

bei -28°C aufbewahrt. Hierbei kristallisiert violettes kristallines **2** aus (Ausbeute 0.77 g (47%): $\text{Fp}=151^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22°C): $\delta=1.38$ (s, 9 H, p -Bu), 1.56 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.86 (m, 1 H, CH_2), 1.92 (s, 9 H, σ -tBu), 2.01 (s, 9 H, σ -tBu), 2.36 (m, 1 H, CH_2), 4.73 (m, 1 H, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.95 (m, 1 H, $=\text{CH}-\text{O}$), 7.47 (d, 2 H, $^4J(\text{PC})=4.2$ Hz, m -C-Phenyl). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta=9.99$ (d, $^3J(\text{PC})=5.4$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.74 (s, p -C(CH_3)₃), 33.04 (d, $^1J(\text{PC})=18.8$ Hz, CH_2), 33.76 (dd, $J(\text{PC})=10.8$ Hz, 2.7 Hz, σ -C(CH_3)), 34.70 (s, σ -C(CH_3)₃), 34.83 (s, p -C(CH_3)₃), 39.00 (s, σ -C(CH_3)), 39.48 (s, σ -C(CH_3)), 98.18 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 103.7 (s, CH_2-CH_2), 119.69 (d, $J(\text{PC})=3.9$ Hz, m -C-Phenyl), 121.0 (d, $J(\text{PC})=3.9$ Hz, m -C-Phenyl), 138.46 (dd, $J(\text{PC})=82.0$, 20.4 Hz, *ipso*-C-Phenyl), 143.55 (dd, $J(\text{PC})=7.0$, 3.5 Hz, $O-\text{CH}=\text{}$), 146.93 (d, $J(\text{PC})=4.5$ Hz, p -C-Phenyl), 157.5 (d, $J(\text{PC})=9.9$ Hz, σ -C-Phenyl), 157.8 (d, $J(\text{PC})=8.4$ Hz, σ -C-Phenyl), 213.45 (dd, $J(\text{PC})=18.6$, 4.8 Hz, FeCO), 215.5 (d, $J(\text{PC})=22.8$ Hz, FeCO). – $^{31}\text{P-H-NMR}$ (C_6D_6 , 22°C): $\delta=162.25$ (d, $^1J_{(\text{PP}_2)}=727.5$ Hz, P1), -28.2 (d, $^1J_{(\text{PP}_2)}=727.5$ Hz, P2). – IR (Pentan): 2018 s, 1966 s cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. – EI/MS (Varian MAT 312); m/z 610 (M^+).

Eingegangen am 8. Mai 1987 [Z 2231]

- [1] L. Weber, G. Meine, N. Niederprüm, R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [3] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050.
- [4] Übersicht: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275, zit. Lit.
- [5] a) J. Escudié, C. Couret, J. D. Andiamizaka, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C76; b) E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; c) J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 1753; d) C. Couret, J. Escudié, H. Ranavonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* 5 (1986) 113.
- [6] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* 6 (1987) 110.
- [7] Regitz et al. berichteten kürzlich über Phosphoranylidenephosphane mit Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})=429$ und 433 Hz: F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 83.
- [8] Raumgruppe $P2_1/n$, $a=1850.8(4)$, $b=923.8(3)$, $c=2057.7(5)$ pm, $\beta=99.71(2)^{\circ}$, $V=3467.9(14)$ pm³, $Z=4$, $R=0.066$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 418, zit. Lit.
- [10] Das Oxidationspotential von **1** (in THF vs. SCE) beträgt nur +0.45 V (U. Kölle, persönliche Mitteilung), während für $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}]_2$ $E_{\text{ox}}=+1.14$ V (in CH_3CN vs. SCE) bestimmt wurde: M. Culcas, G. Gronchi, J. Escudié, C. Couret, L. Pujol, P. Tordo, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3130.

