

Peter Jutzi

9-Sila-, -Germa- und -Stanna-dihydroanthracene

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Januar 1970)

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung **1** aus *o,o'*-Dichlor-diphenylmethan mit Organo-silicium-, -germanium- und -zinnchloriden entstehen Dihydroanthracenderivate (**3—13**), die statt C-9 ein Heteroatom enthalten. Substitutions- und Austauschreaktionen in 9- und 10-Stellung sowie Versuche zur Aromatisierung werden beschrieben. ¹H-NMR-Spektren sichern die Struktur der dargestellten Heterocyclen und erklären vorliegende Konformationsgleichgewichte.

9-Sila-, -Germa-, and -Stanna-dihydroanthracenes

Reaction of the Grignard compound **1**, obtained from *o,o'*-dichlorodiphenylmethane, with organosilicon, organogermanium, and organotin chlorides yields 9.10-dihydroanthracene derivatives (**3—13**) which contain a hetero atom instead of C-9. Further substitution and exchange reactions in positions 9 and 10 are described as well as attempts at aromatisation. ¹H n.m.r. spectra supply proof for the structure of these new heterocycles and explain the existence of conformational equilibria.

Unter Normalbedingungen stabile Verbindungen mit IVb-Element-p- π -Bindung sind bis heute unbekannt. Die Verifizierung solcher π -Bindungen zum Kohlenstoff in entsprechenden Heteroaromaten scheint aussichtsreich, da durch Gewinn an Resonanzenergie eine Stabilisierung des Systems erwartet werden kann, wie analoge Untersuchungen mit Vb-Elementen zeigen^{1, 2, 3}). Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Frage der Existenz von IVb-Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen haben wir für Aromatisierungsversuche geeignete Modellsubstanzen aus der Reihe der statt C-9 ein Heteroatom enthaltenden 9.10-Dihydro-anthracen-Derivate dargestellt, deren Synthesen und Reaktionen beschrieben werden.

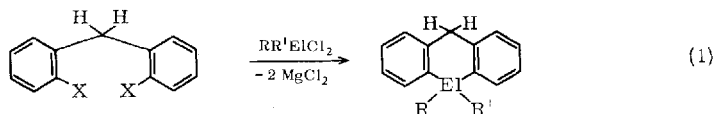
Darstellung

Durch Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung **1** aus *o,o'*-Dichlor-diphenylmethan (**2**) mit Organoelementchloriden des Siliciums, Germaniums und Zinns erhält man neben polymeren Produkten die statt C-9 ein anderes Element enthaltenden Dihydroanthracenderivate **3—13**.

¹) G. Märkl, Angew. Chem. **78**, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 846 (1966).

²) P. de Koe und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **79**, 533 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 567 (1967).

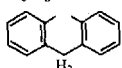
³) P. Jutzi und K. Deuchert, Angew. Chem. **81**, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 991 (1969); H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. **81**, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 992 (1969).



1: X = MgCl

2: X = Cl

3-13

	Ei	R	R¹		Ei	R	R¹
3	Si	CH ₃	CH ₃	9	Si	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	Cl
4	Si	CH ₃	Cl	10	Si	C ₆ H ₅	H
5	Si	Cl	Cl	11	Si		
6	Si	C ₆ H ₅	Cl	12	Ge	CH ₃	Cl
7	Si	OC ₂ H ₅	Cl	13	Sn	CH ₃	CH ₃
8	Si	Mesityl	Cl				

Die günstigsten Synthesebedingungen liegen vor, wenn man äquimolare Mengen der Reaktanten unter Wahrung des Verdünnungsprinzips vereinigt.

2 entsteht durch Reduktion von *o,o'*-Dichlor-diphenylmethanol⁴⁾ mit Jodwasserstoff.

Für die Wahl der Liganden R in den Verbindungen 4–9 waren deren mesomere und induktive Effekte sowie ihre Raumerfüllung ausschlaggebend. Ein 9-Sila-dihydroanthracen-Derivat mit dem sterisch anspruchsvollen tert.-Butylliganden konnte nicht dargestellt werden, da sich bei der Umsetzung von 1 mit tert.-Butyltrichlorsilan die tert.-Butyl- in eine Isobutyl-Gruppe umlagert (NMR-Spektrum).

Bei den erstmals dargestellten Verbindungen 2–13 handelt es sich um thermisch stabile, farblose, kristalline Substanzen bzw. zum Teil sehr viskose Flüssigkeiten, die nach Umkristallisation aus Hexan bzw. nach Vakuumdestillation in reiner Form erhalten wurden.

