

Darstellung und Charakterisierung von Anthrylenmagnesium-Innerkomplexen^[1]

Reinhard Benn, Borislav Bogdanović*, Martin Brüning, Hiltrud Grondey, Wolfram Herrmann, Hans-Georg Kinzelmann^[+] und Klaus Seevogel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr 1

Eingegangen am 12. Juni 1992

Key Words: Anthracene derivatives / Magnesium anthracene inner complexes / ¹³C CP/MAS NMR spectra

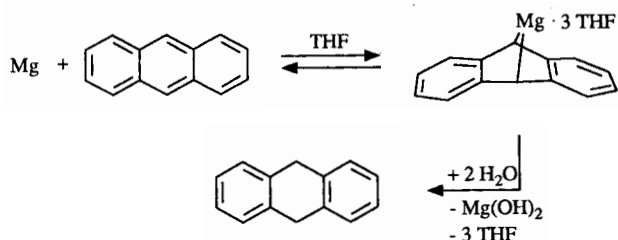
Preparation and Characterization of Inner Complexes of Anthrylenemagnesium

Anthracene derivatives containing ether or amino groups in 9- or 9,10-position (**1–10**) react with magnesium to form new magnesium anthracene inner complexes (**11–20**). These complexes as well as their organic starting materials have been extensively characterized by spectroscopy and chemical

means. It was found that solvent ligands which are present in all magnesium anthracene complexes known to date can be partially or totally replaced by inner complexation. For some of the new magnesium anthracene inner complexes the complex formation rates have been determined.

Anthrylenmagnesium [Tris(tetrahydrofuran)anthrylenmagnesium] ist von Bedeutung, z. B. bei der Herstellung von Magnesiumhydrid, da es sich als Phasentransfer-Katalysator für metallisches Magnesium einsetzen läßt^[2]. Die Synthese aus Magnesium und Anthracen erfolgt in sauerstoff- und wasserfreiem THF^[3], in anderen Lösungsmitteln (z. B. Ether, Toluol) findet eine starke Gleichgewichtsverschiebung der Bildungsreaktion statt und damit ein Zerfall in die Edukte. Bei der Hydrolyse entsteht neben Magnesiumhydroxid und THF 9,10-Dihydroanthracen (Schema 1)^[4].

Schema 1



Bisher war bereits eine Vielzahl von Alkyl-, Aryl- und Trimethylsilylsubstitutionen an Anthrylenmagnesium vorgenommen worden^[1,5]. Dabei zeigte sich, daß sich auch derart substituierte Anthrylenmagnesium-Komplexe nur in Gegenwart von THF oder eines anderen koordinierenden Lösungsmittels bilden können. Frühere Arbeiten zeigten für eine Reihe von Beispielen, daß es prinzipiell möglich ist, das in Anthrylenmagnesium am Magnesium komplexierte THF durch andere Liganden, die über Ether- und/oder Aminogruppen verfügen, zu ersetzen^[6]. Kürzlich sind Anthracenderivate dargestellt worden, deren Substituenten selbst Gruppen mit Donorfunktionen enthalten^[7]. Hier wird über die Reaktion derart substituierten Anthracene mit Magnesium

berichtet. Dabei sollen die Donorsubstituenten am Anthracengerüst anstelle der THF-Liganden zur intramolekularen Komplexierung dienen. Damit eröffnet sich ein möglicher Zugang zu THF-freien Magnesium-Anthracen-Innerkomplexen, vergleichbar den entsprechenden Dialkylmagnesium- und Grignardverbindungen^[8].

Die Synthese geeigneter substituierten Anthracene wird im 1. Teil dieser Arbeit beschrieben, während es im 2. Teil um die Reaktionsprodukte der Anthracenderivate mit Magnesium geht. Da eine Strukturbestimmung dieser magnesiumorganischen Komplexe mit den üblichen Methoden, wie Röntgenstrukturanalyse oder Lösungs-NMR-Spektroskopie, nicht bzw. nicht immer möglich war, wird auf die analytische Charakterisierung der Magnesiumkomplexe etwas ausführlicher eingegangen.

Es ist zu erwarten, daß solche Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe auch in Toluol oder anderen Kohlenwasserstoffen stabil gegenüber einem Zerfall in die Edukte sind. Somit sollte es möglich sein, auch in donorfreen Medien, z. B. in Toluol, stöchiometrische und katalytische Reaktionen mit Anthrylenmagnesium-Komplexen durchzuführen. In diesem Zusammenhang sind Bildungsgeschwindigkeit, Löslichkeit und Stabilität der Komplexe von besonderem Interesse; eine erste Untersuchung dieser Größen wird im 3. Abschnitt dieser Arbeit beschrieben.

1. Synthesen der Edukte

In dem Versuch, Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe zu erhalten, sollten substituierte Anthracene eingesetzt werden, deren Seitenketten sich in Länge und Verzweigung sowie in Art, Abstand und Zahl der Donorgruppen unterscheiden. Wenn das Magnesium, wie in anderen bereits bekannten Magnesium-Anthracen-Verbindungen, in 9,10-Stellung an das Anthracengerüst gebunden wird, sind bestimmte sterische Voraussetzungen zu erfüllen, damit die Donorgruppe

^[+] Neue Adresse: Henkel KGaA, Düsseldorf.

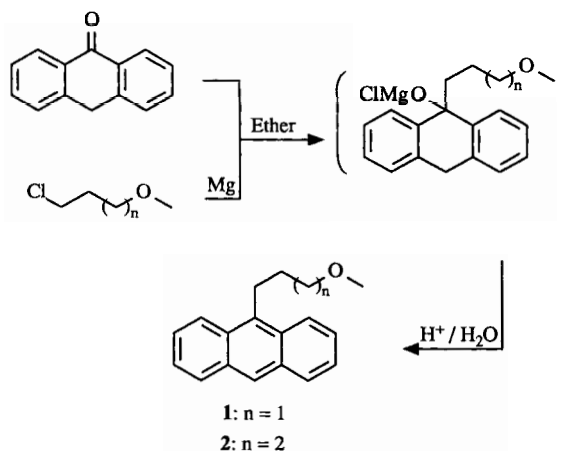
eines Substituenten an das Metall komplexiert werden kann. Eine verfeinerte Modellbetrachtung mit Molecular-Modeling-Methoden, die auf der Röntgenstrukturanalyse von Tris(tetrahydrofuran)(1,4-dimethylanthyryl)magnesium^[5a] basiert, zeigt, daß zwischen dem Donoratom in der Alkylseitenkette und C-9 des Anthracenkörpers mindestens drei Methylengruppen vorhanden sein müssen, damit aus sterischen Gründen eine Innerkomplexierung überhaupt möglich ist^[9]. Bei der Auswahl der Substituenten wurde das berücksichtigt, ebenso wie notwendige Mindestabstände zwischen den Donorgruppen.

Wenngleich zum vollständigen Ersatz der drei komplexierten THF-Moleküle des Anthrylenmagnesiums Substituenten mit drei Donatoren erforderlich zu sein scheinen, wurden Verbindungen mit ein oder zwei Donorgruppen in die Untersuchung mit einbezogen, ebenso wie solche, die mehr als drei enthalten und die möglicherweise interessante Austauscheffekte erwarten lassen.

9-Substituierte Anthracene

Zur Verknüpfung von Seitenketten mit dem Aromatengerüst des Anthracens ist die 9-Position besonders gut geeignet. Ausgehend von Anthron konnten durch die Addition der Grignardverbindung an die Carbonylgruppe und anschließende saure Aufarbeitung direkt die Verbindungen **1** und **2** erhalten werden (Schema 2), die beide später zur Reaktion mit Magnesium eingesetzt wurden. Darüber hinaus diente **2** auch als Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer Anthracenderivate.

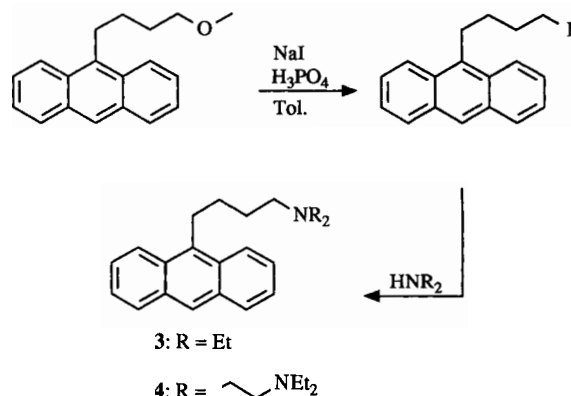
Schema 2



Durch Etherspaltung mit Iodwasserstoff, der in situ dargestellt wurde, entstand aus **2** das Iodbutylderivat^[10]. Daraus wurden durch Aminierung **3** und **4** erhalten (Schema 3), wobei sich aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen durch HI-Eliminierung 9-Homoallylanthracen als Nebenprodukt bildet. Die aminosubstituierten Anthracenderivate **3** und **4** wurden als orangefarbene Öle isoliert.

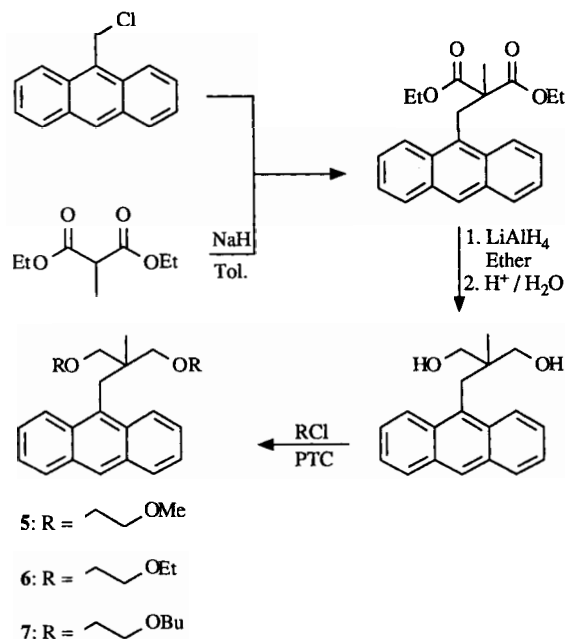
Von 9-(Chlormethyl)anthracen ausgehend wurde durch eine Malonestersynthese und anschließende Reduktion mit LiAlH_4 ein Diol erhalten, aus dem durch Phasentransfer-

Schema 3



katalysierte Williamson-Ethersynthese die Verbindungen **5–7** zugänglich waren (Schema 4)^[12]. Die Veretherung zu **7** erfolgt nur unvollständig. Es entstehen erhebliche Mengen des Monoethers, der jedoch säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte. Alle drei Verbindungen **5–7** weisen jeweils vier Ethergruppen im Substituenten auf.

Schema 4

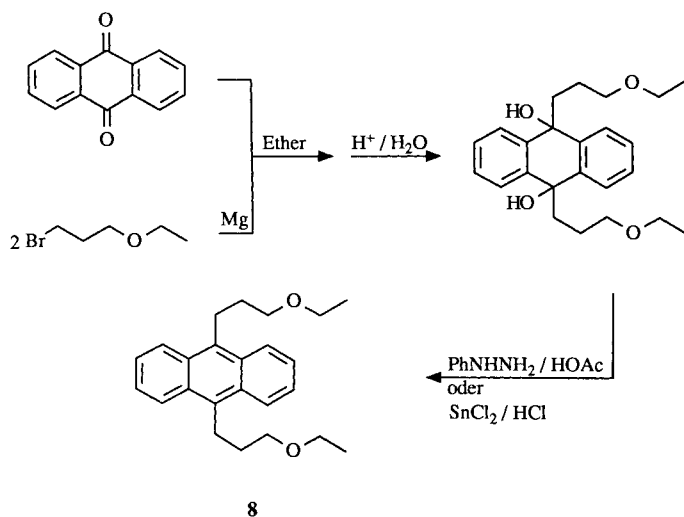


9,10-Disubstituierte Anthracene

Als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von 9,10-disubstituierten Anthracenen erwies sich 9,10-Anthrachinon. Nach hydrolytischer Aufarbeitung lieferte die Reaktion von 9,10-Anthrachinon mit der Grignardverbindung des (3-Brompropyl)ethylethers die Dihydroxyzwischenstufe, die – entweder mit Phenylhydrazin in Eisessig oder mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure – zu **8** aromatisiert werden konnte^[14] (Schema 5).

