

## SYNTHESE UND REAKTIONEN EINIGER 1R,1R',2,3,4,5-TETRAPHENYL-1-GERMACYCLOPENTADIENE

PETER JUTZI \* und ALFONS KARL

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)  
 und Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700  
 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Januar 1981)

### Summary

The synthesis of some new 1R,1R',2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadienes is described (R = R' = ethyl (II), *p*-tolyl (III), *p*-dimethylaminophenyl (dap) (IV), pentafluorophenyl (V); R = Cl, R' = *p*-tolyl (VI), dap (VII); R = H, R' = *p*-tolyl (VIII), dap (IX)). The germanes VIII, IX, X (R' = phenyl) and XV (R' = H) react with *n*-butyllithium in the presence of trimethylchlorosilane nearly quantitatively to the silylated compounds XI, XII, XIII and XVI. It is shown that the intermediate 1-lithium-1-germacyclopentadienes are unstable even at  $-78^{\circ}\text{C}$ .

### Zusammenfassung

Die Synthese einiger neuer 1R,1R',2,3,4,5-Tetraphenyl-1-germacyclopentadiene wird beschrieben (R = R' = ethyl (II), *p*-tolyl (III), *p*-dimethylaminophenyl (dap) (IV), pentafluorphenyl (V); R = Cl, R' = *p*-tolyl (VI), dap (VII); R = H, R' = *p*-tolyl (VIII), dap (IX)). Die Germane VIII, IX, X (R' = phenyl) und XV (R' = H) reagieren mit *n*-Butyllithium in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan nahezu quantitativ zu den silylierten Verbindungen XI, XII, XIII und XVI. Es wird gezeigt, dass die intermediären 1-Lithium-1-germacyclopentadiene auch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  instabil sind.

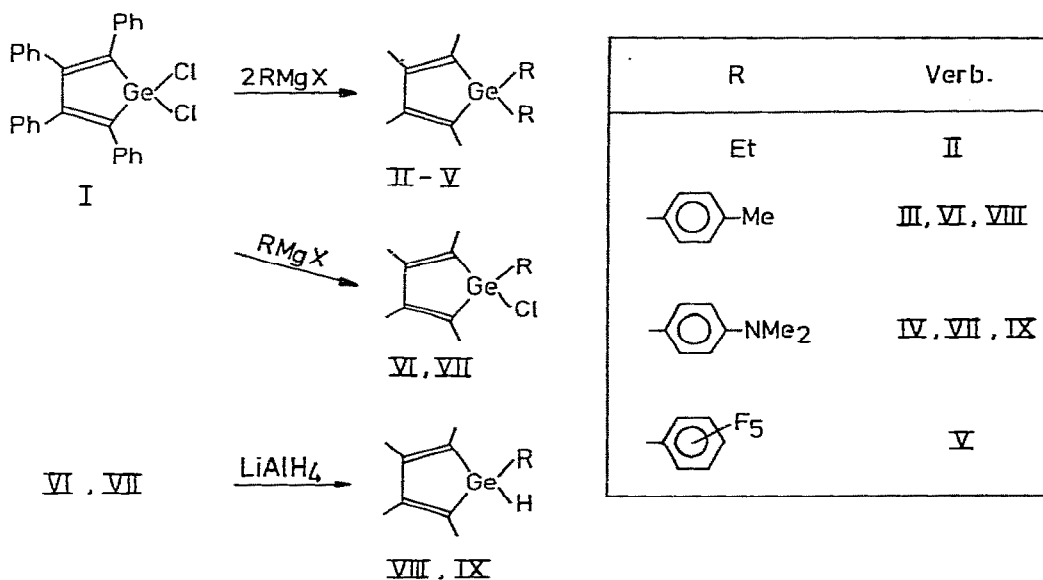
---

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Existenz von Germanium-Kohlenstoff-(*p-p*) $\pi$ -Bindungen haben wir uns auch für die Verbindungsklasse der Germacyclopentadiene interessiert. Über 1R,1R',2,3,4,5-Tetraphenyl-1-germacyclopentadiene ist in der Literatur bereits berichtet worden; Ausgangspunkt zur Synthese ist stets das *cis*-1,4-Dilithium 1,2,3,4-tetraphenylbutadien, das mit verschiedenen Chlorgermanen umgesetzt wird [1–5]. Von Curtis [3,4] sind Substitutionsreaktionen an 1-Chlor-1-germacyclopentadienen beschrieben worden,

