

# Katalytische Synthese von Organolithium- und -magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden – Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher\*\*

Von Borislav Bogdanović\*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Als eine der neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Katalyse gelten Katalysatoren, die die Umsetzung von 1-Alkenen zu Alkenyllithium-Verbindungen und Lithiumhydrid sowie die Hydrierung von Lithium und Magnesium unter milden Bedingungen ermöglichen. Katalytisch erzeugtes Magnesiumhydrid ist hochreaktiv; es läßt sich katalytisch an 1-Alkene zu Diorganomagnesium-Verbindungen addieren und kann unter anderem zur Synthese von Silan und „aktivem Magnesium“ angewendet werden. Die Wasserstoffspeicherung in Form von Metallhydriden wird erörtert. Die Hydrier-/Dehydrierversuche ergaben, daß sich katalytisch hergestelltes Magnesiumhydrid (mit oder ohne Dotierung mit Fremdmetallen) als Hochtemperatur-Wasserstoffspeicher eignet.

## 1. Einleitung

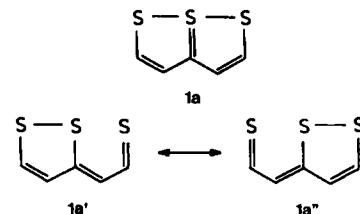
Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen (vornehmlich Grignard-Verbindungen) gehören seit Jahrzehnten zu den am meisten verwendeten Organometall-Verbindungen in der organischen Synthese<sup>[1]</sup>. Sie werden meistens über die Reaktion von Lithium oder Magnesium mit organischen Halogenverbindungen<sup>[1-3]</sup> erhalten.

Wie im folgenden Beitrag gezeigt wird, lassen sich Di-alkylmagnesium-Verbindungen katalytisch nach dem Vorbild der Trialkylaluminium-Synthese<sup>[4]</sup> gewinnen. Für die Aktivierung von Lithium bei den Katalysen dürfte die Bildung der „Polylithiumkomplexe“ aus Lithium und 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalenen (Abschnitt 2) eine wesentliche Rolle spielen, während bei der katalytischen Hydrierung von Magnesium dessen Aktivierung durch die reversible Bildung von „Magnesiumanthracen“ (Abschnitt 4) zustandekommt. In beiden Fällen entstehen die katalytisch aktiven Systeme erst durch Einbeziehung einer weiteren Metall(meist Übergangsmetall)-Komponente.

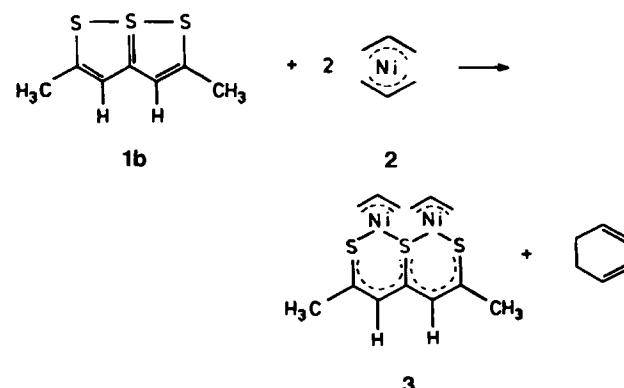
## 2. Polylithiumkomplexe aus phenylsubstituierten 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalenen oder verwandten Verbindungen und Lithium<sup>[5,6]</sup>

Den Anstoß für die Untersuchungen über die Reaktivität von 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalenen **1a**<sup>[7-9]</sup> gegenüber Lithium gab die Reaktion von **1b** mit Bis(η<sup>3</sup>-allyl)nickel **2** zum zweikernigen Nickelkomplex **3**<sup>[10]</sup>, die formal als ein Redox-Prozeß betrachtet werden kann.

Da die Reduktion von Trithiapentalenen, mit Kalium oder elektrochemisch, nur bis zum Radikal anion bekannt war<sup>[11,12]</sup>, untersuchten wir, ob mit Alkalimetallen im Überschuß die Dianionen erhalten werden können<sup>[13]</sup>. Wie sich



dabei herausstellte, reagieren phenylsubstituierte Trithiapentalene **1c-e** mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) oder 2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF) nicht wie erwartet mit zwei, sondern mit neun bis zehn mol Li pro mol Verbindung zu hochreaktiven, löslichen „Polylithiumkomple-

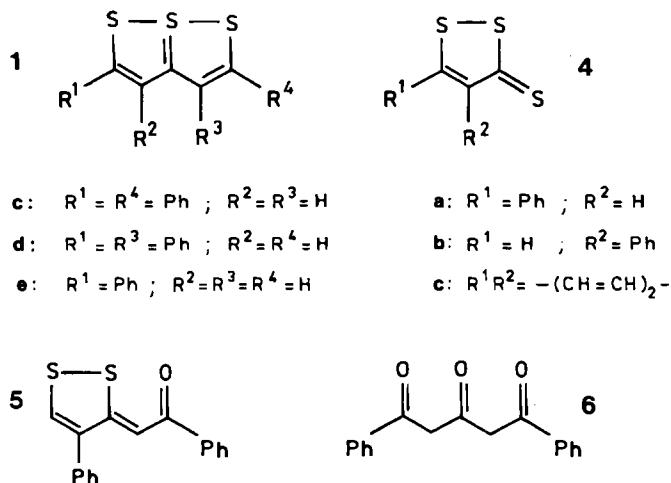


xen“; ähnliches Verhalten zeigen die 3H-1,2-Dithiol-3-thione **4a-c** (6-7 Li/Verbindung), 2-(4-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-yliden)acetophenon **5** (≈ 10 Li/Verbindung) sowie 1,5-Diphenyl-1,3,5-pantantrion **6** (≈ 8 Li/Verb.)<sup>[5]</sup>.

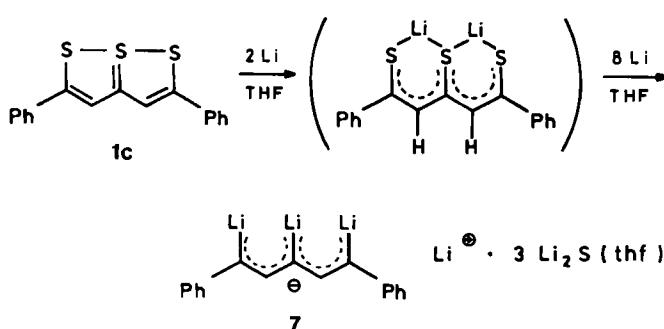
[\*] Prof. Dr. B. Bogdanović

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[\*\*] Nach Arbeiten von Ekkehard Bartmann, Borislav Bogdanović, Alexis Cordi, Gudrun Koppetsch, Oleg Kuzmin, Shih-tsien Liao, Paolo Locatelli, Meenakshi Maruthamuthu, Klaus Schlichte, Manfred Schwickerdi, Peter Sikorsky, Bernd Spliedhoff, Halszka Stepowska, Bernd Wermeckes, Uwe Westeppe und Ursula Wilczok. Der Autor dankt den genannten Mitarbeitern für ihre wertvollen Beiträge.



Für den Polylithiumkomplex **1cLi<sub>10</sub>(thf)** wurde aufgrund der Reaktion mit Wasser oder Iodmethan, Pentacen und Wasserstoff die Konstitution **7** vorgeschlagen.

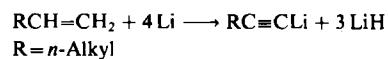


Bei der Reaktion von **1c** mit Lithium in THF oder MeTHF werden demnach sämtliche C–S- und S–S-Bindungen des Trithiapentalens gespalten und durch C–Li- und S–Li-Bindungen ersetzt; das entstehende Lithiumsulfid wird von der Organolithium-Verbindung komplexiert<sup>[14]</sup>. Ähnlich dürften auch die Reaktionen von **1d, e, 4a–c, 5** und **6** mit Lithium in THF oder MeTHF verlaufen. Unterstützt wird diese Annahme durch die <sup>7</sup>Li- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen an Polylithiumkomplexen aus **1d** und Lithium<sup>[15]</sup>. Näheres über die Struktur von Polylithiumkomplexen ist bisher nicht bekannt, da alle Kristallisationsversuche scheiterten. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten gelang es jedoch, die Kristallstruktur des THF-TMEDA(*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin)-Adduktes von Benzophenondilithium aufzuklären<sup>[15]</sup>.

### 3. Katalytische Reaktionen mit Trithiapentalen-MX<sub>n</sub>-Lithium und verwandten Systemen

#### 3.1. Katalytische Lithiierung von 1-Alkenen<sup>[16, 17]</sup>

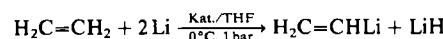
Die nichtkatalysierte Reaktion von 1-Alkenen mit Lithium führt zu 1-Alkinyllithium-Verbindungen und Lithiumhydrid, wobei (*E*)-1-Lithio-1-alkene als Nebenprodukt nachgewiesen wurden<sup>[18]</sup>.



Bei der Reaktion von Ethylen mit Lithium in Dimethoxymethan oder THF in Gegenwart von Biphenyl und Naphthalin entstehen geringe Mengen Vinylolithium, 1,4-Dilithiobutan und  $\alpha,\omega$ -Dilithioalkane<sup>[19]</sup>. „Acide“ Kohlenwasserstoffe, 1-Alkine<sup>[20]</sup>, Triphenylmethan<sup>[21]</sup> oder Cyclopentadien<sup>[22]</sup> lassen sich mit Lithium direkt metallieren.

Die THF-Lösungen der „Polylithiumkomplexe“ (Abschnitt 2) sind als Katalysatoren für die Lithiierung von 1-Alkenen nur schwach aktiv. Durch Einbeziehung von Metallhalogeniden MX<sub>n</sub> in diese Systeme lässt sich die katalytische Aktivität steigern und die Selektivität der Lithiierung beeinflussen. Als besonders wirksam erwiesen sich Kombinationen aus **1c** oder **1d**, Zn-, Fe<sup>III</sup>- oder Cu<sup>II</sup>-chlorid und Lithium<sup>[23]</sup>.

Bei der Lithiierung von Ethylen mit dem **1c/2ZnCl<sub>2</sub>/Li**-Katalysator erhält man in Ausbeuten von 70–75% Vinylolithium, daneben Lithiumhydrid sowie geringe Mengen  $\alpha,\omega$ -Dilithioalkane.



Vinylolithium kann vom ausgeschiedenen Lithiumhydrid getrennt und als C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Li·thf kristallin<sup>[16]</sup> oder in solvatfreier Form<sup>[24]</sup> isoliert werden.

Am Beispiel der Lithiierung von Propen wurde der Einfluß der MX<sub>n</sub>-Komponente auf die Aktivität und Selektivität der **1c/2MX<sub>n</sub>/Li**-Katalysatoren untersucht. Als Produkte entstehen dabei Lithiumhydrid und die vier isomeren Verbindungen **8a–d**, deren Mengenverhältnis durch Silylierung mit Chlortrimethylsilan und Gaschromatographie (GC) der resultierenden Organosilane bestimmt wurde (Tabelle 1).

