

[9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]magnesium; Molekülstruktur eines „Anthracenmagnesiums“

Herbert Lehmkuhl*, Abdul Shakoor*, Klaus Mehler, Carl Krüger**, Klaus Angermund** und Yi-Hung Tsay**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 27. Dezember 1984

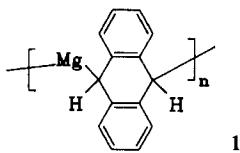
Es werden die Darstellung und die Molekülstrukturen von 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (3) und dessen Reaktionsprodukt 5 mit Magnesiummetall beschrieben. In 5 überbrückt Magnesium intramolekular die 9,10-Positionen eines 9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-anthrylen-Systems.

[9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylene]magnesium – Molecular Structure of an „Anthracene Magnesium“

The preparation and molecular structure of 9,10-bis(trimethylsilyl)anthracene (3) as well as of 5, the product of its reaction with metallic magnesium, are described. The magnesium atom in 5 forms an intramolecular bridge between the 9- and 10-positions of a 9,10-bis(trimethylsilyl)anthrylene system.

Das von Ramsden¹⁾ bereits 1965 entdeckte und lange Zeit wenig beachtete sog. „Anthracenmagnesium“ (1) hat in den letzten Jahren zunehmend Bedeutung als Ausgangsstoff zur Bildung von Magnesiumhydrid durch Reaktion von 1 mit H₂²⁾, als Zwischenstufe bei der Reduktion von Übergangsmetallverbindungen mit Mg in Gegenwart von Anthracen³⁾ sowie zur Bereitung von Katalysatoren für die Hydrierung von Mg^{2,4,5)} und zur Alkylierung von Magnesiumhydrid mit 1-Alkenen^{6,7)} gefunden.

Aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten^{8,4)} des sehr schwerlöslichen 1 und von Derivatisierungen⁴⁾ kann geschlossen werden, daß es sich bei 1 um ein 9,10-Dihydroanthracenderivat mit in 9,10-Position gebundenem Magnesium handelt. Die Schwerlöslichkeit von 1 spricht



1

* Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft seit August 1983.

**) Röntgenstrukturanalysen.

gegen eine monomere Struktur und läßt eher eine oligomere oder polymere Verknüpfung mehrerer 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Einheiten über Magnesium erwarten⁸⁾.

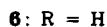
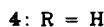
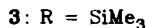
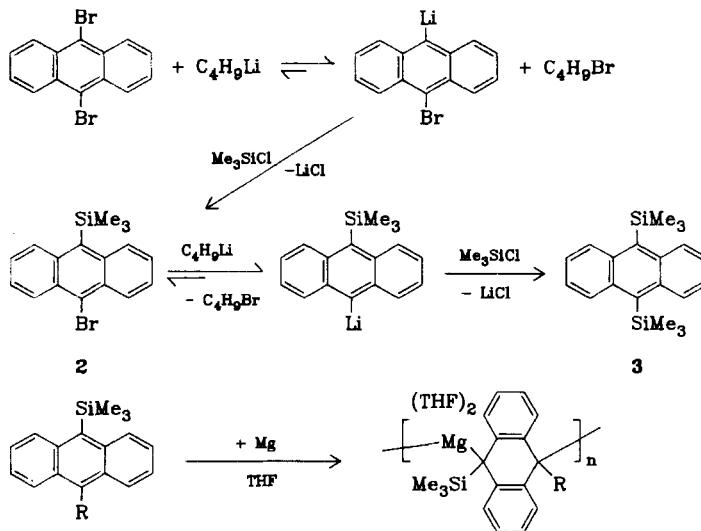
Molmassebestimmungen oder Züchtung geeigneter Kristalle⁹⁾ waren bisher nicht möglich. Lehmkuhl et al.⁸⁾ hatten gefunden, daß **1** mit Dialkylaluminiumhydriden zu monomeren Komplexen reagiert, in denen Al und Mg im 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-System axiale Positionen besetzen und bindende intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Mg²⁺-Ion und dem Hydridwasserstoff des Aluminat-Anions besteht.