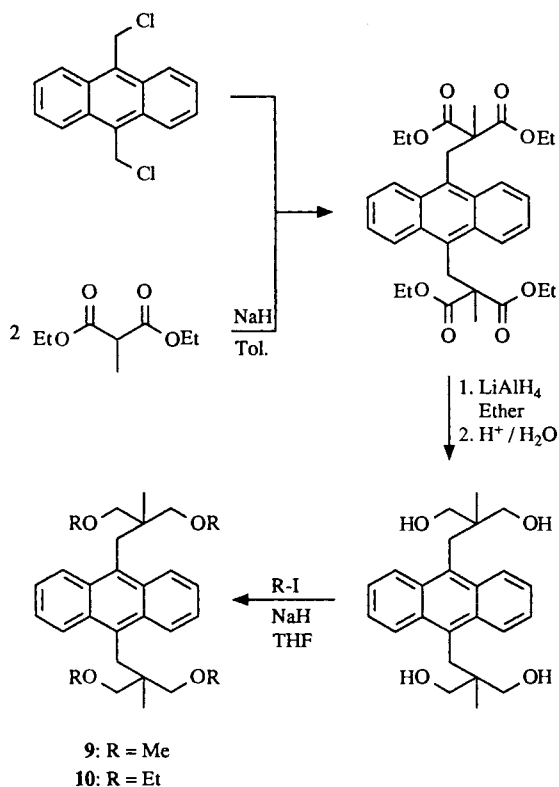
Analog zur Darstellung von **5–7** aus 9-(Chlormethyl)anthracen (Schema 4) konnten aus 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen 9,10-disubstituierte Anthracene erhalten werden

Schema 5



(Schema 6). Nach einer doppelten Malonestersynthese ließ sich das Reaktionsprodukt durch Reduktion mit LiAlH_4 in das Bisdiol überführen, woraus durch Veretherung die Verbindungen **9** und **10** entstanden. Diese besitzen je vier Donorgruppen, die hier allerdings in jeweils zwei Seitenketten verteilt sind.

Schema 6



Alle neuen, mit donorfunktionalisierten Seitenketten substituierten Anthracene sind raumtemperatur- und luftstabil. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, mit Infrarotspektroskopie, Massenspektrometrie und mit ^1H -

und ^{13}C -Lösungs-NMR-Spektroskopie. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von **1**, **5**, **8** und **9** und ihren Magnesiumkomplexen werden unten im Zusammenhang mit denen der Metallkomplexe diskutiert.

2. Intramolekular komplexierte Anthrylenmagnesiumverbindungen

Zur Herstellung der Magnesiumkomplexe wurde metallisches Magnesium verwendet, das in THF durch Zusatz von Ethylhalogeniden aktiviert wurde. Mit Ausnahme von **7** und **8**, deren Magnesiumkomplexe (**17** bzw. **18**) vollständig gelöst blieben und erst mit Pentan gefällt werden konnten, reagierten die dem Magnesium zugegebenen Anthracenderivate bei Raumtemperatur zu schwerlöslichen Niederschlägen, die nach Abfiltrieren und Trocknen analysiert werden. In allen Fällen ergaben Hydrolysen die 9,10-Dihydroanthracenverbindungen und Magnesiumhydroxid. Aus diesen Zersetzungen konnte der Magnesiumgehalt komplexometrisch sowie der Gehalt an komplexiertem THF gaschromatographisch bestimmt werden. Die neuen Anthrylenmagnesiumkomplexe fallen als mikrokristalline Pulver an, wobei es bisher nicht gelungen ist, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Ihre geringen Löslichkeiten verhindern in den meisten Fällen eine Charakterisierung durch ^{13}C -Lösungs-NMR-Spektroskopie, lediglich von **17** war es möglich, ein ^{13}C -NMR-Spektrum in Lösung zu erhalten. Die Bildung von **18** kommt nach einem Umsatz von nur etwa 25% zum Stillstand, auch hier konnte keine für ein ^{13}C -NMR-Spektrum ausreichend konzentrierte Lösung erhalten werden. Die Komplexe **11**, **14**, **15** und **19** sind derart schwer löslich und empfindlich gegen kleinste Spuren von Sauerstoff und Wasser, daß auch bei sorgfältigster Vorbereitung des Lösungsmittels im ^1H -NMR-Spektrum nur die Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden konnten. Man ist deswegen auf spektroskopische Methoden angewiesen, die für pulverförmige Feststoffe geeignet sind: Infrarot- und CP/MAS-NMR-Spektroskopie.

IR-Spektren der Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe

Die beschriebenen freien und magnesiumkomplexierten Anthracenderivate ergeben komplizierte bandenreiche IR-Spektren. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden einzelne, für die Korrelation mit Strukturelementen geeignete Banden ausgewählt (Tab. 1).

Wie die IR-Daten zeigen, wird die höchstfrequente Valenzschwingung des aromatischen Gerüsts, die bei den freien Anthracenderivaten um 1620 cm^{-1} liegt, durch Komplexierung von Magnesium um ca. 50 bis 60 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Signifikant für die Komplexierung ist ferner das Auftreten einer starken Absorption zwischen etwa 1220 und 1260 cm^{-1} , deren Zuordnung jedoch noch nicht gesichert ist. Alle aufgeführten Verbindungen weisen eine starke Bande im Bereich 720 bis 760 cm^{-1} auf, die der CH-out-of-plane-Schwingung von vier benachbarten aromatischen H-Atomen zuzuordnen ist. Der meist nur kleine Lageunterschied dieser Bande zwischen freien und komplexierten Verbindungen ist

Tab. 1. IR-Daten der Anthrylenmagnesium-Komplexe (A' = Anthracenderivat).

Die qualitativen Angaben zur Bandenstärke (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter) beziehen sich auf relative Peakintensitäten innerhalb eines Spektrums. *: Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt

A' MgA' · x THF	$\nu_{C=C}$ Ring	Für MgA' · x THF charakteristische Bande	γ_{CH} äußere Ringe	ν_{COC} (Liganden)		THF komplexiert
				frei	komplexiert	
A	1620 m		726 s			
MgA · 3 THF	1570 m	1250 vs	717 s			1024 s, 875 m
11	1566 m	1240 vs	725 vs	1111 vs	1085 m, 1050 s	1030 vs, 885 s
2	1621 m		730 vs	1117 vs		
12	1566 m	1250/40 vs	725 vs		1080 m	1025 s, 880 s
3	1622 m		732 vs			
13	1560 m	1245 vs	720 s			1030 s, 875 s
4	1620 m		728 vs			
14	1568 w	1233 vs	735 vs			
5	1621 m		736 s	1135 sh, 1110 vs		
15	1562 m	1260/50 vs	730 s	1118 s, 1100 s	1062 vs	
6	1620 m		735 s	1135 sh, 1110 vs		
16	1560 m	1250/42 vs	728 s	1120 m, 1100 sh	1085 s, 1055 vs, 1035 s	
7	1620 m		735 s	1135 sh, 1110 vs		
17	1562 m	1260/50 vs	725 s	1115 m, 1100 w	1090 m, 1065 m, 1035 s	
8	1615 m		755 vs	1122 s, 1100 vs		
18	1562 m	1235 vs	730 vs	1128 w, 1105 m*	1085 w, 1070 w	1025 vs, 875 s
9	1620 m		738 s	1100 vs		
19	1560 s	1250 s, 1222 vs	735 vs	1125 m, 1105 s	1065/52 vs	
10	1622 w		748 s	1130 s, 1112/-		
20	1565 w	1228 m	730 s	1100 vs, 1110 vs	1040 s	

eine Bestätigung dafür, daß die Magnesiumkomplexierung die äußeren Ringe des Anthracengerüsts nur wenig beeinflußt.

Ethergruppen der Liganden werden an ihren intensiven COC-Valenzschwingungen zwischen 1000 und 1150 cm^{-1} erkannt. Einige Verbindungen zeigen in diesem Bereich komplizierte Absorptionsmuster, die durch die in Tab. 1 aufgeführten Einzelpicks naturgemäß nur unvollkommen wiedergegeben sind. Die Komplexierung der kettenförmigen Ethergruppen ist jedoch generell mit einer langwelligen Verschiebung der Absorptionsschwerpunkte von knapp oberhalb nach unterhalb 1100 cm^{-1} verbunden. Komplextiertes THF zeigt sich an Banden bei ca. 1025 und 875 cm^{-1} . Bei den Verbindungen 15, 16, 17, 19 und 20 sind freie und komplexierte Ethergruppen nebeneinander nachweisbar. Die Spektren von 11, 12 und 18 zeigen komplexiertes THF neben komplexierten Ethergruppen.

^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die Magnesiumkomplexe 11, 14, 15, 17, 18 und 19 sind mit ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht worden. Das Abfüllen der Proben erfolgte in einer Schutzgasapparatur^[15]. Dabei erwies es sich als notwendig, das Schutzgas-Argon mit Hilfe einer mit Anthrylenmagnesium gefüllten Säule zu trocknen. Zusätzlich wurde die Apparatur während des Abfüllvorganges mit Trockeneis gekühlt, obgleich die Messung selbst bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnte.

Von den Verbindungen 1, 5, 8 und 9 wurden ebenfalls CP/MAS-Spektren gemessen. Diese Verbindungen sind luftstabil und konnten ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen untersucht werden. Die Verbindungen 4 und 7, die Edukte von 14 bzw. 17, sind bei Raumtemperatur flüssig. Hier wurde

auf die ^{13}C -Lösungs-NMR-Spektren zum Vergleich zurückgegriffen.

Eine Übersicht über die gefundenen chemischen Verschiebungen gibt Tab. 2. Als Hilfe bei der Signalzuordnung dienten NQS-Experimente^[16], die es erlauben, quartäre Kohlenstoffe und Methylgruppen von Methin- und Methylenkohlenstoffen zu unterscheiden. Weitere Zuordnungshilfen gaben Vergleiche mit den ^{13}C -Lösungs-NMR-Spektren der Eduktverbindungen sowie mit den ^{13}C -CP/MAS-Spektren von unsubstituiertem Anthracen und Anthrylenmagnesium^[17].

Charakteristisch ist die in den CP/MAS-Spektren der Magnesiumkomplexe beobachtete starke Hochfeldverschiebung der Signale von C-9 und C-10, wie sie auch beim Übergang von Anthracen zu Anthrylenmagnesium auftritt. Diese Verschiebung zeigt an, daß C-9 und C-10 durch die Komplexierung ihren sp^2 -Charakter weitgehend verlieren, daß also das Magnesium eher über s-Bindungen in 9,10-Position an das Anthracengerüst gebunden ist^[18].

Da bei Spinkontaktzeiten zwischen 2 und 6 ms praktisch keine Änderung der Signalintensitäten zu beobachten war, kann angenommen werden, daß die relativen Intensitäten die Verteilung im Molekül richtig wiedergeben. So deuten die Integrale in den CP/MAS-Spektren von 11 und 18 darauf hin, daß zwei bzw. ein Molekül THF pro Anthryleneinheit koordiniert sind, was mit den Ergebnissen der gaschromatographischen Bestimmung von THF (nach Hydrolyse) übereinstimmt. Die Magnesiumkomplexe 14, 15, 17 und 19 erwiesen sich als THF-frei.

Anthrylenmagnesium-Komplexe mit fünffach koordiniertem Magnesium

Im Spektrum von Komplex 11 findet man Verschiebungsänderungen der Signale der Ether-Kohlenstoffe, die auf die

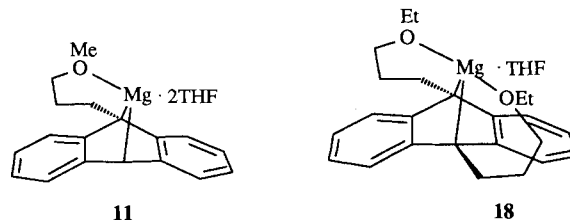
Komplexierung des Ether-Sauerstoffs an das Magnesium hinweisen. So ist verglichen mit der jeweiligen Linie des Eduktes die Resonanz der Methylgruppe um etwa 4 ppm tieffeldverschoben und die der zum Sauerstoff β -ständigen Methylengruppe um 3.5 ppm hochfeldverschoben. Die Verschiebungsänderung des Methylenoxy-Kohlenstoffs um fast 8 ppm zu tiefem Feld kann jedoch nicht allein durch eine Komplexierung erklärt werden. Eine ähnliche Differenz wird beispielsweise auch gefunden, wenn man die ^{13}C -Verschiebungen von *n*-Butylmethylether mit Bis(4-methoxybutyl)-magnesium vergleicht. Bei dieser magnesiumorganischen Verbindung ist die Innenkomplexierung durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen, und die große Änderung in der chemischen Verschiebung wurde durch die daraus resultierende Ringspannung erklärt^[8c]. Eine innermolekulare Komplexierung des Ethersubstituenten von **11** (Schema 7) sollte eine ähnliche Ringspannung zur Folge haben, so daß die starke Entschirmung des α -ständigen Methylenkohlenstoffs als Indiz für eine Innerkomplexierung gewertet werden kann.

