

Reaktionen am 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-System

Peter Jutzi* und Hans Fetz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland
Eingegangen am 5. Juli 1973

Es werden Substitutionsreaktionen in 9- und 10-Stellung der 9,10-Dihydro-9-silaanthracene **1**, **2** und **3** beschrieben. Am C-10 können der Chlor-, Brom-, Methoxycarbonyl-, Trimethylsilyl- und der 9,10-Dihydro-9-sila-9-anthracenyl-Rest, am Si-9 der Fluor-, Chlor- und der Acetylacetonat-Ligand eingeführt werden. Die ^1H -NMR-Spektren bestätigen die Konstitution und die Konformation der neu dargestellten Verbindungen. Aus den Massenspektren ergeben sich typische Fragmentierungen für 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Derivate. Über Versuche zur Darstellung eines substituierten 9-Silaanthracens wird berichtet.

Reactions of the 9,10-Dihydro-9-silaanthracene System

Substitution reactions in 9- and 10-position of the 9,10-dihydro-9-silaanthracenes **1**, **2**, and **3** are described. The chloro-, bromo-, methoxycarbonyl-, trimethylsilyl- and the 9,10-dihydro-9-sila-9-anthracenyl group can be introduced at C-10, the fluoro-, chloro- and the acetylacetonato ligand at Si-9. The structure and the conformation of the new compounds are proven by their ^1H n. m. r. spectra. In the mass spectra typical fragments for derivatives of 9,10-dihydro-9-silaanthracenes are observed. Experiments for the synthesis of a substituted 9-silaanthracene are reported.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Frage der Existenz von Silicium-Kohlenstoff-(3p-2p) π -Bindungen untersuchen wir Möglichkeiten zur Synthese eines resonanzstabilisierten 9-Silaanthracens. Für Aromatisierungsversuche sollten Derivate des 9,10-Dihydro-9-silaanthracens geeignete Modellsubstanzen darstellen. Über die Synthese der ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse sowie über einige Eigenschaften haben wir bereits früher berichtet¹⁾. Im folgenden werden verschiedene neue Derivate von **1**, **2** und **3** beschrieben, die aufgrund der induktiven, mesomeren und sterischen Effekte ihrer Substituenten für Aromatisierungsversuche geeignet erschienenen.

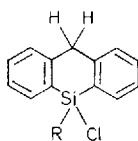
Substitution am C-10

Die Einführung von Substituenten in 10-Stellung des 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Systems gelingt durch radikalisch ablaufende und durch elektrophile Substitutionsreaktionen. Eine Bromierung am C-10 — in Allylstellung zum Silicium — gelingt durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid. Aus **1** wird so das Substitutionsprodukt **4** in 60proz. Ausbeute erhalten, eine ebenfalls denkbare Bromierung an der SiCH_3 -Gruppe tritt unter diesen Bedingungen nicht ein.

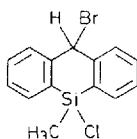
Durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid entstehen aus **1** und **2** die chlorsubstituierten Verbindungen **5** und **6**. Eine Chlorierung der Methylgruppe in **1** wird nicht beobachtet.

Bei den zu **4**–**6** führenden Reaktionen ist prinzipiell die Bildung von Diastereomeren denkbar. Es entsteht jedoch in jedem Fall jeweils nur ein Stereomeres, dessen Konfiguration nicht zugeordnet werden konnte.

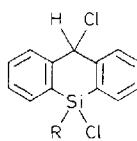
¹⁾ P. Jutzi, Chem. Ber. 104, 1455 (1971).

