

Chem. Ber. 117, 389 – 403 (1984)

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-aluminat; Komplexe des „Anthracenmagnesiums“

Herbert Lehmkuhl*, Klaus Mehler, Reinhard Benn*), Anna Ruffinska*),
Gerhard Schroth*) und Carl Krüger**)

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

Eingegangen am 7. April 1983

Das schwerlösliche „Anthracenmagnesium“ $1a \cdot n$ THF reagiert in THF mit Dialkylaluminiumhydriden zu den Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-dialkylhydridoaluminaten $2a - c$, mit Aluminiumtrihydrid zum entsprechenden -trihydridoaluminat $2d$ und mit Ethoxydiethylaluminium zum -ethoxydiethylaluminat 6 . Die Konstitutionen der Komplexe $2a - c$ und 6 in THF wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $2b$ (Alkyl = Et) besetzen Al und Mg im 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-System axiale Positionen, und es besteht bindende Wechselwirkung zwischen dem Mg^{\oplus} -Kation und dem Hydridwasserstoff des Aluminat-Anions. Analoge Komplexe 3 mit Trialkylaluminium lassen sich nur erhalten, wenn $1a \cdot n$ THF mit mindestens $(n + 1)$ AlR_3 ($R = Me, Et$) in nicht-Lewis-basischen Lösungsmitteln umgesetzt wird. Ether spalten die Komplexe 3 wieder in Trialkylaluminium-etherat, z. B. 4 oder 5 , und $1a$. In Diethylether ist letzteres nicht stabil und zerfällt in Magnesium und Anthracen.

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylene)-aluminates; Complexes of "Anthracenemagnesium"

The relatively insoluble "anthracenemagnesium" $1a \cdot n$ THF reacts in THF with dialkylaluminium hydrides to give magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylene)-dialkylhydridoaluminates $2a - c$, with aluminium trihydride the corresponding -trihydridoaluminate $2d$ and with ethoxydiethylaluminium the -ethoxydiethylaluminate 6 . The structures of the compounds $2a - c$ and 6 dissolved in THF were determined by NMR spectroscopy. An X-ray crystallographic investigation of $2b$ (alkyl = ethyl) shows that Al and Mg occupy axial positions in a 9,10-dihydro-9,10-anthrylene system. The Mg^{\oplus} cation interacts with the hydride of the aluminate anion. Analogous complexes 3 with trialkylaluminium can only be obtained if $1a \cdot n$ THF is reacted with $(n + 1)$ AlR_3 ($R = methyl, ethyl$) in non-Lewis base solvents. Ether cause the cleavage of 3 into trialkylaluminium etherate, e. g. 4 or 5 , and $1a$, which is unstable in diethyl ether and decomposes into magnesium and anthracene.

Das von Ramsden¹⁾ entdeckte sogenannte „Anthracenmagnesium“ ($1a$) hat in jüngster Zeit zunehmend Bedeutung als Katalysatorkomponente zur Hydrierung von Magnesium^{2,3)} und zur Alkylierung von Magnesiumdihydrid mit 1-Alkenen⁴⁾, als Ausgangsstoff zur Bildung von Magnesiumhydrid durch Reaktion von $1a$ mit Wasserstoff²⁾ sowie als Reduktionsmittel für Übergangsmetallverbindungen⁵⁾ gewonnen.

*) NMR-Spektroskopische Untersuchungen.

***) Röntgenstrukturanalyse.

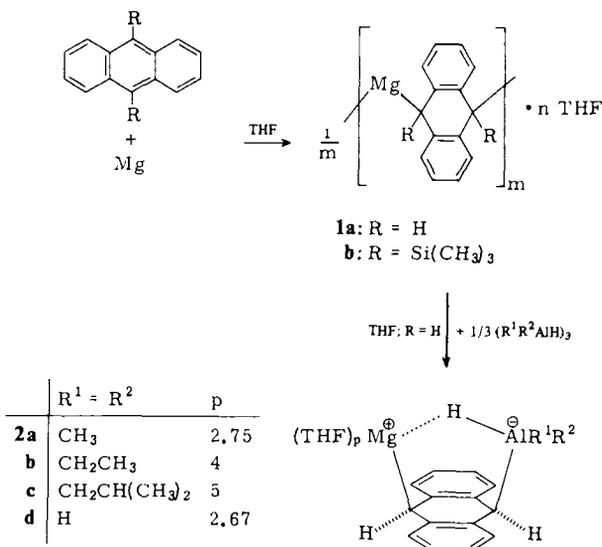
1a entsteht bei der Umsetzung von Magnesium mit Anthracen in THF als schwerlöslicher, orangefarbener Feststoff, der je nach Trocknungsbedingungen 2–3.5 Moleküle komplexgebundenes THF enthält. Aus Derivatisierungen mit Dibutylzinndichlorid hatte *Ramsden*¹⁾ geschlossen, daß es sich bei **1a** um ein Dihydroanthracenderivat mit in 9,10-Position befindlichem Magnesium handelt. Die Schwerlöslichkeit von **1a** in THF spricht allerdings gegen die von *Ramsden*¹⁾ formulierte monomere Struktur und läßt eher eine oligomere oder polymere Verknüpfung von 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Einheiten über Magnesium vermuten.

Dem von uns aus Magnesium und 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen erhaltenen Reaktionsprodukt, das im Gegensatz zu **1a** in Tetrahydrofuran (THF) ausreichend löslich ist, kann aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums die Struktur eines Poly[9,10-dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylenmagnesiums] **1b** zugeschrieben werden, s. Schema 1. Offen bleiben hier jedoch der Assoziationsgrad *n* sowie die sterische Anordnung der Trimethylsilylgruppen und des Magnesiums.

Komplexe des „Anthracenmagnesiums“ mit Aluminiumhydrid-Verbindungen

Der erstgenannte Autor (H. L.) hat vor einigen Jahren über die Synthesen von Alkalimetall-dialkylaluminium-dihydroaromat-Komplexen aus Trialkylaluminium, Alkalimetall und Benzol, Naphthalin oder Anthracen berichtet^{6,7)}. Durch Röntgenbeugung wurde die Molekülstruktur des Komplexes aus Anthracen ermittelt, in der zwei 9,10-Dihydroanthrylen-Einheiten über zwei Dialkylaluminium-Brücken miteinander verknüpft sind. Die beiden an je zwei THF komplexierten Alkalimetall-Kationen befinden sich jeweils zwischen den äußeren aromatischen Ringen^{8,9)}.

Schema 1



Wir haben jetzt gefunden, daß das schwerlösliche „Anthracenmagnesium“ **1a** · *n* THF bei Zugabe von Aluminiumtrihydrid oder Alkylaluminiumhydriden in THF bereits bei einem Molverhältnis von ca. 1:0.5 für Mg:Al glatt in Lösung geht. Bei

einem Molverhältnis von 1 : 1 können Aluminatkomplexe des Typs **2** isoliert werden, s. Schema 1. Die Verbindungen **2a** – **c** fallen als gelbe Kristalle aus den grünen Reaktionslösungen aus. Die Farbe der kristallinen Komplexe vertieft sich mit zunehmender Länge des Alkylrestes am Aluminium, die Löslichkeit in THF nimmt in gleicher Richtung zu. **2d** konnte nur nach Abdampfen des Lösungsmittels als spröder, glasartiger Feststoff isoliert werden, der sich in THF mit türkisgrüner Farbe löst. Im Fall von Trialkylaluminium wird in THF keine Reaktion mit **1a** · n THF beobachtet. Ebenso versagt der nachträgliche Austausch komplexgebundenen Diethylaluminiumhydrids in **2b** gegen Triethylaluminium.

Die Struktur von **2a** – **c**, gelöst in THF, wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abb. 1 und 2) aufgeklärt.