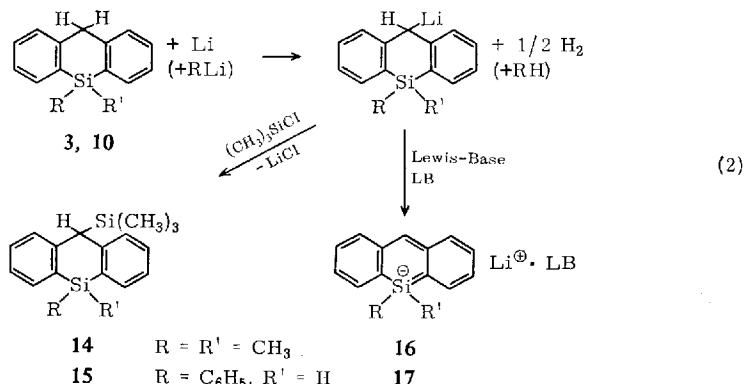
Aufgrund der Chlorfunktionen am Heteroatom sind die Verb. 4–9 und 12 sehr hydrolyseempfindlich.

Reaktionen am Kohlenstoffatom 10

a) Mit Alkylolithium-Verbindungen

In den siliciumhaltigen Heterocyclen besitzen die Wasserstoffatome in 10-Stellung, bedingt durch den –M-Effekt des Siliciums, eine im Vergleich zum reinen Dihydroanthracen erhöhte Acidität. So kann man 3 und 10 mit lithiumorganischen Verbindungen oder selbst mit metallischem Lithium quantitativ in 10-Stellung metallieren:

⁴⁾ H. L. Haller, P. D. Bartlett, N. L. Drake, M. S. Newman, S. J. Cristol, C. M. Eaker, R. A. Hayes, G. W. Kühner, B. Magerlein, G. P. Mueller, A. Schneider und W. Wheatley, J. Amer. chem. Soc. 67, 1591 (1945).

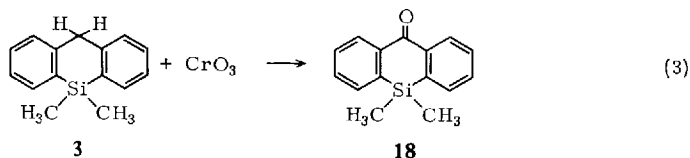


Nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan isoliert man die entsprechenden Substitutionsprodukte **14**⁵⁾ und **15**, nach Zugabe von Lewis-Basen neuartige π -Systeme **16** und **17** mit fünfbändigem Silicium⁶⁾.

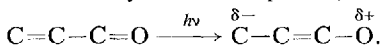
Keine einheitliche Umsetzung mit Butyllithium beobachtet man bei der Zinn-Verbindung **13**. Die auftretende Rotfärbung der Reaktionslösung spricht zwar für eine teilweise Metallierung, da aber gleichzeitig Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gespalten werden⁷⁾, entsteht ein unübersichtliches Produktgemisch.

b) Mit Chrom(VI)-oxid

Bei der Umsetzung von **3** mit Chrom(VI)-oxid in Eisessig erhält man in guter Ausbeute das gelbe 10-Oxo-9.9-dimethyl-9.10-dihydro-9-sila-anthracen (**18**).



Bei dieser Verbindung interessiert besonders der Effekt der Dimethylsilicium-Gruppierung auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung in der Carbonylfunktion. Nach Berechnungen von Zimmermann et al.⁸⁾ wird beim $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in α, β -ungesättigten Ketonen der Carbonyl-Sauerstoff positiv, das β -ständige Kohlenstoffatom negativ polarisiert:



In Tab. 1 sind die Elektronenanregungsspektren von Verbindung **18** und von Fluorenon aufgeführt, die hinsichtlich Lage und Extinktion der Bandenmaxima ähnlich sind. Hieraus geht hervor, daß im π -Bindungsgerüst von **18** die negative Partialladung ebenso stabilisiert wird wie im konjugierten π -System des Fluorenon. Dies kann durch die Annahme von Kohlenstoff-Silicium ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkungen in **18** erklärt werden.

⁵⁾ P. Jutzi, Z. Naturforsch. **24b**, 354 (1969).

⁶⁾ P. Jutzi, J. organomet. Chem. **22**, 297 (1970).

⁷⁾ D. Seyferth und M. A. Weiner, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3583 (1961).

⁸⁾ H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, J. J. Cullough und G. A. Zimmermann, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6589 (1967).

