

# Neue Magnesiumanthracen-Komplexe durch Ligandenaustausch<sup>1)</sup>

Borislav Bogdanović\*, Nikolaus Janke\*), Hans-Georg Kinzelmann und Uwe Westeppe\*\*)

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

Eingegangen am 9. Juni 1987

Das in Magnesiumanthracen · 3 THF (**1**) komplexgebundene THF kann durch ein-, zwei- und dreizählige Liganden L unter Bildung der Magnesiumanthracen-Komplexe  $C_{14}H_{10}Mg \cdot n L$  (**2a–e**, L = Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Ethylbis(2-methoxyethyl)amin, Pentamethyldiethylentriamin, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) verdrängt werden; bei der Reaktion von **1** mit Tetramethylethylenediamin (TMEDA) entsteht Magnesiumanthracen · THF · TMEDA. Die neuen Mg-Komplexe **2a–e** ergeben bei der Protolyse  $Mg^{2+}$ , 9,10-Dihydroanthracen und L. In Lösungsmitteln geringer Lewis-Basizität (Ether, Kohlenwasserstoffe) zersetzt sich **1**, wahrscheinlich über die Zwischenstufe von Magnesiumanthracen · 2 THF, zu aktivem Magnesium, Anthracen und THF. Ähnlich verhält sich auch Magnesiumbutadien · 2 THF in Toluol.

Die reversible Bildung von Magnesiumanthracen · 3 THF (**1**) aus Magnesium, Anthracen und Tetrahydrofuran<sup>2)</sup> ermöglicht es, **1** als Quelle von hochaktivem Magnesium zur Darstellung von Magnesiumhydriden<sup>3)</sup>, Übergangsmetallkomplexen<sup>4)</sup>, feinverteilten Metallpulvern<sup>5)</sup> sowie von Grignardverbindungen<sup>6)</sup> zu nutzen<sup>7)</sup>. In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, das Verhalten von **1** gegenüber anderen Elektronendonatoren als Tetrahydrofuran bzw. gegenüber Lösungsmitteln verschiedener Donorstärke zu untersuchen.

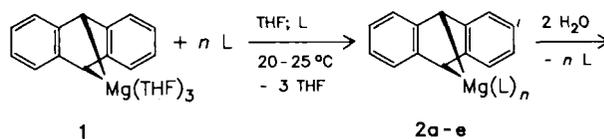
Durch Reaktion von **1** mit ein-, zwei- und dreizähligen Liganden L im Überschuß kann das in **1** komplexierte Tetrahydrofuran unter Bildung der gelben bis orangefarbenen Komplexe  $C_{14}H_{10}Mg \cdot n L$  (**2a–e**) verdrängt werden; unvollständige Verdrängung von Tetrahydrofuran wurde bei der Reaktion von **1** mit Tetramethylethylenediamin (TMEDA) unter Entstehung des Komplexes  $C_{14}H_{10}Mg \cdot THF \cdot TMEDA$  (**2f**) beobachtet.

Die Komplexe **2d** und **2f** wurden auch direkt aus Magnesium, Anthracen und L in THF dargestellt, während im Falle von **2b** erst der Einsatz von aktivem Magnesium, dargestellt durch Dehydrierung von  $MgH_2$ <sup>6b,7)</sup>, zur Bildung von **2b** führte; allerdings wurde als Nebenreaktion eine Spaltung von 1,2-Dimethoxyethan (DME) unter Übertragung von Methylgruppen auf Anthracen in 9- und 10-Stellung beobachtet. Bei der Zugabe von Dioxan zu in THF suspendiertem **1** wurde kein Austausch festgestellt. Erst beim Übergang auf die stärkeren Donatoren TMEDA und Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) findet der Austausch auch in THF statt. Mit den sperrigen Stickstoffbasen Chinuclidin, 1,4-

