

mittel: *n*-Hexan). Zur abschließenden Reinigung wird destilliert (20 °C/10⁻² Torr) bzw. aus *n*-Hexan umkristallisiert; Ausbeute 12–27%.

(4b): Bei –40 °C läßt man 0.38 mmol (3b) in 10 ml flüssigem SO₂ 1 h reagieren. Nach Abziehen von SO₂ verbleibt analysenreines (4b) in quantitativer Ausbeute.

(6b): 0.21 mmol (3b) und 0.21 mmol AlBr₃ werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 20 ml Toluol gelöst. Nach einigen min, nachdem sich (5b) gebildet hat, leitet man 1 h bei Raumtemperatur CO durch die Lösung und hydrolysiert nach Abziehen des Solvens mit wäßriger CHCl₃-Lösung. Nach Filtration (D4) wird das Solvens bei –10 °C im Hochvakuum abgezogen und das zurückbleibende (6b) mit *n*-Hexan gewaschen; Ausbeute 45%.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 580]

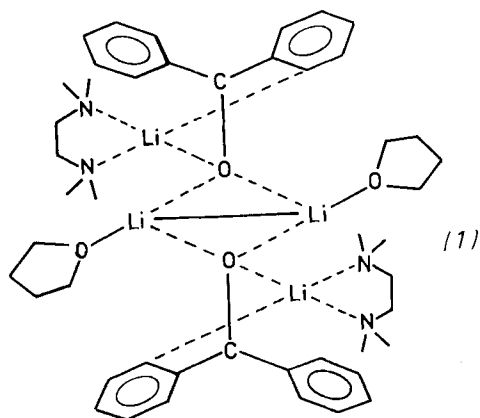
- [1] R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* 17, 1 (1979).
 [2] C.-Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3553 (1975).
 [3] R. B. King, A. D. King, Jr., M. Z. Iqbal, C. C. Frazier, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1687 (1978).
 [4] E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch. B* 33, 1296 (1978).
 [5] Aus *n*-Heptan kristallisiert (3b) triklin, Raumgruppe P1, *a* = 829.9(4), *b* = 970.0(2), *c* = 1376.9(3) pm, α = 92.85(2), β = 97.37(3), γ = 106.48(3)°, *Z* = 2, ρ_{ver} = 1.801 g·cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 3250 unabhängige Reflexe (θ = 3–25°) mit dem Programmsystem SHEL-76 bis *R* = 0.038 anisotrop verfeinert (außer H). Frau M. Gekeler und Herrn K.-P. Frank danken wir für Unterstützung bei der Strukturbestimmung.
 [6] S. B. Butts, E. M. Holt, S. H. Strauss, N. W. Alcock, R. E. Stimson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5864 (1979).

Benzophenon-dilithium als Komplex mit Tetrahydrofuran und Tetramethylethyldiamin

Von Borislav Bogdanović, Carl Krüger und Bernd Wermeckes^[*]

Während Alkalimetall-Addukte aromatischer Kohlenwasserstoffe sowohl in der Struktur als auch im Reaktionsverhalten weitgehend aufgeklärt sind^[1], gibt es zur Konstitution der Alkalimetall-ketyle und der Dianionen aromatischer Ketone und Thioketone lediglich spektroskopische Hinweise^[2]. Wir berichten über Synthese und Struktur einer Benzophenon-dilithium-Verbindung, die je ein Molekül Tetrahydrofuran (THF) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) komplex gebunden enthält.

Unsere Untersuchungen hängen mit Arbeiten über Polyalkalimetall-Komplexe der 1,6,6aλ⁴-Trithiapentalene^[3] und verwandter Verbindungen zusammen. Kristalline Komplexe dieser Art ließen sich bisher nicht isolieren; Benzophenon-dilithium erschien uns als das einfachste Modell dieser poly-metallierten Systeme.



