

verläuft. Entlang *b* sind **2a** und die Perchlorat-Ionen alternierend gestapelt. Die Stickstoffatome weichen in entgegengesetzten Richtungen um 23 pm, die Atome C(4) und C(4') um 10 pm aus der mittleren Ebene der übrigen C-Atome des Fluorens ab. Die Bindungswinkel am Stickstoff zeigen die unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücke angenähert tetraedrische Anordnung an beiden N-Atomen. Der N···N-Abstand (262.6(2) pm) ist erwartungsgemäß sehr kurz; die N···H···N-Wasserstoffbrücke ist anders als in **1a** nahezu linear (178°).

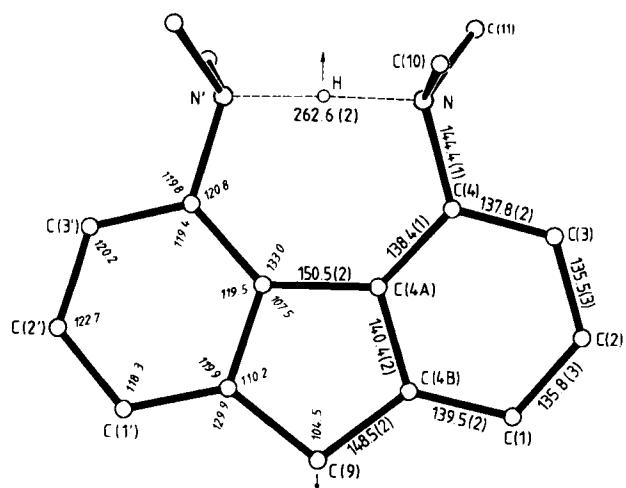


Fig. 1. Struktur des **2a**-Teils von **2a**·Perchlorat im Kristall; Aufsicht auf die Fluoren-Ebene. $a = 843.7(1)$, $b = 2554.5(2)$, $c = 829.2(1)$ pm, $\beta = 102.12(2)$ °; Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$; 2206 gemessene, 1212 als beobachtet eingestufte Reflexe; $R = 0.061$; C(4)–N–C(10) 110.9, C(4)–N–C(11) 114.4, C(10)–N–C(11) 109.4, C(4)–N···N 105.0, C(10)–N···N 107.0, C(11)–N···N 109.8°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Fachinstitut für Physik und Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50498, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Vergleich von **1a** und **2a** zeigt deutlich den Einfluß sterischer Faktoren auf die N···H···N-Wasserstoffbrückenbindung. Die hier gefundene Abhängigkeit läßt für die 4,5-Bis(dimethylamino)-Derivate des 9,10-Dihydrophenanthrens und – falls zugänglich – des Phenanthrens noch ausgeprägtere „Protonenschwamm“-Eigenschaften erwarten.

Eingegangen am 24. Mai 1983 [Z 393]

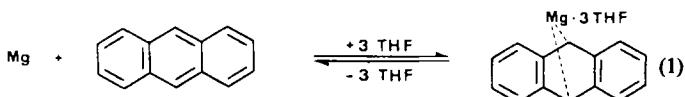
- [1] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 723.
- [2] Handelsname von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI.
- [3] a) M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395; b) E. Haselbach, A. Henriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1757; c) H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 1611.
- [4] Vgl. R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 2840, zit. Lit.
- [5] a) Hergestellt in teilweiser Abwandlung der Synthese von E. K. Weisburger, J. H. Weisburger, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1396; E. K. Weisburger, *ibid.* 21 (1956) 698; b) H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [6] Für diese Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. **2**: ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.69$ (s, 12 H), 3.90 (s, 2 H), 6.96 (d, $J \approx 7.8$ Hz, 2 H), 7.08 (dd, $J \approx 7.3$ und 0.7 Hz, 2 H), 7.21 (dd, $J \approx 7.3$ und 7.8 Hz, 2 H); MS: m/z 252 (100%, M^+), 237 (50), 222 (36), 221 (78), 208 (30), 206 (58) etc.; **2a**·Perchlorat: ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 3.19$ (d, $J = 2.03$ Hz, 12 H), 4.10 (s, 2 H), 7.61 (dd, $J = 8.0$ und 7.4 Hz, 2 H), 7.71 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 18.25 (br. s, 1 H).