Bogdanović et al.⁴⁾ stellten fest, daß die Bildung von **1** aus Mg und Anthracen reversibel ist und die Komponenten in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen, wobei tiefe Temperaturen die Bildung von **1** begünstigen. Man kann annehmen, daß es sich bei der Umsetzung von Mg mit Anthracen um eine Elektronenübertragungsreaktion handelt. Mit dem weniger elektronenaffinen Naphthalin reagiert Mg nicht, und die Umsetzung von Natriumnaphthalin mit Magnesiumbromid führt unter Ausscheidung von Magnesiummetall zur Bildung von Naphthalin¹⁰⁾.

Wir haben daher versucht, Mg mit 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (**3**) umzusetzen, von dem aufgrund eines den +I-Effekt übersteigenden -M-Effektes¹¹⁾ der Trimethylsilylgruppe eine höhere Elektronenaffinität als für Anthracen zu erwarten war. Entsprechend verändern sich die polarographischen Halbstufenpotentiale in der Reihe Naphthalin (-2.66) < Anthracen (-1.98) < 9-(Trimethylsilyl)anthracen (-1.94) < 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (-1.79 V vs SCE in THF, NBu₄ClO₄ als Leitsalz)^{8,12,13)}.

[9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]magnesium (**5**)

Durch Reaktion von 9,10-Dihydroanthracen und seiner 9- oder 9,10-Methyl- und Ethylderivate mit überschüssigem Butyllithium in Tetramethylethylendiamin



(TMED) und Hexan und anschließende Umsetzung der Dilithiumverbindungen mit CdCl_2 werden in praktisch quantitativen Ausbeuten die entsprechenden 9-Alkyl- oder 9,10-Dialkylanthracene erhalten¹⁴⁾. In gleicher Weise konnte 9-(Trimethylsilyl)anthracen (**4**) gewonnen werden^{15,16)}. Jedoch gelang es uns nicht, 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (**3**) aus dem 9,10-Dihydroderivat in ausreichender Ausbeute und Reinheit analog darzustellen¹⁷⁾, und wir erhielten statt dessen **3** und 9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)anthracen im Verhältnis von ca. 1:1.

Es wurde daraufhin für die Darstellung von **3** folgender Weg beschritten⁸⁾: Monolithierung von 9,10-Dibromanthracen mit Butyllithium¹⁸⁾ und anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid zu **2**; erneute Lithiierung mit Butyllithium und Reaktion mit Trimethylsilylchlorid ergab **3** in 49proz. Ausbeute.

Bei der Reaktion von Magnesiummetall mit **3** in THF entstehen zunächst dunkelgrüne, später gelbbraune Lösungen, aus denen **5** als gelber, kristalliner Feststoff ausfällt, der aus THF umkristallisiert werden kann. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten kann man schließen, daß Mg in **5** die 9,10-Positionen besetzt (s. Tab. 1). Das Reaktionsprodukt **6** von Magnesium mit 9-(Trimethylsilyl)anthracen (**4**) ist wie **1** und im Gegensatz zu **5** schwerlöslich.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1** und **5**, δ (ppm) und J (Hz)

Proton bzw. C-Atom	1 ^{a)}	5 ^{b)} ¹⁹⁾	C-Atom	1 ^{a)}	5 ^{b)} ¹⁹⁾
2-, 3-, 6-, 7-H	6.03	6.77	C-11 bis -14	145.9	148.7
1-, 4-, 5-, 8-H	5.93	6.50	SiCH_3	—	2.1
9-, 10-H	3.51	—	$^1J_{\text{C}-1,\text{H}}$	148.6	150.5
SiCH_3	—	0.33	$^1J_{\text{C}-2,\text{H}}$	153.4	154.7
C-1, -4, -5, -8	114.1	121.3	$^1J_{\text{C}-9,\text{H}}$	138.0	—
C-2, -3, -6, -7	118.1	119.9	$\delta(^{25}\text{Mg})$	n. best.	34.6
C-9, -10	57.7	53.0			

^{a)} ^1H -NMR⁸⁾: 400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF ($\delta \equiv 3.60$), 300 K; ^{13}C -NMR: s. Lit.^{8,4)}. — ^{b)} ^1H -NMR: 80 MHz, $[\text{D}_8]$ THF ($\delta \equiv 3.60$); ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, $[\text{D}_8]$ THF ($\delta \equiv 67.40$), 310 K.

