

Preliminary communication

FLUORENYLSILANE

II*. EIN FULVEN-ÄHNLICHES SILA-OLEFIN

ULRICH SCHUBERT* und **ALFRED RENGSTL**

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

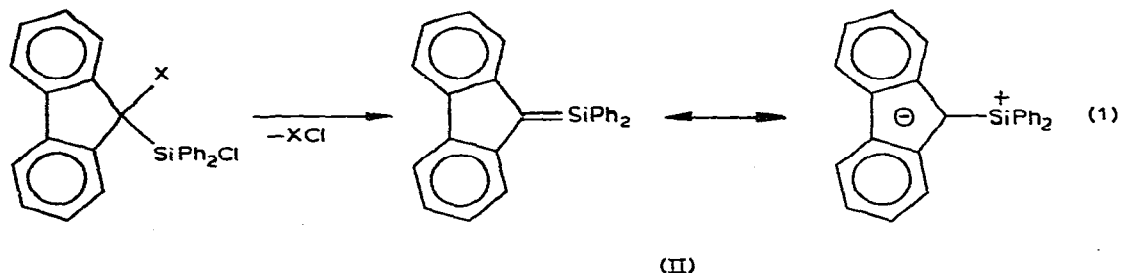
(Eingegangen den 1. April 1980)

Verbindungen mit Silicium—Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, lange Zeit als nicht existent betrachtet, wurden seit etwa 15 Jahren bei einer grossen Zahl von Reaktionen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen [2]. Bei der Suche nach stabilen Sila-Olefinen ist als bisher einziger Erfolg die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$ ($\text{R} = t\text{-Butyl, C}_6\text{Et}_3, \text{Adamantyl}$) zu bezeichnen. Brook et al.



erhielten diese bei Raumtemperatur in Lösung über mehrere Stunden nachweisbaren Verbindungen durch UV-Bestrahlung der Acylpolysilane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{C}(\text{O})\text{F}$ [2b,c].

Stabile (isolierbare) Sila-Olefine wären zu erwarten, wenn entweder durch sperrige Substituenten die Dimerisierungs- bzw. Polymerisierungstendenz dieser Spezies unterdrückt oder durch geeignete Substituenten eine elektronische Stabilisierung erreicht werden könnte. Letzteres sollte durch Delokalisation der Partialladungen am Silicium und am Kohlenstoff der polaren Grenzform (B) möglich sein. Ein modifiziertes Sila-Fulven schien uns, gestützt auf die Berechnungen von Ustynyuk et al. [3], geeignet derartige elektronische Einflüsse zu untersuchen:


$$(Ia : X = H ;$$
$$Ib : X = Br)$$

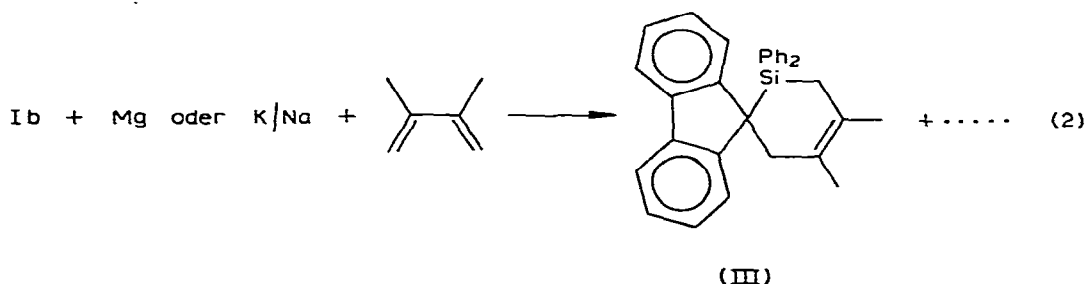
*I Mitteilung siehe Ref. 1.

Uns hat zunächst besonders der Einfluss des Fluorenyliden-Restes interessiert. Wir haben deshalb als Substituenten am Silicium Phenylgruppen gewählt, da mit diesen die Synthese der Ausgangsverbindungen unproblematisch ist. Wir sind uns aber bewusst, dass andere Substituenten die positive Ladung am Silicium besser stabilisieren könnten.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe [1] haben wir Synthese und Eigenschaften einer Reihe von Fluorenylsilanen (I) beschrieben, die als mögliche Ausgangsverbindungen für die Synthese entsprechender Sila-Olefine in Frage kamen. Wir berichten nun über zwei Möglichkeiten, II durch Abspaltung von XCl aus I darzustellen.