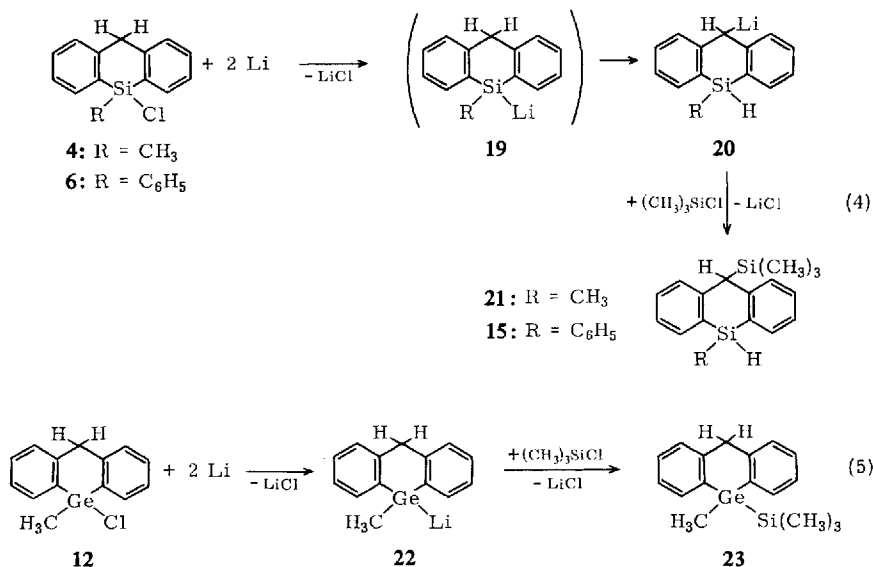
Tab. 1. Elektronenanregungsspektren von Fluorenon und **18**

Fluorenon *) (in C ₂ H ₅ OH)		18 (in CCl ₄)	
λ_{\max} (cm ⁻¹)	ϵ	λ_{\max} (cm ⁻¹)	ϵ
327	1000	335	96
379	240	363	113
394	220	375	101
		395	53

*) UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworth, Verlag Chemie 1966.

Reaktionen am Heteroelement

Unterschiedliche Reaktionen zeigen die 9-chlorsubstituierten 9-Sila- und 9-Germadihydroanthracenderivate bei der Umsetzung mit elementarem Lithium. Nach anschließender Zugabe von Trimethylchlorsilan isoliert man im Falle von **4** und **6** in 10-Stellung trimethylsilylsubstituierte 9-Sila-dihydroanthracen-Derivate **15** und **21** mit Silicium-Wasserstoff-Bindung, im Falle von **12** jedoch ein 9-Germa-dihydroanthracen-Derivat **23** mit kovalenter Germanium-Silicium-Bindung.



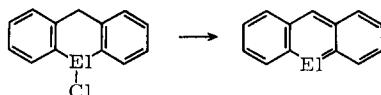
Die durch die unterschiedliche Elektronegativität der Elemente Silicium und Germanium bedingte verschiedenartige Polarisierung der Element-Wasserstoff-Bindungen ist für den jeweiligen Reaktionsablauf ausschlaggebend. So bewirkt die im Vergleich zur C¹⁰-H- weniger acide Si-H-Bindung die Ummetallierung von **19** zu **20**. Andererseits muß aufgrund der Stabilität von **22** in diesem System die Ge-H-Bindung acider als die C¹⁰-H-Bindung sein.

Obwohl bei den Reaktionen von **4** zu **21** bzw. **6** zu **15** prinzipiell Diastereomere auftreten können, verlaufen diese Umsetzungen stereospezifisch unter Bildung eines der beiden möglichen Produkte (Ausbeuten 96 bzw. 71%). Entweder entsteht bei der

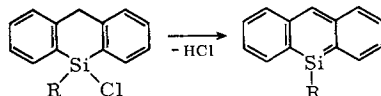
Ummetallierung von **19** nur eine der beiden möglichen isomeren Lithiumverbindungen **20**, oder es stellt sich bei **20** ein Konfigurationsgleichgewicht⁹⁾ (neben einem Konformationsgleichgewicht) ein, aus welchem ein Isomeres bevorzugt mit Trimethyl-chlorsilan weiterreagiert.

Aromatisierungsversuche

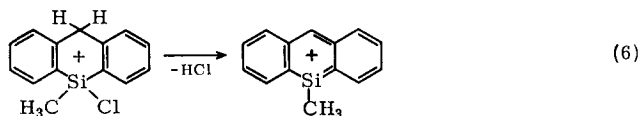
Statt C-9 Heteroatome enthaltende Dihydroanthracen-Derivate sollten für Aromatisierungsversuche, die zur Ausbildung von neuartigen Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen führen, geeignete Modellsubstanzen darstellen, wie durch die Synthese von 9-Phospha- und 9-Arsa-anthracen bereits bestätigt^{2,3)}:



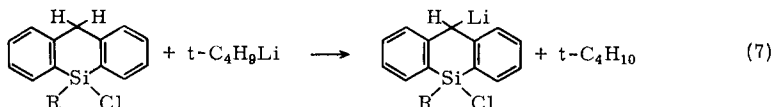
Aufgrund der Acidität der Wasserstoffe am Kohlenstoffatom 10 und der Tatsache, daß Halogenliganden am Silicium geeignete anionische Abgangsgruppen darstellen, hatten wir erwartet, daß sich in den chlosubstituierten 9-Sila-dihydroanthracen-Derivaten **4–9** leicht Chlorwasserstoff abspalten läßt:



Das Massenspektrum von 9-Chlor-9-methyl-9.10-dihydro-9-sila-anthracen (**4**) zeigte dann auch, daß sich dabei in einer einstufigen Zerfallsreaktion intramolekular Chlorwasserstoff eliminieren läßt. Für das Aromatenfragment beobachtet man den intensivitätsstärksten Peak¹⁰⁾.



