

(Cyclopentadienyl)magnesium-Verbindungen und ihre Komplexe mit Lewisbasen

Herbert Lehmkuhl*, Klaus Mehler, Reinhard Benn, Anna Ruffńska und Carl Krüger^{a)}

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

Eingegangen am 5. August 1985

Donor-Akzeptorkomplexe des Magnesocens (**1**) mit O- N- oder P-haltigen Lewisbasen wurden isoliert (**5**, **7**, **9–12**) oder mittels ²⁵Mg-NMR-Spektroskopie nachgewiesen (**4**, **8**, **13**, **14**). Aus einer Korrelation von $\delta(^{25}\text{Mg})$ mit $\delta(^{13}\text{C}(\text{Cp}))$ ergibt sich folgende Reihe zunehmender Komplexbildungsfähigkeit an **1** ($\text{Me}_2\text{CH}_2\text{O} \approx \text{PhOMe} \approx \text{NEt}_3 < \text{Et}_2\text{O} < \text{PMe}_3 < 1,4\text{-Dioxan} < \text{DME} < \text{THF} < \text{TMED}$). Durch Komproportionierung von **1** mit Diorganomagnesium-Verbindungen wurden gemischte Verbindungen vom Typ CpMgR ($\text{R} = \text{OEt}$ (**15**), Et (**20**), $\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**19**), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgCp}$ (**21**)) dargestellt. Die Molekülstruktur des Tetrameren **15a** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt, die η^1 -Allylbindung in **19** durch ¹³C-NMR. **21** liegt nur als Z-Isomeres vor. – Die Bindungsverhältnisse zwischen den η^5 -Cp-Liganden und dem Mg in **1** und dessen Komplexen mit Lewisbasen werden auf der Basis des NMR-spektroskopischen und chemischen Verhaltens diskutiert.

(Cyclopentadienyl)magnesium Compounds and their Lewis Base Complexes

Donor-acceptor complexes of magnesocene (**1**) with O-, N- or P-donor Lewis bases have been isolated (**5**, **7**, **9–12**) or identified by ²⁵Mg NMR spectroscopy (**4**, **8**, **13**, **14**). By correlation of $\delta(^{25}\text{Mg})$ with $\delta(^{13}\text{C}(\text{Cp}))$ the complexation strength to **1** is estimated to increase according to ($\text{Me}_2\text{CH}_2\text{O} \approx \text{PhOMe} \approx \text{NEt}_3 < \text{Et}_2\text{O} < \text{PMe}_3 < 1,4\text{-dioxane} < \text{DME} < \text{THF} < \text{TMED}$). The comproportionation of **1** with diorganomagnesium compounds leads to mixed systems of the type CpMgR ($\text{R} = \text{OEt}$ (**15**), Et (**20**), $\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**19**), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgCp}$ (**21**)). The molecular structure of **15a** was determined as a tetramer by X-ray crystallography. The η^1 -bonding in **19** has been established by ¹³C NMR. **21** is only present as the Z-isomer. – The bonding between the η^5 -Cp ligands and the magnesium atom in **1** and its complexes with Lewis bases is discussed on the basis of the NMR spectroscopic and chemical behaviour.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium (**1**) besitzt einige für Diorganomagnesium-Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften: Es ist flüchtig¹⁾, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol²⁾, Toluol oder Cyclohexan gut löslich, und Koordinationsverbindungen von **1** mit Diethylether sind, wenn überhaupt existent, so wenig stabil, daß **1** aus etherischen Lösungen nach Kristallisation und Trocknen etherfrei gewonnen werden kann³⁾. Ein starker Anstieg des Dipolmomentes von **1** beim Wechsel von Benzol²⁾ zu 1,4-Dioxan⁴⁾ als Lösungsmittel wird auf die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes zurückgeführt. Viel mehr war jedoch über die Koordination von Lewisbasen an **1** nicht

^{a)} Röntgenstrukturanalyse.

bekannt⁵⁻⁷), bis wir kürzlich mit Hilfe der ²⁵Mg-NMR-Spektroskopie Organomagnesium-Verbindungen untersuchten und erstmals deren chemischen Verschiebungsbereich bestimmten⁸). Wir stellten dabei fest, daß das ²⁵Mg-Resonanzsignal von **1**, verglichen mit dem anderer Organomagnesium-Verbindungen, außerhalb deren Verschiebungsbereichs liegt und daß koordinative Wechselwirkungen zwischen **1** und lewisbasischen Lösungsmitteln sich durch Änderungen der $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte erkennen und qualitativ abschätzen lassen.

Im folgenden wird über diese chemischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen, über Bindungscharakter und Komplexierungsfähigkeit von **1** berichtet.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)magnesium

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)magnesium (**1**) ist eine Sandwich-Verbindung^{9-11,3}) und isotyp mit z. B. Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen. Die Abstände zwischen Mg und den C-Atomen des η^5 -gebundenen Liganden sind länger als die M-C-Distanzen in den Übergangsmetall-Komplexen (Mg-C 2.34 Å¹¹); Fe-C 2.06 Å^{12,13}); Ni-C 2.20 Å¹⁴). Die mittlere Bindungsdissoziationsenergie \bar{D} von **1** ist geringer als die von Ferrocen, jedoch vergleichbar mit der des Nickelocens (\bar{D} : 77 ± 12 (Cp₂Fe)¹⁵), 54 ± 12 (**1**)¹⁵), 53 ± 12 kcal · mol⁻¹ (Cp₂Ni)¹⁵).

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse zwischen Mg und beiden Cp-Liganden als überwiegend ionisch oder mehr kovalent ist trotz zahlreicher spektroskopischer^{16-23,7}) und einiger elektrochemischer Untersuchungen²⁴⁻²⁶) sowie Berechnungen^{11,23}) umstritten. Als chemisches Argument für das Vorliegen ionischer Bindungen wird die leichte Hydrolysierbarkeit angeführt²⁶). Für einen weitgehend kovalenten Charakter der Bindungen spricht, daß **1** in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich²⁾ und i. Vak. flüchtig ist¹⁾.

Der kovalente Bindungsanteil in **1** kann durch die hier vorhandene Möglichkeit der Wechselwirkung gefüllter Molekülorbitale der Cp-Liganden mit leeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie und Energie bedingt sein. Dies ermöglicht dann einen partiellen Ladungsausgleich und kann eine im Vergleich zu anderen Organomagnesium-Verbindungen, wie Et₂Mg oder Ph₂Mg, erhöhte Elektronendichte am Magnesium in **1** bewirken.

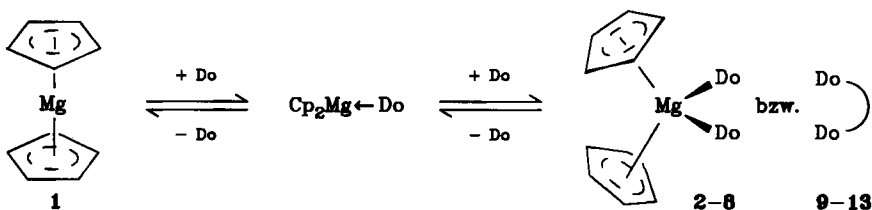
Dieser Interpretation entsprechend werden die $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte von **1** und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**18**) in Toluol bei vergleichsweise hohem Feld gefunden ($\delta(^{25}\text{Mg}) = -85.4$ (**1**)⁸), -78.3 (**18**)).

Bei Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexen werden bei Methylsubstitution am Cp-Ring sowohl Ent^{27,28})- als auch Abschirmungs²⁹)-effekte der Metallresonanz beobachtet.

