

Journal of Organometallic Chemistry, 197 (1980) 269–274
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

FLUORENYLSILANE

III *. ÜBER DIE UMSETZUNG VON 9-FLUORENYL-TRIS(TRIMETHYLSILYL)SILAN MIT CHLOR

ULRICH SCHUBERT *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. April 1980)

Summary

9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silane (A) reacts with chlorine in CCl_4 to give dichloro-9-fluorenyltrimethylsilylsilane (B) in good yield. B is characterized spectroscopically and by X-ray structure analysis; it crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with a 950(2), b 1367(3), c 1138(2) pm, α 137.5(1), β 109.9(2), γ 89.8(2)°. The conformation of B is staggered with approximate C_s -symmetry; C(9)—Si 187.6(5), Si—Si 233.2(4), Si—Cl 207.1(3) and 205.3(3) pm.

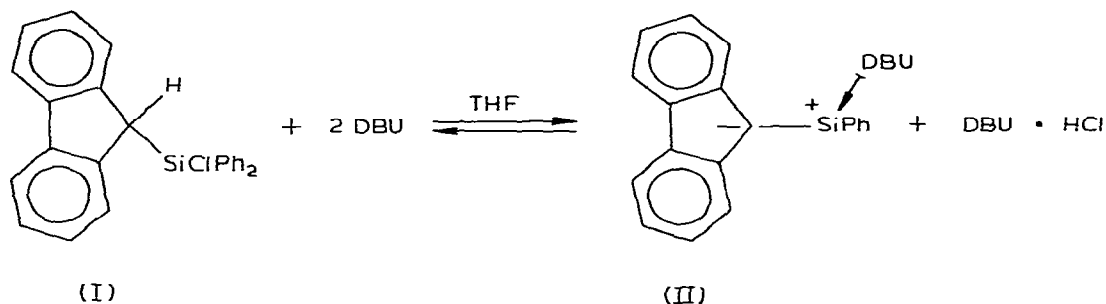
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von 9-Fluorenyl-tris(trimethylsilyl)-silane (III) mit Chlor in CCl_4 entsteht in guter Ausbeute Dichlor-9-fluorenyl-trimethylsilyl-silan (IV). IV wird spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 950(2), b 1367(3), c 1138(2) pm, α 137.5(1), β 109.9(2), γ 89.8(2)°. Die Konformation von IV ist gestaffelt mit angenäherter C_s -Symmetrie; C(9)—Si 187.6(5), Si—Si 233.2(4), Si—Cl 207.1(3) und 205.3(3) pm.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Stabilisierungsmöglichkeiten für Verbindungen mit dreibindigem Silicium haben wir gefunden, dass sowohl durch Reaktion von Chlor-9-fluorenyl-diphenylsilan (I) mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-5-en (DBU) als auch durch Reaktion von (9-Brom-9-fluorenyl)chloridiphenylsilan, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrSi}(\text{Cl})\text{Ph}_2$, mit unedlen Metallen das Sila-Olefin 9-Fluorenyliden-diphenylsilan, $\text{C}_{13}\text{H}_8=\text{SiPh}_2$, erzeugt wird. Bei der zuerst genannten Reak-

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

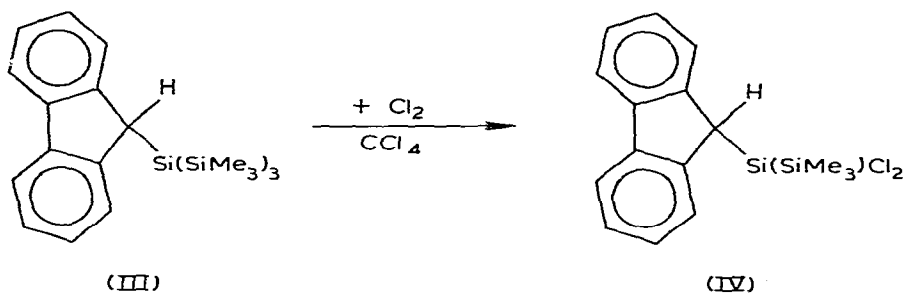
tion bildet sich ein Sila-Olefin/Amin-Addukt (II), das im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen steht [1].