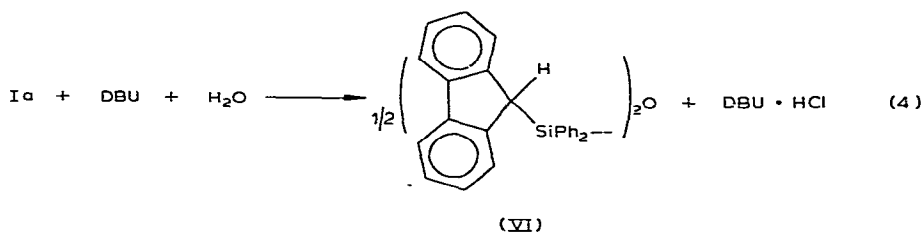
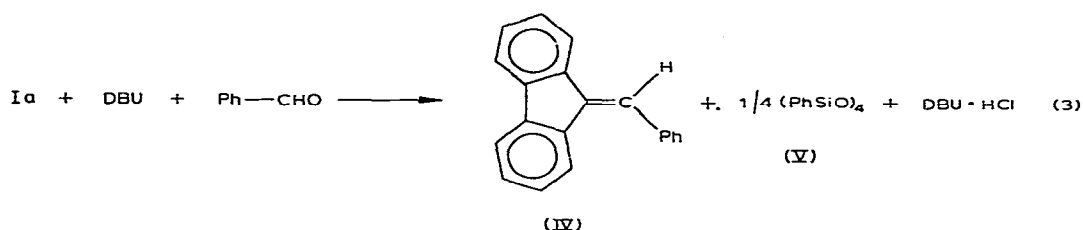
Präparative Ergebnisse

Im Gegensatz zur Kohlenstoffchemie sind Eliminierungsreaktionen zur Darstellung von Sila-Olefinen kaum bekannt (vgl. [4]), was ganz besonders für Dehydrohalogenierung und Dehalogenierung gilt. Es gelang uns, beide Methoden erfolgreich auf unser System anzuwenden: Umsetzung von Ib mit Magnesium in Ether oder mit K/Na-Legierung in Ether oder Benzol in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylbutadien als Abfangreagens für ein entstehendes Sila-Olefin, ergibt neben viel polymeren Produkten in sehr geringer Ausbeute III.



[2+4]-Cycloadditionen mit Butadienen werden häufig erfolgreich zum Nachweis von Spezies mit Si-C-Mehrfachbindungen verwendet (vgl. [2b, 5]); die Entstehung von III belegt auch in unserem Fall das intermediäre Auftreten von II.

Barton et al. [6] haben beschrieben, dass bei der Reaktion des zu Ia analogen Silans $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{-SiBr(t-butyl)}_2$ mit Butyllithium in THF nur das 9-H-Atom des Fluorenyl-Restes entfernt, also ein silylsubstituiertes Fluorenyl-Anion gebildet wird, aus dem sich jedoch kein LiCl abspalten lässt. Die Reaktion von Ia mit Butyllithium verläuft nach unseren Beobachtungen analog. Versetzt man aber Ia in THF bei -30°C in Gegenwart von Benzaldehyd als Abfangreagens mit einem 3-fachen Überschuss an 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU), setzt sofortige Abscheidung von DBU-Hydrochlorid ein, das mit 84% Ausbeute erhalten wird. Aus der Lösung lassen sich Benzylidenfluoren (IV, 60%) und Tetrasiloxan (V, 42%) isolieren, die als Produkte einer Pseudo-Wittig-Reaktion [7] zwischen II und Benzaldehyd zu erwarten waren.



Bei Verwendung von wasserhaltigem DBU erhält man ausser Polymeren ausschliesslich das Disiloxan VI. Da das Silanol $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SiPh}_2\text{OH}$ [1] unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit DBU reagiert, kann die Bildung von VI durch Hydrolyse von Ia ausgeschlossen werden und muss der Reaktion von intermediär gebildetem II mit Wasser zugeschrieben werden. Da DBU nur sehr schwer vollständig zu entwässern ist, wird auch bei Reaktion 3 die Bildung von VI als Nebenprodukt beobachtet.

Die bei den Reaktionen nach Gleichungen 3 und 4 erhaltenen Produkte sprechen eindeutig für das intermediäre Auftreten des Sila-Olefins II. Wir machten dann jedoch Beobachtungen, die uns den Ablauf dieser Reaktionen etwas komplizierter erscheinen lassen, als es in Gleichung 1 formuliert ist.

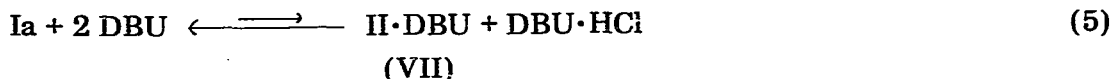
(a) Bei der Umsetzung von Ia mit DBU in Gegenwart von Dimethylbutadien erhielten wir kein [2+4]-Cycloadditionsprodukt III.