Koordinationsverbindungen von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (**1**) mit verschiedenen O-, N- und P-enthaltenden Lewisbasen

Es wurde versucht, durch Zugabe der Lewisbasen zu Toluollösungen von **1** die entsprechenden Komplexverbindungen gemäß Schema 1 darzustellen und zu isolieren bzw. deren Existenz durch ²⁵Mg-NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

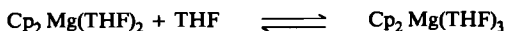
Schema 1



Do		Do Do	
2	(Me ₂ CH) ₂ O	9	1,4-Dioxan
3	PhOMe	10	MeOCH ₂ CH ₂ OMe (DME)
4	Et ₂ O	11	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂ (TMED)
5	THF	12	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(Me)NMe ₂ (TMBD)
6	NEt ₃	13	Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂ (DMPE)
7	Pyridin		
8	PMe ₃		

Do = einzähniger Ligand; $\text{Do} \text{---} \text{Do}$ = zweizähniger Ligand

Die aus Toluol kristallisierenden Komplexe **10**–**12** sowie das aus Dioxan ausfallende **9** enthalten pro Magnesiumatom einen zweizähnigen Liganden. In **7** sind an Mg zwei Pyridinmoleküle koordiniert. Die Verbindungen **8** und **13** mit Phosphanliganden sind nicht in reiner Form isolierbar. Sie liegen in Toluol als Gleichgewichtsmischungen mit **1** und nicht komplexiertem Phosphan vor. Die $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte sind daher vom Verhältnis 1/Phosphan abhängig. Bei Toluollösungen von **1** und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1:1) ist weder durch ¹³C- noch durch ²⁵Mg-NMR Komplexierung festzustellen. Verglichen mit Lösungen in Toluol zeigt in THF oder Diethylether gelöstes **1** Verschiebungen des ²⁵Mg-Signals bei tieferem Feld, s. Abb. 1 und Tab. 1. Die aus THF-Lösungen anfallenden Kristalle enthalten nach kurzzeitigem Trocknen im Argonstrom ca. 2.5 THF pro Mg. Wir schließen daraus, daß **1** zwei oder mehr Moleküle zu z. B. **14** koordinativ binden kann³⁰.

**5****14**

So hängen auch die ²⁵Mg-Verschiebungen δ der Lösungen von **1** in THF-Toluol-Mischungen stark vom Verhältnis 1:THF ab und erreichen über -46 (1:1), -40.5 (1:1.5), -37 (1:2) erst bei einem 1:3-Verhältnis einen annähernd konstanten Wert von -34 ppm, der auch denjenigen von 1.34 M bzw. 0.34 M THF-Lösungen von **1** entspricht. Lösungen von **9** und **10** in THF zeigen ²⁵Mg- und ¹³C(Cp)-NMR-Verschiebungen, die mit denjenigen von **1** in THF übereinstimmen. Wir schließen daraus, daß

Dioxan bzw. Dimethoxyethan aus ihren koordinativen Bindungen in **9** bzw. **10** durch THF zu **5** oder **14** verdrängt werden. Die chemischen Verschiebungen von Dioxan ($^1\text{H-NMR}$) bzw. DME ($^{13}\text{C-NMR}$) in solchen Lösungen stimmen dann mit denen der freien Liganden in THF überein.

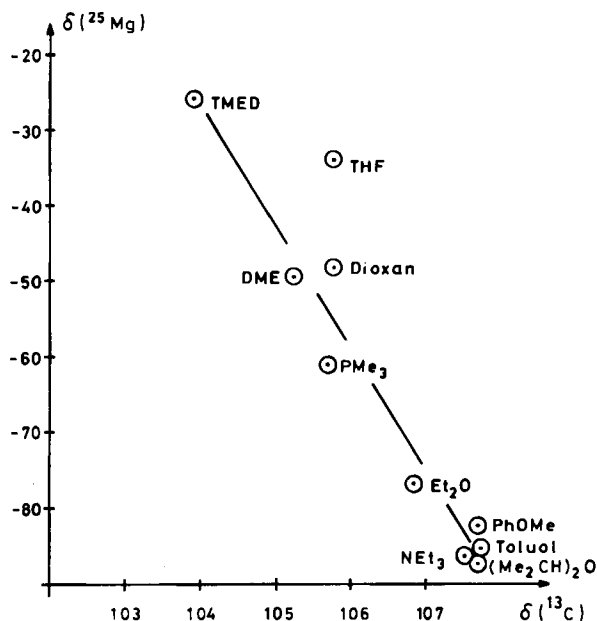


Abb. 1. Korrelation von $\delta(^{25}\text{Mg})$ und $\delta(^{13}\text{C}(\text{Cp}))$ für Lösungen von **1** in verschiedenen Lewisbasen

Tab. 1. ^{25}Mg - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Lösungen von **1** in verschiedenen Lewisbasen

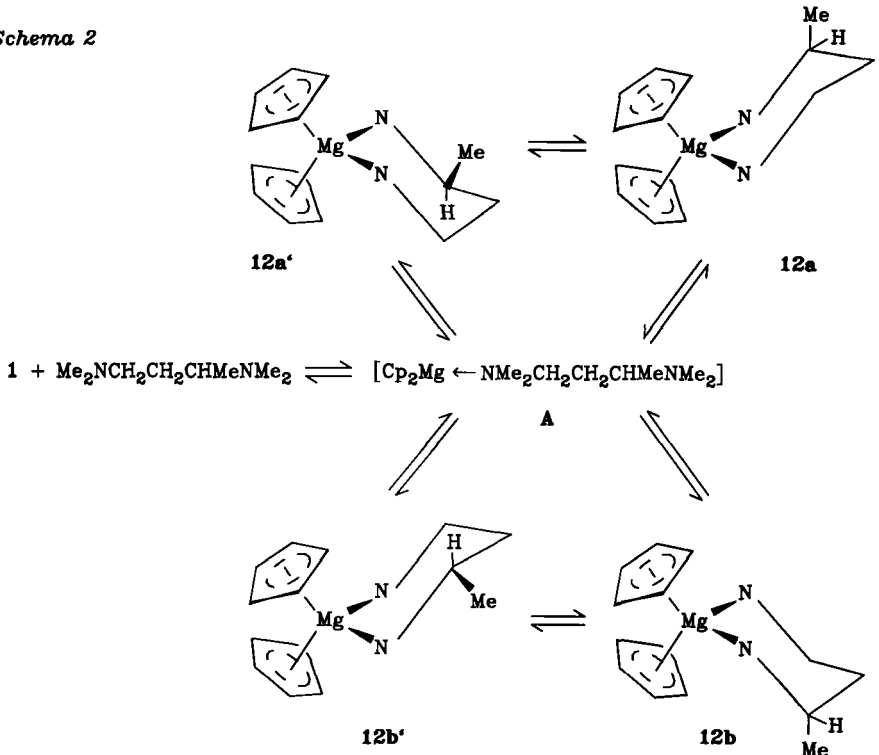
Lösungsmittel	Konz. [mol · l ⁻¹]	δ ^{25}Mg	$\omega_{1/2}$ [Hz]	δ $^{13}\text{C}_a$
Toluol	0.75	-85.4	105	107.70 ^{c)}
Cyclohexan	0.28	-84.9	110	107.93 ^{b)}
(Me ₂ CH) ₂ O	0.32	-86.6	165	107.53
NEt ₃	0.64	-86.4	85	107.73
PhOMe	0.97	-82.6	255	107.73
Et ₂ O	1.45	-76.8	150	106.87 ^{d)}
PMe ₃	0.13 ^{e)}	-60.9	220	105.70
DME	0.18	-49.6	65	105.25 ^{f)}
Dioxan	0.01	-48.5	300	105.79 ^{g)}
THF	1.34	-33.9	100	105.77 ^{h)}
	0.34	-34.3	60	105.72 ^{h)}
Pyridin	0.04	-25.9	70	106.46 ^{f)}
TMED	0.03	-25.9	50	103.94 ^{f)}
TMBD ⁱ⁾	0.15 ^{j)}	-54.1 ^{j)}	100	s. Tab. 4

a) 100.6 MHz; 310 K. - b) δ ([D₁₂]Cyclohexan) = 26.40. - c) δ (Toluol) = 21.30. - d) δ (Et₂O) = 14.50. - e) 50% [D₈]Toluol. - f) Zusatz von 10% [D₈]Toluol: δ ([D₈]Toluol) = 20.40. - g) [D₈]Dioxan = 66.50. - h) δ (OCH₂) = 25.30. - i) Bei **12** ist die Löslichkeit in TMBD nicht ausreichend, um ein ^{25}Mg -Signal zu erhalten. - j) In Toluol/[D₈]Toluol.