Im chemischen Experiment gelingt die HCl-Abspaltung auf 2 verschiedenen Wegen: So ist es möglich, einen nucleophilen Angriff am Silicium-Atom in **4–9** zu vermeiden und in 10-Stellung quantitativ zu metallieren, wenn man bei -78° in Tetrahydrofuran mit dem sterisch anspruchsvollen tert.-Butyllithium umsetzt:



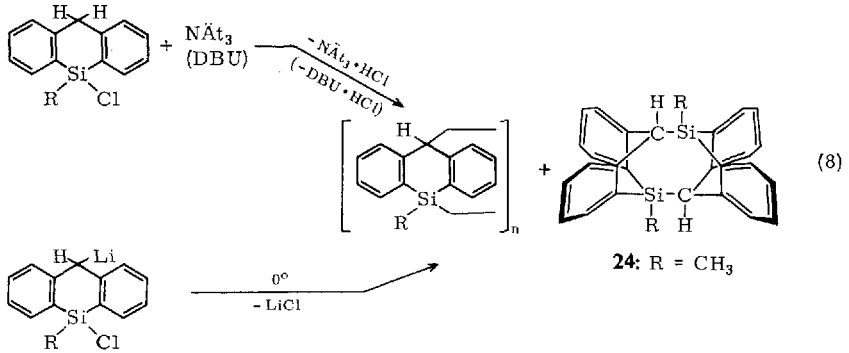
Die so erhaltenen Lithiumverbindungen sind bei -78° über Tage stabil und zersetzen sich schließlich langsam, schneller beim Erwärmen auf etwa 0° , unter Lithiumchlorid-Abspaltung.

⁹⁾ D. J. Schaeffer und H. Zieger, *J. org. Chemistry*, **34**, 3958 (1969).

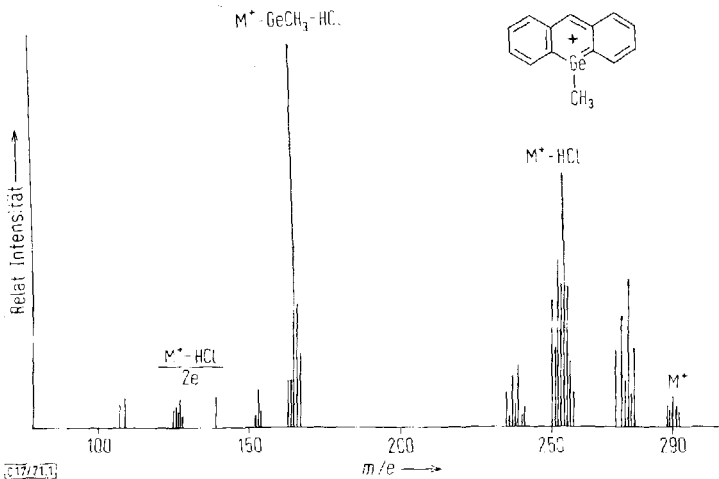
¹⁰⁾ P. Jutzi, *J. organomet. Chem.* **16**, 71 (1969).

Des weiteren konnten wir mit Hilfsbasen wie Triäthylamin oder 1.5-Diaza-bicyclo-[5.4.0]undecen-(5) (DBU) aus den Chlorsilanen **4**–**9** quantitativ HCl abspalten.

Nach beiden Verfahren gelingt es aber nicht, ein monomeres 9-Sila-anthracen nachzuweisen. Vielmehr isolierten wir nur polymere Produkte, im Falle der HCl-Abspaltung aus **4** neben Polymeren auch das dimere 9-Methyl-9-sila-anthracen **24** in geringer Ausbeute:



Trotz der unterschiedlichen Effekte der Liganden R ist es demnach nicht möglich, eine intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung zu erzwingen und ein in 9-Stellung substituiertes 9-Sila-anthracen zu stabilisieren. Analoge Beobachtungen macht man bei den Versuchen zur Darstellung von 9-Germa-anthracen. Während **12** im Massenspektrum einen intensiven Peak für das Aromatenfragment ($M^+ = 7.3\%$, $M^+ - HCl = 65.0\%$) (Abbild.) zeigt, isoliert man nach Abspaltung von Chlorwasserstoff mit DBU nur polymere Produkte.