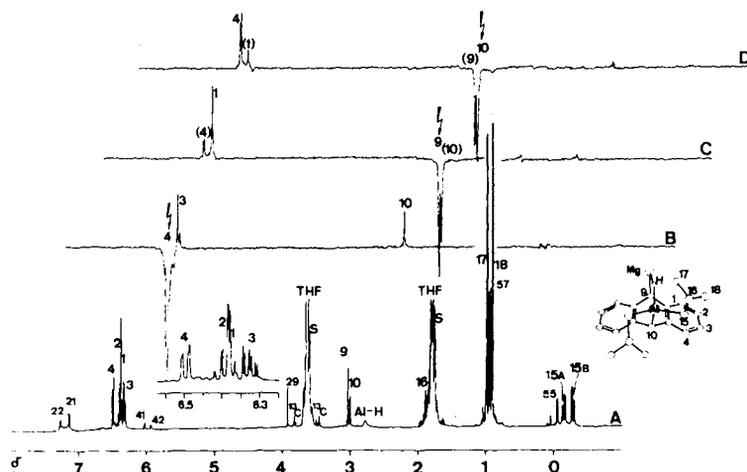


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **2c** ($T = 300\text{ K}$) in $[\text{D}_6]\text{THF}$ ($\delta(\text{OCH}_2) \equiv 3.60$). A) Normales ^1H -NMR-Spektrum; B – D) Kern-Overhauser-Differenzspektren. Die gesättigten Signale (negativ) sind durch Pfeile markiert. Die in den Differenzspektren als positiv erscheinenden Signale deuten räumliche Nachbarschaft zu den gesättigten an. Verunreinigungen: Dihydroanthracen: 21, 22, 29; Anthracenmagnesium $^{11, *}$: 41, 42; Diisobutylaluminiumhydrid: 55, 57

Hiernach handelt es sich bei **2a** – **c** um 9,10-Dihydro-9,10-anthrylen-Derivate, die in 9-Stellung an Magnesium und in 10-Stellung an Dialkylaluminiumhydrid gebunden sind. Formal könnte man die Aluminiumkomponente als Aluminat-Anion, das einfach positiv geladene Magnesium als das Gegenion betrachten. Freie Koordinationsstellen am Magnesium werden durch THF besetzt, s. Schema 1. Die Stellung des Aluminiums an C-10 wird durch die vicinale Kopplung des an Al gebundenen Hydrid-Wasserstoffs mit dem Proton an C-10 nachgewiesen (vgl. Tab. 1). Mittels Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie 10 (NOE) konnte die Nachbarschaft von 4-H und 10-H festgestellt werden (vgl. Spektrum B, Abb. 1). In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung führt eine Sättigung von 9-H für 1-H zu einer Intensitätserhöhung, die im NOE-Differenzspektrum C

) Anmerkung bei der Korrektur (5. 10. 1983): In der Zwischenzeit wurde über vergebliche Versuche berichtet, von **1a · 3 THF ^1H -NMR-Spektren zu erhalten, s. P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. **48**, 879 (1983). Uns gelang die vollständige Zuordnung der Resonanzlinien von **1a** · 3 THF (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 300 K) $^{11b)}$: $\delta = 6.03$ (m, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 5.93 (m, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 3.51 (s, 9-H, 10-H). ^{13}C -NMR-Spektrum von **1a** s. Abb. 2 $^{11b)}$.*

(Abb. 1) als positives Signal nachgewiesen wird. Da die Signale von 9-H und 10-H selbst bei 400 MHz zu nahe benachbart sind, läßt sich eine vollständig selektive Bestrahlung nicht erreichen, jedoch bestätigt ein quantitativer Vergleich der beiden Spektren C und D (Abb. 1) die getroffene Zuordnung. Weitere NOE-Differenzspektren erlauben die Unterscheidung der diastereotopen Methylenprotonen 15A-H und 15B-H sowie der Protonen von 16-CH₃. Daher sind die in Tab. 1 aufgeführten Zuordnungen eindeutig.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **2a** – **c** und **6** in [D₈]THF ($\delta \equiv 3.60$)

Proton	¹ H-NMR-Chemische Verschiebungen δ			
	2a ^{a)}	2b ^{a)}	2c ^{a)}	6 ^{b)}
aromat. H				
4-H	6.43	6.43	6.49	6.61
3-H	6.31	6.31	6.33	6.41
2-H	6.39	6.40	6.40	6.47
1-H	6.39	6.38	6.38	6.45
10-H	2.87(d)	3.00(d)	2.99(d)	3.10(s)
9-H	3.07(s)	3.05(s)	3.02(s)	3.23(s)
Alkylteil				
15-H(A)	-1.09(d)	-0.30	-0.16	-0.19
15-H(B)	–	-0.42	-0.29	-0.28
16-H	–	1.03(t)	1.88(m)	1.07(t)
16-CH ₃ (17-H)	–	–	0.90(d)	–
16-CH ₃ (18-H)	–	–	0.98(d)	–
Al-H	2.9	2.73	2.75	– ^{c)}
Kopplungskonstanten				
³ J _{10,Al-H}	2.2	2.4	2.5	–
³ J _{15A,Al-H}	1.2	1.1	≈ 0.6	–
² J _{15A,15B}	–	-13.5	-13.5	-13.5
³ J _{15A,16}	–	8.1	7.4	8.0
³ J _{15B,16}	–	8.1	7.1	8.0
³ J _{16,17}	–	–	6.6	–
³ J _{16,18}	–	–	6.4	–

a) 400 MHz; 300 K. – b) 80 MHz; 308 K. – c) $\delta(\text{OCH}_2) \approx 3.6$; $\delta(\text{CH}_3) \approx 1.08$; $^3J_{\text{OCH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ Hz.

Nähere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in **2a** – **c** geben die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 2). In der Abb. 2 ist in der Spur A das protonenrauschentkoppelte 100.6-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **2c** dargestellt. Zur sicheren Bestimmung der Multiplizitäten, insbesondere auch der Nebenkomponenten (Dihydroanthracen: 21, 22, 29 und 31; Anthracenmagnesium: 41, 42, 49¹¹⁾, wurde die DEPT-Methode¹²⁾ benutzt (Spektren B und C). So zeigt das Spektrum B breitbandentkoppelte ¹³C-NMR-Spektren, bei denen die Resonanzen von CH- und CH₃-Gruppen in Absorption und CH₂-Gruppen als negative Signale dargestellt werden. Die Dubletts entsprechenden Signale sind selektiv in Spektrum C dargestellt. Nachdem die Multiplizitäten der ¹³C-Resonanzen bestimmt waren, ließen sich die C – H-Kopplungen aus dem protonenrauschentkoppelten Spektrum D einfach entnehmen. Verbleibende offene Zuordnungen von Signalen konnten durch selektive Bestrahlung der Protonen eindeutig getroffen werden. Die Unterscheidung der quartären C-Atome C-11 und C-12 war aufgrund der Linienbreite und von Vergleichsmaterial möglich¹¹⁾.

