(19) DANMARK

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **167927 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **0698/83**

(22) Indleveringsdag: **17 feb 1983**

(41) Alm. tilgængelig: **18 aug 1983**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **03 jan 1994**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **17 feb 1982 DE 3205550**

(51) Int.Cl.5 **C 07 F 15/06**
C 07 F 7/28
C 07 F 9/00
C 07 F 11/00
C 07 F 15/04

(73) Patenthaver: ***STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH; Kaiser-Wilhelm-Platz 1; D-W-433 Muelheim/Ruhr, DE**

(72) Opfinder: **Helmut *Boennemann; DE, Borislav *Bogdanovic; DE**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4120882

698-83

(57) Sammendrag:

Der beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne, som er ejendommelig ved, at man omsætter overgangsmetaller i nærværelse af kompleksdannende ligander med magnium, hvortil der er sat en katalytisk mængde anthracen og/eller magnium-anthracen som aktivator.

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne ved omsætning af overgangsmetalsalte med kompleksdannende ligander i nærværelse af et reduktionsmiddel.

Der er beskrevet flere fremgangsmåder til fremstilling af overgangsmetalkomplekser under anvendelse af reducerende alkali- og jordalkalimetaller, idet magnium er fordelagtig ud fra synspunkterne økonomi, ugiftig og ufarlig håndtering samt tilgængelighed.

Således er omsætningen af nikkelsalte med magniumgrus i nærværelse af triphenylphosphan beskrevet i DAS 11 26 864. Det derved opståede nikkelkompleks kan dog ikke isoleres, men anvendes som katalysator in situ. DOS 14 43 461 beskriver fremstilling af en nikkelkatalysator ved omsætning af nikkelforbindelser i nærværelse af 1,3-diener, bl.a. med magniummetal. Heller ikke i dette tilfælde dannes noget nikkel-olefinkompleks. En in situ omsætning af nikkelforbindelser med magnium i nærværelse af phosphaner er også beskrevet i DOS 22 21 113, men der karakteriseres ingen kompleksforbindelse af nikkel. Disse fremgangsmåder er åbenbart ikke brugbare til fremstilling af overgangsmetalkompleksforbindelser af defineret sammensætning. Italiensk patent nr. 887 228 (Chem. Abs., 83, (1975), nr. 28373) beskriver fremstilling af bis-(cyklo-(1,5)-octadien)nikkel af nikkelhalogenider og cyklo-(1,5)-octadien ved omsætning bl.a. med magnium. Produktet er dog dekomponerbart og kræver stabiliserende tilsætninger.

Til tekniske anvendelser ønskes dog lagerdygtige rene stoffer. Klein & Karsch beretter om syntese af tetrakis(trimethylphosphan)cobolt(O) med magniummetal som reduktionsmiddel ved en reaktionstid på 24 timer. (H.-F.Klein & H.H. Karsch, Chem.Ber. 108, 944-955 (1975)). Endelig anvender G.Wilke & W.Gausing magniummetal til den reduktive syntese af tris(butadien)molybdæn og -wolfram (Angew.Chem. 93, 201-

202 (1981)). Reaktionstiden er 48 timer. Til tekniske anvendelser kræves dog hurtigere fremstillingsmåder. Desuden afhænger reaktionsdygtigheden af magniummetal stærkt af størrelsen og renheden af dets aktive overflade (jfr. f.eks. J.R.Blackborow, D.Young: "Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry", Springer-Verlag 1979, side 179). Indtil i dag haves der ingen tilfredsstillende fremgangsmåde, som muliggør økonomisk fremstilling af overgangsmetalkomplekser på basis af magnium som reduktionsmiddel.

Det har ikke manglet på forsøg på at forbedre reaktionsdygtigheden af magniummetal ved tilsætning af aktivatorer og katalysatorer (jfr.f.eks. Y.-H.Lai, Synthesis 1981, 586). Også til den heterogene reaktion mellem overgangsmetalsalte og magnium blev sådanne katalyseringsmåder eller aktiveringsmåder lejlighedsvis anvendt. Således beskriver DOS 23 53 198 og 23 53 240 en fremgangsmåde til fremstilling af et nulvalent nikkelkompleks under anvendelse bl.a. af magnium og zinkhalogenider eller ammoniumhalogenider som katalysatorer i organiske nitriler som opløsningsmiddel. Til tekniske formål er nitriler dog generelt ikke økonomiske som opløsningsmiddel, og tilsætning af fremmede metalsalte såsom zinkhalogenider vanskeliggør rensningen af produkterne.

Til reduktion af bestemte cyklopentadienyl-overgangsmetalhalogenider med magnium anvender M.D.Rausch & D.J.Sikora (J.Am.Chem.Soc. 103, 1265-1267 (1981)) kviksølvchlorid som aktivator og anvender et magnium, der fremstilles med kaliummetal af magniumchlorid (jfr. R.E.Rieke m.fl., J.Am.Chem.Soc. 96, 1775-1781 (1974)). Denne aktiveringsmetode er teknisk ekstremt vanskelig og kræver anvendelse af meget giftigt kviksølv.

Fremdeles kendes fra US patentskrift nr. 4.120.882 en fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af over-

gangsmetallerne fra VIII sidegruppe i det periodiske system ved omsætning af tilsvarende overgangsmetalsalte med kompleksdannende ligander i nærværelse af et organometallisk reduktionsmiddel.

Som organometallisk reduktionsmiddel nævnes $Mg(C_2H_5)_2$ i patentskriftets eksempel 7, og eksemplerne 8 og 9 nævner henholdsvis $Zn(C_2H_5)_2$ og $Li\text{-}C_2H_5$. Anvendelse af magniummetalpulver, som er tilsat katalytiske mængder af anthracen og/eller magniumanthracen, er derimod ikke omtalt i US patentskriftet, og de i patentskriftet omhandlede nikkel- og coboltkomplekser indeholder næsten alle enten triphenylphosphin eller de tilsvarende forbindelser $SbPH_3$ eller $AsPH_3$ eller triphenylphosphiter.

Det har nu overraskende vist sig, at tilsætning af en katalytisk mængde af anthracen og/eller magniumanthracen til magnium frembringer et højaktivt og samtidig lige så billigt som let håndterbart reduktionsmiddel, som generelt muliggør økonomisk omsætning af overgangsmetalforbindelser i nærværelse af kompleksdannende ligander til kompleksforbindelser af overgangsmetallerne, og den foreliggende opfindelse angår i overensstemmelse hermed en fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne ved omsætning af overgangsmetalsalte med kompleksdannende ligander i nærværelse af et reduktionsmiddel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man som reduktionsmiddel anvender magniummetalpulver, hvortil der som aktivator er tilsat en katalytisk mængde anthracen og/eller magniumanthracen.

Anvendelsen af magnesiumpulver som reduktionsmiddel indebærer i forhold til anvendelsen af $Mg(C_2H_5)_2$ betydelige fordele i økonomisk henseende, da det dyre $Mg(C_2H_5)_2$ forbruges støkiometrisk ved anvendelsen som reduktionsmiddel, medens der til aktiveringen af det meget prisbillige magnesium ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kun kræves tilsætning af en meget lille mængde anthracen.

Ved den ifølge eksempel 7 i US patentskrift nr. 4.120.882 benyttede procedure dannes et phosphinfrit organisk nikkelkompleks ud fra et nikkelsalt og $Mg(C_2H_5)_2$ som reduktionsmiddel, men proceduren ifølge patentskriftets eksempel 7 samt 8 og 9 er kun anvendelig til fremstilling af forbindelsen trans,-trans,trans-cyklododeca-(1,5,9)-trien-centro-Ni-(0). I modsætning hertil er fremgangsmåden ifølge opfindelsen en generelt anvendelig fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne.

Til fremstilling af kompleksforbindelserne ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bliver der først til magniummetalpulver, fortrinsvis af størrelsesordenen mindre end 0,15 mm, i et opløsningsmiddel, fortrinsvis tetrahydrofuran eller diglym, sat 1 - 10 mol%, fortrinsvis 2 - 6 mol% anthracen. Tilsætning af et alkylhalogenid såsom methyljodid er hensigtsmæssig, men ikke nødvendig for fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Efter 1 - 3 timer får man ved siden af en lille mængde magniumanthracen et højaktivt magnium, der kan anvendes til reduktion af overgangsmetalsalte i nærværelse af kompleksdannende ligander ved milde betingelser. Ifølge en variant af fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilsætter man som aktivator forud fremstillet magniumanthracen. Udførelse af aktiveringen i ultralydbad begunstiger frembringelsen af en blank metaloverflade. Ifølge opfindelsen bringer man overgangsmetalsaltene og de kompleksdannende ligander i berøring med magnium/anthracen systemet eller magniumanthracen ved temperaturer på -78°C - +150°C , fortrinsvis fra -30°C til +80°C , hvorved reaktionen forløber under varmeudvikling og er afsluttet i løbet af minutter til maksimalt 3 timer.

Det er herved af betydning, at anthracen eller magniumanthracen under omsætningen af magniumet med de pågældende overgangsmetalsalte virker som katalysatorer for frembringelse af højreaktive Mg-typer. Udeladelse af disse aktiveringskatalysatorer fører til betydeligt dårligere udbytter af kompleks eller til ufuldstændig reduktion af udgangsprodukt-

tet, således som sammenligningsforsøg viser (f.eks. eksempel 7, 8 og 29). Som typisk for en katalysator kan det let fraskillelige anthracen genvindes fra produktblandingen og anvendes påny (eksempel 22).

Som overgangsmetaller anvendes fortrinsvis grundstofferne fra gruppe IVA til gruppe VIII i det periodiske system, og som overgangsmetalsalte sådanne, som enten indeholder organiske eller uorganiske anioner, fortrinsvis anioner, der solvatiseres i som opløsningsmiddel anvendte systemer, såsom halogenider, alkoholater og salte af organiske syrer. Eksempler på overgangsmetaller fra grupperne IVA, VA, VIA, VIIA og VIII i det periodiske system er titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob, tantal, chrom, molybdæn, wolfram, mangan, technetium, rhenium, jern, cobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium og platin.

