Carbazolylsilane: Synthese und Kristallstrukturen

Carbazolylsilanes: Synthesis and Crystal Structures

Verena Liebau, Mathias Noltemeyer, Jörg Magull, and Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4. D-37077 Göttingen, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Klingebiel. Fax: +49 (0)551/39-3373.
E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1045 – 1050 (2004); eingegangen am 3. Mai 2004

Carbazole reacts with *n*-BuLi and fluorosilanes to give the lithium carbazolide (**1**) which crystallizes as a dimer from THF. In the reactions of **1** and difluorosilanes, F_2SiR_2, the carbazolylsilanes $C_{12}H_8N$-$SiFR_2$ (**2** – **4** R = Me (**2**), i Pr (**3**), *t*-Bu (**4**)), are obtained. Bis(carbazolyl)silanes, $(C_{12}H_8N)_2SiFR$, are formed in the reaction of **1** with trifluorosilanes, F_3SiR, in a molar ratio of 2:1, R = *t*-Bu (**5**), Ph (**6**), Me (**7**). Using F_3SiMe and **1** in a molar ratio of 1:3 the tris(carbazolyl)silane $(C_{12}H_8N)_3SiMe$ (**8**) is isolated. The carbazolylfluorosilane **3** reacts with *n*-BuLi to give **1** and *n*-butyldiisopropylfluorosilane, or with lithium pyrrolide to give carbazolyl(-diisopropyl)pyrrolylsilane (**9**). Lithiumpyrrolide cleaves the Si-$NC_{12}H_8$-bond of **9** and forms the diisopropyl-bis(pyrrolyl)silane **10**.
The crystal structures of **5**, **6** and **7** have been determined and are discussed.

Key words: Carbazolylsilanes, Heterocycles

Einleitung

Derivate des Carbazols haben vielfältige Einsatzmöglichkeiten. So dienen sie z. B. als Ausgangssubstanz für Herbizide, Desinfektionsmittel, Kosmetika, Farb-, Kleb- und Harzkunststoffe [1]. Das Carbazolgrundgerüst kommt in der Natur als Bestandteil einer Vielzahl biologisch aktiver Alkaloide vor. Diese Carbazolalkaloide besitzen ausgeprägte physiologische Eigenschaften, die sich von antimikrobiellen, cytotoxischen und enzymmodulierenden Wirkungen bis hin zu Radikalfängereigenschaften erstrecken und teilweise auch eine Antitumorwirkung einschließen. Daher werden Carbazolderivate auch als Ausgangssubstanz für Pharmazeutika eingesetzt [1, 2].

Obwohl Silylgruppen in der Synthesechemie eine wichtige Rolle spielen, z. B. bei elektrophilen aromatischen Substitutionen oder auch als Schutzgruppen [3], die nach erfolgter Reaktion in der Regel durch nucleophile Agenzien vollständig vom Substrat abgespalten werden können, sind Siliciumderivate des Carbazols bisher wenig bekannt [4].

Hingegen befassen sich bereits einige Arbeiten mit Silylderivaten der Stickstoffheterocyclen Pyrrol und Indol, in denen das Silicium direkt mit dem Heteroatom des Aromaten verbunden ist [5]. So sind u. a. Trialkylpyrrolyl- und Trialkylindolylsilane bekannt.

Bei der Derivatisierung von Fluorsilanen konnten wir nachweisen, dass bei der Zweitsubstitution am Indol auf der Stufe der Anionen eine 1,2-Silylgruppen-Verschiebung vom N- zum C2-Atom möglich ist. 1,2-, 1,3- und 1,4-Bissilylindole konnten dargestellt werden [6].

In Hinblick auf die chemische Verwandtschaft des Indols mit dem Carbazol berichten wir hier über Reaktionen des lithiierten Carbazols mit Fluorsilanen. Außerdem stellen wir die erste Verbindung vor, die eine Verknüpfung von Carbazol und Pyrrol über Silicium enthält.