Von Anthrylenmagnesium ist bekannt, daß zwei Isomere auftreten, die sich bezüglich der Anordnung der THF-Liganden unterscheiden^[19]. Im CP/MAS-Spektrum dieser Verbindung macht sich das als Aufspaltung der Linien bemerkbar, die besonders für die THF-Signale und im Bereich der quartären Kohlenstoffe zu beobachten ist^[17]. Da in Verbindung **11** die Positionen C-9 und C-10 nicht äquivalent sind und außerdem zwei Sorten von Liganden vorliegen, sind Diastereomere denkbar. Das CP/MAS-Spektrum von **11** gibt dagegen keinen Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Koordinationskonformerer. Vermutlich schränkt die Innerkomplexierung die Anordnungsmöglichkeiten so ein, daß nur eine einzige unsymmetrische Form angenommen werden kann.

Im CP/MAS-Spektrum der 9,10-disubstituierten Verbindung **8** weist die Zahl der Linien entweder auf eine vollständig unsymmetrische Anordnung der Substituenten hin oder auf das Vorliegen von zwei symmetrischen Molekülen auf chemisch nicht äquivalenten Plätzen in der Elementarzelle, wobei jeweils nur die Existenz von einem Symmetrieelement mit der Anzahl der Signale quartärer C-Atome vereinbar ist. Von den vier Linien, die den Methylen-Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind, die α -ständig zu Sauerstoff sind, kann aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung nicht entschieden werden, welche von den inneren und welche von den äußeren CH_2 -Gruppen in den Etherketten stammen. Wenn jedoch nach der Reaktion mit Magnesium zu **18** eine intramolekulare Donorbindung vorliegt, sollten zwei dieser Methylenoxy-Kohlenstoffsignale eine wesentlich stärkere Verschiebungsänderung aufweisen als die beiden anderen, da die außen in der Kette liegenden nicht von der Ringspannung beeinflusst werden. Man findet auch ein annähernd paarweises Verhalten, wobei zwei der Linien eine Verschiebungsänderung von etwa 1 ppm und die anderen beiden um ungefähr 3 ppm zeigen. Diese Unterschiede, die man auch im Vergleich von freiem und komplexiertem THF findet, lassen zwar auf eine Donorbindung des Ether-Sauerstoffes schließen, das offensichtliche Fehlen der Ringspan-

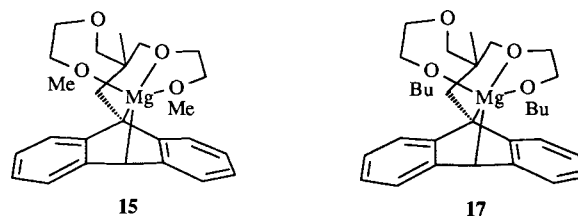
nung deutet allerdings darauf hin, daß hier eine Komplexierung vorliegt, die eine spannungsfreie Anordnung der Liganden erlaubt. Das CP/MAS-Spektrum weist noch eine Nebenkomponte von etwa 20% auf. Diese kann als Koordinationsisomer interpretiert werden, möglicherweise als eine Komponente, in der eine Innerkomplexierung mit Ringspannung vorliegt (Schema 7), da hierfür Methylenoxy-Kohlenstoffsignale bei $\delta = 74.8$ und 73.4 beobachtet werden, die also eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem Edukt um 6 bzw. 4 ppm aufweisen.

Schema 7



Modellbetrachtungen von **15** zeigen, daß eine Innerkomplexierung von drei der vier Ether-Sauerstoffe an das Metall nur sterisch möglich ist, wenn die beiden äußeren und eines der beiden inneren Sauerstoffatome als Donor fungieren. Die Vorstellung einer solchen asymmetrischen Anordnung wird durch das CP/MAS-Spektrum von **15** gestützt. Beispielsweise unterscheiden sich die Signale der beiden quartären Kohlenstoffe auf der substituierten Seite des Aromatengerüsts um fast 4 ppm, während die entsprechenden Resonanzlinien in **11** fast entartet sind. Für die beiden dem quartären Kohlenstoff benachbarten Methylenoxy-Kohlenstoffe findet man nur ein Signal, dessen Verschiebungsänderung um etwa 6 ppm zu tiefem Feld auf einen gespannten Sechsring hinweist, wie er durch die Innerkomplexierung eines der inneren Ether-Sauerstoffatome entstehen sollte. Die Unterscheidung der anderen Methylenoxy-Kohlenstoffsignale ist aufgrund ihrer chemischen Verschiebung nicht möglich, Berechnungen der Verschiebungsänderungen sind daher schwierig. Eine Komplexierung der äußeren Ether-Sauerstoffe muß jedoch nicht zu gespannten Ringen führen, so daß die beobachteten Verschiebungen insgesamt mit dieser Strukturvorstellung (Schema 8) vereinbar sind. Wie für **11** gibt es auch für **15** keinen Hinweis auf weitere Isomere.

Schema 8



Ähnliche Verhältnisse sind für den Magnesiumkomplex **17** (Schema 8) zu erwarten, da sein Edukt **7** sehr ähnlich zu **5**, dem Liganden von **15**, aufgebaut ist. Anders als für **15**

deuten hier jedoch Anzahl und Intensität der Signale im CP/MAS-Spektrum auf zwei inäquivalente asymmetrische Moleküle pro Elementarzelle hin, die im Verhältnis 1:1 auftreten. Ob es sich dabei um einen Packungseffekt oder, wie im Fall des Tris(tetrahydrofuran)anthrylenmagnesiums, um zwei Koordinationsisomere handelt, kann durch NMR-spektroskopische Methoden nicht entschieden werden. Darüber hinaus wird ein weiteres Isomer (etwa 25%) beobachtet. Für die Hauptkomponenten zeigen die Signale der innersten Methylenoxy-Kohlenstoffatome Tieffeldverschiebungen zwischen 5 und 9 ppm bezüglich des entsprechenden ^{13}C -NMR-Signals des freien Liganden in Lösung, während für die Nebenkompente diese Verschiebungsänderung zwischen 4 und 11 ppm beträgt, so daß für alle Komponenten auf eine erhebliche Ringspannung in beiden Etherketten geschlossen werden kann. Als einzige der hier beschriebenen Anthrylenmagnesiumverbindungen ist **17** in THF hinreichend gut löslich, um hochaufgelöste ^{13}C -NMR-Spektren zu erhalten. Diese Spektren weisen Entartungen auf, die auf einen hochbeweglichen Substituenten schließen lassen und die im Widerspruch zu einer starren asymmetrischen Innerkomplexierung von drei der vier Ethergruppen stehen. Die hier ebenfalls zu beobachtende Entschirmung eines der Methylenoxy-Signale um mehr als 6 ppm zeigt jedoch, daß die inneren Sauerstoffe mit Magnesium, C-9 und drei Substituenten-Kohlenstoffen gespannte Sechsringe bilden sollten, wobei es aus sterischen Gründen kaum wahrscheinlich ist, daß beide inneren Ether-Sauerstoffe an das Magnesium gebunden sind. Dieses stark tieffeldverschobene Methylenoxy-Signal ist bei Raumtemperatur bereits verbreitert, und die Linienbreite wächst mit abnehmender Temperatur. Eine ähnliche temperaturabhängige Verbreiterung wird andeutungsweise auch für andere Linien beobachtet, so daß ein chemischer Austauschprozeß möglich erscheint. Mit dem Spektrum vereinbar wäre ein Prozeß, der eine abwechselnde Komplexierung der inneren Ether-Sauerstoffe gestattet und der bei Raumtemperatur bereits schnell genug verläuft, um für die chemischen Verschiebungen Mittelwerte zu ergeben. Ob die äußeren Ether-Sauerstoffe ebenfalls an das Magnesium komplexiert sind, oder ob diese Koordinationsplätze von THF-Molekülen des Lösungsmittels besetzt werden, kann anhand des NMR-Spektrums nicht entschieden werden.

Anthrylenmagnesiumkomplexe mit vierfach koordiniertem Magnesium

Um im THF-freien Magnesium-Komplex **19** ähnliche Koordinationsbedingungen wie in Tris(tetrahydrofuran)anthrylenmagnesium zu erhalten, müssen drei der vier Ethergruppen an das Metall komplexiert sein. Damit sollte sich eine asymmetrische Verbindung ergeben. Von Kohlenstoffen, die annähernd äquivalente Positionen besitzen, werden jeweils drei NMR-Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen erwartet, während ein Signal stärker abweicht. Im CP/MAS-Spektrum von **19** (Abb. 1) findet man jedoch eher ein Verschiebungsmuster von zwei zu zwei, das besonders deutlich für die Methylenoxy-Kohlenstoffe ist: von den vier Signalen zeigen nur zwei die durch Komple-

xierung und Ringspannung bedingte Entschirmung. Da Modellüberlegungen zeigen, daß eine Komplexierung beider Ether-Sauerstoffatome in einem Substituenten nur unter starker Spannung möglich ist, kann aus dem Auftreten von nur zwei tieffeldverschobenen Methylenoxy-Kohlenstoffsignalen geschlossen werden, daß das Magnesium in Verbindung **19** vierfach koordiniert vorliegt (Schema 9). Diese Interpretation wird durch die gelbe Farbe der Verbindung unterstützt, denn Bis(tetrahydrofuran)anthrylenmagnesium ist ebenfalls gelb^[6], während die substituierten Anthracen-Komplexe mit fünffach koordiniertem Magnesium orangebraun sind, ähnlich wie Tris(tetrahydrofuran)anthrylenmagnesium. Wenn nur eine Etherseitenkette eines Substituenten komplexiert wird, während die andere frei bleibt, bilden

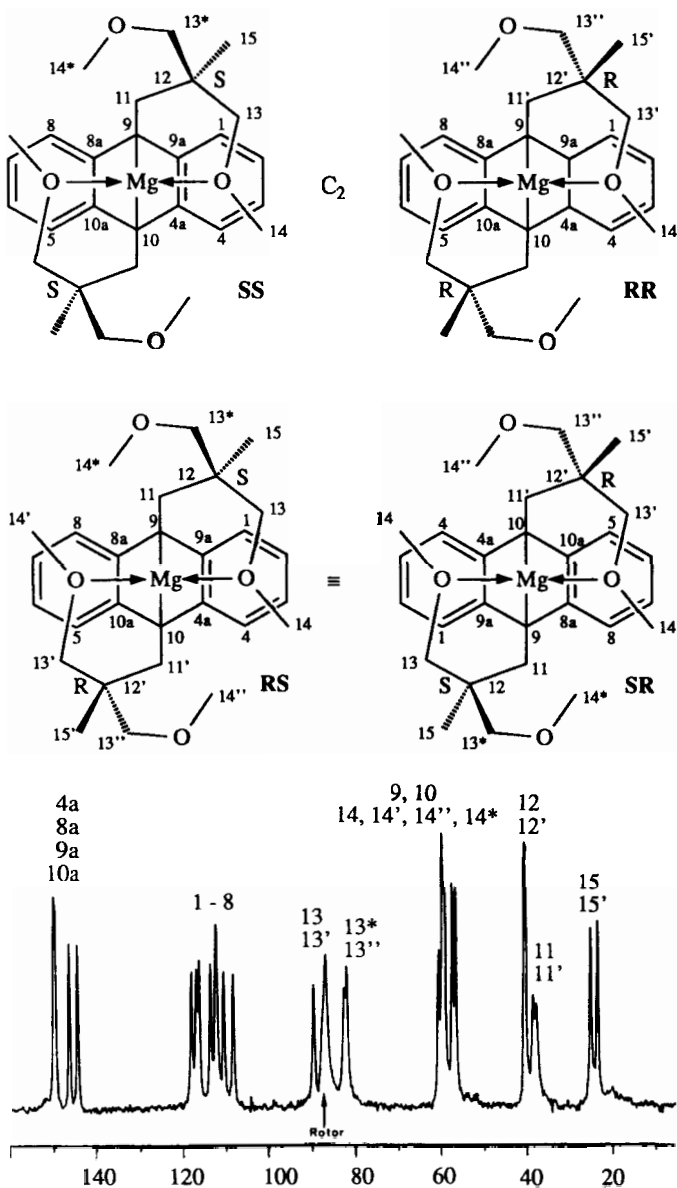


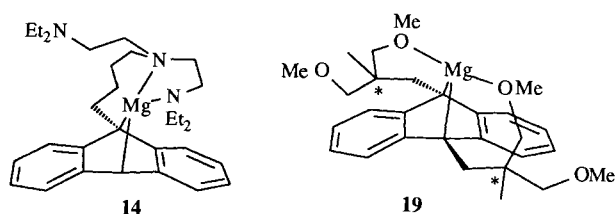
Abb. 1. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von **19** (δ -Skala). Die Linienzahl im Spektrum kann z. B. mit dem Auftreten der beiden C_2 -symmetrischen diastereomeren Formen mit den Zentren SS und RR (oben) oder mit der unsymmetrischen Form mit den Zentren RS bzw. SR vereinbart werden (Blick von oben auf das Anthracengerüst)

