

selwirkung mit einem einsamen Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs (Dreizentrenbindung), während das andere Elektronenpaar in Richtung eines der „einzelnen“ Lithiumatome (Li_2) weist. Letzteres steht jedoch zusätzlich in Ionenpaar-Beziehung zum zentralen, planaren Teil des Kohlenstoff-Gerüsts von Benzophenon ($\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_7$) (Diederwinkel $\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_7: 2.7^\circ$, $\text{O}_1\text{C}_1\text{C}_8\text{C}_13: 23.5^\circ$). Bindungen dieses Typs mit ähnlichen Längen existieren in Benzyllithium^[6] oder auch Triphenylmethylolithium^[7]. Erwartungsgemäß ist $\text{Li}-\text{O}_2$ (1.919(8) Å) kürzer als $\text{Li}-\text{C}$ (2.21–2.54). Zwei Koordinationsstellen am fast tetraedrischen Li_2 werden von Stickstoffatomen eines TMEDA-Moleküls besetzt, während je ein leicht abgewinkeltes THF-Molekül eine freie Stelle an Li_1 und Li_1' 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 272221 (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 $\overline{\text{P}1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.084$ 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. Zenger, 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-tsien Liao, Manfred Schwickardi, Peter Sikorsky und Bernd Spliethoff^[*]

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 Magnesiumumverbindungen als reversible Wasserstoffspeicher verwendet werden können^[2], hat man sich intensiv bemüht, durch Fremdmetallzusätze 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, Tai-lien (VR China).

[***] Im US-Pat. 3 167 218 (E. van Tamelen, R. Fechter, 1968) wird die Herstellung von Alkalimetallhydriden aus den Metallen und Wasserstoff in Gegenwart von z. B. Naphthalin und Titanetetrasopropylalkoholat 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 Katalysatkombinationen 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 zweckmäßigerverweise bei 40–70 °C unter H_2 -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.

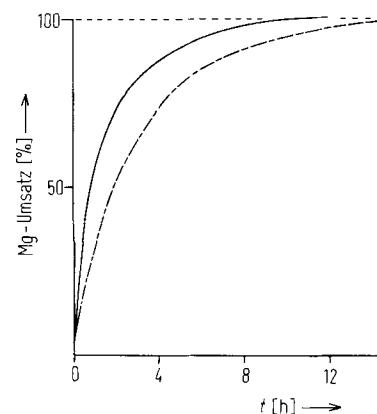
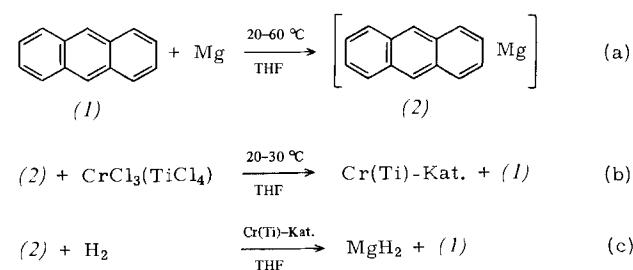


Abb. 1. Zeitverlauf der Hydrierung von Magnesium mit einem Anthracenmagnesium/ CrCl_3 -Katalysator bei 60–70 °C/80 bar; (—) $\text{Mg:Cr} = 100:1$, $[\text{Cr}] = 0.086$ mol/l; (---) $\text{Mg:Cr} = 200:1$, $[\text{Cr}] = 0.043$ mol/l.

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 orangefarbenen, schwerlöslichen Anthracenmagnesium (2) [Gl. (a)]; 2. bei der Reaktion von (2) mit CrCl_3 oder TiCl_4 in THF, die zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies führt, entsteht freies Anthracen (1) [Gl. (b)]; 3. in Gegenwart des gelösten Chrom- oder Titan-Katalysators wird (2) mit Wasserstoff (bei 30–60 °C/80 bar) zu Magnesi-

umhydrid hydriert [Gl. (c)], wobei *Anthracen* (1) freigesetzt wird (9,10-Dihydroanthracen wurde nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen).

Die Reaktionsfolge Gl. (a) und Gl. (c) ergibt einen katalytischen Cyclus der Magnesiumhydrierung über Anthracenmagnesium (2) als reaktive Zwischenstufe. In Einklang mit dieser Annahme ist der experimentelle Befund, daß die Hydrierung von (2) [Gl. (c)] nach unserer Methode wesentlich schneller als die Hydrierung von elementarem Magnesium abläuft.