Molekülstrukturen der Verbindungen **3** und **5**

Experimentelle Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **3** und **5** sind in Tab. 3 zusammengestellt. Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

In **5** ist das Dihydroanthrylen-Gerüst in 9- und 10-Position durch ein Magnesiumatom überbrückt (Abb. 1). Zwei über die Sauerstoffatome komplexierte THF-Moleküle vervollständigen die verzerrt tetraedrische Koordination am Magnesium. Die Kohlenstoffatome C9 und C10 sind, wie man Tab. 2 entnehmen kann, nicht eindeutig tetraedrisch hybridisiert, woraus auf eine schwache Magnesium-Kohlenstoff-Bindung geschlossen werden kann. Der Vergleich der Mg—C-Abstände im mittleren Ring (Mg—C9 2.233(7), Mg—C10 2.234(7), Mg—C11 2.630(7), Mg—C12 2.643(7), Mg—C13 2.668(7) und Mg—C14 2.696(7) Å) zeigt, daß nur die Atome C9 und C10 an der Bindung des Magnesiums beteiligt sind. Diese

Bindungen sind deutlich länger als die entsprechende Mg—C- und Al—C-Bindung in Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-diethylhydridoaluminat⁸⁾ (Mg—C9 2.195(4) und Al—C10 2.036(4) Å). Das 9,10-Dihydroanthracen-Gerüst ist gefaltet (Faltungswinkel 135°), entspricht aber in allen weiteren Daten den Ergebnissen von Strukturanalysen ähnlicher Verbindungen²⁰⁾. Die beiden Trimethylsilyl-Substituenten besetzen, bezogen auf die Faltung des Gerüstes, eine cisoide exoständige Position, wobei die Methylgruppen am Silicium annähernd ekliptisch zueinander angeordnet sind.

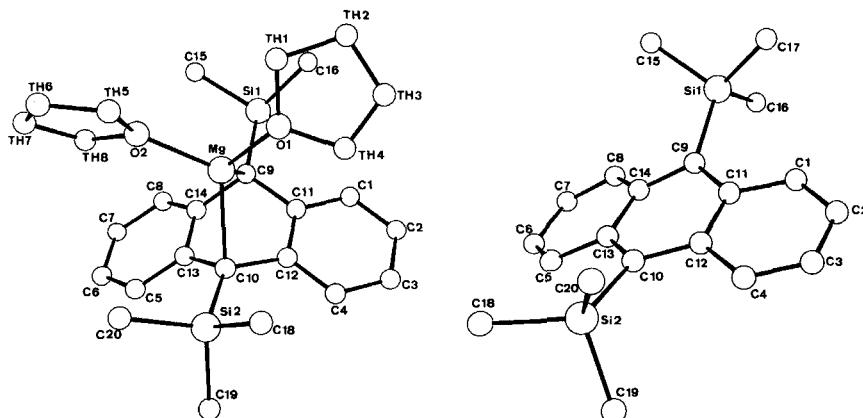


Abb. 1. Molekülstruktur von [9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]-magnesium-Tetrahydrosuran(1/2) (**5**) (links) und von 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (**3**) (rechts)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen von **3** und **5**