1: R=CH₃2: R=C₆H₅

3: R=Cl



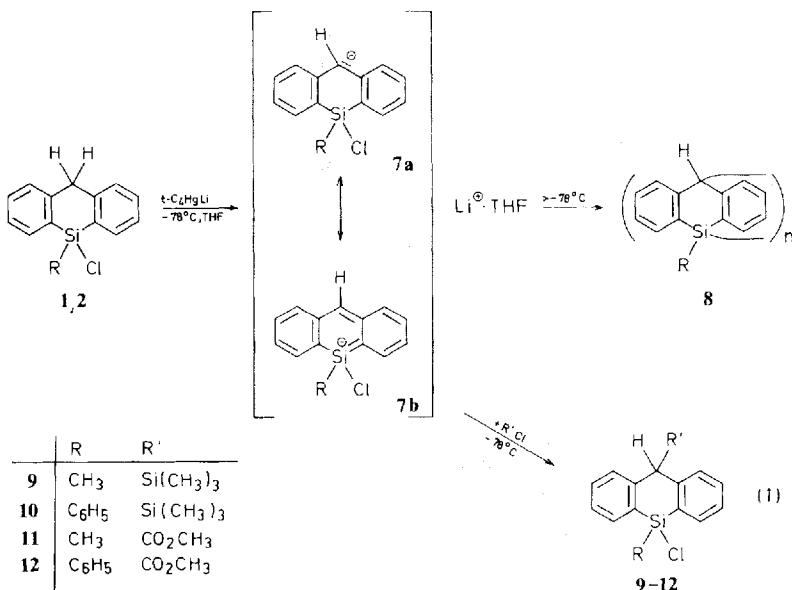
4

5: R=CH₃6: R=C₆H₅

Die Einführung von Trimethylsilyl- bzw. Methoxycarbonylgruppen in 10-Stellung gelingt über elektrophile Substitutionsreaktionen. Derivate des 9,10-Dihydro-9-silaanthracens können mit lithiumorganischen Verbindungen sehr leicht in 10-Stellung metalliert werden¹⁾. Die konkurrierende Reaktion an der Si—Cl-Bindung kann bei Verwendung von *tert*-Butyllithium vollständig verhindert werden. Ausgehend von **1** bzw. **2** erhält man die tiefroten Lithiumverbindungen des Typs **7a** ↔ **7b**, die in der Grenzstruktur **7b** als Derivate des nichtklassischen Silabenzol-Anions²⁾ zu betrachten sind.

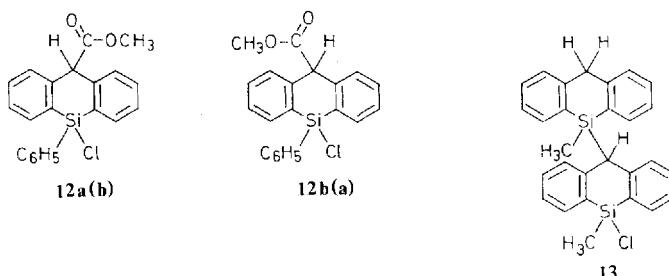
Bei **7** kann eine Kondensation zu **8** durch intermolekulare Lithiumchlorid-Abspaltung vermieden werden, wenn eine Reaktionstemperatur von etwa -78°C eingehalten wird; unter diesen Bedingungen sind die Lithiumverbindungen **7** über Tage stabil.

Durch langsame Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bzw. Chlorameisensäuremethylester bei -78°C gelingt die Einführung einer Trimethylsilyl- bzw. Methoxycarbonylgruppe und damit die Darstellung der Verbindungen **9**–**12** neben geringen Anteilen an Polymerisationsprodukten **8**.



²⁾ P. Jutzi, J. Organomet. Chem. **22**, 297 (1970).

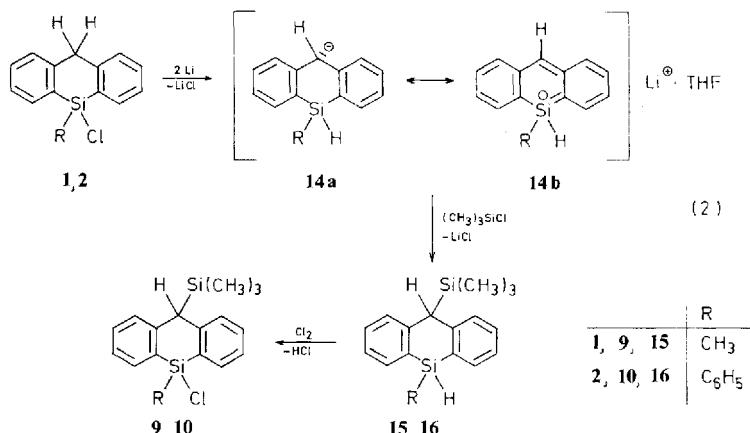
Eine elektrophile Substitution an den Lithiumverbindungen **7** sollte sowohl bei Annahme eines gewinkelten Anthracen-Gerüsts **7a** mit sp^3 -hybridisiertem C-10³⁾ als auch bei Vorliegen eines planaren aromatischen π -Systems **7b** mit sp^2 -hybridisiertem C-10 zu diastereomeren Produkten führen. Das Auftreten von Diastereomeren haben wir erstmals bei Verb. **12** beobachtet. Das nach Gl. (1) dargestellte Produkt besteht aus einem Gemisch der Diastereomeren **12a** und **b**, von welchen eines in reiner Form isoliert, das andere 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.



Nach dem in Gl. (1) formulierten Reaktionsprinzip gelingt auch die Verknüpfung zweier 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Gerüste. Setzt man zwei Äquivalente von **1** mit nur einem Äquivalent *tert*-Butyllithium bei -78°C um und lässt langsam erwärmen, so tritt neben Polymerisation zu **8** auch Kondensation zu **13** ein, welches in 24proz. Ausbeute isoliert werden kann.