Ergebnisse

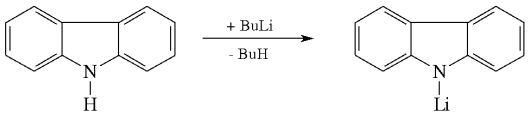
Darstellung des Lithiumcarbazolids

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms im Carbazol ist, wie das des Pyrrols und Indols, Teil eines delokalisierten aromatischen Systems, d. h. es hat nur schwach nucleophile Eigenschaften. Die zugehörigen Anionen sind jedoch reaktive Nucleophile.

Carbazol lässt sich, analog zu Pyrrol und Indol, sowohl mit *n*-Butyllithium, mit Natriumhydrid und auch mit Kaliumhydroxid unter Bildung der Alkalicarbozolide direkt metallieren [4, 7].

Die Metallierung von Carbazol mit *n*-Butyllithium führt unter Abspaltung von Butan quantitativ zum

0932–0776 / 04 / 0900–1045 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



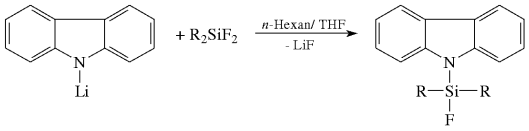
(1)

1

Lithiumcarbazolid **1** [8]. Das N-Lithiumcarbazolid kristallisiert aus THF als Dimer. Jedes der beiden Lithium-Ionen wird zusätzlich von je zwei Molekülen THF koordinativ abgesättigt [8]. NMR-spektroskopisch nachweisbar erfolgt eine rascher Austausch der koordinativ gebundenen THF-Moleküle mit den Molekülen des Solvents THF. Dies erklärt die erhöhte Reaktivität im Lösungsmittel THF.

Synthese von Mono-, Bis- und Tris(carbazol-1-yl)-silanen

Lithiumcarbazolid **1** reagiert mit Dialkyldifluorsilanen zu den Mono(carbazol-1-yl)fluorsilanen **2** – **4**.

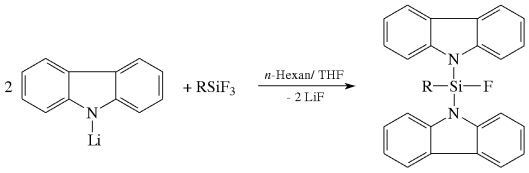


(2)

2: R = Me
3: R = *i*-Pr
4: R = *t*-Bu

Der Versuch, **4** durch Umsetzung von **1** mit Di-*tert*-butyldifluorsilan in Hexan / THF oder Toluol / THF darzustellen, verlief erfolglos. **4** entsteht nur aus **1** und *t*-Bu_2SiF_2 ohne Lösungsmittel.

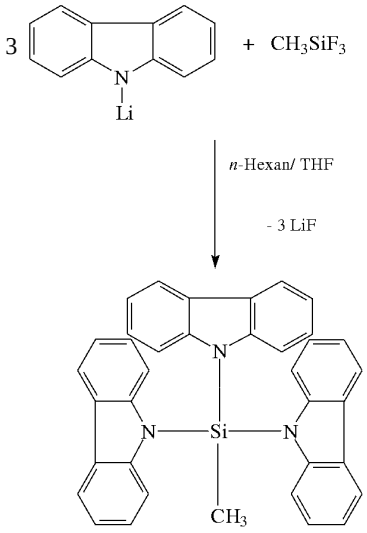
In Reaktionen von Alkyltrifluorsilanen mit Lithiumcarbazolid gelingt es, je nach Größe des Substituenten R, Carbazol über Silicium zu Bis- und Tris(carbazol-1-yl)silanen zu verbinden. Die Mono-Carbazol-1-yldifluorsilane wurden auch bei tiefen Reaktionstemperaturen (0 °C bis 55 °C) und im molaren Verhältnis 1:1 nicht erhalten.



(3)

5: R = *t*-Bu
6: R = Ph
7: R = Me

Bei der Umsetzung des Trifluormethylsilans mit Lithiumcarbazolid im molaren Verhältnis 1:3 entsteht das



(4)

8

Tris-(carbazol-1-yl)-silan **8**. **7** kann durch Sublimation des Reaktionsgemisches von **8** getrennt werden.