	2	5	3	2
Si1 — C9	1.913(2)	1.853(8)	Si1 — C9 — C11	122.3(1)
Si2 — C10	1.916(2)	1.830(8)	Si1 — C9 — C14	120.7(1)
C9 — C11	1.419(2)	1.51(1)	Si1 — C10 — C12	118.6(1)
C9 — C14	1.416(2)	1.50(1)	Si2 — C10 — C13	124.8(1)
C10 — C12	1.425(2)	1.50(1)	C9 — C11 — C12	120.9(1)
C10 — C13	1.419(2)	1.51(1)	C10 — C12 — C11	121.0(1)
C11 — C12	1.447(2)	1.43(1)	C10 — C13 — C14	121.0(1)
C13 — C14	1.449(2)	1.44(1)	C9 — C14 — C13	118.2(7)
mittl. Si — C _{Methyl}	1.08(1)	1.87(2)	Si1 — C9 — Mg	116.3(6)
Mg — C9		2.233(7)	C11 — C9 — Mg	120.5(3)
Mg — C10		2.234(7)	C14 — C9 — Mg	87.0(4)
Mg — O1		1.997(6)	Si2 — C10 — Mg	90.3(4)
Mg — O2		2.021(5)	C12 — C10 — Mg	118.2(4)
			C13 — C10 — Mg	87.8(5)
			C9 — Mg — C10	122.1(2)
			C9 — Mg — O1	116.5(3)
			C9 — Mg — O2	99.6(2)

Eine ähnliche Geometrie findet man bei der Verbindung **3** (Abb. 1). Das Anthracengerüst ist hier durch den sterischen Anspruch der beiden Substituenten ebenfalls gefaltet (Faltungswinkel 166°²¹). Diese Faltung verhindert offensichtlich im festen Zustand eine mögliche Dimerisierung²². Wie auch Strukturanalysen

Tab. 3. Experimentelle Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **3** und **5***²³

	3	5
	$C_{20}H_{26}Si_2$	$C_{28}H_{42}MgO_2Si_2$
Molmasse	322.6	491.1
Größe des Kristalls	0.5 × 0.6 × 0.5 mm	0.2 × 0.4 × 0.5 mm
Farbe	gelb	gelb
<i>a</i> (Å)	10.368(1)	33.967(8)
<i>b</i>	10.3935(6)	35.455(6)
<i>c</i>	9.925(2)	9.783(2)
α (°)	97.966(7)	90.0
β	115.41(1)	90.0
γ	78.455(6)	90.0
<i>V</i> (Å ³)	944.87	11781.40
<i>d</i> (g/cm ³)	1.13	1.11
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (2)	<i>Fdd</i> 2 (43)
<i>Z</i>	2	16
$\mu(Mo-K_{\alpha})$ (cm ⁻¹)	1.78	1.57
Nonius CAD-4 Diffraktometer mit Graphitmonochromator, Mo-Strahlung $Mo-K_{\alpha} = 0.71069$ Å		
<i>T</i> (°C)	20	20
Meßmethode	Ω-2Θ-Scan	Ω-2Θ-Scan
Θ-Bereich (°)	2.0–29.0	1.0–27.0
gemessene Reflexe	4955	3623
davon beobachtet	4106	1917
($I \geq 2\sigma(I)$)		
verfeinerte Parameter	231	298
<i>R</i>	0.0413	0.0524
<i>R</i> _w ($w = 1/\sigma^2(F_0)$)	0.0619	0.0636
$\sigma(F_0) = [\sigma(I)_{Poisson}^2 + (Ik)^2]^{1/2} F$, $k = 0.02$		
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	0.27	0.33
Lorentz- und Polarisationskorrektur		
keine Absorptionskorrektur		
Lösungsmethode	Direkte Methoden Fourier-Synthesen, FMLS-Verfeinerung	Schweratom-Methode Fourier-Synthesen, FMLS-Verfeinerung
Wasserstoffe	am aromatischen Gerüst gefunden und verfeinert, an den Methylgruppen berechnet und fixiert ($dC-H = 1.0$ Å, $U = 0.05$)	gefunden: 18 berechnet: 24 nicht verfeinert

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51188, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

vergleichbarer Verbindungen²³⁾ ergaben, sind die beiden Substituenten in 9- und 10-Position gegenüber der Linie C9—C10 abgewinkelt und besetzen wie in Verbindung 5 eine cisoide exoständige Position mit annähernd ekliptischer Stellung der Methylgruppen. Die Bindungsabstände und -winkel (Tab. 2) zeigen keine weiteren Besonderheiten.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organolithium- und -magnesium-Verbindungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen durchgeführt.