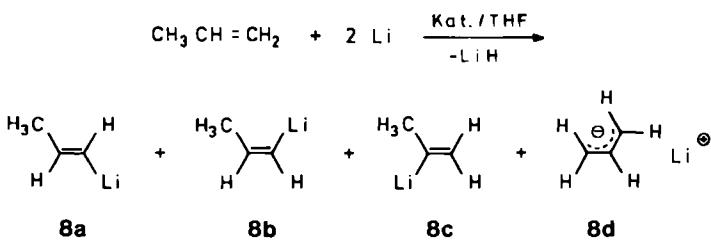


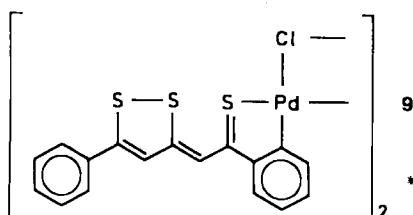
Tabelle 1. Einfluß von Metallsalzen auf die Aktivität und Selektivität der Lithiierung von Propen; Katalysator: 1% **1c**; [1c] = 0.04 mol/L.

MX <sub>n</sub>	$\frac{\text{mmol C}_3\text{H}_6}{\text{mmol Kat. · h}}$	Gesamtausbeute an C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Li [%] [a]	Isomerenverteilung [%] [b]			
			8a	8b	8c	8d
ZnCl <sub>2</sub>	7–8	75–83	85–90	0.5–1	2–6	8–9
CdCl <sub>2</sub>	5	47	90	1	2	7
HgCl <sub>2</sub>	2	40	94	0.7	—	5
FeCl <sub>3</sub>	5	56	83	2–3	7	7
CuCl <sub>2</sub>	5	59	68	1	9	22
PtCl <sub>2</sub>	3	75	37	1	2	60
[c]	1.6	41	13	0.3	1	85

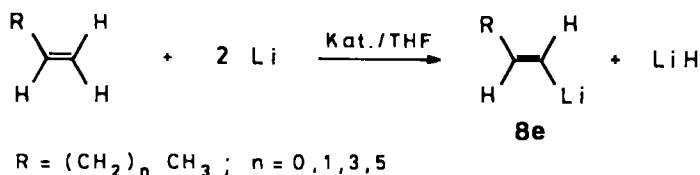
[a] Bezogen auf die Anfangskonzentration an Li. [b] Bestimmung durch GC-Analyse der silylierten Produkte. [c] Katalysator: **9**.

Beim Einsatz des **1c/2ZnCl<sub>2</sub>/Li**-Katalysators entsteht **8a** mit einer Selektivität von 85–90%. **8a** wurde anschließend durch Kristallisation oder in solvatfreier Form in 98–99proz. Isomerenreinheit isoliert<sup>[16, 24]</sup>. Der Anteil der Allyllithiierung nimmt bei Verwendung der Katalysatoren

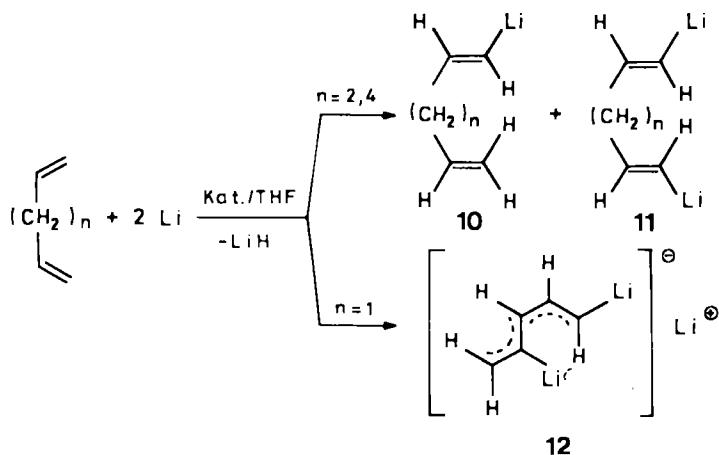
$\text{MX}_n$  in der Reihe  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$  zu; die höchste Selektivität zu **8d** (85%) wurde bei Einsatz des Komplexes **9** (herstellbar aus **1c** und  $\text{PdCl}_2^{[25]}$ ) beobachtet.



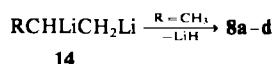
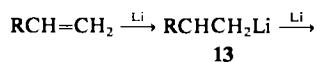
Höhere 1-Alkene lassen sich mit dem **1c**/2 $\text{ZnCl}_2$ /Li-Katalysator mit Selektivitäten von 90–97% zu (*E*)-1-Lithio-1-alkenen **8e** lithiiieren.



Die Lithiierung von 1,5-Hexadien oder 1,7-Octadien in Gegenwart des **4c**/2 $\text{CuCl}_2$ /Li-Katalysators<sup>[23]</sup> führte zu einem Gemisch von (*E*)-1-Lithio- $\alpha,\omega$ -alkadienen **10** und (*E,E*)- $\alpha,\omega$ -Dilithio- $\alpha,\omega$ -alkadienen **11**, während 1,4-Pentadien mit dem gleichen Katalysator die kristalline Trolithium-Verbindung **12** lieferte<sup>[26]</sup>.



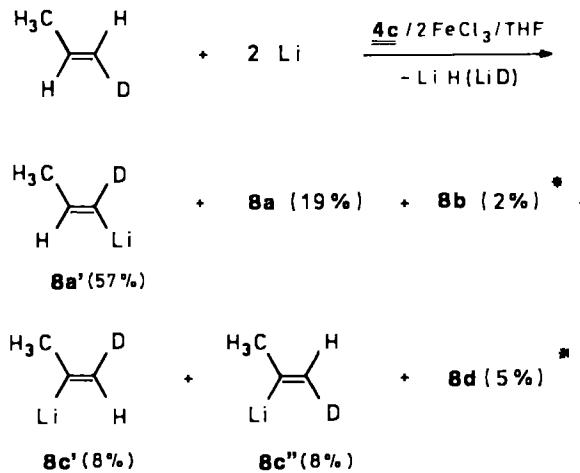
Für die katalytische Lithiierung kann ein Mechanismus diskutiert werden<sup>[19a]</sup> (Schema 1), bei dem nacheinander (beispielsweise über **13**) zwei Lithiumatome an die C=C-Bindung zum 1,2-Dilithioalkan **14**<sup>[27]</sup> addiert werden und anschließend die  $\beta$ -Eliminierung von Lithiumhydrid stattfindet. Je nach stereochemischem Verlauf der  $\beta$ -Eliminierung können aus **14** vier bei der Lithiierung von Propen nachgewiesene Produkte **8a–d** entstehen.



14

Schema 1.

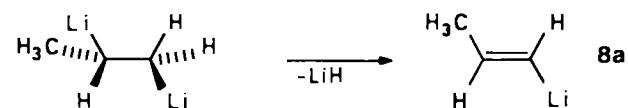
Gestützt wird dieser Vorschlag durch die *E/Z*-Isomerisierung, die bei der katalytischen Lithiierung von (*E*)-1-Deutero-1-propen beobachtet wird, wobei als Isomerisierungsprodukte (*E*)-1-Deutero-1-lithio-1-propen **8a'** und (*Z*)-1-Deutero-2-lithio-1-propen **8c'** nachgewiesen wurden<sup>[26]</sup>.



[\*] Deuterierungsgrad und -position nicht bestimmt

Sowohl in **14** als auch in dessen möglichen Vorläufern (wie **13**) ist die Rotation um die C–C-Bindung möglich. Die hohe *E*-Stereoselektivität der katalytischen Lithiierung von Propen und anderen 1-Alkenen (das *E/Z*-Verhältnis von 1-Lithio-1-alkenen liegt bei 98/2–99/1 oder höher) hängt möglicherweise mit den sterischen Restriktionen der  $\beta$ -Eliminierung aus **14** zusammen. So sollte z. B. nach einer *syn*-Addition zweier Li-Atome an die C=C-Bindung die  $\beta$ -Eliminierung nach dem *syn*-Mechanismus begünstigt sein, wenn sich die beiden „großen“ Gruppen  $\text{CH}_3$  (Alkyl) und Li in antiklinaler Position befinden.

Unklar ist bisher, auf welche Weise die Lithiierung von Propen in Abhängigkeit von der  $\text{MX}_n$ -Komponente des Katalysators in Richtung auf **8a** oder **8d** gesteuert wird.



### 3.2. Katalytische Hydrierung von Lithium

Die katalytische Hydrierung von Natrium unter milden Bedingungen mit einem Katalysatorsystem aus Titanetetrakisopropylat, Naphthalin und Natrium in THF wurde 1968 beschrieben<sup>[28]</sup>; auch Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titandichlorid in THF ist als Hydrikkatalysator für Natrium aktiv<sup>[29]</sup>.

Trithiapentalen/ $\text{MX}_n$ /Li und verwandte Systeme lassen sich als Hydrikkatalysatoren für Lithium unter milden Bedingungen verwenden<sup>[6,30]</sup>. Als bevorzugte Katalysatoren dieser Art erwiesen sich Kombinationen aus **1c** oder **4c**,  $\text{FeCl}_3$  und Lithium in THF, mit deren Hilfe nahezu quantitative Hydrierung von Lithium bei 0°C und 1 bar  $\text{H}_2$  mög-

lich ist (Abb. 1). Lithiumhydrid scheidet sich aus der Lösung in feinverteilter, hochreaktiver Form ab.

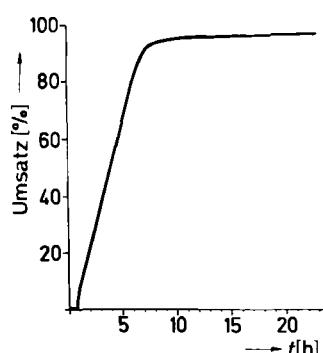


Abb. 1. Zeitverlauf der Hydrierung von Li bei 0°C; Katalysator: 2 mol-% 4c, 4 mol-% FeCl<sub>3</sub>, [4c] = 0.041 mol/L; Wasserstoffaufnahme aufgezeichnet mit Hilfe einer automatisch registrierenden Gasbürette [31].

#### 4. Katalytische Synthese von Magnesiumhydrid<sup>[32]</sup>

Die Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen bedarf langer Reaktionszeiten und drastischer Bedingungen<sup>[33]</sup>. Wegen der potentiellen Bedeutung der Hydride von Magnesium, seiner Legierungen und intermetallischen Verbindungen als reversible Wasserstoffspeicher<sup>[34]</sup> liegen zahlreiche Untersuchungen über die Verbesserung der Hydrierbarkeit von Magnesium durch Fremdmetallzusätze vor, auf die in Abschnitt 8 eingegangen wird. Über die Anwendung der homogenen Übergangsmetallkatalyse zur Hydrierung von Magnesium war zu Anfang unserer Arbeiten wenig bekannt<sup>[35]</sup>.

In Anlehnung an die katalytische Hydrierung von Lithium (Abschnitt 3.2) untersuchten wir zunächst Kombinationen aus Trithiapentalenen und Übergangsmetallhalogeniden als Hydrierkatalysatoren. Die katalytische Hydrierung gelang, nachdem wir zur Aktivierung von Magnesium Anthracen einsetzen, das nach Ramsden<sup>[3]</sup> mit Magnesium in THF ein schwerlösliches „Magnesiumanthracen“ bildet. Durch Umsetzung von Magnesium und Anthracen (oder von Magnesiumanthracen) insbesondere mit Chrom-, Titan- oder Eisenhalogeniden in THF erhält man Hydrierguskatalysatoren, die unter milden Bedingungen wirksam sind; bei Raumtemperatur und Normaldruck verläuft die Hydrierung langsam, schneller bei 60–65°C unter Druck<sup>[32]</sup>.