Die $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Werte von Lösungen der Komplexe 2 – 4 und 8 – 11 vergleichbarer Konzentrationen in den betreffenden Lewisbasen korrelieren annähernd linear mit den $\delta(^{13}\text{C}(\text{Cp}))$ -Werten der gleichen Lösungen, s. Abb. 1.

Ausnahmen von der linearen Abhängigkeit zeigen die THF- und Pyridin-Lösungen. Bei THF führen wir dies auf eine Erhöhung der Koordinationszahl des Magnesiums in THF auf >4 zurück, s. oben. Lösungen von 1 in Anisol, Diisopropylether oder Triethylamin zeigen die gleichen NMR-Verschiebungen für $\delta(^{25}\text{Mg})$ von -86 und für $\delta(^{13}\text{C}(\text{Cp}))$ von 107.7 ppm wie Toluol- oder Cyclohexan-Lösungen von 1. Eine Komplexierung der genannten Lewisbasen an 1 ist daher, ebenso wie bei 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, vernachlässigbar gering. Beginnend mit Diethylether äußert sich die ansteigende Koordinierungsfähigkeit der Lewisbasen durch zunehmende Verschiebung der ^{25}Mg -Signale zu tieferem Feld und der $^{13}\text{C}(\text{Cp})$ -Signale zu höherem Feld in der Reihe $\text{Et}_2\text{O} < \text{PMe}_3 < 1,4\text{-Dioxan} < \text{DME} < (\text{THF}) < \text{TMED}$. Da das außerhalb der linearen Korrelation liegende THF sowohl 1,4-Dioxan als auch DME aus der koordinativen Bindung verdrängt, sollte THF der bessere Komplexbildner sein. Auf jeden Fall scheint die koordinative Bindung der genannten Lewisbasen an 1 wesentlich schwächer als an andere Diorganomagnesium-Verbindungen zu sein, deren Komplexe i. allg. nicht oder nur unter sehr drastischen Bedingungen wieder in die Komponenten gespalten werden können. Bei 1 konnte durch Anwendung von ^{25}Mg -NMR, unseres Wissens erstmals, Komplexierung von Diorganomagnesium an Triorganophosphane nachgewiesen werden.

Schema 2



Für die Komplexe **4**–**13** nehmen wir tetraedrische Koordinationsgeometrie um das Magnesiumatom an. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** mit einem Chiralitätszentrum an C-3 des Liganden zeigt in $[\text{D}_8]$ Toluol unterhalb -55°C eine Aufspaltung des Cp-Signals infolge Diastereotopie. Die Mittelung beider Cp-Signale zu einem einzigen oberhalb dieser Temperatur führen wir auf ein genügend rasches Dissoziationsgleichgewicht (**12a** \rightleftharpoons **12b**) über **A** zurück, s. Schema 2. Einfrieren der Ringinversion zwischen den Konformeren **a** und **a'** bzw. **b** und **b'**, das zu weiterer Aufspaltung in vier Cp-Signale führen sollte, wird bis -60°C nicht beobachtet. Einer weiteren Temperaturniedrigung auf unter -60°C sind durch absinkende Löslichkeit von **12** Grenzen gesetzt.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**18**) hat in Toluol- und in THF-Lösungen im Gegensatz zu **1** annähernd gleiche Lagen der ^{25}Mg -Resonanzen bei -78.3 bzw. -78.4 und der $^{13}\text{C}(\text{Cp}^*)$ -Signale bei 110.25 bzw. 110.65 ppm. Offensichtlich erfolgt bei **18** keine Komplexbildung mit THF mehr.

Folgerungen

Bei der Koordinierung von **1** mit zwei Lewisbase-Funktionen in **4**–**13** ändert sich die Struktur von einer Sandwich-Anordnung der Cp-Liganden in eine solche mit gewinkelter Bindung beider Cp-Reste bei tetraedrischer Koordinationsgeometrie am Mg. Wir nehmen an, daß durch diese Strukturänderung die „Rückbindung“ von den Cp-Liganden zum Metall geschwächt wird.

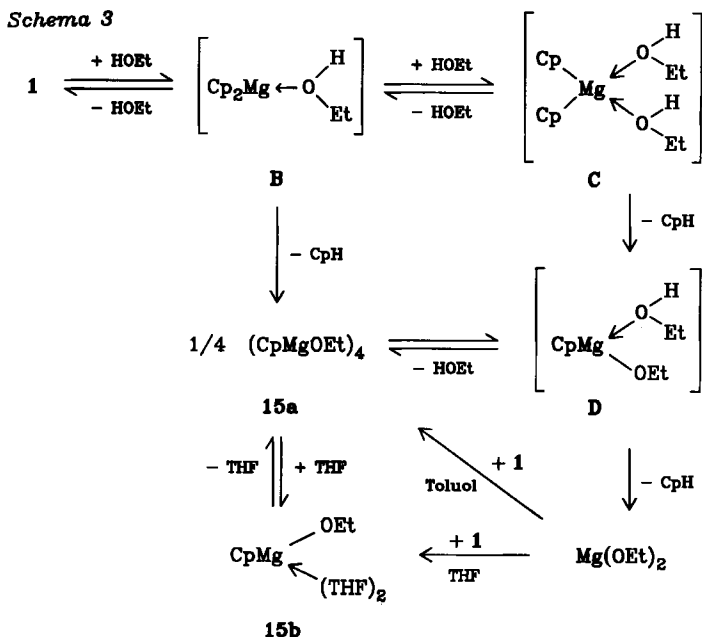
Die dadurch bedingte Erniedrigung der Elektronendichte am Metall und deren Erhöhung in den Cp-Liganden macht die Entschirmung der ^{25}Mg -Signale von -86 (für **1**) bis auf -26 ppm (für **7** oder **11**) und die Abschirmung der $^{13}\text{C}(\text{Cp})$ -Resonanzen von 107.7 (für **1**) auf 103.94 (für **11**) verständlich.

In diesem Zusammenhang ist auch die Folgerung, **1** sei überwiegend ionisch entsprechend $\text{Cp}^- \cdots \text{Mg}^{2+} \cdots \text{Cp}^-$ aufgebaut, da die Cp-Reste, anders als bei Ferrocen, Cobaltocen oder Nickelocen, leicht protolytisch abgespalten werden können²⁶), unseres Erachtens nicht schlüssig. Gleiches gilt für ähnliche Schlußfolgerungen aus den Beobachtungen, daß Lösungen von **1** in Ether, THF oder Dimethoxyethan^{24,25}) elektrolitisch leitend sind oder das Dipolmoment von **1** beim Übergang von Benzol zu Dioxan⁴) als Lösungsmittel ansteigt. In allen Fällen liegen nicht mehr **1**, sondern dessen Komplexe mit den entsprechenden lewisbasischen Lösungsmitteln als **4**, **5** und **10** bzw. **9** vor.

Auch bei der Protolyse einer lewis-sauren metallorganischen Verbindung wie **1** kann als Primärschritt die Bildung von Donor-Akzeptorkomplexen mit der Lewisbase Wasser oder z. B. Ethanol analog **B** oder **C** in Schema 3 angenommen werden.

Entsprechend dem Übergang von **1** in die Koordinationsverbindungen **4**–**13** sind bei der Komplexierung an Wasser oder Alkohol Strukturänderungen der Sandwich-Verbindung **1** in trigonal oder tetraedrisch koordinierte Komplexe **B** bzw. **C**, dadurch bedingte Veränderungen des Bindungscharakters der Cp-Liganden an Mg sowie des chemischen und physikalischen Verhaltens zu erwarten. **B** oder **C** waren allerdings bisher NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, da offensichtlich deren Weiterreaktion zu CpMgOR bzw. $\text{Mg}(\text{OR})_2$ sehr schnell abläuft. Bei der Umsetzung von **1** mit Ethanol (1:1) wird **15** erhalten, das auch bei der Komproportionierung von **1** mit Diethoxy-

magnesium entsteht. Abhängig vom Lösungsmittel wird in Toluol **15a** als über die O-Atome der Ethoxygruppen assoziiertes Tetrameres³¹⁾, in THF dagegen Komplex **15b** gebildet. Beim Trocknen bei 50°C i. Vak. geht **15b** in **15a** über, und **15b** entsteht aus **15a** beim Lösen in THF.