Der sehr sperrige 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Ligand ist insofern von Interesse, als er eine intramolekulare HCl-Abspaltung in **13** zum entsprechenden 9-Silaanthracen gegenüber einer intermolekularen Substitution fördern sollte.

Zur Einführung von Liganden in 10-Stellung des 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Systems ist eine weitere Methode anwendbar, welche eine bereits beschriebene Ummetallierungsreaktion¹⁾ im Dihydroanthracen-System ausnutzt: Behandelt man die



³⁾ Vergleiche hierzu Untersuchungen am 9,10-Dihydroanthracen: *D. J. Schaeffer* und *H. Zieger*, *J. Org. Chem.* **34**, 3958 (1969).

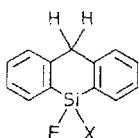
9-Chlor-9-R-9,10-dihydro-9-silaanthracene **1** bzw. **2** mit elementarem Lithium, so entstehen die im Gegensatz zu **7** thermisch stabilen Lithiumverbindungen **14**, die nun ebenfalls für Substitutionsreaktionen eingesetzt werden können, wie wir am Beispiel der Umsetzungen mit Trimethylchlorsilan zu **15** und **16** bereits gezeigt haben¹⁾.

Durch Behandeln mit Chlor läßt sich die Si—H-Bindung in **15** bzw. **16** unter HCl-Entwicklung leicht in eine Si—Cl-Bindung überführen, so daß auch nach dem in Gl. (2) aufgeführten Reaktionsprinzip in 10-Stellung substituierte 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Derivate mit Si—Cl-Bindung dargestellt werden können. Das Auftreten von Stereoisomeren wird hierbei nicht beobachtet.

Substitution am Si-9

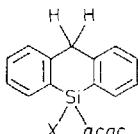
Nach Berechnungen von *Curtis*⁴⁾ ist bei Verbindungen mit Si=C-Doppelbindung mit einem hohen Anteil der polaren Grenzstruktur $\text{Si}^{\oplus}\text{—C}^{\ominus}$ zu rechnen. Bei Versuchen zur Synthese eines 9-Silaanthracens scheint es daher angebracht, durch geeignete Substituenten am Si-9 entweder die effektive Elektronegativität des Siliciums zu erhöhen oder eine Siliconium-Struktur zu stabilisieren. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir Substitutionsreaktionen am Si-9 durchgeführt.

Ein Austausch der Chlorliganden in **3** durch Fluoratome gelingt durch mehrtägiges Rückflußkochen mit Natriumfluorid in Acetonitril und führt in guter Ausbeute zum 9,9-Difluor-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**17**), einer gegen Hydrolyse unempfindlichen, kristallinen Substanz.



17: X=F

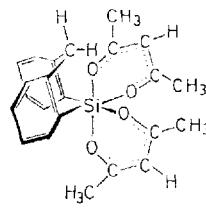
18: X=Cl



19: X=Cl

20: X=acac

Hacac = $\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3$



20

Fluorliganden am Siliciumatom sind im Vergleich zu Chlorliganden schlechtere nucleofuge Abgangsgruppen aufgrund der vergleichsweise sehr hohen Si—F-Bindungsenergie⁵⁾, so daß uns bei Aromatisierungsversuchen eine HF-Abspaltung weniger aussichtsreich erschien als eine HCl-Abspaltung. Der hierfür notwendige Ersatz eines Fluoratoms in **17** durch ein Chloratom gelingt durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid, wonach das hydrolyseanfällige **18** in 40proz. Ausbeute isoliert werden kann.

Acetylacetonatliganden am Silicium lassen sich durch Umsetzung entsprechender Chlorsilane mit Acetylaceton und Hilfsbasen einführen⁶⁾. Nach diesem Reaktionsprinzip entsteht aus **3** das zweifach acetylacetonatsubstituierte Produkt **20**; eine Isolierung der einfach substituierten Verb. **19** gelingt auch bei geeigneter Stöchiometrie der Reaktanten nicht. Aus IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten geht hervor, daß

⁴⁾ M. D. Curtis, 3rd International Symposium on Organosilicon Chemistry, Madison, Wisc. 1972.

⁵⁾ C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960.

⁶⁾ R. West, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3246 (1958).

in **20** zweizähnige Acetylacetonatliganden vorliegen, die die Koordinationszahl am Silicium auf sechs erhöhen und so zu einer konformationsstabilen oktaedrischen Anordnung führen.

Verbindung **20** zeigt keine IR-Absorption im Carbonylbereich, statt dessen eine sehr starke Bande bei 1550 cm^{-1} , deren Intensivierung und langwellige Verschiebung nach *West*⁶⁾ für das Vorliegen von chelatisierten Acetylacetonatliganden spricht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** beobachtet man trotz der niedrigen Molekülsymmetrie (C_1) nur jeweils ein einziges Signal für die Protonen der vier Methylgruppen und für die beiden restlichen C—H-Protonen der Acetylacetonatliganden. Die große Bildungstendenz von **20** macht verständlich, warum **19** nicht erhalten werden kann.