Hota und Willis [6], Zavistoski und Zuckerman [7] sowie Nefedov und Manakov [8] haben über Cycloadditionen an das Diensystem berichtet; Freedman [9] hat Reaktionen, die unter Ringöffnung verlaufen, beschrieben. Wir berichten hier über die Synthese einiger neuer, im Rahmen unserer Thematik interessierender Germacyclopentadiene sowie über einige Reaktionen, die über die Stabilität von Germanium—Lithium-Bindungen in derartigen Systemen Auskunft geben.

## Synthesen

Durch Umsetzung des 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadiens (I) [4] mit Grignard-Agentien gelingt es sehr leicht, entsprechend alkyl- oder arylsubstituierte Germacyclopentadiene darzustellen. So konnten wir durch Substitution beider Chlorliganden in I die Germacyclopentadiene II—V synthetisieren, die germaniumständige Ethyl-, *p*-Tolyl-, *p*-Dimethylamino- bzw. Pentafluorphenylgruppen tragen. Die Synthese von 1-Chlor-1-R-1-germacyclopentadienen nach obigem Verfahren ist bei den gegebenen organischen Liganden nur im Falle der *p*-Tolyl- und der *p*-Dimethylaminophenyl-Verbindung VI bzw. VII möglich. Durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid können die Germacyclopentadiene VI und VII leicht in die entsprechenden Germane VIII und IX überführt werden.

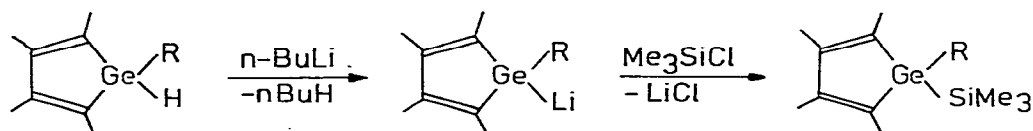


Bei den Verbindungen II—IX handelt es sich um gelbe bis gelbgrüne kristalline Substanzen, die durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert sind (siehe Versuchsteil).

## Zur Stabilität von 1-Lithium-1-germacyclopentadienen

Curtis konnte bereits zeigen, dass das 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1-germacyclopentadien (X) im Gegensatz zum entsprechenden 1-Silacyclopentadien am Heteroatom metallierbar ist; das entstehende 1-Lithium-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-ger-

macyclopentadien liess sich mit Trimethylchlorsilan zur Silylverbindung XIII umsetzen. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführte Gleichgewichtsmessungen zeigten des weiteren, dass das German X etwa  $10^6$ mal acider ist als das Triphenylgerman [4].



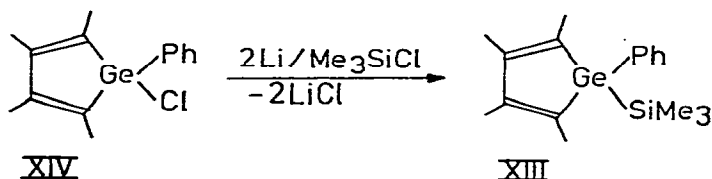
R			
Verb.	VIII, XI	IX, XII	X, XIII

Bei Metallierungen des Germans X stellten wir fest, dass die Ausbeute an silyliertem Produkt XIII von dem Zeitraum abhängt, der zwischen der Zugabe von *n*-Butyllithium und von Trimethylchlorsilan liegt. Die Umsetzung von X mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ergibt nahezu quantitativ Verbindung XIII. Gibt man jedoch erst 5 Minuten nach der Metallierung Trimethylchlorsilan zu, so sinkt die Ausbeute an XIII bereits auf weniger als 30% ab. Diese Beobachtung zeigt, dass das 1-Lithium-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-germacyclopentadien auch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht sonderlich stabil ist. Gleichgewichtsmessungen [4] sollten daher nicht überbewertet werden.