Som kompleksdanner kan generelt anvendes elektronafgivende forbindelser, som med overgangsmetaller danner gennemtrængningskomplekser. Som sådanne kan der være tale om forbindelser med C-C-flerdobbeltbindinger såsom olefiner, f.eks. ethylen, men også substituerede olefiner såsom methylcyklopropen, stilben, maleinsyreanhydrid eller acrylnitril, cykliske olefiner såsom cyklopropenderivater, norbornen, cykliske flerdobbelte olefiner såsom cyklooctadien, cyklopentadien og -derivater, cyklodedecatrien, men også flerdobbelte olefiner såsom allen og konjugerede olefinsystemer såsom 1,3-diener (f.eks. butadien, isopren, methylheptatrien), sorbinsyreestere, og endvidere alkyner såsom acetylen, butyn-2, tolan og cykloalkyner såsom f.eks. cyklododecyn. Desuden egner sig ligander med frie elektronpar såsom phosphaner, phosphiter, arsaner, triorganylantimonforbindelser, endvidere pyridiner og dipyridiner samt kulilte og kombinationer af forskellige kompleksdannere.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det for første gang muligt at anvende det billige og ufarlige samt ugiftige magnium til fremstilling af overgangsmetalkomplekser, generelt med god virkningsgrad. Derved kan der på basis af magnium som reduktionsmiddel med særlig fordel fås følgende klasser af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne: η^5-cyklopentadienyl-overgangsmetalkomplekser (metallocener), η^5-cyklopentadienyl-cobolt-olefin-halvsandwichforbindelser, som ikke kan fås ved de kendte metoder i ét trin, η^3-allylkompekser af overgangsmetallerne, fortrinsvis af nikkel og cobolt, i nærværelse af (1,3)-diener, olefinkomplekser, især bis(cyklooctadien)-komplekser og butadienkomplekser af nulvalente overgangsmetaller såsom Ni, Pd, Pt og Mo, MTL_n-komplekser af overgangsmetallerne, hvor MT står for et nulvalent overgangsmetal, L en neutral ligand såsom phosphan eller phosphit, og n er et tal mellem 2 og 5, metallocendihalogenider, især η^5-cyklopentadienyltitandihalogenider. Kompleksforbindelserne, der kan fremstilles billigt ifølge opfindelsen, anvendes som katalysatorer i den tekniske kemi (P.W.Jolly i: Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, bind 16, side 587 f). Ferrocen anvendes som tilsætning til røgfattig forbrænding af mineralolier.

Coboltocener samt cyklopentadienyl-cobolt-halvsandwichkomplekser tjener som katalysatorer til fremstilling af pyridinderivater af alkyner og nitriler (se H.Bönnemann, Angew. Chemie 90, 517 (1978) samt US-PS 4 006 149, DBP 28 40 460) og endvidere de i den foreliggende ansøgning anførte anvendelseseksempler 16, 17, 18, 19, 20 og 21 til fremstilling af pyridinderivater.

Biscykloocta-(1,5)diennikkel finder bred anvendelse i syntesen af nikkelkomplekser ved ligandudbytning (Inorg.Synth. XV, 5 (1974)) og som katalysator i den organiske syntese,

navnlig til fremstilling af naturstoffer (P.W.Jolly & G.Wilke: The Organic Chemistry of Nickel, bind II, Academic Press (1975) og endvidere P.W.Jolly & G.Wilke i Merck Kontakte, 21 (1974)). Tetrakistriphenylphosphanpalladium finder anvendelse som katalysator ved funktionalisering af olefiner (J.Tsuji i: Adv. in Organomet. Chem. 17 (1979), side 141 f). Phosphitkomplekser af nulvalent nikkel muliggør katalytisk hydrocyanering af butadien til adipinsyrenitril i industriel målestok (Chem.Eng.News, 26.april 1971, 30, Chem.Week, 12.maj 1971, 32-37). Metallocendihalogenider, f.eks. af titan, har derudover interesse som potentielle cytostatika (jfr. H.Köpf & P.Köpf-Maier, Nachr. Chem.Techn.Lab. 29 (1981), side 154).

EKSEMPEL 1.

Coboltocen:

Til 14,4 g (600 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved 20°C dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter ca. 2 timer udskiller sig orangefarvet magniumanthracen. Man behandler reaktionsblandingen i ca. 3 timer i ultralydbad (HF-varig topydelse 240 Watt, 35 kHz) og opvarmer derefter under omrøring til 60°C. Efter tilsætning af 19,8 g (300 mmol) monomer cyklopentadien fjerner man varmekilden og tilsætter i løbet af 20 minutter 35,6 g (100 mmol) fast cobolt(III) acetylacetonat. Derved farves reaktionsblandingen mørkebrun under heftig varmeudvikling og kommer under tilbagesvaling (66°C). **Efter afkøling til 20°C filtrerer man ikke-reageret magnium fra over et G-3-glasfilter og inddamper det klare mørkebrune filtrat til tørhed i højvakuum (ca. 0,1 Pa) (badtemperatur maks. 30°C). Remanensen optager man i 500 ml pentan og filtrerer uopløseligt stof fra over et G-3-glasfilter.**

Filterkagen vasker man flere gange med i alt 500 ml pentan, indtil filtratet er næsten farveløst. Det klare rødbrune filtrat inddamper man til ca. 200 ml og lader komplekset udkrystallisere ved -80°C. Den overliggende moderlud trykkes af, og man vasker 2 - 3 gange med ca. 50 ml -80°C kold pentan. Efter tørring i vakuum (10 Pa) får man 12,4 g (63,7 mmol = 63,7% af det teoretiske) ren coboltocen som dybt sortviolette krystaller med smeltepunktet 172,5°C, målt under en beskyttelsesgas.

EKSEMPEL 2.

Bis-(indenyl)-cobolt:

Til 14,4 g (600 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 350 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved 23°C dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter 100 minutter udskiller sig orangefarvet magniumanthracen. Man behandler reaktionsblandingen i ca. 3 timer i ultralydbad (HF-varig topydelse 240 Watt, 35 kHz) og opvarmer derefter under omrøring til 60°C. Efter tilsætning af 34,8 g (300 mmol) inden afsluttes opvarmningen,og der tilsættes i løbet af 40 minutter 35,6 g (100 mmol) fast cobolt(III)acetyl= acetonat. Derved farves reaktionsblandingen mørkebrun under samtidig stigning af temperaturen til 68°C. Efter afkøling til 23°C filtrerer man overskydende magnium fra over et G-3-glasfilter og inddamper det klare brunrøde filtrat i højvakuum (ca. 0,1 Pa) til tørhed (badtemperatur maks. 30°C). Remanensen optager man i 500 ml pentan og filtrerer uopløseligt stof fra over et G-3-glasfilter. (Filterkagen vasker man flere gange med i alt 500 ml pentan, indtil filtratet er næsten farveløst). Det klare rødbrune filtrat inddamper man til ca. 200 ml og lader komplekset udkrystallisere ved -80°C. Den overliggende moderlud aftrykker man, vasker 2 - 3 gange med ca. 50 ml

-80°C kold pentan. Efter tørring i vakuum (10 Pa) får man 10,3 g (35,5 mmol = 35,5% af det teoretiske) bis-(indenyl)cobolt som funklende sorte krystaller.

EKSEMPEL 3.

η^5-indenyl-η^5cyklopentadienyl-cobolt:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sætter man under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved 20°C dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter ca. 2 timer udskiller sig organgefarvet magniumanthracen. Man behandler reaktionsblandingen i ca. 3 timer i ultralydbad (apparat: se eksempel 1) og opvarmer derefter under omrøring til 60°C. Efter tilsætning af 34,3 g (295,7 mmol) inden og 7,7 g (116,7 mmol) monomer cyklopentadien fjerner man varmekilden og tilsætter i løbet af 20 minutter 35,6 g (100 mmol) fast cobolt(III)acetylacetonat. Derved farves reaktionsblandingen dybt rødbrun under heftig varmetoning (temperatur indtil 70°C). Efter afkøling til 23°C filtrerer man eventuelt uopløseligt stof og ikke reageret magnium fra over et G-3-glasfilter og inddamper det klare rødbrune filtrat i vakuum (1 Pa), indtil der iagttages sublimation af en rød forbindelse. Man ophæver vakuumet, optager den højviskose næsten sorte remanens i ca. 400 ml pentan og filtrerer uopløseligt stof fra over et G-3-glasfilter. Filtratet inddamper man i vakuum (10 Pa) til tørhed og sublimerer en skarlagenrød forbindelse fra den violetbrune remanens i højvakuum (ca. 0,1 Pa) ved en badtemperatur på 30 - 150°C. Sublimatet opløses i ca. 100 ml pentan, befris eventuelt for uopløseligt stof over et G-3-glasfilter, og det klare dybrøde filtrat afkøles til -80°C. Den overliggende moderlud trykkes fra det fremkomne kompleks, og krystallerne vaskes to gange med hver 25 ml -80°C kold

pentan. Efter tørring i vakuum (10 Pa) får man 4,2 g η^5-indenyl-η^5-cyklopentadienyl-cobolt (17,6 mmol = 17,6% af det teoretiske) som skarlagenrøde nåle med smeltepunktet 173°C.

Massespektrum:

m/e: 239 (M^+) 174, 124, 59.

EKSEMPEL 4.

Ferrocen:

Som i eksempel 1 sættes der til 3,6 g magniumpulver i 300 ml THF 0,6 g (3,4 mmol) anthracen, den orangefarvede reaktionsblanding opvarmes til 65°C, der tilsættes 19,8 g (300 mmol) monomer cyklopentadien, og i løbet af 1 time tilsættes 16,2 g (100 mmol) $FeCl_3$. Under heftig varmetoning farves reaktionsblandingen derved gulbrun. Efter afkøling til 23°C inddamper man reaktionsblandingen i vakuum til tørhed og ekstraherer remanensen med ialt 500 ml pentan. Den mørkegule ekstrakt afkøler man til -80°C og udkrystalliserer ferrocen. Efter tørring i vakuum får man 12,9 g (≒ 69% af det teoretiske) ferrocen.

EKSEMPEL 5.