[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. B. Wermeckes
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Zur Synthese der Modellverbindung (1) wurde Benzophenon in THF bei 0 °C mit Lithiumsand im Molverhältnis 1:40 umgesetzt. In 7 d stieg das Verhältnis Lithium:Ligand in der roten Lösung langsam auf 3.6:1. Nach Abtrennen überschüssigen Lithiums, Konzentrieren der nun tiefvioletten Lösung und Zusatz von TMEDA fällt das Mono-THF-mono-TMEDA-Addukt des Benzophenon-dilithiums (1) aus (Ausbeute 71%), welches sich aus THF/TMEDA umkristallisieren läßt und violette, außerordentlich luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle bildet.

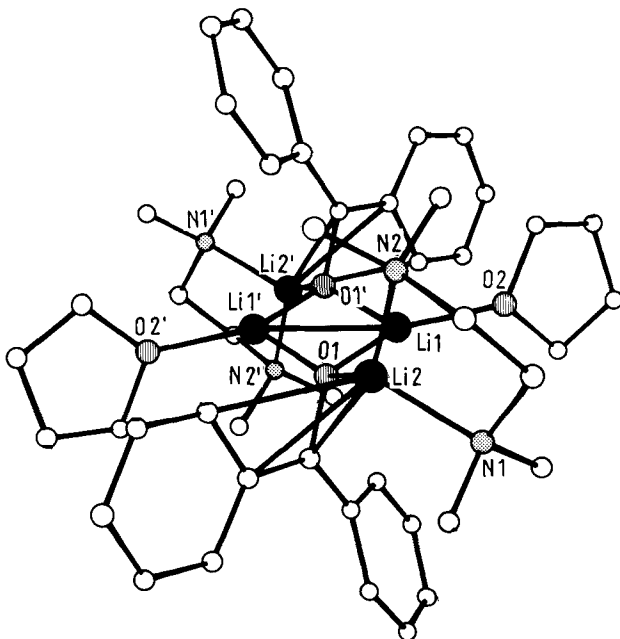


Abb. 1. Struktur des Dimers von (1) im Kristall.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[4] ist (1) ein Dimer (Abb. 1) der Symmetrie $\bar{1}$ (*C*_i), wobei die Sauerstoffatome der symmetriebezogenen Benzophenon-Einheiten (O1, O1') durch ein auf bindendem Abstand (Li1—Li1': 2.452(10) Å)^[5] befindliches Metall-Metall-System überbrückt werden (siehe Abb. 2). Die Li—O-Abstände innerhalb dieses planaren Vierrings sind gleich (1.867(8) Å); der Diederwinkel zwischen planarem Vierring und Ebene des Benzophenon-Gerüsts (O1C1C2C8) beträgt 110.4°. Somit sind beide Lithiumatome (Li1, Li1') dieses Metall-Metall-Systems in Wech-

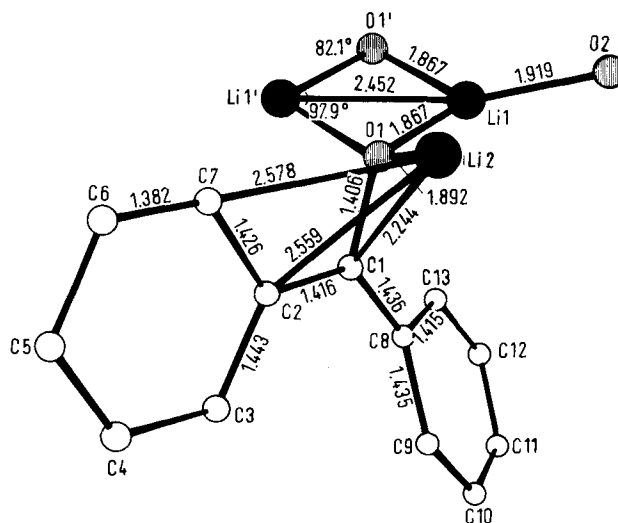


Abb. 2. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel in (1) (Teilstruktur).