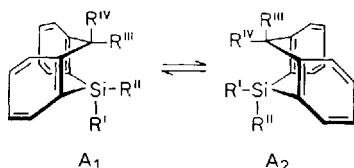
$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der erstmals dargestellten Verbindungen **4**–**6**, **9**–**13**, **17**, **18** und **20** sowie zum Vergleich die Spektren der bereits beschriebenen¹⁾ Verbindungen **1**–**3** sind in Tab. 1 zusammengestellt und bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. So treten neben den Aromaten-Multiplets und den Signalen für 10-H charakteristische Signale für protonenhaltige Liganden in 9- und 10-Stellung auf. Bei 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Derivaten liegen Konformationsgleichgewichte zwischen den beiden Formen A_1 und A_2 vor, die sich in bezug auf die $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala so

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verb. **1**–**6**, **9**–**13**, **17**, **18** und **20** (chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Hz, gemessen von TMS intern mit negativem Vorzeichen zu niedrigen Feldstärken, in CCl_4 als Lösungsmittel)

	δaromat. H	δ10-H	δ Si-9-R	δ10-R
1	–(465–410)	–237 d –250 d $J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 18$	SiCH ₃ –49	
2	–(472–422)	–247		
3	–(475–420)	–250		
4	–(476–420)	–376	SiCH ₃ –58	
5	–(480–422)	–360	SiCH ₃ –58	
6	–(484–439)	–380	SiC ₆ H ₅ s. aromat. H	
9	–(455–405)	–231	SiCH ₃ –48	Si(CH ₃) ₃ +8
10	–(452–405)	–239	SiC ₆ H ₅ s. aromat. H	Si(CH ₃) ₃ +4
11	–(477–414)	–302	SiCH ₃ –58	CO ₂ CH ₃ –212
12a	–(479–419)	–299	SiC ₆ H ₅ s. aromat. H	CO ₂ CH ₃ –179
12b	–(479–419)	–301	SiC ₆ H ₅ s. aromat. H	CO ₂ CH ₃ –201
13	–(468–404)	–263	SiCH ₃ –37	10-H –203 d, –152 d $J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 18$ SiCH ₃ +6
17	–(476–414)	–247		
18	–(476–420)	–254		
20	–(450–400)	–236	Si—acac: C—CH ₃ –122 C—H –330	

schnell einstellen, daß bei Raumtemperatur Gleichwertigkeit zwischen nicht äquivalenten Umgebungen erreicht wird¹⁾. Die Spektren der hier aufgeführten Verbindungen bestätigen diesen Befund.



Eine Ausnahme macht lediglich Verb. **20**, welche wegen der oktaedrischen Anordnung der Liganden am Silicium als konformationsstabil zu betrachten ist: Ein Umklappen um die C-10—Si-9-Achse erscheint aus sterischen Erwägungen nicht möglich. Es ist deshalb überraschend, daß in **20** sowohl für die beiden nicht äquivalenten Protonen am C-10 als auch für die vier CH₃- und zwei CH-Gruppen der Acetylacetonatliganden nur jeweils ein einziges scharfes Resonanzsignal auftritt.

In **1**, **2**, **13** und **18** sind die beiden Protonen am jeweiligen Kohlenstoffatom 10 diastereotop. Das demnach zu erwartende AB-Spektrum tritt nur bei **1** und **13** auf, bei **2** und **18** müssen zufällige Signalkoinzidenzen die Ursache dafür sein, daß jeweils nur ein Singulett beobachtet wird.

Die Lage des Resonanzsignals für 10-H kann man als qualitatives Maß für die Acidität der entsprechenden C—H-Bindungen ansehen. Eine Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke und somit eine Erhöhung der Acidität beobachtet man ganz deutlich bei Halogensubstitution in 10-Stellung (Verb. **4**, **5**, **6**), weniger ausgeprägt bei Einführung des Methoxycarbonylliganden (**11**, **12**). Die Trimethylsilylgruppe hat demnach nur geringen Einfluß auf die Acidität.

Massenspektren

Am Beispiel des 9-Chlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-silaanthracens (**1**) haben wir bereits gezeigt⁷⁾, daß sich unter massenspektrometrischen Bedingungen sehr leicht Chlorwasserstoff in einem einstufigen Zerfallsprozeß abspalten läßt und das 9-Methyl-9-silaanthracen als Fragment mit der höchsten Intensität auftritt.