η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cyklopentadien:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas og under omrøring ved 20°C 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Efter ca. 2 timer aktiverer man i ca. 3 timer reaktionsblandingen i ultralydbad (jfr.eksempel 1). Derefter bringer man under omrøring blandingen op på 60°C. Efter tilsætning af 52,8 g (800 ml) monomer cyklopentadien fjerner

man varmekilden og tilsætter i løbet af 30 minutter 35,6 g (100 mmol) cobolt(III)acetylacetonat. Derved farves reaktionsblandingen dybt rødbrun under stærk varmetoning (65°C). **Efter afkøling til 23°C filtrerer man eventuelt uopløseligt stof fra over et G-3-glasfilter og inddamper det dybt rødbrune filtrat i vakuum (10 Pa) til tørhed (badtemperatur maks. 30°C). Remanensen optager man i 500 ml pentan og filtrerer uopløseligt stof fra. Det klare dybrøde filtrat inddamper man i vakuum (10 Pa) (badtemperatur maks. 30°C) til tørhed og sublimerer remanensen ved (ca. 0,1 Pa) (badtemperatur indtil 60°C, begyndelse af sublimation ved badtemperatur på 30°C). Sublimatet opløser man i ca. 100 ml pentan og udkrystalliserer komplekset ved -80°C. Man får 11,9 g (62,6 mmol = 62,6% af det teoretiske) η^5-cyklopentadienylcobolt-cyklopentadien som vinrøde krystaller med smeltepunkt 98 - 99°C.**

Massespektrum:

m/e: 190(M^+).

EKSEMPEL 6.

η^5-methylcyklopentadienyl-cobolt-methylcyklopentadien:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter ca. 2 timer udskilles organgefarvet magnium-anthracen. Man behandler reaktionsblandingen i ca. 3 timer i ultralydbad (apparat som anført i eksempel 1). Derefter opvarmer man til 60°C. Efter tilsætning af 32,0 g (400 mmol) monomer methylcyklopentadien fjerner man varmekilden og tilsætter i løbet af 30 minutter 35,6 g (100 mmol) fast cobolt(III)ace=

tonat. Derved farves reaktionsblandingen dybt rødbrun under varmetoning indtil tilbagesvaling (65°C). Efter afkøling til 23°C filtrerer man eventuelt uopløseligt stof fra over et G-3-glasfilter og inddamper det dybt rødbrune filtrat i vakuum (10 Pa) til tørhed (badtemperatur maks. 30°C). Remanensen optager man i 500 ml pentan og filtrerer uopløst stof fra. Det klare dybrøde filtrat inddamper man i vakuum (10 Pa) (badtemperatur maks. 30°C) til tørhed og destillerer remanensen ved 0,1 Pa (badtemperatur 80 - 140°C). Man får 13,6 g (62,4 mmol = 62,4% af det teoretiske) η^5-methylcyklopentadienyl-cobolt-methylcyklopentadien som en mørkerød olie, der bliver fast ved ca. -5°C.

EKSEMPEL 7 - 21.

Anvendelse af magnium aktiveret med anthracen til fremstilling af cyklopentadienyl-cobolt-diolefin-halvsandwich-derivater er tabellarisk sammenfattet i eksemplerne 9 - 21.

Fremgangsmåderne er analoge med eksempel 1, idet der først til magnium sættes anthracen og derefter behandles med ultralyd. Derefter tilsætter man de olefiniske komplekspartner sammen og tilsætter cobolssaltet til blandingen. Oparbejdningen sker ved ombytning af opløsningsmiddel fra THF eller diglym til pentan.

Følgende forkortelser anvendes i tabellen. Eksempel 7 og 8 er sammenligningseksempler uden anthracen.

ac = acetat
acac = acetylacetonat
OEt = ethylat
Cp = η^5-cyklopentadienyl
CpH = cyklopentadien
Ind = η^5-indenyl
Me = methyl
t-But= tertiær butyl
COD = cykloocta-(1,5)dien
NBD = norbornadien.

De med "stjerne" forsynede komplekser er hidtil ukendte produkter og beskrives i tilslutning til tabellen.

TABEL 1.

Nr.	Kompleks	Co-forbindelse, mmol	Reduktionsmiddel/ aktivator, mmol/mmol	Cyklopenta=dienyl-forbindelse, mmol	Olefin, mmol	Opløsnings-middel, temp., °C	Udbytte, %
7	Ind Co COD	$CoCl_2$ 100/30 Min.	Mg med C_1 akt. - 104	Inden 245	COD 257	THF/30	6,0
8	Ind Co COD	$CoCl_2$ 100/30 Min.	Mg med J_2 akt. 100	Inden 250	COD 250	THF/65	19,2
9	Ind Co COD	$CoCl_2$ 100/20 Min.	Mg/Anthracen 108/6,2	Inden 250	COD 250	THF/65	73,8
10	Ind Co COD	Co ac_2 100/35 Min.	Mg/Anthracen 200/6,2	Inden 250	COD 250	THF/65	80,5
11	Ind Co COD	Co $acac_3$ 100/40 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	Inden 250	COD 250	THF/65	85,1
12	Ind Co COD	Co $acac_3$ 100/35 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	Inden 110	COD 110	THF/65	51,0
13	Ind Co COD	Co $acac_3$ 100/30 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	Inden 250	COD 250	Diglyme/ 70 - 88	70,2

(fortsættes)

DK 167927 B1

TABEL 1 (fortsat)

Nr.	Kompleks	Co-forbindelse, mmol	Reduktionsmiddel/ aktivator, mmol/mmol	Cyklo= penta= dienyl- forbin- delse, mmol	Olefin, mmol	Opløsnings- middel, temp., °C	Udbytte, %
14	Cp Co COD	$Co\ acac_3$ 100/20 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	CpH 111	COD 250	THF/66	79,1
15	Cp Co COD	$Co(OEt)_2$ 100/40 Min.	Mg/Anthracen 400/7,5	CpH 250	COD 250	THF/65	45,1
16*	MeCpCoCOD	$Co\ acac_3$ 100/35 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	MeCpH 110	COD 250	THF/67	71,1
17*	t-ButCpCOD	$Co\ acac_3$ 50/15 Min.	Mg/Anthracen 150/3,1	t-ButCpH 57	COD 125	THF/65	41,7
18++	$Sime_3CpCoCOD$	$CO\ acac_3$ 100/20 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	Me_3SiCpH 110	COD 250	THF/65	70,0
19*	PhenylCpCoCOD	$Co\ acac_3$ 100/16 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	PhenylCpH 90	COD 250	THF/69	ca.40
20*	$Sime_3IndCoCOD$	$Co\ acac_3$ 100/20 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	$Sime_3$-Inden 115	COD 250	THF/69	50,6
21*	Ind Co NBD	$Co\ acac_3$ 100/40 Min.	Mg/Anthracen 300/6,2	Inden 250	NBD 250	THF/69	30,5

DK 167927 B1

18^{++}.Anvendelse af trimethylsilyl-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)dien som katalysator til omsætning af aceto=nitril med acetylen:

0,0458 g (0,1507 mmol) trimethylsilyl-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)dien opløser man i 114,2 g (2,785 mol) aceto=nitril og suger ved stuetemperatur denne opløsning ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indvendigt anbragt slangekøling. Man mætter acetonitrilen ved 18 bar med acetylen, hvorved der tilføjes ca. 57,5 g (2,212 mol) acetylen. I løbet af 72 minutter opvarmes til 150°C, hvorved trykket stiger til 46 bar. Forhøjelse af reaktionstemperaturen til 212°C i løbet af 160 minutter medfører, at trykket stiger til maksimalværdien på 52 bar. Efter en reaktionstid på i alt 312 minutter bringer man i løbet af 45 minutter trykbeholderen ned på 20°C ved indre køling med vand.

146,2 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige bestanddele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 0,4 g remanens tilbage. Kondensatet, 145,8 g, indeholder ifølge gaskromatografisk analyse 80,88 g (1,973 mol) acetonitril, 52,58 g (0,565 mol) 2-picolin og 8,61 g (0,110 mol) benzen, svarende til en 39,4% 2-picolinopløsning i acetonitril. Det molære forhold 2-picolin/benzen er 5,1:1, og udbyttet af 2-picolin, beregnet på omsat acetonitril, er 69,5%.

Omsætning: 29,2% acetonitril.

Katalysatorudnyttelse: 3749 mol 2-picolin/g-atom cobolt henholdsvis 5913,6 kg 2-picolin/kg cobolt.

Anvendelse af trimethylsilyl-cyklopentadienyl-cobolt-cyklo=octa-(1,5)dien til omsætning af 2-cyanopyridin til 2,2'-bipyridyl:

0,0360 g (0,1190 mmol) trimethylsilyl-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)dien og 52,4 g (0,5038 mol) 2-cyano=pyridin opløser man i 100 ml (87,9 g) toluen,og opløsningen suges ved stuetemperatur ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indvendigt anbragt slangekøling. Man mætter opløsningen ved 16 bar med acetylen, hvorved tilsættes ca. 21 g (0,808 mol) acetylen. I løbet af 45 minutter opvarmes til 150°C, hvorved trykket i autoklaven stiger til maks. 42 bar. Inden 120 minutter forhøjer man reaktionstemperaturen til 202°C. Efter ialt 165 minutters reaktionstid bringer man i løbet af 40 minutter trykbeholderen ned på 20°C ved indre køling med vand.

144,5 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige bestanddele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 1,0 g remanens tilbage. Kondensatet, 143,3 g, indholder ifølge gaskromatografisk analyse 87,8 g toluen, 41,0 g (0,394 mol) 2-cyanopyridin, 11,46 g (0,073 mol) 2,2'-bi=pyridyl og 2,44 g (0,031 mol) benzen, svarende til en 11,5% 2,2'-bipyridylopløsning i toluen. Det molære forhold 2,2'-bipyridyl/benzen er 2,4:1, og udbyttet af 2,2'-bipyri=dyl, beregnet på omsat 2-cyanopyridin, er 66,4%.

Omsætning: 21,8% 2,2'-bipyridyl.

Katalysatorudnyttelse: 613 mol 2,2'-bipyridyl/g-atom cobolt henholdsvis 1632,2 kg 2,2'-bipyridyl/kg cobolt.