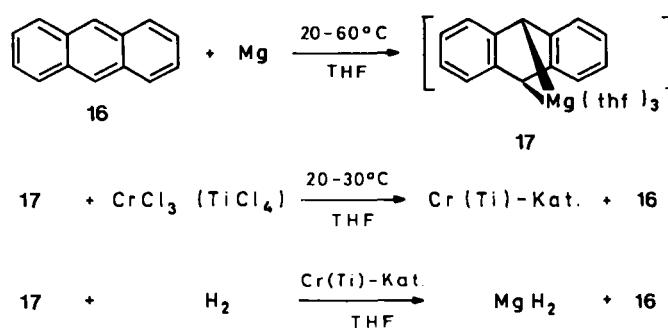


MX<sub>n</sub> = CrCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>

Die Synthese von Magnesiumhydrid **15** nach dieser Methode wurde in zahlreichen Versuchen erprobt und in einem Maßstab bis zu 15 kg betrieben. Durch Verbesserung der Katalysatoren gelang es kürzlich, die Hydrierzeiten von 12–16 h<sup>[32a]</sup> auf 1–2 h zu verkürzen<sup>[36]</sup>.

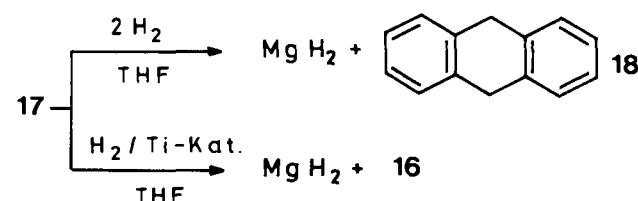
Die folgenden nachgewiesenen Reaktionen spielen bei der Hydrierung von Magnesium mit Hilfe von Mg-Anthracen/CrCl<sub>3</sub>- oder -TiCl<sub>4</sub>-Katalysatoren eine entscheidende Rolle<sup>[32a]</sup>: 1. Magnesium reagiert mit Anthracen **16** in THF

zu Magnesiumanthracen **17**<sup>[37]</sup>, das mit Magnesium und **16** in temperaturabhängigem, reversiblem Gleichgewicht vorliegt; 2. bei der Reaktion von **17** mit CrCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub> in THF, die zur Bildung des katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexes führt, entsteht freies Anthracen **16**<sup>[36]</sup>; 3. in Gegenwart des gelösten Chrom- oder Titankatalysators wird **17** zu Magnesiumhydrid hydriert, wobei **16** freigesetzt wird (9,10-Dihydroanthracen wird dabei nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen). Die Reaktionsfolge der ersten und dritten Gleichung in Schema 2 ergibt einen Katalysecyclus mit **17** als reaktiver Zwischenstufe.



Schema 2.

Einen Einblick in die Rolle des Übergangsmetalls und von **17** bei der katalytischen Hydrierung von Magnesium liefert der Vergleich der Hydrierung von **17** in Ab- und Anwesenheit einer katalytischen Menge TiCl<sub>4</sub>. Bei der Hydrierung einer Suspension von **17** in THF bei 58°C und 75 bar H<sub>2</sub> werden langsam (35 h) 2 mol H<sub>2</sub>/mol **17** unter Bildung von Magnesiumhydrid und 9,10-Dihydroanthracen **18** aufgenommen. Wird dagegen **17** unter den gleichen Bedingungen unter Zugabe 1/50 molarer Menge TiCl<sub>4</sub> hydriert, so wird in einer um eine Größenordnung schnelleren Reaktion nur noch Magnesium hydriert, während Anthracen **16** freigesetzt wird.

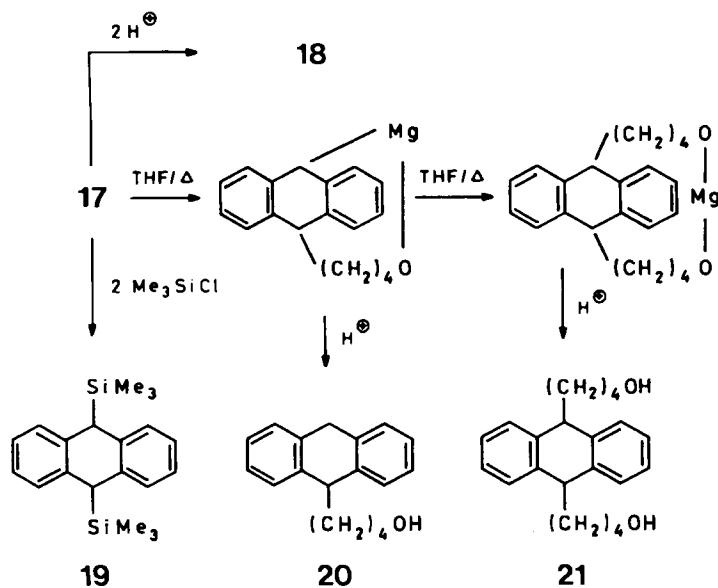


Bei der katalytischen Hydrierung von Magnesium sorgt der Titankatalysator für die Hydrierung von **17** zu MgH<sub>2</sub> und **16**; durch die Reaktion von **16** mit Magnesium wird eine konstante Konzentration von **17** aufrechterhalten<sup>[38]</sup>. Nach kinetischen Messungen ist die Bildungsgeschwindigkeit von **17** in THF bei 60°C sowohl zur Anthracenkonzentration als auch zur Mg-Oberfläche proportional<sup>[37]</sup>. In Übereinstimmung damit lässt sich bei 60°C durch Erhöhung der Anthracenkonzentration die Hydriergeschwindigkeit von Magnesium erhöhen<sup>[38]</sup>.

Im Hinblick auf die Bedeutung von **17** für die katalytische Hydrierung von Magnesium und für die Synthese von

Übergangsmetallkomplexen mit Anthracen-aktiviertem Magnesium als Reduktionsmittel<sup>[39]</sup> wurde die Verbindung NMR-spektroskopisch und chemisch charakterisiert und die Geschwindigkeit ihrer Bildung studiert<sup>[37]</sup>. Nach den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist Magnesium in 17 an den Positionen 9 und 10 von Anthracen gebunden, wobei die Mg—C-Bindungen als kovalente Bindungen mit stark polarem Charakter und mit einer Hybridisierung der C-Atome zwischen sp<sup>2</sup> und sp<sup>3</sup> beschrieben werden können.

17 kann auf zwei Arten reagieren: Bei der Protolyse<sup>[37]</sup> und Hydrierung ohne Katalysator zu 18<sup>[38]</sup>, sowie bei Reaktionen mit Chlortrimethylsilan<sup>[36]</sup> und THF (bei 120°C unter Druck)<sup>[37]</sup> zu den 9,10-Dihydroanthrylen-Derivaten 19–21, reagiert 17 wie eine Diorganomagnesium-Verbindung, d. h. als Nucleophil.



Bei der Zersetzung von 17 zu 16 und Magnesium<sup>[37]</sup>, bei der katalytischen Hydrierung<sup>[38]</sup> und bei der Verwendung von Anthracen-aktiviertem Magnesium als Reduktionsmittel<sup>[39]</sup> werden hingegen die Mg—C-Bindungen in 17 formal homolytisch gespalten, 17 wirkt hier als Quelle von „gelöstem, atomarem Magnesium“. Das bei den Reaktionen des zweiten Typs freigesetzte 16 kann erneut mit Magnesium zu 17 reagieren und damit wie ein Phasentransfer-Katalysator<sup>[39,40]</sup> größere Mengen Magnesium aktivieren.

## 5. Reaktionen von katalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid

Die Reaktivität des Feststoffs Magnesiumhydrid hängt stark von seinem Syntheseweg und von Verunreinigungen ab. Während das aus den Elementen bei hohen Temperaturen und Drücken hergestellte Magnesiumhydrid an der Luft stabil ist und nur milde mit Wasser reagiert<sup>[41]</sup>, entzündet sich das durch Pyrolyse von Diethylmagnesium erhaltene Produkt an der Luft und setzt sich heftig mit Wasser um<sup>[41a,42]</sup>. Durch Hydrierung von Magnesium in Gegenwart von Butadien im Überschuß in THF erhält man ein feines, reaktionsfähiges Magnesiumhydrid mit großer spezifischer Oberfläche ( $100 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[43]</sup>. Durch eine besonders hohe Reaktivität zeichnet sich nach Ashby et al.<sup>[44]</sup> das

aus Diorganomagnesium- oder Grignard-Verbindungen und LiAlH<sub>4</sub><sup>[45]</sup> (oder aus MgBr<sub>2</sub> und NaH<sup>[46]</sup>) in THF hergestellte Magnesiumhydrid aus. Dieses „aktive Magnesiumhydrid“ wurde zur Synthese von Magnesiumhydridhalogeniden<sup>[47]</sup>, -alkoholaten<sup>[48]</sup>, -amiden<sup>[49]</sup>, -alkylen und -arylen<sup>[50]</sup>, zur Hydromagnesiierung von Alkenen und Alkinen<sup>[51]</sup> (vgl. Abschnitt 5.1) sowie zur Reduktion organischer Verbindungen<sup>[44]</sup> verwendet.

Im Gegensatz zu Magnesiumhydrid<sup>[33,41]</sup>, hergestellt aus den Elementen bei hohen Temperaturen, erweist sich das katalytisch gewonnene Magnesiumhydrid 15<sup>[32,36]</sup> als besonders reaktionsfreudig und bietet sich als Wasserstoffspeicher und für folgende Anwendungen an:

- Abtrennung von H<sub>2</sub> aus Gasgemischen
- Reduktions- und Trockenmittel
- Herstellung von löslichen Magnesiumhalogenidhydriden, von aktivem Magnesium und von Elementen und Elementhydriden
- Spaltung von Allylethern
- Träger für heterogene Katalysatoren
- Addition an 1-Olefine unter Bildung von Diorganomagnesium-Verbindungen (Hydromagnesiierung)

Die Hydromagnesiierung von Alkenen (Abschnitt 5.1) und die Eignung von 15 als Wasserstoffspeicher (Abschnitt 8) wurden bisher eingehender untersucht.

Für die Synthese kann 15 als Suspension in THF oder als Feststoff eingesetzt werden, wobei die frisch hergestellte Suspension eine höhere Reaktivität gewährleistet. Als Wasserstoffspeicher kann nur der Feststoff dienen. So-wohl die Suspension als auch der Feststoff sind pyrophor und reagieren heftig mit Wasser; beim Umgang mit beiden ist daher Vorsicht geboten! Je nach Katalysator, Hydrier- und Aufbereitungsbedingungen enthalten die Feststoffproben wechselnde Mengen THF (1–5%), 16 (0.02–0.1%), 18 (0.02–0.2%)<sup>[\*]</sup>, 20 und 21 (zusammen 0.1–0.3%)<sup>[\*]</sup>, n-Butanol (0.3–0.8%)<sup>[\*][37]</sup>, MgCl<sub>2</sub> (5%) und Cr oder Ti (0.1–0.7%) als Verunreinigungen und weisen eine spezifische Oberfläche von 70–130  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 2) und Röntgen-Beugungsaufnahmen besteht der Feststoff aus Agglomeraten (0.5  $\mu\text{m}$ ) von Mikrokristallen (0.05  $\mu\text{m}$ )<sup>[52]</sup>. Wegen der hohen spezifischen Oberfläche eignet sich 15 z. B. als Trägermaterial für Katalysatoren<sup>[53]</sup>.