selwirkung mit einem einsamen Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs (Dreizentrenbindung), während das andere Elektronenpaar in Richtung eines der „einzelnen“ Lithiumatome (Li2) weist. Letzteres steht jedoch zusätzlich in Ionenpaar-Beziehung zum zentralen, planaren Teil des Kohlenstoff-Gerüsts von Benzophenon (C1, C2, C7) (Diederwinkel O1C1C2C7: 2.7°, O1C1C8C13: 23.5°). Bindungen dieses Typs mit ähnlichen Längen existieren in Benzylolithium^[6] oder auch Triphenylmethyllithium^[7]. Erwartungsgemäß ist Li1—O2 (1.919(8) Å) kürzer als Li—C (2.21–2.54). Zwei Koordinationsstellen am fast tetraedrischen Li2 werden von Stickstoffatomen eines TMEDA-Moleküls besetzt, während je ein leicht abgewinkeltes THF-Molekül eine freie Stelle an Li1 und Li1' einnimmt.

Eingegangen am 1. April 1980 [Z 581 a]

- [1] G. Stucky, Adv. Chem. Ser. 130, 56 (1974), zit. Lit.
 [2] a) V. Kalyanaraman, M. V. George, J. Organomet. Chem. 47, 225 (1973); b) E. G. Janzen, C. M. Dubose, Jr., J. Phys. Chem. 70, 3372 (1966); c) B. Z. Askinazi, D. V. Ioffe, Zh. Org. Khim. 3, 367 (1967); Chem. Abstr. 66, 115755 (1967); d) Y. Minoura, S. Tsuboi, J. Polym. Sci. A-1, 8, 125 (1970).
 [3] a) B. Bogdanović, DOS 2722221 (1977), Studiengesellschaft Kohle; Chem. Abstr. 91, 39135 (1979); b) B. Wermeckes, Dissertation, Universität Bochum 1979.
 [4] Kristalldaten: $a = 9.769(2)$, $b = 11.297(2)$, $c = 11.913(2)$ Å, $\alpha = 110.27(2)$, $\beta = 104.98(1)$, $\gamma = 92.67(2)^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.084 \text{ g cm}^{-3}$; 2680 Reflexe, davon 1812 beobachtet; $R = 0.058$.
 [5] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, ibid. 96, 6048 (1974); H. Dietrich, Acta Crystallogr. 16, 681 (1963); M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 100, 6382 (1978).
 [6] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970).
 [7] J. J. Brooks, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1972).

Katalytische Synthese von Magnesiumhydrid unter milden Bedingungen

Von Borislav Bogdanović, Shih-tien Liao, Manfred Schwickardi, Peter Sikorsky und Bernd Spliethoff^[1]

Die direkte Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen bedarf extrem langer Reaktionszeiten und drastischer Bedingungen^[1]. Da Hydride von Magnesium und seinen Legierungen sowie Hydride intermetallischer Magnesiumverbindungen als reversible Wasserstoffspeicher verwendet werden können^[2], hat man sich intensiv bemüht, durch Fremdmittelzusätze oder Legieren die Hydrierbarkeit des Magnesiums zu verbessern^[1e,2,3]. Über die Homogenkatalyse mit Übergangsmetallverbindungen zur Hydrierung von Magnesium ist hingegen wenig bekannt^{[4][***]}. Wir berichten über eine solche Synthese, die erstmals hochreaktives Magnesiumhydrid unter milden Bedingungen ergibt und auch in größerem Maßstab durchgeführt werden kann.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. S. Liao [**], M. Schwickardi, Dipl.-Chem. P. Sikorsky, Ing. (grad.) B. Spliethoff
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung; ständige Adresse: Institut für Chemische Physik der Chinesischen Akademie der Wissenschaften, Tailand (VR China).

[***] Im US-Pat. 3167218 (E. van Tamelen, R. Fechter, 1968) wird die Herstellung von Alkalimetallhydriden aus den Metallen und Wasserstoff in Gegenwart von z. B. Naphthalin und Titan-tetraisopropylalkoholat beansprucht, jedoch nur die von Natriumhydrid durch Beispiele belegt (wie auch in der späteren Publikation J. Am. Chem. Soc. 90, 6854 (1968)). In der allgemeinen Beschreibung wird auch die Möglichkeit der Hydrierung der Erdalkalimetalle und des Aluminiums erwähnt sowie eine Reihe weiterer Katalysatorkombinationen genannt. Nach eigenen Versuchen sind die dort empfohlenen Katalysatoren aber für die Hydrierung von Erdalkalimetallen und Aluminium unbrauchbar.