Massenspektrum von 9-Chlor-9-methyl-9,10-dihydro-9-germa-anthracen (**12**). Elektronenenergie 70 eV; Elektronenemission 260 μ A; Temperatur der Probe 20°

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **2–15**, **18**, **21**, **23–30** (chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Hz, gemessen von TMS ext. zu niedrigeren Feldstärken in CCl_4 als Lösungsmittel, soweit nicht anders angegeben)

Verb.	Aromat. H(M)	10-H	9-CH ₃	Si-R
2	-(445–405)	-245	—	—
3^{*)}	-(458–416)	-240	-25	—
4^{*)}	-(465–410)	D -237, D -250	-49	—
		$J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 18$		
5	-(475–420)	-250	—	—
6	-(472–422)	-247	—	—
7	-(464–404)	D -237, D -230	—	Si-OC ₂ H ₅ ; T -62; Q -230;
		$J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 12$		$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}) = 7$
8	-(452–350)	-227 (breit)	—	Si-Mesityl-CH ₃ ; o -120; p -145
9	-(455–405)	D -235, D -225	—	Si-i-C ₄ H ₉ ; M - (80–44); D -60;
		$J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 16$		$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}_3) = 4$
10^{+)*)}	-(463–419)	-245	—	SiH: -320
11^{+)*)}	-(441–401)	-249	—	—
12	-(465–415)	D -254, D -233	-64	—
		$J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 17$		
13^{*)}	-(459–414)	-234	-30; $J(^1\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 55$	—
			$J(^1\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 58$	
14	-(450–420)	-234	-23, -27	Si(CH ₃) ₃ ; +10
15	-(474–417)	-224	—	SiH: -333; Si(CH ₃) ₃ ; +15
18	-(458–420)	—	-22	—
21	-(445–393)	-216	D -25; $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^1\text{H}) = 4$	SiH: Q -283; $J(^1\text{H}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H}) = 4$
				Si(CH ₃) ₃ ; +13
23	-(449–412)	-229	-34	Si(CH ₃) ₃ ; -3
24^{+)*)}	-(459–412)	-226	-28	—
25^{*)}	-(447–417)	-247	-78	—
26	-(464–423)	-250	—	—
27	-(475–430)	-260	—	—
28	-(465–419)	-246 (breit)	—	—
29	-(466–411)	D -238, D -222;	-84	—
		$J(^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}) = 15$		
30	-(470–415)	-252 (breit)	—	—

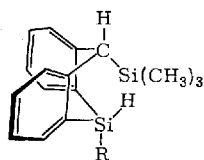
^{*)} TMS intern.

^{+)*)} In C₆D₆.

D = Dublett T = Triplet Q = Quartett M = Multiplett

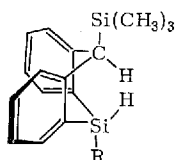
So beobachtet man beispielsweise bei **3** ($R = R' = \text{CH}_3$) selbst unter -40° nur jeweils ein Singulett für die Protonen in 10-Stellung und die Protonen der Si-CH₃-Gruppierungen. Befinden sich am Heteroatom unterschiedliche Liganden ($R \neq R'$), verursachen die in diesen Verbindungen diastereotopen Wasserstoffe am Kohlenstoffatom 10 typische AB-Spektren, die in einigen Fällen allerdings nur zu einer Signalverbreiterung führen und nicht aufgelöst werden konnten. Für den umgekehrten Fall $R = R'$ und an C-10 unterschiedliche Liganden — wie in **14** findet man entsprechend zwei Singuletts für die siliciumständigen Methylgruppen.

Wenn man das zufällige Zusammenfallen von Resonanzsignalen bei isomeren Verbindungen ausschließt, geht aus den Spektren von **15** und **21** hervor, daß in beiden Fällen nur jeweils eines der möglichen Stereoisomeren — **B**₁ oder **B**₂ — vorliegt.



B₁

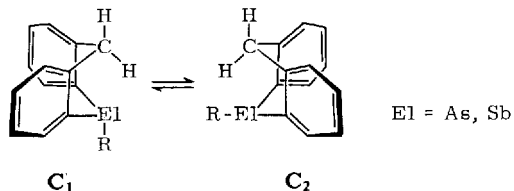
$R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$



B₂

Die Spektren von **18**, **25**, **26** und **27** zeigen, daß durch Einführung eines sp^2 -hybridisierten Atoms in 9- oder 10-Stellung eine planare geometrische Anordnung erzwungen wird. So beobachtet man nur ein Singulett sowohl für die oberhalb und unterhalb der Ringebene angeordneten Wasserstoffe am C-Atom 10 in **25**, **26** und **27** als auch für die Protonen der Methylgruppen in **18**.

In Analogie zu den Verhältnissen bei 9.10-Dihydro-arsanthren-Derivaten¹³⁾ kann man auch bei **28**, **29** und **30** ein Konformationsgleichgewicht zwischen C_1 und C_2 postulieren.



Die 1H -NMR-Spektren lassen sich allerdings auch mit der Annahme erklären, daß aufgrund zu hoher Inversionsbarrieren¹⁴⁾ nur eines der Konformeren (Invertomeren) — C_1 oder C_2 — vorliegt.

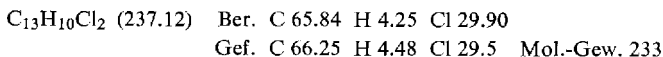
Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die freundliche Aufnahme von Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Apparaturen wurden in üblicher Weise vorgetrocknet.

