

Preliminary communication

FLUORENYLSILANE

IV*. UMLAGERUNG VON 9-(9-BROMFLUORENYL)TRIS-(TRIMETHYLSILYL)SILAN UNTER PLATZWECHSEL DES BROM- UND EINES SILYL-SUBSTITUENTEN

ULRICH SCHUBERT* und CHRISTINE STEIB

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

(Eingegangen den 29. Juli 1982)

Summary

9-(9-Bromofluorenyl)tris(trimethylsilyl)silane (2) is obtained among other products by bromination of 9-fluorenyltris(trimethylsilyl)silane (1) with bromine in carbon tetrachloride. On heating, the bromo compound rearranges by exchange of the bromo and a silyl substituent to give bromo-9-(9-trimethylsilylfluorenyl)bis(trimethylsilyl)silane (4). The X-ray structure of 4 is reported.

1,2-Eliminierung von Trimethylsilylhalogeniden ist in der organischen Chemie eine wertvolle Methode zur Synthese ungesättigter Verbindungen (s.z.B. [2]). Während P=C und sogar P=C-Bindungen auf diese Weise erhalten werden können [3], wurde dieses Reaktionsprinzip zur Darstellung von Silaolefinen, $R_2Si=CR_2$, noch nicht angewandt. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, haben wir 9-(9-Bromfluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (2) dargestellt.

Versetzt man eine Lösung von 9-Fluorenyltris(trimethylsilyl)silan (1) [4] in CCl_4 bei $-15^\circ C$ tropfenweise mit einem leichten Überschuss an Brom in CCl_4 , so entstehen nebeneinander 2 und Brom-9-fluorenylbis(trimethylsilyl)silan (3). Der Reaktionsverlauf kann anhand des Signals des Protons am C-9-Atom des Fluorenyl-Restes (1: δ 4.25, ppm 3: 4.35 ppm rel.ext.TMS) bzw. des Me_3Si -Signals (1: δ 0.00 pm, 2: 0.02 ppm, 3: -0.2 ppm rel.ext.TMS) leicht 1H -NMR-spektroskopisch überwacht werden. 2 lässt sich durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan von 3 abtrennen. Ein Überschuss an Brom überführt sowohl 2 als auch 3 über Brom-9-(9-bromfluorenyl)bis(trimethylsilyl)silan in Dibrom-9(9-bromfluorenyl)trimethylsilylsilan [5].

*III. Mitteilung siehe Ref. 1.

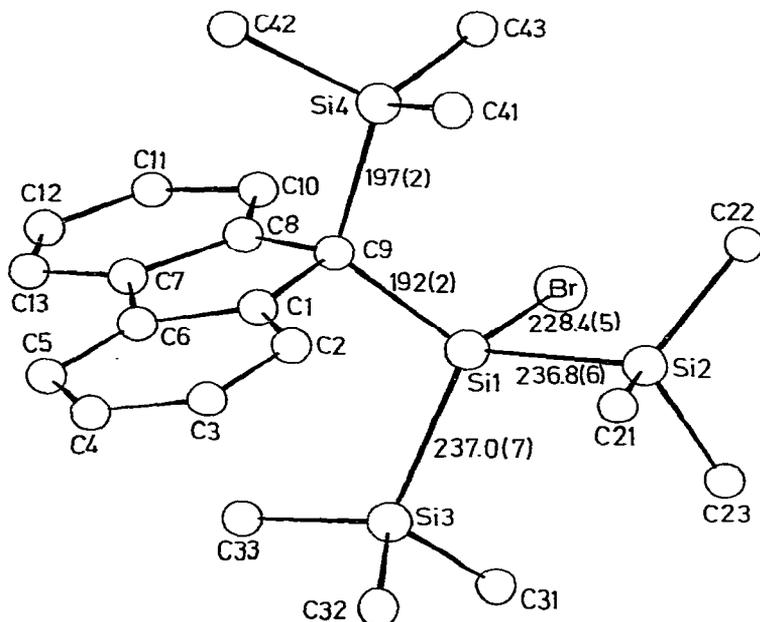


Fig. 1. Die Molekülstruktur von 4. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet. Wichtige Winkel: Br—Si(1)—Si(2) 98.4(2), Br—Si(1)—Si(3) 103.7(3), Br—Si(1)—C(9) 108.4(5), Si(2)—Si(1)—Si(3) 111.7(3), Si(2)—Si(1)—C(9) 122.1(5), Si(3)—Si(1)—C(9) 110.2(5), Si(1)—C(9)—Si(4) 117.3(8). Wichtige Abstände (in pm) sind eingezeichnet. Si(3) und Si(4) sind *trans*-ständig rel. Si(1)—C(9) (Torsionswinkel 3.7°).