*Kristallstrukturen der Bis(carbazol-1-yl)fluorsilane **5**, **6** und **7***

Kristalle von **5** wurden durch Kristallisation aus Toluol, Kristalle von **6** durch Kristallisation aus *n*-Hexan / THF und solche von **7** aus *n*-Hexan / Toluol erhalten.

5 kristallisiert im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten in der Zelle. Die in dieser Arbeit gefundene Zelle täuschte eine monokline Metrik vor, da es sich um einen meroedrischen Zwilling handelte. Das Zwillingsgesetz wur-

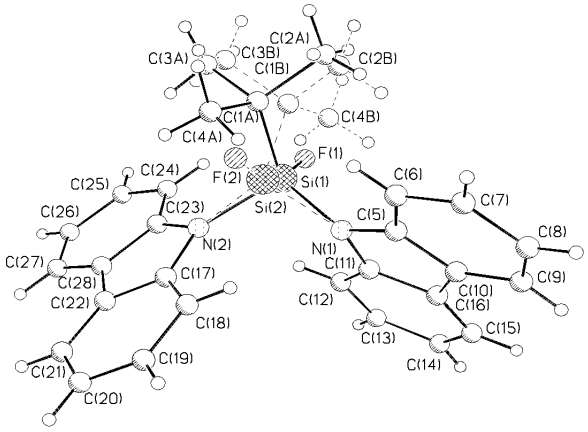


Abb. 1. Kristallstruktur von Verbindung **5**.

Tab. 1. Daten der Kristallstrukturanalysen der Bis(carbazol-1-yl)fluorsilane **5**, **6** und **7**.

	5	**6**	**7**
Summenformel	$C_{28}H_{25}FN_2Si$	$C_{30}H_{21}FN_2Si$	$C_{25}H_{19}FN_2Si$
Molmasse [g mol^{-1}]	436.59	456,53	394.51
Temperatur [K]	133(2)	200(2)	200(2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Wellenlänge [pm]	31.073	31.073	31.073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
a [pm]	783.16(10)	1413.6(9)	2068.9(4)
b [pm]	1132.43(13)	884.61(16)	766.09(15)
c [pm]	1345.73(15)	1817.5(10)	2641.6(5)
α [°]	68.686(8)	90	90
β [°]	89.696(10)	93.98(9)	110.29(3)
γ [°]	89.694(10)	90	90
Zellvolumen [pm^3]	$1118(2)\cdot 10^6$	$2267\cdot 10^6$	$3927.1(13)\cdot 10^6$
Formeleinheiten Z	2	4	8
Röntgenograph. Dichte [g/cm^3]	1.304	1.338	1.335
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.133	0.134	0.143
$F(000)$	460	952	1648
Kristallgröße [mm^3]	$0.60\times 0.50\times 0.30$	$1.00\times 0.60\times 0.40$	$0.60\times 0.60\times 0.20$
Messbereich 2θ [°]	1.93 bis 24.70	3.54 bis 25.08	3.52 bis 25.04
Indexbereich	$-9\le h\le 8$, $-13\le k\le 13$, $-5\le l\le 15$	$-16\le h\le 16$, $-10\le k\le 10$ $-21\le l\le 21$	$-24\le h\le 24$, $-9\le k\le 9$, $-31\le l\le 31$
Gemessenen Reflexe	12492	5966	11553
Unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}}$)	3711 (0.0705)	4002 (0.0390)	6905 (0.0881)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2 3711 / 327	Vollmatrix Least-Squares an F^2 4002 / 307	Vollmatrix Least-Squares an F^2 6905 / 525
GOOF an F^2	1.056	1.025	1.047
Endgültige R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	$R1=0.0580$, $wR2=0.1445$	$R1=0.0343$, $wR2=0.0869$	$R1=0.0527$, $wR2=0.1209$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1=0.0642$, $wR2=0.1478$	$R1=0.0383$, $wR2=0.0908$	$R1=0.0707$, $wR2=0.1348$
Max. [enm^{-3}]	440	321	703
Min. [enm^{-3}]	−332	−355	−390

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen von Verbindung **5**.

