

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<sup>[6]</sup> oder auch Triphenylmethyllithium<sup>[7]</sup>. 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-tsien Liao, Manfred Schwickardi, Peter Sikorsky und Bernd Spliethoff<sup>[\*]</sup>

Die direkte Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen bedarf extrem langer Reaktionszeiten und drastischer Bedingungen<sup>[1]</sup>. Da Hydride von Magnesium und seinen Legierungen sowie Hydride intermetallischer Magnesiumverbindungen als reversible Wasserstoffspeicher verwendet werden können<sup>[2]</sup>, hat man sich intensiv bemüht, durch Fremdmetallzusätze oder Legieren die Hydrierbarkeit des Magnesiums zu verbessern<sup>[1e,2,3]</sup>. Über die Homogenkatalyse mit Übergangsmetallverbindungen zur Hydrierung von Magnesium ist hingegen wenig bekannt<sup>[4][\*\*\*]</sup>. 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<sup>[5]</sup> mit Chrom-, Titan- oder Eisenhalogeniden in Tetrahydrofuran (THF)<sup>[6]</sup>. 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 H<sub>2</sub>-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.

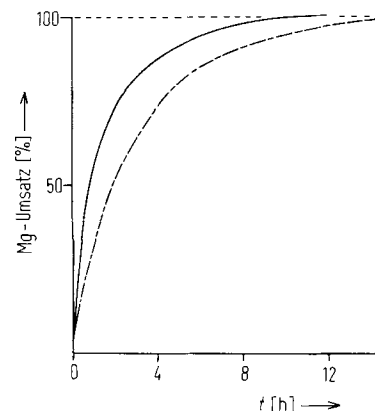
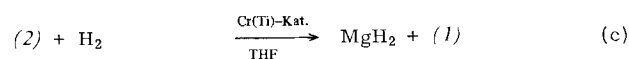
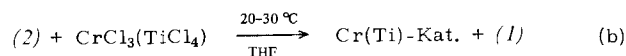
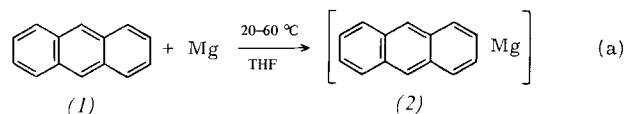


Abb. 1. Zeitverlauf der Hydrierung von Magnesium mit einem Anthracen-magnesium/CrCl<sub>3</sub>-Katalysator bei 60–70 °C/80 bar; (—) Mg:Cr = 100:1, [Cr] = 0.086 mol/l; (---) Mg:Cr = 200:1, [Cr] = 0.043 mol/l.

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<sup>[7]</sup>. 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 CrCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub> 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-