Die Massenspektren von **4**, **5**, **6**, **11**, **12a**, **13**, **17** und **18** sind unter nahezu gleichen Bedingungen aufgenommen worden und in Tab. 2 zusammengestellt. Intensitätsstarke Peaks zeigen die berechnete Isotopenverteilung. Wie für Verbindungen mit aromatischen Liganden zu erwarten, sind Abbaureaktionen in der Hauptsache auf Spaltung von Einfachbindungen beschränkt, so daß relativ wenige, aber charakteristische Fragmentierungsreaktionen beobachtet werden.

Die jeweiligen Molekül-Ionen treten nur mit relativ geringer Intensität auf. Eine Ausnahme macht lediglich **17**, bei welchem wohl aufgrund der sehr hohen Si—F-Bindungsenergie der Molekül-Peak am intensitätsstärksten ist. Eine sehr hohe Intensität beobachtet man für die entsprechenden Silaaromaten, die durch einstufige⁷⁾ Halogenwasserstoff-Eliminierung aus dem Molekül-Ion, aber auch durch die mehrstufige Abspaltung von anderen Liganden in 9- und 10-Stellung entstehen können.

⁷⁾ P. Jutzi, J. Organomet. Chem. **16**, 71 (1969).

So bewirkt die relativ leichte Spaltbarkeit von Kohlenstoff-Halogenbindungen⁸⁾, daß bei den Verbindungen **4** und **5** der Halogenligand in 10-Stellung leichter abgetrennt wird als der C-10-ständige Wasserstoff.

Tab. 2. Massenspektren der Verb. **4**, **5**, **6**, **11**, **12a**, **13**, **17** und **18** (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 260 μ A, Elektronenstoßquelle 220°C)

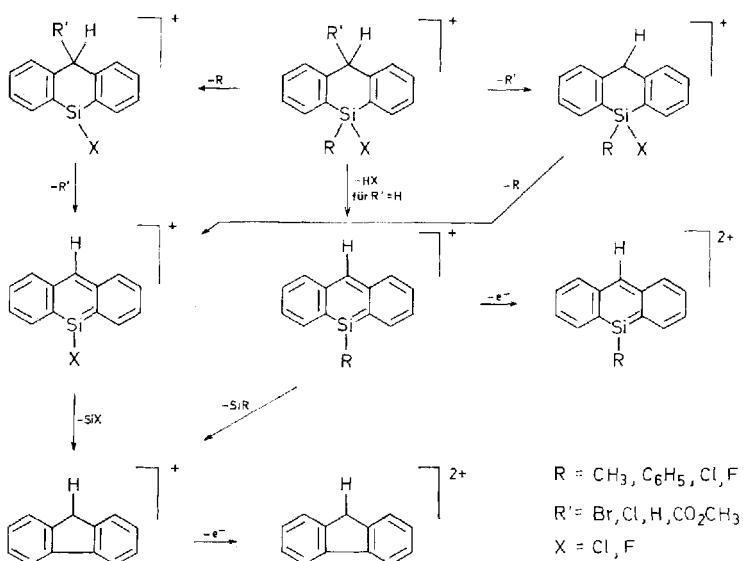
Verb.	<i>m/e</i>	Ion [⊕]	Intensität (%)	Verb.	<i>m/e</i>	Ion [⊕]	Intensität (%)
4	324, 322	C ₁₄ H ₁₂ BrClSi	<1	6	339	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₂ Si	3
	243	C ₁₄ H ₁₂ ClSi	9		305	C ₁₉ H ₁₄ ClSi	79
	229	C ₁₃ H ₉ ClSi	8		269	C ₁₉ H ₁₃ Si	38
	208	C ₁₄ H ₁₂ Si	9		228	C ₁₃ H ₉ ClSi	82
	165	C ₁₃ H ₉	100		192	C ₁₃ H ₈ Si	4
	152	C ₁₂ H ₈	35		165	C ₁₃ H ₉	100
	139	C ₁₁ H ₇	13		152	C ₁₂ H ₈	2
	115	C ₉ H ₇	11		139	C ₁₁ H ₇	10
	89	C ₇ H ₅	11		115	C ₉ H ₇	6
	82.5	C ₁₃ H ₉ ⁺⁺	20				
5	278	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Si	5	11	302	C ₁₆ H ₁₅ ClO ₂ Si	2
	263	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ Si	5		287	C ₁₅ H ₁₂ ClO ₂ Si	3
	243	C ₁₄ H ₁₂ ClSi	100		267	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ Si	32
	228	C ₁₃ H ₉ ClSi	30		243	C ₁₄ H ₁₂ ClSi	85
	208	C ₁₄ H ₁₂ Si	10		228	C ₁₃ H ₉ ClSi	31
	165	C ₁₃ H ₉	70		208	C ₁₄ H ₁₂ Si	16
	152	C ₁₂ H ₈	8		165	C ₁₃ H ₉	100
	139	C ₁₁ H ₇	7		152	C ₁₂ H ₈	10
	115	C ₉ H ₇	8		139	C ₁₁ H ₇	11
	82.5	C ₁₃ H ₉ ⁺⁺	9		115	C ₉ H ₇	11
12a	364	C ₂₁ H ₁₇ ClO ₂ Si	5	17	232	C ₁₃ H ₁₀ F ₂ Si	100
	329	C ₂₁ H ₁₇ O ₂ Si	48		212	C ₁₃ H ₉ FSi	9
	305	C ₁₉ H ₁₄ SiCl	100		165	C ₁₃ H ₉	40
	287	C ₁₅ H ₁₂ ClO ₂ Si	36		139	C ₁₁ H ₇	7
	269	C ₁₉ H ₁₃ Si	23		115	C ₉ H ₇	5
	165	C ₁₃ H ₉	42		106	C ₁₃ H ₉ FSi ⁺⁺	8
	152	C ₁₂ H ₈	10		89	C ₇ H ₅	5
	139	C ₁₁ H ₇	11		82.5	C ₁₃ H ₉ ⁺⁺	18
	115	C ₉ H ₇	7				
13	452	C ₂₈ H ₂₅ ClSi ₂	19	18	248	C ₁₃ H ₁₀ ClFSi	4
	417	C ₂₈ H ₂₅ Si ₂	3		212	C ₁₃ H ₉ FSi	18
	243	C ₁₄ H ₁₂ ClSi	17		165	C ₁₃ H ₉	100
	228	C ₁₃ H ₉ ClSi	29		139	C ₁₁ H ₇	13
	208	C ₁₄ H ₁₂ Si	~1000		115	C ₉ H ₇	8
	193	C ₁₃ H ₉ Si	75		106	C ₁₃ H ₉ FSi ⁺⁺	16
	165	C ₁₃ H ₉	100		89	C ₇ H ₅	9
	152	C ₁₂ H ₈	3		82.5	C ₁₃ H ₉ ⁺⁺	35
	139	C ₁₁ H ₇	4				