Si(1)–F(1)	158.3(6)	Si(1)–N(1)	180.2(4)
Si(2)–F(2)	159.4(2)	Si(1)–N(2)	189.5(4)
Si(1)–C(1A)	185.6(11)	Si(2)–N(1)	176.9(3)
Si(2)–C(1B)	186.6(4)	Si(2)–N(2)	173.5(3)
F(1)–Si(1)–N(1)	118.8(3)	F(2)–Si(2)–N(2)	107.40(14)
F(1)–Si(1)–C(1A)	107.5(4)	F(2)–Si(2)–C(1B)	107.02(15)
N(1)–Si(1)–C(1A)	110.7(4)	N(2)–Si(2)–C(1B)	118.99(16)
F(1)–Si(1)–N(2)	117.7(3)	N(1)–Si(1)–N(2)	98.57(18)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen von Verbindung **6**.

Si(1)–F(1)	158.26(2)	N(1)–C(1)	141.8(3)
Si(1)–N(1)	171.8(2)	N(1)–C(12)	142.0(3)
Si(1)–N(2)	173.0(2)	N(2)–C(13)	141.5(3)
Si(1)–C(25)	181.7(3)	N(2)–C(24)	141.4(3)
F(1)–Si(1)–N(1)	106.51(10)	N(1)–Si(1)–C(25)	116.19(13)
F(1)–Si(1)–N(2)	104.70(10)	N(2)–Si(1)–C(25)	111.86(13)
C(1)–N(1)–Si(1)	131.45(17)	C(13)–N(2)–Si(1)	124.39(17)

de mit TWIN- und BASF-Anweisung bei der Verfeinerung berücksichtigt [10]. Auf Grund der Fehlordnung mit zwei unterschiedlichen Orientierungen der

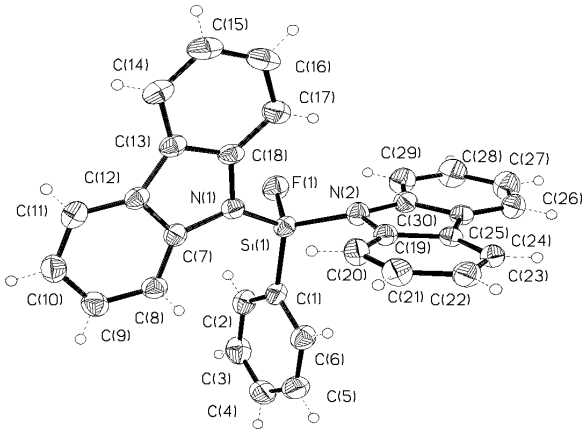


Abb. 2. Kristallstruktur von Verbindung **6**.

tert-Butyl- und Fluorsubstituenten im Verhältnis von *ca.* 75:25 findet man je zwei Silicium- und Fluoratome und zwei *tert*-Butylgruppen. Beide Siliciumatome sind mit einem mittleren Winkel von 109.26° für Si(1) bzw. 109.40° für Si(2) tetraedrisch umgeben. Für die einzelnen Tetraederwinkel ergeben sich wegen Fehlordnung

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen von Verbindung **7**.

Si(1)–F(1)	158.29(13)	Si(1)–N(1)	172.95(13)
Si(1)–C(1)	183.31(19)	Si(1)–N(2)	173.9(2)
F(1)–Si(1)–N(1)	107.32(7)	C(7)–N(1)–Si(1)	129.17(10)
F(1)–Si(1)–N(2)	105.64(7)	C(18)–N(1)–Si(1)	123.09(10)
N(1)–Si(1)–N(2)	108.46(6)		

