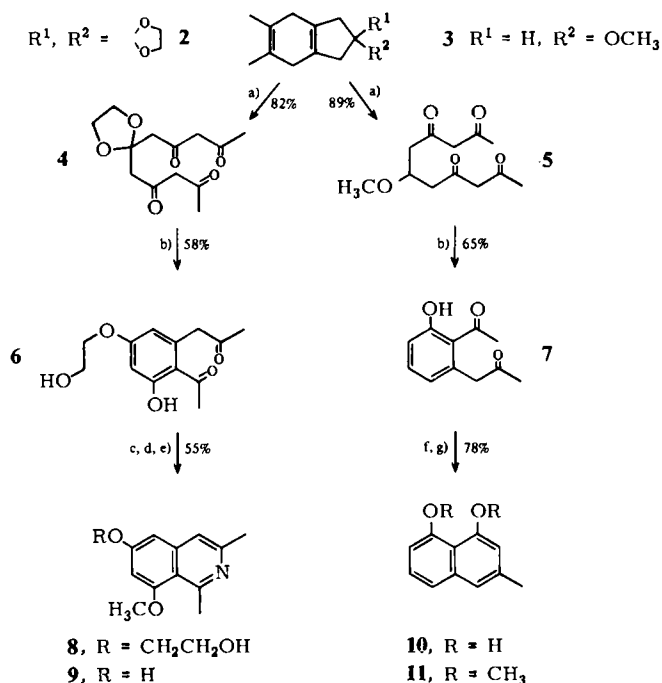


werden. Ebenso glatt erfolgt nach Methylierung der zweite Ringschluß zum Isochinolin **8** (Fp = 187 °C), aus dem sich durch selektive Abspaltung der Hydroxyethylgruppe **9** gewinnen läßt (Fp = 229–231 °C).



Schema 1. a) O_3 , -78°C (siehe Arbeitsvorschrift). b) SiO_2 , Et_2O , 25°C . c) Me_2SO_4 , K_2CO_3 , Aceton, 25°C . d) Conc. NH_3 , CH_3OH , 25°C . e) KH , Tetrahydrofuran, 25°C . f) KOH , CH_3OH , 25°C . g) Me_2SO_4 , 10proz. wäßr. KOH , CH_3OH , 12 h Rückfluß.

11, das auch frei in tropischen Ebenhölzern 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 (Fp = 125°C). Dieses kondensiert regiospezifisch zum oxidationsempfindlichen **10**, das sich auch in den anthelmintisch wirkenden Beeren von *Diospyros mollis* findet^[4] (Fp = 141°C). Methylierung führt zum Naphthalin-Derivat **11** (Fp = 87°C).

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

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 $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (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.

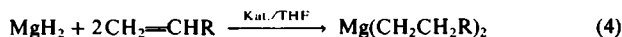
[3] G. S. Sidhu, A. V. B. Sankaram, S. Mahmood Ali, *Indian J. Chem.* 6 (1968) 681.

[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, H_2 und 1-Alkenen, die von der kürzlich beschriebenen MgH_2 -Herstellung^[9] ausgeht.



$R = \text{H}$, Alkyl

Die Katalysatoren für die Herstellung von MgH_2 (Mg-Anthracen- CrCl_3 oder $-\text{TiCl}_4$)^[9] sind auch für die Addition von MgH_2 an Ethylen oder Propen zu Diethyl- bzw. Di-propylmagnesium geeignet.

Wesentlich aktiver beim Additionsschritt (4) sind Katalysatoren aus Zirkoniumtetrahalogeniden und Magnesiumhydrid ($\text{MgH}_2\text{-ZrX}_4$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). MgH_2 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 MgH_2 hydriert; nach Zugabe von 1 Mol-% Zirkoniumtetrahalogenid bei $70\text{--}90^\circ\text{C}$ addiert es sich an 1-Alkene zu Dialkylmagnesium-Verbindungen. Die „Hydromagnesiumierung“ 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 ZrX_4 -, speziell ZrI_4 -haltigen Katalysatoren erzielt (80–85% Umsatz nach 1–2 h).