„Organisch gelöstes“ Magnesium zur Synthese von Übergangsmetall-Komplexen und -Katalysatoren

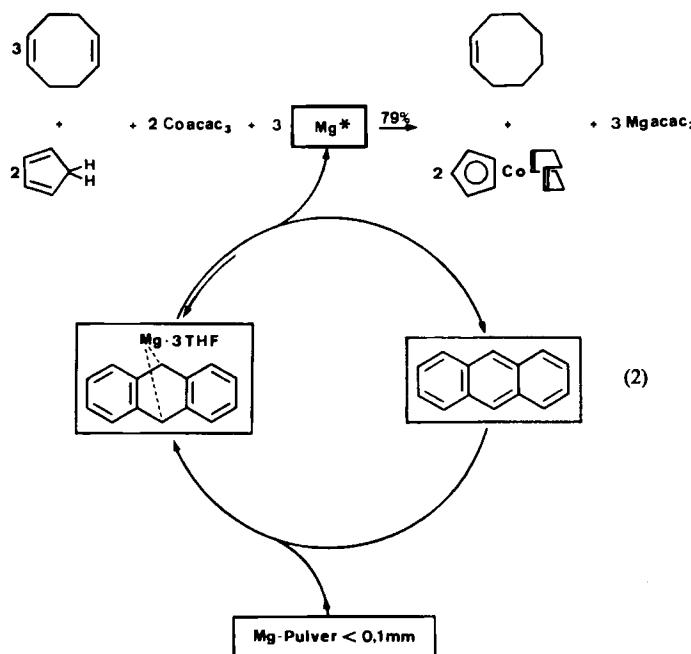
Von Helmut Bönnemann*, Borislav Bogdanović*, Rainer Brinkmann, Da-wei He und Bernd Spiethoff

Für die Herstellung der im Titel genannten Spezies hat sich die Umsetzung von Übergangsmetallsalzen in Gegenwart geeigneter Liganden mit Reduktionsmitteln bewährt^[1]. Als solches empfiehlt sich Magnesiummetall^[2a], dessen Reaktivität jedoch stark von Größe und Reinheit seiner aktiven Oberfläche abhängt^[2b]. Obgleich es nicht an Versuchen fehlte, die Aktivität von elementarem Magnesium durch Zusätze zu verbessern^[2c], ist bisher kein allgemein anwendbares Herstellungsverfahren für Übergangsmetallkomplexe mit Magnesium als Reduktionsmittel bekannt.

Ausgehend von dem Befund^[3], daß der Zusatz einer katalytischen Menge Anthracen zu Magnesiumpulver in Tetrahydrofuran (THF) ein hochreaktives „organisch gelöstes“ Magnesium (Gleichgewicht (1)) erzeugt, haben wir einen einfachen Weg zu Übergangsmetallkomplexen ausgearbeitet, der erstmals die Verwendung von Magnesiumpulver zur reduktiven Synthese aller präparativ wichtigen Typen dieser Verbindungsklasse ermöglicht^[4].



Der Cyclus in Reaktion (2) verdeutlicht die katalytische Funktion des Anthracens bei der Aktivierung von Magnesiumpulver: Zunächst bildet der Kohlenwasserstoff mit dem Erdalkalimetall in THF ein schwach lösliches Addukt (zur Struktur vgl. ^[3c]). Die Adduktbildung ist reversibel^[3b], d.h. im Gleichgewicht entsteht quasi atomares Magnesium aus der Lösung. Also wirkt Anthracen als Phasen-Transfer-



[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Prof. Dr. B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spiethoff
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Katalysator^[5]. Das dabei entstehende hochaktive Magnesium reagiert unter starker Wärmetönung mit dem Übergangsmetallsalz, das in Gegenwart von Elektronendonoren zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt wird.