Interessant ist ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von **2b**, **c** mit denen anderer Anthracen-derivate (Tab. 2). Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten von C-1 bis C-4 sowie C-11 und

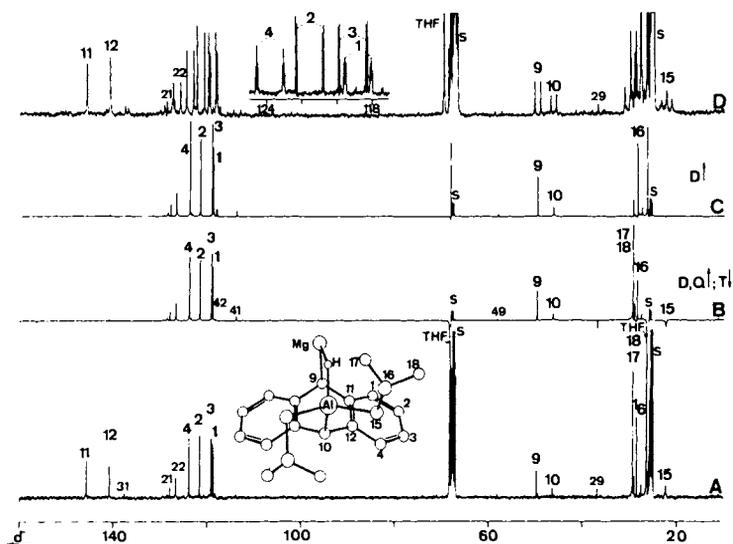


Abb. 2. 100.6-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **2c** ($T = 310\text{ K}$) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta(\text{OCH}_2) \equiv 67.40$). A) Protonenrauschentkoppeltes Spektrum. D) Protonengekoppeltes Spektrum. B und C sind DEPT-Spektren¹²⁾, mit Dubletts und Quartetts in Absorption (↑) bzw. Triplets in Emission (↓). In C sind selektiv nur diejenigen C-Atome, denen im gekoppelten Spektrum ein Dublett entspricht, dargestellt. Verunreinigungen: Dihydroanthracen: 21, 22, 29 und 31; Anthracenmagnesium: 41, 42, 49

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten von **2b**, **c** sowie von Anthracen-Derivaten ($[\text{D}_8]\text{THF}$; $\delta(\text{OCH}_2) \equiv 67.40$; 310 K)

Verb.	^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen δ (± 0.05)							
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-9	C-10	C-11	C-12
2b ^{a)}	118.8	121.6	119.2	123.2	49.6	44.6	145.6	141.0
2c ^{a)}	118.8	121.6	119.1	123.8	49.7	46.3	145.7	140.8
7 ^{b)}	127.9	126.6	126.6	127.9	36.7	36.7	137.1	137.1
8 ^{c)13)}	128.1	125.3	125.3	128.1	126.2	126.2	131.8	131.8
9 ^{d)}	114.6	126.0	109.3	126.3	77.5	40.2	146.5	120.1
10 ^{e)}	102.8	115.7	115.7	102.8	76.4	76.4	151.7	151.7

	Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C,H}}$ [Hz] (± 2)					
	C-1,H	C-2,H	C-3,H	C-4,H	C-9,H	C-10,H
2b	150.0	154.4	155.6	151.6	123.9	116.0
2c	150.5	154.4	157.2	152.4	124.0	117.2
7	161.2	156.4	156.4	161.2	128.1	128.1
8	162.4	160.5	160.5	162.4	157.5	157.5
9	151.0	151.5	152.0	151.5	150.0	123.0
10	147.0	147.9	147.9	147.0		

a) $\delta_{13\text{C}}$ sowie $^1J_{\text{C,H}}$ (in Klammern) für die Alkylreste am Aluminium: **2b**: C-15: -0.3 (breit, 110.0); C-16: 11.1 (123.3). **2c**: C-15: 22.2 (breit, 110.0); C-16: 28.4 (123.3); 16- CH_3 : 29.9 (123.3).

– b) 9,10-Dihydroanthracen (**7**). – c) Anthracen (**8**). – d) 9,10-Dihydro-9-lithioanthracen (**9**)¹³⁾. – e) 9,10-Dihydro-9,10-dilithioanthracen (**10**)¹³⁾. Bezifferungen s. Abb. 2.

C-12 liegen zwischen denen von Dihydroanthracen und Anthracen-Dianion¹³). Insofern kann man die Bindungsverhältnisse in den letzten beiden Anthracenderivaten als Grenzfälle für die in **2b** und **c** betrachten. Die empfindlichsten Sonden für die Metall-Kohlenstoffbindung stellen erwartungsgemäß $\delta(\text{C-9})$ und $\delta(\text{C-10})$ sowie die $^1J(\text{C-H})$ -Kopplungen dieser C-Atome dar. Diese Daten deuten darauf hin, daß in **2b** und **c** C-9 und C-10 im wesentlichen sp^3 -hybridisiert sind, wengleich die Beteiligung ionischer Strukturelemente nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Dies belegen insbesondere die temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren von **2b**. Temperaturerniedrigung führt zu monotonen Änderungen insbesondere für C-3, C-9 und C-11. Bei 213 K betragen die chemischen Verschiebungen ihrer Resonanzen 117.5, 54.0 bzw. 148.9 ppm. Zusätzlich wird die $^1J(\text{C-H})$ -Kopplung von C-3 auf 153.8 und die von C-9 auf 117.2 Hz reduziert, während $^1J(\text{C-H})$ von C-10 mit ebenfalls 117.2 Hz im wesentlichen temperaturunabhängig bleibt. Diese Befunde interpretieren wir damit, daß bei tiefer Temperatur in Lösung das H-Atom an Aluminium zu Magnesium verbrückt ist, jedoch mit steigender Temperatur die schwächere H – Mg-Bindung dissoziiert und somit ionische Strukturen mehr Gewicht bekommen.

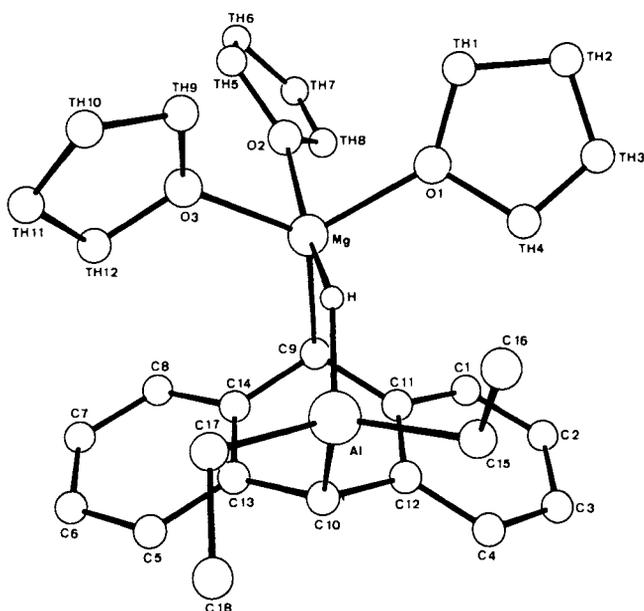


Abb. 3. Molekülstruktur von **2b** · 3 THF

Die genaue Molekülstruktur ermittelten wir durch Röntgenbeugung an einem durch Kristallisation aus THF gewonnenen Einkristall von **2b**. Die beiden Metalle Aluminium und Magnesium nehmen am Dihydroanthrylen-Rest axiale Positionen ein. Dadurch wird eine Wechselwirkung des an Aluminium gebundenen Hydridwasserstoffs mit Magnesium und damit ein partieller Ladungsausgleich zwischen dem Aluminat-Anion und dem mit drei THF-Molekülen komplexierten Magnesium-Kation möglich, s. Abb. 3. Das Aluminium ist tetraedrisch, das Magnesium trigonal-bipyramidal koordiniert^{14,18}). Die Sauerstoff-Atome dreier THF-Moleküle besetzen hierbei am Magnesium

Tab. 3. Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **2b**·3 THF (Standardabweichungen in Klammern)