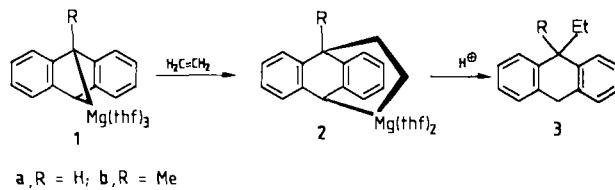
9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracene, Synthese, Struktur und Reaktivität**

Von **Borislav Bogdanović***, **Nikolaus Janke**, **Carl Krüger**, **Klaus Schlichte** und **Joachim Treber**

Die hohe Reaktivität der Mg–C-Bindungen im gespannten Metallacyclus von Magnesiumanthracen-3-THF **1a**^[1,2] und die bekannte Insertion von Alkenen in die Mg–C-Bindungen bestimmter Grignardverbindungen^[3] veranlaßte uns, die Reaktion von **1a** sowie seines Methylderivats **1b**^[4] mit Ethen zu untersuchen. Wir berichten hier über die Synthese von 9,10-(1'-Magnesiapropano)-9,10-dihydroanthracen-2-THF **2a** und dem Methylderivat **2b** aus **1a** bzw. **1b** und Ethen, über die Strukturen der neuen Verbindungen im Kristall sowie über einige Reaktionen von **2a** mit Elektrophilen.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. N. Janke, Prof. Dr. C. Krüger, K. Schlichte, Dipl.-Chem. J. Treber
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Magnesium-Anthracen-Systeme, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].



a, R = H; b, R = Me

Bei erhöhter Temperatur und mehreren bar Ethen-Druck erhält man in THF **2a** und **2b** in 72 bzw. 45% Ausbeute. Die Protolyse von **2a** liefert 9-Ethyl-9,10-dihydroanthracen **3a**^[5] und die von **2b** entsprechend **3b**. Dies bedeutet, daß bei **1b** nur in die Mg–C_{tert}-Bindung Ethen eingeschoben wird. Weiteres Ethen wird unter den angegebenen Bedingungen nicht eingebaut. Dies ist vermutlich auf den Abbau der Ringspannung in den Metallacylen beim Übergang von **1** zu **2** und der folglich verminderter Reaktivität der Mg–C-Bindungen zurückzuführen. In Nebenreaktionen mit dem Solvens werden Produkte der Einschiebung von ringgeöffnetem THF in die Mg–C-Bindung von **1a**^[1] und **2a** gebildet (ca. 10%), die sich aufgrund ihrer Unlöslichkeit leicht aus der Reaktionslösung entfernen lassen. Die Verbindungen **2** spalten bereits bei Raumtemperatur in Toluol ein Äquivalent THF ab.

Die monomeren Strukturen von **2** konnten sowohl durch NMR-Untersuchungen als auch durch Strukturanalysen an Einkristallen^[6] bestätigt werden. Dabei ergaben sich für die Verbindungen **2a** und **2b** (Abb. 1) vergleich-

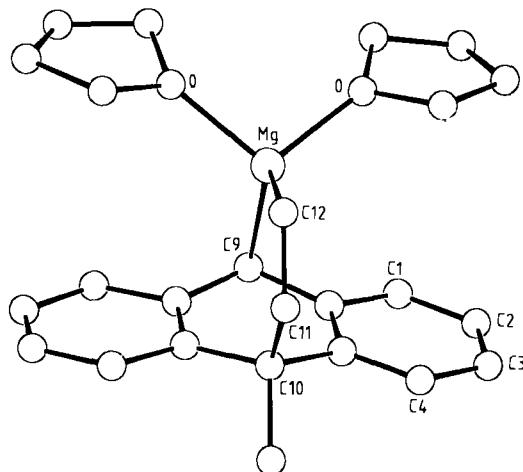
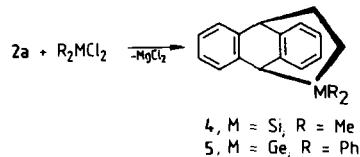


