

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 Anthracen-magnesium (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) CrCl_3 (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 H_2 -Druck von 80 bar isobar hydriert; die Hydriergeschwindigkeit (Abb. 1) wird durch den Druck-abfall in einem Wasserstoffvorratsgefäß gemessen. Nach der Reaktion wird die hellgraue Suspension durch eine Glasfritte (D-4, Durchmesser 9 cm) filtriert^[8], MgH_2 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 MgH_2 ca. 94proz. (Rest THF, MgCl_2 , Katalysator)^[9].

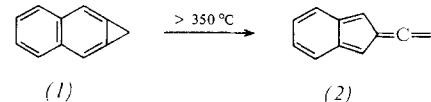
Eingegangen am 14. Mai 1980 [Z 581b]

[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 VCl_4/Mg -Katalysator in THF berichteten B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, J. Utka, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 24, 331 (1976); dieses Katalysator-System 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 MgH_2 mit TiCl_4 oder FeCl_2 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 Cyclopropa[b]naphthalin (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 Flüssigkeitstickstoff-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/ $^2\text{A}_2(\pi)$, ② 8.54 eV/ $^2\text{B}_1(\pi)$ und ③ 9.95 eV/ $^2\text{A}_2(\pi)$, $^2\text{A}_1(\sigma)$ (Zuordnung durch CNDO/S^[7]-Rechnungen). Oberhalb von 350 °C tritt eine neue vorgelagerte 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 C_1H_8 -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.

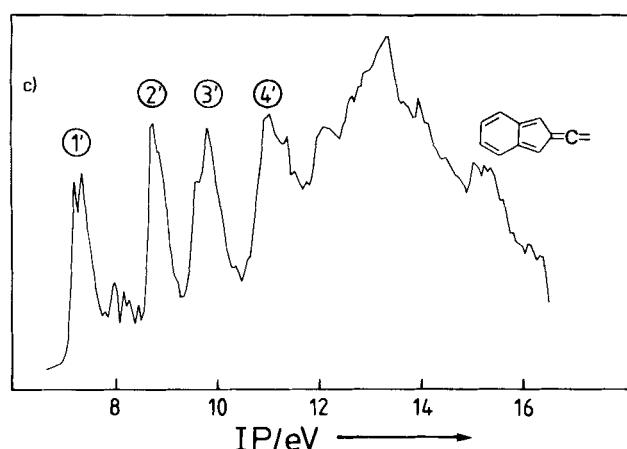
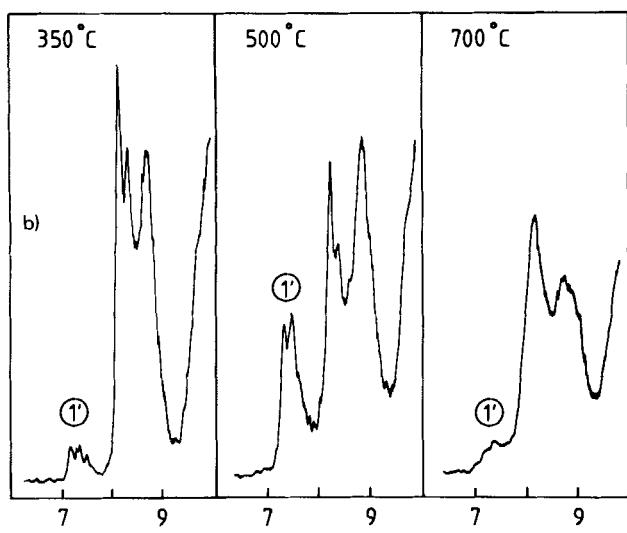
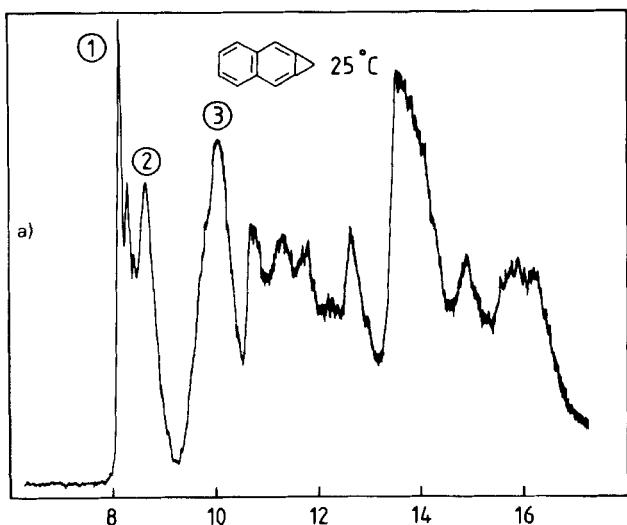


Abb. 1. He-1-Photoelektronenspektren a) von (1) bei 25 °C, b) von Gemischen aus (1) und (2) bei 350, 500 und 700 °C und c) von (2). Das Spektrum in Abb. 1c wurde durch Subtraktion aus dem 500 °C-Spektrum und dem gemessenen Spektrum von (1) berechnet.

dieser Bande und die Bildung der blauen Allenverbindung zeigen ähnliche Temperaturabhängigkeit.