Um durch Dehydrohalogenierung mit Aminen zu Sila-Olefinen zu gelangen, die nicht als Amin-Addukte vorliegen, muss die Addition des Amins an das Siliciumatom erschwert werden. Dies könnte durch Ersatz der Phenylgruppen gegen solche Reste erreicht werden, die im Sila-Olefin die positive (Partial-)Ladung am Silicium stabilisieren können und die einen grösseren Platzbedarf haben. Chlor-9-fluorenyl-bis(trialkyl- oder -aryl)silylsilane sollten diese Eigenschaften besitzen.

I lässt sich durch Reaktion von Fluorenyl-lithium mit Dichlordiphenylsilan in THF darstellen [2]. Versucht man, nach dieser Methode auch Dichlorbis-(trimethylsilyl)silan umzusetzen, erhält man nur Polymere und Fluoren wird zurückgebildet. Als Alternative bietet sich an, aus dem einfach zugänglichen 9-Fluorenyl-tris(trimethylsilyl)silan (III) [2] Trimethylsilylgruppen abzuspalten und gegen Chlor zu ersetzen.

Dazu haben wir in eine Lösung von III in CCl_4 langsam Chlor eingeleitet. Am Verschwinden der durch Chlor verursachten Färbung der Lösung ist ein Reaktionsfortschritt deutlich zu erkennen. Beim Aufarbeiten des Ansatzes erhält man als Hauptprodukt einen schwach gelben Feststoff, der als Dichlor-9-fluorenyl-trimethylsilan (IV) identifiziert werden konnte.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das SiMe_3 -Signal von IV (CCl_4 , $\delta(\text{SiMe}_3) = -0.60$, $\delta(9\text{H}) = 4.29$, $\delta(\text{Aryl}) = 7.2\text{--}8.0$ ppm) gegenüber dem SiMe_3 -Signal von III um 0.6 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies erlaubt eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Überwachung der Reaktion; das Monochlorsilan oder eine andere Zwischenstufe ist dabei nicht zu beobachten. Im Massenspektrum von IV tritt das Molekülion ($m/e = 336$, rel. ^{35}Cl) mit 29% Intensität auf. Im Gegensatz zu einer Reihe von Fluorenylsilanen, die wir untersucht haben [2], ist bei IV

nicht $[M - C_{13}H_9]^+$ der Basispeak (bei IV: $m/e = 171,8\%$), sondern $[M - Me_3SiCl]^+$ ($m/e = 228$). Da auch die für Fluoren typischen Peaks in hoher Intensität zu beobachten sind, muss man annehmen, dass IV im Massenspektrometer teilweise thermischem Zerfall unterliegt. Eine daraufhin durchgeführte Differentialthermoanalyse zeigte, dass der Schmelzpunkt von 69°C nicht reversibel ist.

Aus IV sollten sich durch Umsetzung mit Nucleophilen, speziell $LiSiR_3$, Verbindungen darstellen lassen, die den oben genannten Anforderungen entsprechen.

Die Molekülstruktur von IV im Kristall (siehe Tab. 1 bis 3) soll mit denen von III und 9-Fluorenyl-diphenylsilanol (V) verglichen werden, die von uns früher bestimmt wurden [2]. Dabei fällt auf, dass wie bei III und V auch bei IV die gestaffelte Konformation mit der höchst möglichen Symmetrie (C_s) in guter Näherung angetroffen wird, obwohl dadurch der voluminöse Me_3Si -Rest dem Fluorenyl-System benachbart bleibt (siehe Fig. 1). Möglicherweise als Folge dieser sterischen Wechselwirkung ist der Winkel $C(9)-Si(1)-Si(2)$ auf 118.4° aufgeweitet, der Winkel $Cl(1)-Si(1)-Cl(2)$ dagegen auf 104.4° verkleinert. Eine analoge Verzerrung findet sich bei III nicht, obwohl das sterisch möglich wäre (vgl. [3]).

Si-C- und Si-Cl-Bindungslängen sind bekanntlich stark von der Natur der übrigen Substituenten am Silicium abhängig. So verkürzt sich in den Reihen $MeSi(H)_nX_{3-n}$ ($X = F, Cl$) der Si-C-Abstand mit zunehmender Halogensubstitution [4]. Analog wird eine Verkürzung der $C(9)-Si$ -Bindungslänge von 194.7 pm in III auf 187.6 pm in IV beobachtet, bei V findet man 190 pm. Für den sehr langen C-Si-Abstand in III könnten allerdings auch sterische Einflüsse eine Rolle spielen. Erwartungsgemäss ist die mittlere Si-Cl-Bindungslänge in IV grösser als in einfachen Dichlormonosilanen (etwa 204.0 pm in $Me(H)SiCl_2$ [4] oder 203.3 in H_2SiCl_2 [5]), wo Si-Cl- π -Bindungsteile einen grösseren Einfluss haben sollten. Der Si-Si-Abstand in IV ist von dem für Verbindungen des Typs $RSi(SiMe_3)_3$ typischen Wert von 236.6 pm in III auf den für Disilane typischen Wert [6] von 233.2 pm verkürzt.