die beiden quartären Kohlenstoffatome der Substituenten chirale Zentren, die jeweils *R*- oder *S*-Konfiguration annehmen können. Setzt man eine quasi-tetraedrische Koordination des Magnesiums voraus, sind vier diastereomere Strukturen denkbar. Das *RR*- und *SS*-Isomere besitzt jeweils C_2 -Symmetrie, die beiden anderen Diastereomere (*RS* oder *SR*) sind identisch und weisen kein Symmetrieelement auf (s. Abb. 1). Das CP/MAS-Spektrum von **19** ist jedoch nicht mit dem Auftreten aller Diastereomeren vereinbar. Eine Interpretationsmöglichkeit bietet die Annahme, daß die beiden diastereomeren Formen mit C_2 -Symmetrie (*RR* und *SS*) im Verhältnis 1:1 vorliegen, eine andere, daß nur das unsymmetrische Isomer gebildet wird.

Der Komplex **14**, dessen Ligand **4** drei Aminogruppen enthält, zeigt ebenfalls eine gelbe Farbe, die auf Vierfachkoordination des Magnesiums hinweist. Für andere Anthracenderivate mit Diethylaminogruppen in einer Seitenkette ist an deren Magnesiumkomplexen beobachtet worden, daß die Diethylaminogruppe im Vergleich zur Dimethylaminogruppe einen höheren sterischen Anspruch aufweist^[11]. Dieser erhöhte sterische Anspruch kann zur Komplexierung von THF aus dem Reaktionsmedium führen, wobei die Diethylaminogruppe dann frei bleibt (z. B. bei **13**), oder aber bewirken, daß eine Tetrakoordination des Magnesiums ausgebildet wird. Im CP/MAS-Spektrum von **14** findet man Hinweise darauf, daß sich die beiden äußeren Stickstoffatome in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen befinden (Schema 9). Für die quartären Aromatenkohlenstoffe beobachtet man drei Linien im Verhältnis 1:2:1, deren Verschiebungen sich um mehr als 5 ppm unterscheiden. Bei einer annähernd symmetrischen Anordnung, vergleichbar

etwa der in Verbindung **11**, erwartet man keine so große Aufspaltung. Für die Methylgruppen findet man vier Signale, von denen sich zwei in ihrer Verschiebung nur wenig von der des Methylsignals im Liganden unterscheiden, während die anderen beiden Methylsignale erheblich hochfeldverschoben auftreten. Eine derartige Hochfeldverschiebung wird allgemein für Kohlenstoffe in β -Position gefunden, wenn man lineare Alkylamine protoniert^[20]. Hier wird sie als weiterer Hinweis interpretiert, daß nur eines der beiden Diethylamino-Fragmente am Magnesium komplexiert ist. Die zum Stickstoff α -ständigen Methylensignale sind durch die Wechselwirkung mit ^{14}N verbreitert und daher nicht aufgelöst. Da der Komplex THF-frei ist, muß man jedoch annehmen, daß die mittlere Aminogruppe ebenfalls am Magnesium komplexiert ist, so daß sich auch für **14** eine vierfache Koordination des Magnesiums ergibt.

Schema 9



3. Bildungsgeschwindigkeiten, Löslichkeit und Stabilität der Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe

Frühere Untersuchungen^[4a] haben gezeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Anthrylenmagnesium sowohl

Tab. 2. ^{13}C -Festkörper-NMR-Daten verschiedener substituierter Anthracene und ihrer Anthrylenmagnesium-Komplexe

Verbindung	Anthracengerüst					Seitenkette							
	C-1 C-4 C-5 C-8	C-2 C-3 C-6 C-7	C-4a C-8a C-9a C-10a	C-9 C-10	C _q	-CH ₂ -	-CH ₃	-OCH ₂ -	-OCH ₃	NCH ₂ CH ₃	-NCH ₂ -		
1	124.0 129.8	125.8	129.8 131.8	128.4 134.8		26.0 31.3		72.2	60.2				
11	109.4 111.3 112.4	117.5 118.6	141.6 144.0 148.2 148.7	58.2 61.5		25.6 27.8		80.1	64.5				
4 ^[a]	124.6 129.3	124.8 125.5	129.7 131.8	125.7 135.2		28.0 29.3				12.0		47.7 51.4 53.1 55.3	
14	109.0 111.9 114.8 116.0	117.5 118.9 119.5	142.1 144.1 148.5	60.9 65.0		25.2 28.4				2.9 7.5 11.6 13.3		verbreitert	
5	124.1 126.1 128.6	126.1	131.3	131.3 132.5	41.4	29.5	20.1 20.7	68.6 71.5 73.8 75.3	59.9 61.4 62.2				
15	106.9 109.7 110.8 111.8	118.0 118.7	144.9 147.9 151.5	61.1 64.9	40.2	36.7	22.4	68.9 69.2 71.2 81.6 83.6	59.8 61.1				
7 ^[a]	124.5 128.7	124.7 126.0	131.4 131.7	126.1 132.5	42.2	19.2 28.8 31.8	13.8 19.7	70.0 70.7 71.0 76.0					
17	108.1 108.8 110.4 112.5 113.3 114.6	115.9 116.8 117.2 117.7 118.8 119.5	143.8 144.5 145.3 146.1 146.4 148.0 149.2	60.4 61.9 64.2 66.5	41.0	19.7 29.7 29.9 30.8 37.6	14.1 14.7 15.2 24.4	62.1 68.2 69.3 71.9 72.2 81.7 82.4 84.2					
8	124.8 125.6	125.6 126.9	129.7 131.7	133.5 134.4		23.3 26.6 31.5 33.6	16.1 18.0	64.2 66.3 67.5 71.1					
18 ^[b]	110.1 111.6	117.7 118.7	142.0 144.0 145.3 146.3	61.1 63.7		24.4 26.8 28.2	14.4 16.9	65.8 67.5 71.7					
9	124.1 126.4	127.0	131.7 132.0 132.3	132.3 133.5	41.3	25.5	20.1 21.1	76.4 80.7	56.4 59.3				
19	108.6 110.4 112.3 112.7	113.9 116.5 117.2 118.3	144.6 146.6 149.7 150.8	59.9 60.8	40.5 40.8	37.9 38.7	23.6 25.4	82.2 82.8 87.2 89.9	56.8 57.6 59.4 59.9				

^[a] Als CDCl_3 -Lösung. — ^[b] Nur Hauptkomponente.

von der Magnesiumoberfläche als auch von der Anthracen-konzentration abhängt.

Die Bildungsgeschwindigkeit der schwerlöslichen Anthrylenmagnesium-Innerekomplexe **11** und **15** in THF bei Raumtemperatur ist mit der von Anthrylenmagnesium vergleichbar, bei einer Konzentration der Edukte **1** und **5** von 0.1 mol/l und einem zehnfachen Überschuß an Magnesiumpulver werden innerhalb von 2 h nahezu quantitative Umsätze erreicht. Im Falle des in THF gut löslichen Komplexes **18** wird dagegen unter den gleichen Bedingungen nach 2 h ein Umsatz von nur 18% erreicht^[13].

Von besonderem Interesse ist der Befund, daß sich der schwerlösliche THF-freie Innerkomplex **15** auch in reinem Toluol bilden kann (Abb. 2) – das erste Beispiel für die Bildung eines Anthrylenmagnesiums in einem Kohlenwasserstoff bei Abwesenheit von externen Elektronendonatoren. Die Bildungsgeschwindigkeit von **15** läßt sich durch Zusatz geringer Mengen THF zum Lösungsmittel Toluol (0.5–4 Vol.-%, Abb. 2) erhöhen. In diesem Zusammenhang wurde der Effekt geringer Mengen Ether und Amine auf die Geschwindigkeit der Bildung von **15** in Toluol (Abb. 3) untersucht und dabei festgestellt, daß 1,2-Dimethoxyethan (DME) in besonders starkem Maße die Bildung von **15** beschleunigt^[11].

Das substituierte Anthracen **5** erwies sich jedoch als wenig effizienter Phasentransfer-Katalysator für Magnesium (vgl. Einleitung), was wahrscheinlich mit der äußerst geringen

Löslichkeit von **15** in Toluol zusammenhängt (Tab. 3). Mit dem Anstieg der Kettenlänge der Alkoxygruppen in den Anthracenderivaten **5**, **6** und **7** ($\text{MeO} < \text{EtO} < n\text{BuO}$) nimmt die Löslichkeit ihrer Magnesium-Innerekomplexe **15**, **16** und **17** in THF und Toluol stark zu (Tab. 3), und gleichzeitig steigt ihre Aktivität als Phasentransfer-Katalysator für die Hydrierung von Magnesium in Toluol^[11]. Der Innerkomplex **17** ist in THF so gut löslich, daß er bei der Darstellung aus **7** und Magnesium in diesem Medium gelöst bleibt. Die Löslichkeit von **17** in Toluol ist mit der von Anthrylenmagnesium in THF vergleichbar (Tab. 3). Mit dem Anthracenderivat **7** als Ligand konnte ein Innerkomplex des Calciums dargestellt werden, der in THF gut und in Toluol wenig löslich ist, und ebenso – direkt aus den Metallen und **7** – die in THF löslichen Innerkomplexe der Seltenen Erden Sm, Eu und Yb^[11].

Tab. 3. Löslichkeiten intramolekular stabilisierter Anthrylenmagnesium-Komplexe ($\text{A}' = \text{Anthracenderivat}$)

$\text{MgA}' \cdot x \text{ THF}$	Löslichkeit / $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	
	THF	Toluol
15	0.8 - 3	< 0.08
16	6.5 - 8	0.15 - 0.2
17	≈ 250	5.6
11	1.4	
18	17.3	
$\text{MgA}' \cdot 3 \text{ THF}$	6 - 8	Zers. ^[4b,6a]

Während Anthrylenmagnesium^[4] und dessen Alkyl- und Arylderivate^[11] in Toluol in die Edukte zerfallen und in THF wegen der ungünstigen Gleichgewichtslagen nur partiell gebildet werden, bilden sich die Innerkomplexe **15**, **16** und **17** sowohl in Toluol unter Zusatz von THF (4–10 Vol.-%) als auch in reinem THF nahezu quantitativ. Dies deutet auf ihre erheblich höhere Komplexstabilität im Vergleich zu Anthrylenmagnesium-Komplexen mit externen Elektronendonatoren hin.

Den Herren Prof. Dr. G. Schomburg, Dr. D. Henneberg und ihren Mitarbeitern danken wir für die Messung und Diskussion der Gaschromatogramme, und Massenspektren und Frau A. Marjanović danken wir für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: WH 400, EM 360, Bruker AM 200, AC 200, WP 80 FT. – ¹³C-NMR: Bruker AM 200, AC 200, WM 300. – ¹³C-CP/MAS-NMR: Bruker MSL 300. – Die chemische Verschiebung δ wird bez. TMS angegeben. – IR: Nicolet 7199 FT-IR. – MS: Varian 311 A. GC/MS-Kopplungsanalysen: Perkin-Elmer GCF 22/Finnigan CH 7-A. – Elementaranalysen: Dornis & Kolbe, (Mülheim an der Ruhr). Mg^{2+} wurde durch Titration mit EDTA (10^{-1} bzw. 10^{-2} M) gegen Erio T bestimmt. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Schmelzbank der Firma Büchi. Metallorganische Verbindungen wurden für die Messung in Glaskapillaren unter Ar eingeschmolzen.