Tab. 4. Atomkoordinaten von 3

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Si1	0.8963(1)	1.1130(1)	0.2537(1)	0.040	0.033	0.045	-0.011	0.022	0.004
Si2	0.5569(1)	0.6850(1)	0.3504(1)	0.043	0.034	0.048	-0.012	0.021	0.006
C1	0.9493(1)	0.7943(1)	0.1882(2)	0.047	0.041	0.058	-0.007	0.032	0.002
C2	0.9964(2)	0.6629(1)	0.1808(2)	0.052	0.047	0.077	0.000	0.039	0.000
C3	0.9257(2)	0.5743(1)	0.2088(2)	0.060	0.033	0.081	0.001	0.038	0.001
C4	0.8090(2)	0.6195(1)	0.2406(2)	0.053	0.031	0.066	-0.004	0.031	0.006
C5	0.4131(1)	0.9823(1)	0.2231(2)	0.036	0.041	0.053	-0.008	0.019	0.007
C6	0.3441(1)	1.1053(1)	0.1783(2)	0.035	0.045	0.059	-0.002	0.019	0.006
C7	0.4149(1)	1.1909(1)	0.1455(2)	0.042	0.034	0.050	-0.001	0.013	0.007
C8	0.5539(1)	1.1526(1)	0.1631(1)	0.042	0.031	0.045	-0.006	0.017	0.006
C9	0.7746(1)	0.9850(1)	0.2197(1)	0.036	0.032	0.037	-0.008	0.018	0.004
C10	0.6233(1)	0.8018(1)	0.2696(1)	0.036	0.030	0.038	-0.009	0.016	0.003
C11	0.8264(1)	0.8479(1)	0.2207(1)	0.036	0.033	0.038	-0.006	0.017	0.004
C12	0.7513(1)	0.7567(1)	0.2457(1)	0.039	0.029	0.041	-0.006	0.018	0.003
C13	0.5574(1)	0.9338(1)	0.2366(1)	0.033	0.031	0.036	-0.007	0.014	0.003
C14	0.6319(1)	1.0242(1)	0.2091(1)	0.036	0.029	0.036	-0.007	0.014	0.003
C15	0.8549(2)	1.2570(1)	0.3740(2)	0.055	0.042	0.068	-0.014	0.027	-0.007
C16	0.8772(2)	1.1713(2)	0.0754(2)	0.073	0.065	0.057	-0.027	0.029	0.013
C17	1.0920(2)	1.0480(1)	0.3642(2)	0.042	0.053	0.067	-0.013	0.022	0.000
C18	0.4192(2)	0.7621(2)	0.4258(2)	0.065	0.065	0.077	-0.004	0.044	0.020
C19	0.4733(2)	0.5541(2)	0.2058(2)	0.067	0.048	0.077	-0.026	0.023	-0.004
C20	0.7152(2)	0.6104(2)	0.5170(2)	0.062	0.054	0.056	-0.005	0.023	0.017

Darstellung der (Trimethylsilyl)anthracene 3 und 4: Entsprechend der Vorschrift in Lit.⁸⁾ wurden aus 17.28 g (51.4 mmol) 9,10-Dibromanthracen nach Kristallisation aus Pentan 8.2 g (25.4 mmol; 49%) 3 vom Schmp. 113–114°C erhalten.

9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (3): ¹H-NMR¹⁹⁾ (80 MHz, [D₆]Aceton ($\delta \equiv 2.04$)): $\delta = 8.50$ (m, 1-, 4-, 5-, 8-H), 7.50 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 0.69 (s, SiCH₃). — ¹³C-NMR¹⁹⁾ (25.2 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 137.4$ (s, C-11 bis -14), 130.2 (d, C-1, -4, -5, -8), 124.7 (d, C-2, -3, -6, -7), 4.25 (s, SiCH₃). — MS²⁴⁾ (70 eV): *m/e* = 322 (70%, M⁺), 307 (30, M⁺ - 15), 249 (35, M⁺ - SiMe₃), 219 (30), 73 (100, SiMe₃).