Die bei III beobachtete leichte Faltung des Fluorenyl-Restes übersteigt bei IV nicht mehr das bei anderen Fluoren-Derivaten beobachtete Ausmass (vgl. [2]; Winkel zwischen den beiden Sechsring-Normalen: III 7.9° , IV 3.3° , V 3.7°). $C(9)$ liegt in IV nur $6.7(6)$ pm über der Ebene der restlichen vier Atome des Fünfrings, verglichen mit $8.7(8)$ pm in V und $11.7(4)$ pm in III.

TABELLE 1

(Fortsetzung s S. 274)

KRISTALLDATEN ^a

Summenformel	$C_{16}H_{18}Cl_2Si_2$
Molekulargewicht	337.2
Raumgruppe (Moleküle/Zelle)	$P\bar{1}$ (2)
Zellkonstanten: a, b, c	950(2), 1367(3), 1138(2) pm
α, β, γ	$137.5(1), 109.9(2), 89.8(2)^\circ$
V	864×10^6 pm ³
Dichte (berechnet)	1.30 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeff. (Mo- K_α)	5.0 cm ⁻¹

^a Mo- K_α (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm), 25°C .

TABELLE 2. ATOMPARAMETER VON IV (STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN) DIE TEMPERATURFAKTOREN SIND DEFINIERT DURCH: $T = \exp[-\frac{1}{2}(h^2 a^2 B_{11} + k^2 b^2 B_{22} + l^2 c^2 B_{33} + 2hka^* c^* B_{13} + 2hla^* c^* B_{23})]$; B_{ij} IN 10^4 pm²

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Si(1)	0,6213(1)	0,8872(2)	0,6039(2)	3,54(5)	2,46(7)	2,83(7)	1,04(4)	1,57(5)	1,97(6)
Si(2)	0,6516(1)	0,8218(2)	0,7486(2)	3,13(5)	3,44(8)	2,87(7)	1,13(4)	1,44(6)	2,39(7)
C(1)	0,4260(2)	0,9549(2)	0,6067(2)	5,7(1)	4,3(1)	5,3(1)	3,3(1)	3,5(1)	3,8(1)
C(2)	0,8167(2)	1,0862(2)	0,7879(2)	5,42(6)	3,20(8)	4,21(8)	0,11(5)	1,76(6)	2,37(7)
C(1)	0,4480(5)	0,5881(6)	0,2088(7)	3,6(2)	2,9(2)	2,3(2)	1,3(2)	1,6(2)	2,0(2)
C(2)	0,284(1)	0,559(1)	0,144(1)	3,4(2)	4,1(3)	2,9(3)	1,4(2)	1,5(2)	2,6(2)
C(3)	0,178(1)	0,414(1)	0,024(1)	3,7(2)	5,4(4)	3,9(3)	0,8(2)	1,4(2)	3,4(3)
C(4)	0,233(1)	0,300(1)	-0,031(1)	5,5(3)	4,0(3)	2,6(3)	-0,6(2)	1,0(2)	2,1(3)
C(5)	0,393(1)	0,324(1)	0,028(1)	6,8(3)	3,2(3)	3,4(3)	1,8(2)	2,7(2)	2,6(3)
C(6)	0,503(1)	0,470(1)	0,150(1)	4,3(2)	2,8(3)	2,3(2)	1,5(2)	1,8(2)	2,0(2)
C(7)	0,677(1)	0,529(1)	0,232(1)	4,1(2)	4,0(3)	2,9(3)	2,1(2)	2,0(2)	2,9(2)
C(8)	0,7303(5)	0,6821(7)	0,3411(7)	3,3(2)	4,4(3)	3,0(2)	1,7(2)	1,8(2)	2,9(2)
C(9)	0,5882(5)	0,7341(6)	0,3422(7)	3,6(2)	3,2(3)	2,9(2)	1,4(2)	1,7(2)	2,5(2)
C(10)	0,891(1)	0,764(1)	0,429(1)	3,6(2)	5,8(4)	4,0(3)	1,0(2)	2,0(2)	3,3(3)
C(11)	0,998(1)	0,687(1)	0,407(1)	3,3(2)	9,0(5)	5,6(4)	2,6(3)	2,7(2)	5,2(4)
C(12)	0,945(1)	0,538(1)	0,305(1)	5,5(3)	8,5(5)	6,8(4)	4,8(3)	4,2(3)	5,8(4)
C(13)	0,786(1)	0,456(1)	0,216(1)	6,1(3)	6,3(4)	5,3(4)	4,2(3)	3,8(3)	4,6(3)
C(14)	0,451(1)	0,676(1)	0,610(1)	3,9(2)	4,1(3)	4,1(3)	1,3(2)	2,0(2)	3,1(3)
C(15)	0,708(1)	1,008(1)	1,013(1)	5,0(2)	5,0(3)	3,8(3)	1,1(2)	2,4(2)	2,7(3)
C(16)	0,814(1)	0,743(1)	0,737(1)	4,3(2)	6,5(4)	5,6(4)	2,9(2)	2,8(2)	5,0(3)
I(2)	0,2453	0,6394	0,1835	6,0					
H(3)	0,0643	0,3912	-0,0262	6,0					
H(4)	0,1536	0,1991	-0,1155	6,0					
H(5)	0,4319	0,2438	-0,0098	6,0					
H(9)	0,5745	0,7787	0,3037	6,0					
H(10)	0,9525	0,8667	0,5060	6,0					
H(11)	1,1088	0,7841	0,4589	6,0					
H(12)	1,0251	0,4947	0,2992	6,0					
H(13)	0,7486	0,3478	0,1423	6,0					
H(141)	0,4246	0,5796	0,4686	6,0					
H(161)	0,7725	0,6380	0,6029	6,0					
H(152)	0,6413	1,0674	1,0466	6,0					
H(151)	0,7169	0,9843	1,0769	6,0					
H(153)	0,8133	1,0782	1,0804	6,0					
H(142)	0,3684	0,7176	0,6139	6,0					
H(143)	0,4532	0,6512	0,6705	6,0					
H(162)	0,8457	0,7393	0,8238	6,0					
H(163)	0,9092	0,8040	0,7755	6,0					