Der Austausch des germaniumständigen Phenylliganden in X gegen einen Tolyrest beeinflusst die Stabilität der entsprechenden Lithiumverbindung bereits merklich: Bei Metallierungsversuchen stellten wir fest, dass die für die Lithiumverbindung typische tiefrote Farbe bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ziemlich rasch in ein schmutziges Rotbraun übergeht, was für eine schnelle Zersetzung spricht. Die Derivatisierung zur Silylverbindung XI gelingt daher nur dann, wenn in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan metalliert wird.

Durch die elektronenschiebende Wirkung der *p*-Dimethylaminophenylgruppe wird in German IX die Ge—H-Acidität vermindert; der +*M*-Effekt wird durch eine im Vergleich zu X um  $32\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene Ge—H-Valenzschwingung bestätigt. Dennoch lässt sich das German IX metallieren; die entstehende Lithiumverbindung kann mit Trimethylchlorsilan abgefangen werden, wobei Verbindung XII entsteht.

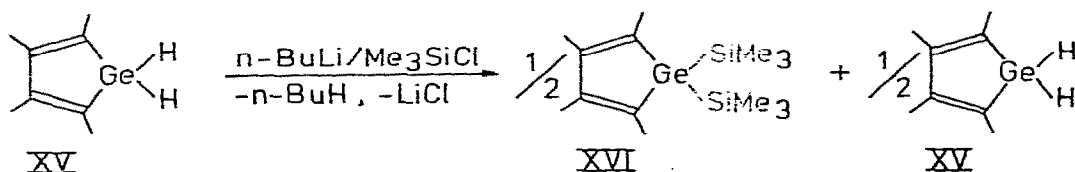
1-Lithium-1-germacyclopentadiene können prinzipiell auch aus 1-Chlor-1-germacyclopentadienen hergestellt werden, allerdings in schlechteren Ausbeuten.



Bei der Umsetzung des 1-Chlor-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-germacyclopentadiens XIV [4] mit Lithium in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan erhielten wir ebenfalls das silylierte German XIII.

Kontrollexperimente zeigten, dass unter den gegebenen Bedingungen Trimethylchlorsilan nicht mit Lithium reagiert.

Die auch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  geringe Stabilität von 1-Lithium-1-germacyclopentadienen ist vermutlich auch dafür verantwortlich, dass Curtis [4] nach der Metallierung des 2,3,4,5-Tetraphenylgermans XV und nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan kein definiertes Produkt isolieren konnte. Führt man jedoch die Metallierung von XV in Gegenwart von Trimethylchlorsilan durch, erhält man neben nicht umgesetzten XV das bis-silylierte Germanycyclopentadien XVI.



Die ausschliessliche Bildung von XVI lässt sich so erklären, dass das intermediäre monosilylierte Germanycyclopentadien im Vergleich zu XV schneller metalliert wird. Setzt man Verbindung XV mit der zweifach molaren Menge an *n*-Butyllithium und Trimethylchlorsilan um, so erhält man erwartungsgemäss quantitativ das German XVI.

Aufgrund der thermischen Instabilität der 1-Lithium-1-germacyclopentadiene war es uns nicht möglich, die Struktur dieser Verbindungen näher aufzuklären. Somit bleibt auch die interessante Frage offen, ob in derartigen Systemen ionische Species mit Germanium-Kohlenstoff-(*p-p*) $\pi$ -Bindung anteilig sind.

### Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T60 (60 MHz);  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WH 90;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Varian XL 100; IR-Spektren: Perkin-Elmer 283; Massenspektren: Varian-MAT CH 7; Differentialthermoanalysen: Modell 990 Du Pont; C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Mol-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt.