Tab. 5. Atomkoordinaten von 5

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
MG	0.0110(1)	0.1124(1)	0.2500	0.035	0.062	0.056	-0.001	-0.001	-0.001
SI1	0.0700(1)	0.0505(1)	0.0512(4)	0.058	0.062	0.059	0.009	-0.008	-0.015
SI2	0.0339(1)	0.1911(1)	0.4493(4)	0.068	0.065	0.076	-0.002	0.017	-0.020
O1	-0.0320(1)	0.1279(1)	0.1228(6)	0.054	0.079	0.069	0.002	-0.017	0.011
O2	-0.0206(1)	0.0815(1)	0.3843(6)	0.041	0.077	0.080	-0.002	0.009	0.013
C1	0.0825(2)	0.1378(2)	-0.0312(8)	0.047	0.070	0.050	-0.002	0.000	0.000
C2	0.0849(2)	0.1746(2)	-0.0810(9)	0.058	0.092	0.045	-0.012	0.004	0.010
C3	0.0803(2)	0.2051(2)	0.007(1)	0.067	0.068	0.075	-0.012	0.002	0.025
C4	0.0720(2)	0.1984(2)	0.143(1)	0.063	0.056	0.068	-0.005	0.003	-0.005
C5	0.0903(2)	0.1197(2)	0.5317(9)	0.059	0.073	0.045	-0.010	-0.001	0.003
C6	0.1110(2)	0.0884(3)	0.5829(9)	0.073	0.105	0.041	-0.014	-0.011	0.012
C7	0.1187(2)	0.0585(2)	0.497(1)	0.060	0.079	0.067	0.004	-0.008	0.020
C8	0.1063(2)	0.0602(2)	0.3599(9)	0.050	0.056	0.067	0.009	-0.006	0.001
C9	0.0683(1)	0.0919(1)	0.1665(8)	0.041	0.049	0.038	0.005	0.001	-0.004
C10	0.0533(2)	0.1539(2)	0.3387(9)	0.041	0.055	0.053	-0.006	0.006	-0.009
C11	0.0735(1)	0.1307(2)	0.1057(8)	0.032	0.060	0.043	-0.003	0.001	-0.007
C12	0.0670(1)	0.1619(2)	0.1956(9)	0.026	0.054	0.058	-0.006	-0.006	-0.002
C13	0.0766(2)	0.1215(2)	0.3963(8)	0.039	0.071	0.041	-0.012	0.002	-0.004
C14	0.0850(1)	0.0899(2)	0.3081(8)	0.032	0.055	0.047	-0.005	0.003	0.004
C15	0.0570(2)	0.0064(2)	0.143(1)	0.089	0.066	0.112	-0.005	-0.027	-0.013
C16	0.0338(2)	0.0553(2)	-0.092(1)	0.071	0.095	0.091	0.007	-0.025	-0.030
C17	0.1193(2)	0.0411(2)	-0.029(1)	0.080	0.085	0.079	0.035	0.000	-0.015
C18	-0.0037(2)	0.2200(2)	0.361(1)	0.102	0.093	0.143	0.036	0.006	-0.015
C19	0.0719(2)	0.2240(2)	0.521(1)	0.118	0.077	0.077	-0.027	0.011	-0.018
C20	0.0067(2)	0.1716(2)	0.599(1)	0.091	0.113	0.092	-0.013	0.035	-0.027
TH1	-0.0653(2)	0.1066(2)	0.077(1)	0.051	0.097	0.112	0.007	-0.014	0.005
TH2	-0.0699(3)	0.1163(4)	-0.072(1)	0.044	0.266	0.071	0.019	-0.019	-0.053
TH3	-0.0512(5)	0.1526(6)	-0.084(2)	0.129	0.423	0.074	-0.041	-0.018	0.085
TH4	-0.0287(3)	0.1599(3)	0.029(2)	0.102	0.103	0.162	0.001	-0.022	0.052
TH5	-0.0606(2)	0.0856(3)	0.427(1)	0.055	0.176	0.118	0.011	0.013	0.034
TH6	-0.0647(3)	0.0636(6)	0.544(2)	0.075	0.432	0.148	0.007	0.056	0.110
TH7	-0.0309(3)	0.0467(3)	0.582(1)	0.103	0.196	0.101	-0.010	0.022	0.050
TH8	-0.0012(2)	0.0564(2)	0.482(1)	0.066	0.120	0.109	-0.007	-0.003	0.044