Für die Aufnahme von 1H -NMR-Spektren stand ein Varian A 60 (60 MHz), für Infrarotspektren ein Perkin-Elmer 337 und für die Massenspektren ein Varian MAT zur Verfügung. Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch bzw. ebullioskopisch in Benzol. Chlorwerte wurden nach Wurzschnitt-Aufschluß und anschließender Titration nach Volhard erhalten.

o,o'-Dichlor-diphenylmethan (**2**): In eine Lösung aus 500 ccm Eisessig und 150.0 g (0.592 Mol) *o,o'*-Dichlor-diphenylmethanol⁴⁾ leitet man innerhalb von 3 Stdn. 181.0 g (1.41 Mol) Jodwasserstoff ein, wobei sich die Lösung leicht erwärmt. Man erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß, bevor man zur Reduzierung des entstandenen Jods die Lösung unter kräftigem Rühren zu einer wäßrigen Disulfid-Lösung gibt. Anschließend wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und aus dem öligen Rückstand **2** i. Vak. destilliert. Sdp._{0.1} 112–115°, Ausb. 106.70 g (76.0%).



Dihydroanthracen-Derivate 3—13 (Tab. 3): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und zwei graduierten 500-ccm-Tropftrichtern legt man etwa 400 ccm Tetrahydrofuran vor. Der eine Tropftrichter wird mit 500 ccm Grignard-Lösung — hergestellt aus

¹³⁾ K. Mislow, A. Zimmermann und J. T. Melillo, J. Amer. chem. Soc. **85**, 594 (1963).

¹⁴⁾ A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453–488 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 400 (1970).

Tab. 3. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen 3—13 sowie deren Molekulargewichte, Analysen, Schmelz- und Siedepunkte

	-anthracen	g 2 (mMol)	RR'EiCl ₂ g(mMol)	Stdn. Rück- fluß	Schmp.	Sdp./ Torr	Ausb. g (%)	Summen- formel	Mol.-Gew.	Analysen C H Cl
3	9,9-Dimethyl- 9,10-dihydro-9-sila-	35.70 (150.5)	19.50 (151.0)	10	—	102°/2	20.70 (61.3)	C ₁₅ H ₁₆ Si	Ber. 224.38 Gef. 225	80.29 7.18 80.40 7.13
4	9-Chlor-9-methyl- 9,10-dihydro-9-sila-	28.45 (120.0)	17.93 (120.0)	8	—	128°/3	14.68 (50.0)	C ₁₄ H ₁₃ ClSi	Ber. 244.80 Gef. 248	68.68 5.35 14.48 68.86 5.29 14.0
5	9,9-Dichlor- 9,10-dihydro-9-sila-	43.50 (183.4)	31.14 (183.2)	12	83°	135— 139°/1	17.99 (37.0)	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ Si	Ber. 265.22 Gef. 270	58.87 3.80 26.73 58.61 3.83 27.1
6	9-Chlor-9-phenyl- 9,10-dihydro-9-sila-	29.60 124.8	26.40 (124.8)	12	85°	180— 185°/1	15.2 (39.6)	C ₁₉ H ₁₅ ClSi	Ber. 306.87 Gef. 320	74.36 4.92 11.55 74.90 5.02 11.5
7	9-Chlor-9-äthoxy- 9,10-dihydro-9-sila-	32.19 (135.7)	24.36 (135.7)	12	—	118— 120°/0.02	8.40 (22.5)	C ₁₅ H ₁₅ ClOSi	Ber. 274.83 Gef. 276	65.55 5.50 12.90 65.09 5.63 12.9
8	9-Chlor-9-mesityl- 9,10-dihydro-9-sila-	35.56 (150.0)	38.00 (149.0)	12	—	170— 175°/0.001	12.30 (23.6)	C ₂₂ H ₂₁ ClSi	Ber. 348.95 Gef. 357	75.72 6.06 10.16 75.98 5.98 10.2
9	9-Chlor-9-isobutyl- 9,10-dihydro-9-sila-	42.68 (180.0)	34.80 ^{a)} (181.0)	190	—	115— 120°/0.03	9.30 (18.0)	C ₁₇ H ₁₉ ClSi	Ber. 286.88 Gef. 291	71.17 6.67 12.35 71.23 6.79 12.0
10	9-Phenyl- 9,10-dihydro-9-sila-	50.00 (210.8)	37.40 (211.1)	—	—	163°/1	22.40 (39.0)	C ₁₉ H ₁₆ Si	Ber. 272.42 Gef. 267	83.76 5.92 83.99 5.71
11	9,9'-Spirobi-9,10-dihydro- 9-sila-	16.50 (69.5)	18.47 (69.6)	12	242 ^{b)}	—	1.20 (4.7)	C ₂₆ H ₂₀ Si	Ber. 360.53 Gef. 356	86.61 5.59 86.20 5.52
12	9-Chlor-9-methyl- 9,10-dihydro-9-germa-	16.00 (67.4)	13.19 (68.0)	10	75°	150°/0.3	11.10 (56.9)	C ₁₄ H ₁₃ ClGe	Ber. 289.31 Gef. 300	58.12 4.52 12.25 58.01 4.39 12.5
13	9,9-Dimethyl- 9,10-dihydro-9-stanna-	25.20 (106.2)	23.50 (106.9)	4	64°	125°/0.001	18.43 (55.1)	C ₁₅ H ₁₆ Sn	Ber. 314.99 Gef. 308	57.19 5.12 57.32 5.02