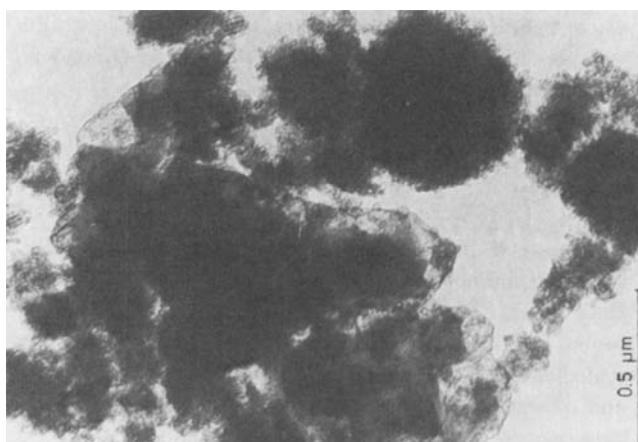


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von katalytisch hergestelltem MgH<sub>2</sub> 15.

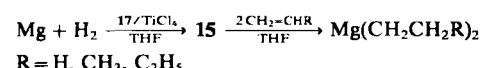
[\*] Nach Hydrolyse.

## 5.1. Katalysierte Addition an 1-Alkene ("Hydromagnesiierung" von Alkenen)<sup>[54]</sup>

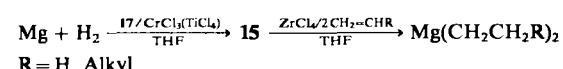
Während die Addition der Hydride von Aluminium<sup>[55]</sup>, Bor<sup>[56]</sup>, Silicium<sup>[57]</sup>, Zinn<sup>[58]</sup> und Zirconium<sup>[59]</sup> an Alkene und Alkine (Hydrometallierung) in den vergangenen 25–30 Jahren intensiv erforscht wurde, war zu Beginn unserer Arbeiten über die Addition definierter Magnesiumhydride an C=C-Bindungen wenig bekannt. Die nichtkatalysierte Reaktion des nach verschiedenen Methoden hergestellten Magnesiumhydrids mit Ethylen und anderen Alkenen lieferte Dialkylmagnesium-Verbindungen in geringen Ausbeuten<sup>[60]</sup>. Über die  $Cp_2TiCl_2$ -katalysierte Addition von „aktivem Magnesiumhydrid“ an 1-Alkene und Alkine wurde kurz berichtet<sup>[51]</sup>. Eingehender untersucht wurden die „indirekten Hydromagnesiierungen“ von Alkenen und Alkinen mit Grignard-Verbindungen, die  $\beta$ -Wasserstoffatome tragen, katalysiert durch Titan-<sup>[61]</sup> oder Nickelverbindungen<sup>[62]</sup>.

Die Dialkylmagnesium-Verbindungen, die zur Herstellung hochaktiver Ziegler-Katalysatoren technische Bedeutung erlangt haben<sup>[63]</sup>, werden zur Zeit nach der Grignard-Methode über das Schlenck-Gleichgewicht<sup>[64]</sup> oder durch Alkylierung von Magnesiumchlorid mit Organolithium-Verbindungen<sup>[64c, 65]</sup> gewonnen.

Versuche zur Addition von **15** an 1-Alkene ergaben, daß der für die Hydrierung von Magnesium verwendete **17/TiCl<sub>4</sub>**-Katalysator und in geringerem Maße der **17/CrCl<sub>3</sub>**-Katalysator (Abschnitt 4) auch als Additionskatalysatoren aktiv sind. Die Synthese von Diethyl-, Dipropyl- oder Dibutylmagnesium wird z. B. so durchgeführt, daß **15** in Gegenwart des **17/TiCl<sub>4</sub>**-Katalysators erzeugt und anschließend *in situ* mit Ethylen, Propen oder 1-Buten umgesetzt wird<sup>[66]</sup>. Hierbei werden mit Ethylen innerhalb von 2.5 h bei 75°C bzw. mit 1-Buten innerhalb von 3 h bei 80–100°C Umsätze von 100 bzw. 85–90% zu den Dialkylmagnesium-Verbindungen erzielt<sup>[67]</sup>.



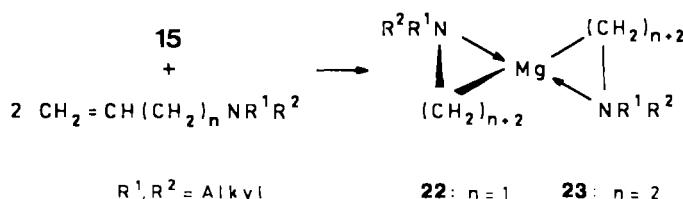
Aktivere Katalysatoren für die Addition von **15** an 1-Alkene erhält man durch Umsetzung von **15** mit Zirconiumtetrahalogeniden. Dabei wird meistens so verfahren, daß das mit Hilfe des Cr-Katalysators hergestellte **15** nach Zugabe des Zr-Katalysators mit dem 1-Alken zu Dialkylmagnesium umgesetzt wird.



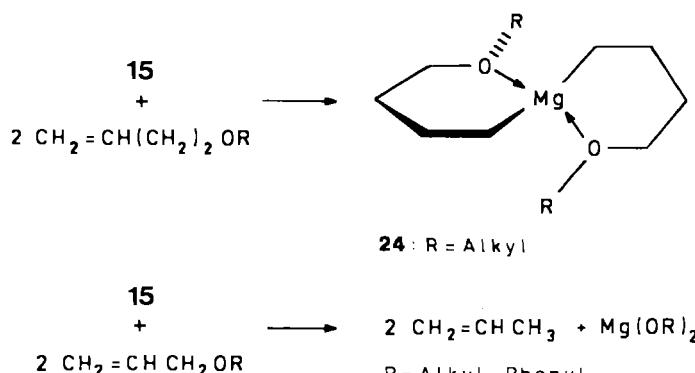
Die in THF hergestellten Dialkylmagnesium-Verbindungen können direkt für die Synthese eingesetzt werden; man kann sie aber auch durch Abspaltung von komplexgebundenem THF im Vakuum bei erhöhter Temperatur und anschließende Kristallisation bzw. Extraktion als katalysator- und nahezu THF-freie Feststoffe oder Lösungen in Kohlenwasserstoffen<sup>[54, 67]</sup> erhalten. Als Methode zur Gewinnung von Dialkylmagnesium-Verbindungen zeichnet sich die katalytische Hydromagnesiierung von 1-Alkenen gegenüber den bekannten Methoden<sup>[64, 65]</sup> dadurch aus, daß nur ungefähr die Hälfte Magnesium verbraucht wird, nur

geringe Mengen magnesiumhaltiger Nebenprodukte anfallen und 1-Alkene, anstelle primärer Alkylhalogenide, als Edukte dienen. Die Umsetzung der Dialkylmagnesium-Verbindungen mit Elektrophilen ergibt, daß die katalytische Hydromagnesiierung von 1-Alkenen hochregioselektiv (99.7%) als  $M \rightarrow C_1$ -Addition verläuft. Die entsprechende MgH<sub>2</sub>-Addition an 1,1- und 1,2-Dialkylalkene findet kaum statt.

Außer an 1-Alkene läßt sich **15** katalytisch (Zr-Katalysator) auch an tertiäre Allyl- und Homoallylamine zu den monomeren, im Vakuum destillierbaren Verbindungen **22** bzw. **23** addieren.



Die katalysierte MgH<sub>2</sub>-Addition an Homoallylether führt zu den analogen Verbindungen **24**<sup>[68, 69]</sup>, während es bei der Reaktion von **15** mit Allylether in Gegenwart der Katalysatoren anstelle der Addition zur reduktiven Spaltung der Allyl-O-Bindung kommt<sup>[68, 70]</sup>.



Über die katalysierte Addition von **15** an Isopren und Styrol wurde an anderer Stelle berichtet<sup>[71]</sup>.

## 5.2. Reaktionen mit funktionalisierten organischen Verbindungen

Über die Reaktivität von **15** gegenüber organischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen liegen noch wenige Untersuchungen vor. Aliphatische und aromatische Ester, Aldehyde und Ketone werden durch **15** nur in geringen Ausbeuten zu Alkoholen reduziert, da größtenteils Kondensationen eintreten. Die reduktive Spaltung von Allylethern mit **15** wurde bereits erwähnt (Abschnitt 5.1). *n*-Butylchlorid wird von **15** in siedendem THF zu *n*-Butan reduziert, während die Reaktion mit Allylchlorid (Abschnitt 6) zu Magnesiumchloridhydrid führt.

## 5.3. Synthese von Hydriden

Mit Siliciumchloriden oder Organosiliciumchloriden reagiert **15** in THF bei Raumtemperatur oder wenig dar-

über in hohen Ausbeuten zu Silanen. Auf diesem Wege läßt sich z. B. Monosilan, das zur Herstellung hochreinen Siliciums verwendet wird<sup>[72-74]</sup>, im Eintopfverfahren aus Mg, H<sub>2</sub> und SiCl<sub>4</sub> gewinnen<sup>[75]</sup> (Synthesemethoden für SiH<sub>4</sub>, vgl. [74, 76, 77]).

Die Reaktion von **15** mit Alkalimetallalkoholaten in Ethern führt zu Alkalimetallhydriden und löslichen Alkalimetall-alkoxomagnesaten<sup>[78, 79]</sup>.

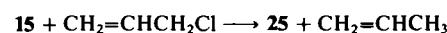
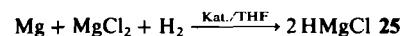


M = Li, Na, K; n = 3-5; R = Et, tBu, cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Wie von Nöth<sup>[80]</sup> gezeigt wurde, reagiert **15** in THF bei Raumtemperatur mit Boran zu kristallinem Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3 thf.

## 6. Magnesiumchloridhydrid

Durch Umsetzung von **15** mit Magnesiumchlorid in THF<sup>[47]</sup> erhält man Magnesiumchloridhydrid **25** in geringen Ausbeuten. Nahezu quantitativ läßt sich hingegen **25** in THF herstellen, indem Magnesium in MgCl<sub>2</sub>-gesättigtem THF mit dem **17**/CrCl<sub>3</sub>-Katalysator (vgl. Abschnitt 4) bei 0°C hydriert wird<sup>[32b, 81]</sup>. Auch durch Reaktion von **15** mit Allylchlorid in THF läßt sich **25** (Ausbeute ca. 80%) gewinnen<sup>[68]</sup>. **25** ist als lösliches Reduktions- und Hydro-magnesiierungsmittel von Interesse.



## 7. Aktives Magnesium aus katalytisch gewonnenem Magnesiumhydrid

Aktivierte Formen von Magnesium finden Anwendung in chemischen Synthesen, insbesondere für Grignard-Reaktionen<sup>[18]</sup>, als Reduktionsmittel<sup>[82]</sup>, zur Herstellung von Butadienmagnesium<sup>[83]</sup> etc. Mit aktivem Magnesium verlaufen diese Reaktionen effizienter oder es werden neue Reaktionen<sup>[84]</sup> beobachtet. Nach Rieke kann Magnesium in einer aktiven Form durch Reduktion von Magnesiumhalogeniden mit Alkalimetallen, insbesondere mit Kalium in THF oder 1,2-Dimethoxyethan<sup>[85, 86]</sup>, gegebenenfalls unter Zusatz von Naphthalin als Elektronenüberträger<sup>[87, 88]</sup>, gewonnen werden. Auch das durch Verdampfung erzeugte feinteilige Magnesium<sup>[89]</sup> wird in der Synthese verwendet<sup>[90]</sup>.

