Journal of Organometallic Chemistry, 238 (1982) C1--C4 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

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 CCl₄ bei –15°C tropfenweise mit einem leichten Unterschuss an Brom in CCl₄, so enstehen 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 Me₃Si-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.



SCHEMA 1

Erhitzt man festes 2 wenige Grade über seinen Schmelzpunkt von 117°C, lagert es sich ohne Nebenprodukte in Brom-9-(9-trimethylsilylfluorenyl)bis-(trimethylsilyl)silan (4) um, das spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. Fig. 1 und Tabelle 1) identifiziert werden konnte.

Ein derartiger 1.2-Me₃Si/Halogen-Austausch bei α -Halogenalkvl-di-bzw.polysilanen ist unseres Wissens bisher unbekannt. Eine vergleichbare Reaktion wurde aber kürzlich von Cowley und Newman [6] bei (Me₃Si)₃Si-P(Cl)CMe₃ gefunden, das sich thermisch in (Me₃Si)₂ClSi-P(SiMe₃)CMe₃ umlagert.

Während man annimmt, dass es sich beim thermischen Ph/Y-Austausch in α -substituierten Benzylsilanen Ph(H)(Y)C-SiPh₃ (Y = F, Cl, OAc, OTos) [7] und beim F/Cl-Austausch in H₂FCCF₂SiCl₃ [8] um dyotrope Umlagerungen [9] handelt, d.h. der Platzwechsel konzentriert und intramolekular erfolgt, muss man nach unserer Ansicht im Fall von 2 auch die Möglichkeit ionischer Zwischenstufen berücksichtigen. Es lässt sich auch nicht ausschliessen, dass durch Eliminierung von Me₃SiBr aus 2 ein Silaolefin ensteht, das aufgrund seiner Polarität Me₃SiBr in umgekehrter Orientierung wieder addieren könnte. Da Me₃SiBr bei den angewandten Temperaturen flüchtig ist, sollte man allerdings beim intermediären Auftreten eines Silaolefins auch andere silaolefintypische Produkte, etwa Disilacyclobutane oder Polymere, beobachten können,



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

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 CCl₄ wird bei -15° C innerhalb von 5 h eine Lösung von 0.25 ml (4.9 mmol) Br₂ in CCl₄ getropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch im Hochvakuum bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.79 g (31% rel. 1); blassgelbe Nadeln. Schmp. 117°C, Umwandlungspunkt 119°C.

¹H-NMR (CCl₄, ext.TMS): δ 7.1–7.9 (m, 8H, Fluorenyl-H); 0.02 ppm (s, 27H, SiCH₃). Massenspektrum: m/e 491(2%, $[M]^+$), 338 (68%, $[M - Me_3-SiBr]^+$), 265 (38%, $[M - Me_3SiBr - Me_3Si]^+$), 247 (28%, $[Si(SiMe_3)_3]^+$), 73 (100%, $[SiMe_3]^+$). Gef. C, 53.72; H, 7.23; Si, 20.5; Br, 16.19. C₂₂H₃₅BrSi₄ 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.

¹H-NMR (CCl₄, ext.TMS): δ 7.1–7.9 (m, 8H, Fluorenyl-H); –0.28 (s, 9H, Fluorenyl-SiCH₃); –0.30 ppm (s, 18H, Si-SiCH₃). Massenspektrum: *m/e* 491 (1%, [*M*]⁺), 338 (28%, [*M* – Me₃SiBr]⁺), 265 (22%, [*M* – Me₃SiBr – Me₃Si]⁺), 247 (39%, [Si(SiMe₃)₃]⁺), 174 (50%, [Si(SiMe₃)₂]⁺), 73 (100%, [SiMe₃]⁺).

(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 Strukturfaktoren 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.