Die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Struktur des Tetrameren **15a** (Abb. 2) zeichnet sich durch ein leicht verzerrtes Kuban-Gerüst aus³¹⁾, in dem die Ecken des Würfels abwechselnd von Magnesium- und Sauerstoff-Atomen besetzt sind. Durch den Mittelpunkt der durch die Atome Mg1, O1, Mg1*, O1* bzw. Mg2, O2, Mg2*, O2* gebildeten Flächen verläuft eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse. Sowohl die Gerüstwinkel an den Magnesiumatomen, die kleiner als 90° sind, als auch die vergleichsweise stumpferen Winkel an den Sauerstoffatomen zeigen eine gewisse Spannung des Gerüsts an, s. Tab. 2. Mit einem Mittelwert von 2.07 (1) Å sind die hier ermittelten Mg–O-Abstände relativ lang; als Vergleichswert liegt der für einen in (*t*BuOMgBr)₂ · (Et₂O)₂ vorliegenden planaren Mg–O-Vierling gefundene Mg–O-Abstand von 1.91 Å³²⁾ vor. Der Übergang von einer an zwei Mg-Atome koordinierten Alkoxygruppe zum dreifach überbrückenden Rest mit verzerrt tetraedrischen O-Atomen führt demnach bei einer Verlängerung um 0.16 Å zu einer entsprechenden Schwächung der Mg–O-Bindung.

Die Cyclopentadienylringe sind nahezu äquidistant zu den jeweiligen Mg-Atomen angeordnet (Mg–C_{Mittelwert} 2.417 Å). Dieser Mittelwert ist deutlich größer als bei **1** (2.304 (8) Å)³⁾. Innerhalb der planaren Cp-Ringe ist eine geringe Alternanz der C–C-Abstände zu beobachten. Deren Mittelwert beträgt 1.397 ± 0.021 Å. Genaue Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 2. Experimentelle Angaben sind in Tab. 6 zusammengefaßt, und Tab. 7 gibt die gefundenen Atomparameter wieder.

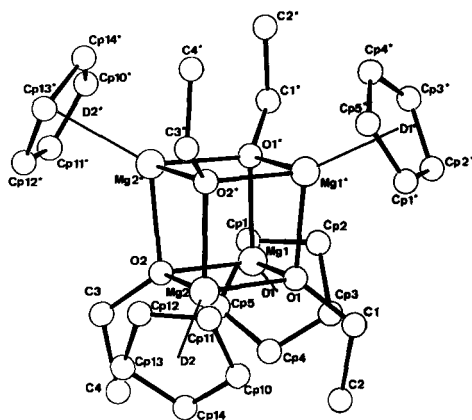


Abb. 2. Molekülstruktur von 15a

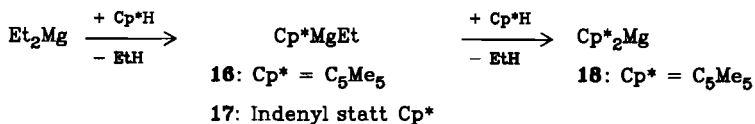
Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel in 15a

Bindungsabstände in (Å)			
Mg1 - O1	2.060(1)	O1 - C1	1.453(3)
Mg1* - O1	2.075(1)	O2 - C3	1.460(4)
Mg1 - O2	2.063(2)	C1 - C2	1.503(4)
Mg1 - D1	2.106	C3 - C4	1.508(5)
Mg2 - O1	2.060(2)		
Mg2 - O2	2.059(2)		
Mg2* - O2	2.083(2)		
Mg2 - D2	2.103		
		D1 : Mittelpunkt Cp1,5	
		D2 : Mittelpunkt Cp6,10	

Bindungswinkel in (°)			
O1 - Mg1 - O2	81.4(1)	Mg1 - O2 - Mg2	98.6(1)
O1 - Mg1 - O1*	84.7(1)	Mg1 - O2 - Mg2*	93.4(1)
O2 - Mg1 - O1*	85.6(1)	Mg2 - O2 - Mg2*	95.1(1)
O1 - Mg1 - D1	135.5	Mg1 - O2 - C3	121.6(2)
O2 - Mg1 - D1	130.6	Mg2* - O2 - C3	119.6(2)
O1 - Mg2 - O2	81.4(1)	Mg2 - O2 - C3	122.0(2)
O1 - Mg2 - O2*	85.5(1)		
O2 - Mg2 - O2*	84.5(1)	O1 - C1 - C2	113.4(2)
O1 - Mg2 - D2	131.7	O2 - C3 - C4	113.5(3)
O2 - Mg2 - D2	135.3		
Mg1 - O1 - Mg2	98.6(1)		
Mg1* - O1 - Mg2	93.8(1)		
Mg1 - O1 - Mg1*	94.8(1)		
Mg1 - O1 - C1	122.8(1)		
Mg1* - O1 - C1	119.2(1)		
Mg2 - O1 - C1	121.0(1)		

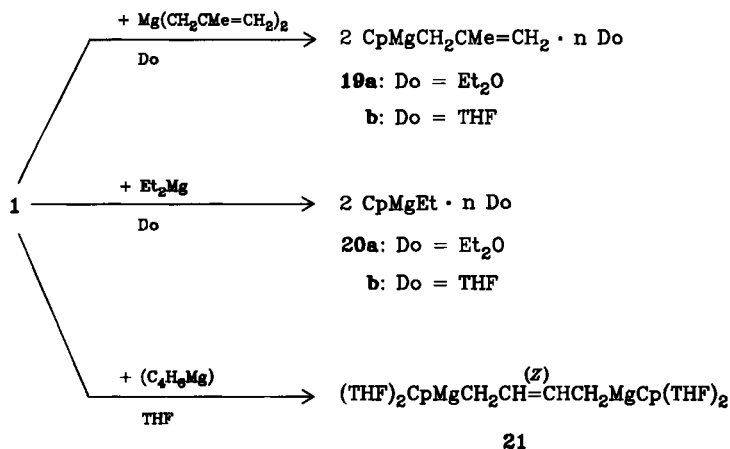
(Cyclopentadienyl)organylmagnesium-Verbindungen

1 läßt sich glatt durch Reaktion von Dialkylmagnesium mit Cyclopentadien (1:2) erhalten³³. Die analoge Umsetzung von Diethylmagnesium mit Pentamethylcyclopentadien (1:2) führt selbst bei 50°C nur langsam zu einem Gemisch von **18** und Ethyl-(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**16**), und bei der entsprechenden Reaktion von Diethylmagnesium mit Inden (1:2) bildet sich nur die gemischte Verbindung **17**.

Schema 4

Solche Verbindungen vom Typ CpMgR bilden sich auch glatt durch Komproportionierung von **1** mit Diorganomagnesium (1:1)³⁴. Zwei von ihnen sollen hier wegen besonderer Eigenschaften näher beschrieben werden.

Aus **1** und Bis(2-methylallyl)magnesium erhält man die Komplexe **19a** bzw. **b**, je nachdem ob Ether oder THF als Lösungsmittel verwendet wird.

Schema 5

Eine 1:1-Mischung beider Ausgangsstoffe in THF gibt ein einziges ²⁵Mg-NMR-Signal bei -14.7 ppm. Da die Resonanzen beider reinen Ausgangsverbindungen bei -33.8 (für **1**) und 70.4 ppm liegen und jeweils eines der beiden Signale auch bei Überschuß der betreffenden Komponente auftritt, muß **19b** als Spezies existieren.