*1,1-Diethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (II)*, *1,1-Di-p-tolyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (III)*, *1,1-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (IV)* und *1,1-Bis(pentafluorophenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (V)*

Zu einer Lösung von 5.00 g (10.0 mmol) I in 100 ml THF werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  25.0 mmol der jeweiligen Grignardverbindung in 25 ml THF langsam zuge tropft. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel ab, gibt 200 ml Benzol zu und giesst das Reaktionsgemisch auf schwach angesäuertes (neutrales für IV) Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die eingedampfte Lösung wird über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (neutral, Akt. I) mit Benzol/Petrolether (1/2) filtriert. Der nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wird aus

n-Hexan (II), n-Hexan/Cyclohexan (III, IV) bzw. Ethanol (V) umkristallisiert.

Verb. II: gelbgrün, Schmp. 145°C; Ausb. 3.95 g (79%). Gef.: C, 78.67; H, 6.42; Mol. Gew. 488. C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>Ge ber.: C, 78.89; H, 6.21%; Mol. Gew. 487.19. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> int.): δ (Et) 0.9–1.4 ppm (m, 10 H), δ (aromat. H) 6.6–7.2 ppm (m, 20 H).

Verb. III: gelbgrün, Schmp. 196°C; Ausb. 5.80 g (95%). Gef.: C, 82.23; H, 5.74; Mol. Gew. 612. C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>Ge ber.: C, 82.52; H, 5.61%; Mol. Gew. 611.33. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMS int.): δ (*p*-Me) 2.33 ppm (s, 6 H), δ (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me) 7.08, 7.38 ppm (AB-Spektrum, 8 H; *J* = 7.7 Hz), δ (aromat. H) 6.7–7.0 ppm (m, 20 H).

Verb. IV: gelb, Schmp. 233°C; Ausb. 4.40 g (66%). Gef.: C, 78.66; H, 6.14; N, 4.02; Mol. Gew. 670. C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>GeN<sub>2</sub> ber.: C, 78.95; H, 6.02; N, 4.18%. Mol. Gew. 669.41. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMS int.): δ (NMe<sub>2</sub>) 2.95 ppm (s, 12 H), δ (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>) 6.57, 7.27 ppm (AB-Spektrum, 8 H, *J* = 8.9 Hz), δ (aromat. H) 6.7–7.0 ppm (m, 20 H).

Verb. V: gelb, Schmp. 196°C; Ausb. 2.70 g (35%). Gef.: C, 62.89; H, 3.01; Mol. Gew. 764. C<sub>40</sub>H<sub>20</sub>F<sub>10</sub>Ge ber.: C, 62.95; H, 2.64%. Mol. Gew. 763.18. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMS int.): δ (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m). <sup>19</sup>F-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ (*o*-F) -125.31 ppm (mc, 2F); δ (*m*-F) -158.82 ppm (mc, 2F); δ (*p*-F) -147.50 ppm (tt, *J*(*o*-F) 3.9 Hz, *J*(*m*-F) 20.8 Hz, 1 F).

*1-Chlor-1-p-tolyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (VI), 1-Chlor-1-p-dimethylaminophenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (VII)*

Zu einer Lösung von 2.50 g (5.00 mmol) I [4] in 125 ml THF werden bei 0°C 5.00 mmol *p*-Tolylmagnesiumbromid bzw. *p*-Dimethylaminophenylmagnesiumbromid in 25 ml THF zugetropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, zieht dann das THF ab, nimmt mit Benzol auf und frittet die Magnesiumsalze ab. Der nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Cyclohexan (VI) bzw. aus Benzol (VII) umkristallisiert. Eine analytische Probe wird zur weiteren Reinigung bei 170°C bzw. 220°C (10<sup>-2</sup> Torr) sublimiert.

Verb. VI: gelb, Schmp. 172°C; Ausb. 2.40 g (86%). Gef.: C, 75.19; H, 4.99; Mol. Gew. 556. C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>ClGe ber.: C, 75.66; H, 4.90%; Mol. Gew. 555.65. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(Ge-Cl) 383.4. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMSi): δ (*p*-Me) 2.35 ppm (s, 3 H); δ (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) δ<sub>A</sub> 7.12 ppm, δ<sub>B</sub> 7.42 ppm (*J* 7.6 Hz, 4 H); δ (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

Verb. VII: gelb, Schmp. 252°C; Ausb. 2.45 g (84%). Gef.: C, 73.51; H, 5.48; N, 2.21; Mol. Gew. 585. C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>ClGeN ber.: C, 73.95; H, 5.17; N, 2.40%; Mol. Gew. 584.69. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>): δ (Ge-Cl) 379.5. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMSi): δ (*p*-NMe<sub>2</sub>) 2.97 (s, 6 H); δ (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) δ<sub>A</sub> 6.59 ppm, δ<sub>B</sub> 7.32 ppm (*J* 8.8 Hz, 4 H); δ (aromat. H) 6.7–7.1 (m, 20 H).