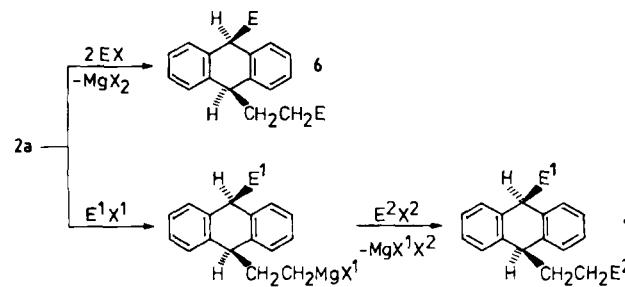
Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

bare Strukturen. Die verzerrt tetraedrisch umgebenen Magnesiumatome sind jeweils über eine Koordinationsstelle direkt an das Anthracen-Gerüst gebunden. Darüber hinaus wird eine σ -Mg–C-Bindung (Mittelwert 2.113(9) Å) gebildet. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen des Magnesiums sind mit THF-Molekülen besetzt, wobei die THF-Ringe nicht nur unterschiedlich gefaltet sind, sondern, je nach Molekülpackung im Gitter, verschiedene Torsionswinkel bezüglich der C–Mg–O-Bindungen aufweisen. Beide Verbindungen sind chiral; in **2a** werden zwei – sich im Anthracen-Gerüst geringfügig unterscheidende – Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden. Die Anthracen-Einheiten beider Verbindungen sind entlang des Vektors C9-C10 gefaltet, wobei **2b** aus sterischen Gründen (Methylgruppe an C10) einen geringeren Interplanarwinkel (11.1°) als **2a** (26.0°) aufweist.

Weitere, zu **2a** analoge Metallapropano-Verbindungen sind durch Reaktionen zwischen **2a** und Organometalldihalogeniden zugänglich. So führen die Umsetzungen von **2a** mit Dichlordimethylsilan und Dichlordiphenylgerman in Dioxan (20°C /5 d) unter Abspaltung von MgCl_2 in 80 bzw. 50% Ausbeute^[7] zu den Sila- bzw. Germapropanodervativen **4** bzw. **5**, deren Strukturen durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen von **2a** (siehe Experimentelles) abgeleitet werden konnten.



Die unterschiedlichen Mg-C-Abstände in **2a** lassen unterschiedliche Reaktivitäten der beiden Carbanion-Zentren erwarten. Während **1a** durch einen ambivalenten Charakter gekennzeichnet ist^[8], verhält sich **2a** chemisch wie eine „normale“ Diorganomagnesium-Verbindung, jedoch mit einer stark erhöhten Reaktivität der langen Mg—C9- gegenüber der kurzen Mg—C12-Bindung. So kann **2a** chemoselektiv nacheinander mit zwei verschiedenen Elektrophilen E^1X^1 und E^2X^2 zu 9,10-disubstituierten 9,10-Dihydroanthracenen **7** reagieren (Schema 1). Mit Elektrophilen EX im Überschuß entstehen 9,10-disubstituierte 9,10-Dihydroanthracene des Typs **6** (Schema 1). Daß die Verbindungen **6** und **7** Z-konfiguriert sind^[9] (Ausnahme: Reaktion mit CO_2 zur E-Dicarbonsäure), läßt auf eine Beteiligung der Mg—C9-Bindung an der S_{E} -Reaktion unter Retention der Konfiguration an C9 schließen. Bis auf eine Ausnahme^[12] sind dies die ersten Beispiele für die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs von S_{E} -Reaktionen unter C-C-Verknüpfung^[13].



Schema 1. Reaktanten und Reaktionstemperaturen: EX = MeI (70°C) [14], EtI (20°C), Me_2SiCl (50°C), CO_2 (20°C); E^1X^1 = MeI, EtI, $i\text{PrBr}$, Oxacyclobutan; E^2X^2 = H_2O , CO_2 . Alle Verbindungen **7** wurden bei 20°C hergestellt.

Experimentelles

2a: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 32.5 g (77.6 mmol) **1a** [1] in 300 mL THF in einem 500 mL Autoklaven 3 d bei 60 bar Ethen-Druck und 80°C gerührt. Man filtriert die Lösung von unlöslichen Bestandteilen ab, entfernt das Lösungsmittel und röhrt anschließend den Rückstand 3 h in 250 mL Toluol. Das so erhaltene blaßgelbe Mono-THF-Addukt **2a** – THF wird abfiltriert, mit Toluol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 16.0 g (72%). Korrekte Elementaranalyse. Zur Kristallgewinnung werden 40 mL des THF-Filtrats auf -78°C abgekühlt, das ausgefallene Rohprodukt wird abgetrennt und in einem THF/Pentan-Gemisch (1/1) gelöst. Nach 48 h bei -30°C erhält man **2a** als blaßgelbe, plattenförmige Kristalle.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $\delta \pm 1$ rel. TMS, $^1\text{J}(\text{CH}) \pm 1$ in Hz): $\delta = 129.0$ (C1); $^1\text{J}(\text{CH}) = 151.0$, 117.9 (C2; 158.0), 125.5 (C3; 155.0), 119.5 (C4; 153.0), 51.7 (C9; 141.0), 51.0 (C10; 124.0), 133.3 (C11), 149.2 (C12), 44.3 (THF-C-Atome).