Gaschromatographische Messungen erfolgten in Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Phasen an kommerziellen Geräten. Wasserstoff diente als Trägergas, wobei die Detektion mittels FID durchgeführt wurde. Die Analysen, die ein n-Alkan als internen

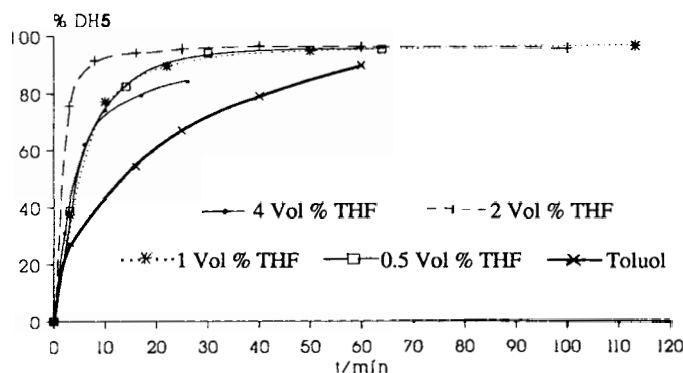


Abb. 2. Bildungsgeschwindigkeit von **15** in Toluol in Abhängigkeit von der THF-Konzentration anhand des Hydrolyseproduktes DH5 (DH = 9,10-Dihydro) ($\text{Mg}:\mathbf{5} = 100:1$; $[\mathbf{5}] = 50 \text{ mmol/l}$)

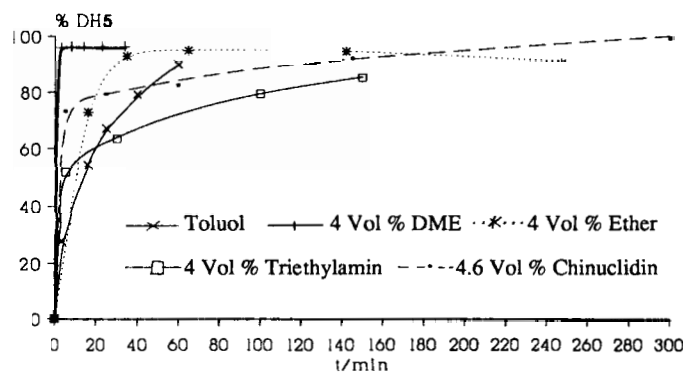


Abb. 3. Bildungsgeschwindigkeit von **15** in Toluol unter Zusatz verschiedener Ether oder Amine anhand des Hydrolyseproduktes DH5 (DH = 9,10-Dihydro) ($\text{Mg}:\mathbf{5} = 100:1$; $[\mathbf{5}] = 50 \text{ mmol/l}$)

Standard enthielten, wurden mit nachstehender Formel ausgewertet:

$$\frac{m(\text{St.}) \cdot V(\text{Stlg.}) \cdot \%(\text{Subst.})}{V(\text{St.}) \cdot \%(\text{St.})} = m(\text{Subst.})$$

$m(\text{St.})$	=	Masse Standard (gesamt) in mg
$V(\text{Stlg.})$	=	eingesetztes Volumen Standardlösung in ml
$V(\text{St.})$	=	Volumen Standardlösung (gesamt) in ml
$\%(\text{St.})$ bzw.	=	GC-% Standard bzw. Substanz
$\%(\text{Subst.})$		

Die Standardlösungen wurden so hergestellt, daß genau eingewogene Mengen der *n*-Alkane in Toluol/Methanol (50:1) gelöst wurden. Die Bestimmung der bei der Hydrolyse von Mg-Innerkomplexen entstehenden Mg^{2+} -Ionen, 9,10-Dihydroanthracenderivate und von THF wird am Beispiel von 11 erläutert.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Glassäulen unterschiedlichen Durchmessers mit Kieselgel 60 oder Aluminiumoxid (neutral oder basisch) durchgeführt. IR-Spektren der Anthracenderivate wurden als kapillare Substanzschicht und die der Mg-Innerkomplexe in Nujol oder KBr vermessen. Die bei der Hydrolyse der Mg-Innerkomplexe entstehenden 9,10-Dihydroanthracenderivate wurden durch ^1H -NMR-, IR- und MS-Spektren identifiziert^[11,13].

9-(3-Methoxypropyl)anthracen (1): 21.9 g (0.90 mol) Mg (50 mesh) werden in 360 ml Ether durch Zugabe von 5 Tropfen Ethylbromid aktiviert und 97.7 g (0.90 mol) 1-Chlor-3-methoxypropan so zugetropft, daß der Ether gerade noch siedet. Anschließend wird eine weitere Stunde auf Rückflußtemp. erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C werden unter Eiskühlung 58.2 g (0.30 mol) Anthron portionsweise zugesetzt, und 24 h wird bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird vorsichtig auf Eis gegossen, mit verd. HCl angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet, und der Ether wird abdestilliert. Zur quantitativen Dehydratisierung wird das Rohprodukt in 150 ml Toluol mit 2.85 g (5 mol-%) *p*-Toluolsulfonsäure 17 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert: 68.0 g (83%). Das Produkt wird 24 h mit 1.0 l Pentan im Soxhlet-Gerät extrahiert und die Lösung langsam auf -30°C gekühlt. Man erhält 50.6 g (67%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 84.0–84.6. — ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.07 (m, 2H, CH_2), 3.37 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (t, 2H, OCH_2), 3.69 (t, 2H, ArCH_2), 7.45 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.96 (m, 2H, 4,5-H), 8.28 (m, 3H, 1,8,10-H). — ^{13}C -CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 26.0; 31.3 (2 C, ArCH_2CH_2), 60.2 (1 C, OCH_3), 72.2 (1 C, OCH_2), 124.0–131.8 (12 C, C-1 bis -8; C-4a bis -10a), 128.4 (1 C, C-10), 134.8 (1 C, C-9). — IR (KBr): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 250 (60) [M^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (250.4) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.66 H 7.22

9-(4-Methoxybutyl)anthracen (2): 3.96 g (163 mmol) Mg werden mit 5 Tropfen Ethylbromid in 120 ml Ether gerührt. 20 g (163 mmol) 1-Chlor-4-methoxybutan werden so zugetropft, daß der Ether gerade siedet. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden portionsweise 10.5 g (54 mmol) Anthron fest zugegeben, und es wird noch 2 h zum Sieden erhitzt. Über Nacht wird bei Raumtemp. nachgerührt. Die gelbe Lösung wird auf Eis/Wasser gegossen und das orange Gemisch mit 5 N HCl angesäuert. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Ether gewaschen und die Etherphase einmal mit NaHCO_3 -Lösung. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird der Ether abdestilliert und der Rückstand i. Vak. ge-

trocknet. Die erhaltenen 12.8 g (89.6%) Rohprodukt können direkt zur weiteren Synthese eingesetzt werden. — ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.86 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 3.46 (t, 2H, CH_2O), 3.63 (t, 2H, ArCH_2), 7.48 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.99 (m, 2H, 4,5-H), 8.29 (m, 3H, 1,8,10-H). — IR: s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 264 (28) [M^+].

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.30 H 7.78

9-(4-Iodbutyl)anthracen: Zu 10.45 g 95proz. H_3PO_4 (101 mmol) wird eine Lösung von 5 g (18.9 mmol) 2 in 20 ml Toluol gegeben. Nach Zugabe von 9.85 g (65.7 mmol) NaI wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, dann über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Wasser zersetzt und soviel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugegeben, bis die Iodfärbung verschwunden ist. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit Toluol extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der orange Rückstand kristallisiert durch. Zum Umkristallisieren nimmt man mit siedendem Ether auf, bei -30°C fallen gelbe oder dunkelbraune Kristalle aus: 4.33 g (63%), Reinheit 93.7% (GC). — ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.00 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 3.25 (t, 2H, CH_2I), 3.60 (m, 2H, ArCH_2), 7.56 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.04 (m, 2H, 4,5-H), 8.33 (m, 3H, 1,8,10-H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 6.5 (t, CH_2I), 26.6; 31.7; 33.6 (t, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 124.0; 124.6; 125.4 (d, C-1 bis -3; C-6 bis -8), 125.7 (d, C-10), 129.1 (d, C-4,5), 129.3; 131.4 (s, C-4a bis -10a), 134 (s, C-9). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1620 cm^{-1} , 1445, 1350, 886, 730 (arom.); 1165, 595, 536 Iodbutyl. — MS (70 eV), m/z (%): 360 (99) [M^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{I}$ (360.25) Ber. C 60.01 H 4.77 I 35.22

Gef. C 60.33 H 4.83 I 34.75

9-[4-(Diethylamino)butyl]anthracen (3): 9.8 g (27.2 mmol) 9-(4-Iodbutyl)anthracen werden mit 5 ml (48.3 mmol) Diethylamin in 50 ml THF 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das THF wird i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 5 N NaOH und Ether aufgenommen. Die Etherphase wird mit HCl ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit NaOH alkalisch gemacht und mit frischem Ether ausgeschüttelt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Die Etherphase wird mit MgSO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert. Beim Aufnehmen in Pentan bleibt ein brauner Rückstand ungelöst. Nach Abdestillieren des Pentans wird das Produkt noch 4 h i. Vak. getrocknet. So werden 4.60 g (55.4%) oranges Öl in einer Reinheit von 95.2% (GC) erhalten. — ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.05 (t, 6H, 2 CH_3), 1.8 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.52 (t, 2H, CH_2N), 2.55 (q, 4H, 2 NCH_2), 3.62 (t, 2H, ArCH_2), 7.48 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.97 (m, 2H, 4,5-H), 8.30 (m, 3H, 1,8,10-H). — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 11.6 (q, 2 CH_3), 27.5; 27.7; 29.1 (t, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 46.6 (t, 2 NCH_2), 52.6 (t, CH_2N), 124.3; 124.5; 125.1 (d, C-1 bis -3; C-6 bis -8), 125.3 (d, C-10), 129 (d, C-4,5), 129.3; 131.4 (s, C-4a bis -10a), 135 (s, C-9). — IR (Kap.): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 305 (30.8) [M^+].

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}$ (305.49) Ber. C 86.49 H 8.93 N 4.59

Gef. C 86.22 H 8.87 N 4.98

9-[8-Ethyl-5-(3-ethyl-3-azapentyl)-5,8-diazadecyl]anthracen (4): 34.4 g (95.5 mmol) 9-(4-Iodbutyl)anthracen werden in 100 ml THF gelöst und 24.6 g (111.1 mmol) Lithium-bis[2-(diethylamino)ethyl]-amin in 200 ml THF zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das THF wird i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit H_2O /Ether aufgenommen. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Das Produkt wird mit HCl in die wäßrige Phase extrahiert, diese mit NaOH alkalisch gemacht und das Produkt mit Pentan aufgenommen. Der Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Die Pentanlösung wird mit MgSO_4 getrocknet und das Pentan abdestilliert. Es bleiben 13.0 g (30.4%) orangefarbenes Öl zurück. Dieses Rohprodukt enthält 71.4% 4 (GC).

SC an Aluminiumoxid (neutral) mit Hexan/Diethylamin (100:1) ergibt eine Reinheit >98% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.98 (t, 12H, 4 CH_3), 1.73 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.47 (q, 8H, 4 NCH_2), 2.53 (m, 10H, CH_2N ; 2 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.56 (t, 2H, ArCH_2), 7.39 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.90 (m, 2H, 4,5-H), 8.21 (m, 3H, 1,8,10-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 12 (q, 4 CH_3), 28; 29.3 (t, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47.7 (t, 4 NCH_2), 51.4; 53.1 (t, 2 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.3 (t, CH_2N), 124.6; 124.8; 125.5 (d, C-1, bis -3; C-6 bis -8), 125.7 (d, C-10), 129.3 (d, C-4,5), 129.7; 131.8 (s, C-4a bis -10a), 135.2 (s, C-9). — IR (Kap.): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 447 (0.18) [M^+].