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) IN IV

Si(1)—Si(2)	233.2(4)	C(3)—C(4)	137.5(15)
Si(1)—Cl(1) 2	207.1(3)	C(4)—C(5)	136.4(10)
Si(1)—Cl(2)	205.3(3)	C(5)—C(6)	139.0(12)
Si(1)—C(9)	187.6(5)	C(6)—C(1)	140.4(12)
Si(2)—C(14)	185.7(7)	C(6)—C(7)	145.1(8)
Si(2)—C(15)	185.8(7)	C(7)—C(8)	139.3(14)
Si(2)—C(16)	186.6(7)	C(8)—C(10)	137.5(9)
		C(10)—C(11)	140.9(15)
C(9)—C(8)	152.3(10)	C(11)—C(12)	135.9(22)
C(9)—C(1)	149.5(10)	C(12)—C(13)	135.7(13)
C(1)—C(2)	138.5(8)	C(13)—C(7)	139.4(13)
C(2)—C(3)	137.0(13)		
C(9)—Si(1)—Si(2)	118.4(2)		
C(9)—Si(1)—Cl(1)	108.5(2)		
C(9)—Si(1)—Cl(2)	108.3(2)		
Cl(1)—Si(1)—Si(2)	106.5(1)		
Cl(1)—Si(1)—Cl(2)	104.4(1)		
Cl(2)—Si(1)—Si(2)	109.8(1)		
Si(1)—Si(2)—C(Mittel)	107.7		
C—Si(2)—C(Mittel)	111.1		
Si(1)—C(9)—C(1)	108.4(5)		
Si(1)—C(9)—C(8)	107.9(5)		
C(1)—C(9)—C(8)	102.3(6)		
C(9)—C(1)—C(6)	110.2(6)		
C(9)—C(1)—C(2)	130.0(7)		
C(2)—C(1)—C(6)	119.8(7)		
C(9)—C(8)—C(10)	129.5(7)		
C(9)—C(8)—C(7)	109.7(7)		
C(7)—C(8)—C(10)	120.8(7)		
C(1)—C(6)—C(5)	120.2(7)		
C(1)—C(6)—C(7)	108.6(6)		
C(5)—C(6)—C(7)	131.2(7)		
C(8)—C(7)—C(13)	120.5(8)		
C(6)—C(7)—C(8)	109.0(7)		
C(6)—C(7)—C(13)	130.5(8)		