Ein hochreaktives, pyrophores und für die Synthese nützliches Magnesium Mg\* mit einer spezifischen Oberfläche von 20-28 m<sup>2</sup>/g wird gewonnen, indem **15** oberhalb von 250°C bei verminderter Druck oder oberhalb von 300°C bei Normaldruck dehydriert wird.



Diese Methode zeichnet sich gegenüber bekannten Methoden dadurch aus, daß ohne Lösungsmittel gearbeitet wird und daß Mg\* frei von Alkalimetallen und Alkalimetallhalogeniden ist<sup>[91]</sup>. Die hohe Reaktivität von Mg\* gegenüber Wasserstoff wird in Abschnitt 8.3 erörtert.

## 8. Das MgH<sub>2</sub>/Mg-System als Wasserstoffspeicher

Zur Einführung soll zunächst ein Überblick über Wasserstoff als Energieträger und über die Problematik der Wasserstoffspeicherung gegeben werden.

### 8.1. Wasserstoff als Energieträger und Wasserstoffspeicherung

Zur Lösung der anstehenden und zukünftigen Energieprobleme wird Wasserstoff als ein in vieler Hinsicht idealer, sekundärer Energieträger diskutiert und untersucht<sup>[92]</sup>. Die Vorteile von Wasserstoff sind insbesondere: Der von allen chemischen Brennstoffen höchste Energieinhalt pro Gewichtseinheit<sup>[93]</sup>, vielseitige Einsatzmöglichkeiten im Energiesektor sowie einfache, kostengünstige Transportierbarkeit als Gas durch Pipelines<sup>[94]</sup>. Im Hinblick auf die Luftverschmutzung und die im nächsten Jahrtausend drohende Gefahr klimatischer Veränderungen infolge des möglichen Anstiegs des Kohlendioxidgehaltes der Atmosphäre („Treibhauseffekt“)<sup>[97]</sup> ist der entscheidende Vorteil von Wasserstoff gegenüber Kohle, Erdölprodukten oder Erdgas seine Verbrennung zu Wasser<sup>[96]</sup>.

Der Realisierung einer Wasserstoffenergiewirtschaft – man rechnet allerdings erst gegen Ende dieses Jahrhunderts mit einem Anstieg des Wasserstoffverbrauchs im Energiesektor<sup>[95]</sup> – stehen eine Reihe ungelöster Probleme entgegen: Zum einen die Wasserstofferzeugung mit Hilfe primärer Energiequellen (z. B. Sonnen- oder Kernenergie), zum anderen technische Probleme, die mit der Einführung von Wasserstoff als Energieträger in Industrie, Transportwesen und Haushalt verbunden sind. Zum zweiten Komplex gehört auch die Wasserstoffspeicherung, denn ohne einfache, wirtschaftliche und sichere Methoden zur Speicherung größerer Mengen bei geringem Raum- und Gewichtsbedarf ist seine Anwendung in vielen dieser Bereiche, insbesondere im Transportsektor, kaum denkbar.

Im Prinzip läßt sich Wasserstoff in elementarer Form, als Gas oder Flüssigkeit, oder in chemisch gebundener Form speichern. Für die zweite Art werden gegenwärtig Metallhydride intensiv untersucht<sup>[98]</sup>. NH<sub>3</sub> wird für die H<sub>2</sub>-Speicherung heute technisch verwendet<sup>[99]</sup> und Methylcyclohexan zu diesem Zweck in Betracht gezogen<sup>[100]</sup>.

### 8.2. Metallhydride als reversible Wasserstoffspeicher

Da die Reaktion von Wasserstoff mit Metallen, Metall-Legierungen oder intermetallischen Verbindungen, die in vielen Fällen zu Metallhydrid-Systemen führt, exotherm und reversibel ist, können Metallhydride durch Wärmezufuhr Wasserstoff wieder abgeben.



M = Metall, Metall-Legierung, intermetallische Verbindung

Im Prinzip kann der Prozeß der Be- und Entladung beliebig oft wiederholt werden; er ist die Grundlage für die Anwendung von Metallhydrid/Metall-Systemen als Wasserstoffspeicher, die gleichzeitig auch Wärmespeichersysteme sind.

Wichtige Kriterien für die Auswahl von Metallhydriden als Wasserstoffspeicher sind hoher Wasserstoffgehalt je Gewichts- und Volumeneinheit, Wasserstoffdissoziationsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur, zufriedenstellende Geschwindigkeit und Wiederholbarkeit der Dehydrier-/Hydrierprozesse und ihre Abhängigkeit von Verunreinigungen in Wasserstoff. Nicht zuletzt spielen die wirtschaftlichen Faktoren (Rohstoff- und Herstellungskosten der Hydride) eine ausschlaggebende Rolle. Tabelle 2 enthält Angaben über einige bekannte Metallhydrid-Metall-H<sub>2</sub>-Speichersysteme. Die sogenannten Tieftemperaturspeicher (LaNi- und FeTi-H<sub>2</sub>-Systeme) nehmen pro Gewichtseinheit relativ wenig Wasserstoff auf, er ist aber bereits bei 20°C verfügbar. Dagegen setzen die Hochtemperaturspeicher (Mg<sub>2</sub>Ni- und Mg-H<sub>2</sub>-Systeme) erst oberhalb 250°C Wasserstoff frei. Die Wasserstoffdichten in allen diesen Hydriden liegen höher als in flüssigem Wasserstoff.

Tabelle 2. Charakteristika einiger Metall/Metallhydridsysteme.

	Gew.-% H <sub>2</sub>	Zersetzungstemperatur [°C] ( $P_s = 1 \text{ bar}$ )	Energiedichte [MJ/kg]
TiFe/TiFeH	1.00	— 6	1.2
TiCr <sub>2</sub> /TiCr <sub>2</sub> H	1.20	— 20	1.4
TiCo/TiCoH	1.30	130	1.4
LaNi <sub>5</sub> /LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.37	20	1.5
Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> /Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3.00	230	3.6
Mg <sub>2</sub> Ni/Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3.16	250	3.8
Mg/MgH <sub>2</sub>	7.66	284	9.0

Magnesiumhydrid hat den höchsten Wasserstoffgehalt aller in Frage kommenden Metallhydride (7.6%) und damit die höchste Energiedichte pro Gewichtseinheit des Speichermaterials (9 MJ/kg); auch ist der Magnesiumpreis relativ niedrig. Daher erscheint Magnesium als ein optimales H<sub>2</sub>-Speichermaterial im Transportsektor. Abgesehen von der hohen Dissoziationstemperatur stand bisher die unbefriedigende Geschwindigkeit des Dehydrier-/Hydrierprozesses einer Anwendung des MgH<sub>2</sub>/Mg-Systems<sup>[33d-h, 101]</sup> im Wege. Durch Dotieren bzw. Legieren von Magnesium mit Metallen (Al<sup>[102]</sup>, In<sup>[33c]</sup>, Ce<sup>[103]</sup>, La<sup>[103c]</sup>, Fe<sup>[104]</sup>, verschiedene Metalle<sup>[105]</sup>) oder mit intermetallischen Verbindungen (Mg<sub>2</sub>Ni<sup>[34b, 102, 103a, 106]</sup>, Mg<sub>2</sub>Cu<sup>[33g, 34a]</sup>, LaNi<sub>5</sub><sup>[105a]</sup>) gelingt es, die Geschwindigkeit des Be- und Entladevorgangs zu erhöhen; dafür sind allerdings beträchtliche Anteile an Fremdmetall (z.B. 10 Gew.-% Ni<sup>[103a, 106]</sup>) notwendig, und die Speicherkapazitäten solcher Systeme liegen unterhalb derer von Magnesiumhydrid<sup>[103a]</sup>.

### 8.3. Katalytisch erzeugtes Magnesiumhydrid als Wasserstoffspeicher<sup>[107]</sup>

Für die Untersuchung der Eigenschaften der MgH<sub>2</sub>-Proben als H<sub>2</sub>-Speicher verwenden wir zwei Prüfverfahren: Beim Normaldrucktest lässt man MgH<sub>2</sub>-Proben bei Normaldruck einen oder mehrere Dehydrier-/Hydrierzyklen durchlaufen; beim Druckdauertest werden solche Proben bei wenig erhöhtem Hydrierdruck (maximal 15 bar) einer Serie von beliebig vielen Dehydrier-/Hydrierzyklen unterworfen.

Die Normaldrucktests werden in der hierfür konstruierten thermovolumetrischen Apparatur<sup>[31]</sup> (Abb. 3) durchgeführt. Der Ofen mit der MgH<sub>2</sub>-Probe (0.5–1.0 g) im Probengefäß wird über die Zersetzungstemperatur von MgH<sub>2</sub> bei Normaldruck (284°C), z. B. auf 330°C, aufgeheizt. Der Verlauf der Wasserstoffentwicklung wird mit Hilfe der Gasbürette automatisch registriert und gleichzeitig die Temperatur der Probe aufgezeichnet. Nach beendeter Dehydrierung wird durch Senkung der Ofentemperatur unterhalb 284°C (z. B. auf 230°C) in gleicher Weise die Adsorption von Wasserstoff an metallisches Magnesium registriert. Der beschriebene Cyclus dient als empirischer Test zur Untersuchung von MgH<sub>2</sub>- oder sonstigen Metallhydrid-Proben hinsichtlich ihres Wasserstoffgehaltes und der Geschwindigkeit der Wasserstoffent- und -beladung bei Normaldruck<sup>[31]</sup>.

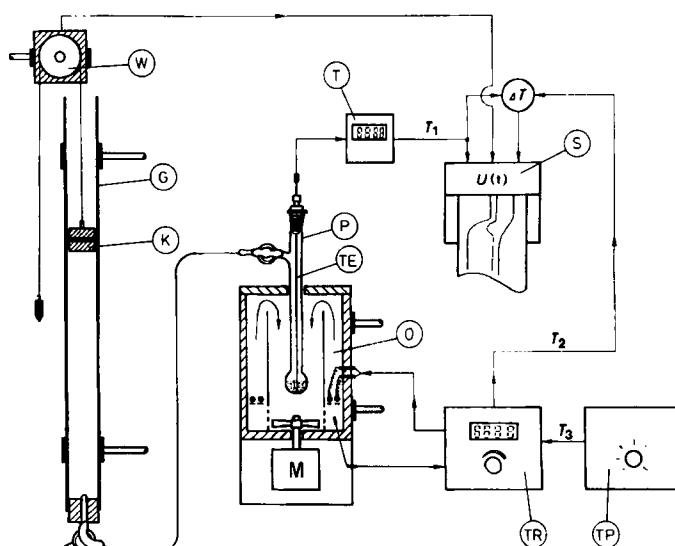


Abb. 3. Thermolyse-Apparatur zur Untersuchung von Wasserstoffspeichermaterialien bei Normaldruck. G Gasbürette; K Kolben; W Weg/Spannungs-Umsetzer; O elektrisch beheizter Ofen; P Probengefäß; T Digitalthermometer; TE Thermoelement; TP Temperatur-Programmer; TR Temperatur-Regler; S Dreikanal-Schreiber;  $T_1$  Temperatur der Probe;  $T_2$  Temperatur des Ofens;  $T_3 = T_{\text{soil}}$ .

