

Preliminary communication

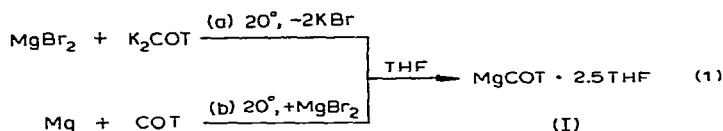
Synthese von Magnesiumcyclooctatetraen und Verwendung von Magnesiummetall zur Darstellung von Cyclooctatetraen-Übergangsmetallen

H. LEHMKUHL, S. KINTOPF und K. MEHLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

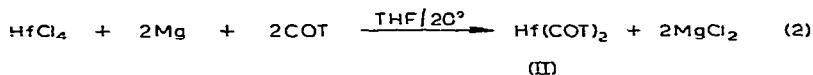
(Eingegangen den 21. September 1972)

Das bisher nicht beschriebene Magnesiumcyclooctatetraen (I) lässt sich sowohl durch Reaktion des Metalls in THF mit Cyclooctatetraen (COT) als auch durch Anionenaustausch zwischen Dikalium-cyclooctatetraen und Magnesiumbromid synthetisieren:



I fällt als in THF unlösliches, farbloses Pulver aus der Reaktionsmischung aus, verliert im Vakuum THF, ist unschmelzbar bis 250° und liefert bei der Hydrolyse 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien.

Die Synthese von I nach Gleichung (1b) wird durch Magnesiumhalogenid katalysiert. Die intermediäre Bildung von I erlaubt eine Variante der Synthese von Übergangsmetall-cyclooctatetraen-Verbindungen durch eine Eintopfreaktion zwischen Übergangsmetall-halogenid, COT und Magnesiummetall, die wir am Dicyclooctatetraen-hafnium* ausprobiert haben:

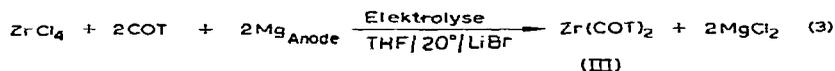


Die Auftrennung der Reaktionsmischung erfolgt nach Abdestillieren des THF, zuletzt, bei +60°/0.001 mm, durch Extraktion mit siedendem Dichlormethan, aus dem II beim Abkühlen auskristallisiert.

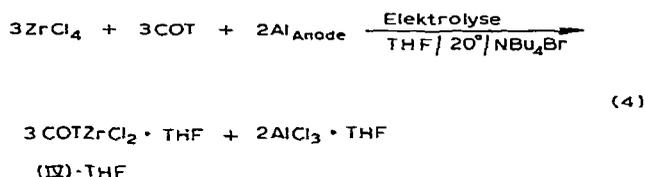
* Siehe voranstehende Mitteilung.

Titan(IV)- und Zirkon(IV)-chlorid reagieren unter gleichen Bedingungen noch rascher mit Mg und COT als Hafnium(IV)chlorid, die entsprechenden Dicyclooctatetraen-metalle lassen sich in den Reaktionsmischungen massenspektrometrisch nachweisen, jedoch bereitet die Abtrennung des Magnesiumchlorids hier grössere Schwierigkeiten.

An Stelle der chemischen Reaktion mit Mg, Bisalkali-COT^{1,2} oder Alkylaluminium und COT^{1,2b} lässt sich auch eine elektrochemische Reduktion von Zirkon(IV)chlorid und COT zur Synthese von Dicyclooctatetraen-zirkon (III) ausnutzen, wenn man Mg-Anoden verwendet. Die Trennung von III und Magnesiumchlorid erfolgt annähernd vollständig nach Eindampfen des Elektrolyten durch mehrmalige Extraktion von III mit Benzol. Die Ausbeute beträgt dann nur noch 15 % d.Th.:



Verwendet man an Stelle der Anoden aus Magnesium solche aus Aluminium und reduziert über 2 Reduktionsäquivalente, so erhält man in 83 % Ausbeute Cyclooctatetraen-zirkondichlorid (IV)^{2*} als THF-Addukt:



Eine Weiterreduktion führt jedoch nicht zu III. Bei Reduktion über 3 Stufen wird ebenfalls nur in unverminderter Ausbeute IV erhalten.

LITERATUR

- 1 H. Breil und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 942.
- 2 a H.-J. Kablitz und G. Wilke, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 b H.-J. Kablitz, *Dissertation Universität Bochum*, 1971.

★Kablitz hat diese Verbindung erstmals aus III und HCl-Gas synthetisiert.

J. Organometal. Chem., 46 (1972)