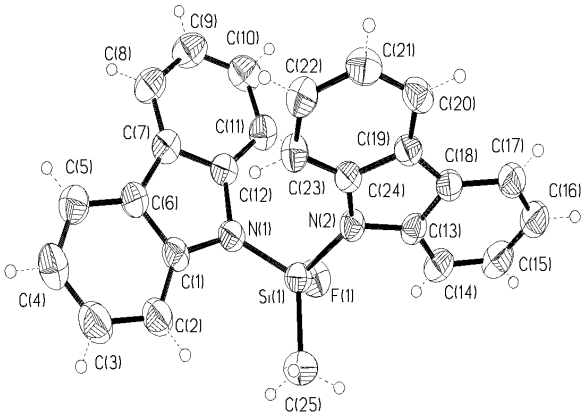


Abb. 3. Kristallstruktur von Verbindung **7**.

allerdings größere Abweichungen vom theoretischen Wert (109.28°) [9].

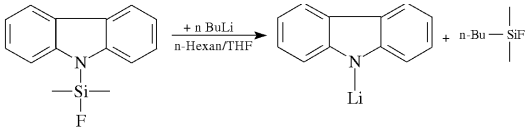
Verbindung **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Zelle. Die Si–N-Bindungslängen sind mit 171.8 und 173.0 pm im erwarteten Bereich.

Das Si-Atom ist tetraedrisch umgeben, doch haben die F–Si–N-Winkel einen etwas kleineren und die N–Si–C-Winkel einen etwas größeren Wert als 109.28°.

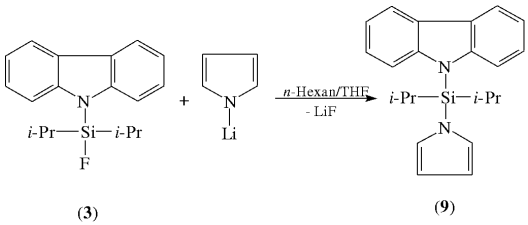
Verbindung **7** kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Zelle. Die Molekülgeometrie zeigt keine Anomalien.

Diisopropyl-bis(pyrrol-1-yl)silan und Carbazol-1-yl-diisopropyl(pyrrol-1-yl)silan

Versuche mit dem Ziel einer Silylgruppenverschiebung vom N-Atom, wie beim Indol [6] bekannt, oder einer Lithiierung des C-3-Atoms führten bei silylsubstituierten Carbazolen bisher nicht zum Erfolg. Unter Abspaltung von Lithiumcarbazolid **1** wird das butylsubstituierte Fluorsilan erhalten.

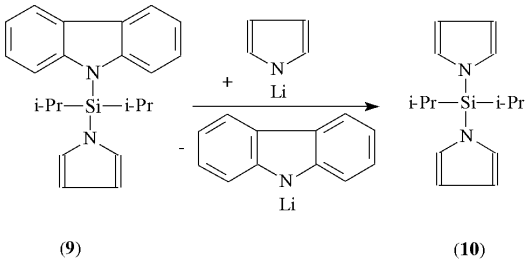


(5)



(3) (9)

(6)



(9) (10)

(7)

Wird (Carbazol-1-yl) diisopropylfluorsilan **3** mit Lithium-pyrrolid umgesetzt, entsteht das (Carbazol-1-yl)(pyrrol-1-yl)silan **9**. Als Nebenprodukt werden in dieser Umsetzung das Bis(pyrrol-1-yl)silan **10** und Lithiumcarbazolid erhalten, d. h. **9** reagiert mit Lithium-pyrrolid unter Si-N-Spaltung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer trockenen Schutzgasatmosphäre (N_2, Ar) durchgeführt. Das verwendete *n*-Butyllithium lag als 23-proz. Lösung in *n*-Hexan vor, *tert*-Butyllithium wurde als 15-proz. Lösung in *n*-Pentan eingesetzt. Lösungsmittel wurden mit $LiAlH_4$ getrocknet. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch (^{1}H, ^{19}F) verfolgt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde massenspektroskopisch, kernresonanzspektroskopisch und nach Möglichkeit gaschromatographisch gesichert.