*1-p-Tolyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (VIII)*

Zu einer Lösung von 0.38 g (10.0 mmol) Lithiumalanat in 75 ml Diethylether wird bei 0°C eine Lösung von 5.57 (10.0 mmol) VI in 75 ml Benzol zugetropft. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, gießt dann die Reaktionsmischung auf schwach angesäuertes Eiswasser und gibt noch 100 ml Benzol zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über

wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Cyclohexan umkristallisiert.

Verb. VIII: gelbgrün, Schmp. 175°C; Ausb. 4.50 g (86%). Gef.: C, 80.57; H, 5.70; Mol. Gew. 522. C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>Ge ber.: C, 80.66; H, 5.41%; Mol. Gew. 521.20. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(Ge—H) 2040.6. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMSi): δ (*p*-Me) 2.32 ppm (s, 3 H); δ (Ge—H) 5.93 ppm (s, 1 H); δ (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m, 20 H); δ (*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); δ<sub>A</sub> 7.06 ppm, δ<sub>B</sub> 7.36 ppm (*J* 7.9 Hz, 4 H).

*1-p-Dimethylaminophenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (IX)*

Zu einer Lösung von 0.38 g (10.0 mmol) Lithiumalanat in 75 ml Diethylether wird bei 0°C eine Lösung von 5.85 g (10.0 mmol) VII in 75 ml Benzol zuge- tropft. Man lässt über Nacht rühren, giesst dann das Reaktionsgemisch auf Eis- wasser und gibt noch 200 ml Benzol zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Cyclohexan um- kristallisiert.

Verb. VI: schwachgelb, Schmp. 214°C; Ausb. 4.40 g (80%). Gef.: C, 78.83; H, 5.95; N, 2.68; Mol. Gew. 551. C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>GeN ber.: C, 78.58; H, 5.68; N, 2.55%; Mol. Gew. 550.25. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(Ge—H) 2024.0. <sup>1</sup>H-NMR in (CS<sub>2</sub>, TMSi): δ (aromat. H) 6.6–7.0 ppm (m, 20 H); δ (*p*-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) δ<sub>A</sub> 6.54 ppm, δ<sub>B</sub> 7.23 ppm (*J* 8.6 Hz, 4 H).

*1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-germacyclopentadien (XIII), 1-p-Tolyl-1-trimethylsilyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (XI), 1-p-Dimethylaminophenyl-1-trimethylsilyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopenta- dien (XII), 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (XVI), allgemeine Vorschrift, siehe Tab. 1:*

Zu einer Lösung vom jeweiligen German und von Trimethylchlorsilan in 50 ml THF wird bei -78°C n-Butyllithium in Hexan zugetropft, wobei die an der Eintropfstelle sich bildende Rotfärbung sofort wieder verschwindet. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das THF ab, nimmt mit Benzol auf und filtriert die Lithiumsalze ab. Weiter Aufarbeitung:

Verb. XIII: Abziehen des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Hexan/Cyclohexan. Gelbgrünlich, Schmp. 181°C, Lit. 178–180°C [4], Ausb. 1.40 g (97%). Gef.: C, 76.63; H, 6.04; Mol. Gew. 580. C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>GeSi ber.: C, 76.71; H, 5.92%; Mol. Gew. 579.36.