(b) Versetzt man eine Lösung von Ia bei -30°C mit nur einem Äquivalent DBU, ohne dass ein Abfangreagens anwesend ist, bildet sich nur sehr wenig Niederschlag. Dieser besteht aus DBU-Hydrochlorid und VI (durch eingeschlepptes Wasser gebildet). Gibt man zu der filtrierten gelben Lösung nach Stunden bei -30°C Benzaldehyd, fällt innerhalb von ca. 20 min. der grösste Teil der noch fehlenden Menge DBU-Hydrochlorid aus.

Diskussion

Die zuletzt geschilderte Beobachtung beweist, dass die Reaktion von Ia mit DBU ein Gleichgewicht ist. Wegen der schlechten Löslichkeit von DBU-Hydrochlorid in THF sollte das Gleichgewicht weitgehend auf seiten der Ausgangsverbindungen liegen.

Dass das [2+4] Cycloadditionsprodukt III zwar bei der Umsetzung von Ib mit unedlen Metallen, nicht jedoch bei der Umsetzung von Ia mit DBU gebildet wird, interpretieren wir so, dass nicht das Sila-Olefin II als solches, sondern das Amin-Addukt VII vorliegt.



Durch Reaktion mit nucleophilen Abfangreagentien lässt sich das Amin aus dem Addukt verdrängen, wobei Sila-Olefin-spezifische Produkte entstehen. Gleichzeitig wird dabei, ebenso wie durch Zugabe eines Überschusses an DBU, das Gleichgewicht 5 nach rechts verschoben und DBU-Hydrochlorid fällt aus. Der hohe dipolare Charakter des Adduktes VII verhindert aber eine Reaktion mit Dimethylbutadien.

Die in Gleichung 5 wiedergegebene Brutto-Umsetzung dürfte aus mehreren aufeinanderfolgenden Teil-Gleichgewichten zusammengesetzt sein. Da aus Ia mit Butyllithium das silylierte Fluorenyl-Anion, $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiClPh}_2]\text{Li}$, gebildet wird, ist anzunehmen, dass die Abstraktion des Protons in der 9-Position des Fluorenylrestes auch bei der Umsetzung von Ia mit DBU der erste Schritt ist. Die Addukt-Bildung bei der Umsetzung mit DBU könnte die treibende Kraft dafür sein, dass die Reaktion nicht auch auf der Stufe des Anions stehen bleibt, sondern dass II bzw. VII gebildet wird. Eine analoge Möglichkeit zur Verschiebung des Gleichgewichtes ist bei der Reaktion von Ia mit Butyllithium nicht gegeben.

Mit der Addukt-Bildung vermeidet das Silicium-Atom sp^2 -Hybridisierung. VII ist also offensichtlich thermodynamisch günstiger als II. Ausserdem ist denkbar, dass in II durch die zu vermutende Planarität des Systems starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Protonen in 1- und 8-Position des Fluorenyliden-Restes und den Phenylgruppen auftreten, die durch Rehybridisierung des Siliciums abgebaut werden.

Addukte von Aminen mit formalen Siliceniumionen des Typs $[\text{R}_3\text{SiNR}'_3]^+$ werden öfter beobachtet [8]. VII kann als ein solches Addukt betrachtet werden, in dem jedoch einer der Substituenten R ein Carbanion ist: $\text{R}_2\text{C}^-\text{-SiR}_2\text{-NR}'_3$.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt.

Umsetzung von Chlor-9-fluorenyldiphenylsilan (Ia) mit 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en (DBU) in Gegenwart von Benzaldehyd. Zu einer Lösung von 1.33 g (3.48 mmol) Ia [1] und 369 mg (3.48 mmol) Benzaldehyd in 50 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.59 ml (10.44 mmol) DBU zugegeben (durch längeres Stehen über ausgeheiztem Molekularsieb getrocknet). Nach ca. 1 min. setzt die Ausfällung eines farblosen Niederschlags ein und die Lösung färbt sich schwach gelb. Man rührt noch 18 h und filtriert dann den Niederschlag ab. Dieser wird im Vergleich mit authentischer Verbindung als $\text{DBU} \cdot \text{HCl}$ identifiziert (Ausb. 0.56 g, 84%). Das Filtrat wird mit 100 ml Ether verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das in Hexan aufgenommen wird. Fraktionierte Kristallisation bei

–30°C und –78°C liefert als 1. Fraktion 290 mg (42% rel. Ia) $[(C_6H_5)_2SiO]_4$, als 2. Fraktion 530 mg (60% rel. Ia) Benzylidenfluoren (IV). Beide Verbindungen wurden durch Vergleich der IR-, 1H -NMR und Massenspektren mit authentischen Proben [9] und durch Elementaranalysen identifiziert.