Aus Cobalsalzen, 1,5-Cyclooctadien (COD) und Cyclopentadienderivaten erhält man glatt in einer Stufe η^5 -Cyclopentadienylcobalt-Halbsandwichkomplexe, denen als Katalysatoren für die Synthese von Pyridinen aus Alkinen und Nitrilen Bedeutung zukommt^[6]. Ein Überschuß an COD nimmt den aktiven Wasserstoff aus dem Cyclopentadien unter Bildung von Cycloocten auf.

Für den Erfolg der Synthese ist entscheidend, daß der Katalysator ständig hochreaktives Magnesium nachliefernt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Direktsynthese von Übergangsmetallkomplexen unter Verwendung von Anthracenaktiviertem Magnesium ist ihre außerordentliche Variabilität: Wir konnten somit bisher auch Metallocene (Cp_2V , Cp_2Co , Cp_2Fe), η^3 -Allylkomplexe von Co und Ni, Olefin-Metall(0)-Verbindungen ($Ni(COD)_2$, $Pt(COD)_2$, $Mo(Butadien)_3$) sowie Phosphankomplexe ($Pd(PPh_3)_4$, $Ni(C_2H_4)[P(OC_6H_4Me)_3]_2$) herstellen. Alle diese Spezies sind wiederum Katalysatoren für organische Reaktionen.

Typische Arbeitsvorschrift: Zu 7.2 g (300 mmol) Magnesiumumpulver (Korngröße <0.1 mm) werden unter Argon 1.1 g (6.2 mmol) Anthracen, 300 mL THF (über $NaAlEt_4$ /LiAlH₄ gereinigt) und 0.1 mL Methyliodid gegeben. Unter Rühren bei 23°C entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der sich in ca. 1–2 h orangefarbenes Anthracenmagnesium abscheidet. Man behandelt die Mischung 3 h im Ultraschallbad und erwärmt unter Rühren auf 65°C. Nach Zugabe von 27.0 g (250 mmol) COD und 7.3 g (111 mmol) monomerem Cyclopentadien wird die Wärmequelle entfernt und innerhalb 15 min 35.6 g (100 mmol) festes Cobalt(III)-acetylacetonat portionsweise eingerührt, wobei es zu heftigem Rückfluß kommt. Nach Abkühlen auf 20°C filtriert man über eine G3-Glasfritte und engt das klare Filtrat im Hochvakuum bis zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 500 mL Pentan auf und filtriert erneut über eine G3-Glasfritte. Aus der Lösung kristallisiert der Komplex (COD) $CoCp$ bei –80°C. Die orange-braunen Kristalle werden mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 18.4 g (79.1%).

Eingegangen am 19. Mai 1983 [Z 391]