* Karakterisering af de fremstillede hidtil ukendte forbindelser i tabel 1:

Nr. 16 - Methyl-η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)-dien:

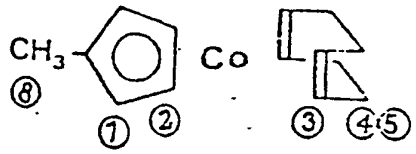
Gulbrune krystaller med smeltepunkt -15°C af pentan ved inddampning og krystallisation ved -80°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 80 Mhz):

δH_1: 4,58 (m)
δH_2: 4,27 (m)
δH_3: 3,22 (m)
δH_4: 2,34 (m)
δH_5: 1,57 (m)
δH_6: 1,55 (m)

Massespektrum:

m/e: 246 (M^+, 78%), 216 (90%), 138 (100%), 59 (53%).



Anvendelse som katalysator:

0,0364 g (0,1480 mmol) methyl-cyklopentadienyl-cobolt-cyklo=octa-(1,5)dien opløser man i 119,0 g (2,902 mol) acetonitril, og opløsningen suges ved stuetemperatur ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indre slangekøling. Man mætter acetonitri=len ved 15 bar med acetylen, hvorved der tilsættes ca. 50,0 g (1,923 mol) acetylen. I løbet af 37 minutter opvarmes til 140°C, hvorved trykket stiger til 48 bar. Forhøjelse af re-

aktionstemperaturen til 180°C i løbet af 72 minutter lader trykket blive på maksimalværdien på 48 bar. Efter en reaktionstid på ialt 120 minutter bringer man i løbet af 35 minutter trykbeholderen ned på 22°C ved indre køling med vand.

129,7 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige bestanddele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 0,1 g remanens tilbage. Kondensatet, 128,2 g, indeholder ifølge gaskromatografisk analyse 99,41 g (2,425 mol) acetonitril, 24,16 g (0,260 mol) 2-picolin og 3,74 g (0,048 mol) benzen, svarende til en 19,6% 2-picolinopløsning i acetonitril. Det molære forhold 2-picolin/benzen er 5,4:1, og udbyttet af 2-picolin, beregnet på omsat acetonitril, er 54,3%.

Omsætning: 16,5% acetonitril.

Katalysatorudnyttelse: 1757 mol 2-picolin/g-atom cobolt eller 2766,8 kg 2-picolin/kg cobolt.

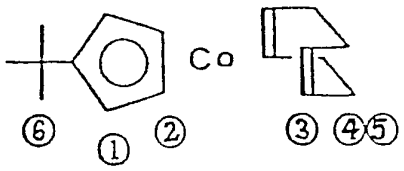
Nr. 17^{+}- Tertiær butyl-η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cycloocta-(1,5)dien:

Mørkebrune krystaller med smeltepunkt 45°C.
Efter forrensning ved sublimation ved 80°C - 150°C **badtemperatur og 0,1 Pa får man produktet af pentan ved -80°C. Kendeligt luftfølsomt i opløsning.**

Elementær analyse:
Fundet: C: 70,93%, H: 8,62%, Co: 20,52%.
Beregnet: C: 70,82%, H: 8,74%, Co: 20,44%.

^{1}H-NMR (d_8-toluen, 80 Mhz):

δH_1: 4,60 (t, J = 2,2 Hz)
δH_2: 3,39 (t, J = 2,2 Hz)
δH_3: 3,41 (m)
δH_4: 2,43 (m)
δH_5: 1,65 (m)
δH_6: 1,39 (s)



Massespektrum:

m/e: 288 (M^+, 61%), 231 (93%), 229 (100%), 164 (54%), 127 (28%), 125 (31%), 59 (47%).

Anvendelse som katalysator:

0,0381 g (0,1321 mmol) t-butyl-cyklopentadienyl-cobolt-cyklo=octa-(1,5)dien opløser man i 116,25 g (2,835 mol) acetonitril og ved stuetemperatur suges denne opløsning ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indvendig slangekøling. Man mætter acetonitrilen ved 15 bar med acetylen, hvorved der tilsættes ca. 54,0 g (2,077 mol) acetylen. I løbet af 54 minutter opvarmes til 150°C, hvorved trykket stiger til 49 bar. Forhøjelse af reaktionstemperaturen til 201°C i løbet af 120 minutter medfører, at trykket stiger til maksimalværdien på 54,5 bar. Efter en reaktionstid på i alt 120 minutter bringer man i løbet af 45 minutter trykbeholderen ned på 25°C ved indre køling med vand.

132,5 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige bestanddele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 0,4 g remanens tilbage. Kondensatet, 132,0 g, indeholder ifølge gaskromatografisk analyse 98,93 g (2,413 mol) aceto=nitril, 24,97 g (0,258 mol) 2-picolin og 4,55 g (0,0583 mol) benzen, svarende til en 20,2% 2-picolinopløsning i aceto=nitril. Det molære forhold 2-picolin/benzen er 4,6:1, og ud-

byttet af 2-picolin, beregnet på omsat acetonitril, er 63,5%.

Omsætning: 14,9% acetonitril.

Katalysatorudnyttelse: 2032 mol 2-picolin/g-atom cobolt eller 3203,8 kg 2-picolin/kg cobolt.

Nr. 19 - Phenyl-η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)-dien:

Efter kromatografi på en 70 cm lang SiO_2-søjle (eluant: pentan) ved udkrystallisering af eluanten ved -50°C i form af kobberrøde blade med smeltepunkt 64,3°C.

Massespektrum:

m/e: 308 (M^+, 98%), 278 (68%), 200 (100%), 141 (74%), 39 (42%).

Anvendelse som katalysator:

0,0403 g (0,1308 mmol) phenyl-cyklopentadienyl-cobolt-cykloocta-(1,5)dien opløser man i 116,3 g (2,115 mol) propionitril, og denne opløsning suges ved stuetemperatur ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indre slangekøling. Propionitrilen mættes ved 14 bar med acetylen, hvorved der tilsættes ca. 40,5 g (1,558 mol) acetylen. I løbet af 72 minutter opvarmes til 130°C, hvorved trykket stiger til 42 bar. Trods forhøjelse af reaktionstemperaturen til 154°C i løbet af 59 minutter falder trykket til 39 bar. Efter en reaktionstid på ialt 120 minutter bringer man i løbet af 30 minutter trykbeholderen ned på 20°C ved indre køling med vand.

128,5 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige be standdele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 0,1 remanens tilbage. Kondensatet, 128,3 g, indeholder ifølg gaskromatografisk analyse 103,9 g (0,226 mol) propionitril, 20,01 g (0,187 mol) 2-ethylpyridin og 2,60 g (0,033 mol) benzen, svarende til en 16,1% 2-ethylpyridinopløsning i propionitril. Det molære forhold 2-ethylpyridin/benzen er 5,6:1, og udbyttet af 2-ethylpyridin, beregnet på omsat propionitril, er 82,7%.

Omsætning: 10,7% propionitril.

Katalysatorudnyttelse: 1430 mol 2-ethylpyridin/g-atom cobolt eller 2592,9 kg 2-ethylpyridin/kg cobolt.

Nr. 20 - Trimethylsilyl-η^5-indenyl-cobolt-cykloocta-(1,5)-dien:

Af pentan får man ved afdampning en dybrød olie, som kan destilleres ved en badtemperatur på 130 - 190°C og 0,1 Pa. Der fremkommer en dybrød højvisk olie.

Elementær analyse:
Fundet: C: 67,84%, H: 7,66%, Co: 16,55%, Si: 7,8
Beregnet: C: 67,77%, H: 7,68%, Co: 16,63%, Si: 7,9

Massespektrum:

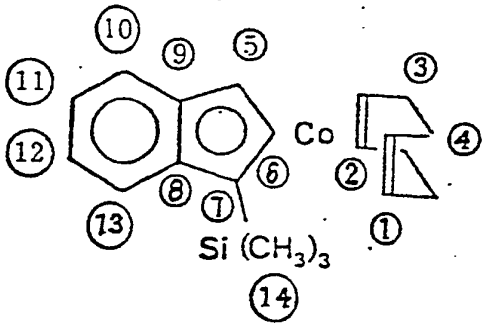
m/e: 354 M^+ (100%), 279 (63%), 246 (25%), 59 (17%).

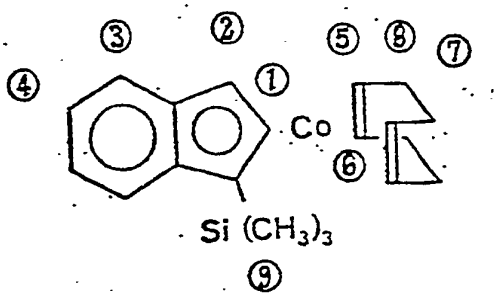
^{1}H-NMR (d_8-toluen, 80 Mhz):

δH_1:	5,29	(d, J = 2,7 Hz)
δH_2:	3,97	(d, J = 2,7 Hz)
δH_3:	7,50	(m)
δH_4:	7,08	(m)
δH_5:	3,50	(m)
δH_6:	3,03	(m)
δH_7:	2,08	(m)
δH_8:	1,35	(m)
δH_9:	0,34	(s)

^{13}C-NMR (d_8-toluen):

$C_{1/2}$:	68,43	
$\delta C_{2/1}$:	66,09	
$\delta C_{3/4}$:	31,55	
$\delta C_{4/3}$:	31,29	
δC_5 :	78,78	
δC_6 :	94,51	
δC_7 :	78,87	(s)
$\delta C_{8/9}$:	108,81	(s)
$\delta C_{9/8}$:	108,53	(s)
$\delta C_{10/13}$:	125,04	
$\delta C_{13/10}$:	124,72	
$\delta C_{11/12}$:	123,61	
$\delta C_{12/11}$:	123,52	
δC_{14} :	-0,13	





Anvendelse som katalysator:

0,0746 g (0,2108 mmol) trimethylsilylindenyl-cobolt-cyklo-octa-(1,5)dien opløser man i 117,6 g (2,868 mol) acetonitril, og denne opløsning suges ved stuetemperatur ind i en 500 ml ædelstålautoklav med indre slangekøling. Man mætter aceto= nitrilen ved 15 bar med acetylen, hvorved der tilsættes ca. 52,0 g (2,000 mol) acetylen. I løbet af 20 minutter opvarmes til 90°C, hvorved trykket stiger til 34 bar. Forhøjelse af

reaktionstemperaturen til 170°C i løbet af 82 minutter medfører, at trykket stiger til maksimalværdien på 38 bar. Efter i alt 142 minutters reaktionstid bringer man i løbet af 45 minutter trykbeholderen ned på 21°C ved indre køling med vand.