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{N}_3$ (447.8) Ber. C 80.47 H 10.15 N 9.39

Gef. C 80.20 H 10.38 N 9.39

2-(9-Anthrylmethyl)-2-methylmalonsäure-diethylester: 7.07 g 55proz. NaH in Paraffin (162 mmol) werden in Pentan suspensiert. nach Absitzen des NaH wird das Lösungsmittel vorsichtig dekantiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Das so vom Paraffin gereinigte NaH wird in 120 ml Toluol aufgerührt und die Suspension auf 70°C erwärmt. Es wird eine Lösung von 27.2 ml (159 mmol) 2-Methylmalonsäure-diethylester in 30 ml Toluol so zugetropft, daß die Gasentwicklung gut kontrollierbar ist. Die farblose, dickflüssige Suspension wird noch 2 h gerührt und mit 30.0 g (132.3 mmol) 9-(Chlormethyl)anthracen portionsweise versetzt. Nach 30 min wird eine gelbbraune, fast klare Lösung erhalten. Die Reaktionsmischung wird auf 200 ml Wasser gegossen, mit verd. HCl angesäuert und geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das gelbbraune Öl kristallisiert durch. Auf diese Weise ergeben sich 44.0 g (91%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 56.0–57.0°C (Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 1.07 (s, 3H, CH_3), 1.07 (t, 6H, 2 OCH_2CH_3), 4.00 (q, 4H, 2 OCH_2CH_3), 4.37 (s, 2H, ArCH_2), 7.30 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.77 (m, 2H, 4,5-H), 8.13 (m, 3H, 1,8,10-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1623 cm^{-1} , 1523, 881, 733 (arom.); 1733, 1242, 1180, 1100 (Ester). — MS (70 eV), m/z (%): 364 (15) [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (364.5) Ber. C 75.80 H 6.64 Gef. C 75.69 H 6.55

9-[3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen: Zu einer Suspension von 9.18 g (242 mmol) LiAlH_4 in 220 ml Ether wird bei Raumtemp. innerhalb 1 h eine Lösung von 44.0 g (121 mmol) 2-(9-Anthrylmethyl)-2-methylmalonsäure-diethylester in 200 ml Ether getropft. Nach 17 h wird überschüssiges Hydrid durch vorsichtige Zugabe von Ethanol unter Eiskühlung zersetzt, die Reaktionsmischung mit 500 ml Wasser verdünnt und mit halbkonz. HCl angesäuert. Der Niederschlag in der wäßrigen Phase wird abgesaugt und mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Trocknen des Produktes bei 70°C i. Vak. ergibt 28.6 g (84%) blaßgelbe, feine Kristalle mit Schmp. 165.0–166.0°C. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 0.56 (s, 3H, CH_3), 2.87 (s, 1H, OH), 3.56 (AB, 2H, 2 CH_2O), 3.60 (AB, 2H, 2 CH_2O), 3.89 (s, 2H, ArCH_2), 4.03 (s, 1H, OH), 7.47 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.00 (m, 2H, 4,5-H), 8.43 (s, 1H, 10-H), 8.64 (m, 2H, 1,8-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1621, 1522, 885, 734 cm^{-1} (arom.); 3315, 1048/29 (CH_2OH). — MS (70 eV), m/z (%): 280 (22) [M^+].

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.04 H 7.13

9-[2-(2,5-Dioxahexyl)-2-methyl-4,7-dioxaoctyl]anthracen (5): 15.58 g (55.6 mmol) 9-[3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen werden mit 51 ml (556 mmol) (2-Chlorethyl)methylether, 130 g 50proz. NaOH und 3.6 g (11.1 mmol) $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ über Nacht bei 120°C intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser verdünnt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird viermal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird der Ether abdestilliert.

Zum Umkristallisieren wird mit 150 ml Pentan aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und langsam auf –30°C gekühlt. Nach zweimaligem Einengen der Mutterlauge können so 13.16 g (60%) 5 in einer Reihe von 97.7% (GC) isoliert werden, Schmp. 39.5–40.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.65 (s, 3H, CCH_3), 3.35 (s, 4H, 2 CCH_2O), 3.43 (s, 6H, 2 OCH_3), 3.60 (s, 8H, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.85 (s, 2H, ArCH_2), 7.44 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.96 (m, 2H, 4,5-H), 8.33 (s, 1H, 10-H), 8.56 (m, 2H, 1,8-H). — $^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ (50.3 MHz): δ = 20.1, 20.7 (1 C, CH_3), 29.5 (1 C, ArCH_2), 41.4 (1 C, quart. C), 59.9 (1 C), 61.4; 62.2 (1 C, 2 OCH_3), 68.6; 71.5; 73.8; 75.3; 80.9 (6 C, 6 OCH_2), 124.1; 126.1; 128.6 (8 C, C-1 bis -8); 131.3 (4 C, C-4a bis -10a), 131.3 (1 C, C-10), 132.5 (1 C, C-9). — IR (Kap.): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 396 (22) [M^+].

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (396.6) Ber. C 75.73 H 8.13 Gef. C 76.08 H 8.21

9-[2-(2,5-Dioxaheptyl)-2-methyl-4,7-dioxanonyl]anthracen (6): 28.00 g (100 mmol) 9-[3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen werden mit 40 ml (365 mmol) 2-Chlordiethylether, 235 g 50proz. NaOH und 6.4 g (24.5 mmol) $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ 24 h bei 100°C intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser verdünnt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird viermal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird der Ether abdestilliert, zurück bleiben 39.54 g oranges Öl. Nach SC an Kieselgel mit Pentan/Ether (9:1) werden 32.62 g (82%) 6 in einer Reinheit von 96.3% (GC) isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.65 (s, 3H, CCH_3), 1.21 (t, 6H, 2 CH_3), 3.30 (s, 4H, 2 CCH_2O), 3.56 (m, 12H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.83 (s, 2H, ArCH_2), 7.40 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.87 (m, 2H, 4,5-H), 8.25 (s, 1H, 10-H), 8.54 (m, 2H, 1,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (q, 2 CH_3), 19.8 (q, CH_3), 28.8 (t, ArCH_2), 42.2 (s, quart. C), 66.6 (t, 2 OCH_2CH_3), 69.8; 70.8 (t, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 76.0 (t, 2 OCH_2), 124.6; 124.8; 126.9 (d, C-1 bis -3; C-6 bis -8; C-10), 128.8 (d, C-4,5), 131.5; 131.8 (s, C-4a bis -10a), 132.5 (s, C-9). — IR (Kap.): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 424 (7.3) [M^+].

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (424.6) Ber. C 76.37 H 8.56 Gef. C 76.54 H 8.50

9-[2-(2,5-Dioxanonyl)-2-methyl-4,7-dioxauodecyl]anthracen (7): 15.6 g (55.6 mmol) 9-[3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen werden mit 72 ml (550 mmol) Butyl(2-chlorethyl)ether, 130 g 50proz. NaOH und 3.58 g (19.3 mmol) $(n\text{Bu})_4\text{NBr}$ 24 h bei 100°C intensiv gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Wasser verdünnt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird viermal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird der Ether abdestilliert, zurück bleiben 20 g Rohprodukt, bestehend aus 42.4% 7 und 44.8% Monoether. Nach SC an Kieselgel mit Pentan/Ether (9:1) werden 10.2 g (38.3%) 7 in einer Reinheit von 97.1% (GC) isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.65 (s, 3H, CCH_3), 0.90 (t, 6H, 2 CH_3), 1.39 (sext., 4H, CH_2CH_3), 1.58 (quint., 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.32 (s, 4H, 2 CCH_2O), 3.51 (t, 4H, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.60 (m, 8H, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.84 (s, 2H, ArCH_2), 7.42 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 7.92 (m, 2H, 4,5-H), 8.29 (s, 1H, 10-H), 8.45 (m, 2H, 1,8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 13.8 (q, 2 CH_3), 19.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.7 (q, CH_3), 28.8 (t, ArCH_2), 31.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.2 (s, quart. C), 70.0; 70.7; 71.0 (t, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 76.0 (t, 2 CCH_2O), 124.5; 124.7; 126.0; 126.1 (d, C-1 bis -3; C-6 bis -8; C-10), 128.7 (d, C-4,5), 131.4; 131.7 (s, C-4a bis -10a), 132.5 (s, C-9). — IR (Kap.): s. Tab. 1. — MS (70 eV), m/z (%): 480 (41.7) [M^+].

$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (480.75) Ber. C 77.44 H 9.24 Gef. C 77.39 H 9.16

9,10-Bis(3-ethoxypropyl)-9,10-dihydro-9,10-dihydroxyanthracen: Die Grignard-Verbindung aus 7.80 g (312 mmol) Mg (50 mesh) und

54.5 g (326 mmol) (3-Brompropyl)ethylether^[22] wird nach Literatur^[23] mit 16.9 g (81 mmol) 9,10-Anthrachinon umgesetzt. 20.1 g (65%) des farblosen, feinkristallinen Produktes mit Schmp. 110–112°C (Lit.^[23] 111–112°C) werden erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1594 cm⁻¹, 1470, 769 (arom.); 3410 (OH); 1100 (COC).

9,10-Bis(3-ethoxypropyl)anthracen (8): Die Aromatisierung von 9,10-Bis(3-ethoxypropyl)-9,10-dihydro-9,10-dihydroxyanthracen erfolgt nach Lit.^[24] mit Phenylhydrazin in Eisessig und ergibt gelbe Plättchen (52%) mit Schmp. 55.4–56.8°C (Lit.^[24] 59°C). Die Umwandlung von 9,10-Bis(3-ethoxypropyl)-9,10-dihydro-9,10-dihydroxyanthracen in 8 kann ebenfalls mit SnCl₂ in konz. HCl durchgeführt werden^[25]. 20.7 g (53.9 mmol) der Verbindung werden in 20 ml THF gelöst, und eine Lösung von 90.0 g (0.5 mol) SnCl₂ in 90 ml konz. HCl wird innerhalb von 15 min zugetropft. Es wird noch 24 h unter Rückfluß erhitzt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und viermal mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit CaCl₂ getrocknet und der Ether abdestilliert; man erhält 17.9 g Rohprodukt. Kristallisation aus Pentan ergibt 15.8 g (84%) 8. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (t, 6H, 2 OCH₂CH₃), 2.16 (m, 4H, 2 CH₂), 3.55 (q, 4H, 2 OCH₂CH₃), 3.55 (t, 4H, 2 OCH₂), 3.76 (t, 4H, 2 ArCH₂), 7.53 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.41 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 16.1; 18.0 (2 C, 2 CH₃), 23.3; 26.6; 31.5; 33.6 (4 C, ArCH₂CH₂), 64.2; 66.3; 67.5; 71.1 (4 C, CH₂OCH₂), 124.8; 125.5; 126.9 (8 C, C-1 bis -8), 129.7; 131.7 (4 C, C-4a bis -10a), 133.5; 134.4 (2 C, C-9,10). — IR (KBr): s. Tab. 1. — MS (70 eV; 100°C), m/z (%): 350 (100) [M⁺].

2,2'-Dimethyl-2,2'-[(9,10-anthrylen)bis(methyl)]bis(malonsäure-diethylester): 20.0 g 55proz. (458 mmol) NaH wird durch dreimaliges Waschen mit Pentan vom Paraffin getrennt, in 360 ml Toluol suspendiert und bei 70°C eine Lösung von 74.4 ml (437 mmol) 2-Methylmalonsäure-diethylester in 110 ml Toluol so zugetropft, daß die Gasentwicklung gut kontrolliert werden kann. Nach 1.5 h ist die Bildung des Natrium-Salzes beendet. Die farblose Suspension wird portionsweise mit 33.0 g (120 mmol) 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen^[26] versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Die erkaltete, fast klare Lösung wird auf 500 ml Wasser gegossen, mit verd. HCl angesäuert und geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die Ether-Phase wird mit CaCl₂ getrocknet, der Ether abdestilliert und das ölige Rohprodukt durch Kratzen mit einem Glasstab kristallisiert. Das Kristallat wird abgesaugt, dreimal mit Wasser und wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. bei 40°C getrocknet. Man erhält 58.8 g (90%) blaßgelbe Nadeln mit fruchtigem Geruch, Schmp. 91.6–92.8°C (Ether). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 6H, 2 CH₃), 1.15 (t, 12H, 2 OCH₂CH₃), 4.08 (q, 8H, 2 OCH₂CH₃), 4.47 (s, 4H, 2 ArCH₂), 7.43 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.27 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1625 cm⁻¹, 1529, 863, 742 (arom.); 1735, 1268/44, 1181, 1110 (Ester). — MS (70 eV; 140°C), m/z (%): 550 (22) [M⁺].