Mg-O1	2.048(3)	O1-Mg-O2	86.2(1)	C10-Al-C15	112.6(2)
Mg-O2	2.106(3)	O1-Mg-O3	120.6(1)	C10-Al-C17	110.1(2)
Mg-O3	2.058(3)	O1-Mg-C9	115.6(1)	C10-Al-H	105(1)
Mg-C9	2.195(4)	O1-Mg-H	84.5(9)	C15-Al-C17	111.1(2)
Mg-H	1.96(3)	O2-Mg-O3	86.3(1)	C15-Al-H	107(1)
Al-C10	2.036(4)	O2-Mg-C9	99.3(1)	C17-Al-H	111(1)
Al-C15	1.984(5)	O3-Mg-C9	123.8(1)		
Al-C17	1.980(5)	O2-Mg-H	159.9(9)	Mg-H-Al	139(2)
Al-H	1.62(3)	O3-Mg-H	83.1(9)		
C1-C2	1.371(9)	C9-Mg-H	100.8(9)		
C1-C11	1.378(6)	C11-C1-C2	122.7(5)	C13-C10-Al	111.6(2)
C2-C3	1.38(1)	C1-C2-C3	120.4(6)	C1-C11-C9	124.4(4)
C3-C4	1.369(7)	C2-C3-C4	118.6(5)	C1-C11-C12	117.0(4)
C4-C12	1.397(6)	C3-C4-C12	121.9(5)	C9-C11-C12	118.6(3)
C5-C6	1.414(6)	C13-C5-C6	120.9(4)	C10-C12-C11	118.2(3)
C5-C13	1.401(5)	C5-C6-C7	119.5(4)	C4-C12-C10	122.4(3)
C6-C7	1.364(7)	C6-C7-C8	120.7(4)	C4-C12-C11	119.3(4)
C7-C8	1.389(7)	C7-C8-C14	120.8(4)	C5-C13-C10	121.7(3)
C8-C14	1.422(6)	C14-C9-C11	113.9(3)	C5-C13-C14	119.4(3)
C9-C11	1.474(6)	C14-C9-Mg	103.1(2)	C10-C13-C14	118.9(3)
C9-C14	1.474(5)	C11-C9-Mg	111.9(3)	C8-C14-C9	122.5(3)
C10-C12	1.500(5)	C12-C10-C13	112.5(3)	C8-C14-C13	118.6(3)
C10-C13	1.492(5)	C12-C10-Al	110.0(2)	C9-C14-C13	118.9(3)
C11-C12	1.415(5)				
C13-C14	1.399(5)				
C15-C16	1.515(9)				
C17-C18	1.535(8)				

zwei äquatoriale und eine axiale Position, während die zweite axiale Position vom verbrückenden Hydrid-Wasserstoff eingenommen wird. Das Fehlernungsverhalten des in axialer Position befindlichen Tetrahydrofurans gebot, die Verfeinerung der Strukturparameter bei einem Übereinstimmungswert von $R = 0.077$ abzubrechen. Zusätzlich weisen die am Aluminium befindlichen Ethylgruppen hohe thermische Schwingungsparameter auf. Die Position des verbrückenden Wasserstoff-Atoms ließ sich jedoch, wie häufig bei hydridischem Wasserstoff zu beobachten, ohne Schwierigkeiten verfeinern. Somit können die entsprechenden Winkel und Abstände mit hinreichender Zuverlässigkeit angegeben werden, siehe Tab. 3. Während der Abstand Al-H (1.62 Å) sowohl im Bereich für verbrückende als auch für terminale Al-H-Bindungen liegt¹⁵⁾ und der Summe der kovalenten Radien entspricht, ist die Bindung Mg-H, für deren Abstand allerdings bisher keine Vergleichsbeobachtungen existieren, mit 1.96 Å deutlich geschwächt. Die Summe der kovalenten Radien für Mg-H beträgt 1.70 Å. Die

Winkel C9–Mg–H (101°) sowie Mg–H–Al (139°) zeigen eine starke Spannung im metalla-bicyclischen System an. Hierin ist das Aluminium nur mit geringen Abweichungen von tetraedrischer Koordination (H–Al–C10: 105°, C15–Al–C17: 111°, C15–Al–H: 107°, C17–Al–H: 111°) eingebunden. Das Gerüst des Anthracens erfährt die durch Metallierung in 9,10-Position eintretenden, bekannten¹⁶⁾ Veränderungen (C_{2v}).

So beträgt der Torsionswinkel zwischen beiden Gerüsthälften entlang der Achse C9–C10 148.7° (145° in Dihydroanthracen¹⁷⁾). Sowohl die Bindung Mg–C9 (2.195(4) Å) als auch Al–C10 (2.036(4) Å) sowie sämtliche C–C-Abstände entsprechen den Erwartungswerten¹⁴⁾.

In der außerordentlich lose gepackten Elementarzelle von **2b** sind keine außergewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten.

Kristalldaten sowie Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 5 zusammengefaßt*).

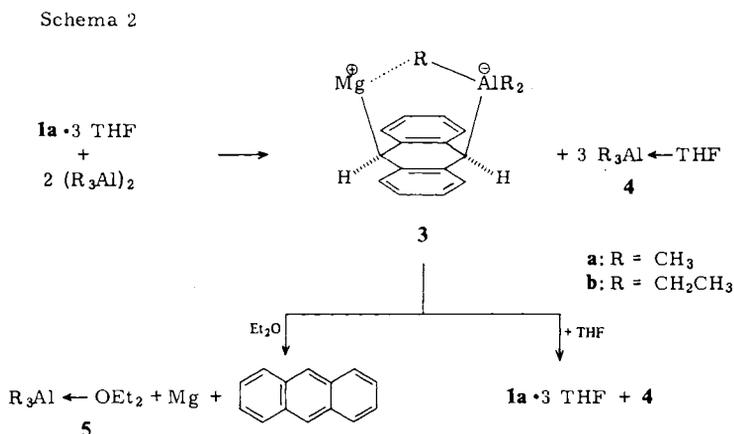
Verhalten des „Anthracenmagnesiums“ gegenüber Trialkylaluminium

Wie bereits erwähnt, reagiert im Gegensatz zu den Aluminiumhydrid-Verbindungen Trialkylaluminium in THF nicht mit **1a**·n THF. Diese Beobachtung war zunächst überraschend, da nach dem bisher Bekannten die Komplexbildungstendenz von Alkylaluminiumhydriden und Trialkylaluminium gegenüber Carbanionen vergleichbar ist^{19,20)}. Bedenkt man jedoch, daß Trialkylaluminium-Verbindungen, nicht jedoch Dialkylaluminiumhydride²¹⁾, mit Ethern stabile und unzerstört destillierbare Donor-Akzeptorkomplexe bilden²²⁾, so kann vermutet werden, daß die Bindung von THF an Trialkylaluminium stärker ist als die Tendenz zur Bildung eines Aluminatkomplexes zwischen **1a**·n THF und Trialkylaluminium. Bei Aluminiumhydrid-Verbindungen liegen die Verhältnisse offenbar umgekehrt.

Wir haben daher **1a**·3 THF mit Trialkylaluminium in Cyclohexan umgesetzt. Bei einem Molverhältnis von 1 : 1 verliert „Anthracenmagnesium“ ein THF-Molekül an die Aluminium-Verbindung, die dann **4** bildet. Bei Molverhältnissen < 1 : 3, z. B. 1 : 6, beobachtet man eine heterogene Umwandlung von **1a**·n THF, erkennbar an der Veränderung der Farbe von Orange nach Gelb und an der Beschaffenheit des Feststoffes. Die gelben, bei Zutritt von Luft sofort entflammaren Komplexe **3a** und **b** enthalten Aluminium und Magnesium im Atomverhältnis 1 : 1. Bei der Protolyse mit 2-Ethylhexanol werden bei **3a** 3 mol Methan und bei **3b** 3 mol Ethan freigesetzt. Das Ethan enthält ca. 6.3 mol-% Wasserstoff, die von im Triethylaluminium enthaltenen Anteilen an Diethylaluminiumhydrid (ca. 5.2 mol-%) herrühren. Wegen der Schwerlöslichkeit der Komplexe **3** in unpolaren Lösungsmitteln waren die Gewinnung von Einkristallen oder NMR-Untersuchungen zur Ermittlung der Struktur bisher nicht möglich. Wir nehmen eine den Komplexen **2** analoge Struktur an, bei der jedoch das Trialkylaluminium durch Lewis-basische Lösungsmittel wieder abgelöst werden kann. Mit THF entstehen aus **3** die Trialkylaluminium-tetrahydrofuranate **4** und **1a**·3 THF. Diethylether löst