MgH<sub>2</sub>-Proben verschiedener Herkunft und Nachbehandlung (Abb. 4) zeigen sehr unterschiedliches Verhalten. Das bei hohen Temperaturen hergestellte Magnesiumhydrid<sup>[33j]</sup> (Abb. 4a) liefert bei 382°C innerhalb von 6 h 3.5 Gew.-% H<sub>2</sub>; bei der Rehydrierung bei 230°C wird nur ein Bruchteil des abgegebenen Wasserstoffs wieder aufgenommen. Die Dehydrierung einer Probe, gewonnen durch Hydrierung von Magnesium, das mit 10% Ni legiert ist (Abb. 4b), verläuft rasch bei 330°C unter Abgabe von 6.3 Gew.-% H<sub>2</sub>; bei 230°C und Normaldruck ist aber auch in diesem Falle nur eine teilweise Rehydrierung möglich. Wesentlich vollständiger verläuft unter den gleichen Bedingungen die Rehydrierung der Proben von 15 (Abb. 4c). Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften wird durch Dotierung von 15 mit geringen Mengen von Fremdmetallen (0.5–2%) nach einem hierfür entwickelten Dotierungsverfahren<sup>[108]</sup> (Abb. 4d) erreicht. Den Verlauf von drei Dehydrier-/Hydrierzyklen bei Normaldruck beim Einsatz von dotiertem 15 zeigt Abbildung 5. Es sind unseres Wissens die mildesten Bedingungen für die Beladung eines H<sub>2</sub>-Speichers auf Magnesiumbasis.

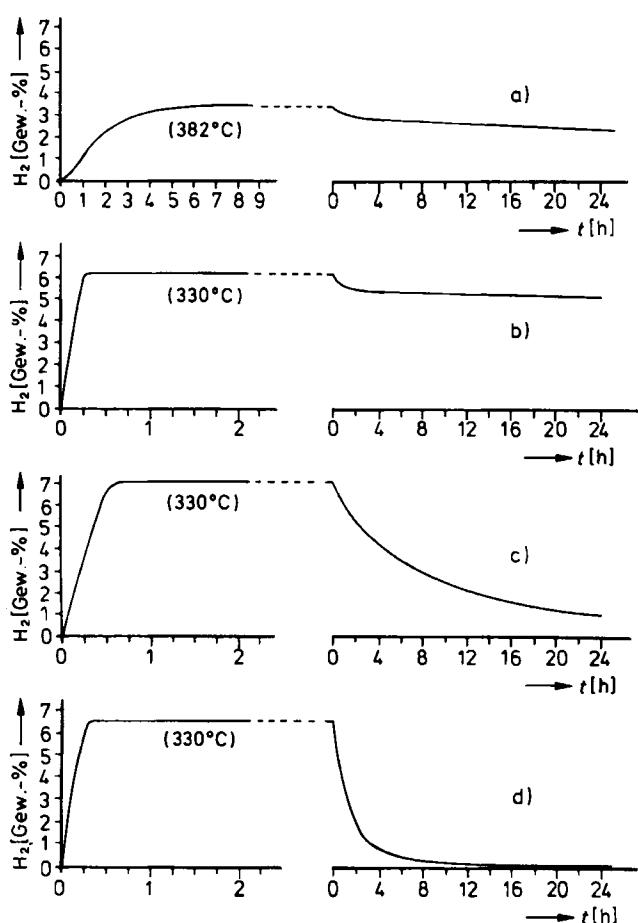


Abb. 4. Speichereigenschaften von  $\text{MgH}_2$ -Proben bei Normaldruck. a) Technisches  $\text{MgH}_2$ ; b) hydrierte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -Legierung; c) 15'; d) 15, dotiert. Links Dehydrierung bei 1 bar, Temperatur in Klammern, rechts Rehydrierung bei 1 bar,  $230^\circ\text{C}$ .

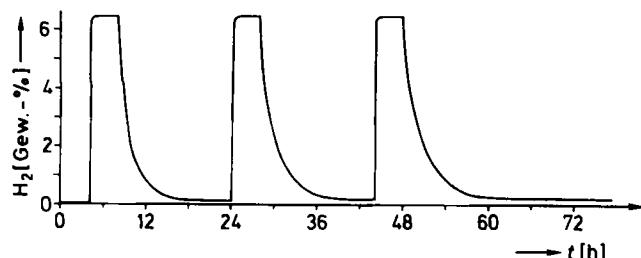


Abb. 5. Drei Hydrier-/Dehydrier-Cyclen, durchgeföhrt an dotiertem 15'.

Die Druckdauertests werden in einer vollautomatischen Apparatur (Abb. 6) durchgeführt. Dabei werden die Proben von 15 oder 15', d. h. 15 nachdotiert mit Fremelmetallen<sup>[108]</sup> (sowie andere Magnesium- oder Metallhydrid-Proben), einer Serie von beispielsweise 30–50 Dehydrier-/Hydrierzyklen unterzogen, wobei innerhalb einer Zyklusserie Hydrierdruck, -temperatur und -zeit sowie Dehydrierungszeit variiert werden können. Druckdauertests – durchgeführt an Proben von 15 und 15' – ergeben, daß die Kinetik und die Speicherkapazität dieser  $\text{MgH}_2/\text{Mg}$ -Systeme in 30–50 oder mehr Zyklen innerhalb der Meßfehler konstant bleiben, obwohl für diese Versuche 99.9proz., d. h. nicht extrem reiner, Wasserstoff verwendet wurde. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist allerdings bei 15 und 15' sehr verschieden (Abb. 7). Die größten Unterschiede weisen die Hydrierkurven bei niedri-

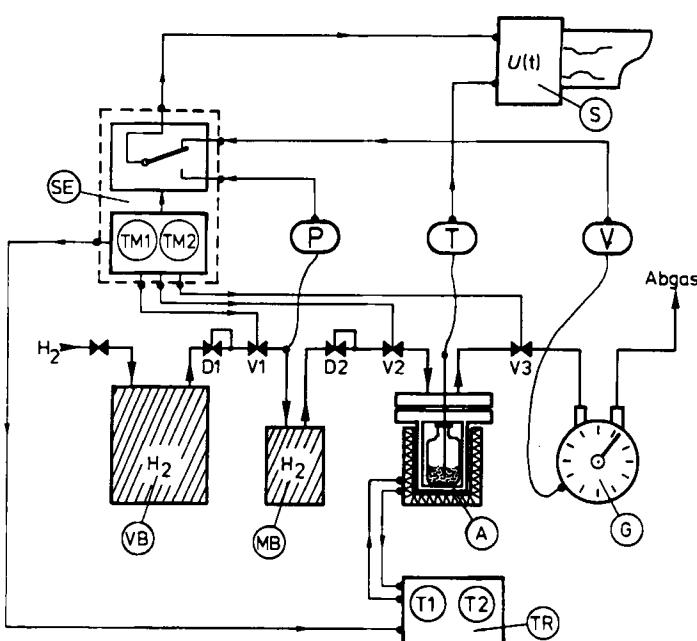


Abb. 6. Vollautomatische Apparatur zur Untersuchung von  $\text{MgH}_2$ -Proben unter Druck (schematische Darstellung). A Autoklav mit Heizgestell; D1, D2 Druckminderer; G Gasuhr; MB Meßbombe für  $\text{H}_2$ ; P Meßumformer Druck; S Zweikanal-Schreiber; SE elektronische Steuereinheit; T Digitalthermometer; T1, T2 Temperaturfühler für Hydrierung bzw. Dehydrierung; TM1, TM2 Zeitgeber für Hydrierung bzw. Dehydrierung; TR Temperaturregler; V Meßumformer Gasvolumen; V1, V2, V3 elektrisch steuerbare Ventile; VB Vorratsbombe für  $\text{H}_2$ .

gen Drücken (2–3 bar  $\text{H}_2$ -Druck) auf, bei denen die „effektiven“ Hydrierzeiten von 15 mindestens dreimal so lang sind. Bei höheren Drücken wird der Unterschied in der Hydriergeschwindigkeit zwischen den dotierten und nicht-dotierten Proben geringer, da bei schnelleren Hydrierungen der Wärmetransport zunehmend der geschwindigkeitsbestimmende Faktor wird.

Nach den vorliegenden Ergebnissen erscheinen sowohl 15 als auch 15' als Speichermaterialien mit der bisher höchsten bekannten Wasserstoffspeicherkapazität (ca. 7%) auch für praktische Zwecke geeignet, wobei die milden Hydrierbedingungen und die hohen Geschwindigkeiten

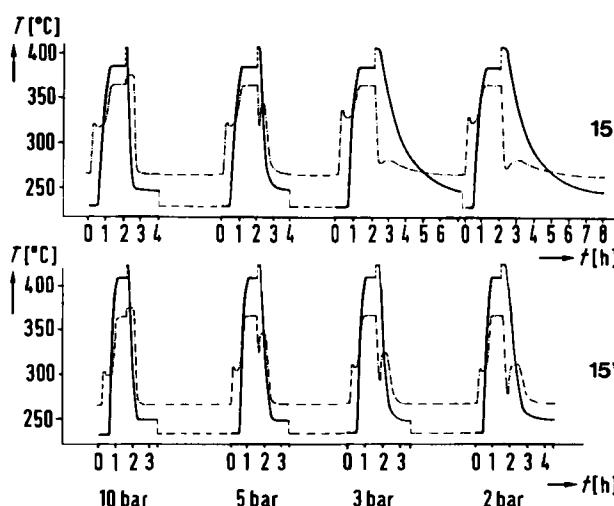


Abb. 7. Vergleich der Speichereigenschaften von 15 und 15' bei verschiedenen Drücken. —:  $\text{H}_2$ -Aufnahme und -Abgabe (willkürliche Einheiten); - - -: Temperaturverlauf.



Abb. 8. Verpreßtes, luftstables Mg/MgH<sub>2</sub>-Speichermaterial mit Hydridspeicherrohr (Zentrale Forschung der Daimler-Benz AG).

der Be- und Entladung von **15** mit H<sub>2</sub> ein technischer Vorteil sein können.

Um die Anwendung von **15** als H<sub>2</sub>-Speicher in der Praxis zu testen, wurden Hydridspeicherrohre (Abb. 8) mit **15** gefüllt, das in zylindrische Körper verpreßt war. Die Verpressung dient dazu, möglichst hohe Wasserstoffdichten pro Volumeneinheit des Speicherbehälters zu erreichen<sup>[109]</sup>, die Wärmeleitfähigkeit zu verbessern sowie die pyrophoren Eigenschaften des Pulvers herabzusetzen<sup>[110]</sup>. Bei den Druckdauertests (60–70 Cyclen) mit **15** in verpreßter Form wurden hinsichtlich der Speicherkapazität und Geschwindigkeit ähnliche Ergebnisse wie mit nichtverpreßtem **15** erzielt.

Als mögliche Anwendungen der H<sub>2</sub>-Speichersysteme auf der Basis von Magnesium gelten der Einsatz als Wasserstoff- und damit Energiespeicher<sup>[98]</sup>, zum Wasserstofftransport<sup>[111]</sup>, zur Wärmespeicherung<sup>[112]</sup> und Wasserstoffabtrennung sowie -reinigung<sup>[113]</sup>.