Nach dieser Methode erhält man ein Magnesiumhydrid/Magnesium-System, das sich wegen seiner hohen Dehydrierungs-/Hydrierungs-Geschwindigkeit (bei 200–350 °C/1–50 bar) sowie wegen des hohen Gehaltes an reversibel gebundem Wasserstoff im so hergestellten Magnesiumhydrid (ca. 7 Gew.-%) in besonderem Maße als Wasserstoffspeicher eignet.

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. – Eine Suspension von 73.2 g (3.0 mol) Magnesiumpulver (Riedel-de Haën) in 350 ml wasserfreiem THF wird mit 0.3 ml Ethylbromid und nach halbstündigem Rühren mit 5.35 g (30.0 mmol) (1) versetzt. Nach 3 h Rühren (in dieser Zeit entsteht (2)) werden 4.75 g (30.0 mmol) CrCl₃ (wasserfrei) zugegeben und danach weitere 15–30 min, bis zum Abklingen der schwach exothermen Reaktion, gerührt. Die olivgrüne Suspension wird in einem mit Glaseinsatz und Magnetrührkern ausgestatteten 1 l-Autoklaven bei 60–65 °C Außen temperatur und einem H₂-Druck von 80 bar isobar hydriert; die Hydriergeschwindigkeit (Abb. 1) wird durch den Druckabfall in einem Wasserstoffvorratsgefäß gemessen. Nach der Reaktion wird die hellgraue Suspension durch eine Glasfritte (D-4, Durchmesser 9 cm) filtriert^[8], MgH₂ je zweimal mit THF und Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei 20 °C getrocknet. Man erhält 76.0 g eines pyrophoren Magnesiumhydrids, das frei von elementarem Magnesium ist; nach der Elementaranalyse und der Menge des durch Hydrolyse freigesetzten Wasserstoffs ist MgH₂ ca. 94proz. (Rest THF, MgCl₂, Katalysator)^[9].

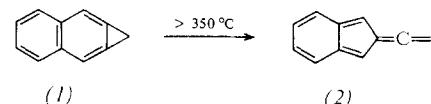
Eingegangen am 14. Mai 1980 [Z 581 b]

- [1] a) E. Wiberg, H. Goeltz, R. Bauer, Z. Naturforsch. B 6, 394 (1951); b) T. N. Dymowa, Z. K. Sterlyadkina, V. G. Safronov, Zh. Neorg. Khim. 6, 763 (1961); Chem. Abstr. 55, 23144 (1961); c) J. Bousquet, J.-M. Blanchard, B. Bonnetot, P. Claudio, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 1841; d) C. M. Stander, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 221 (1977); e) M. H. Mintz, Z. Gavra, Z. Hadari, ibid. 40, 765 (1978).
[2] a) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Inorg. Chem. 6, 2220 (1967); b) ibid. 7, 2254 (1968); c) R. H. Wiswall, Top. Appl. Phys. 29, 201 (1978); d) J. J. Reilly in: Hydrides for Energy Storage, Pergamon Press, Oxford 1978, S. 301.
[3] a) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Proc. 7th IECEC Conf. (Am. Chem. Soc.) 1972, 1342; b) D. L. Douglass, Metall. Trans. 6a, 2179 (1975); c) siehe [2d], dort S. 151; d) B. Tanguy, J.-L. Soubeyroux, M. Pezat, J. Portier, P. Hagenmüller, Mater. Res. Bull. 11, 1441 (1976); e) B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagenmüller, ibid. 14, 377 (1979); f) M. H. Mintz, S. Malkiel, Z. Gavra, Z. Hadari, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1949 (1978).
[4] a) J. C. Snyder, US-Pat. 3485585 (1969); Chem. Abstr. 72, 45603 (1970); b) über die Hydrierung von Mg bei 20 °C/1 bar in THF mit einem VCl₄/Mg-Katalysator in THF berichteten B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, J. Utka, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 24, 331 (1976); dieses Katalysatorsystem wird jedoch schnell inaktiv.
[5] H. E. Ramsden, US-Pat. 3354190 (1967).
[6] B. Bogdanović, DOS 2804445 (1979), Studiengesellschaft Kohle; Chem. Abstr. 91, 159787 (1979).
[7] Die kinetischen Messungen wurden in einem 21-Rührautoklaven durchgeführt.
[8] Die Filtration ist langwierig; eine wesentlich schnellere Filtration, insbesondere bei Versuchen im größeren Maßstab (bis zu 0.7 kg Mg), ist mit einem Druckfilter (Polypropylentuch 2823, Fa. Verseidag) möglich.
[9] Bei der Herstellung von MgH₂ mit TiCl₄ oder FeCl₂ wird analog verfahren; das Produkt ist etwas grobkörniger und leichter filtrierbar.