a) Eingesetzt wird tert.-Butyltrichlorisilan.

b) Aus Benzol umkristallisiert.

2, *Magnesiumpulver* und Tetrahydrofuran — beschickt, der andere mit 500 ccm einer Lösung aus der der Grignard-Verbindung äquimolaren Menge an *Organoelementchlorid* RR'EICl₂ in Tetrahydrofuran. Unter kräftigem Rühren tropft man bei Eiskühlung innerhalb von 2 Stdn. gleichzeitig aus beiden Tropftrichtern gleiche Volumina zur Vorlage. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. und mehrstdg. Rückflußkochen wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und durch die gleiche Menge Diäthyläther ersetzt. Die hierbei ausgefallenen Magnesiumsalze werden über eine Umkehrfritte abgetrennt, bevor der Äther abgezogen und der Rückstand einer fraktionierten Destillation bzw. Kristallisation aus Hexan unterworfen wird.

10-Trimethylsilyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (14) und *10-Trimethylsilyl-9-phenyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (15)*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, 2 Tropftrichtern und Magnetührer werden 10.0 mMol **3** bzw. **10** in 50 ccm Diäthyläther auf 0° (im Falle von **10** auf –78°) abgekühlt. Dann wird innerhalb von 15 Min. die äquimolare Menge einer *n-Butyllithium-* (im Falle von **10** einer *tert.-Butyllithium-*) Lösung in Hexan zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach 3 Stdn. läßt man auftauen, rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird zu der entstandenen *Lithiumverbindung* eine Lösung von 1.08 g (10.0 mMol) *Trimethylchlorsilan* in 5 ccm Diäthyläther gegeben, wobei sich der Kolbeninhalt langsam entfärbt und durch Lithiumchloridabscheidung trübt. Man erhitzt nochmals 1 Stde. unter Rückfluß, filtriert vom Lithiumchlorid über eine Umkehrfritte ab, entfernt das Lösungsmittel und isoliert aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation **14** bzw. **15**.

14: Sdp.₁ 125° (Lit.⁵): Sdp.₁ 123°, Ausb. 2.66 g (90%).

C₁₈H₂₄Si₂ (296.57) Ber. C 72.89 H 8.15
Gef. C 72.68 H 8.09 Mol.-Gew. 291

15: Sdp._{0.003} 155°, Schmp. 80°, Ausb. 3.01 g (88%). — IR (Nujol): νSiH 2100/cm.

C₂₂H₂₄Si₂ (344.61) Ber. C 76.67 H 7.02
Gef. C 76.49 H 6.98 Mol.-Gew. 355

10-Oxo-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (18): Zu einer Lösung von 3.0 g (13.3 mMol) **3** in 40 ccm *Eisessig* gibt man unter magnetischem Rühren 1.8 g (17.9 mMol) *Chrom(VI)-oxid*, wonach eine exotherme Reaktion eintritt. Nach 1stdg. Rückflußkochen wird in Eiswasser eingerührt und mit Diäthyläther mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Sdp._{0.04} 110–111°, Schmp. 75°, Ausb. 2.4 g (76%).

C₁₅H₁₄OSi (238.36) Ber. C 75.58 H 5.92
Gef. C 75.32 H 5.68 Mol.-Gew. 227

10-Trimethylsilyl-9-phenyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (15),

10-Trimethylsilyl-9-methyl-9,10-dihydro-9-sila-anthracen (21) und

9-Trimethylsilyl-9-methyl-9,10-dihydro-9-germa-anthracen (23) nach Gleichung (4) und (5)

In einem 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Magnetührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, gibt man zu einer Lösung aus jeweils 10.0 mMol **4**, **6** oder **12** in 50 ccm Tetrahydrofuran 150 mg (21.6 mg-Atom) *Lithiumschnitzel*, wonach sich die Lösung nach einigen Min. rot färbt. Es wird weitere 30 Min. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen filtriert man über Glaswolle von nicht umgesetztem Lithium ab und tropft anschließend langsam eine Lösung aus 1.08 g (10.0 mMol) *Trimethylchlorsilan* und 10 ccm Tetrahydrofuran zu. Die nun wieder farblose Lösung wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, das Tetrahydrofuran abdestilliert und durch die gleiche Menge