Umsetzung von Ia mit feuchtem DBU. Zu einer Lösung von 1.13 g (2.95 mmol) Ia [1] in 50 ml THF werden unter Rühren 450 mg (3 mmol) DBU gegeben, das mit einigen Tropfen Wasser versetzt worden ist. Nach wenigen Sekunden beginnt die Ausfällung eines farblosen Niederschlags. Man rührt noch 18 h, filtriert dann den Niederschlag ab und wäscht mit wenig THF nach. Aus dem Filterkuchen wird DBU·HCl durch Extraktion mit H_2O entfernt. Der verbleibende Niederschlag besteht aus Bis(9-fluorenyl)tetraphenyl-disiloxan (VI). Ausb. 105 mg (10% rel. Ia); Fp. 278–279°C; Elementaranalyse: Gef.: C, 83.72; H, 5.48; Si, 8.3 $C_{50}H_{38}OSi_2$ (710.85) ber.: C, 84.48; H, 5.39; Si, 7.9%. VI ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. IR(KBr): 3050w, 2920w, 2850w, 1470w, 1440w, 1425w, 1110s, 1080s(br), 1020w, 995w, 780m, 735s, 700s, 520s, 420m cm^{-1} . Massenspektrum (Varian MAT 311A, 70 eV, 120°C) m/e (rel. Intensität): 714 (<1%), 545(10), 378(100), 467(49), 388(79), 345(95), 303(19), 257(25), 241(16), 181(16), 165(15).

Umsetzung von (9-Brom-9-fluorenyl)chlordiphenylsilan (Ib) mit K/Na-Legierung. Zu einer Lösung von 0.6 g (1.3 mmol) Ib [1] und 1 ml Dimethylbutadien in 30 ml Ether oder Benzol wird bei Raumtemp. 1 ml K/Na-Legierung (20% K) gegeben. Nach ca. 15 min tritt Reaktion unter Braunfärbung und Salz-Abscheidung ein. Man rührt noch 1 Std. und filtriert dann über Filterflocken. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das in Hexan aufgenommen wird. Bei schrittweisem Abkühlen der Lösung erhält man ölige Fraktionen. Das Cycloadditionsprodukt III wird dabei in der Mutterlauge angereichert. Wir konnten III nicht frei von Nebenprodukten isolieren, jedoch eindeutig spektroskopisch identifizieren (Ausb. rel. Ib ca. 3–5%). 1H -NMR (CCl_4 , rel. ext. TMS) δ 6.5–8.0 (M, 18H), 0.8–2.2 ppm (M, 10H) (δ (Me) 1.60 ppm). Massenspektrum (Varian MAT 311A, 70 eV, 120°C) m/e (rel. Intensität): 428 (1%) $[M]^+$, 413 (1%) $[M - CH_3]^+$, 345 (3%), 346 (3%) $[C_{13}H_8SiPh_2]^+$, 264 (3%) $[M - C_{13}H_8]^+$, 180 (100%), 165 (30%).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit, der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, für eine Chemikalien-Spende.

Literatur

- 1 A. Rengstl und U. Schubert, Chem. Ber., 113 (1980) 278.
- 2 (a) L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, Acc. Chem. Res., 8 (1975) 18; (b) A.G. Brook, J.W. Harris, J. Lennon und M. ElSheikh, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 83 zit. Lit.; (c) A.G. Brook, S.C. Nyburg, W.F. Reynolds, Y.C. Poon, Y.-M. Chang und J.-S. Lee, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6750.
- 3 Y.A. Ustynyuk, P.I. Zakharov, A.A. Azizov, G.A. Shchembelov und L.P. Gloriov, J. Organometal. Chem., 60 (1973) 63.
- 4 (a) N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem., 89 (1977) 343; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 328; (b) P.R. Jones und T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2013; (c) S.P. Hopper und J.S. Fine, J. Organometal. Chem., 80 (1974) C21.

- 5 (a) M. Ishikawa, T. Fuchikami und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 37; (b) W. Ando, A. Sekiguchi, A.J. Rothschild, R.R. Gallucci, M. Jones, Jr., T.J. Barton und J.A. Kilgour, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6995; (c) G. Märkl und P. Hofmeister, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 789.
- 6 T.J. Barton und C.R. Tully, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 11.
- 7 C.M. Golino, R.D. Bush, D.N. Roark und L.H. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 29.
- 8 A.G. MacDiarmid, *Intra-Sci. Chem. Rept.*, 7 (1973) 83.
- 9 (a) Ch. Lifshitz, E.D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agranat, *J. Chem. Soc. (B)*, (1968) 732; (b) *Sadtler Standard Spectra Nr. 9994*; (c) C.W. Young, P.C. Servais, C.C. Curry und M.J. Hunter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3758.