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50406, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

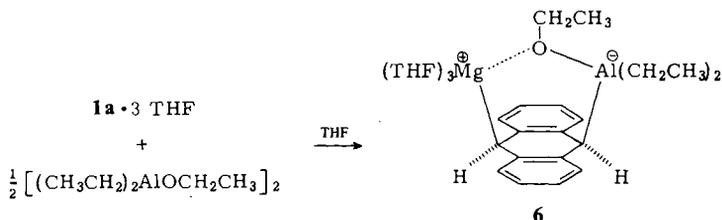
ebenfalls das Trialkylaluminium als Diethyletherat **5** ab, das dann gleichzeitig entstehende **1a** wird jedoch durch Diethylether nicht ausreichend stabilisiert. Es zerfällt in Magnesium und Anthracen, s. Schema 2. Dieses Magnesium ist äußerst aktiv und reagiert nach Zugabe von THF sofort mit Anthracen zu **1a·n THF.**



Komplexe des „Anthracenmagnesiums“ mit Alkoxydialkylaluminium

Alkoxydialkylaluminium-Verbindungen assoziieren über Sauerstoffbrücken zu Dimeren²³⁾ oder im Fall der Methoxyderivate zu Trimeren^{23,24)}. Sie bilden keine stabilen, unzersetzt destillierbaren Etherate. Das bedeutet, daß die Bindung des monomeren Alkoxydialkylaluminiums an den Sauerstoff der Alkoxygruppe eines zweiten Moleküls stärker ist als die Komplexbindung an einen Ethersauerstoff. Insofern besteht hier eine gewisse Analogie zu den Dialkylaluminiumhydriden, die über Wasserstoffbrücken zu Trimeren assoziieren^{23,25)} und ebenfalls keine stabilen Etherate bilden. Die Frage war, ob auch bei den Alkoxydialkylaluminium-Verbindungen die Tendenz zur Komplexierung größer als die Neigung zur Eigenassoziation ist. Tatsächlich reagiert Ethoxydiethylaluminium mit **1a·n THF in THF zur kristallinen Verbindung **6**, der wir aufgrund der Elementaranalyse und der ¹H-NMR-Daten eine den Komplexen **2** analoge Struktur zuschreiben. Man kann annehmen, daß hier die Wechselwirkung zwischen Magnesium und einem freien Elektronenpaar am Sauerstoff der an Aluminium gebundenen Ethoxygruppe wesentlich zur Stabilität von **6** beiträgt, s. Schema 3.**

Schema 3



Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium- und -aluminium-Verbindungen wurden unter Argon in getrockneten Apparaturen ausgeführt. THF, Pentan und Ether wurden nach gewöhnlicher Vortrocknung in Destillationsapparaturen mit Kreislauf des Lösungsmittels über einer Kalium-Natrium-Legierung getrocknet. Cyclohexan und $[D_8]$ THF wurden über Natrium-tetraethylaluminat getrocknet. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. 1H -, ^{13}C -NMR-Untersuchungen: Bruker WP 80-FT und WH 400-FT.

Die Darstellung von „Anthracenmagnesium“ **1a** in THF erfolgte nach Lit.¹⁾ Abweichend von dieser Vorschrift wurde Magnesium durch Zugabe von Allyl-, Ethyl- oder Isobutylmagnesiumchlorid aktiviert. Nach Filtration, Waschen und Trocknen des orangefarbenen Feststoffes bei 20°C/0.0001 Torr enthält **1a** 2.6–3.3 mol komplexgebundenes THF.

9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen

1) *9-Brom-10-lithioanthracen*²⁶⁾: Zu einer Suspension von 35.75 g (106.4 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 250 ml Ether ließ man bei 20°C innerhalb von 45 min 72.4 ml Pentanlösung mit 106.4 mmol Butyllithium tropfen. Die grüne Lösung enthielt nach Beendigung der Zugabe nur noch wenig kristallinen Niederschlag. Man destillierte bei 20°C i. Vak. die flüchtigen Bestandteile in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Das Destillat enthielt 11.52 g (84.1 mmol, 79%) Butylbromid. Der feste, gelbgrüne Destillationsrückstand wurde in Pentan aufgeschlämmt und filtriert. Man erhielt nach Trocknen i. Vak. 26.0 g Feststoff mit 2.4% metallorganisch gebundenem Li (Ber. 2.63% Li), Ausb. 85%.

2) *9-Brom-10-(trimethylsilyl)anthracen*: 7.8 g 9-Brom-10-lithioanthracen mit 27.0 mmol Li wurden in 30 ml Ether suspendiert und innerhalb von 20 min zu 5.1 g (47.0 mmol) Trimethylsilylchlorid in 30 ml THF getropft. Nach 20 h bei 20°C wurde filtriert, der Niederschlag mit 20 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt 21.5 mmol (85%) LiCl. Das Filtrat destillierte man fraktionierend und erhielt bei 180°C (Bad) 5.9 g einer Fraktion, die beim Abkühlen kristallin erstarrte (Sdp. 109°C/0.001 Torr, Schmp. ca. 92°C). Sie enthielt 4.2 g (12.8 mmol, 50%) 9-Brom-10-(trimethylsilyl)anthracen [GC: 56 m, SE 54 (Glas, Ø = 0.25 mm); 100–280°C (6°C/min); 1 bar H₂, FID] und 0.74 g (2.9 mmol) 9-Bromanthracen.

3) *9-Lithio-10-(trimethylsilyl)anthracen*: Zu 4.15 g des unter 2) beschriebenen Produkts mit 9.1 mmol 9-Brom-10-(trimethylsilyl)anthracen in 20 ml Ether ließ man bei 20°C innerhalb von 30 min 12.6 mmol Butyllithium in 20 ml Ether tropfen. Nach weiteren 30 min wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei 20°C abdestilliert. Das Destillat enthielt 1.42 g (10.4 mmol) Butylbromid. Der gelbe Rückstand wurde in 20 ml Pentan aufgeschlämmt, filtriert und i. Vak. getrocknet. Man erhielt 2.6 g mit 9.1 mmol metallorganisch gebundenem Li.

4) *9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen*: 2.3 g des nach 3) gewonnenen Feststoffs mit 8.1 mmol Li in 10 ml Ether wurden bei 20°C innerhalb von 30 min zu 1.8 g (16.6 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF getropft. Bei der fraktionierenden Destillation des Filtrates erhielt man 1.2 g einer bei 125°C/0.001 Torr siedenden Fraktion mit 2.0 mmol (25%) 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen und 1.4 mmol (18%) 9-(Trimethylsilyl)anthracen [GC: 56 m SE 54 (Glas, Ø = 0.25 mm); 150–300°C (5°C/min); 1 bar H₂; FID].

9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen: 1H -NMR (80 MHz, $[D_6]$ Aceton): δ = 8.41 (1-H, m), 7.42 (2-H, m), 0.70 (SiCH₃, s). – Polarographisches Halbstufenpotential (0.1 M *n*-Bu₄NClO₄ in THF, 20°C): $E_{1/2}$ = –1.79 V (1. Stufe), –2.34 V (2. Stufe) vs. SCE.

9-(Trimethylsilyl)anthracen: 1H -NMR (80 MHz, $[D_6]$ Aceton): δ = 8.55 (10-H, s), 8.4 (1-H, m), 8.03 (4-H, m), 7.4 (2-H, 3-H, m), 0.73 (SiCH₃, s).