2-Vinyliden-2H-inden^[**]

Von Reinhard Schulz, Armin Schweig, Curt Wentrup und Hans-Wilhelm Winter^[*]

Als einziges 2H-Inden (Isoinden) wurde bisher das 2,2-Dimethyl-Derivat isoliert und charakterisiert^[1]; das 2-Methylen-Derivat (Isobenzofulven), das vorübergehend in verdünnter Lösung existiert^[2], ließ sich bisher weder isolieren noch spektroskopisch charakterisieren. Das durch Substituenten in 1- und 3-Position sterisch (und/oder elektronisch) stabilisierte blaue 2-(Dimethylaminomethylen)-1,3-diphenyl-2H-inden konnte jedoch isoliert werden^[3].



Wir berichten hier über die Gasphasen- und Tieftemperaturisolierung von 2-Vinyliden-2H-inden (2). Bei der Blitzpyrolyse von Cyclopropanaphthalin (1)^[4] (Quarzrohr 30 × 2 cm, 10⁻³–10⁻⁴ Torr) läßt sich unmittelbar hinter dem Ofenausgang auf einem Kühlfinger bei –196 °C eine intensiv blaue Verbindung beobachten. Die blaue Farbe erscheint bei Pyrolysetemperaturen oberhalb ca. 400 °C, erreicht bei 600 °C ihr Maximum und verschwindet bei 850 °C fast vollständig. Sobald die Diffusion beginnt, dimerisiert und/oder polymerisiert die blaue Verbindung, z. B. in Ether-Matrix bei –116 °C oder im Festkörper bei –100 °C (die blaue Farbe verschwindet innerhalb ca. 5 min zwischen –100 und –80 °C).

Die blaue Verbindung wurde durch Aufnahme des IR-Spektrums bei –196 °C charakterisiert. Dazu wurden die Pyrolyseprodukte in einem modifizierten Gerät (Pyrolyserohr 10 × 1 cm) direkt auf eine drehbare KBr-Platte kondensiert, die von einem Flüssigkeitssstoff-Kryostaten gekühlt wurde (IR (–196 °C): 3030 w, 2960 w, 1935 vs, 1890 (sh), 1470 s, 1425 s, 905 s, 840 s, 800 vs, 745 s, 725 m cm^{−1}).

Die sehr intensive Allenabsorption bei 1935 cm^{−1} ist mit Struktur (2) in Einklang. Beim Erwärmen des Kryostaten auf –96 °C durch Zugabe von Toluol (Raumtemperatur) verschwand die 1935 cm^{−1}-Bande mit einer Halbwertszeit von ca. 8 min^[5]. Gleichzeitig trat auch Entfärbung ein.

Die Struktur von (2) wurde durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie (VTPES)^[6] bestätigt. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion (1) → (2) im Reaktor (Edelstahlrohr 20 × 0.6 cm; ca. 5 × 10^{−2} Torr) eines modifizierten PS18-Photoelektronenspektrometers durchgeführt und das Reaktand-Produkt-Gemisch unmittelbar am Reaktorausgang photoionisiert.

Abbildung 1a und 1b zeigen die bei 25, 350, 500 und 700 °C Reaktortemperatur erhaltenen Photoelektronenspektren. Das Spektrum des Edukts (1) enthält Banden bei ① 8.03 eV/²A₂(π), ② 8.54 eV/²B₁(π) und ③ 9.95 eV/²A₂(π), ²A₁(σ) (Zuordnung durch CNDO/S^[7]-Rechnungen). Oberhalb von 350 °C tritt eine neue vorgelegierte Bande ④ bei 7.25 eV auf. Diese erreicht bei 500 °C ihre maximale Intensität und verschwindet schließlich bei 700 °C. Die Intensität

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-W. Winter
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] 4. Mitteilung über C₁₁H₈-Zwischenstufen, zugleich 88. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: C. Wentrup, J. Benedikt, J. Org. Chem. 45, 1407 (1980); 87. Mitteilung: R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1980, 343.