Die ¹H- und ¹³C-NMR (9.4 T)-Spektren von **19b** in THF sind temperaturabhängig. Im ¹³C{¹H}-Spektrum werden bei 193 K vier Signale für die vier C-Atome des 2-Methylallylliganden beobachtet³⁵. Aus der Anzahl der Signale, den chemischen Verschiebungen, den J(C,H)-Kopplungskonstanten und dem Koaleszenzverhalten der Signale von

C-1 und C-3 bei höherer Temperatur kann geschlossen werden, daß die Methallylgruppe an Mg η^1 -gebunden ist und oberhalb ca. 269 K ausreichend rasch fluktuiert.

Das durch Umsetzung von Magnesiummetall mit Butadien in THF erhaltliche, schwerlösliche und in seiner Struktur nicht näher definierte sog. „Butadienmagnesium“^{36,37)} reagiert mit **1** (1:1) zum in THF gut löslichen **21**, das sich als gelber Feststoff isolieren läßt. Durch ¹H-NMR wurde **21** als μ -[*(Z)*-2-Buten-1,4-diyl]-bis[(cyclopentadienyl)magnesium] identifiziert. Die Kopplungskonstante beider olefinischen Protonen ³J_{2,3} beträgt 10.1 Hz (193 K) und entspricht derjenigen an einer C=C-Bindung *cis*-ständiger H-Atome in ähnlichen Alkenylmetall-Verbindungen³⁸⁾. Signale eines *E*-Isomeren werden nicht beobachtet.

Im allgemeinen sind 2-Butenylmagnesium-Verbindungen des Typs RCH=CHCH₂-MgHal in Lösung infolge Metallotropie fluktuierend, und diese Valenzdynamik äußert sich durch rasche *Z,E*-Isomerisierung. Diese gibt sich durch Mittelung von Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen zu erkennen, kann i. allg. jedoch bis 193 K nicht ausreichend verlangsamt werden³⁹⁾. Aus den Mittelwerten der Kopplungskonstanten ³J_{2,3} wurden die prozentualen Anteile des *Z*-Isomeren im Gleichgewicht zu 60 (R = Me), 45 (Et), 30 (*i*-Pr) bzw. 3% (*t*Bu) bestimmt³⁹⁾. Im Gegensatz zu diesem Verhalten ist bei **21** nur die *Z*-Konfiguration nachweisbar populiert.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium-Verbindungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen mit getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – NMR-Untersuchungen: Varian EM 360 (¹H-NMR), Bruker WP 80 und Bruker AM 200 (¹H-NMR) und Bruker WH 400 (¹H-, ¹³C- und ²⁵Mg-NMR)⁴⁰⁾. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

1 wurde aus Diethylmagnesium und Cyclopentadien (1:2) in Ether nach Lit.³³⁾ und durch thermische Disproportionierung aus [CpMgBr · OEt₂]₂⁴¹⁾ bei 140°C/10⁻³ Torr nach Lit.²⁶⁾ dargestellt. „Butadienmagnesium-Tetrahydrofuran (1/2)“ wurde durch langsames Zutropfen von 108 g (2.0 mol) Butadien in 200 ml THF zu einer Suspension von 24.3 g (1.0 mol) Magnesiumspänen in 200 ml THF bei 45 – 60°C erhalten. Zur Darstellung von Bis(2-methylallyl)magnesium s. Lit.³⁵⁾.

Die für die NMR-Untersuchungen benötigten Lösungen von **2** – **11** und **13** wurden aus **1** und den entsprechenden Lewisbasen bereitet, Besonderheiten sind in Tab. 1 angegeben. Lösungen von **19 a, b** und **20 a, b** wurden durch Komproportionieren von **1** mit Bis(2-methylallyl)magnesium bzw. Diethylmagnesium in Ether oder THF erhalten.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-Tetrahydrofuran (1/2.5): 1.13 g (7.32 mmol) **1** wurden in 3 ml THF gelöst. Bei –20°C wurde innerhalb 5 d ein Kristallbrei erhalten, der auf 0°C erwärmt wurde. Man zog dann die Mutterlauge ab, kühlte die Kristalle auf –20°C und blies durch strömendes Argon den Kristallen anhaftendes THF ab. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Verhältnis von Cp: THF wie 2: 2.42. Nach Trocknen der Kristalle bei 20°C/10⁻³ Torr (6 h) war kein THF mehr nachweisbar (¹H-NMR). – ¹H-NMR (60 MHz; [D₈]Toluol, $\delta \equiv 2.09$): $\delta = 6.05$ (s, Cp), 3.32 (m, OCH₂), 1.37 (m, CH₂).

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-Pyridin (1/2) (**7**): Die Lösung von **1** in Toluol wurde mit überschüssigem Pyridin versetzt. Die hellgelbe Suspension wurde filtriert und der Feststoff **7** ge-

trocknet. Elementaranalyse s. Tab. 3. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.58$): $\delta = 5.81$ (s, Cp), 8.38 (m, Py), 7.61 (m, Py), 7.18 (m, Py); Intensitätsverhältnis 10:4:2:4.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-Trimethylphosphan (1/1.2) (8): Zu einer Lösung von 370.9 mg (2.4 mmol) **1** in 3.3 ml Toluol/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (10:1) wurden 0.48 ml (4.73 mmol) PMe_3 getropft. Die Lösung hielt man bei 0°C zur Kristallisation, trennte die farblosen Nadeln von der Mutterlauge und trocknete die Kristalle i. Vak. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \equiv 2.09$): $\delta = 6.01$ (s, Cp), 0.65 (s, Me); Intensitätsverhältnis 10:10.95, entsprechend Cp: $\text{PMe}_3 = 2:1.2$.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-1,4-Dioxan (1/1) (9): Zu 600 mg (3.9 mmol) **1** wurden 5.5 ml Dioxan/ $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$ (10:1) getropft, und die erhaltene Suspension wurde filtriert. Nach Trocknen i. Vak. blieb **9** als beigefarbenes Pulver zurück. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \equiv 2.09$): $\delta = 5.89$ (s, Cp), 3.28 (s, OCH_2); Intensitätsverhältnis 10:7.7. – Elementaranalyse s. Tab. 3.

Tab. 3. Elementaranalysen der Verbindungen **1**, **7** und **9–12**

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
		C	H	Mg	N	
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mg}$ (154.5) ^{a)}	Ber.	77.74	6.52	15.74	–
		Gef.	77.69	6.42	15.90	
7	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MgN}_2$ (312.7)	Ber.	76.82	6.45	7.78	8.96
		Gef.	76.80	6.43	7.62	9.09
9	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{MgO}_2$ (242.6)	Ber.	69.31	7.48	10.02	– ^{b)}
		Gef.	69.40	7.46	10.08	
10	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{MgO}_2$ (244.6)	Ber.	68.74	8.24	9.94	– ^{c)}
		Gef.	68.66	8.15	9.82	
11	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{MgN}_2$ (270.7)	Ber.	70.99	9.68	8.98	10.35
		Gef.	71.00	9.55	8.81	10.48
12	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{MgN}_2$ (298.8) ^{d)}	Ber.	72.36	10.12	8.14	9.38
		Gef.	72.54	10.10	8.09	9.25

^{a)} Gef. 151 (kryoskop. in Benzol). – ^{b)} O: Ber. 13.19; Gef. 13.06. – ^{c)} O: Ber. 13.08; Gef. 13.37. – ^{d)} Gef. 294 (kryoskop. in Benzol).