Nach unseren Untersuchungen eignen sich bestimmte aktive Formen von Magnesium, die z. B. durch Dehydrierung von **15** oder **15'** erhältlich sind, als Hydridbildner zur Wasserstoffabtrennung und -reinigung<sup>[114]</sup>; diese reagieren mit Wasserstoff noch bei H<sub>2</sub>-Partialdrücken von z. B. 20–30 mbar bei 200–230°C, während sie gegenüber Methan und seinen Homologen inert sind. Indem Wasserstoff im Gemisch mit den genannten Gasen mit einem derart aktiven Magnesium in Kontakt gebracht wird, ist durch die Hydridbildung eine einstufige Abtrennung von Wasserstoff möglich; bei der Dehydrierung des Magnesiumhydrids erhält man in jedem Fall reinen Wasserstoff, während im „Restgas“ noch geringe Mengen (1–2%) Wasserstoff verbleiben. Von Interesse ist der Befund, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffbeladung dieser Systeme in Gegenwart geringer Mengen (bis ca. 1 mol-%) CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Wasserdampf (bei 10 bar gesättigt) nur wenig beeinträchtigt wird; diese Gase werden von aktivem Magnesium (oder MgH<sub>2</sub>) irreversibel gebunden oder in andere Produkte umgewandelt (CO wird zu CH<sub>4</sub> reduziert), so daß sich die H<sub>2</sub>-Kapazität der Speichersysteme vermindert. Auf diese Weise ist die Reinigung des Wasserstoffs von geringen Mengen dieser Fremdgase möglich, allerdings auf Kosten der Speicherkapazität. Die Hydrierung der LaNi<sub>5</sub>- oder FeTi-H<sub>2</sub>-Speichersysteme wird hingegen bereits durch kleinste Mengen CO, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O in Wasserstoff

stark behindert<sup>[115]</sup>. Folgende Merkmale kennzeichnen **15** und **15'** als Wasserstoffspeichermaterialien:

- die Erthydrierung von Magnesium auf katalytischem Wege ist unter milden Reaktionsbedingungen und daher energieeinsparend durchführbar;
- die Verbesserung der kinetischen Eigenschaften ist durch Dotierung mit nur geringen Mengen von Fremdmetallen möglich;
- **15** und **15'** bedürfen keiner vorherigen „Aktivierung“<sup>[33h, 105a, 116]</sup>, d. h. mehrerer Be- und Entladungscyclen, bis die optimale Geschwindigkeit und Beladungshöhe erreicht werden;
- die Beladung von „aktivem Magnesium“ aus **15** oder **15'** ist bei niedrigeren Wasserstoffdrücken als bei den bisher bekannten Speichersystemen auf der Basis von Magnesium möglich;
- die Hydriergeschwindigkeit wird nur wenig durch einige im technischen Wasserstoff vorhandene Verunreinigungen beeinflußt.

## 9. Schlußbemerkungen

Mit katalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid wurde erstmals ein System entwickelt, das auch ohne Legierungsbildung ermöglicht, die hohe Wasserstoffspeicherkapazität von Magnesium mit einer für praktische Zwecke zufriedenstellenden Geschwindigkeit der Wasserstoffbe- und -entladung (Beladung bereits ab 1 bar Wasserstoffdruck) zu verbinden. Durch Einsatz von löslichen Organometall-Katalysatoren kann bei der Erthydrierung von Magnesium unter milden Bedingungen gearbeitet werden, wobei ein Magnesiumhydrid entsteht, das für chemische und technische Anwendungszwecke vorteilhafte Eigenschaften aufweist. Es wäre wünschenswert, daß solch „sanfte Methoden“ nicht nur zur Hydrierung und Aktivierung von Magnesium und Alkalimetallen angewandt werden, sondern auch in andere Bereiche der chemischen Umwandlung von Metallen Eingang finden.

*Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Professor Dr. G. Wilke, dankt der Autor, auch im Namen seiner Mitarbeiter, besonders herzlich für seine langjährige, großzügige Förderung. Den Leitern der instrumentell-analytischen Abteilungen des Instituts und ihren Mitarbeitern ist der Verfasser zu großem Dank verpflichtet: Dr. R. Benn (Kernresonanz), Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie), Prof. Dr. C. Krüger (Röntgen-Strukturanalyse) und Priv.-Doz. Dr. G. Schomburg (Chromatographie).*

Eingegangen am 22. Oktober 1984 [A 526]

- [1] a) E. Negishi: *Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 1, Wiley, New York 1980; b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982; c) B. J. Wakefield in [1b], Bd. 7, S. 1; d) D. Seebach, K.-H. Geiss in D. Seydel: *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 1; e) Kirk-Othmer *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3. Auflage, Wiley-Interscience, New York 1980; f) T. E. McEntee in [1e], Bd. 12, S. 30; g) Y. H. Lai, *Synthesis* 1981, 585.
- [2] a) D. B. Malpass, L. W. Fannin, J. J. Ligi in [1e], Bd. 16, S. 555; b) Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1978; Li; c) R. J. Bauer in [2b], Bd. 16, S. 275; d) R. Bach, J. R. Wasson in [1e], Bd. 14, S. 466; e) J. L. Wardell in [1b], Bd. 1, S. 43; Mg; f) W. E. Lindsell in [1b], Bd. 1, S. 155.
- [3] Zu den Ausnahmen gehören die Synthesen von Organolithium-Verbindungen durch Addition von Lithium an aromatische Kohlenwasserstoffe: [2e], S. 109, Ketone und Thioketone: V. Kalyanaraman, M. V. George, *J. Organomet. Chem.* 47 (1973) 225, und von Organomagnesi-

- um-Verbindungen aus Magnesium und konjugierten Dienen bzw. Aromaten: H. E. Ramsden, J. E. Engelhart, US-Pat. 3351646 (1967); *Chem. Abstr.* 68 (1968) 49723; H. E. Ramsden, US-Pat. 3354190 (1967); *Chem. Abstr.* 68 (1968) 114744; US-Pat. 3388179 (1968); *Chem. Abstr.* 69 (1968) 67563; *Chem. Eng. News* 45 (1967) 46; bzw. [2f], S. 218.
- [4] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkühl, W. Pföhl, K. Zosel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 1.
- [5] B. Bogdanović, A. Cordi, H. Stepowska, P. Locatelli, B. Wermeckes, U. Wilczok, K. Haertel, H. Richter, *Chem. Ber.* 117 (1984) 42.
- [6] B. Bogdanović, DOS 272221 (1978); *Chem. Abstr.* 91 (1979) 39135.
- [7] E. Klingsberg, *Quart. Rev.* 23 (1969) 537.
- [8] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* 13 (1971) 161.
- [9] R. Gleiter, R. Gygax, *Top. Curr. Chem.* 63 (1976) 49.
- [10] B. Bogdanović, C. Krüger, O. Kuzmin, *Angew. Chem.* 91 (1979) 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 683.
- [11] F. Gerson, R. Gleiter, J. Heinzer, H. Behringer, *Angew. Chem.* 82 (1970) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 306.
- [12] F. Gerson, R. Gleiter, H. Ohya-Nishiguchi, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1220.
- [13] Auch die Oxidation des Dianions von Pentan-1,3,5-trithion mit  $K_2Fe(CN)_6$  zum 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalen war zu Anfang unserer Untersuchungen bekannt: J. G. Dingwall, D. H. Reid, J. D. Symon, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2412.
- [14] Über eine andere lösliche, reaktive Form von Lithiumsulfid berichteten J. A. Gladysz, V. K. Wong und B. S. Jick (*Tetrahedron* 35 (1979) 2329).
- [15] B. Bogdanović, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* 92 (1980) 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 817.
- [16] B. Bogdanović, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* 93 (1981) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 684.
- [17] B. Bogdanović, DOS 2908928 (1980); *Chem. Abstr.* 94 (1981) 103546.
- [18] D. L. Skinner, D. J. Peterson, T. J. Logan, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 105.
- [19] a) V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 87 (1975) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 259; b) Schweiz.-Pat. 587760 (1974); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 135878.
- [20] H. Ogura, H. Takahashi, *Synth. Commun.* 3 (1973) 135.
- [21] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1725.
- [22] a) K. Hafner, H. Kaiser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 618 (1958) 140; b) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 550.
- [23] 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalene und 1,2-Dithiol-3-thione bilden mit einigen  $MX_n$ -Salzen ( $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$ ) 1:2-Addukte, die anstelle der Gemische beider Komponenten zur Herstellung der Katalysatoren verwendet werden können.
- [24] B. Bogdanović, A. Marjanović, unveröffentlicht.
- [25] B. Bogdanović, C. Krüger, P. Locatelli, *Angew. Chem.* 91 (1979) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 684.
- [26] B. Wermeckes, Dissertation, Universität Bochum 1979.
- [27] Die Stabilität verschiedener Strukturen des monomeren, nichtsolvatisierten 1,2-Dilithioethans wurde von A. J. Kas, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach und J. A. Pople (*J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4996) berechnet.
- [28] E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6854.
- [29] E. Bayer, V. Schurig, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3378.
- [30] B. Bogdanović, H. Stepowska, unveröffentlicht.
- [31] B. Bogdanović, B. Spliethoff, *Chem. Ing. Tech.* 55 (1983) 156.
- [32] a) B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818; b) B. Bogdanović, Europ.-Pat. 3564 (1979); *Chem. Abstr.* 91 (1979) 159787.
- [33] a) E. Wiberg, H. Goeltzer, R. Bauer, *Z. Naturforsch. B* 6 (1951) 394; b) T. N. Dymowa, Z. K. Sterlyadkina, V. G. Safronov, *Zh. Neorg. Khim.* 6 (1961) 763; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 23144; 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 (1977) 221; e) M. H. Mintz, Z. Gavra, Z. Hadari, *ibid.* 40 (1978) 765; f) C. M. Stander, Z. *Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 104 (1977) 229; g) J. Genosar, P. S. Rudman, *ibid.* 116 (1979) 215; h) P. Guinet, P. Perroud, J. Rebire in T. N. Veziroglu: *Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference*, Zürich, August 1978, Bd. 3, Pergamon, Oxford 1978, S. 1657; i) G. Brendel in [2b], *Bd. 13*, S. 116.
- [34] a) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2220; b) *ibid.* 7 (1968) 2254; c) R. H. Wiswall, *Top. Appl. Phys.* 29 (1978) 201.
- [35] a) J. C. Snyder, US-Pat. 3485585 (1969); *Chem. Abstr.* 72 (1970) 45603; b) Hydrierung von Mg bei 20°C/1 bar mit einem  $VCl_4/Mg$ -Katalysator in THF: B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, J. Utko, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 24 (1976) 331; dieses Katalysatorsystem wird jedoch schnell inaktiv.
- [36] U. Westeppe, Dissertation, Universität Bochum 1985.
- [37] B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378.
- [38] B. Bogdanović, S. Liao, B. Spliethoff, unveröffentlicht.
- [39] a) H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 95 (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 728; b) H. Bönnemann, B. Bogdanović, DOS 3205550 (1982), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 22805.
- [40] H. Bönnemann, B. Bogdanović, S. Liao, K. Schlichte, W. Brijoux, R. Mynott, Chemiedozententagung, Dortmund 1983, A37, A38.
- [41] a) E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 60; b) F. H. Ellinger, C. E. Holley, Jr., B. B. McInteer, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky, W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2647.
- [42] E. Wiberg, R. Bauer, *Chem. Ber.* 85 (1952) 593.
- [43] W. K. Henle, E. J. Smutny, US-Pat. 3666416 (1970), Shell Oil Co.; *Chem. Abstr.* 77 (1972) 64156.
- [44] a) E. C. Ashby, J. J. Liu, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1557; b) *ibid.* 43 (1978) 1500.
- [45] a) G. D. Barbares, C. Dillard, A. E. Finholt, T. Wartik, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4858; b) E. C. Ashby, R. G. Beach, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2300; c) E. C. Ashby in A. G. MacDiarmid: *Inorg. Synth.* 17 (1977) 1.
- [46] E. C. Ashby, R. D. Schwartz, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 355.
- [47] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2941.
- [48] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1306.
- [49] E. C. Ashby, J. J. Liu, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1564.
- [50] E. C. Ashby, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3480.
- [51] E. C. Ashby, T. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 30.
- [52] Prof. Dr. H. Wenzl und seinen Mitarbeitern, Institut für Festkörperforschung, KFA Jülich, danke ich für diese Aufnahmen.
- [53] Arbeiten von Priv.-Doz. Dr. G. Fink und Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
- [54] a) B. Bogdanović, M. Schwickardi, P. Sikorsky, *Angew. Chem.* 94 (1982) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 199; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 457; b) B. Bogdanović, Eur.-Pat. 14983 (1980), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; *Chem. Abstr.* 94 (1981) 103549.
- [55] a) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1970; b) H. Lehmkühl, K. Ziegler in [55a], *Bd. 12, Teil 4*, S. 1; c) J. J. Eisch in [1b], *Bd. 1*, S. 625, 628.
- [56] a) R. Köster in [55a], *Bd. 13, Teil 3a*, S. 45; b) H. C. Brown in [1b], *Bd. 7*, S. 111.
- [57] a) S. Pawlenko in [55a], *Bd. 13, Teil 5*, S. 51; b) D. A. Armitage in [1b], *Bd. 2*, S. 115.
- [58] a) G. Bähr, S. Pawlenko in [55a], *Bd. 13, Teil 6*, S. 239; b) A. G. Davies, P. J. Smith in [1b], *Bd. 2*, S. 534, 588.
- [59] a) J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 333; b) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in [1b], *Bd. 3*, S. 552.
- [60] H. E. Podall, W. E. Foster, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1848.
- [61] a) H. L. Finkbeiner, G. D. Cooper, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1493, 3395; b) E. Colomer, R. Corriu, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 367; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) C8; d) F. Sato, H. Watanabe, Y. Tanaka, T. Yamaji, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1041, zit. Lit.
- [62] J. G. Duboudin, B. Jousseame, *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) C1; B. B. Snider, M. Karras, R. S. E. Conn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4624.
- [63] D. B. Malpass, *J. Organomet. Chem. Libr.* 9 (1980) 1.
- [64] a) W. Strohmeier, F. Seifert, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2356; b) W. H. Glaze, C. M. Selman, *J. Organomet. Chem.* 5 (1965) 477; c) C. W. Kamienski, J. F. Eastham, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1116; d) W. N. Smith, Jr., *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 25; e) R. Sanchez, L. W. Fannin, D. B. Malpass, US-Pat. 4207207 (1980), Texas Alkyls; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 150362; f) K.-H. Müller, U. Schröder, DOS 2943357 (1980), Schering AG; *Chem. Abstr.* 94 (1981) 103547.
- [65] a) C. W. Kamienski, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 542; b) C. W. Kamienski, B. J. McElroy, R. O. Bach, US-Pat. 4069267 (1978), Lithium Corporation of America; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 121370.
- [66] Bei gleichzeitiger Umsetzung von Magnesium, Wasserstoff und 1-Alkenen in Gegenwart des genannten Katalysators werden die Ausbeuten wegen der Hydrierung von 1-Alkenen und/oder Magnesiumdialkylen beeinträchtigt.
- [67] B. Bogdanović, M. Schwickardi, unveröffentlicht.
- [68] G. Koppetsch, Dissertation, Universität Bochum 1984.
- [69] Analoge Organoberyllium- (G. Bähr, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1578) und -zink-Innerkomplexe (K.-H. Thiele, M. Heinrich, W. Brüser, S. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432 (1977) 221; K.-H. Thiele, E. Langguth, G. E. Müller, *ibid.* 462 (1980) 152; H. K. Hofstee, J. Boersma, J. D. van der Meulen, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 245) sind bekannt; in 1-Oxa-5-magnesa-cyclooctan (C. Blomberg, G. Schat, H. H. Grootveld, A. D. Vreugdenhil, F. Bickelhaupt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 148) und 1-Oxa-6-magnesa-cyclododecan (F. J. M. Freijee, G. van der Wal, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 299) ist Sauerstoff an Magnesium komplexiert.
- [70] V. L. Tweedie, M. Cuscuza, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5463.
- [71] B. Bogdanović, M. Maruthamuthu, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 115.
- [72] Y. Hamakawa, *Int. J. Sol. Energy* 1 (1982) 33.