146,3 g råprodukt udtages af autoklaven, og de flygtige bestanddele afkondenseres ved 0,1 Pa, hvorved der bliver 0,4 g remanens tilbage. Kondensatet, 145,6 g, indeholder ifølge gaskromatografisk analyse 87,31 g (2,130 mol) aceto= nitril, 46,69 g (0,502 mol) 2-picolin og 7,38 g (0,095 mol) benzen, svarende til en 34,8% 2-picolinopløsning i aceto= nitril. Det molære forhold 2-picolin/benzen er 5,3:1, og udbyttet af 2-picolin, beregnet på omsat acetonitril, er 67,9%.

Omsætning: 27,8% acetonitril.

Katalysatorudnyttelse: 2381 mol 2-picolin/g-atom cobolt eller 3754,1 kg 2-picolin/kg cobolt.

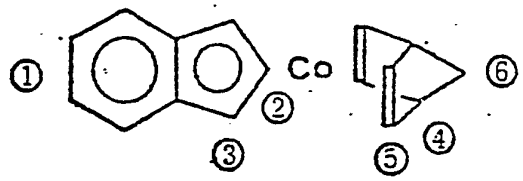
Nr. 21 - η^5-indenyl-cobolt-norbornadien:

Af pentan ved afkøling til -80°C. Af det udkrystalliserede kompleks borttrykker man overliggende moderlud, vasker krystallerne to gange med hver 50 ml -80°C kold pentan. Efter tørring i vakuum (10 Pa) får man rødbrune nåle med smeltepunkt 58°C.

Elementær analyse:
Fundet: C: 72,32%, H: 5,52%, Co: 22,12%.
Beregnet: C: 72,19%, H: 5,64%, Co: 22,15%.

^{1}H-NMR (d_8-toluen, 80 MHz):

δH_1: 7,14 (s)
δH_2: 5,75 (t, J = 2,0 Hz)
δH_3: 4,03 (d, J = 2,0 Hz)
δH_4: 2,81 (m)
δH_5: 2,64 (m)
δH_6: 0,64 (m)



Massespektrum:

m/e: 266 (M^+, 95%), 239 (24%), 174 (50%), 150 (97%), 115 (100%), 59 (40%).

EKSEMPEL 22.

Regeneration af anthracenkatalysatoren:

Til 72 g (3,00 mol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 11 g (62 mmol) anthracen, 3000 ml THF og 1 ml methyljodid. Under omrøring ved 23°C dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter ca. 2 timer udskiller sig orangefarvet magnium-anthracen. Man aktiverer nu i ca. 3 timer denne reaktionsblanding i ultralydbad. Derefter opvarmer man under omrøring til 65°C. Efter tilsætning af 270 g (2,5 mol) cyklooctadien og 290 g (2,5 mol) inden fjerner man varmekilden og tilføjer i løbet af 30 minutter 356 g (1,00 mol) cobolt(III)acetylacetonat. Derved farves reaktionsblandingen dybt rødbrun under stærk varmetoning (indtil 73°C). Efter afkøling til 23°C filtrerer man uopløseligt stof og overskydende magnium fra over et G-3-glasfilter og inddamper det klare rødbrune filtrat i højvakuum (0,1 Pa) til tørhed (badtemperatur maks. 40°C). Remanensen optager man i 2 x 3000 ml varm toluen og filtrerer uopløseligt stof fra. Filterkagen vasekr man portionsvis med i alt 500 ml varm toluen. Gennem det klare intensivt rødbrune

filtrat leder man oxygen til oxydation af komplekset og filtrerer varmt igen. Derefter kromatograferer man aromatopløsningen ved 60°C over en 60 cm Al_2O_3-søjle med aktivitetstrin 4 og fordamper toluenen i vakuum. Man får ved omkrystallisation af xylen 7,6 g anthracen, svarende til 69% af den anvendte katalysator.

Massespektrum:

m/e: 178 (M^+).

EKSEMPEL 23.

η^3-methylheptadienyl-cobolt-butadien:

Man aktiverer ifølge eksempel 1 2,4 g (100 mmol) magniumpulver i 200 ml THF med 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, afkøler den orangefarvede reaktionsblanding til -40°C, tilsætter 200 g (3700 mmol) flydende butadien-1,3 og tilsætter i løbet af 60 minutter 13,0 g (100 mmol) fast Co(II)chlorid. Under let temperaturstigning (maks. -34°C) ændres reaktionsblandingens farve derved over grågrøn til gråbrun. Efter omrøring ved -40°C natten over afkøler man til -80°C og frafiltrerer uopløseligt eller udfældet stof ved -80°C. Det klare brune filtrat inddamper man i højvakuum (0,1 Pa) ved -80°C til -30°C, optager remanensen i 150 - 200 ml ethanol og udkrystalliserer komplekset ved -90 til -100°C. Den overliggende moderlud aftrykkes, og krystallerne vaskes to gange med hver 20 ml -100°C kold pentan. Efter tørring i højvakuum (0,1 Pa) ved -30°C får man 13,5 g (60,9 mmol = 60,8%) methylheptadienyl-cobolt-butadien.

Massespektrum:

m/e: 222 (M^+).

EKSEMPEL 24.

Bis-cyklooctadien-(1,5)nikkel-(0):

7,2 g (300 mmol) magniumpulver bliver sammen med 1,1 g (6,2 mmol) anthracen (Mg:Ant = 48:1) evakueret og sat under argon. Efter suspendering i 300 ml THF, der er tørret over $LiALH_4$, tilsættes 0,1 ml ethylbromid. Efter nogle minutter farves opløsningen gulgrøn, og hurtigt udskiller der sig orangefarvet magniumanthracen. Denne reaktion er normalt afsluttet efter 3 timer. Suspensionen afkøles til 0°C, og under omrøring tilsættes med en pipette 61 ml (54 g - 500 mmol) cyklooctadien (1,5), og ca. 15 ml flydende butadien,og 12,96 g (100 mmol) vandfrit nikkelchlorid tilsættes i fast form. Hurtigt farves suspensionen mørk. Man lader reagere videre natten over under isafkøling. Der iagttages praktisk taget ikke nogen varmetoning.

Den i mellemtiden intensivt violetfarvede opløsning bliver ved filtrering gennem en D-4-fritte og to ganges eftervask med hver 50 ml THF befriet for overskydende magnium (genvunden mængde Mg: ca. 3,5 g) og afkølet i 3 timer til -80°C. De fine gule krystaller frafiltreres ved -80°C ved hjælp af en D-4-fritte med kappe og efterskylles to gange med lidt THF og pentan. De bliver derved befriet fuldstændigt fra den dybviolette opløsning, og den lysegule farve af $Ni(COD)_2$ bliver synlig. Produktet tørres ved 23°C i 30 minutter i oliepumpevakuum og fyldes derefter på en egnet beholder. (Denne mellemisolering er ikke ubetinget nødvendig).

Vægt: 21,0 g.

Med henblik på rensning og fuldstændig fraskillelse fra $NiCl_2$ omkrystalliseres $Ni(COD)_2$. Til dette formål fylder man produktet i en middelstor D-4-fritte, tilsætter ca. 200 ml 40°C varm toluen og trykker efter omrøring hurtigt opløsningen ind i et til ± 0°C afkølet forlag. Eftervaskningen gentages eventuelt 1 til 2 gange, indtil krystallerne er opløst. Filtratet afkøles i 2 timer til -80°C, de fremkomne krystaller frafiltreres ved -80°C på en D-4-fritte, vaskes to gange med lidt pentan, tørres og fyldes på en beholder.

Vægt: 16,5 g fine citrongule blade af $Ni(COD)_2$
= 60% af det teoretiske (beregnet på $NiCl_2$).

Elementær analyse:
Fundet: C: 69,89%, H: 9,06%, Ni: 21,12%.
Beregnet: C: 69,86%, H: 8,79%, Ni: 21,34%.

EKSEMPEL 25.

Bis(cyklooctadien-1,5)platin:

Man aktiverer som i eksempel 1 0,49 g (20 mmol) Mg i 50 ml THF med 71 mg (0,4 mmol) anthracen, opvarmer den orangefarvede reaktionsblanding til 65°C, tilsætter 16,2 g (150 mmol) cyklooctadien-1,5 og tilsætter i løbet af 20 minutter fast platin(II)chlorid. Reaktionsblandingen farves derved rødbrun under stærk varmetoning (indtil maks. 79°C). Efter afkøling til 23°C inddamper man reaktionsblandingen i højvakuum (0,1 Pa) til tørhed og ekstraherer remanensen seks gange med 100 ml toluen. Den brune opløsning filtrerer man gennem en søjle med Al_2O_3 (5 cm desaktiveret med 7% H_2O) og inddamper filtratet i vakuum til ca. 30 ml. Moderluden trykkes fra det udfældede lyse bundfald, og dette vaskes med kold toluen, og man får 3,7 g (9 mmol = 45%) bis(cyklooctadien-1,5)platin.

Massespektrum:

m/e: 410 (M^+), 302.

EKSEMPEL 26.

Bis(cyklooctadien-1,5)palladium:

Man aktiverer på samme måde som i eksempel 1 0,6 g (25 mmol Mg i 60 ml THF med 90 mg (0,5 mmol) anthracen og afkøler den orangefarvede reaktionsblanding til -40°C, tilsætter 35 ml cyklooctadien-1,5, 1 ml butadien-1,3 og tilsætter i løbet af 30 minutter 7,1 g (25 mmol) fast cyklooctadien-1,5-palladium-dichlorid. Efter 1 time bliver alt flygtigt hurtigt aftrukket fra den mørke reaktionsblanding ved -40°C i højvakuum (0,1 Pa), remanensen optages i 100 ml pentan (hvortil der er sat 5 ml butadien) og filtreres gennem en til -30°C afkølet Al_2O_3-søjle (5 cm). Efter inddampning af filtratet fremkommer 1,2 g = 15% af det teoretiske, som kan renses ved videre omkrystallisation.

