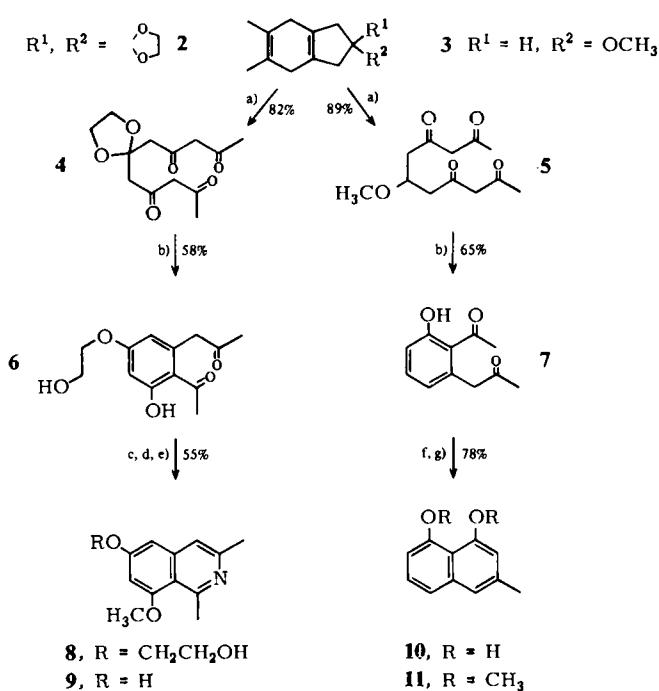


werden. Ebenso glatt erfolgt nach Methylierung der zweite Ringschluß zum Isochinolin **8** ($F_p = 187^\circ\text{C}$), aus dem sich durch selektive Abspaltung der Hydroxyethylgruppe **9** gewinnen läßt ($F_p = 229-231^\circ\text{C}$).



Schema 1. a) O₃, -78°C (siehe Arbeitsvorschrift). b) SiO₂, Et₂O, 25°C. c) Me₂SO₄, K₂CO₃, Aceton, 25°C. d) Conc. NH₃, CH₃OH, 25°C. e) KH, Tetrahydrofuran, 25°C. f) KOH, CH₃OH, 25°C. g) Me₂SO₄, 10proz. wäbr. KOH, CH₃OH, 12 h Rückfluß.

11, das auch frei in tropischen Ebenholzern vorkommt^[3], wird aus **3** synthetisiert, welches sich ähnlich wie **2** leicht aus 5,6-Dimethyl-2-indanon herstellen läßt. Milde Ozonolyse liefert **5**, das sogleich an Silicagel zu **7** cyclisiert wird ($F_p = 125^\circ\text{C}$). Dieses kondensiert regiospezifisch zum oxidationsempfindlichen **10**, das sich auch in den anthelmintisch wirkenden Beeren von *Diospyros mollis* findet^[4] ($F_p = 141^\circ\text{C}$). Methylierung führt zum Naphthalin-Derivat **11** ($F_p = 87^\circ\text{C}$).

Diese Synthese der beiden Molekülteile von **1**, die sich an biogenetischen Überlegungen orientiert, eröffnet auch einen effektiven Weg zu sonst schwer zugänglichen 8-Hydroxyisochinolinen.

Arbeitsvorschrift

6: 2.82 g (13.7 mmol) **2** in 1 L Ethanol wurden bei -78°C mit sauerstofffreiem Ozon umgesetzt. Nach Spülen der Apparatur mit Argon wurde sofort bei Raumtemperatur unter Normaldruck in Gegenwart von Pd/C hydriert. Das rohe **4** wurde in wenig Ether auf eine kurze Säule aufgebracht (Silicagel Merck, Korngröße 0.05-0.2 mm). Nach 3 h wurde mit Et₂O/MeOH (95:5) eluiert. Kristallisation aus Ether ergab 1.65 g (48%) **6** als farblose Nadelchen.

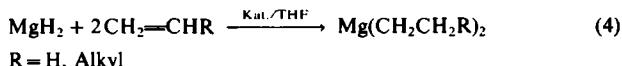
Eingegangen am 13. August 1981 [Z 12]

- [1] Übersicht: T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, *Heterocycles* 7 (1977) 661.
- [2] A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere, A. R. Stelfox, *J. Chem. Soc.* 1963, 2209.
- [3] G. S. Sidhu, A. V. B. Sankaram, S. Mahmood Ali, *Indian J. Chem.* 6 (1968) 681.
- [4] S. Mongkolsuk, C. Sdarwonvivat, *J. Chem. Soc.* 1965, 1533.

Dialkylmagnesium-Verbindungen aus Magnesium, Wasserstoff und 1-Alkenen

Von Borislav Bogdanović*, Manfred Schwickardi und Peter Sikorsky

Wir berichten über eine Zweistufensynthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen aus Mg, H₂ und 1-Alkenen, die von der kürzlich beschriebenen MgH₂-Herstellung^[5] ausgeht.



