist **9** auch beim Erhitzen in Gegenwart von festem NaOH ¹⁶ stabil.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau Dr. G. Lange und Herrn Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme der Massenspektren und der Firma *Wacker-Chemie* für Chemikalien-Spenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff und mit getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. — Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Auf eine Wiedergabe der Signale der aromatischen Fluorenyl-Wasserstoffe wurde verzichtet (bei allen Verbindungen Multipllett im Bereich 7.2–8.0 ppm); Gerät Varian T-60. — MS: Varian MAT CH7 bzw. MAT 311A. — IR: Perkin Elmer Infrared Spectrometer 283.

9-Fluorenyliodbis(trimethylsilyl)silan (2): Eine Lösung von 5.0 g (12.1 mmol) **1**^{2a}) und 3.0 g (12.0 mmol) I_2 in 50 ml CCl_4 wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden Lösungsmittel, nicht umgesetztes Iod und alle anderen flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Farblose, am Licht sich schnell gelb färbende Kristalle, Ausb. 3.5 g (62%), Schmp. 96°C. — MS: m/z = 466 (4%, M^+), 301 (54; $\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_9$), 266 (73; $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiI}$), 193 (43; $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Si}$), 165 (27; C_{13}H_9), 131 (37; Si_2Me_3), 73 (100; SiMe_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , ext. TMS): δ = 4.6 (s, 1 H, CH), 0.0 (s, 18 H, SiMe_3). $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ISi}_3$ (466.3) Ber. C 48.94 H 5.84 I 27.21 Si 18.0
Gef. C 49.04 H 5.85 I 27.77 Si 18.1

(9-Brom-9-fluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (4): Zu einer Lösung von 2.13 g (5.2 mmol) **1** in 30 ml Pentan wird bei -10°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 0.25 ml (4.9 mmol) Br_2 in 25 ml Pentan so getropft, daß sich jeder Tropfen entfärbt. Anschließend wird i.Hochvak. zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Ausb. 1.35 g (53%), Subl.-P. 117°C. — MS: m/z = 492 (2%, M^+ rel. ^81Br); 411 (7; $\text{M} - \text{Br}$), 338 (68; $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr}$), 323 (21; $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr} - \text{Me}$); 265 (38; $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SiSiMe}_3$), 247 (28; $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), 173 (29; $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$), 131 (19; Si_2Me_3), 73 (100; SiMe_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext. TMS): δ = 0.1 (s, 27 H, SiMe_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrSi}_4$ (491.8) Ber. C 53.73 H 7.17 Br 16.25 Si 22.8
Gef. C 53.72 H 7.23 Br 16.19 Si 20.5

Bei der Kristallisation von **4** ist in der Mutterlauge **3** angereichert. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext. TMS, nach Subtraktion der Signale von **4**): δ = 4.5 (s, 1 H, CH), -0.1 (s, 18 H, SiMe_3).

Dibrom(9-brom-9-fluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (6): Zu einer Lösung von 5.0 g (12.1 mmol) **1** in 30 ml Pentan wird bei Raumtemp. langsam soviel Br_2 getropft, daß die Lösung bleibend braun gefärbt ist. Anschließend werden i.Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand wird wieder in Pentan aufgenommen und erneut Br_2 zugegeben. Dies wiederholt man mehrmals, bis das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches eine vollständige Umsetzung anzeigt. Das Produkt wird aus Pentan umkristallisiert, blaßgelbe Nadeln, Ausb. 5.6 g (91%), Schmp. 110°C. — MS: m/z = 506 (1%, M^+), 352 (8, $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr}$), 165 (23, C_{13}H_9), 73 (100, SiMe_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext. TMS): δ = -0.4 (s, 9 H, SiMe_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{Si}_2$ (505.2) Ber. C 38.05 H 3.39 Gef. C 38.05 H 3.54

Darstellung aus 2: Zu einer Lösung von 510 mg (1.1 mmol) **2** in 20 ml Pentan werden bei -10°C 0.27 ml (0.55 mmol) Br_2 in wenig Pentan getropft. Nach 30 min werden alle flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. abgezogen, und der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert.