C₃₂H₃₈O₈ (550.65) Ber. C 69.80 H 6.96 Gef. C 70.05 H 6.84

9,10-Bis[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen: Zu einer Suspension von 6.68 g (176 mmol) LiAlH₄ in 200 ml Ether wird bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 40.0 g (72.7 mmol) 2,2'-Dimethyl-2,2'-[(9,10-anthrylen)bis(methyl)]bis(malonsäure-diethylester) in 500 ml Ether getropft. Nach 48 h wird überschüssiges Hydrid durch vorsichtige Zugabe von Ethanol unter Eiskühlung zersetzt, mit halbkonz. HCl angesäuert und der Niederschlag über eine Nutsche abgetrennt. Das Produkt wird mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und i. Vak. bei 120°C getrocknet: 22.5 g (81%) blaßgelbe, feine Kristalle mit Schmp.

219–221°C in analysenreiner Form. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.40 (s, 6H, 2 CH₃), 3.33 (AB, 4H, 4 CH von 4 CH₂O), 3.72 (s, 4H, 2 ArCH₂), 4.76 (AB, 4 CH von 4 CH₂O), 7.46 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.57 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1621, 1524, 732 cm⁻¹ (arom.), 3365, 1036 (CH₂OH). — MS (70 eV; 150°C), m/z (%): 382 (27) [M⁺].

C₂₄H₃₀O₄ (382.5) Ber. C 75.36 H 7.91 Gef. C 75.59 H 7.92

9,10-Bis[3-methoxy-2-(methoxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen (9): 30.9 g 55proz. (708 mmol) NaH wird durch Waschen mit Pentan vom Paraffin getrennt, in 270 ml THF suspendiert und 22.5 g (58.9 mmol) 9,10-Bis[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen zugegeben. Nach 30 min bei 45°C tropft man innerhalb von 30 min 44.1 ml (708 mmol) Methyljodid zu. Die Suspension wird 3 d bei dieser Temp. gerührt, wobei der Reaktionsverlauf über DC verfolgt werden kann [R_f (9) = 0.91, Toluol/Essigester 1:1]. Überschüssiges Hydrid wird durch Zugabe von Wasser unter Eiskühlung zersetzt und der Ansatz mit Wasser verdünnt. Das Produkt wird in Toluol aufgenommen, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 16.6 g (64%) blaßgelbe Würfel mit Schmp. 148–149°C (Essigsäure-ethylester). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.64 (s, 6H, 2 CH₃), 3.21 (s, 8H, 4 OCH₂), 3.34 (s, 12H, 4 OCH₃), 3.83 (s, 4H, 2 ArCH₂), 7.44 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.50 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 20.1, 21.1 (2 C, 2 CH₃), 25.5 (2 C, 2 CH₂), 41.3 (2 C, 2 quart. C), 56.4; 59.3 (4 C, 4 OCH₃), 76.4; 80.7 (4 C, 4 OCH₂), 124.1; 127.0 (8 C, C-1 bis -8), 131.7; 132.3 (4 C, C-4a bis -10a), 133.5 (2 C, C-9,10). — IR (KBr): s. Tab. 1. — MS (70 eV; 115°C), m/z (%): 438 (39) [M⁺].

C₂₈H₃₈O₄ (438.6) Ber. C 76.68 H 8.73 Gef. C 76.96 H 8.98

9,10-Bis[2-ethoxy-2-(ethoxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen (10): In analoger Weise zur Synthese von 9 werden 17.8 g 55proz. (408 mmol) NaH in 160 ml THF mit 13.0 g (34.0 mmol) 9,10-Bis[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen und 32.6 ml (408 mmol) Ethyljodid innerhalb von 16 h bei 65°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 9.92 g (59%) farblose, stark verwachsene Würfel mit Schmp. 82.0–83.0°C (Pentan) erhalten. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.58 (s, 6H, 2 CH₃), 1.25 (t, 12H, 4 OCH₂CH₃), 3.25 (s, 8H, 4 OCH₂), 3.52 (q, 8H, 4 OCH₂CH₃), 3.83 (s, 4H, 2 ArCH₂), 7.35 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 8.53 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — IR (KBr): s. Tab. 1. — MS (70 eV; 130°C), m/z (%): 494 (52) [M⁺].

C₃₂H₄₆O₄ (494.7) Ber. C 77.69 H 9.37 Gef. C 77.94 H 9.07

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe: Soweit nicht anders beschrieben wird wie folgt verfahren: Das Mg (stöchiometrische Menge 270-mesh-Pulver oder Überschuß Späne) wird eingewogen und im Lösungsmittel mit 5 Tropfen Ethylbromid, -jodid oder 1,2-Dibromethan gerührt. Man gibt das Anthracenderivat zu und läßt nach Anspringen der Reaktion (Farbänderung) 24 h bei Raumtemp. reagieren. Der Niederschlag wird durch eine D4-Fritte filtriert (bei Verwendung von Spänen wird vorsichtig vom überschüssigen Mg abgehebert) und mit Lösungsmittel nachgewaschen. Das Produkt wird i. Vak. getrocknet und anschließend analysiert. Die Analyse des Dihydroanthracenderivats wird aus dem org. Rückstand der Mg-Bestimmung vorgenommen.

[9-(4-Oxapentyl)-9,10-anthrylen-O]magnesium-Bis(tetrahydrofuran) (11): Ansatz: 1.34 g (55.0 mmol) Mg (50 mesh), 15.0 g (60.0 mmol) 1, 100 ml THF. Ausb. 20.2 g (88%) gelblichgrüne, feine Kristalle, Zers.-P. 155°C. — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 25.7 (4 C, β -C von THF), 27.8 (2 C, CH₂CH₂CH₂O), 58.2 (1 C, C-10), 61.5 (1 C, C-9), 64.4 (1 C, OCH₃), 66.5 (4 C, α -C von THF),

80.1 (1 C, CH₂O), 109.4–118.6 (8 C, C-1 bis -8), 141.6–148.7 (4 C, C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1.

In der durch Protolyse von 78.8 mg **11** mit 5.0 ml Standardlösung (6.60 mg *n*-Octan/ml) erhaltenen Lösung wurden durch GC Analyse nur THF (26.4 mg) und 9,10-Dihydro-**1** (DH1) nachgewiesen. 1.3549 g **11** wurden mit H₂O/HCl zersetzt und über Nacht gerührt. Die organischen Bestandteile wurden durch zweimaliges Schütteln mit Ether abgetrennt. In der Wasserphase wurde Mg²⁺ komplexometrisch bestimmt. Nach Abdampfen der etherischen Lösung i. Vak. erhielt man 0.794 g DH1. Mg²⁺:DH1:THF = 1.0:0.96:1.94.

C₂₆H₃₄MgO₃ (418.9) Ber. C 74.56 H 8.18 Mg 5.80
Gef. C 74.46 H 8.18 Mg 5.78

[9-(5-Oxahexyl)-9,10-anthrylen-O]magnesium-Bis(tetrahydrofuran) (**12**): Ansatz: 0.73 g (30.0 mmol) Mg-Späne, 3.00 g (7.56 mmol) **2**, 15 ml THF. Ausb. 2.16 g (66%) orange, feine Kristalle, Zers.-P. 115°C. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = 1.26–1.68 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂O), 2.33 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (t, 2H, CH₂O), 5.90–6.16 (m, 8H, Ar-H). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH2:THF = 1.0:1.0:1.6.

C₂₇H₃₆MgO₃ (432.9) Ber. C 74.91 H 8.38 Mg 5.61
Gef. C 74.46 H 8.12 Mg 5.74

[9-[4-(Diethylamino)butyl]-9,10-anthrylen]magnesium-Tris(tetrahydrofuran) (**13**): Ansatz: 0.40 g (16.5 mmol) Mg (270 mesh), 5.59 g (17.7 mmol) **3**, 30 ml THF. Ausb. 7.24 g (80%) oranges Pulver. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = 0.96 (dt, 2 CH₃), 2.47 (dq, NCH₂CH₃), 5.95 (m, Ar-H). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH3:THF = 1.0:0.97:2.8.

C₃₄H₅₁MgNO₃ (546.2)
Ber. C 74.76 H 9.43 Mg 4.45 N 2.57
Gef. C 74.83 H 9.46 Mg 4.50 N 2.51

[9-[8-Ethyl-5-(3-ethyl-3-azapentyl)-5,8-diazadecyl]-9,10-anthrylen-N,N'}magnesium (**14**): Ansatz: 0.43 g (17.7 mmol) Mg-Späne, 1.09 g (2.4 mmol) **4**, 10 ml THF. Ausb. 0.89 g (79%) gelbes Pulver. — ¹³C-CP-MAS NMR (75.5 MHz): δ = 2.9; 7.5; 11.6; 13.3 (4 CH₃), 25.2; 28.4 (3 CH₂), 60.9 (C-10), 65.0 (C-9), 109.0; 111.9; 114.8; 116.0; 117.5; 118.9; 119.5 (C-1 bis -8), 142.1; 144.1; 148.5 (C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH4:THF = 1.0:0.93:0.05.

C₃₀H₄₅MgN₃ (472.1)
Ber. C 76.32 H 9.63 Mg 5.15 N 8.90
Gef. C 74.96 H 9.63 Mg 5.58 N 9.77

[9-[2-(2,5-Dioxahexyl)-2-methyl-4,7-dioxaoctyl]-9,10-anthrylen-O,O',O'}magnesium (**15**): Ansatz: 1.01 g (41.7 mmol) Mg-Späne, 5.50 g (13.9 mmol) **5**, 40 ml THF. Ausb. 4.42 g (79%) braunorange, feine Kristalle, Zers.-P. 201°C. — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 22.4 (1 C, CCH₃), 36.7 (1 C, CH₂C), 40.2 (1 C, quart. C), 59.8; 61.1 (2 C, 2 OCH₃); 61.1 (1 C, C-10), 64.9 (1 C, C-9), 68.9; 69.2; 71.2; 81.6; 83.6 (6 C, 6 OCH₂), 106.9–118.7 (8 C, C-1 bis -8), 144.9–151.5 (4 C, C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH5:THF = 1.0:0.91:0.06.

C₂₅H₃₂MgO₄ (420.9) Ber. C 71.35 H 7.66 Mg 5.78
Gef. C 70.70 H 7.64 Mg 5.84

Darstellung von 15 in reinem Toluol: Ansatz: 4.00 g (164 mmol) Mg-Pulver (270 mesh) 0.65 g (1.64 mmol) **5**, 30 ml Toluol. Umsatz: 89.7% (GC, nach 1 h). Die braunorange Suspension wurde über eine D4-Fritte filtriert und das Produkt i. Vak. getrocknet. Das IR-Spektrum dieses Produktes stimmt überein mit dem Spektrum von **15**, das in THF dargestellt wurde.

[9-[2-(2,5-Dioxaheptyl)-2-methyl-4,7-dioxanonyl]-9,10-anthrylen-O,O',O'}magnesium (**16**): Ansatz: 0.255 g (10.5 mmol) Mg (270

mesh), 4.46 g (10.52 mmol) **6**, 20 ml THF. Ausb. 3.2 g (68%) orangebraunes Pulver. — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH6:THF = 1.0:0.81:0.04.

{9-[2-(2,5-Dioxanonyl)-2-methyl-4,7-dioxanundecyl]-9,10-anthrylen-O,O',O'}magnesium (**17**): Ansatz: 0.22 g (9 mmol) Mg (270 mesh), 5.8 g (12 mmol) **7**, 2 ml THF, 20 ml Toluol. Ausb. 4.8 g (75%) orangefarbenes Pulver. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF): δ = 0.80 (s, 3H, CCH₃), 0.94 (t, 6H, 2 CH₂CH₃), 1.27 (m, 4H, 2 CH₂CH₃), 1.47 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 2.55 (s, 2H, 9-CCH₃), 3.23 (s, 1H, 10-H), 3.64 (m, 4H, 2 OCH₂CH₂CH₂), 5.79 (m, 2H, 4,5-H), 5.86 (m, 2H, 3,6-H), 5.94 (m, 2H, 1,8-H), 5.99 (m, 2H, 2,7-H). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF): δ = 14.3 (q, ¹J_{CH} = 125 Hz, 2 CH₂CH₃), 19.7 (t, ¹J_{CH} = 124 Hz, 2 CH₂CH₃), 22.9 (q, breit, CCH₃), 31.1 (t, ¹J_{CH} = 126 Hz, 2 CH₂CH₂CH₃), 36.3 (t, ¹J_{CH} = 120 Hz, 9-CCH₃), 41.2 (s, quart. C), 58.9 (d, ¹J_{CH} = 136 Hz, C-10), 61.7 (s, C-9), 68.3; 70.2; 71.6 (t, breit, ¹J_{CH} = 143 Hz, 2 OCH₂CH₂OCH₂CH₂), 82.7 (t, breit, ¹J_{CH} = 143 Hz, 2 CCH₂), 110.0 (d, ¹J_{CH} = 148 Hz, C-1,8), 114.0 (d, ¹J_{CH} = 150 Hz, C-4,5), 116.7; 118.1 (d, ¹J_{CH} = 153 Hz, C-2,3,6,7), 145.9 (s, C-8a,9a), 147.1 (s, C-4a,10a). — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 14.1; 14.7; 15.2; 24.4 (3 C, CH₃), 19.7; 29.7; 29.9; 30.8; 37.6 (5 C, CH₂), 41.0 (1 C, quart. C), 60.4; 61.9; 64.2; 66.5 (2 C, C-9,10); 62.1; 68.2; 69.3; 71.9; 72.2; 81.7; 82.4; 84.2 (8 C, CH₂OCH₂CH₂OCH₂), 108.1; 108.8; 110.4; 112.5; 113.3; 114.6 (4 C, C-1,4,5,8), 115.9; 116.8; 117.2; 118.8; 119.5 (4 C, C-2,3,6,7), 143.8; 144.5; 145.3; 146.1; 146.4; 148.0; 149.2 (4 C, C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — GC Analyse: nur Spuren an THF und **7** nachweisbar.