Die Katalysatoren für die Herstellung von MgH₂ (Mg-Anthracen-CrCl₃ oder -TiCl₄)^[9] sind auch für die Addition von MgH₂ an Ethylen oder Propen zu Diethyl- bzw. Diisopropylmagnesium geeignet.

Wesentlich aktiver beim Additionsschritt (4) sind Katalysatoren aus Zirconiumtetrahalogeniden und Magnesiumhydrid (MgH₂-ZrX₄; X = Cl, Br, I). MgH₂ läßt sich mit ihnen auch an höhere 1-Alkene glatt addieren. Als Verfahrensmodifikation hat sich folgende Prozedur bewährt: Mg wird zunächst in Gegenwart des Chromkatalysators bei Raumtemperatur zu besonders reaktionsfähigem MgH₂ hydriert; nach Zugabe von 1 Mol-% Zirconiumtetrahalogenid bei 70-90°C addiert es sich an 1-Alkene zu Dialkylmagnesium-Verbindungen. Die „Hydromagnesiierung“ von höhersiedenden 1-Alkenen ($K_p > 70^\circ\text{C}$) läßt sich bei Normaldruck unter Rückfluß durchführen (Fig. 1)^[12]. Die besten Ergebnisse werden mit ZrI₄, speziell ZrI₄-haltigen Katalysatoren erzielt (80-85% Umsatz nach 1-2 h).

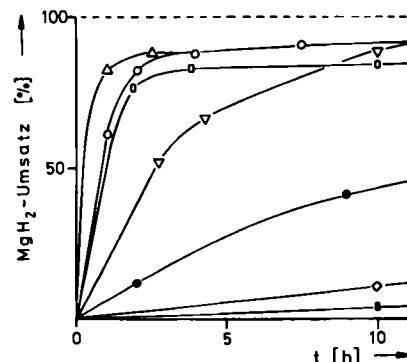


Fig. 1. Zeitverlauf der MgH₂-Addition an 1-Octen für verschiedene Katalysatoren in siedendem Medium; MgH₂ in situ bei 25°C in Gegenwart des Cr-Katalysators hergestellt. MgH₂:1-Octen : Kat. = 100:230:1; [Kat.] = 0.012 mol/L: (-Δ-), ZrI₄; (-○-), ZrCl₄; (-□-), ZrBr₄; (-▽-), TiCl₄; (-●-), HfCl₄; (-◇-), (C₅H₅)₂TiCl₂; (-■-) ohne Katalysator.

Die Umsetzung der Dialkylmagnesium-Verbindungen mit Elektrophilen ergibt, daß die katalytische „Hydromagnesiierung“ von 1-Alkenen praktisch regiospezifisch (> 99.7%) im Sinne der M→C1-Addition verläuft. Die MgH₂-Addition an 1,1- und 1,2-Dialkylalkene ist vergleichsweise sehr langsam.

Die Dialkylmagnesium-Verbindungen lassen sich katalysatorfrei und rein isolieren; in situ sind sie für Synthesen anstelle der Grignard-Verbindungen anwendbar. Aus einer katalysatorhaltigen Lösung von Dibutylmagnesium konnte

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, M. Schwickardi, P. Sikorsky
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

z. B. mit Zinntetrachlorid Tetrabutylzinn (83%) oder aus Diocetyl magnesium mit $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Nonansäure (78%) gewonnen werden. Aus reinem isolierten Diocetyl magnesium ließ sich mit Phosphortrichlorid Triocetylphosphan (84%) und mit Zinntetrachlorid Tetraoctylzinn (95%) herstellen.

Eingegangen am 11. September 1981 [Z 11]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 457–460

- [9] B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818.
[12] Zu bestimmten Zeitpunkten werden jeweils 4.0 mL der Suspension entnommen und zentrifugiert. Sodann wird der Mg-Gehalt der klaren Lösung acidimetrisch bestimmt.

Cyclopropene als Komplexliganden: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -induzierte Ringöffnung eines Spirocyclopropens und reversible CO-Addition an den Vinylcarben-Liganden

Von Jörg Klimes und Erwin Weiss*

Cyclopropene reagieren bereits bei Raumtemperatur mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Ringöffnung, CO-Insertion und Bildung von ($\eta^3:\eta^1$ -Allylcarbonyl)- oder (η^4 -Vinylketen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen^[1,2].

Das spirocyclische Lacton **2** setzt sich – wie erwartet – mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Toluol (20 °C, 16 h) zum η^4 -Vinylketen-Komplex **3** (10%) um; daneben entsteht ein neuartiger η^3 -Vinylcarben-Komplex **4** (30%), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Fig. 1).