⁸⁾ G. Spitteler, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

Für den aromatischen Charakter der 9-Silaanthracen-Derivate spricht die Tatsache, daß in den Massenspektren auch zweifach positiv geladene Aromaten-Ionen beobachtet werden können.

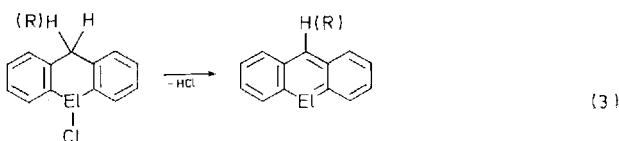
Die wichtigsten Zerfallsreaktionen für 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Derivate sind im Fragmentierungsschema zusammengefaßt.

Fragmentierungen von 9,10-Dihydro-9-silaanthracen-Derivaten



Aromatisierungsversuche

Zur Darstellung von 9-Phospha-⁹, 9-Arsa-¹⁰ und 9-Boraanthracen¹¹ hat sich die Chlorwasserstoffabspaltung nach Gl. (3) zwar gut bewährt, die Synthese von 9-Silaanthracenen ist jedoch bisher auch nach diesem Reaktionsprinzip noch nicht gelungen¹.



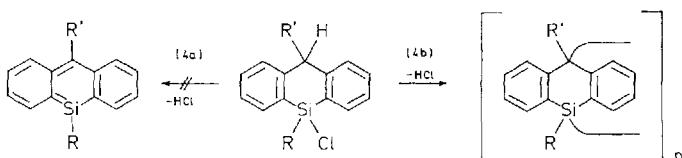
El = P, As, B-Donor

⁹) P. de Koe und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **79**, 533 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 567 (1967).

¹⁰) P. Jutzi und K. Deuchert, Angew. Chem. **81**, 1051 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 991 (1969). H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **81**, 1052 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 992 (1969).

¹¹) P. Jutzi, International Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Sendai, Japan 1970, Abstracts p. 147.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Substituenten R und R' am Dihydroanthracensystem waren so ausgewählt, daß sie aufgrund ihrer sterischen, mesomeren oder induktiven Effekte eine intramolekulare HCl-Abspaltung zum Silaaromaten begünstigen sollten. Wie ausführliche Untersuchungen aber zeigen, scheint eine solche Eliminierungsreaktion im 9-Sila-9,10-dihydroanthracen-System nach Gl. (4a) jedoch nicht möglich zu sein. In keinem Fall gelingt die Isolierung oder der spektroskopische Nachweis eines 9-Silaanthracens, vielmehr führen S_N2-analoge Substitutionsreaktionen nach Gl. (4b) zu polymeren Reaktionsprodukten. Die intermolekulare HCl-Eliminierung verläuft bei allen untersuchten Verbindungen nach Zugabe von Hilfsbasen wie Triäthylamin oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en nahezu quantitativ, lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aufgrund der Substituenteneinflüsse in folgender Reihenfolge ab: **1, 2, 3, 18, 5, 6, 11, 12a, 13**.