EKSEMPEL 27.

Tris(butadien)molybdæn:

Analogt med eksempel 1 bliver der til 3,3 g (135,8 mmol) magnium i 500 ml THF sat 1,5 g (0,84 mmol) anthracen, og der aktiveres i ultralydbad. Man afkøler blandingen til -30°C og tilsætter med pipette 23 ml flydende butadien. I løbet af 30 minutter tilsætter man under beskyttelsesgas det hydrolyse-følsomme $MoCl_5$ (9,8 g = 35,8 mmol) til blandingen, hvilket udløser en stærk eksoterm reaktion. Reaktionsblandingen farves brun allerede på dette tidspunkt. Ved -10°C og 1 Pa afdamper man THF og tørrer den faste remanens ved 20°C og 1 Pa. Ekstraktion med toluen giver efter inddampning et klæbrigt råprodukt. Dette udtrækkes

igen med 1000 ml pentan og genvindes ved afkøling. Man opløser pånyi 30 ml THF på 50°C og bringer opløsningen ned til -20°C. Tilsætning af 80 ml kold ether gav 3,7 g svarende til 40% af det teoretiske $(C_4H_6)_3Mo$.

EKSEMPEL 28.

Tetrakis-triphenylphosphan-palladium:

Man aktiverer 0,48 g (20 mmol) magniumpulver i 40 ml THF med 0,1 g (0,56 mmol) anthracen som i eksempel 1 og opvarmer den orangefarvede reaktionsblanding til 65°C, tilsætter 21,0 g (80 mmol) triphenylphosphan og tilsætter derefter i løbet af 20 minutter 6,1 g (20 mmol) fast Pd $acac_2$. Derved udfælder komplekset af den mørkt orange reaktionsblanding under varmetoning til 69°C. Efter afkøling til 23°C frafiltrerer man krystallerne over en G-3-fritte, vasker med 30 ml pentan og får efter tørring i vakuum (10 Pa) 20,6 g (17,9 mmol = 89,5% af det teoretiske) af et gult krystallinsk produkt med smeltepunkt 116°C.

EKSEMPEL 29.

Reduktion af Pd $acac_2$ med Mg uden aktivator:

240 mg (10 mmol) magniumpulver opslæmmes i 40 ml THF, behandles i 2 timer i ultralydbad, og der tilsættes 10,5 g (40 mmol) triphenylphosphan. Man opvarmer til 65°C og tilsætter i løbet af 10 minutter 3,05 g (10 mmol) fast palladium(II)acetylacetonat, hvorved reaktionsblandingen farves lysebrun. Efter 6 timers omrøring ved 65°C udskiller der sig en lysegul forbindelse. Efter afkøling frafiltrerer man bundfaldet, vasker det med 20 ml ether og får 5,9 g af en lysegul triphenylphosphin-palladium-acetylacetonat-forbindelse.

Elementær analyse:
Fundet: Pd: 13,00%, P: 9,40%.

Infrarødt spektrum:

Acetylacetonatbånd: 1655, 1550, 1350, 1232 cm^{-1}.

Triphenylphosphinbånd: 1480, 1430, 1180, 1150, 1090, 1020, 995, 510 cm^{-1}.

EKSEMPEL 30.

Bis(triorthotolylphosphit)nikkel-ethylen:

Man aktiverer som i eksempel 1 2,4 g (100 mmol) magniumpulver i 300 ml THF med 1,1 g (6,2 mmol) anthracen og afkøler den orangefarvede reaktionsblanding til 0°C. Efter tilsætning af 70,5 g (200 mmol) triorthotolylphosphit leder man i 10 minutter ethylengas gennem blandingen og tilsætter i løbet af 10 minutter 25,7 g (100 mmol) nikkel(II)acetylacetonat under en permanent ethylengasstrøm. Derved stiger den indre temperatur trods ydre afkøling med is til 15°C. **Man efterreagerer i 3 timer under ethylenstrøm og filtrerer eventuelt uopløseligt stof fra på en G-3-fritte. Det gulbrune filtrat inddampes til tørhed i vakuum (10 Pa), og den glasagtigt sprøde remanens optages i 300 ml pentan og 100 ml toluen. Man filtrerer uopløseligt stof fra og krystalliserer produktet ved tilsætning af 100 ml methanol. Krystallisationen gøres fuldstændig ved afkøling til -20°C.**

Udbytte: 51,5 g(= 65% af det teoretiske)gule krystaller med smeltepunkt eller dekomponeringspunkt 118°C.

EKSEMPEL 31.

Tris(triorthotolylphosphit)nikkel:

Man aktiverer som i eksempel 1 1,44 g (60 mmol) magniumpulver i 180 ml THF med 0,66 g (3,7 mmol) anthracen. Man tilsætter ved 23°C 70,5 g (200 mmol) triorthotolylphosphit og tilsætter i løbet af 20 minutter 15,4 g (60 mmol) nikkel (II)acetylacetonat i fast form. Reaktionsblandingen bliver **befriet for flygtigt stof i vakuum (1 Pa), og remanensen optages i 200 ml pentan og 70 ml toluen. Man filtrerer uopløseligt stof fra, sætter 150 ml methanol til filtratet og afkøler til -20°C. Herved udskilles komplekset som lyserøde krystaller.**

Udbytte: 50,2 g = 75% af det teoretiske.

EKSEMPEL 32.

Pentamethyl-η^5-cyklopentadienyl-cobolt-bis-ethylen:

Til 48,2 mg (2,01 mmol) fint magniumpulver bliver der på samme måde som i eksempel 1 sat 8,3 mg (0,047 mmol) anthracen i 8 ml THF, og der aktiveres i ultralydbad. Man leder ved 0°C luftformig ethylen gennem opløsningen og tilsætter 893,8 mg, svarende til 1,99 mmol $[(Co(C_5Me_5)I_2)_2]$ på én gang. Den i begyndelsen grønsorte suspension går over i en orangebrun opløsning, som afdampes ved 10 Pa indtil 25°C. Man optager i 8 ml pentan, filtrerer og afkøler til -80°C. Efter nogen tid fremkommer 373,1 mg orangefarvede krystaller af $Me_5CpCo(C_2H_4)_2$, svarende til 75% af det teoretiske.

EKSEMPEL 33.

Bis(pentamethyl-η^5-cyklopentadienyl)zirkoniumdicarbonyl:

Til 72 mg (2,96 mmol) fint magniumpulver sættes på samme måde som i eksempel 1 10,1 mg (0,057 mmol) anthracen i 25 ml THF, og der aktiveres i 5 timer i ultralydbad. Derefter tilleder man CO, idet der sørges for en god gennemblanding. Man tilsætter 869,2 mg, svarende til 2,01 mmol $(\eta^5C_5Me_5)_2ZrCl_2$ og lader reagere i 2 timer. Den mørkerøde opløsning inddampes til tørhed, og remanensen optages i 50 ml pentan. **Man filtrerer svævepartikler fra. Af den til 20 ml inddampede opløsning får man ved -30°C 696,1 mg, svarende til 83% af det teoretiske, $(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(CO)_2$ som sorte nåle.**

EKSEMPEL 34.

(μ-dichlor)-(biscyklopentadienyl-titan)fulven:

Til 10,94 g (450 mmol) fint magniumpulver i 300 ml THF sættes som i eksempel 1 1,1 g (6,2 mmol) anthracen samt 42,7 g cyklopentadien, der aktiveres med 0,1 ml methyljodid og behandles i 3 timer i ultralydbad. Man tilsætter dråbevis 56,9 g (33 ml = 300 mmol) $TiCl_4$, hvilket udløser en meget heftig reaktion og stigning af temperaturen til 69°C. Efter **endt tilsætning lader man produktblandingen afkøle til 23°C og får inden for 12 timer 14,8 g af en skarlagenrød forbindelse, der isoleres ved filtrering. Af filtratet udvinder man ved inddampning yderligere 69,1 g.**

Samlet udbytte: 83,9 g $C_5H_4-C_5H_4Ti_2(C_5H_5)_2Cl_2$, svarende til 179,9 mmol = 66% af det teoretiske.

Elementær analyse:
Fundet: C: 40,05%, H: 5,75%, Ti: 7,26%, Cl: 32,21%.

Massespektrum:

m/e: 424 (M^+).

EKSEMPEL 35.

Cp_2TiCl_2:

Af et materiale analogt med materialet i eksempel 34 af 1,2 g (50 mmol) magniumpulver, 0,2 g (1 mmol) anthracen i 50 ml THF samt 8,4 g (128 mmol) cyklopentadien og 16,7 g (50 mmol) $TiCl_4$,2THF får man ved inddampning af reaktionsblandingen til tørhed og ekstraktion med CH_2Cl_2 samt påfølgende krystallisation 6 g lyserødt (24,2 mmol) Cp_2TiCl_2, svarende til 48,4% af det teoretiske.

Elementær analyse:
Fundet: C: 45,00%, H: 4,19%, Ti: 18,59%, Cl:32,5%.

Massespektrum:

m/e: 248 (M^+).

EKSEMPEL 36.

Bis-η^5-methylcyklopentadienyl-titan-dichlorid:

Til 1,2 g (50 mmol) magniumpulver i 50 ml THF sættes på samme måde som i eksempel 1 0,18 g (1 mmol) anthracen, og der aktiveres i 3 timer i ultralydbad. Derefter opvarmer man til 65°C, tilsætter 8 g (100 mmol) 1-methylcyklopentadien og tilsætter i løbet af 10 minutter 16,7 g (50 mmol) fast titan(IV)chlorid,2THF. Under heftig varmetoning indtil 70°C

farves reaktionsblandingen via gråbrun skarlagenrød. Efter afkøling til 23°C inddamper man i vakuum (1 Pa) til tørhed og ekstraherer remanensen med chloroform. Derved får man 5,92 g (21,46 mmol = 43%) gulrødt produkt.

EKSEMPEL 37.