Brombis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl]silan (7): 1.0 g (2.0 mmol) **4** werden in einem geschlossenen Gefäß ca. 1 h auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.92 g (92%), Subl.-P. 65 °C. — MS: $m/z = 492$ (1%, M^+), 338 (28; $M - Me_3SiBr$), 265 (22; $C_{13}H_8SiSiMe$), 255 (9; Me_6Si_3Br), 247 (39, Si_4Me_9), 174 (50; Si_3Me_6), 131 (17; Si_2Me_5), 73 (100, $SiMe_3$). — 1H -NMR (CCl_4 , ext. TMS): $\delta = -0.18$ (s, 9H, $CSiMe_3$), -0.20 (s, 18H, $SiSiMe_3$). — Röntgenstrukturanalyse s. Lit.¹⁾

$C_{22}H_{35}BrSi_4$ (491.8) Ber. C 53.73 H 7.17 Gef. C 53.51 H 7.29

Zur Umlagerung von **4** in **7** werden 20 mg (0.040 mmol) **4** und 8 mg Ag_2SO_4 in einem NMR-Röhrchen mit $[D_6]$ Aceton bzw. $[D_6]$ Benzol versetzt. Die Probe wird unter Lichtausschluß gehalten (um Bildung von Ag zu verhindern) und in regelmäßigen Abständen 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

9-Fluorenylbis(trimethylsilyl)silanol (11): Die Lösung von 0.40 g (0.85 mmol) **2** in 50 ml Aceton und 5 ml Wasser wird mit 0.14 g (0.46 mmol) Ag_2SO_4 versetzt und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird von den Silbersalzen abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wird das Produkt aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.28 g (92%), Schmp. 92 °C. — MS: $m/z = 356$ (5%; M^+), 282 (22; $M - SiMe_3$), 193 (24; $C_{13}H_9Si$), 191 (100; $Si(SiMe_3)_2OH$), 175 (28; Si_3Me_6), 165 (17; $C_{13}H_9$), 131 (30; Si_2Me_5), 117 (19; $Si(SiMe_3)OH$), 73 (68; $SiMe_3$). — IR (CCl_4): OH 3669 m, 1036 s cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4 , ext. TMS): $\delta = -0.1$ (s, 18H, Me), 1.35 (s, 1H, OH), 4.35 (s, 1H, CH).

$C_{19}H_{28}OSi_3$ (356.5) Ber. C 63.96 H 7.92 Gef. C 64.25 H 8.27

Bis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl]silanol (8): Die Lösung von 1.62 g (3.3 mmol) **4** in 50 ml Aceton und 5 ml Wasser wird mit 0.52 g (1.7 mmol) Ag_2SO_4 versetzt und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **11**. Würfelförmige Kristalle, Ausb. 1.14 g (81%), Schmp. 147 °C. — MS: $m/z = 428$ (0.3%; M^+), 355 (34; $M - SiMe_3$), 339 (11; $M - OSiMe_3$), 281 (20; $M - 2 SiMe_3$), 265 (12; $M - (Me_3Si)_2O$), 193 (8; $C_{13}H_9Si$), 191 (43; Me_6Si_3OH), 117 (12; Me_3SiO), 73 (100; $SiMe_3$). — IR (CCl_4): OH 3670 s cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4 , ext. TMS): $\delta = -0.2$ (s, 18H, $SiSiMe_3$), -0.1 (s, 9H, $CSiMe_3$), 1.2 (s, 1H, OH).

$C_{22}H_{36}OSi_4$ (428.4) Ber. C 61.68 H 8.41 Gef. C 61.76 H 8.61

Bis(trimethylsilyl)[9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl](trimethylsilyloxy)silan (9)

Methode 1: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.45 g (1.1 mmol) **8** in 50 ml THF werden 0.6 ml einer 1.77 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 30 min Rühren werden 0.12 ml (1.1 mmol) Me_3SiCl zugetropft, und 15 min wird bei 0 °C und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.51 g (93%), Subl.-P. 131 °C. — MS: $m/z = 500$ (2%; M^+), 427 (75; $M - SiMe_3$), 411 (1; $M - OSiMe_3$), 339 (43; $M - (Me_3Si)_2O$), 265 (13; $M - 2 Me_3Si - Me_3SiO$), 263 (39; Si_3Me_6O), 147 (30; Si_2Me_6), 131 (16; Si_2Me_5), 117 (14; Si_2Me_3O), 73 (100, $SiMe_3$). — 1H -NMR (CCl_4 , ext. TMS): $\delta = -0.20$ (s, 18H, $SiSiMe_3$), -0.15 (s, 9H, $CSiMe_3$), 0.2 (s, 9H, $OSiMe_3$).