## New Magnesium Anthracene Complexes by Ligand Exchange<sup>1)</sup>

Complexed tetrahydrofuran in magnesium anthracene · 3 THF (**1**) is displaced by mono-, bi-, and tridentate ligands L (L = dioxane, 1,2-dimethoxyethane, ethylbis(2-methoxyethyl)amine, pentamethyldiethylenetriamine, 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) affording the magnesium anthracene complexes  $C_{14}H_{10}Mg \cdot n L$  (**2a–e**); upon reaction of **1** with tetramethylethylenediamine (TMEDA) magnesium anthracene · THF · TMEDA is formed. The new magnesium complexes **2a–e** are protolysed to  $Mg^{2+}$ , 9,10-dihydroanthracene, and L. In solvents of low Lewis basicity (ether, hydrocarbons) **1** decomposes, probably via magnesium anthracene · 2 THF, to active magnesium, anthracene, and THF. A similar behaviour in toluene is displayed also by magnesium butadiene · 2 THF.

Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und 1,10-Phenanthrolin wird in THF keine Reaktion beobachtet.



	L	n
<b>2a</b>	1,4-Dioxan	3
<b>b</b>	DME	2
<b>c</b>	Et(MeOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N	1
<b>d</b>	PMDTA	1
<b>e</b>	1,4,7-Trimethyl- 1,4,7-triazacyclononan	1

**2f**  $C_{14}H_{10}Mg \cdot THF \cdot TMEDA$

Bei der Protolyse der Komplexe  $C_{14}H_{10}Mg \cdot n L$  (**2**) entstehen  $Mg^{2+}$ , 9,10-Dihydroanthracen (**3**) und L im Molverhältnis 1:1:n, während die Protolyse von **2f**  $Mg^{2+}$ , **3**, THF und TMEDA im Molverhältnis 1:1:1:1 liefert. Mit Ausnahme des in THF wenig löslichen **2c** sind die Komplexe **2** in THF, Dioxan und DME nahezu unlöslich. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2c** in [D<sub>8</sub>]THF zeigt die Signale der aromatischen und der Liganden-H-Atome, während die der 9- und 10-H-Atome durch Liganden- oder Lösungsmittelsignale verdeckt sind.

Die Komplexe **1**, **2a–f** wurden durch IR- und Raman-Spektren charakterisiert (s. Tabellen 2 und 3, Exp. Teil). Die Schwingungsfrequenzen von Mg-gebundenem und freiem Anthracen unterscheiden sich signifikant. Einige besonders

\*) Neue Adresse: Bayer AG, Dormagen.

\*\*\*) Neue Adresse: Bayer AG, Uerdingen.

charakteristische IR-Banden von Magnesiumanthracen-Liganden-Systemen, die im Vergleich zum freien Anthracen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind, werden in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Charakteristische IR-Wellenzahlen von Mg-gebundenem Anthracen im Vergleich zu freiem Anthracen (Anthr.) (in  $\text{cm}^{-1}$ )

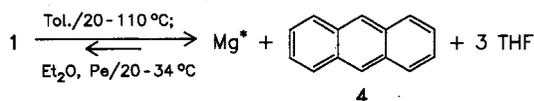
	Anthr.	<u>1</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>
Ring-stretch	1620	1570	1570	1569	1571	1570	1570	1572
$\nu_{\text{CH}}$ (9,10 H-Atome)	884	817	821	834/811	826	829	818	832
Skelett-deform.	474	434	433	443	452	439	455/428	444

Die IR- und Ramanspektren der Komplexe **1**, **2a–f** liefern weitgehend gleiche Bandenlagen für alle Schwingungen, die der Anthracenteilstruktur zuzuordnen sind. Diese Übereinstimmung zeigt sich in den Ramanmessungen noch unmittelbarer als in den IR-Messungen, weil in den Ramanspektren eine Reihe von Anthracenlinien – offensichtlich verstärkt durch einen Präresonanzeffekt – wesentlich intensiver sind als die übrigen Donatorligandlinien.