η^5-(α-methylindenyl)cobolt-cyklooctadien-1,5:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver,kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der efter 1 - 2 timer udskiller sig orangefarvet magnium-anthracen. Derefter aktiverer man reaktionsblandingen i ca. 1 time i ultralydbad og opvarmer under omrøring til 65°C. Efter tilsætning af 27,32 g (253 mmol) COD-1,5 og 13,84 g (107 mmol) α-methylinden fjerner man varmekilden og tilsætter portionsvis i løbet af 30 minutter 35,61 g (100 mmol) cobolt(III)acetylacetonat. Derved farves reaktionsopløsningen sortrød under selvopvarmning til heftig tilbagesvaling (72°C). Efter afkøling til stuetemperatur omrører man natten over (ca. 16 timer), filtrerer ikke-reageret magnium og uopløst stof fra over en G-3-glasfritte og inddamper filtratet i højvakuum (0,1 Pa) til tørhed. Den sortbrune remanens optager man i 400 ml pentan og filtrerer igen uopløseligt stof fra over en G-3-glasfritte. Filterkagen vasker man portionsvis med i alt 150 ml pentan og inddamper det rødbrune filtrat til 100 ml. Derefter udkrystalliserer man komplekset ved langsom afkøling til -80°C. Den overliggende moderlud trykkes af, og der vaskes to gange med hver 50 ml -80°C kold pentan, og krystallerne tørres i højvakuum (0,1 Pa).

Udbytte: 14,3 g = 48,3 mmol = 48,3% η^5-(α-methyl=indenyl)cobolt-cyklooctadien-1,5,
smeltepunkt 72 - 73°C.

Elementær analyse:

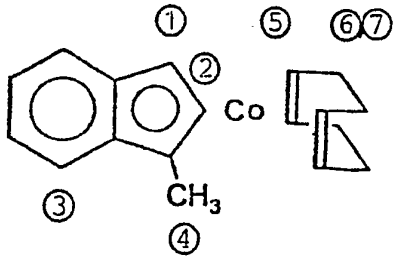
Fundet: C: 72,92%, H: 7,09%, Co: 19,93%.
Beregnet: C: 72,92%, H: 7,14%, Co: 19,98%.

IR-analyse:

2820-3000, 1468, 1452, 1424, 1370, 1335, 1318, 1205, 845, 810 cm^{-1}.

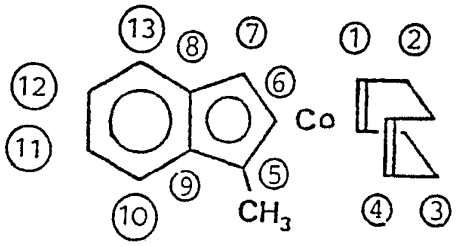
^{1}H-NMR (d_8-toluen):

δH_1: 5,59 ppm (d, J = 2,8 Hz)
δH_2: 3,82 ppm (d, J = 2,8 Hz)
δH_3: 7,20 ppm (m)
δH_4: 1,30 ppm (s)
δH_5: 3,21 ppm (m)
δH_6: 2,12 ppm (m)
δH_7: 1,50 ppm (m)



^{13}C-NMR (d_8-toluen):

$\delta C_{1/4}$: 69,71 ppm
δC_2: 31,87 ppm
δC_3: 30,81 ppm
$\delta C_{4/1}$: 67,67 ppm
δC_5: 84,97 ppm
δC_6: 89,82 ppm
δC_7: 73,86 ppm
δC_8: 105,59 ppm
δC_9: 105,44 ppm



(forts.)

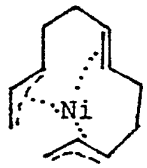
$\delta C_{10/13}$: 121,06 ppm
$\delta C_{11/12}$: 124,04 ppm
$\delta C_{13/10}$: 123,40 ppm
δC_{14}: 9,81 ppm

Massespektrum:

m/z: 296 (100%), 266 (44%), 188 (86%), 129 (42%), 128 (60%), 113 (38%), 59 (89%).

EKSEMPEL 38.

Til 2,43 g (0,10 mol) magniumpulver (50 mesh) i 150 ml THF tilsættes 0,36 g (2,0 mmol) anthracen og 0,1 ml ethylbromid, og suspensionen omrøres ved stuetemperatur, indtil der udfælder et orangefarvet bundfald af magniumanthracen (ca. 2 timer). Til suspensionen tilsættes ved 0°C 26 ml (0,3 mol flydende butadien og derefter i løbet af 30 minutter og under omrøring 13,0 g (0,10 mol) vandfri $NiCl_2$. Efter 20 timers omrøring ved 0°C afkøles materialet til -78°C, og ved samme temperatur frafiltreres $MgCl_2$ og ikke-omsat magnium og $NiCl_2$, og filterkagen eftervaskes med kold THF. Det dybrøde filtrat indeholder 82,5% af det anvendte nikkel i opløselig form. En 10 ml prøve af ialt 275 ml af filtratet optager ved hydrering 328 ml H_2 (25°C, 1 bar), hvorved metallisk nikkel udskilles kvantitativt. Efter fjernelse af THF og destillation i højvakuum får man 0,62 g mættede kulbrinter med følgende sammensætning (i vægt% ifølge GC-analyse):n-dodecan 76,8, cyklododecan 10,3,n-octan 3,1 og n-hexadecan 0,5% (rest: ukendte forbindelser). n-dodecanmængden svarer til et udbytte af η^3,η^2,η^3-dodeca-2,6,10-trien-1,13-diyl-nikkel(I) (Bogdanovic, Heimbach, Kröner, Wilke, Hoffmann & Brandt, Liebigs Ann.Chem. 727, 143 (1969 på 77% (beregnet på indsat $NiCl_2$). Molforholdet Ni:n-dodec er 1,00:0,93 (teoretisk: 1:1).



I

Til sammenligning blev udført et forsøg på samme måde og med samme stofmængder, men uden anvendelse af anthracen. Derved blev der efter filtrering ved lav temperatur kun genfundet 37% af det indsatte nikkel i opløsningen.

EKSEMPEL 39.

η^6-phenylborinato-cobolt-cyklooctadien-1,5:

Til 146 mg (6 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 24 mg (0,13 mmol) anthracen, 6 ml THF og en dråbe methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der i løbet af 1 - 2 timer udskilles orangefarvet magnium-anthracen. Man aktiverer i ca. 3 timer reaktionsblandingen i ultralydbad (Sonorex RK 514 fra firmaet Bandelin, HF-varig topydelse 400 watt, 35 kHz) og opvarmer under omrøring til 60°C. Efter tilsætning af 550 mg (5,09 mmol) cyklo-octadien-1,5 og 350 mg (2,27 mmol) 1-phenylboracyklohexadien-2,5 i 4 ml THF fjerner man varmekilden og tilsætter i løbet af 3 minutter 710 mg (1,99 mmol) fast cobolt(III)acetyl-acetonat. Derved farves reaktionsblandingen dybt orangebrun under selvopvarmning til heftig tilbagesvaling (73°C). Efter afkøling til stuetemperatur aftrækker man i vakuum (10^{-3} mbar) alt flygtigt, optager den sprøde brune remanens i ca. 80 ml pentan og filtrerer uopløseligt stof fra over en G-3-fritte. Af det klare orangefarvede filtrat udkrystalliserer man ved langsom afkøling til -80°C komplekset, ad-

skiller komplekset fra overliggende moderlud og tørrer krystallerne i vakuum (10^{-1} mbar).

Udbytte: 270 mg = 0,84 mmol = 42,2% η^6-phenyl=borinato-cobolt-cyklooctadien-1,5,
smeltepunkt 169°C (lit.: 169°C).

Litteratur: G.E.Herberich, W.Koch & H.Lueken, J.Organomet. Chem. 160 (1978) 17-23.

EKSEMPEL 40.

Bis-η^5-cyklopentadienyl-vanadium:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 300 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der på ca. 1 - 2 timer udskiller sig orangefarvet magnium-anthracen. Man aktiverer reaktionsblandingen i ca. 3 timer i ultralydbad (Sonorex RK 514 fra firmaet Bandelin, HF-varig topydelse 400 watt, 35 kHz) og opvarmer under omrøring til 65°C. Efter tilsætning af 26,4 g (400 mmol) monomer cyklopentadien tilsætter man i løbet af 10 minutter 15,7 g (100 mmol) fast vanadium(III)chlorid. Man opvarmer i yderligere 4 1/2 time til 60°C og filtrerer efter afkøling til stuetemperatur uopløseligt stof fra over en G-3-glasfritte Det dybviolette filtrat inddamper man i vakuum (10^{-1} mbar) ti tørhed og optager den sortviolette remanens i ca. 150 ml per tan. Man filtrerer pånyt uopløseligt stof fra over en G-3-glas fritte, afkøler det klare dybviolette filtrat langsomt ti -80°C og lader komplekset udkrystallisere natten over. De overliggende moderlud aftrykker man, vasker krystallerne t gange med 30 - 40 ml -80°C kold pentan og tørrer i vakuu (10^{-1} mbar) ved stuetemperatur.

Udbytte: 3,4 g = 18,8 mmol = 18,8% bis-η^5-cyklo=pentadienyl-vanadium,
smeltepunkt 166°C (lit.: 167 - 168°C).

Litteratur: E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b (1954) 503-504.

EKSEMPEL 41.

η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cyklooctadien-1,5 (i to trin).

1. trin:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (6,2 mmol) anthracen, 150 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes en gulgrøn opløsning, hvoraf der i løbet af ca. 1 - 2 timer udskiller sig orangefarvet mag=nium-anthracen. Man afkøler reaktionsblandingen til -25°C, tilsætter 32,4 g (300 mmol) cyklooctadien-1,5 og tilsætter i løbet af 3 timer og 20 minutter 21,9 g (100 mmol) cobolt-(II)bromid. Derved farves reaktionsblandingen via grøn **mørk grågrøn. Man omrører natten over ved -30°C (16 timer) og sætter til den grønsorte heterogene reaktionsblanding 100 ml -30°C kold toluen og filtrerer ved -30°C uopløseligt stof fra over en G-3-glasfritte med kølekappe. Den grågrønne fritte-remanens tørrer man i 3 timer i højvakuum (10^{-3} mbar) og ekstraherer den med 400 ml 80°C varm toluen. Man filtrerer i varmen (80°C) uopløst stof fra. Ved langsom afkøling til stue-temperatur udskiller der sig af det klare mørkegrønne filtrat et grønsort fast stof. Efter fratrykning af overliggende moderlud og tørring i højvakuum (10^{-3} mbar) får man 2,8 g af et sortgrønt fast stof.**

Elementær analyse:

Fundet: C: 32,56%, H: 4,80%, Co: 7,26%,
Mg: 6,83%, Br: 40,37%.