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-1,2-Dimethoxyethan (1/1) (10): Zu 1.54 g (10.0 mmol) **1** in 1 ml $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ließ man 9 ml DME tropfen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Feststoff **10** nach Waschen mit zweimal je 2 ml DME getrocknet. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.58$): $\delta = 5.82$ (s, Cp), 3.42 (s, OCH_2), 3.27 (s, OCH_3); Intensitätsverhältnis 10:4.6:6.7; ber. 10:4:6. – Elementaranalyse s. Tab. 3.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (1/1) (11): Zu **1** wurde eine überschüssige Menge TMED gegeben. Die Suspension wurde filtriert und der Niederschlag von **11** mit 5 ml THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.58$): $\delta = 5.78$ (s, Cp), 2.26 (s, NCH_2), 2.16 (s, NCH_3); Intensitätsverhältnis 10:4.7:11.3; ber. 10:4:12. – Elementaranalyse s. Tab. 3.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin (1/1) (12): Zu 614.6 mg (3.98 mmol) **1** in 5.5 ml Toluol/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (9:1) wurden 577 mg (0.72 ml, 4.0 mmol) TMBD getropft. Die klare Lösung wurde zur Kristallisation bei -20 bis -78°C gehalten. Man trennte die Kristalle von **12** von der Mutterlauge und trocknete i. Vak. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \equiv 2.09$; 300 K): $\delta = 6.21$ (s, Cp), 2.49 (m, 3-H, $^3J_{3\text{-H,Me}} = 6.6$, $^3J_{3,2} = 9.7$, $^3J_{3,2'} = 3.9$ Hz), 2.21 (m, 1-H, $^3J_{1,2} = 10.1$, $^3J_{1,2'} = 4.6$, $^2J_{1,1'} = -12.5$ Hz), 1.89 und 1.86 (2 s, NMe), 1.51 (m, 1-H', $^3J_{1',2} = 5.1$, $^3J_{1',2'} = 4.9$ Hz), 1.06 (m, 2-H, $^2J_{2,2'} = -15.4$ Hz), 0.69 (m, 2-H'), 0.49 (d, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten s. Tab. 4; Elementaranalyse s. Tab. 3.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} von **12** bei 310 und 213 K

C-Atom	12 ^{b)}		12 ^{c)}		TMBD ^{b)}	
	δ	$^1J_{\text{C,H}}$ [Hz]	δ	$^1J_{\text{C,H}}$ [Hz]	δ	$^1J_{\text{C,H}}$ [Hz]
Cp	107.53 (d)	161.1	108.57			
Cp			105.38			
C-1	58.32 (t)	134.0	58.60	134.1	57.50	130.7
C-2	31.05 (t)	123.9	28.14	123.0	32.47	124.5
C-3	57.89 (d)	137.9	58.48	137.9	57.20	133.1
C-4	12.12 (q)	124.5	10.81	125.8	13.05	124.5
NMe	46.36 (q)	135.5	48.41	135.0	45.70	131.8
			44.75	135.9		
N'Me	40.39 (q)	134.3	43.69	136.8	40.33	131.4
			35.89	135.0		

a) 100.6 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.40$). – b) 310 K. – c) 213 K.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium-1,2-Ethandiylobis(dimethylphosphan) (1/0.76) (**13**): Zu 260.2 mg (1.7 mmol) **1** in 3.3 ml Toluol/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (10:1) tropfte man 252 mg (0.28 ml; 1.68 mmol) DMPE. Der ausfallende Niederschlag wurde durch Erwärmen auf 60–70 °C gelöst, und beim Abkühlen auf 20 °C fielen farblose Kristalle von **13** aus. Die Mutterlauge wurde abgetrennt, die Kristalle wurden mit 0.25 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. – ^1H -NMR (80 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \equiv 2.09$): $\delta = 6.05$ (s, Cp), 1.13 (m, PCH_2), 0.75 (m, PMe). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \equiv 20.40$): $\delta = 106.54$ (Cp), 27.62 (PCH_2), 13.61 (PMe).

$\text{C}_{14.56}\text{H}_{22.16}\text{MgP}_{1.52}$ (268.6) Ber. C 65.10 H 8.32 Mg 9.05 P 17.53
Gef. C 65.82 H 8.43 Mg 8.76 P 16.92

μ -*[(Z)-2-Buten-1,4-diy]bis(cyclopentadienyl)magnesium* (**21**): Nach Zugabe von 1.131 g (7.33 mmol) **1** in 8 ml THF zu einer Suspension von 1.655 g (7.31 mmol) „Butadienmagnesium“ in 7 ml THF wurde eine klare Lösung erhalten. Da auch bei längerem Stehenlassen bei –30 °C aus der konzentrierten Lösung nichts kristallisierte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nach 3 h bei 20 °C/10^{–3} Torr blieben 2.44 g (4.69 mmol; 64%) **21** als gelbgrüner Feststoff zurück. – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.58$): a) (400 MHz; 193 K): $\delta = 5.85$ (s, Cp), 4.51 (m, 2-, 3-H; $^3J_{2,3} = 10.1$, $^3J_{2,1} = 9.0$, $^4J_{1,3} = -1.2$ Hz), –0.28 (m, 1-, 4-H, $^5J_{1,4} = -0.1$ Hz); b) (200 MHz; 300 K): $\delta = 5.86$ (s, Cp), 4.58 (t, 2-, 3-H), 3.58 (m, OCH_2), 1.67 (m, CH_2), –0.19 (d, 1-, 4-H); Intensitätsverhältnis 9.7:2.0:16.7:16.7:3.9; ber. 10:2:16:16:4. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 67.40$; 310 K): $\delta = 104.81$ (d, Cp, $^1J_{\text{C,H}} = 162.4$ Hz), 120.57 (d, C-2, –3, $^1J_{\text{C,H}} = 141.3$ Hz), 14.55 (t, C-1, –4, $^1J_{\text{C,H}} = 113.0$ Hz). – ^{25}Mg -NMR-Daten s. Tab. 5.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Mg}_2\text{O}_4$ (521.4) Ber. C 69.11 H 9.28 Mg 9.33 Gef. C 69.20 H 9.19 Mg 9.21

Tab. 5. ^{25}Mg - und ^{13}C -NMR-Daten der Cp-Magnesiumverbindungen **15** und **19–21**

	Konz. [mol · l ^{–1}]	^{25}Mg ^{a)}		^{13}C ^{b)}
		δ	$\omega_{1/2}$ [Hz]	δ
15a	gesättigt ^{c)}	–34.1	160	106.06
15b	0.29 ^{c)}	–25.2	400	104.34
19a	0.77 ^{d)}	–24.6	1100	104.61
19b	1.22 ^{d)}	–14.7 ^{e)}	710	104.57
20a	0.74 ^{d)}	–9.1	1300	105.00
20b	0.78 ^{d)}	–4.0	1500	104.30
21	0.28 ^{d)}	–12.9	1500	104.81

a) 24.49 MHz; 310 K. – b) 100.6 MHz; 310 K. – c) In Toluol/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. – d) In $\text{Et}_2\text{O}/[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (9:1). – e) 343 K. – f) In $\text{THF}/[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (9:1).

Ethyl(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (16): Zu 1.47 g (17.9 mmol) Diethylmagnesium in 5 ml THF tropfte man 5.39 g (35.9 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 15 ml THF, hielt die Reaktionsmischung 40 h bei 20°C und erwärmte dann 24 h auf 50°C. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 20 ml Pentan suspendiert und filtriert. Das nach Trocknen i. Vak. erhaltene hellgraue Pulver bestand zu 95% aus **16** neben ca. 5% **18** und enthielt nur ca. 0.4 THF/**16** (¹H- und ¹³C-NMR).

16: ¹H-NMR (400 MHz; [D₈]THF, δ ≡ 3.58; 300 K): δ = 1.94 (s, CH₃ an Cp), 1.03 (t, CH₃(Et)), -1.04 (q, CH₂(Et)); Intensitätsverhältnis 15.1:2.8:2.1; ber. 15:3:2. - ¹³C-NMR (100.6 MHz; [D₈]THF, δ ≡ 67.40, 310 K): δ = 108.30 (s, C(Cp)), 14.60 (q, CH₃(Et)), ¹J_{C,H} = 119.6 Hz), 11.51 (q, CH₃ an Cp, ¹J_{C,H} = 123.5 Hz), -2.22 (t, CH₂(Et)), ¹J_{C,H} = 105.1 Hz). - ²⁵Mg-NMR (THF/[D₈]THF (9:1)): δ = -10.0, ω_{1/2} = 1300 Hz.

18: ¹H-NMR: δ = 1.92 (s, CH₃ an Cp). - ¹³C-NMR: δ = 110.66 (s, C(Cp)), 9.93 (q, CH₃ an Cp, ¹J_{C,H} = 125.1 Hz), s. auch Lit.^{42,43}. - ²⁵Mg-NMR ([D₈]Toluol): δ = -78.3, ω_{1/2} = 350 Hz; in THF: δ = -78.4, ω_{1/2} = 350 Hz.