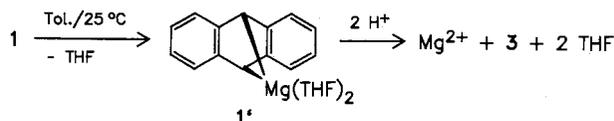
Die am Beispiel von Magnesium-1,4-dimethylantracen · 3 THF durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesene Pentakoordinierung des Metallatoms<sup>8)</sup> bleibt anscheinend auch in **2a–f** vorhanden, obwohl Magnesiumanthracen · 2 THF (**1'**) als gelber Feststoff erhalten werden kann (s. u.). Auch die tetrakoordinierten Magnesium-9-(trimethylsilyl)anthracen · 2 THF und Magnesium-9,10-bis(trimethylsilyl)anthracen · 2 THF<sup>9)</sup> sind stabil. Aufgrund der Protolyse zu 9,10-Dihydroanthracen (**3**) und der weitgehenden Übereinstimmung in den IR- und Ramanspektren (s. Exp. Teil) ist für die Komplexe **2a–f** eine dem Komplex **1** analoge mono-

mere Struktur<sup>8)</sup> mit einem die 9,10-Positionen des Anthracens überbrückenden Magnesium anzunehmen.

In Lösungsmitteln geringer Lewis-Basizität, wie Diethyl-, tert-Butylmethylether oder Kohlenwasserstoffen, zersetzt sich **1** zu einer aktiven Form von Magnesium ( $\text{Mg}^*$ ), Anthracen (**4**) und THF. Die Zersetzung von **1** in Suspensionen in Toluol und Ether unter Rühren bei Raumtemperatur (Abb. 1) findet mit vergleichbarer Geschwindigkeit statt ( $\approx 10$  h), während sie in Pentan wesentlich langsamer ist. In Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  ist die Zersetzung innerhalb von 2 h vollständig. Wenn eine größere Menge **1** in Toluol suspendiert wird (0.35 mol/l), bleibt die Zersetzung unvollständig (Abb. 1), da das abdissoziierte THF die weitere Reaktion verhindert:



Wird **1** bei Raumtemperatur in wenig Toluol (z.B. 0.75 mol/l) suspendiert und gerührt, so erhält man einen gelben Feststoff, der bei der Protolyse  $\text{Mg}^{2+}$ , **3** und THF im Molverhältnis von ca. 1:1:2 liefert und bei dem es sich offensichtlich um ein Magnesiumanthracenbis(tetrahydrofuran) (**1'**) handelt.



Die Zersetzung von **1** in Lösungsmitteln mit geringer Koordinationsfähigkeit findet daher wahrscheinlich auf dem Wege der anfänglichen Bildung von **1'** statt. Die Ablösung von weiterem THF destabilisiert dann das System derart, daß es – begünstigt auch durch die Rearomatisierung des Anthracens – vollständig in seine Edukte zerfällt. Damit kommt den komplexierenden Solvatmolekülen für die Bil-

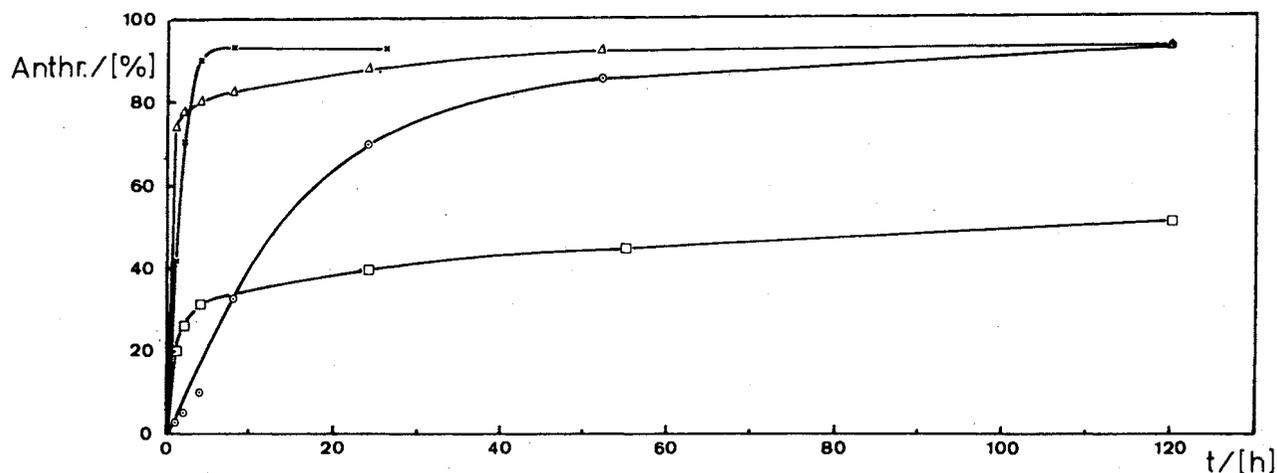
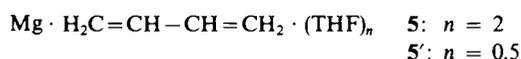