*Carbazol-1-yl-dimethylfluorsilan (**2**)*

0.1 mol (18.4 g) Lithiumcarbazolid (**1**), gelöst in 200 ml *n*-Hexan und 20 ml THF, werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.1 mol (10.3 g) Difluordimethylsilan in 100 ml *n*-Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Rohprodukt im Vakuum durch Einkondensation in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt und durch fraktionierende Destillation gereinigt.

Ausb. 69 %; – Sdp. 130 – 140 °C/ $3.5 \cdot 10^{-2}$ mbar; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.78$ (s, 6H, Me), 7.23 – 7.32 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 – 7.46 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.60 – 7.66 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.04 – 8.10 (m, 2H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.03$ (d, Me, $^2J_{CF} = 16.0$ Hz), 112.87 (C_{Ar}), 120.16 (C_{Ar}), 120.41 (C_{Ar}), 125.92 (C_{Ar}), 126.31 (C_{Ar}),

142.86 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 18.79$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 13.21$ (d, $^1J_{SiF} = 277.9$ Hz); – MS (EI) *m/z* (%): 243(100) $[M]^+$, 228(24) $[M–CH_3]^+$.

*Carbazol-1-yldiisopropylfluorlsilan (**3**)*

0.11 mol (20.0 g) Lithiumcarbazolid (**1**) werden in 200 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst und im Eisbad mit 0.12 mol (18.2 g) Difluordiisopropylsilan versetzt. Nach dem Abtrennen vom Lithiumfluorid durch Einkondensieren des Produkts in eine Kühlfalle wird es mit Hilfe fraktionierender Destillation gereinigt.

Ausb. 78 %; – Sdp. 140 – 160 °C/ $3.7 \cdot 10^{-2}$ mbar; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.00$ (d, 6H, Me), 1.20 (d, 6H, Me), 1.65 (sept, 2H, Me), 7.24 – 7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.36 – 7.41 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.65 – 7.69 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.04 – 8.08 (m, 2H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 13.77$ (d, CH, $^2J_{CF} = 13.96$ Hz), 16.31 (d, Me, $^3J_{CF} = 1.35$ Hz), 16.44 (d, Me, $^3J_{CF} = 0.39$ Hz), 113.16 (C_{Ar}), 120.00 (C_{Ar}), 120.25 (C_{Ar}), 125.89 (C_{Ar}), 126.20 (C_{Ar}), 143.48 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -8.89$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.00$ (d, $^1J_{SiF} = 296.55$ Hz); – MS (EI) *m/z*: (%) = 299(100) $[M]^+$, 256(24) $[M–CH(CH_3)_2]^+$.

*Di-tert-butyl(carbazol-1-yl)fluorsilan (**4**)*

0.14 mol (25.1 g) Lithiumcarbazolid (**1**), gelöst in 150 ml Petrolether werden bei Raumtemperatur zu 0.15 mol (27.1 g) Di-*tert*-butyldifluorsilan getropft, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand 2 d unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Einkondensation in eine Kühlfalle im Vakuum vom Lithiumfluorid abgetrennt und durch fraktionierende Destillation gereinigt.

Ausb. 8 %; – Sdp. 110 – 114 °C/ $1.4 \cdot 10^{-2}$ mbar; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (d, 18H, Me, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz), 7.19 – 7.30 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.33 – 7.45 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.56 – 7.62 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.95 – 8.09 (m, 2H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 22.68$ (d, CMe, $^2J_{CF} = 12.5$ Hz), 27.53 (d, CH_3, $^3J_{CF} = 1.8$ Hz), 113.49 (C_{Ar}), 114.92 (C_{Ar}), 119.57 (C_{Ar}), 120.06 (C_{Ar}), 120.34 (C_{Ar}), 125.04 (C_{Ar}), 126.17 (C_{Ar}), 126.18 (C_{Ar}), 126.21 (C_{Ar}), 126.41 (C_{Ar}), 142.75 (C_{Ar}), 145.17 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -2.66$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.80$ (d, $^1J_{SiF} = 296.87$ Hz); – MS (EI) *m/z* (%): = 327(100) $[M]^+$, 271(62) $[M–C(CH_3)_3]^+$.