17 und **20** sind für Substitutions- oder Eliminierungsreaktionen nicht geeignet, aufgrund der hohen Si—F- bzw. Si—O-Bindungsenergie erfolgt nach Zusatz von Hilfsbasen keine Abspaltung von Fluorwasserstoff bzw. Acetylaceton.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, Herrn N. Pelz für die freundliche Aufnahme von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren stand ein Varian T 60 (60 MHz)-Spektrometer, für Infrarotspektren ein Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 457 und für Massenspektren ein Gerät SM 1-BH der Firma Varian-MAT zur Verfügung. C, H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogenwerte wurden nach Wurzschmitt-Aufschluß durch anschließende Titration nach Volhard erhalten. Mol-Masse-Bestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol.

10-Brom-9-chlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (4) (siehe Tab. 3): 4.90 g (20.0 mmol) 9-Chlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**1**) in 50 ml CCl₄ werden mit 3.56 g (20.0 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt. Zu der Suspension gibt man noch 100 mg Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) und erwärmt 3 h unter Rückfluß. Das entstandene Succinimid wird abfiltriert, vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und aus dem Rückstand **4** durch Vak.-Destillation isoliert. Ausb. 3.9 g (60%).

9,10-Dichlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (5) und 9,10-Dichlor-9-phenyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (6) (siehe Tab. 3): 1.66 g (6.8 mmol) **1** bzw. 3.07 g (10.0 mmol) 9-Chlor-9-phenyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**2**) werden in jeweils 50 ml CCl₄ gelöst und mit 1.5 Äquiv. Sulfurylchlorid versetzt. Nach Zugabe von 100 mg AIBN wird 7–8 h unter Rückfluß erhitzt, wobei nach jeweils 2 h weitere 100 mg zugegeben werden. Das Lösungsmittel wird abgezogen, aus dem Rückstand werden **5** bzw. **6** durch Vak.-Destillation isoliert und durch Umkristallisation aus CCl₄/Pentan gereinigt. Ausb. 0.70 g (37%) **5**, 1.40 g (41%) **6**.

9-Chlor-9-methyl-10-trimethylsilyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**9**), 9-Chlor-9-phenyl-10-trimethylsilyl-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**10**), 9-Chlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-sila-10-anthracencarbonsäure-methylester (**11**) und 9-Chlor-9-phenyl-9,10-dihydro-9-sila-10-anthracencarbonsäure-methylester (**12**) (Tab. 3, Tab. 4): **1** bzw. **2** in jeweils 50 ml THF werden bei -78°C langsam mit der äquivalenten Menge einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt. Nach 1 h Rühren bei -78°C gibt man zur nun tiefroten Lösung die äquivalente Menge Trimethylchlorsilan bzw. Chlorameisensäure-methylester. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, lässt man bis auf Raumtemp. aufkochen und ersetzt das Lösungsmittel THF durch Äther. Das hierbei quantitativ ausfallende Lithiumchlorid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers erhält man **9**, **10** und **11**, die durch Vak.-Destillation bzw. Umkristallisation aus CCl_4 /Pentan gereinigt werden. Bei **12** erhält man ein Isomerengemisch im Verhältnis 1:1, aus welchem **12a** durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten wird; im Rückstand lässt sich **12b** neben **12a** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen (s. Tab. 1).

Tab. 3. Mol.-Massen, Analysen, Schmelz- und Siedepunkte von **4**–**6**, **9**–**13**, **17**, **18** und **20**

	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse		
					C	H	Cl
4	82	148/0.03	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrClSi}$	Ber. 323.7 Gef. 312	51.94 51.37	3.74 4.05	10.95 10.6
5	122–124	135–137/0.05	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}$	Ber. 279.2 Gef. 261	60.22 59.82	4.33 4.49	25.40 25.1
6	137–138		$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Si}$	Ber. 341.3 Gef. 336	66.86 67.20	4.13 4.10	20.78 19.8
9		143/0.01	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClSi}_2$	Ber. 316.9 Gef. 297	64.43 64.01	6.68 6.25	11.19 10.8
10	93–95		$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClSi}_2$	Ber. 379.0 Gef. 371	69.72 69.17	6.12 6.47	9.36 9.0
11	135	140/0.1	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{Si}$	Ber. 302.8 Gef. 295	63.46 63.60	4.99 5.20	11.71 12.3
12a	138–140		$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Si}$	Ber. 364.9 Gef. 351	69.13 69.20	4.70 4.55	9.72 9.5
13	206		$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClSi}_2$	Ber. 453.1 Gef. 447	74.23 74.41	5.56 5.58	7.83 7.1
17	54–55	81–83/0.05	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Si}$	Ber. 232.3 Gef. 226	67.23 66.90	4.34 4.50	
18	52	105–106/0.05	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClFSi}$	Ber. 248.7 Gef. 241	62.77 62.20	4.05 4.55	14.26 15.0
20	159–160		$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$	Ber. 392.5 Gef. 398	70.38 69.90	6.16 5.86	