Abb. 1. Zersetzung von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen.  $\times$  = 0.052 mol/l in Toluol;  $\square$  = 0.35 mol/l in Toluol;  $\triangle$  = 0.073 mol/l in Ether;  $\circ$  = 0.054 mol/l in Pentan

dung und Stabilität derartiger Magnesiumanthracen-Systeme eine entscheidende Bedeutung zu<sup>6a,b)</sup>.

Außer in Lösungsmitteln kann die thermische Zersetzung von **1** auch in fester Form im Vakuum vorgenommen werden, wobei ein hochreaktives, pyrophores  $Mg^*$  mit einer spezifischen Oberfläche von  $\approx 60 \text{ m}^2/\text{g}$  anfällt<sup>6a,b)</sup>. Über die Erzeugung und Anwendung des letzteren und des aktiven Magnesiums aus dem katalytisch dargestellten Magnesiumhydrid<sup>6b,7)</sup> in der Synthese wird an anderer Stelle berichtet<sup>10)</sup>.

Im Zusammenhang mit der Zersetzung von **1** in Lösungsmitteln geringer Donorstärke ist die Tatsache von Interesse, daß auch Magnesiumbutadien  $\cdot 2 \text{ THF}$  (**5**)<sup>11)</sup> ein analoges Reaktionsverhalten zeigt<sup>6a,b)</sup>. Wird **5** in Toluol suspendiert bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt, so kann ein Feststoff **5'** isoliert werden, der nur noch 25% der ursprünglichen THF-Menge enthält. In siedendem Toluol, beim gleichzeitigen Entfernen der flüchtigen Produkte, findet schließlich ein vollständiger Zerfall von **5** in Magnesium, Butadien und THF statt.



Herrn Dr. K. Seevogel und seinen Mitarbeitern danken wir für die Messung und Diskussion der IR- und Ramanspektren.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feststoffe in Nujolverreibung, Nicolet 7199 FT IR-Spektrometer. — Ramanmessungen: Feststoffe in einer rotierenden Küvette, Coderg-LRT 800 (Erregerlinie: Krypton 647.1 nm). — Die IR- und Raman-Frequenzen der Verbindungen **1** und **2a–f** sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. — GC-Analysen: Säule OV-1 (25 m); Temperatur  $100/280^\circ\text{C}$ ,  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Trägergas  $\text{H}_2$ ,

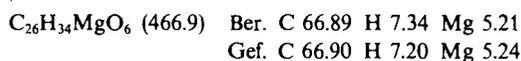
Tab. 3. Raman-Wellenzahlen der Verbindungen **1**, **2a, b, d, f** (\*): sehr schwache diffuse Bande)

<u>1</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2d</u>	<u>2f</u>
347m	358m	360m	357m	355m
507s	513s	518m	513s	513s
615s	620s	618s	615s	615s
816m	825m	d <sup>*)</sup>	833s	833s
1025m	1030m	1030m	1025m	1026m
1204m	1210m	1215w	1205m	1206m
1328m	1330m	1333w	1327m	1328m
1534w	d <sup>*)</sup>	d <sup>*)</sup>	1537w	1542w

0.5 bar; FID. Zur quantitativen Auswertung der GC-Analysen wurden bei der Protolyse der Produkte Standardlösungen in Toluol/Methanol (50:1) benutzt, in denen jeweils 6–7 g *n*-Octan sowie *n*-Hexadecan auf 1 l analytisch eingewogen wurden. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. — Alle Versuche wurden unter Argon durchgeführt.