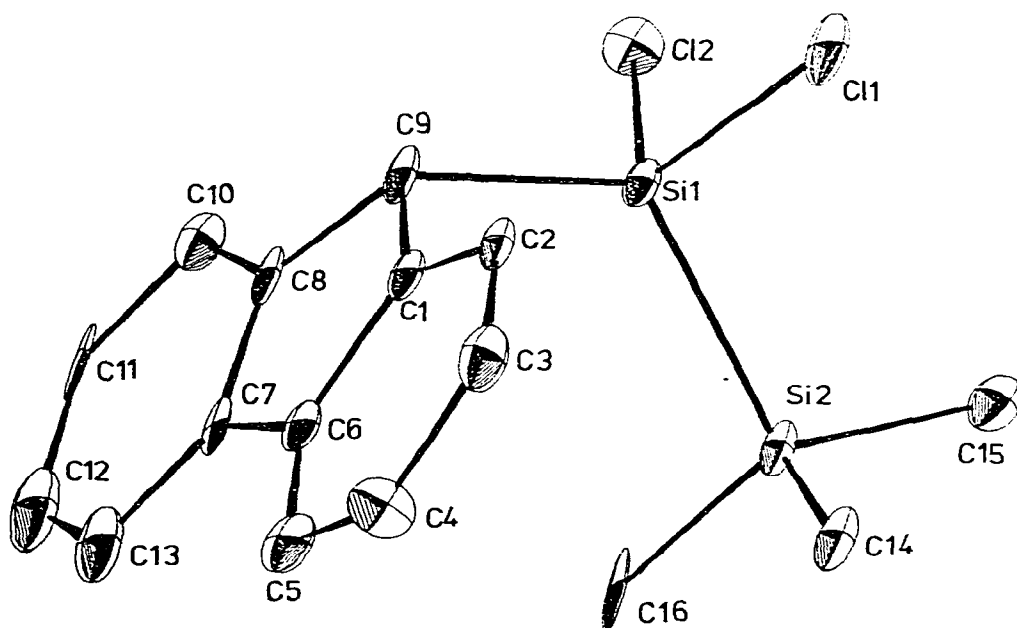


Fig. 1. Molekülstruktur von IV. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

Experimentelles

In eine Lösung von 1.31 g (3.18 mmol) III [2] in 50 ml CCl_4 wird bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit portionsweise trockenes Chlor eingeleitet, bis sich die Lösung nach 5–10 min. Rühren gerade nicht mehr entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und aller leichtflüchtigen Anteile am Hochvakuum erhält man ein gelbliches Öl, das in Pentan aufgenommen wird. Bei -78°C fallen daraus schwach gelb gefärbte Kristalle aus. Ausbeute 0.70 g IV (65% rel. III), Fp. 69°C (Zers.) Analyse: IV. Gef.: C, 57.09; H, 5.48; Si, 16.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 56.99; H, 5.38; Si, 16.61%.

Röntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). Aus 3054 gemessenen unabhängigen Reflexen (ω -scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 2161 Strukturaktoren mit $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$ erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte im Rahmen des Workshops „Praktische Anwendung direkter Methoden in der Röntgenstrukturanalyse“ in Göttingen (17.–21.12.79) mit SHELXTL und MULTAN 78. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex XTL) konvergierte gegen $R_1 = 0.066$ und $R_2 = 0.058$.

Dank

Ich danke den Herren Dr. D. Neugebauer, J. Riede und Prof. Dr. G.M. Sheldrick und Mitarbeitern für ihre Hilfe bei der Diffraktometer-Messung bzw. bei der Lösung der Struktur.

Literatur

- 1 U. Schubert und A. Rengstl, *J. Organometal. chem.*, **192** (1980) C25.
- 2 A. Rengstl und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 278.
- 3 U. Schubert, M. Wiener und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 708.
- 4 K. Endo, H. Takeo und C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** (1977) 626.
- 5 R.W. Davis und M.C.L. Gerry, *J. Mol. Spectr.*, **60** (1976) 117.
- 6 A.D. Berry, E.R. Corey, A.P. Hagen, A.G. MacDiarmid, F.E. Saalfeld und B.B. Wayland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1940.