Analog, wie bei 3 beschrieben, wurden durch Umsetzung von 3.6 g (14.0 mmol) 9-Bromanthracen mit 14.0 mmol Butyllithium und anschließend mit 14.0 mmol Trimethylsilylchlorid nach Kristallisation aus Pentan 1.54 g (6.14 mmol; 44%) 4 vom Schmp. 61–63°C erhalten.

9-(Trimethylsilyl)anthracen (4): ¹H-NMR¹⁹ (80 MHz, [D₆]Aceton ($\delta \equiv$ 2.04)): $\delta = 8.60$ (s, 10-H), 8.5 (m, 1-, 8-H), 8.1 (m, 4-, 5-H), 7.5 (mehrere m, 2-, 7- und 3-, 6-H), 0.69 (s, SiCH₃). — MS²⁴ (70 eV): $m/e = 250$ (65%, M⁺), 235 (100, M⁺ – 15).

[9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]magnesium – Tetrahydrofuran (1/2) (5): Zu 0.32 g (13.2 mmol) Magnesiumpulver in 20 ml THF wurden 0.1 ml Ethylbromid zur Aktivierung gegeben. Nach ca. 8 h gab man 2.0 g (6.21 mmol) **3** zu. Die Lösung färbte sich zunächst intensiv grün, später im Verlauf von 24 h gelbbraun, und es fiel ein gelber Feststoff aus. Durch Zugabe von ca. 30 ml THF ging der Feststoff in Lösung, man filtrierte von Magnesiummetall ab, engte die Lösung auf ca. 10 ml ein und hielt zur Kristallisation bei -78°C . Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. isolierte man 2.3 g (4.25 mmol; 68%) **5** als gelben, kristallinen Feststoff, der sich bei $155-160^{\circ}\text{C}$ unter Braunfärbung zersetzt. NMR-Daten s. Tab. 1. **5** enthielt nach Elementaranalyse 2.72 mol THF. Der THF-Gehalt sinkt auf 2 mol bei intensivem Trocknen i. Vak.

$\text{C}_{30.9}\text{H}_{47.8}\text{MgO}_{2.72}\text{Si}_2$ (542.9) Ber. C 68.36 H 8.80 Mg 4.48 Si 10.35
Gef. C 67.87 H 8.70 Mg 4.48 Si 10.24

[9,10-Dihydro-9-(trimethylsilyl)-9,10-anthrylen]magnesium – Tetrahydrofuran (1/2) (6): Es wurde, wie bei der Darstellung von **5** beschrieben, verfahren. Wegen der Schwerlöslichkeit von **6** wurden nach 1 Woche Mg und **6** durch unterschiedliches Sedimentieren getrennt. Aus 0.32 g (13.2 mmol) Mg und 1.12 g (4.5 mmol) **4** wurden 0.68 g (1.62 mmol; 36%) **6** als Bis(tetrahydrofuran)-Addukt isoliert.

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{MgO}_2\text{Si}$ (419.0) Ber. C 71.67 H 8.18 Mg 5.81 Si 6.71
Gef. C 71.49 H 8.21 Mg 5.73 Si 6.77

*Röntgenstrukturanalyse von **3** und **5**:* Daten, Programme und Atomkoordinaten sind in Tab. 3-5 angegeben. Einkristalle von **3** wurden durch Kristallisation aus *n*-Pantan-, solche von **5** aus THF-Lösungen erhalten.