9,10-Dihydro-9,10-bis(trimethylsilyl)-9,10-anthrylenmagnesium (1b): Mit Ethylbromid aktiviertes Magnesium reagierte mit 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen in $[D_8]THF$ zu grünen Lösungen, aus denen ein rotbrauner Feststoff ausfiel. Nach Filtration ergab eine gesättigte Lösung des Feststoffs in $[D_8]THF$ folgendes, für **1b** charakteristisches 1H -NMR-Spektrum (80 MHz): $\delta = 6.75$ (1-H, m), 6.50 (2-H, m), 0.36 ($SiCH_3$, s); Intensitätsverhältnis (in Klammern berechnete Werte): 4.1 : 3.9 : 18.2 (4 : 4 : 18).

THF-Lösungen von *Aluminiumtrihydrid* wurden nach Lit.^{27,28} aus Lithium-tetrahydridoaluminat und Aluminiumtrichlorid (Molverhältnis 3 : 1) hergestellt.

Darstellung der Komplexe 2a – d und 6. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 7 – 8 g (16 – 18 mmol) **1a** · 3.3 THF in 20 ml THF läßt man bei 20°C unter Rühren 16 – 18 mmol der entsprechenden Aluminium-Verbindung in 10 – 20 ml THF innerhalb von 30 min zutropfen. Der orangefarbene Niederschlag geht in Lösung, man erhält grüne Lösungen, aus denen, je nach Art der Aluminium-Verbindung, unterschiedliche Mengen gelber Kristalle ausfallen. Nach 1 – 2 d erwärmt man die Lösungen auf 50 – 60°C, filtriert heiß, um geringe Mengen Unlösliches und Magnesium, das noch in **1a** · n THF enthalten ist, abzutrennen und hält dann die Filtrate zur Kristallisation mehrere Stunden bei 0°C bzw. für **2c** bei – 20°C. Man trennt die Mutterlauge von den Kristallen, wäscht zweimal mit je 5 ml kaltem Ether und trocknet bei 20°C/0.001 Torr. Durch Abziehen der Lösungsmittel von den Mutterlauge und Waschen der Rückstände mit Ether erhält man weiteres Produkt. Die Lösungen dieser Feststoffe in $[D_8]THF$ ergeben 1H -NMR-Spektren, die mit denen der Lösungen der jeweiligen Kristallfraktionen identisch sind, s. Tab. 1.

Lediglich bei **2d** konnten keine Kristalle erhalten werden. Nach Abdestillieren des THF blieb ein sirupartiger Rückstand, der nach Ausrühren mit Ether einen Feststoff ergab.

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-hydridodimethylaluminat (2a): Aus 7.47 g (17.0 mmol) **1a** · 3.3 THF und 0.98 g (17.0 mmol) Dimethylaluminiumhydrid wurden 4.6 g (10.0 mmol, 59%) **2a** · 2.75 THF als zitronengelbe Kristalle erhalten. Bei der Protolyse mit 2-Ethylhexanol entwickelten 603.1 mg (1.3 mmol) **2a** · 2.75 THF 2.6 mmol CH_4 und 1.4 mmol H_2 . Die Elementaranalyse enthält Tab. 4.

Tab. 4. Elementaranalysen der Komplexe **2a – c**, **3a** und **6**

Nr.	Komplexiertes THF/mol	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse					
			C	H	Al	Mg	O	
2a	2.75	$C_{27}H_{36}AlMgO_{2.75}$ (458.9)	Ber.	70.67	8.57	5.88	5.30	9.59
			Gef.	69.00	8.30	5.78	5.42	(11.50) ^{a)}
2b	4.0	$C_{34}H_{53}AlMgO_4$ (577.1)	Ber.	70.76	9.26	4.68	4.21	11.09
			Gef.	70.98	8.71	4.62	4.18	(11.51) ^{a)}
2c	5.0	$C_{42}H_{69}AlMgO_5$ (705.3)	Ber.	71.51	9.86	3.83	3.45	11.34
			Gef.	71.79	9.88	3.89	3.38	(11.66) ^{a)}
3a	0	$C_{17}H_{19}AlMg^b)$ (274.6)	Ber.	74.35	6.97	9.82	8.86	–
			Gef.	72.63	7.30	9.23	8.25	–
6	3.0	$C_{32}H_{49}AlMgO_4$ (549.0)	Ber.	70.00	8.99	4.91	4.43	11.66
			Gef.	70.08	8.87	4.88	4.49	(11.68) ^{a)}

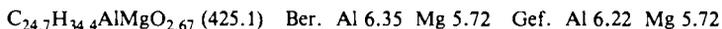
^{a)} Aus der Differenz berechnet. – ^{b)} Das Produkt enthält nach Trocknen (20°C/0.0001 Torr) noch einige Prozent Cyclohexan (1H -NMR).

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-diethylhydridoaluminat (2b): Aus 7.11 g (16.1 mmol) **1a** · 3.3 THF und 1.39 g (16.2 mmol) Diethylaluminiumhydrid wurden 3.6 g (6.16 mmol,

38 %) **2b** · 4 THF als gelbe Kristalle erhalten. Bei der Protolyse entstanden Ethan und Wasserstoff im Verhältnis 2.06 : 0.94. NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. Elementaranalyse s. Tab. 4.

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-hydridodiisobutylaluminat (2c): Aus 7.6 g (17.3 mmol) **1a** · 3.3 THF und 2.45 g (17.3 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid wurden 7.1 g (10.1 mmol, 58 %) **2c** · 5 THF als gelbgrüne Kristalle erhalten. Bei der Protolyse ergaben 705 mg (1.0 mmol) **2c** · 5 THF 1.99 mmol Isobutan und 0.91 mmol Wasserstoff. NMR-Daten s. Tab. 1 und 2. Elementaranalyse s. Tab. 4.

Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-trihydridoaluminat (2d): Aus 8.08 g (18.3 mmol) **1a** · 3.3 THF und 18.4 mmol Aluminiumtrihydrid wurden 6.8 g (16 mmol) **2d** · 2.67 THF als farblosere Feststoff erhalten. Die Lösungen in $[D_8]$ THF sind dunkelgrün und ergeben nur schlecht aufgelöste 1H -NMR-Spektren. Erkennbar sind die Protonen 9-H und 10-H bei 3.13 bzw. 3.03 ppm.



Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-ethoxydiethylaluminat (6): Aus 3.7 g (8.46 mmol) **1a** · 3.3 THF und 1.1 g (8.46 mmol) Ethoxydiethylaluminium wurden 2.0 g (3.6 mmol, 43 %) **6** · 3 THF als hellgelbe Kristalle erhalten. Bei der Protolyse mit 2-Ethylhexanol wurden aus 0.50 g (0.91 mmol) **6** · 3 THF 1.79 mmol Ethan entwickelt. 1H -NMR-Daten s. Tab. 1 und Elementaranalyse s. Tab. 4.

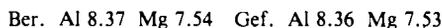
Darstellung der Komplexe **3a** und **b**

*Umsetzung von **1a** · 2.64 THF mit Trimethylaluminium*: Zu einer Suspension von 8.85 g (22.5 mmol) **1a** · 2.64 THF in 30 ml Cyclohexan wurden 12.89 g (179.0 mmol) Trimethylaluminium gegeben. Man beobachtete eine Erwärmung der Reaktionsmischung und einen sofortigen Farbumschlag des Feststoffs von Orange nach Gelb. Nach Filtration und Waschen mit Cyclohexan und Pentan wurden nach Trocknen bei 20°C/0.0001 Torr 4.4 g (16.0 mmol, 71 %) *Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-trimethylaluminat (3a)* als zitronengelbes Pulver erhalten. Elementaranalyse s. Tab. 4.