*tert-Butyl-bis(carbazol-1-yl)fluorsilan (**5**)*

0.14 mol (25.1 g) Lithiumcarbazolid (**1**) werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.15 mol (21.3 g) *tert*-Butyltrifluorsilan in 100 ml Petrolether getropft, auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt und durch Sublimation und Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF gereinigt.

Ausb. 38 %; – Schmp. 193 °C; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.42$ (d, 9H, Me, $^4J_{HF} = 1$ Hz), 7.20 – 7.30 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.50 – 7.56 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.00 – 8.05 (m, 2H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 21.93$ (d, CMe, $^2J_{CF} = 14.9$ Hz), 26.53 (d, C(**C**$H_3)_3$, $^3J_{CF} = 0.56$ Hz), 113.59 (C_{Ar}), 120.10 (C_{Ar}), 121.23 (C_{Ar}), 126.31 (C_{Ar}), 126.77 (C_{Ar}), 142.95 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 17.26$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -24.00$ (d, $^1J_{SiF} = 283.9$ Hz); – MS (EI) *m/z* (%): = 436(100) $[M]^+$, 380(27) $[M–C(CH_3)_3]^+$.

*Bis(carbazol-1-yl)fluorphenylsilan (**6**)*

0.14 mol (25.1 g) Lithiumcarbazolid (**1**) werden in 150 ml Petrolether und 20 ml THF gelöst und bei −18 °C zu 0.15 mol (24.3 g) Trifluorphenylsilan in 50 ml Petrolether getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Einkondensation in eine Kühlfalle wird das Produkt vom Lithiumfluorid abgetrennt und durch Sublimation und Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF gereinigt.

Ausb. 67 %; – Schmp. 166 °C; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.10 – 8.10$ (m, 21H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 113.56$ (C_{Ar}), 120.13 (C_{Ar}), 121.50 (C_{Ar}), 126.44 (C_{Ar}), 126.82 (C_{Ar}), 127.48 (Ph, C-1), 129.21 (Ph, C-3/5), 133.24 (Ph, C-4), 135.19 (Ph, C-2/6), 142.63 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.01$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -38.65$ (d, $^1J_{SiF} = 267.6$ Hz); – MS (EI) *m/z* (%): = 456(100) $[M]^+$, 290(23) $[M–Carb.]^+$.

*Bis(carbazol-1-yl)fluormethylsilan (**7**) und Tris(carbazol-1-yl)methylsilan (**8**)*

In eine Suspension von 0.14 mol (25.1 g) Lithiumcarbazolid (**1**) in 200 ml Petrolether wird bei −55 °C ein Überschuss Trifluormethylsilan geleitet. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und die Produkte durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt. Durch Sublimation und Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF werden **7** und **8** rein erhalten.

7: Ausb. 33 %; – Schmp. 212 °C; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.0$ (s, 3H, Me), 6.80 – 7.22 (m, 18H, CH_{Ar}), 8.08 – 8.10 (m, 6H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.21$ (s,Me), 110.57 (C_{Ar}), 119.47 (C_{Ar}), 120.33 (C_{Ar}), 123.42 (C_{Ar}), 125.84 (C_{Ar}), 139.54 (C_{Ar}); – ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 29.23$ (s); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -22.08$ (d, $^1J_{SiF} = 268.4$ Hz); – MS (EI) *m/z* (%): = 394.1(100) $[M]^+$, 228.1(25) $[M–Carb.]^+$.

8: Ausb. 64 %; – Schmp. 269 °C; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.67$ (s, 3H, Me), 6.80 – 7.22 (m, 18H, CH_{Ar}), 8.08 – 8.10 (m, 6H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.03$ (s, Me), 113.69 (C_{Ar}), 120.12 (C_{Ar}), 121.43 (C_{Ar}), 126.50 (C_{Ar}), 127.14 (C_{Ar}), 142.56 (C_{Ar}); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -24.23$; – MS (EI) *m/z* (%): = 541(100) $[M]^+$, 375(72) $[M–Carb.]^+$.