**1** wurde aus Mg-Pulver und Anthracen in THF bei  $60^\circ\text{C}^{2,12)}$  und **5** nach Lit.<sup>11)</sup> dargestellt. THF wurde mehrere Stunden über  $MgEt_2$  gekocht und destilliert.

**2a**: 0.92 g (2.2 mmol) **1** wurden 2 d in 25 ml Dioxan gerührt. Die Suspension wurde über eine D4-Fritte filtriert, der gelbe Feststoff mit Dioxan gewaschen und bei 0.2 mbar getrocknet. Ausb. 0.95 g (92.5%).



Tab. 2. Ausgewählte IR-Wellenzahlen der Verbindungen **1** und **2a–f** (A: Innerligandschwingungen Anthracen; B: Innerligandschwingungen Donor, \*): THF-Banden)

<u>1</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>
434m	433w	443s	452s	439m	455/428m	444s/482m
717s	718s	727s	726s	726s	735/722s	724s
756m	756m	758m	757m	759m	754s	758m
817s	821s	834/811s	826s	829s	818s	832s
1104w	1108sh	(1104)	1105w	1105m	1108w	1108m
1174m	1177w	1177m	1172m	1175m	1176m	1176m
1201w	1203w	1205w	1201sh	1203w	1200w	1205sh
1250vs	1250s	1245vs	1238vs	1244vs	1246vs	1245vs
1364m	1365sh	1367m	1361sh	1364m	1363s	1362sh
1437s	1440sh	1439s	1440sh	1439s	1438s	1440s
1570m	1570w	1569m	1571m	1570m	1570m	1572m
	1118s	1104s	1078s	1278m	1296/1278m	1292/82m
	1055m				1078m	1095w
		1047s			1056m	1065m
1024s		1019s	1021m	1040m		1045m
				1024m	1022/1010s	(1022s) *)
						948m
875s						872m (865m) *)
	867m	866m	858w			
			809m	791s		795s
			787w			
680w	614m					(675w) *)
					572w	590w

153.9 mg **2a** lieferten bei der Protolyse mit 10 ml Standardlösung 87.1 mg Dioxan und 68.0 mg **3** nach GC-Analyse. Mg:3:Dioxan = 1:1.14:2.98.

**2b aus 1 und DME:** 2.30 g (5.5 mmol) **1** wurden 2 d in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Monoglyme gewaschen und bei 0.2 mbar getrocknet. Ausb. 1.90 g (90%).

$C_{22}H_{30}MgO_4$  (382.8) Ber. C 69.03 H 7.90 Mg 6.35  
Gef. C 69.18 H 7.98 Mg 6.28

100.2 mg **2b** lieferten bei der Protolyse mit 5 ml Standardlösung 42.8 mg DME und 49.8 mg **3** nach GC-Analyse. Mg:3:DME = 1:1.07:1.84.

**2b aus aktivem Magnesium, Anthracen und DME:** 1.86 g (10.44 mmol) Anthracen und 0.14 g (5.38 mmol) aktives Magnesium<sup>6b</sup> wurden mit 40 ml 1,2-Dimethoxyethan versetzt, und die gelbgrüne Suspension wurde 3 d gerührt. Der grüne Feststoff wurde über eine D4-Fritte filtriert, dreimal mit je 5 ml 1,2-Dimethoxyethan gewaschen und 4 h bei 0.2 mbar getrocknet. Ausb. 1.9 g (92%). Durch GC/MS-Kopplungsanalyse konnten in Filtrat und Feststoff (nach der Protolyse) 9,10-Dihydro-9-methylanthracen und 9,10-Dimethylanthracen (1.8 bzw. 3.7%, bez. Anthracen) nachgewiesen werden.