Verb. XI: Die eingeeengte Benzollösung wird mit Benzol/Petrolether 1/3 über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt. I)-Säule abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man durch Kristallisation aus n-Hexan/Cyclohexan Verb. XI: schwach gelbgrünlich, Schmp. 186°C; Ausb. 1.40 g (94%). Gef.: C, 76.87; H, 6.23; Mol. Gew. 594. C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>GeSi ber.: C, 76.92; H, 6.12%; Mol. Gew. 593.39. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>) ν (SiMe<sub>3</sub>) 1247.5, 837.0. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMSi): δ (SiMe<sub>3</sub>) 0.19 ppm (s, 9 H); δ (*p*-Me) 2.35 ppm (s, 3 H); δ (*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) δ<sub>A</sub> 6.95 ppm, δ<sub>B</sub> 7.35 ppm (*J* 8.0 Hz, 4 H). δ (aromat. H) 6.6–7.1 (m, 20 H).

Verb. XII: Abziehen des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Hexan. Schwach gelbgrünlich, Schmp. 175°C; Ausb. 1.45 g (93%). Gef.: C, 75.19; H, 6.54; N, 2.09; Mol. Gew. 623. C<sub>39</sub>H<sub>39</sub>GeNSi ber.: C, 75.26; H, 6.32; N, 2.25%; Mol. Gew. 622.43. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>): ν (SiMe<sub>3</sub>) 1245.6, 836.2. <sup>1</sup>H-NMR

TABELLE I

ANSÄTZE BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN XI, XII, XIII UND XVI

Verbindung	German (g (mmol))	Me <sub>3</sub> SiCl (ml (g, mmol))	n-Bu-Li (mmol)
XI	1.30 (2.50) VIII	2.00 (1.72, 15.8)	2.50
XII	1.38 (2.51) IX	2.00 (1.72, 15.8)	2.51
XIII	1.27 (2.50) X	2.00 (1.72, 15.8)	2.50
XVI	1.29 (3.00) XV	2.00 (1.72, 15.8)	6.00

(in CS<sub>2</sub>, TMSi):  $\delta$  (SiMe<sub>3</sub>) 0.17 (s, 9 H);  $\delta$  (*p*-NMe<sub>2</sub>) 2.94 ppm (s, 6 H);  $\delta$  (*p*-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) AB-Spektrum,  $\delta_A$  6.61 ppm,  $\delta_B$  7.27 ppm (*J* 8.7 Hz, 4 H);  $\delta$  (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

Verb. XVI: Abziehen des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Hexan. Schwach gelb-grünlich, Schmp. 114°C; Ausb. 1.50 g (87%). Gef.: C, 70.87; H, 6.72; Mol. Gew. 576. C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>GeSi<sub>2</sub> ber.: C, 70.97; H, 6.66%; Mol. Gew. 575.44. IR (in KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (SiMe<sub>3</sub>) 1403.0, 1246.0, 834.0. <sup>1</sup>H-NMR (in CS<sub>2</sub>, TMSi):  $\delta$  (SiMe<sub>3</sub>) 0.12 ppm (s, 18 H);  $\delta$  (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

Verb. XIII aus Verb. XIV: Eine Lösung von 1.08 g (2.00 mmol) XIV und 2.00 ml (1.72 g, 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 80 ml THF wird bei -78°C mit 30.5 mg (4.40 mg-Atom) Lithium-Blättchen über Nacht gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Lithiums und des Lösungsmittels erhält man aus dem Rückstand durch Kristallisation aus Ethanol Verb. XIII; gelbgrünlich, Schmp. 179°C, Lit. 178–180°C [4], Ausb. 0.30 g (26%). Gef.: C, 76.63; H, 6.04; Mol. Gew. 580; C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>GeSi ber.: C, 76.71; H, 5.92%; Mol. Gew. 579.36.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Alfons Karl dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

## Literatur

- 1 F.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3163.
- 2 F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehmann, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5099.
- 3 M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 4241.
- 4 M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 6011.
- 5 P. Jutzi und A. Karl, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 57.
- 6 N.K. Hota und C.J. Willis, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 89.
- 7 J.G. Zavistoski und J.J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 89.
- 8 O.M. Nefedov und M.N. Manakov, Angew. Chem. Int. Ed., 5 (1966) 1021.
- 9 H.H. Freedman, US Pat. 3090797, 1960; Chem. Abstr., 59 (1963) 11560c.