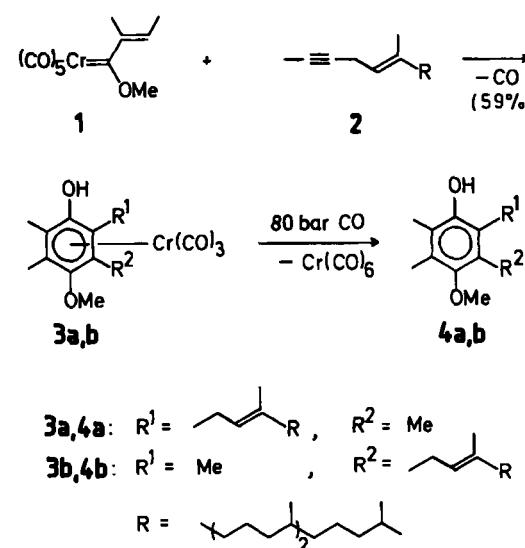
- [1] G. Wilke et al., DBP 1 191 375 (20. 04. 60/16. 12. 65), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 7045; P. W. Jolly in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 587, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [2] a) H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 108 (1975) 944; W. Gausing, G. Wilke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 186; b) J. R. Blackborow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, S. 179, Springer, Berlin 1979; c) Y.-H. Lai, *Synthesis* 1981, 586.
- [3] a) B. Bogdanović, S.-T. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818; b) B. Bogdanović, S.-T. Liao, K. Schlichte, 3rd Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Abstr. C32 (1982) 104; c) B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] H. Bönnemann, B. Bogdanović, DBP 3 205 550.1 (Prior. 17. 02. 82); Eur. Pat. 83 101 246.3 (10. 02. 83), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
- [5] Nach V. Dehmlow, Diskussionsbeitrag auf der Chemiedozententagung 1983 in Dortmund, ist dies ein Beispiel für nullwertig transferiertes Metall.
- [6] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505; H. Bönnemann, M. Samson, DBP 2 840 460 (16. 09. 78), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; H. Bönnemann, B. Bogdanović, W. Brioux, R. Mynott: *Catalysis in Organic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1983; H. Bönnemann, W. Brioux „The Cobalt-catalyzed Synthesis of Pyridine and its Derivatives“ in R. Ugo: *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5, D. Reidel, Dordrecht, im Druck.

Eine Carben-Komplex-Route zu Vitamin E**

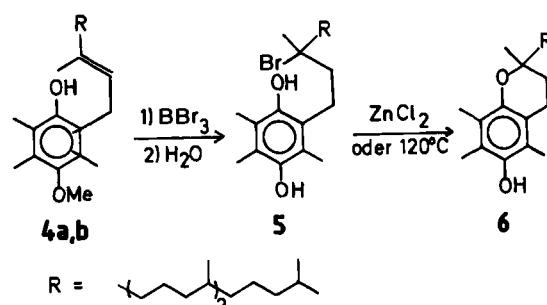
Von Karl Heinz Dötz* und Werner Kuhn

In der Koordinationssphäre von Chrom(0) lassen sich Alkin-, Carbonyl- und ungesättigte Carben-Liganden zu metallkoordinierten Arenen cyclisieren^[1,3]. Nachdem dieser Reaktionstyp bereits für Synthesen in der Vitamin-K-Reihe ausgenutzt werden konnte^[5], haben wir unsere Arbeiten auf Vitamin E ausgedehnt.

Der Carben-Komplex Pentacarbonyl[(E)-1-methoxy-2-methyl-2-butenyldien]chrom 1 reagiert mit (E)-6,10,14,18-Tetramethyl-5-nonadecen-2-in (Methylphytylacetylen) 2 zum metallkoordinierten Hydrochinon-Derivat 3, das als Isomerengemisch **a** : **b** = 70 : 30 entsteht und durch Säulen-chromatographie an Silicagel getrennt werden kann. Der Tricarbonylchrom-Rest läßt sich bei Raumtemperatur unter CO-Druck quantitativ abspalten, wobei das für die Herstellung des Carben-Komplexes 1 benötigte Hexacarbonylchrom zurückgewonnen wird.



Um beide Hydrochinon-Isomere (**4a** und **4b**) für die Cyclisierung zum Chroman-Gerüst nutzen zu können, wird in 4-Stellung mit Bortribromid entmethyliert^[10]; dabei tritt gleichzeitig eine Hydrobromierung der Allyl-Funktion unter Bildung von **5** ein. Der abschließende Kondensations-



schritt gelingt in bekannter Weise mit Lewis-Säuren wie wasserfreiem Zinkchlorid^[11]. Als vorteilhafter erweist sich

[*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, W. Kuhn
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Vitamin-Synthesen mit Carben-Komplexen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1].