**2c:** 4.26 g (10.2 mmol) **1** in 15 ml THF wurden mit 30 ml Ethylbis(2-methoxyethyl)amin versetzt. Die gelbgrüne Suspension wurde 24 h gerührt. Der gelbe Feststoff wurde über eine D4-Fritte filtriert, viermal mit je 10 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.04 g (82%).

$C_{22}H_{29}MgNO_2$  (363.8) Ber. C 72.64 H 8.04 Mg 6.68 N 3.85  
Gef. C 72.03 H 7.85 Mg 6.68 N 4.03

55.2 mg **2c** lieferten bei der Protolyse mit 4 ml Standardlösung 27.1 mg Amin und 27.2 mg **3** nach GC-Analyse. Mg:3:Amin = 1:1.01:1.11. Löslichkeit von **2c** in THF: nach Abtrennung von **2c** wurde ein aliquoter Teil der grünen Reaktionslösung mit H<sub>2</sub>O zersetzt und der Mg-Gehalt komplexometrisch zu 0.019 mol/l bestimmt. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2c** (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 0.97 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.57 (q; NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.63 (t; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.24 (s; OCH<sub>3</sub>), 3.37 (t; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 5.97 (m; 1,4,5,8-H), 6.01 (m; 2,3,6,7-H).

**2d aus 1 und PMDTA:** 6.15 g (14.0 mmol) **1** wurden mit 15 ml Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) versetzt und 6 d gerührt. Der hellgelbe Komplex wurde filtriert, zweimal mit je 10 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.04 g (96%).

$C_{23}H_{33}MgN_3$  (375.9) Ber. C 73.50 H 8.85 Mg 6.45 N 11.18  
Gef. C 73.22 H 9.07 Mg 6.54 N 11.09

10.5 mg **2d** lieferten bei der Protolyse mit 1 ml Standardlösung 4.1 mg PMDTA und 4.1 mg **3** nach GC-Analyse. Mg:3:PMDTA = 1:1:1.06.

**2d aus 4 und PMDTA in THF:** 0.24 g (10 mmol) Mg-Pulver, 1.78 g (10 mmol) Anthracen, 2 ml PMDTA und 0.04 ml EtBr in 50 ml THF wurden 14 d gerührt. Das hellgelbe Pulver wurde filtriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.91 g (51%).

**2e:** 1.94 g (4.6 mmol) **1** in 10 ml THF wurden mit 1.68 g (9.8 mmol) 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan<sup>13</sup> (TMTAN) versetzt und die Suspension 24 h gerührt. Der orangefarbene Feststoff wurde über eine D4-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.34 g (77%).

$C_{23}H_{31}MgN_3$  (373.8) Ber. C 73.90 H 8.36 Mg 6.50 N 11.24  
Gef. C 73.96 H 8.08 Mg 6.60 N 11.20

72.8 mg **2e** lieferten bei der Protolyse mit 8 ml Standardlösung 0.6 mg THF, 380 mg **3** und 36.1 mg TMTAN nach GC-Analyse. Mg:3:TMTAN:THF = 1:1:1:0.04.

**2f aus 1 und TMEDA:** 4.43 g (10.1 mmol) **1** wurden mit 10 ml Tetramethylethylendiamin (TMEDA) versetzt und 5 d gerührt. Der zitronengelbe Niederschlag wurde über eine D4-Fritte filtriert, zweimal mit je 10 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.69 g (94%).

$C_{24}H_{34}MgN_2O$  (390.9) Ber. C 73.75 H 8.77 Mg 6.22 N 7.17  
Gef. C 73.05 H 8.86 Mg 6.06 N 6.95

59.1 mg **2f** lieferten bei der Protolyse mit 4 ml Standardlösung 11.0 mg THF, 18.0 mg TMEDA und 28.7 mg **3** nach GC-Analyse; Mg:3:TMEDA:THF = 1:1:1:1.