$C_{25}H_{44}OSi_5$ (500.8) Ber. C 59.90 H 8.86 Gef. C 59.95 H 9.21

Methode 2: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) **11** in 50 ml THF werden 4.5 ml einer 1.77 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Anschließend werden 3 ml Me_3SiCl zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird 30 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.38 g (95%).

[9-(Dimethylphenylsilyl)-9-fluorenyl]bis(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)silan (10): 1.35 g (3.2 mmol) **8** werden analog zur Darstellung von **9** (Methode 1) mit 1.0 ml (6.2 mmol) PhMe_2SiCl umgesetzt, aber es wird 50 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 0.50 g (28%), Subl.-P. 194°C. — MS: $m/z = 562$ (2.6%; M^+), 489 (97; $\text{M} - \text{SiMe}_3$), 339 (61; $\text{M} - \text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}_3$), 323 (13; $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Si}_3\text{Me}_3$), 263 (60; $\text{Si}_4\text{Me}_9\text{O}$), 209 (12; $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Ph}$), 193 (14; $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Si}$), 189 (11; $\text{Si}_3\text{Me}_6\text{O}$), 175 (12; Si_3Me_6), 147 (31; Si_2Me_6), 135 (89; SiMe_2Ph), 117 (22; $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{O}$), 73 (100; SiMe_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext. TMS): $\delta = -0.2$ (s, 18 H, SiSiMe_3), 0.2 (s, 9 H, OSiMe_3), 0.5 (s, 6 H, SiMe_2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{OSi}_5$ (563.1) Ber. C 63.99 H 8.23 Gef. C 63.60 H 8.63

- ¹⁾ IV. Mittelteil: U. Schubert und C. Steib, J. Organomet. Chem. **238**, C1 (1982).
²⁾ ^{2a)} A. Rengstl und U. Schubert, Chem. Ber. **113**, 278 (1980). — ^{2b)} U. Schubert und A. Rengstl, J. Organomet. Chem. **192**, C25 (1980).
³⁾ T. J. Barton und C. R. Tully, J. Organomet. Chem. **172**, 11 (1979).
⁴⁾ I. V. Borisova, N. N. Zemlyansky, V. K. Belsky, N. D. Kolosova, A. N. Sobolev, Y. N. Luzikov, Y. A. Ustynyuk und I. P. Beletskaya, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1090.
⁵⁾ C. Eaborn und R. A. Shaw, J. Chem. Soc. **1955**, 1420.
⁶⁾ U. Schubert, J. Organomet. Chem. **197**, 269 (1980).
⁷⁾ ^{7a)} M. Kumada und K. Tamao, Adv. Organomet. Chem. **6**, 72 (1968). — ^{7b)} M. Kumada, J.-I. Nakajima, M. Ishikawa und Y. Yamamoto, J. Org. Chem. **23**, 292 (1958).
⁸⁾ A. H. Cowley und T. H. Newman, Organometallics **1**, 1412 (1982).
⁹⁾ A. G. Brook und A. R. Bassindale in Rearrangements in Ground and Excited States (Ed. P. d. Mayo), Vol. 2, S. 149, Academic Press, New York 1980.
¹⁰⁾ A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones und J. M. Lennon, Can. J. Chem. **53**, 332 (1975).
¹¹⁾ H. Gilman, A. G. Brook und L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4531 (1953).
¹²⁾ R. Damrauer, C. Eaborn, D. Happer und A. Mansour, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 348.
¹³⁾ ^{13a)} T. A. van der Knaap und F. Bickelhaupt, Chem. Ber. **117**, 915 (1984). — ^{13b)} O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, Y. P. Kukhar, A. N. Chernega, I. E. Boldeskul, M. Yu. Antipin und Yu. T. Struchkov, Zh. Obshch. Khim. **53**, 1233 (1983) [Chem. Abstr. **99**, 140051m (1983)].
¹⁴⁾ E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. **7**, 15 (1978).
¹⁵⁾ R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
¹⁶⁾ G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 16 (1981).

[52/85]