Synthese von Derivaten des 9.10-Dihydro-9-sila-anthracens

P. JUTZI

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforschg. **24 b**, 354 [1969]; eingegangen am 28. November 1968)

Siliciumhaltige Fünf- und Siebenringe mit ankondensierten aromatischen Systemen sind schon seit einigen Jahren bekannt. So konnten GILMAN und Mitarb. bereits Derivate des Diphenyldibenzosilols¹ und des Dibenzo[b,f]silepins² herstellen. Bei dieser Verbindungsklasse ist sowohl die thermische Stabilität als auch das chemische Verhalten im Vergleich zu den entsprechenden cyclischen Kohlenstoffverbindungen von Interesse. Vertreter siliciumhaltiger Sechsringe vom Typ des 9.10-Dihydro-9-sila-anthracens waren jedoch bislang unbekannt.

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung aus *o,o'*-Dichlordiphenylmethan (1) mit Organochlorsilanen in Tetrahydrofuran lassen sich die gewünschten Heterocyclen darstellen. So entsteht aus (1) und Dimethyldichlorsilan in bis zu 60-proz. Ausbeute (2) als farblose, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeit:

Durch Metallierung von (2) mit Butyllithium in Äther oder THF erhält man eine blutrote Lösung von (3), die sich mit Trimethylchlorsilan quantitativ zu (4) umsetzen läßt:

Inwieweit es sich bei (3) um ein Anion mit aromatischem Charakter [14 π -Elektronensystem] handelt, kann noch nicht eindeutig entschieden werden.

Mit Phenyldichlorsilan reagiert (1) in mäßigen Ausbeuten zu (5), einer farblosen, zähflüssigen, thermostabilen Verbindung, bei der man bis zu Temperaturen

über 250 °C weder Umlagerungen noch Wasserstoffentwicklung beobachtet:

Neben Polymerisat erhält man aus Methyltrichlorsilan und (1) in 50-proz. Ausbeute (6), ein sehr hydrolyseempfindliches Produkt:

(5) und (6) sind auf Grund ihrer reaktionsfähigen Liganden in 9- und 10-Stellung besonders gut geeignet, die Chemie dieser Verbindungsklasse eingehend zu untersuchen.

Versuchsteil

Allgemeine Synthesevorschrift für (2), (5) und (6)

In einem 1-l-Drehalskolben, versehen mit 2 Tropftrichtern, Rückflußkühler und Magnetrührer, tropft man zu 100 ml vorgelegtem THF jeweils gleiche Teile einer Lösung von 0,1 Mol Organochlorsilan in 250 ml THF und einer Grignard-Lösung aus 0,1 Mol *o,o'*-Dichlordiphenylmethan in ebenfalls 250 ml THF. Man läßt 24 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, wobei sich die anfangs braune Lösung langsam gelblich färbt. Anschließend wird 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach zweistündigem Refluxieren filtriert man von den unlöslichen Magnesiumsalzen ab, engt das Filtrat ein und isoliert die Verbindungen (2), (5) und (6) durch Vakuumdestillation.

Darstellung von (3) und (4)

Zu einer Lösung von 0,01 Mol (2) in 50 ml Äther tropft man unter Eiskühlung langsam äquivalente Mengen einer Lösung von Butyllithium in Hexan; dabei färbt sich die Lösung blutrot. Man läßt noch 2 Stdn. refluxieren, bevor man 0,01 Mol Me_3SiCl in 30 ml Äther langsam zutropft. Die Lösung nimmt dabei eine hellgelbe Farbe an und LiCl fällt aus. Nach zweistündigem Rückflußkochen filtriert man vom LiCl (0,01 Mol) ab, engt das Filtrat ein und gewinnt (4) durch Vakuumdestillation in quantitativer Ausbeute.

Alle Versuche wurden unter N_2 -Atmosphäre in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die beschriebenen Verbindungen sind durch C, H, Si, Cl-Analysen, Mol.-Gew.-Bestimmungen sowie IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert.

¹ H. GILMAN and R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6380 [1955].

² H. GILMAN and W. H. ATWELL, J. org. Chemistry **28**, 2906 [1963].