2b wird analog aus 15.79 g (36.5 mmol) **1b** [4] in 250 mL THF bei 54 bar Ethen-Druck (60°C , 6 d) erhalten. Ausbeute: 4.0 g (45%). Korrekte Elementaranalyse; blaßgelbe, plattenförmige Kristalle.

Eingegangen am 14. Mai 1987 [Z 2241]

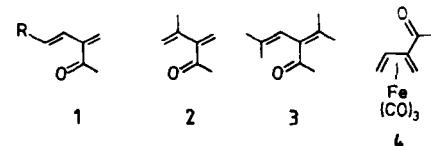
- [1] B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378.
- [2] B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* 97 (1985) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 960.
- [3] Übersicht: H. Lehmkuhl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II 1981, 87.
- [4] N. Janke, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [5] A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, J. B. Stothers, A. L. Ternay, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5912.
- [6] **2a**: $a = 18.336(1)$, $b = 10.791(1)$, $c = 22.776(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105.99(1)^{\circ}$, $V = 4332.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 7.89 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe $P2_1/a$, 8370 unabhängige Reflexe, davon 5034 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 727 verfeinerte Parameter, $R = 0.071$, $R_w = 0.090$. Fehlordnung der THF-Ringe. **2b**: $a = 8.165(1)$, $b = 13.757(3)$, $c = 19.608(3) \text{ \AA}$, $V = 2202.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.92 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 2832 unabhängige Reflexe, davon 1325 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 253 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$, $R_w = 0.036$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52216, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] J. Treber, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [8] Übersicht: B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [9] Die Identifizierung als Z-Isomere ($\text{E}^1 = \text{Me}$, $\text{E}^2 = \text{H}$) erfolgte anhand bekannter Daten [10] und von Kristallstrukturanalysen [11].
- [10] a) R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant, K. Urberg, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4535; b) N. Ahmad, C. Cloke, I. K. Hatton, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 1849.
- [11] a) N. Ahmad, R. J. Goddard, I. K. Hatton, J. A. K. Howard, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 1859; b) J. Bordner, R. H. Stanford, Jr., H. E. Zieger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 313.
- [12] H. M. Walborsky, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2595.
- [13] a) M. H. Abraham in M. Gielen (Hrsg.): *Topics in Physical Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Freund Publishing House, London 1985, S. 143; b) M. H. Abraham, P. L. Grellier in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, S. 25.
- [14] Längere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur mit MeI im Überschuß führen auf radikalischerem Weg zu 1,4-Bis(10-methyl-9,10-dihydro-9-anthryl)butan, Methan und Ethan. Für eine gewisse Analogie zu dieser Reaktion siehe H. D. Becker, K. Andersson, *Tetrahedron* 42 (1986) 1555.

Stereoselektive Synthese von (E)-3-Methylen-4-alken-2-onen aus Aldehyden und Methylvinylketon und deren spontane Dimerisierung**

Von H. M. R. Hoffmann*, Ulrike Eggert und Wolfgang Poly

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Methylen-4-alken-2-one vom Typ **1** waren bisher unbekannt, obgleich **2^[1]** und das Trimethyllderivat **3^[2]** beschrieben wurden^[3]. Die Stammverbindung **1a** ($\text{R} = \text{H}$)^[5]



[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, U. Eggert, Dipl.-Chem. W. Poly Institut für Organische Chemie der Universität Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover 1

[**] DABCO-katalysierte Kopplung von Aldehyden mit aktivierten Doppelbindungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken N. Daude für experimentelle Beiträge. – 6. Mitteilung: [7].