Aus den relativen Bandenintensitäten im 500 °C-Spektrum wird der Anteil des Umlagerungsproduktes bei dieser Temperatur auf ca. 50% geschätzt, der Rest ist überwiegend unverändertes Edukt (1). Durch Spektrensubtraktion kann das Spektrum des Umlagerungsproduktes erhalten werden (Abb. 1c). Es enthält Banden bei ① 7.25 eV, ② 8.83 eV, ③

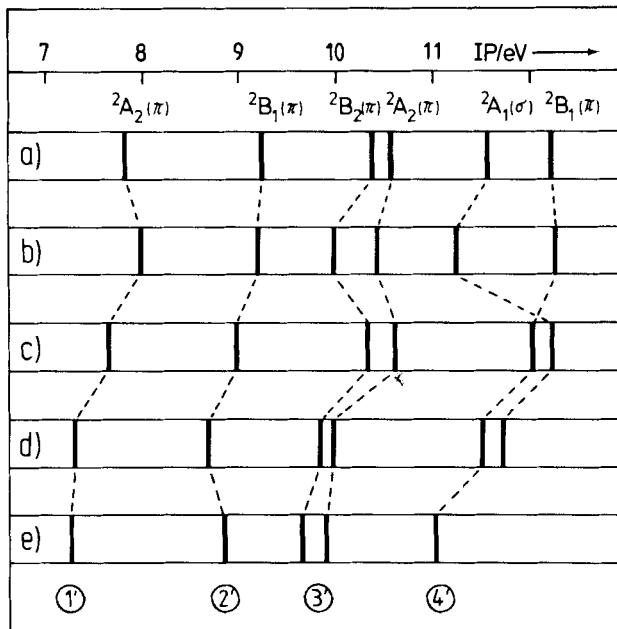
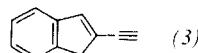


Abb. 2. Vertikale Ionisierungspotentiale (VIP) von (2); berechnet nach a) CNDO/S [7]-Koopmans, b) CNDO/S-PERTCI [10a], c) LND0/S [10b]-Koopmans, d) LND0/S-PERTCI und e) gemessen (siehe Abb. 1c).

9.63–9.89 eV und ④ 11.02 eV. Die Möglichkeit, daß es sich hierbei um das PE-Spektrum des Hochtemperatur-Umlagerungsprodukts von (1) handelt, nämlich 2-Ethynyl-1H-inden (3)^[8], wurde durch Aufnahme des Spektrums dieser Verbindung ausgeschlossen (Banden bei 8.04 eV/²A''(π), 9.03 eV/²A''(π), 10.09–10.31 eV/²A''(π), ²A'(π); Zuordnung durch MNDO^[9]-Rechnungen).



Die Identität des Umlagerungsprodukts mit 2-Vinyliden-2H-inden (2) wird durch die hervorragende Übereinstimmung der gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale (VIP) und der nach mehreren Methoden^[7, 9, 10] berechneten VIPs für (2) belegt (Abb. 2).

Eingegangen am 12. Dezember 1979 [Z 578]

- [1] W. R. Dolbier, Jr., K. Matsui, H. J. Dewey, D. V. Horák, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 101, 2136 (1979).
- [2] H. Tanida, T. Irie, K. Tori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1999 (1972); P. L. Watson, R. N. Warren, Aust. J. Chem. 26, 1725 (1973); R. N. Warren, G. J. Collin, G. I. Hutchinson, M. N. Paddon-Row, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 373; R. N. Warren, K. I. Gell, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1977, 53.
- [3] K. Hafner, W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 297 (1968).
- [4] W. E. Billups, W. Y. Chow, J. Am. Chem. Soc. 95, 4099 (1973).
- [5] Da die Temperatur des Kondensats nicht unmittelbar gemessen werden konnte, könnte die Temperatur der Probe noch etwas tiefer gewesen sein.
- [6] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 752 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 740 (1980).
- [7] K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974).
- [8] C. Wentrup, E. Wentrup-Byrne, P. Müller, J. Becker, Tetrahedron Lett. 1979, 4249. Wir danken Dipl.-Chem. J. Becker für die Herstellung einer Probe von (3).
- [9] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [10] a) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978); b) G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, J. Am. Chem. Soc. 100, 4925 (1978); c) die VIP-Rechnungen beruhen auf einer MNDO [9]-optierten Geometrie.