- ¹⁾ *Esso Research and Eng. Co* [Erf. H. E. Ramsden], US-Pat. 3354190 (4. 1. 1965) [Chem. Abstr. **68**, 114744e (1968)].
- ²⁾ B. Bogdanović, Shih-Tsien Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky und B. Spliethoff, Angew. Chem. **92**, 845 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 818 (1980).
- ³⁾ H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, Da-Wei He und B. Spliethoff, Angew. Chem. **95**, 749 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 728 (1983).
- ⁴⁾ B. Bogdanović, Shih-Tsien Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, Chem. Ber. **117**, 1378 (1984).
- ⁵⁾ B. Bogdanović und M. Schwickardi, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1001 (1984).
- ⁶⁾ B. Bogdanović, M. Schwickardi und P. Sikorsky, Angew. Chem. **94**, 206 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 199 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 457.
- ⁷⁾ B. Bogdanović und M. Maruthamuthu, J. Organomet. Chem. **272**, 115 (1984).
- ⁸⁾ H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufińska, G. Schroth und C. Krüger, Chem. Ber. **117**, 389 (1984).
- ⁹⁾ Siehe z. B. P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. **48**, 879 (1983).
- ¹⁰⁾ H. Lehmkuhl und S. Kintopf, unveröffentlicht; S. Kintopf, Dissertation, Univ. Bochum 1972, S. 55.
- ¹¹⁾ ^{a)} H. Bock und H. Seidl, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5694 (1968). – ^{b)} H. Bock, H. Seidl und M. Fochler, Chem. Ber. **101**, 2815 (1968). – ^{c)} H. Bock und H. Seidl, J. Organomet. Chem. **13**, 87 (1968).
- ¹²⁾ E. Janssen, Mülheim a. d. Ruhr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹³⁾ Siehe auch J. Karger-Koscis, J. Reffy und N. Lohonyai, Period. Polytech., Chem. Eng. **23**, 63 (1979).
- ¹⁴⁾ R. G. Harvey und H. Cho, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2434 (1974).
- ¹⁵⁾ H. Cho und R. G. Harvey, J. Org. Chem. **40**, 3097 (1975).
- ¹⁶⁾ M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. **110**, 281 (1976).
- ¹⁷⁾ Cho und Harvey¹⁵⁾ erhielten bei der gleichen Umsetzung **3** und **4** im Verhältnis 44:56, 34% Ausb. **3**. In Lit.¹⁶⁾ betrug die Ausbeute an **3** nach Chromatographieren 20%.
- ¹⁸⁾ B. M. Mikhailov und V. P. Bronovitskaya, Zh. Obshch. Khim. **22**, 157 (1952); engl. J. Gen. Chem. USSR **22**, 195 (1952).

- ¹⁹⁾ NMR-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.
- ²⁰⁾ *F. Leroy, C. Courseille, M. Daney und H. Bouass-Laurent*, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 2792 (1976), und dort zitierte Literatur.
- ²¹⁾ ^{21a)} *B. Jahn und H. Dreeskamp*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 42 (1984). — ^{21b)} *K. Angermund, R. Goddard und C. Krüger*, 13. Int. Congress of Crystallography, Hamburg 1984, Abstracts C-162.
- ²²⁾ ^{22a)} *G. M. J. Schmidt*, Pure Appl. Chem. **27**, 647 (1971). — ^{22b)} *J. C. J. Bart und G. M. J. Schmidt*, Isr. J. Chem. **9**, 429 (1971).
- ²³⁾ *J. Iball und J. N. Low*, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2203 (1974), und dort zitierte Literatur.
- ²⁴⁾ MS-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.
- ²⁵⁾ Verwendete Computer-Programme: TRACER von *Lawton* und *Jacobson* zur Zell-Reduktion; *Sheldricks SHELX-76* für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLSD-Programms von *Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich* für die abschließende Verfeinerung; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von *Roberts* und *Sheldrick* geschriebenen Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir *Johnsons ORTEP*. Streukurven: International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.

[374/84]