

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°).

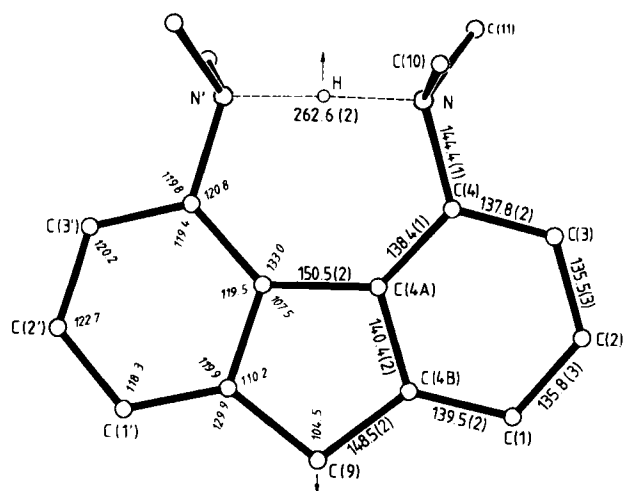


Fig. 1. Struktur des **2a**-Teils von **2a**-Perchlorat im Kristall; Aufsicht auf die Fluoren-Ebene. *a* = 843.7(1), *b* = 2554.5(2), *c* = 829.2(1) pm, β = 102.12(2)°; Raumgruppe C2/c, *Z* = 4; 2206 gemessene, 1212 als beobachtet eingestufte Reflexe; *R* = 0.061; C(4)–N–C(10) 110.9, C(4)–N–C(11) 114.4, 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 Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik 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]

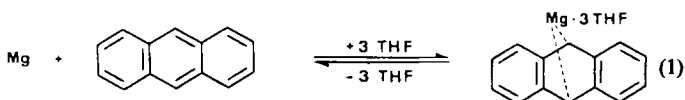
- [1] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 723.
- [2] Handelsname von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI.
- [3] a) M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395; b) E. Haselbach, A. Henriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *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. Dölscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [6] Für diese Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. 2: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 2.69 (s, 12H), 3.90 (s, 2H), 6.96 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.08 (dd, *J* = 7.3 und 0.7 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 7.3 und 7.8 Hz, 2H); MS: *m/z* 252 (100%, *M*⁺), 237 (50), 222 (36), 221 (78), 208 (30), 206 (58) etc.; **2a**-Perchlorat: ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 3.19 (d, *J* = 2.03 Hz, 12H), 4.10 (s, 2H), 7.61 (dd, *J* = 8.0 und 7.4 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 18.25 (br. s, 1H).

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

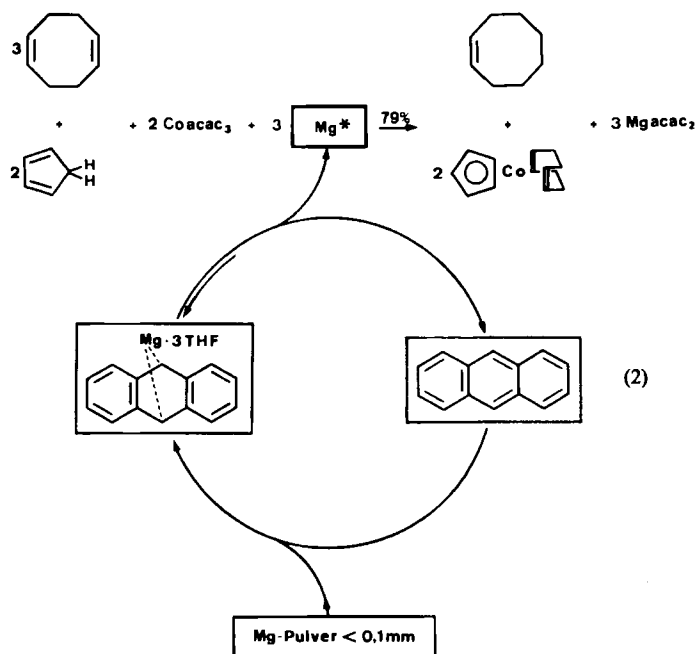
Von Helmut Bönemann*, Borislav Bogdanović*, Rainer Brinkmann, Da-wei He und Bernd Spliethoff

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. Bönemann, Prof. Dr. B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