**2f aus Mg, 4 und TMEDA in THF:** 0.24 g (10 mmol) Mg-Pulver, 1.78 g (10 mmol) Anthracen, 1.9 ml TMEDA und 0.04 ml EtBr in 50 ml THF wurden 18 d gerührt. Das hellgelbe Pulver wurde filtriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.00 g (51%).

Tab. 4. Zersetzung von **1** in Toluol, Ether und Pentan anhand der Prozente des freigesetzten **4**

$\frac{1}{2}$ (mol/l)	Solvens	% <b>4</b> in Abhängigkeit von der Zeit (h)						
		1	2	4	8	24	52	120
0.052	Toluol	41.9	70.5	90.1	93.0	92.8	-	-
0.035	Toluol	20.1	25.9	31.1	33.9	39.1	44.9	51.7
0.073	Et <sub>2</sub> O	73.6	77.3	79.8	82.5	87.7	93.3	94.4
0.054	Pentan	2.4	5.0	9.6	32.8	69.1	85.9	95.1

*Zersetzung von 1 in Toluol, Ether und Pentan:* **1** wurde in 50 ml des jeweiligen Lösungsmittels suspendiert und die Suspension bei Raumtemp. gerührt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen, durch Zugabe einer Standardlösung protolytisiert und in der Lösung Anthracen (**4**) gegen Standard gaschromatographisch analysiert. Die Werte über den Anstieg der Anthracenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit enthält Tab. 4, in Abb. 1 sind diese Werte gegen die Zeit aufgetragen.

*Zersetzung von 1 in Toluol bei 100°C:* 10.40 g (24.8 mmol) **1** wurden in 300 ml Toluol (0.083 mol/l) suspendiert. Es wurde 2 h bei 100°C gerührt, dann die graue Suspension über eine D4-Fritte filtriert, das Magnesium mit Toluol und Pentan gewaschen und bei 0.02 mbar getrocknet. Erhalten wurden 0.81 g Magnesium der Zusammensetzung: Mg 86.9, C 10.6, H 2.1. Im Filtrat wurden 69.7 mmol (93.7%) THF, 23.9 mmol (96.3%) **4** und 0.2 mmol **3** gaschromatographisch analysiert.

*1' aus 1:* Die Suspension von 15.73 g (37.6 mmol) **1** in 50 ml Toluol (0.75 mol/l) wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt, wobei die Farbe von Orange nach Gelb umschlug. Der gelbe Feststoff wurde über eine D4-Fritte abfiltriert, mit Toluol und Pentan gewaschen und bei 0.2 mbar getrocknet. Ausb. 11.01 g. Im Filtrat wurden 39.9 mmol THF (106%), 0.41 mmol **3** und 3.8 mmol **4** gaschromatographisch analysiert.

$C_{22}H_{26}MgO_2$  (356.8) Ber. Mg 6.81 Gef. Mg 7.31

332 mg **1'** lieferten bei der Protolyse mit 20 ml Standardlösung 132.9 mg THF (1.84 mmol, ber. 1.86), 154.5 mg **3** (0.86 mmol, ber. 0.93) und 33.3 mg **4**, nach GC-Analyse. Mg:3:THF:4 = 1.16:1:2.15:0.22.

*Zersetzung von 5 in siedendem Toluol:* In einer Destillationsapparatur mit einem Gaseinleitungsrohr für Argon wurden 14.71 g (66.1 mmol) **5** in 300 ml Toluol vorgelegt. Beim Aufwärmen der Suspension bis zum Siedepunkt unter Durchleiten von Argon war

zwischen 50 und 80°C die Abscheidung des metallisch grauen Magnesiumpulvers zu beobachten. Innerhalb von 90 min wurden im Argonstrom 173 ml Toluol im Gemisch mit THF überdestilliert, wobei die bei der Destillation entstehenden gasförmigen Produkte (Butadien) in einer angeschlossenen Kühlfalle (-78°C) aufgefangen wurden. Das ausgeschiedene Magnesiumpulver wurde filtriert, mit Toluol und Pentan gewaschen und bei 0.2 mbar getrocknet. Erhalten wurden 1.48 g (91%) eines aktiven Magnesiumpulvers der Zusammensetzung Mg 92.9, C 2.2, H 0.3%. Im abdestillierten Toluol wurden 6.2 g THF und 0.2 g Butadien und im Kondensat (-78°C) 1.04 g THF und 1.47 g Butadien nachgewiesen.