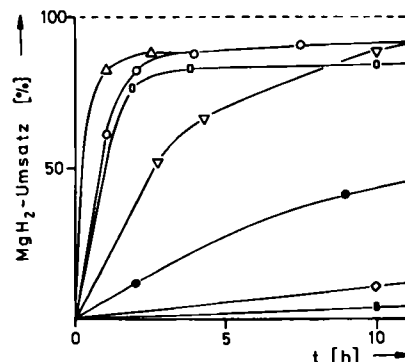


Fig. 1. Zeitverlauf der MgH_2 -Addition an 1-Octen für verschiedene Katalysatoren in siedendem Medium; MgH_2 in situ bei 25°C in Gegenwart des Cr-Katalysators hergestellt. MgH_2 : 1-Octen: Kat. = 100:230:1; [Kat] = 0.012 mol/L; (— Δ —), ZrI_4 ; (— \circ —), ZrCl_4 ; (— \square —), ZrBr_4 ; (— ∇ —), TiCl_4 ; (— \bullet —), HfCl_4 ; (— \diamond —), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$; (— \blacksquare —) ohne Katalysator.

Die Umsetzung der Dialkylmagnesium-Verbindungen mit Elektrophilen ergibt, daß die katalytische „Hydromagnesiumierung“ von 1-Alkenen praktisch regiospezifisch ($>99.7\%$) im Sinne der $\text{M}\rightarrow\text{C}1$ -Addition verläuft. Die MgH_2 -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 Tetraäthylzinn (83%) oder aus Diäthylmagnesium mit $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Nonansäure (78%) gewonnen werden. Aus reinem isolierten Diäthylmagnesium ließ sich mit Phosphortrichlorid Triäthylphosphan (84%) und mit Zinntetrachlorid Tetraäthylzinn (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 Komplexligenanden: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -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 $(\eta^3:\eta^1\text{-Allylcarbyl})\text{-}$ oder $(\eta^4\text{-Vinylketen})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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).

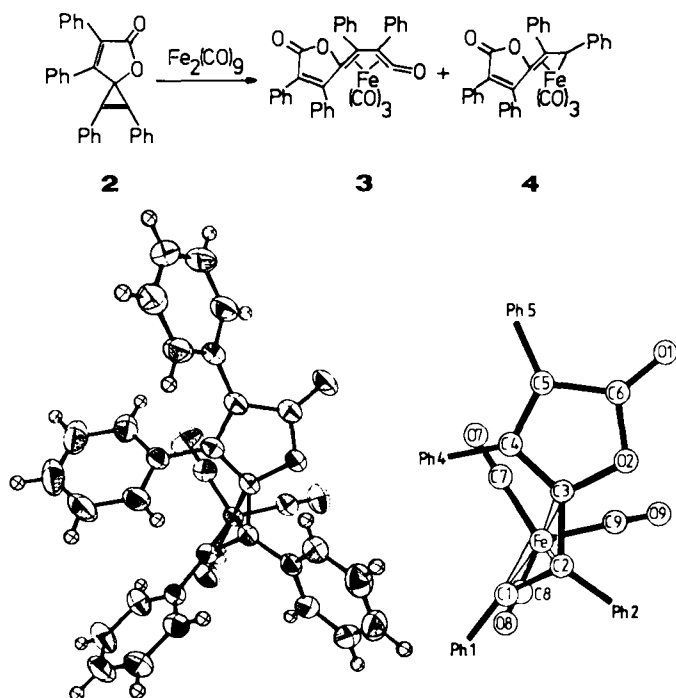
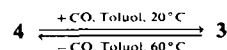


Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

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 \rightarrow Keten-Komplex \rightarrow 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. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3019.

[2] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 642.

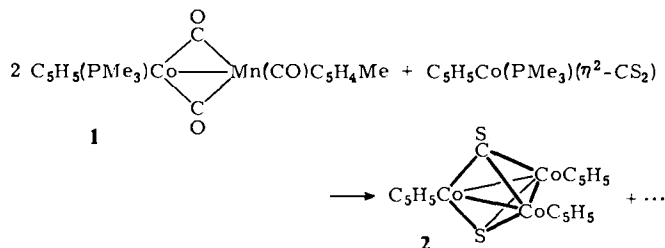
[7] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.

[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 $\mu_3\text{-CS}$ -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 [$^1\text{H-NMR}$ 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 [$^1\text{H-NMR}$ 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 Kohlenstoffsulfiden 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.