- [73] B. R. Bathey, M. C. Cretella, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3077.  
[74] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Si, Suppl. B1*, Springer, Berlin 1982, S. 59.  
[75] B. Bogdanović, DOS 3247362 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.  
[76] A. D. Norman, J. R. Webster, W. L. Jolly in W. L. Jolly: *Inorg. Synth.* 11 (1968) 170.  
[77] A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2692.  
[78] E. Bartmann, B. Bogdanović, unveröffentlicht.  
[79] Im Unterschied hierzu reagiert „aktives Magnesiumhydrid“ mit Lithiumalkoholaten zu löslichen Lithiumalkoxohydridomagnesaten: E. C. Ashby, S. A. Noding, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1028.  
[80] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 1499.  
[81] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 1001.  
[82] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. H. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1265.  
[83] R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3602.  
[84] F. Freijee, G. Schat, R. Mierop, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Heterocycles* 7 (1977) 237.  
[85] R. D. Rieke, *Top. Curr. Chem.* 59 (1975) 1.  
[86] R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 301.  
[87] R. T. Arnold, S. T. Kulenovic, *Synth. Commun.* 7 (1977) 223.  
[88] R. D. Rieke, P. T.-J. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4323.  
[89] K. J. Klabunde, H. F. Efner, H. Satek, W. Donley, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 309.  
[90] a) W. Oppolzer, E. P. Kündig, P. M. Bishop, C. Perret, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3901; b) E. P. Kündig, C. Perret, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2606; c) W. Oppolzer in H. Nozaki: *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1983, S. 131; d) P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 360.  
[91] B. Bogdanović, P 3340492.5, Studiengesellschaft Kohle m.b.H.  
[92] a) N. Getoff, *Wasserstoff als Energieträger*, Springer, Wien 1977; b) J. O'M. Bockris, E. W. Justi, *Wasserstoff, die Energie für alle Zeiten*, Udo Pfriemer, München 1980; c) J. O'M. Bockris in [1e], Bd. 12, S. 1015.  
[93] 120 MJ/kg; Wasserstoff hat in etwa eine dreimal so hohe Energie-dichte wie Benzin (40 MJ/kg), [98], S. 4f.  
[94] Das längste H<sub>2</sub>-Rohrleitungsnetz der Welt wird von den Chemischen Werken Hüls im Ruhrgebiet [95] betrieben.  
[95] G. Kaske, G. Rückelshaus, *Umschau* 16 (1983) 464.  
[96] Die Bildung von Stickstoffoxiden bei Verbrennung von Wasserstoff an der Luft kann durch Luftüberschuß vermieden werden: [98], S. 113.  
[97] [92b], S. 22.  
[98] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Wien 1982.  
[99] [2b], *Bd. 24*, S. 289.  
[100] M. Taube, D. W. T. Rippin, D. L. Cresswell, W. Knecht, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 213.  
[101] Über zufriedenstellende Hydrier-/Dehydriereigenschaften von reinem Magnesiumpulver wurde von Vigeholm et al. berichtet: B. Vigeholm, J. Kjoller, B. Larsen, A. S. Pedersen, *J. Less Common Met.* 89 (1983) 135; *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 809.  
[102] D. H. Douglass, *Metall. Trans. A* 6 (1975) 2179.  
[103] a) J. M. Boulet, N. Gerard, *J. Less Common Met.* 89 (1983) 151; b) E. I. Ivanov, M. Pezat, B. Darriet, P. Hagemuller, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 60; c) B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 377.  
[104] J.-M. Welter, P. S. Rudman, *Scr. Metall.* 16 (1982) 285.  
[105] a) B. Tanguy, J.-L. Soubeyroux, M. Pezat, J. Portier, P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1441; b) A. Müller, P. Engelhard, J.-E. Weisang, DOS 2846672 und 2846673 (1978), Compagnie Française de Raffinage; c) D. H. Douglass in A. F. Andresen: *Hydrides for Energy Storage*, Pergamon, Oxford 1978, S. 151; d) [98], S. 104-110.  
[106] E. Akiba, K. Nomura, S. Ono, S. Suda, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (1982) 787.  
[107] B. Bogdanović, B. Spliethoff, unveröffentlicht.  
[108] B. Bogdanović, DOS 3247360 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.  
[109] Verpreßtes Magnesiumhydrid mit einer Dichte von 0.9-1.0 g/cm<sup>3</sup> ( $\rho_{MgH_2} = 1.45 \text{ g/cm}^3$ ) enthält soviel Wasserstoff pro Volumeneinheit wie gasförmiger Wasserstoff bei 800-900 bar.  
[110] In diesem Zusammenhang sei auf das von uns entwickelte Mg/MgH<sub>2</sub>-Speichermaterial hingewiesen, dessen Handhabung unter Luftauschluss nicht nötig ist [108].  
[111] G. Eklund, O. von Krusenstierna, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 463.  
[112] W. Rummel, *Siemens Forsch. Entwicklungber.* 7 (1978) Nr. 1, 44.  
[113] a) G. Santangelo, G. T. Chen, *CHEMTECH* 1983, 621; b) G. D. Sandrock, E. L. Huston, *ibid.* 1981, 754.  
[114] B. Bogdanović, DOS 3247361 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.  
[115] a) G. D. Sandrock, P. D. Goodell, *J. Less Common Met.* 73 (1980) 161; b) F. R. Block, H.-J. Bahs, *ibid.* 89 (1983) 77.  
[116] [98], S. 37.

## Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese – ein Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der Homogenkatalyse\*\*

Von Helmut Bönnemann\*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cocyclisierung von Alkinen mit Cyanverbindungen an Organocobalt-Katalysatoren vom Typ [YCoL] hat sich in den letzten Jahren zu einer vielseitigen, auch technisch brauchbaren Synthesemethode für Pyridin und seine Derivate entwickelt. Y ist ein Ligand wie Cyclopentadienyl, L ein Neutralligand wie Cyclooctadien. Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Erkenntnis, daß die Gruppe Y während des Katalysecyclus am Cobalt gebunden bleibt. Damit eröffnete sich die Möglichkeit, die Katalysatoreigenschaften durch Variation des „steuernden Liganden Y“ zu optimieren.

### 1. Einleitung

Pyridin und seine Derivate sind technisch wichtige Feinchemikalien. Während ihre Gewinnung aus Steinkohle rückläufig ist, hat ihre synthetische Erzeugung nach 1950 sprunghaft zugenommen: 1958 betrug die Produktion

\* Prof. Dr. H. Bönnemann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 0113 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

\*\* Nach Arbeiten von Helmut Bönnemann, Werner Brioux, Rainer Brinkmann, Willi Meurers, Michael Rademacher und Stephan Wendel. Der Autor dankt den genannten Mitarbeitern herzlich für ihre wertvollen Beiträge.