2. trin:

Man opløser 700 mg (= 0,83 mmol cobolt) af det ovenfor beskrevne grønsorte faste stof i 50 ml THF og tilsætter ved stuetemperatur 560 mg (3,15 mmol) cyklopentadienylnatrium-dimethoxyethan-addukt. Man opvarmer i 6 timer til 60°C, hvorved der fremkommer en brun opløsning og et lysere bundfald. **Man filtrerer bundfaldet fra over en G-4-glasfritte og inddamper det brune filtrat i højvakuum (10^{-3} mbar) til tørhed. Remanensen optager man i ca. 100 ml pentan, filtrerer uopløst stof fra og inddamper filtratet til ca. 30 ml. Man tilsætter 20 ml oxygenfrit vand og omrører i ca. 1 time kraftigt. Derefter isolerer man den orangefarvede organiske fase og opdeler den adsorptionskromatografisk på en ca. 30 cm lang Al_2O_3-søjle (aktivitetstrin II). Det orangefarvede hovedløb inddampes til ca. 10 ml, og komplekset udkrystalliserer ved afkøling til -80°C. Den overliggende moderlud fratrykker man og tørrer de orangebrune krystaller i vakuum (10^{-1} mbar).**

Udbytte: 19 mg = 0,082 mmol = 9,9% η^5-cyklopenta=dienyl-cobolt-cyklooctadien-1,5,
smeltepunkt 102°C (lit.: 103°C).

Litteratur: R.B.King, P.M.Treichel & F.G.A.Stone, J.Am.Chem. Soc. 83 (1981) 3593-3597.

EKSEMPEL 42.

η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cyklooctadien-1,5 (i to trin).

1. trin:

Til 7,2 g (300 mmol) magniumpulver, kornstørrelse mindre end 0,15 mm, sættes under en beskyttelsesgas 1,1 g (5,2 mmol) anthracen, 150 ml THF og 0,1 ml methyljodid. Under omrøring ved stuetemperatur dannes der en gulgrøn opløsning, hvoraf der i løbet af 1 - 2 timer udskiller sig orangefarvet magnium-anthracen. Man afkøler reaktionsblandingen til -25°C, tilsætter 32,4 g (300 mmol) cyklooctadien-1,5 og tilsætter i løbet af 3 timer 13,0 g (100 mmol) fast cobolt(II)-chlorid. Derved ændres reaktionsblandingens farve fra blå **til grågrøn. Man omrører i 48 timer ved -30°C og sætter til den mørke grågrønne heterogene reaktionsblanding 100 ml -30°C kold toluen og filtrerer ved -30°C uopløseligt stof fra under en G-3-glasfritte med kølekappe. Den grågrønne fritte-remanens vasker man to gange med hver 200 ml pentan og tørrer den i 3 timer i højvakuum (10^{-3} mbar). Det grågrønne pulver ekstraherer man med 500 ml 80-90°C varm toluen og filtrerer i varmen (80°C) uopløst stof fra. Af det klare mørkegrønne filtrat udskiller sig ved langsom afkøling til stuetemperatur et grønsort fast stof. Efter aftrykning af den overliggende moderlud og tørring i højvakuum (10^{-3} mbar) får man 19,5 af et grønsort glinsende fast stof.**

Elementær analyse:
Fundet: C: 54,76%, H: 8,28%, Co: 7,27%, Mg: 5,71%, Cl: 13,11%.

2. trin:

Man opløser 1,2 g (= 1,5 mmol cobolt) af det ovenfor beskrevne grønsorte faste stof i 75 ml THF og tilsætter 5,2 g (29 mmol)

fast cyklopentadienylnatrium-dimethoxyethan-addukt ved stuetemperatur. Man opvarmer natten over (ca. 16 timer) til 70°C, hvorved der opstår en brun opløsning og et lysere voluminøst bundfald. Man filtrerer bundfaldet fra over en G-4-glasfritte og inddamper det brune filtrat i højvakuum (10^{-3} mbar). Den olieagtige remanens optager man i 100 ml pentan, filtrerer uopløst stof fra og opdeler det klare orangefarvede filtrat adsorptionskromatografisk på en ca. 30 cm lang Al_2O_3-søjle (aktivitetstrin II). Det orangegule hovedløb inddamper man til ca. 20 ml og udkrystalliserer komplekset ved afkøling til -80°C. Den overliggende moderlud aftrykker man og tørrer de orangebrune krystaller i vakuum (10^{-1} mbar).

Udbytte: 27 mg = 0,12 mmol = 8% η^5-cyklopentadienyl-cobolt-cyklooctadien-1,5,
smeltepunkt 102 - 103°C (lit.: 103°C).

Litteratur: R.B.King, P.M.Treichel & F.G.A.Stone, J.Am.Chem. Soc. 83 (1981) 3593-3597.

EKSEMPEL 43.

Fremgangsmåden i eksempel 11 følges med undtagelse af, at der anvendes 6 mmol 2-methylanthracen i stedet for anthracen. Udbytte 20,3 g (20,3 mmol = 72%).

EKSEMPEL 44.

Fremgangsmåden i eksempel 11 følges med undtagelse af, at der anvendes 6 mmol 9-methylanthracen i stedet for anthracen Udbytte 18,3 g (18,3 mmol = 65%).

EKSEMPEL 45.

Fremgangsmåden i eksempel 11 følges med undtagelse af, at der anvendes 6 mmol 1,4-dimethylanthracen i stedet for anthracen. Udbytte 18,9 g (18,9 mmol = 67%).

EKSEMPEL 46.

Fremgangsmåden i eksempel 11 følges med undtagelse af, at der anvendes 6 mmol 9,10-diphenylanthracen i stedet for anthracen. Udbytte 16,1 g (16,1 mmol = 57%).

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af kompleksforbindelser af overgangsmetallerne ved omsætning af overgangsmetalsalte med kompleksdannende ligander i nærværelse af et reduktionsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at man som reduktionsmiddel anvender magniummetalpulver, hvortil der som aktivator er tilsat en katalytisk mængde anthracen og/eller magniumanthracen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at tilsætningen af den katalytiske mængde anthracen og/eller magnium-anthracen til magniummetalpulveret sker i et ultralydbad.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som overgangsmetaller anvender grundstofferne fra gruppe IVA til gruppe VIII i det periodiske system.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at man som kompleksdannende ligander anvender elektronafgivende forbindelser, som med overgangsmetaller danner gennemtrængningskomplekser.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, k e n d e t e g n e t ved, at man som kompleksdannende ligander anvender forbindelser med C-C-dobbeltbindinger såsom olefiner, substituerede olefiner, cykliske olefiner, konjugerede olefinsystemer, flerdobbelte olefiner, alkyner og cykloalkyner.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, k e n d e t e g n e t ved, at man som kompleksdannende ligander anvender sådanne, som har frie elektronpar såsom phosphaner, phosphiter, arsaner, triorganylantimonforbindelser, pyridiner, dipyridiner og kulilte.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man som kompleksdanner anvender cyklopentadien og/eller cyklopentadienderivater.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5 og 7, k e n d e t e g n e t ved, at man som overgangsmetalsalte anvender jernsalte og som kompleksdanner anvender cyklopentadien og/eller cyklopentadienderivater.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5 og 7, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter coboltsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af cyklopentadien og/eller cyklopentadienderivater, idet det molære forhold mellem kompleksdanner og cobolt er mindre end eller lig med 3.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender cyklopentadien eller derivater deraf og en yderligere olefin som kompleksdanner, i hvis nærværelse coboltsalte omsættes med aktiveret magnium.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5 og 7, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter coboltsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af cyklopentadien og/eller cyklopentadienderivater, idet det molære forhold mellem kompleksdanner og cobolt er større end eller lig med 4.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender cyklopentadien eller derivater deraf og cyklo-(1,5)-octadien sammen som kompleksdannere for coboltsalte.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 6, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter salte af overgangsmetallerne nikkel og cobolt med det aktiverede magnium i nærværelse af (1,3)diener og eventuelt yderligere kompleksdannere.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter coboltsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af butadien.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter overgangsmetalsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af olefiner som kompleksdannere.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter salte af nulvalent nikkel, platin samt palladium med det aktiverede magnium i nærværelse af cyklo-octa-(1,5)dien som kompleksdanner.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter salte af molybdæn og wolfram med det aktiverede magnium i nærværelse af butadien.

18. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4 og 6, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter salte af overgangsmetallerne MT fra det periodiske system med den almene formel MTL_n, hvor L er alkyl-, aryl- samt blandede aryl-alkyl-substituerede forbindelser af trivalent phosphor eller triorganoposphiter med den almene formel $P(OR)_3$ og n er et tal mellem 2 og 5, med det aktiverede magnium i nærværelse af n mol phosphan eller phosphit.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, 6 og 18, k e n d e - t e g n e t ved, at man omsætter palladiumsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af triphenylphosphan.

20. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 6 og 18, k e n d e - t e g n e t ved, at man omsætter nikkelsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af ethylen og tri-o-tolylphosphit.

21. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, 6 og 18, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter nikkelsalte med det aktiverede magnium i nærværelse af tri-o-tolylphosphit.

22. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter eventuelt substituerede cyklopentadienyl-overgangsmetalkomplekser, som indeholder bundet endnu en eller flere saltagtige rester foruden overgangsmetallet, med det aktiverede magnium i nærværelse af olefiner.

23. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter titantetrachlorid,2THF med det aktiverede magnium i nærværelse af cyklopentadien.

24. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter titantetrachlorid,2THF med det aktiverede magnium i nærværelse af eventuelt substitueret cyklopentadien.