Umsetzung von **1a** · 3.3 THF mit Triethylaluminium

1) *Im Molverhältnis 1 : 1*: Zu einer Suspension von 4.86 g (10.9 mmol) **1a** · 3.3 THF in 30 ml Cyclohexan wurden bei 20°C 1.25 g (10.9 mmol) Triethylaluminium in 10 ml Cyclohexan getropft. Der Feststoff veränderte die Farbe von Orange nach Gelb. Nach 20 h wurde filtriert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Lt. Magnesiumgehalt errechnet sich eine Zusammensetzung **1a** · 2.4 THF. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Das 1H -NMR-Spektrum des in $[D_8]$ THF gelösten Rückstands zeigte folgende, für *Triethylaluminium-tetrahydrofuranat (4b)* charakteristische δ -Werte (80 MHz, TMS): $\delta = 0.98$ (2-CH₃, t), -0.20 (1-CH₂, q).

2) *Im Molverhältnis 1 : 6*: Zu einer Suspension von 5.70 g (12.9 mmol) **1a** · 3.3 THF in 30 ml Cyclohexan wurden bei 20°C 9.8 g (82.5 mmol) Triethylaluminium, die als Verunreinigung 4.6 mmol Diethylaluminiumhydrid enthielten, getropft. Man beobachtete einen Farbumschlag des Feststoffs von Orange nach Gelb. Nach 24 h wurde filtriert, der Niederschlag zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und bei 20°C i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.95 g, die lt. Elementaranalyse und Protolyse aus 81 mol-% *Magnesium- μ -(9,10-dihydro-9,10-anthrylen)-triethylaluminat (3b)* und 19 mol-% **2b** · THF bestanden:



Bei der Protolyse mit 2-Ethylhexanol entstanden Ethan und Wasserstoff im Molverhältnis 16.6 : 1, ber. 15.0 : 1.

Reaktionen von **3a** mit Lewis-Basen

a) Mit $[D_8]THF$: 83.6 mg (0.3 mmol) **3a** wurden bei $-78^\circ C$ mit 1.5 ml $[D_8]THF$ versetzt. Bei Erwärmen auf $20^\circ C$ färbte sich der gelbe Niederschlag orange. Das 1H -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die typische Signallage des *Trimethylaluminium-tetrahydrofuranats* (**4a**) (80 MHz, $[D_8]THF$, $\delta \equiv 3.60$): $\delta = -0.95$ (s, $AlCH_3$). Der i. Vak. getrocknete Rückstand ist **1a**·3 $[D_8]THF$.

b) Mit $[D_{10}]Diethylether$: 109.3 mg (0.4 mmol) **3a** wurden bei $-78^\circ C$ mit 1.5 ml $[D_{10}]Diethylether$ versetzt. Bei $20^\circ C$ schieden sich im Verlauf von 2–3 d Magnesiummetall und Anthracen aus. Das 1H -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die typische Signallage des *Trimethylaluminium-diethyletherats* (**5a**) (60 MHz, $[D_{10}]Diethylether$): $\delta = -0.89$ (s, $AlCH_3$). Der getrocknete Rückstand wurde mit 1 ml $[D_8]Toluol$ extrahiert, das 1H -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die typischen Signallagen des Anthracens (60 MHz, $[D_8]Toluol$, $\delta \equiv 2.08$): $\delta = 8.05$ (s, 9-H, 10-H), 7.70 (m, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 7.08 (m, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H).

Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Gelb-grüne Einkristalle von $C_{14}H_{10}AlEt_2HMg(THF)_3$ (**2b**) wurden aus THF-Lösung erhalten. Nach Diffraktometerdaten (automatisches Einkristalldiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4, mit Nickel-gefilterter Kupferstrahlung, $\lambda = 1.54179 \text{ \AA}$) kristallisiert die Verbindung monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten verwendeten wir bei Raumtemperatur einen Einkristall der Abmessungen $0.3\{100\} \times 0.26\{010\} \times 0.025\{001\}$ mm, der in einer Lindemann-Glaskapillare montiert war. Die Abtastgeschwindigkeit des Diffraktometers variierte während der Datensammlung zwischen 1° und $10^\circ \text{ min}^{-1}$, abhängig vom Verhältnis Intensität : Standardabweichung einer vorausgegangenen Abtastung mit der Geschwindigkeit $10^\circ \text{ min}^{-1}$. Die Intensitäten dreier in Abständen von jeweils 120 Reflexen gemessener Monitor-Reflexe zeigten keine signifikanten Schwankungen im Verlauf der Datensammlung.

Die Verfeinerung von 75 genau positionierten Reflexen mit $\theta \geq 75^\circ$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate diente zur genauen Bestimmung der Zeldaten. Die nach Lorentz- und Polarisationskorrektur verbliebenen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung der Struktur benutzt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden²⁹⁾, die anschließende Verfeinerung führten wir mit einem Full-Matrix-Least-Squares-Programm³⁰⁾ durch. Die Wasserstoffatomlagen des Anthryl-Restes sowie des hydridischen Wasserstoffes ergaben sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese; die verbleibenden Wasserstoff-Positionen wurden berechnet. Wasserstoff-Atome, mit Ausnahme des hydridischen Wasserstoffes, wurden nicht in die Verfeinerung aufgenommen.

Die Verfeinerung (4240 beobachtete Intensitäten nach $I \geq 2.0\sigma(6I)$, 2037 unbeobachtet) konvergierte bei $R = 0.077$ ($R_w = 0.100$), wobei $w(F_o - F_c)$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$ zum Minimum ge-

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2b**

$a = 11.707(1) \text{ \AA}$	Raumgruppe: $P2_1/n$ (No. 14)
$b = 18.687(2) \text{ \AA}$	Kristallfarbe: gelb-grün
$c = 14.0164(5) \text{ \AA}$	$\mu = 9.59 \text{ cm}^{-1}$
$\alpha = 90.0^\circ$	$\lambda = 1.54179 \text{ \AA}$
$\beta = 94.299(3)^\circ$	Gesamtzahl Reflexe: 6276 (Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer)
$\gamma = 90.0^\circ$	Beobachtete Reflexe: 4240 (Direkte Methoden)
$V = 3057.73 \text{ \AA}^3$	Verfeinerte Parameter: 493 (Full matrix least squares)
$d_t = 1.097 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$R = 0.077$
$Z = 4$	$R_w = 0.100$