*Carbazol-1-yl-diisopropyl(pyrrol-1-yl)silan (**9**) und Diisopropyl-bis(pyrrol-1-yl)silan (**10**)*

0.05 mol (3.4 g) Pyrrol werden in 50 ml *n*-Hexan und 10 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt. Man erhitzt 2 h unter Rückfluss. 0.05 mol (15.3 g) von **2** werden bei Raumtemperatur zur Lithiumpyrrolid-Suspension gegeben, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand 2 d unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt. Reinigung durch fraktionierende Destillation liefert die Verbindungen **9** und **10**.

9: Ausb. 37 %; – Sdp. 122 °C/ $6.5 \cdot 10^{-2}$ mbar; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (d, 12H, Me, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz), 2.28 (sept, 2H, CH), 6.45 (t, 4H, N-CH-CH, $^4J_{HH} = 4$ Hz), 6.92 (t, 4H, N-CH-CH, $^4J_{HH} = 4$ Hz), 7.20 – 7.30 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.40 – 7.45 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.05 – 8.15 (m, 2H, CH_{Ar}); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 14.34$ (CH), 17.22 (Me), 109.76 (N-CH-CH), 110.55 (C_{Ar}), 119.41 (C_{Ar}), 120.28 (C_{Ar}), 123.58 (N-**C**H-CH), 125.79 (C_{Ar}), 126.84 (C_{Ar}), 139.42 (C_{Ar}); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.63$ (s); – MS (EI) *m/z* (%): 346(100) $[M]^+$, 303(24) $[M–CH(CH_3)_2]^+$.

10: Ausb. 25 %; – Sdp. 78 °C/ $6.9 \cdot 10^{-2}$ mbar; – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.07$ (d, 12H, Me, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz), 1.68 (sept, 2H, CH), 6.39 (t, 4H, N-CH-CH), 6.83 (t, 4H, N-CH-CH); – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.58$ (CH), 16.63 (Me), 111.39 (N-CH-CH), 124.26 (N-CH-CH); – ^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): $\delta = -13.18$ (s); – MS (EI) *m/z* (%): 246(100) $[M]^+$, 203(24) $[M–CH(CH_3)_2]^+$.

Kristallstrukturen von **5**, **6** *und* **7**

Eine Zusammenfassung der Kristalldaten ist in Tab. 1 gegeben. Die Datensammlungen von **6** und **7** erfolgten auf einem Stoe-Siemens-AED2 Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), **5** auf einem Stoe-Siemens-IPDS. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und nach F^2-Werten mit SHELXL-93 [10] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ nos. CCDC-24 42 67 (**5**), CCDC-24 42 68 (**6**) und CCDC-24 42 69 (**7**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (FAX: (+44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[1] a) M. Kaneda, K. Sakano, S. Nakamura, Heterocycles **15**, (2) (1981); b) C. Beginn, Dissertation, Bayreuth (1994).

[2] a) A. R. Katritzky, Z. Wang, J. Heterocycl. Chem. **25**, 671 (1988); b) M. Bleile, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. (1997).

[3] A. P. Kozikowski, Heterocycles **16**, 267 (1981).

[4] H. Appler, J. Organomet. Chem. **350**, 217 (1988).

[5] a) A. Frenzel, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. **50b**, 1658 (1995); b) U. Klingebiel, W. Littke, M. Noltemeyer, J. Organomet. Chem. **51**, 455 (1993); c) A. Frenzel, Dissertation, Universität Göttingen (1995).

[6] U. Klingebiel, W. Littke, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, J. Organomet. Chem. **456**, 41 (1993).

[7] R. R. Gupta, M. Kumer, V. Gupta, Heterocyclic Chemistry II, Springer Verlag, Berlin (1999).

[8] R. Hacker, E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, Chem. Ber. **120**, 1533 (1987).

[9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, S. 1842, de Gruyter Verlag, Berlin (1995).

[10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen (1993).