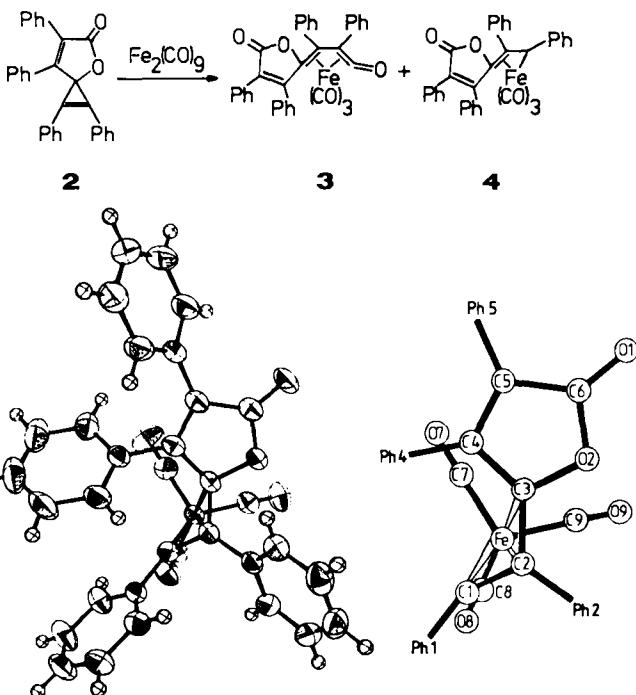
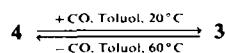


Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

4 gehört zu den wenigen Carben(carbonyl)eisen-Verbindungen ohne stabilisierendes Heteroatom (O,N,S) am Carben-C-Atom. Gegenüber Luftsauerstoff ist der Komplex **4** erstaunlich beständig; er zersetzt sich nicht in siedendem Benzol. **4** addiert rasch CO (Toluol, Raumtemperatur, Normaldruck), wobei sich **3** bildet; bei 60 °C läuft die Rückreaktion ab.

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. J. Klimes

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13



Die Carbonylierung eines Mangan-koordinierten Carbens zum entsprechenden Keten-Komplex wurde bereits früher – allerdings bei hohen Drücken – beobachtet^[7] und als Modellsystem für einen Teilschritt der Fischer-Tropsch-Synthese (Carben-Komplex → Keten-Komplex → Aldehyd/Alkohol)^[9] vorgeschlagen.

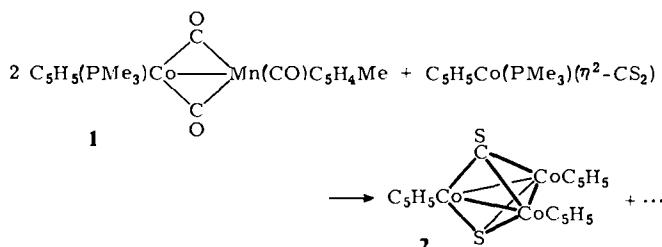
Eingegangen am 20. November 1981 [Z 7]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 477–482

- [1] G. Dettlaß, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3019.
[2] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 642.
[7] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.
[9] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88 (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 136.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{CoMn}_2(\text{CO})_4(\text{CS})\text{PMe}_3$ – ein Hetero-Dreikernkomplex mit einer $\mu_2\text{-C}, \eta^1\text{-S}$ -gebundenen Thiocarbonylgruppe**

Von Oswald Kolb und Helmut Werner*

Den ersten Komplex mit einer μ_3 -CS-Brücke haben wir aus **1** und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$ erhalten^[1a] und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert^[1b].



Die (Co—Mn)-Verbindung **1**, die als Synthesebaustein für **2** diente, ist vorteilhaft aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ und $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ herstellbar^[2]. Bei der analogen Umsetzung des Thiocarbonyl-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CS}$ **3**^[3] mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ **4** in Tetrahydrofuran (25 °C, 24 h) entsteht der Hetero-Zweikernkomplex **5**, in dem die beiden Metallatome durch eine CO- und eine CS-Gruppe verbrückt sind [¹H-NMR in C_6D_6 : $\delta = 4.60$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$; d; $J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz), 4.56 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$; s), 0.80 (PMe_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz); IR: $\nu(\text{CO}) = 1912, 1777 \text{ cm}^{-1}$ (in THF); $\nu(\text{CS}) = 1106 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol)]. Neben **5** bildet sich beim Molverhältnis 1:1 der Edukte **3** und **4** zu geringem Teil (ca. 5%) ein Dreikernkomplex **6**, der nach Elementaranalyse und Massenspektrum [Molekülion bei m/z 596; daneben Bruchstücke wie 5^+ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CS}^+$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$] ein Cobalt- und zwei Manganatome enthält; die Ausbeute dieses Produkts wird bei der Umsetzung von **3** und **4** im Molverhältnis 1:2 nahezu quantitativ.

Der Strukturvorschlag für **6** basiert auf den NMR- und IR-Spektren [¹H-NMR in C_6H_6 : $\delta = 4.80$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MnS}$; s), 4.55 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$; s), 4.40 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$; d, $J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz), 0.65

[*] Prof. Dr. H. Werner, O. Kolb
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Komplexe mit Kohlenstoffdisulfiden und -seleniden als Liganden, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalien-spenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Degussa, Hanau, unterstützt. – 7. Mitteilung: W. Bertleff, H. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.