Tab. 6. Atomkoordinaten von 2b

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
MG	0.8429(1)	0.2499(1)	0.1989(1)	0.048	0.072	0.045	0.006	-0.003	-0.009
AL	0.5970(1)	0.1632(1)	0.2513(1)	0.058	0.062	0.048	-0.003	0.003	0.003
O1	0.9489(2)	0.1640(1)	0.2521(2)	0.064	0.095	0.088	0.022	-0.018	-0.005
O2	0.9934(2)	0.3087(1)	0.1858(2)	0.061	0.114	0.067	-0.020	0.013	-0.032
O3	0.8052(2)	0.3218(1)	0.3020(1)	0.064	0.089	0.046	0.008	0.001	-0.013
C1	0.8164(4)	0.1428(3)	-0.0432(3)	0.084	0.107	0.068	0.012	0.019	-0.014
C2	0.7917(6)	0.0746(3)	-0.0745(4)	0.147	0.113	0.081	0.051	0.024	-0.020
C3	0.6892(6)	0.0432(2)	-0.0569(3)	0.148	0.069	0.070	0.018	0.009	-0.014
C4	0.6145(4)	0.0805(2)	-0.0050(2)	0.099	0.058	0.059	0.006	-0.005	-0.003
C5	0.4692(3)	0.3114(2)	0.0842(3)	0.059	0.065	0.074	0.006	-0.013	-0.004
C6	0.4762(4)	0.3864(2)	0.0737(3)	0.088	0.062	0.089	0.023	-0.017	-0.002
C7	0.5778(4)	0.4168(2)	0.0542(3)	0.102	0.055	0.083	0.006	-0.022	0.006
C8	0.6733(4)	0.3747(2)	0.0423(2)	0.079	0.064	0.061	-0.014	-0.017	0.010
C9	0.7708(3)	0.2533(2)	0.0499(2)	0.051	0.076	0.043	-0.005	-0.001	0.004
C10	0.5613(3)	0.1890(1)	0.0912(2)	0.048	0.058	0.049	-0.002	-0.005	0.001
C11	0.7447(3)	0.1814(2)	0.0109(2)	0.062	0.072	0.042	0.010	-0.001	-0.001
C12	0.6398(3)	0.1490(1)	0.0702(2)	0.064	0.053	0.040	0.006	-0.003	0.000
C13	0.5655(2)	0.2679(1)	0.0757(2)	0.051	0.055	0.041	0.001	-0.008	-0.003
C14	0.6693(3)	0.2993(1)	0.0554(2)	0.057	0.059	0.041	-0.002	-0.013	0.002
C15	0.5981(5)	0.0583(2)	0.2535(3)	0.131	0.068	0.070	0.003	0.002	0.017
C16	0.6238(9)	0.0569(4)	0.3571(5)	0.190	0.105	0.096	0.021	0.004	0.048
C17	0.4881(4)	0.2117(3)	0.3113(3)	0.071	0.097	0.062	0.000	0.013	-0.005
C18	0.3672(4)	0.1800(4)	0.2960(4)	0.068	0.136	0.099	-0.015	0.022	-0.029
TH1	1.037(1)	0.1516(5)	0.3044(8)	0.176	0.117	0.172	0.066	-0.101	-0.036
TH2	1.0899(7)	0.0799(4)	0.2847(9)	0.131	0.102	0.230	0.045	-0.077	-0.029
TH3	1.006(1)	0.0459(7)	0.225(1)	0.176	0.145	0.264	0.098	-0.098	-0.080
TH4	0.912(1)	0.0880(4)	0.204(1)	0.188	0.089	0.346	0.046	-0.162	-0.068
TH5	1.0533(6)	0.3596(4)	0.2470(5)	0.110	0.128	0.100	-0.053	0.028	-0.044
TH6	1.143(1)	0.3917(7)	0.1910(8)	0.160	0.220	0.171	-0.114	0.080	-0.082
TH7	1.142(1)	0.352(1)	0.106(1)	0.134	0.265	0.207	-0.074	0.098	-0.016
TH8	1.059(1)	0.304(1)	0.107(1)	0.203	0.598	0.189	-0.265	0.132	-0.234
TH9	0.8300(7)	0.3054(5)	0.4014(3)	0.128	0.195	0.048	0.074	-0.020	-0.024
TH10	0.7467(7)	0.3416(5)	0.4546(4)	0.155	0.166	0.057	0.067	0.019	0.005
TH11	0.6822(7)	0.3881(5)	0.3924(4)	0.114	0.151	0.090	0.047	0.003	-0.041
TH12	0.7119(5)	0.3729(3)	0.2917(3)	0.118	0.078	0.062	0.020	0.011	-0.005
H	0.727(3)	0.191(2)	0.257(2)	0.051					

bracht wurde. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab lediglich durch Fehlordnung an THF(O2) hervorgerufene Restelektronendichten.

- ¹⁾ *Esso Research and Eng. Co* (Erf. *H. E. Ramsden*), US-Pat. 3 354 190 (4.1.1965) [Chem. Abstr. **68**, 114 744e (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⁾ *Studiengesellschaft Kohle* (Erf. *B. Bogdanović*), D.O.S. 2 804 445 (2.2.1978) [Chem. Abstr. **91**, 159 787 (1979)].
- ⁴⁾ *B. Bogdanović, M. Schwickardi und P. Sikorsky*, *Angew. Chem.* **94**, 206 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, (1982).
- ⁵⁾ *H. Bönemann, B. Bogdanović, W. Brijoux, M. Kajitani, R. Mynott, G. S. Natarajan und M. Samson*, in „Catalysis in Organic Chemistry“, M. Dekker, New York 1983.

- 6) *H. Lehmkuhl*, *Angew. Chem.* **77**, 623 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 600 (1965); *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2817; *Chimia* **24**, 182 (1970).
- 7) *H. Lehmkuhl*, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 20 (1968).
- 8) *D. J. Brauer* und *G. D. Stucky*, *J. Organomet. Chem.* **37**, 217 (1972).
- 9) *D. J. Brauer* und *G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3956 (1970).
- 10) *R. Benn*, *A. Ruffinska* und *G. Schroth*, *J. Organomet. Chem.* **217**, 91 (1981).
- 11) ^{11a)} *B. Bogdanović* et al., unveröffentlichte Arbeiten zur Darstellung von **1a**. – ^{11b)} Datensammlung der NMR-Abteilung des MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 12) ^{12a)} *D. M. Doddrell*, *D. T. Pegg* und *M. R. Bendall*, *J. Magn. Reson.* **48**, 323 (1982). – ^{12b)} *R. Benn* und *H. Günther*, *Angew. Chem.* **95**, 381 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 350 (1983).
- 13) *V. I. Mamatyuk* und *V. A. Koptuyg*, *Zh. Org. Khim.* **13**, 818 (1977); engl. 747.
- 14) *M. Vallino*, *J. Organomet. Chem.* **20**, 1 (1969).
- 15) ^{15a)} *G. Anderson*, *A. Almenningen*, *F. R. Forgaard* und *A. Haaland*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 481. – ^{15b)} *L. J. Guggenberger* und *F. N. Tebbe*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7870 (1973). – ^{15c)} *M. Cesari*, *G. Perego*, *G. Del Piero*, *S. Cucinella* und *E. Cernia*, *J. Organomet. Chem.* **78**, 203 (1974). – ^{15d)} *M. Cesari*, *G. Perego*, *G. Del Piero*, *M. Corbellini* und *A. Immirzi*, *J. Organomet. Chem.* **87**, 43 (1975). – ^{15e)} *G. Del Piero*, *M. Cesari*, *G. Perego*, *S. Cucinella* und *E. Cernia*, *J. Organomet. Chem.* **129**, 289 (1977). – ^{15f)} *G. Del Piero*, *M. Cesari*, *S. Cucinella* und *A. Mazzei*, *J. Organomet. Chem.* **137**, 265 (1977).
- 16) *G. D. Stucky*, *Adv. Chem. Ser.* **130**, 56 (1974).
- 17) *W. G. Ferrier* und *J. Iball*, *Chem. Ind. (London)* **1954**, 1296.
- 18) *Y. Kai*, *N. Kanehisa*, *K. Miki*, *N. Kasai*, *K. Mashima*, *H. Yasuda* und *A. Nakamura*, *Chem. Lett.* **1982**, 1277.
- 19) *H. Lehmkuhl*, *Angew. Chem.* **75**, 1090 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 107 (1964).
- 20) *H. Lehmkuhl* und *K. Ziegler*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 13/3, S. 110, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 21) *K. Ziegler*, *H. G. Gellert*, *H. Martin*, *K. Nagel* und *J. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 91, 98 (1954).
- 22) Siehe Lit. ²⁰⁾, S. 95.
- 23) *E. G. Hoffmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 104 (1960).
- 24) *N. Davidson* und *H. C. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 316 (1942).
- 25) *T. Wartik* und *H. I. Schlesinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 835 (1953).
- 26) *B. M. Mikhailov* und *V. P. Bronovitskaya*, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 157 (1952); engl.: *J. Gen. Chem. USSR* **22**, 195 (1952).
- 27) *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.* und *H. I. Schlesinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1199 (1947).
- 28) *E. Wiberg* und *W. Gösele*, *Z. Naturforsch., Teil B* **11**, 485 (1956).
- 29) Programm ShelX, *G. M. Sheldrick*, unveröffentlicht.
- 30) Verwendete Programme siehe: *Inorg. Chem.* **14**, 3053 (1975). Verwendete Atomformfaktoren: *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.