Ethyl(indenyl)magnesium (17): Zu 986.8 mg (12.0 mmol) Diethylmagnesium in 10 ml Ether wurden 2.93 g (25.25 mmol) Inden in 20 ml Ether getropft. Nach ca. 30 h zog man den Ether i. Vak. ab und suspendierte den Rückstand bei 60°C in 35 ml Toluol. Nach Abkühlen wurde die Suspension filtriert und der Rückstand getrocknet. - ¹H-NMR (400 MHz; [D₈]THF, δ ≡ 3.58, 300 K): Indenyl-H: δ = 7.45 (m, 4-, 7-H), 6.78 (m, 2-H), 6.68 (m, 5-, 6-H), 6.04 (m, 1-, 3-H); Ethyl-H: 1.02 (t, CH₃), -1.13 (q, CH₂). - ¹³C-NMR (100.6 MHz; [D₈]THF, δ ≡ 67.40; 310 K): Indenyl-C: δ = 131.35 (s, C-8, -9), 120.79 (d, C-4, -7, ¹J_{C,H} = 150.9 Hz), 117.26 (d, C-5, -6, ¹J_{C,H} = 154.6 Hz), 116.29 (d, C-2, ¹J_{C,H} = 156.3 Hz), 91.07 (d, C-1, -3, ¹J_{C,H} = 162.0 Hz); Ethyl-C: δ = 13.84 (q, CH₃, ¹J_{C,H} = 120.8 Hz), -2.08 (t, CH₂, ¹J_{C,H} = 106.7 Hz). - ²⁵Mg-NMR (24.49 MHz; THF/[D₈]THF (9:1); 343 K): δ = 26.6, ω_{1/2} = 900 Hz.

(η⁵-Cyclopentadienyl)ethoxymagnesium (15a): Zu 320.7 mg (2.81 mmol) Diethoxymagnesium wurde die Lösung von 422.4 mg (2.74 mmol) **1** in 9 ml Toluol getropft und mehrere h bei 80-90°C gehalten. Danach wurde die heiße Lösung filtriert, beim Abkühlen des Filtrats fiel **15a** in großen, farblosen Kristallen aus. - ¹³C-NMR (100.6 MHz; [D₈]Toluol; 310 K): δ = 106.07 (d, Cp, ¹J_{C,H} = 165 ± 1 Hz), 60.91 (t, OCH₂, ¹J_{C,H} = 144 Hz), 19.56 (q, CH₃, ¹J_{C,H} = 124 Hz). - ²⁵Mg-NMR-Daten s. Tab. 5.

C₂₈H₄₀Mg₄O₄ (537.9) Ber. C 62.52 H 7.50 Mg 18.09 Gef. C 62.60 H 7.46 Mg 18.23

Tab. 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **15a***)

C₂₈H₄₀O₄Mg₄, M_r = 537.85

a = 10.1229(8), b = 17.533(1), c = 16.906(1) Å

V = 3000.5 Å³, d_{calcd} = 1.19 gcm⁻³, Z = 4

Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn (Nr. 60)

Wellenlänge 1.5418 Å, Kristallgröße 0.32 × 0.76 × 0.40 mm

μ = 13.53 cm⁻¹, Theta-Bereich: 2.5 < Θ < 75.6

Meßmethode Ω/2θ-Abtastung, Gemessene Reflexe 3524 + h + k + l,

Gesamtzahl Reflexe 3115, Beobachtete Reflexe 2456 (I ≥ 2σ(I)),

Verfeinerte Parameter 243, R = 0.046, R_w = 0.061 (w = 1/σ²(F_o)),

EOF: 3.2, Final Aver. Shift/Error: 0.17,

Restelektronendichte: ρ = 0.20 eÅ⁻³, keine Absorptionskorrektur

Strukturlösung mit Direkten Methoden⁴⁴). Sämtliche Wasserstoff-Atome lokalisiert und in die Verfeinerung aufgenommen.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51534, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter der Verbindung 15a

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
MG1	0.0849(1)	0.2154(1)	0.6757(1)	0.048	0.057	0.031	-0.008	0.004	-0.002
MG2	0.1182(1)	0.0907(1)	0.8061(1)	0.051	0.049	0.053	0.007	-0.020	-0.002
O1	0.1141(1)	0.2077(1)	0.7960(1)	0.042	0.049	0.033	-0.010	-0.003	-0.005
O2	0.0866(1)	0.0982(1)	0.6861(1)	0.050	0.053	0.047	0.011	-0.010	-0.017
C1	0.2083(2)	0.2551(1)	0.8382(1)	0.063	0.075	0.081	-0.027	-0.004	-0.018
C2	0.3484(3)	0.2442(2)	0.8111(2)	0.055	0.139	0.067	-0.041	-0.001	-0.013
C3	0.1574(3)	0.0502(2)	0.6297(1)	0.076	0.087	0.073	0.031	-0.012	-0.042
C4	0.3047(3)	0.0627(3)	0.6300(2)	0.071	0.155	0.103	0.046	-0.005	-0.051
CP1	0.0583(4)	0.2745(2)	0.5470(1)	0.090	0.137	0.050	-0.026	0.000	0.032
CP2	0.0718(5)	0.3339(2)	0.6001(2)	0.144	0.096	0.087	-0.023	0.032	0.038
CP3	0.2029(5)	0.3272(2)	0.6324(2)	0.147	0.107	0.066	-0.067	0.017	0.009
CP4	0.2644(3)	0.2660(2)	0.5982(1)	0.082	0.160	0.055	-0.051	0.015	0.009
CP5	0.1748(3)	0.2326(2)	0.5454(1)	0.094	0.136	0.039	-0.033	0.019	-0.001
CP10	0.2711(3)	0.0709(2)	0.9142(2)	0.090	0.098	0.088	0.010	-0.052	0.007
CP11	0.1565(4)	0.0319(2)	0.9346(2)	0.118	0.096	0.093	0.008	-0.041	0.039
CP12	0.1394(5)	-0.0261(2)	0.8814(3)	0.141	0.067	0.154	0.008	-0.071	0.036
CP13	0.2414(6)	-0.0246(2)	0.8261(3)	0.177	0.095	0.120	0.083	-0.073	-0.025
CP14	0.3263(4)	0.0374(2)	0.8466(2)	0.075	0.130	0.111	0.037	-0.028	0.008
H1A	0.180(3)	0.243(2)	0.900(2)	0.081					
H1B	0.183(3)	0.309(2)	0.838(2)	0.091					
H2A	0.411(3)	0.274(2)	0.841(2)	0.091					
H2B	0.375(3)	0.188(2)	0.811(2)	0.106					
H2C	0.358(4)	0.257(2)	0.768(2)	0.116					
H3A	0.345(4)	0.046(2)	0.681(3)	0.126					
H3B	0.327(6)	0.119(4)	0.610(3)	0.217					
H4A	0.125(3)	-0.003(2)	0.647(2)	0.086					
H4B	0.351(3)	0.032(2)	0.595(2)	0.096					
H4C	0.128(2)	0.065(1)	0.574(2)	0.065					
HCP1	-0.005(3)	0.256(2)	0.517(2)	0.078					
HCP2	0.005(4)	0.373(2)	0.622(2)	0.121					
HCP3	0.227(4)	0.357(2)	0.670(2)	0.124					
HCP4	0.368(3)	0.243(1)	0.611(2)	0.075					
HCP5	0.184(3)	0.194(2)	0.513(2)	0.077					
HCP10	0.313(4)	0.111(3)	0.950(3)	0.166					
HCP11	0.097(6)	0.054(4)	0.989(4)	0.298					
HCP12	0.049(6)	-0.068(3)	0.880(3)	0.193					
HCP13	0.257(4)	-0.050(2)	0.775(2)	0.123					
HCP14	0.396(3)	0.054(2)	0.816(2)	0.092					

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethoxymagnesium-Tetrahydrofuran (1/1) (**15b**): **15a** wurde in $[D_8]THF$ gelöst. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz; $[D_8]THF$; 310 K): $\delta = 104.34$ (d, Cp, $^1J_{C,H} = 162 \pm 1$ Hz), 57.79 (t, OCH_2 , $^1J_{C,H} = 137$ Hz), 21.88 (q, CH_3 , $^1J_{C,H} = 123$ Hz). – ^{25}Mg -NMR-Daten s. Tab. 5.