**5' aus 5:** Die Suspension von 6.58 g (29.6 mmol) **5** in 50 ml Toluol wurde 0.5 h bei 50°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 50°C Badtemp./0.2 mbar abdestilliert. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Der verbleibende weiße Feststoff wurde mit Pentan gewaschen und bei 0.2 mbar getrocknet: 3.1 g **5'** mit 20.1% Mg. 97.8 mg **5'** lieferten bei der Protolyse bei -20°C mit 4 ml Standardlösung 32.8 mg 1-Buten, 17.3 mg 2-Buten und 32.1 mg THF. Mg:Butene:THF = 1:1.1:0.55.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 86901-19-1 / **1':** 109906-70-9 / **2a:** 109975-20-4 / **2b:** 109975-22-6 / **2c:** 109975-24-8 / **2d:** 109889-35-2 / **2e:** 109995-96-2 / **2f:** 109906-72-1 / **3:** 613-31-0 / **4:** 120-12-7 / **5:** 83995-88-4 / **5':** 109959-49-1 / PMDTA: 3030-47-5 / TMTAN: 96556-05-7 / EtN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>: 109907-05-3 / Mg(OH)<sub>2</sub>: 1309-42-8 / Toluol: 108-88-3 / Ether: 60-29-7 / Pentan: 109-66-0

<sup>1)</sup> Magnesium-Anthracen-Systeme, 5. Mitteilung. — 4. Mitteilung: B. Bogdanović, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **121** (1988) 27, vorstehend.

<sup>2)</sup> B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1378.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **92** (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 818. — <sup>3b)</sup> B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1001. — <sup>3c)</sup> Studiengesellschaft Kohle m.b.H. (Erf. B. Bogdanović), Eur. Pat. 3564 (1979) [*Chem. Abstr.* **91** (1979) P159787n]. — <sup>3d)</sup> U. Westeppe, *Dissertation*, Universität Bochum, 1985.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **95** (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 728. — <sup>4b)</sup> Studiengesellschaft Kohle m.b.H. (Erf. H. Bönnemann, B. Bogdanović), US Pat. 4469638 (1984) und 4556719 (1985) [*Chem. Abstr.* **100** (1983) P22805b].

<sup>5)</sup> Studiengesellschaft Kohle (Erf. B. Bogdanović, H. Bönnemann), Patent angemeldet (1985).

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> N. Janke, *Dissertation*, Universität Bochum, 1986. — <sup>6b)</sup> Studiengesellschaft Kohle m.b.H. (Erf. B. Bogdanović), DE 3340492 (1985; Prior. 9. 11. 1983) [*Chem. Abstr.* **103** (1985) P196226f]. — <sup>6c)</sup> C. C. Raston, G. Salem, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1702. — <sup>6d)</sup> W. Oppolzer, P. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3305; W. Oppolzer, A. F. Cunningham, *ibid.* **27** (1986) 5467.

<sup>7)</sup> Übersichten: B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **97** (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 262; B. Bogdanović in *Organic Synthesis: An Interdisciplinary Challenge* (J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill, Ed.), S. 63, Blackwell Scientific Publ., Oxford 1985.

<sup>8)</sup> B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **97** (1985) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 960.

<sup>9)</sup> H. Lehmkuhl, A. Shakoob, K. Mehler, C. Krüger, K. Angermund, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4239.

<sup>10)</sup> E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, U. Westeppe, in Vorbereitung.

<sup>11)</sup> K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201.

<sup>12)</sup> B. Bogdanović, S. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe, *Organomet. Synth.*, Vol. 4, im Druck.

<sup>13)</sup> Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt, Universität Bochum, danken wir für die Überlassung einer Probe des Triazacyclononans.

[177/87]