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN VON 4

Atom	x/a	y/b	z/c
Br	0.0863(1)	0.4925(1)	0.0838(2)
Si(1)	0.1942(2)	0.4873(2)	0.0945(3)
Si(2)	0.2236(2)	0.5003(3)	0.0
C(21)	0.311(1)	0.505(1)	-0.015(1)
C(22)	0.183(1)	0.567(1)	-0.034(1)
C(23)	0.197(1)	0.426(1)	-0.031(1)
Si(3)	0.2119(3)	0.3817(3)	0.1257(3)
C(31)	0.154(1)	0.329(1)	0.092(1)
C(32)	0.291(1)	0.357(1)	0.106(1)
C(33)	0.200(1)	0.369(1)	0.200(1)
C(9)	0.219(1)	0.547(1)	0.151(1)
C(8)	0.185(1)	0.539(1)	0.206(1)
C(10)	0.120(1)	0.545(1)	0.219(1)
C(11)	0.103(1)	0.531(1)	0.276(1)
C(12)	0.146(1)	0.516(1)	0.314(1)
C(13)	0.207(1)	0.510(1)	0.301(1)
C(7)	0.230(1)	0.522(1)	0.247(1)
C(1)	0.287(1)	0.532(1)	0.167(1)
C(2)	0.340(1)	0.530(1)	0.134(1)
C(3)	0.399(1)	0.513(1)	0.155(1)
C(4)	0.400(1)	0.497(1)	0.211(1)
C(5)	0.350(1)	0.498(1)	0.248(1)
C(6)	0.293(1)	0.516(1)	0.223(1)
Si(4)	0.2135(3)	0.6383(3)	0.1327(3)
C(41)	0.272(1)	0.660(1)	0.079(1)
C(42)	0.236(1)	0.682(1)	0.198(1)
C(43)	0.133(1)	0.662(1)	0.111(1)

was aber nicht der Fall ist. Im Massenspektrum von **2** tritt jedoch das der Masse des Silaolefins entsprechende Signal mit 68% Intensität auf.

Eine genaue Klärung des Reaktionsmechanismus muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Experimenteller Teil

(1) *9-(9-Bromfluorenyl)tris(trimethylsilyl)silan (2)*: Zu 2.15 g (5.2 mmol) **1** [4] in 80 ml CCl_4 wird bei -15°C innerhalb von 5 h eine Lösung von 0.25 ml (4.9 mmol) Br_2 in CCl_4 getropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.79 g (31% rel. 1); blassgelbe Nadeln. Schmp. 117°C , Umwandlungspunkt 119°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext.TMS): δ 7.1–7.9 (m, 8H, Fluorenyl-H); 0.02 ppm (s, 27H, SiCH_3). Massenspektrum: m/e 491(2%, $[\text{M}]^+$), 338 (68%, $[\text{M} - \text{Me}_3 - \text{SiBr}]^+$), 265 (38%, $[\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr} - \text{Me}_3\text{Si}]^+$), 247 (28%, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^+$), 73 (100%, $[\text{SiMe}_3]^+$). Gef. C, 53.72; H, 7.23; Si, 20.5; Br, 16.19. $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrSi}_4$ ber.: C, 53.77, H, 7.18; Si, 22.79; Br, 16.26%.

(2) *Brom-9-(9-trimethylsilylfluorenyl)bis(trimethylsilyl)silan (4)*. 0.49 g (1.0 mol) **1** werden in einem geschlossenen Gefäss 2 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.44 g (90%); farblose Tafeln. Schmp. 65°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , ext.TMS): δ 7.1–7.9 (m, 8H, Fluorenyl-H); -0.28 (s, 9H, Fluorenyl- SiCH_3); -0.30 ppm (s, 18H, Si- SiCH_3). Massenspektrum: m/e 491 (1%, $[\text{M}]^+$), 338 (28%, $[\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr}]^+$), 265 (22%, $[\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr} - \text{Me}_3\text{Si}]^+$), 247 (39%, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^+$), 174 (50%, $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]^+$), 73 (100%, $[\text{SiMe}_3]^+$).

(3) *Röntgenstrukturanalyse von 4*. Tetragonal, $a = b = 2101.0(6)$ pm, $c = 2399.5(9)$ pm, $V = 10591 \times 10^6$ pm³. Raumgruppe $I4_1cd$ ($Z = 16$), d (ber.) 1.23 g/cm³. 2121 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm). $R = 0.068$, $R_w = 0.051$ für 1164 Reflexe ($F_0 \geq 4\sigma$). Die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 1 wiedergegeben, wichtige Abstände und Winkel in Fig. 1. Temperatur-Parameter, Wasserstoffatom-Parameter und eine Liste der Strukturparameter können bei den Autoren angefordert werden.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. F.R. Kreissl für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn J. Riede für die Diffraktometermessungen und Herrn Prof.Dr. A.H. Cowley, Univ. of Texas, Austin, für einen Vorabdruck seiner Arbeit [6].

Literatur

- 1 U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 269.
- 2 E.W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.*, 7 (1978) 15.
- 3 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 731.
- 4 A. Rengstl und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 278.
- 5 C. Steib und U. Schubert, unveröffentlicht.
- 6 A.H. Cowley und T.H. Newman, *Organometallics*, 1 (1982) im Druck.
- 7 A.G. Brook und P.F. Jones, *Chem. Comm.*, (1969) 1324.
- 8 W.I. Bevan, R.N. Hazeldine, J. Middleton und A.E. Tipping, *J. Organometal Chem.*, 23 (1970) C17.
- 9 M.T. Reetz, *Adv. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 33.