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen 25—30 sowie deren Molekulargewichte, Analysen, Schmelz- und Siedepunkte

	-anthracen	g 13 (mMol)	REIX ₂	Schmp.	Sdp./Torr	Ausb. g (%)	Summen- formel	Mol.-Gew.	Analysen C H Cl
25	9-Methyl-9,10-dihydro- 9-bora-	5.40 (17.1)	3.20 (17.2)	25°	116°/0.2	1.60 (48.7)	C ₁₄ H ₁₃ B	Ber. 192.07 Gef. 202	87.54 6.82 87.71 6.43
26	9-Chlor-9,10-dihydro- 9-bora-	14.77 (46.8)	5.50 (46.9)	84°	120°/0.03	7.00 (70.4)	C ₁₃ H ₁₀ BCl	Ber. 212.50 Gef. 220	73.47 4.74 16.68 73.29 4.85 16.1
27	9-Phenyl-9,10-dihydro- 9-bora-	11.37 (36.0)	5.76 (36.2)	108°	160—170°/ 0.2	8.50 (92.9)	C ₁₉ H ₁₅ B	Ber. 254.14 Gef. 248	89.79 5.94 89.26 6.01
28	9-Chlor-9,10-dihydro- 9-arsa(III)-	9.10 (28.8)	5.18 (28.5)	97°	135—145°/ 0.04	6.00 (76.1)	C ₁₃ H ₁₀ AsCl	Ber. 276.59 Gef. 271	56.45 3.64 12.81 56.18 3.50 12.7
29	9-Methyl-9,10-dihydro- 9-arsa(III)-	4.55 (14.4)	2.32 (14.4)	91°	137°/0.01	2.65 (71.8)	C ₁₄ H ₁₃ As	Ber. 256.16 Gef. 261	65.64 5.11 65.32 4.98
30	9-Chlor-9,10-dihydro- 9-stiba(III)-	3.00 (9.5)	2.18 (9.5)	89°	126°/0.001	2.70 (87.9)	C ₁₃ H ₁₀ ClSb	Ber. 323.44 Gef. 336	48.27 3.11 10.96 48.03 3.04 11.1

Diäthyläther ersetzt. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wird abfiltriert und vom Filtrat der Äther abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert **23** über Nacht aus, **15** und **21** werden aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation isoliert.

15: Ausb. 2.43 g (71%), Sdp., Schmp. und Analysen siehe oben.

21: Sdp._{0.06} 93°, Ausb. 2.7 g (96%). -- IR (in Substanz): $\nu_{\text{Si-H}}$ 2115/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Si}_2$ (282.54) Ber. C 72.26 H 7.84

Gef. C 71.83 H 7.49 Mol.-Gew. 291

23: Schmp. 78°, Ausb. 2.90 g (89%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{GeSi}$ (327.05) Ber. C 62.43 H 6.78

Gef. C 62.18 H 6.54 Mol.-Gew. 321

Dimeres 9-Methyl-9-sila-anthracen (24): Zu einer in einem 500-ccm-Kolben auf -78° gekühlten Lösung aus 10.96 g (44.7 mMol) **4** in 150 ccm Diäthyläther wird unter magnetischem Rühren langsam eine Lösung von 7.50 g (49.2 mMol) *1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5)* (DBU) in 100 ccm Diäthyläther getropft. Man rührt noch weitere 3 Stdn. bei -78° , läßt langsam bis Raumtemp. auftauen und engt die entstandene gelbgefärbte Suspension auf 150 ccm ein. Der ausgefallene farblos Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abgetrennt, in 100 ccm Hexan suspendiert und 1 Stde. bei der Siedetemp. des Lösungsmittels gerührt. Das DBU-Hydrochlorid (9.0 g = 97%) wird abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt, wobei **24** in Form farbloser Kristalle ausfällt. Schmp. 142° , Ausb. 2.50 g (27%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (416.58) Ber. C 80.70 H 5.80

Gef. C 79.61 H 5.84 Mol.-Gew. 420

Statt C-9 B, As oder Sb enthaltende 9.10-Dihydro-anthracen-Systeme 25–30 (Tab. 4): In einem 50-ccm-Kolben werden äquimolare Mengen **13** mit dem jeweiligen *Organoelementdihalogenid* REIX_2 bei -78° zusammengegeben. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und erhitzt unter Rühren noch 1 Stde. auf etwa 150° , wobei sich der Kolbeninhalt dunkel verfärbt. Beim Einsatz der niedrig siedenden Komponenten CH_3BBr_2 , BCl_3 und CH_3AsCl_2 werden diese Operationen im Einschlußrohr durchgeführt. Das entstandene *Dimethylzinn-dihalogenid* wird bei 0.1 Torr und Badtemperaturen zwischen 70 und 80° absublimiert. Die Isolierung von **25–30** erfolgt durch Vakuumdestillation.

[17/71]