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **9**–**12** sowie IR-Daten

Verb.	Verb.	g (mmol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ g (mmol)	ClCO_2CH_3 g (mmol)	Ausb. g (%)	νCO (cm^{-1})
9	1	2.45 (10.0)	1.08		1.8 (61)	
10	2	3.07 (10.0)	1.08		2.3 (65)	
11	1	2.45 (10.0)		0.94 (10.0)	1.6 (53)	1736
12	2	3.07 (10.0)		0.94 (10.0)	1.9 (51)	1732

man bis auf Raumtemp. aufkochen und ersetzt das Lösungsmittel THF durch Äther. Das hierbei quantitativ ausfallende Lithiumchlorid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers erhält man **9**, **10** und **11**, die durch Vak.-Destillation bzw. Umkristallisation aus CCl_4 /Pentan gereinigt werden. Bei **12** erhält man ein Isomerengemisch im Verhältnis 1:1, aus welchem **12a** durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten wird; im Rückstand lässt sich **12b** neben **12a** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen (s. Tab. 1).

9-Chlor-9-methyl-10-(9-methyl-9,10-dihydro-9-sila-9-anthracyl)-9,10-dihydro-9-silaanthracen (13) (Tab. 3): 1.47 g (6.0 mmol) **1** werden in 25 ml THF mit einem halben Äquivalent einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung bei -78°C umgesetzt. Man hält die Reaktionslösung bis zur Entfärbung bei dieser Temp. und erwärmt anschließend langsam bis auf Raumtemperatur. Das THF wird durch Äther ersetzt, das hierbei ausfallende Lithiumchlorid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers isoliert man **13** durch Kristallisation aus Pentan. Ausb. 0.33 g (24%).

*Darstellung von **9** und **10** nach Gl. (2):* In eine Lösung von 2.00 g (7.1 mmol) **15¹⁾** bzw. von 0.69 g (2.0 mmol) **16¹⁾** in 50 ml CCl₄ wird solange Chlor eingeleitet, bis IR-spektroskopisch keine Si—H-Schwingung (2100 cm⁻¹) mehr nachgewiesen werden kann. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **9** bzw. **10**, die durch Vak.-Destillation bzw. Umkristallisation aus CCl₄/Pentan gereinigt werden. Ausb. 1.4 g **9** (70%); 0.6 g **10** (90%).

9,9-Difluor-9,10-dihydro-9-silaanthracen (17) (Tab. 3): 5.83 g (22.0 mmol) 9,9-Dichlor-9,10-dihydro-9-silaanthracen (**3**) werden in 100 ml Acetonitril mit 9.58 g (228.0 mmol) Natriumfluorid versetzt. Man erhitzt 10–11 d unter Rückfluß, wonach die Natriumsalze abfiltriert werden. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und **17** aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation isoliert. Ausb. 3.8 g (72%). — IR: ν Si—F 910 cm⁻¹.

9-Chlor-9-fluor-9,10-dihydro-9-silaanthracen (18) (Tab. 3): Zu 2.32 g (10.0 mmol) **17** gibt man 0.53 g (4.0 mmol) Aluminiumtrichlorid und tropft unter Rühren 25 ml Äther zu. Nach 3 h Rühren werden die Aluminiumsalze abfiltriert. Aus dem Filtrat wird nach Abziehen des Äthers **18** durch Vak.-Destillation isoliert. Ausb. 1.0 g (40%). — IR: ν Si—F 910 cm⁻¹.

9,9-Bis(acetylacetonato)-9,10-dihydro-9-silaanthracen (20) (Tab. 3): Zu 1.62 g (16.0 mmol) Triäthylamin und 1.60 g (16.0 mmol) Acetylaceton in 75 ml Äther werden unter Rühren langsam 2.12 g (8.0 mmol) **3** in 25 ml Äther getropft. Man röhrt noch weitere 2 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Die Ammoniumsalze werden abfiltriert, aus dem Filtrat wird nach Abziehen des Äthers **20** durch Kristallisation aus CCl₄ isoliert. Ausb. 1.0 g (31%). — IR: ν C—O 1550; ν Si—O 1035 cm⁻¹.

[263/73]