Als Katalysatoren dienen Kombinationen von organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle mit Übergangsmetallhalogeniden, die ggf. durch polycyclische Arene oder Amine aktiviert werden; besonders aktive Katalysatoren erhält man durch Umsetzen von Anthracenmagnesium^[5] mit Chrom-, Titan- oder Eisenhalogeniden in Tetrahydrofuran (THF)^[6]. Dabei entstehen olivgrüne (Cr, Fe) oder violette (Ti) THF-Lösungen, die bereits bei 20 °C und Normaldruck die Hydrierung von Magnesium tagelang katalysieren. Zur Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit wird zweckmäßigerweise bei 40–70 °C unter H₂-Druck gearbeitet. Wie das Beispiel des Chromkatalysators (Abb. 1) zeigt, läßt sich Magnesium nach dieser Methode bei 60–70 °C/80 bar und einem Molverhältnis Mg:Katalysator von 100:1 bzw. 200:1 innerhalb von ca. 10 bzw. 16 h quantitativ in Magnesiumhydrid umwandeln.

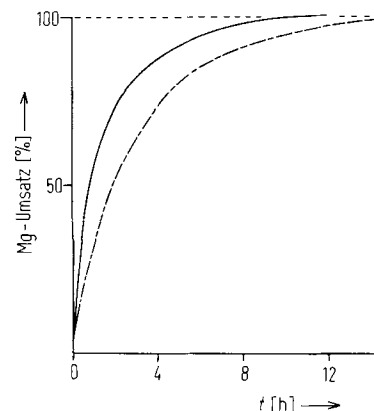
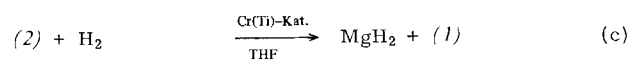
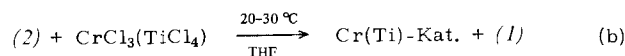
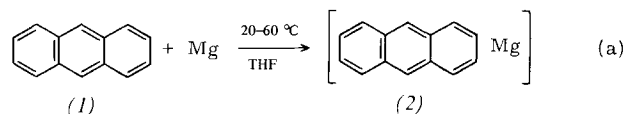


Abb. 1. Zeitverlauf der Hydrierung von Magnesium mit einem Anthracen-magnesium/CrCl₃-Katalysator bei 60–70 °C/80 bar; (—) Mg:Cr = 100:1, [Cr] = 0.086 mol/l; (---) Mg:Cr = 200:1, [Cr] = 0.043 mol/l.

Nach vorläufigen kinetischen Messungen ist die Hydriergeschwindigkeit der Konzentration des Chrom- oder Titan-katalysators annähernd proportional und entspricht einer Reaktion erster Ordnung bezogen auf Magnesium^[7]. Beim Chromkatalysator (0.086 mol Cr/l) steigt die Hydriergeschwindigkeit bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes zwischen 5 und 80 bar nur geringfügig an.

Folgende experimentell verifizierte Reaktionen sind als mögliche Teilschritte der homogen katalysierten Hydrierung von Magnesium anzusehen: 1. Metallisches Magnesium reagiert in THF bei 20 °C oder darüber mit Anthracen (1) im



Molverhältnis 1:1 zum orangen, schwerlöslichen Anthracenmagnesium (2) [Gl. (a)]; 2. bei der Reaktion von (2) mit CrCl₃ oder TiCl₄ in THF, die zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies führt, entsteht freies Anthracen (1) [Gl. (b)]; 3. in Gegenwart des gelösten Chrom- oder Titankatalysators wird (2) mit Wasserstoff (bei 30–60 °C/80 bar) zu Magnesium-