Von der THF-Lösung von **15b** wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei 50°C abgezogen. Der Rückstand bestand aus einem Gemisch von **15a** und **b** im Verhältnis 56:44 (^{13}C -NMR). **15b** enthält pro mol 1.9 ± 0.1 THF. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz; $[D_8]Toluol$; 310 K): $\delta = 68.38$ (OCH_2 (THF-kompl.), t), 25.60 (CH_2 (THF-kompl.), t).

Kristallstrukturanalyse von **15a**: Daten, Atomkoordinaten und thermische Parameter enthält Tab. 6, 7.

- 1) W. A. Barber und W. L. Jolly, Inorg. Synth. VI, 11 (1960).
- 2) E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 (1959).
- 3) W. Bünder und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 92, 1 (1975).
- 4) W. Strohmeier und D. von Hobe, Z. Elektrochem. 64, 945 (1960).
- 5) T. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1422. Der Autor hat bei der durch $CpTiCl_3$ katalysierten Darstellung von **1** aus Cyclopentadien und Mg in THF 1 · 2 THF erhalten.
- 6) E. C. Ashby und A. B. Goel, J. Org. Chem. 42, 3480 (1977). Die Autoren erwähnen das Röntgen-Pulver-Diffraktogramm eines 1 · 2 THF.
- 7) M. Tomoi, T. Yoneyama und H. Kakiuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1285 (1975). Die Autoren erwähnen die Wechselwirkung zwischen **1** und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT).
- 8) R. Benn, A. Ruffinska, H. Lehmkuhl und K. Mehler, Angew. Chem. 96, 521 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 534 (1984).
- 9) E. Weiss und E. O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. 278, 219 (1955).
- 10) A. Haaland, J. Luszyk, D. P. Novak, J. Brunvoll und K. B. Starowieyski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 54.
- 11) A. Haaland, J. Luszyk, J. Brunvoll und K. B. Starowieyski, J. Organomet. Chem. 85, 279 (1975).
- 12) A. Haaland und J. E. Nilson, Acta Chem. Scand. 22, 2653 (1968).
- 13) R. K. Bohn und A. Haaland, J. Organomet. Chem. 5, 470 (1966).
- 14) L. Hedberg und K. Hedberg, J. Chem. Phys. 53, 1228 (1970).
- 15) H. S. Hull, A. F. Reid und A. G. Turnbull, Inorg. Chem. 6, 805 (1967).
- 16) L. Friedman, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 77, 3689 (1955).
- 17) F. A. Cotton und L. T. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. 80, 269 (1958).
- 18) E. R. Lippincott, J. Xavier und D. Steele, J. Am. Chem. Soc. 83, 2262 (1961).
- 19) S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard und C. F. Pygall, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1972, 1847.
- 20) G. M. Begun und R. N. Compton, J. Chem. Phys. 58, 2271 (1973).
- 21) V. T. Aleksanyan und B. V. Lokshin, J. Organomet. Chem. 131, 113 (1977).
- 22) V. T. Aleksanyan, L. A. Garbuzova, V. V. Gavrilenko und L. I. Zakharkin, J. Organomet. Chem. 129, 139 (1977).
- 23) K. Faegri, J. Almlöf und H. P. Lüthi, J. Organomet. Chem. 249, 303 (1983).
- 24) W. Strohmeier, F. Seifert und H. Landsfeld, Z. Elektrochem. 66, 312 (1962).
- 25) W. Strohmeier, H. Landsfeld und F. Cernert, Z. Elektrochem. 66, 823 (1962).
- 26) G. Wilkinson, F. A. Cotton und J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 95 (1956).
- 27) P. G. Gassman, W. H. Campbell und D. W. Macomber, Organometallics 3, 385 (1984).
- 28) R. Benn und A. Ruffinska, J. Organomet. Chem. 273, C 51 (1984).
- 29) R. Benn, K. Cibura, K. Jonas, P. Hofmann und A. Ruffinska, Organometallics 4, 2214 (1985).
- 30) Es sind einige wenige Beispiele pentakoordinierter Organomagnesium-Verbindungen bekannt, s. M. Vallino, J. Organomet. Chem. 20, 1 (1969); Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda und A. Nakamura, Chem. Lett. 1982, 1277; H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth und C. Krüger, Chem. Ber. 117, 389 (1984).
- 31) 31a) E. C. Ashby, J. Nackashi und G. E. Parris, J. Am. Chem. Soc. 97, 3162 (1975). – 31b) G. E. Coates, J. A. Heslop, M. E. Redwood und D. Ridley, J. Chem. Soc. A 1968, 1118.
- 32) P. T. Moseley und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 279.

- 33) Siehe Lit.⁶⁾, S. 3481.
- 34) H. O. House, R. A. Latham und G. M. Whitesides, J. Org. Chem. **32**, 2481 (1967).
- 35) R. Benn, H. Lehmkühl, K. Mehler und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem. **293**, 1 (1985).
- 36) Esso Res. und Eng. Co (Erf. H. E. Ramsden), US-Pat. 3351646 (7. Nov. 1967; Prior. 4. Jan. 1965) [Chem. Abstr. **68**, 49723 f (1968)]; US-Pat. 3388179 (11. Jun. 1968; Prior. 4. Jan. 1965) [Chem. Abstr. **69**, 67563 d (1968)].
- 37) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, J. Organomet. Chem. **113**, 201 (1976).
- 38) E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkühl, K. Seevogel und W. Stempfle, Chem. Ber. **117**, 1364 (1984). Bei Bis[(Z)-2-butenyl]zink beträgt $^3J_{2,3}$ 10,5 Hz (230 K), für das E-Isomere 14,7 Hz.
- 39) D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benkeser und J. B. Grutzner, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7075 (1973).
- 40) Die ^{25}Mg -NMR-Untersuchungen (24,49 MHz) wurden mit einem multinuklearen Probenkopf (90° Puls = 39,5 μs) in 10-mm-Röhrchen ausgeführt. Externer Standard $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in D_2O (0,18 M), $\delta \equiv 0$. Die Frequenzdifferenzen zwischen verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit ihren ^2H -Frequenzen korrigiert. Mit Hilfe der Lorentz-Gauss-Funktion, dem Nullsetzen der ersten Punkte der FID und „zero-filling“ wurde in transformierten Spektren eine digitale Auflösung von 1–15 Hz erreicht. Häufig wurde zusätzlich eine Linienkorrektur der Basislinie durchgeführt. Die Fehler der δ -Werte sind $< \pm 5$ ppm, diejenigen der Halbwertsbreiten ($\omega_{1/2}$) $\pm 10\%$.
- 41) W. T. Ford, J. Organomet. Chem. **32**, 27 (1971).
- 42) J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer und J. C. Smart, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1882 (1982).
- 43) P. R. Schonberg, R. T. Paine, C. F. Campana und E. N. Dresler, Organometallics **1**, 799 (1982).
- 44) Verwendete Computer-Programme waren: TRACER von Lawton und Jacobson für Zellreduktion; DATAP von Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für Datenreduktion, 6. Sheldricks SHELX-84 zur Strukturverfeinerung und SHELX-76 für die Fourier-Synthesen und ersten Verfeinerungszyklen; GFMLS, eine lokal erweiterte Version des ORFLSD-Programms von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich für die abschließende Verfeinerung; Davis' DAESD für die Berechnung von Abständen und Winkeln; die besten Ebenen und Torsionswinkel wurden mit dem von Roberts und Sheldrick entwickelten Programm XANADU berechnet; für die Zeichnungen benutzten wir Johnsons ORTEP. Streukurven: „International Tables for X-ray Crystallography“, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974; Vol. 4.

[184/85]