C₃₁H₄₄MgO₄ (505.1) Ber. C 73.72 H 8.80 Mg 4.81
Gef. C 74.20 H 8.53 Mg 4.64

Darstellung von 17 in reinem THF: Ansatz: 0.06 g (2.5 mmol) Mg-Pulver (270 mesh), 1.20 g (2.5 mmol) **7**, 10 ml THF. Die rote Lösung wurde über eine D4-Fritte filtriert, durch Zugabe von 2 ml Pentan das Produkt ausgefällt und i. Vak. getrocknet. Das IR-Spektrum des so dargestellten **17** stimmt mit dem des in Toluol/THF-Gemisch dargestellten überein.

[9,10-Bis(4-oxahexyl)-9,10-anthrylen-O,O']magnesium-Tetrahydrofuran (**18**): Ansatz: 1.52 g (62.6 mmol) Mg-Späne, 7.30 g (20.9 mmol) **8**, 55 ml THF. Umsatz: 25%. Ausb. 2.04 g (87%) gelblichgrüne, feine Kristalle, Zers.-P. 220°C. Da **18** in der Reaktionsmischung vollständig gelöst ist, wird das überschüssige Mg über eine D4-Fritte abgetrennt und das Filtrat langsam mit 300 ml Pentan verdünnt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel des Filtrats können 4.90 g **8** zurückgewonnen werden. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = 1.12 (t, 6H, 2 OCH₂CH₃), 2.46 (m, 4H, 2 CH₂CH₂CH₂O), 3.38 (q, 4H, 2 OCH₂CH₃), 3.45 (t, 4H, 2 CH₂CH₂CH₂O), 6.04 (m, 4H, 2,3,6,7-H), 6.13 (m, 4H, 1,4,5,8-H). — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 14.4; 16.9 (2 C, CH₃), 24.4; 26.8; 28.2 (4 C, ArCH₂CH₂), 61.1; 63.7 (2 C, C-9,10), 65.8; 67.5; 71.7 (4 C, CH₂OCH₂), 110.1; 111.6 (4 C, C-1,4,5,8), 117.7; 118.7 (4 C, C-2,3,6,7), 142.0; 144.0; 145.3; 146.3 (4 C, C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg²⁺:DH8:THF = 1.0:1.0:0.92.

C₂₈H₃₈MgO₃ (447.0) Ber. C 75.25 H 8.57 Mg 5.44
Gef. C 75.28 H 8.60 Mg 5.38

[9,10-Bis[2-methyl-2-(2-oxapropyl)-4-oxapentyl]-9,10-anthrylen-O,O']magnesium (**19**): Ansatz: 1.33 g (54.8 mmol) Mg-Späne, 8.00 g (18.3 mmol) **9**, 50 ml THF. Ausb. 6.72 g (84%) gelbe, feine Kristalle, Zers.-P. 210°C. — ¹³C-CP-MAS-NMR (50.3 MHz): δ = 23.6; 25.4 (2 C, 2 CCH₃), 37.9; 38.7 (2 C, 2 CH₂C), 40.5; 40.8 (2 C, 2 quart. C), 56.9 (1 C, C-10), 60.8 (1 C, C-9), 56.8; 57.6; 59.4; 59.9 (4 C, 4 OCH₃), 82.2; 82.8; 87.2; 89.9 (4 C, 4 OCH₂), 108.6–118.3

(8 C, C-1 bis -8), 144.6–150.8 (4 C, C-4a bis -10a). — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg^{2+} :DH9:THF = 1.0:0.98:0.04.

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{MgO}_4$ (463.0) Ber. C 72.65 H 8.27 Mg 5.25
Gef. C 72.81 H 8.56 Mg 4.95

{9,10-Bis[2-methyl-2-(2-oxabutyl)-4-oxahexyl]-9,10-anthrylen-O,O'}magnesium (20): Ansatz: 0.24 g (30.4 mmol) Mg-Späne, 3.90 g (10.1 mmol) 10, 10 ml THF. Überschüssiges Mg wurde über D4-Fritte abgetrennt und Filtrat langsam mit Pentan verdünnt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 37.9 mg orange-grüne, feine Kristalle. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels vom Filtrat verbleiben 3.18 g 10. — IR (Nujol): s. Tab. 1. — Mg^{2+} :DH10:THF = 1.0:0.82:0.09.

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{MgO}_4$ (519.1) Ber. C 74.05 H 8.93 Mg 4.68
Gef. C 62.40 H 7.20 Mg 5.00

Löslichkeitsbestimmungen: Eine Suspension des Innerkomplexes in THF oder Toluol wird 1 d gerührt. Die Suspension wird über eine D4-Fritte filtriert, vom Filtrat ein definiertes Volumen entnommen und das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wird mit verd. HCl zersetzt und im Maßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Der Gehalt an Mg wird durch komplexometrische Titration bestimmt.

Bildungsgeschwindigkeit von 15 in Toluol in Gegenwart von Elektronendonatoren: 4.00 g (164 mmol) Mg (270 mesh) wurden mit 4 Tropfen Ethylbromid in 30 ml Lösungsmittelgemisch gerührt. Nach Zugabe von 650 mg (1.64 mmol) 5 wurde je 1 ml aus der gerührten Suspension mit 1 ml Toluol/Methanol (100:4) zersetzt und das Verhältnis von 5 zu (5 + DH5) durch GC-Analyse bestimmt.

- [1] Magnesium-Anthracen-Systeme, 9. Mitteilung. — 8. Mitteilung: B. Bogdanović, N. Janke, H.-G. Kinzelmann, K. Seevogel, J. Treber, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1529.
- [2] Übersicht: B. Bogdanović, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 261.
- [3] H. E. Ramsden, U.S. Pat. 3354190, **1970**; *Chem. Abstr.* **1968**, *68*, 114744.
- [4] [4a] B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378. — [4b] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517.
- [5] [5a] B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 960. — [5b] H. Lehmkuhl, A. Shakoar, K. Mehler, C. Krüger, K. Angermund, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4239.
- [6] [6a] B. Bogdanović, N. Janke, H.-G. Kinzelmann, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 33. — [6b] T. Alonso, S. Harvey, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1987**, *6*, 2110.
- [7] [7a] A. P. de Silva, S. A. de Silva, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1709. — [7b] P. Nanjappan, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1826. — [7c] N. C. Yang, D. W. Minsek, D. G. Johnson, J. R. Larson, J. W. Petrich, R. Gerald, III, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4669. — [7d] F. Fages, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, J.-M. Lehn, F. Kotzyba-Hibert, A.-M. Albrecht-Gary, M. Al-Joubbek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8672. — [7e] F. Fages, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, P. Marsau, Y. Barrens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 655. — [7f] J. Hirschberger, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 993. — [7g] A. P. de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1173.
- [8] [8a] C. Blomberg, G. Schat, H. H. Grootvelt, A. D. Vreugdenhil, F. Bickelhaupt, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 148. — [8b] F. J. M. Freijee, G. van der Wal, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 229. — [8c] K. Angermund, B. Bogdanović, G. Koppetsch, C. Krüger, R. Mynott, M. Schwickardi, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, *41*, 455. — [8d] B. Bogdanović, G. Koppetsch, C. Krüger, R. Mynott, Z. *Naturforsch., Teil B*, **1986**, *41*, 617. — [8e] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4284. — [8f] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147.
- [9] K. Angermund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] 9-(4-Iodbutyl)anthracen diente als Ausgangsstoff zur Darstellung weiterer Anthracenderivate mit Ether und/oder Aminofunktionen in der Seitenkette; auch ihre Magnesiumkomplexe wurden dargestellt^[11].
- [11] M. Brüning, Dissertation, Universität Bochum, **1991**.
- [12] Nach dieser Methode wurden weitere Anthracenderivate dieses Typs dargestellt und mit ihnen als Liganden die entsprechenden Magnesium-Innerkomplexe gewonnen^[11,13].
- [13] H.-G. Kinzelmann, Dissertation, Universität Wuppertal, **1988**.
- [14] Auch ein Homologes von 8, 9,10-Bis(5,8-dioxanonyl)anthracen, wurde dargestellt und dessen Reaktion mit Magnesium untersucht^[13]. An der gleichen Stelle^[13] sind auch Anthrylenmagnesium-Innerkomplexe von 1-substituierten Anthracenen beschrieben.
- [15] R. Benn, H. Grondey, G. Erker, R. Aul, R. Nolte, *Organometallics* **1990**, *9*, 2493.
- [16] S. J. Opella, M. H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5854.
- [17] H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, N. Egeler, R. Benn, I. Topalović, K. Seevogel, *Main Group Metal Chem.* **1990**, *13*, 341.
- [18] Bei Metallen, deren Bindung an das Anthracengerüst stärker ionisch ist, ist die Hochfeldverschiebung der Resonanzen von C-9 und C-10 entsprechend weniger stark ausgeprägt^[17].
- [19] L. M. Engelhardt, S. Harvey, C. L. Raston, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 39.
- [20] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 205.
- [21] D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [22] E. P. Anderson, J. V. Crawford, M. L. Sherill, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1294.
- [23] K. C. Clark, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1511.
- [24] K. C. Clark, *J. Chem. Soc.* **1957**, 463.
- [25] J. F. W. Keana, V. S. Prabhu, S. Ohmiya, C. E. Klopfenstein, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3456.
- [26] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2845.

[249/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 131567-34-5 / 1 (9,10-dihydro): 144000-87-3 / 2: 144000-76-0 / 3: 144000-77-1 / 4: 144000-78-2 / 5: 144000-79-3 / 6: 144000-80-6 / 7: 144000-81-7 / 8: 102954-64-3 / 9: 144000-82-8 / 10: 144000-83-9 / 11: 144000-88-4 / 12: 144000-89-5 / 13: 144000-90-8 / 14: 144000-91-9 / 15: 144017-83-4 / 16: 144000-92-0 / 17: 144000-93-1 / 18: 144000-94-2 / 19: 144000-95-3 / 20: 144000-96-4 / Cl[CH₂]₃OMe: 36215-07-3 / Cl[CH₂]₄OMe: 17913-18-7 / LiN(CH₂CH₂NEt₂)₂: 122352-81-2 / CH₃CH(CO₂Et)₂: 609-08-5 / ClCH₂CH₂OMe: 627-42-9 / ClCH₂CH₂OEt: 628-34-2 / ClCH₂CH₂OBu: 10503-96-5 / Br[CH₂]₂OEt: 36865-40-4 / Anthron: 90-44-8 / 9-(4-Iodbutyl)anthracen: 144000-84-0 / 9-(Chlormethyl)anthracen: 24463-19-2 / 2-(9-Anthrylmethyl)-2-methylmalonsäure-diethylester: 35818-98-5 / 9-[3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen: 144000-85-1 / 9,10-Anthrachinon: 84-65-1 / 9,10-Bis(3-ethoxypropyl)-9,10-dihydro-9,10-dihydroxyanthracen: 119075-58-0 / 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen: 10387-13-0 / 2,2'-Dimethyl-2,2'-(9,10-anthrylen)bis(methyl)bis(malonsäurediethylester): 124514-49-4 / 9,10-Bis[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropyl]anthracen: 144000-86-2