

Synthese, Struktur und Eigenschaften von Grignard-Verbindungen mit *N,N*-Dimethylaminoethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Systemen [☆]

Peter Jutzi ^{*}, Jürgen Kleimeier, Thomas Redeker, Hans-Georg Stammler, Beate Neumann

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Deutschland

Eingegangen den 23. Januar 1995

Abstract

Synthesis, structure and properties of the Grignard compounds $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{H}_4\text{MgBr}]_2$ (**1**), $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgBr}]_2$ (**2**), $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgCl}]_2$ (**3**) and $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgBr} \cdot \text{THF}$ (**4**) containing chelating dimethylaminoethyl-cyclopentadienyl ligands are described. Complexes **1–4** are stable in CH_2Cl_2 and CHCl_3 solution; **1** undergoes slow protonation in CHCl_3 . Complexes **1–3** form halogen-bridged dimeric units; in the monomeric **4a** the tetrahydrofuran molecule completes the ligand sphere at the magnesium centre. The crystal structures of **2** and **4** are discussed. The unit cell of **2** contains two different dimeric molecules; species **2a** shows symmetric Mg–Br–Mg bridges with Mg–Br distances of 2.57 Å, and in species **2b** the Mg–Br–Mg bridges are asymmetric with Mg–Br distances of 2.55 Å and 2.62 Å.

Zusammenfassung

Synthese, Struktur und Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Grignard-Verbindungen $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{H}_4\text{MgBr}]_2$ (**1**), $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgBr}]_2$ (**2**), $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgCl}]_2$ (**3**) und $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgBr} \cdot \text{THF}$ (**4**) mit chelatisierenden Dimethylaminoethyl-cyclopentadienyl-Liganden werden beschrieben. Die Komplexe **1–4** sind stabil in Dichlormethan- und Chloroform-Lösung; **1** unterliegt in Chloroform langsamer Protolyse. Die Verbindungen **1–3** liegen halogen-verbrückt dimer vor, während im monomeren **4** ein Tetrahydrofuran-Molekül die Ligandensphäre am Magnesium-Zentrum vervollständigt. Die Kristallstrukturen der Verbindungen **2** und **4** werden diskutiert. Die Elementarzelle von **2** enthält zwei verschiedene dimere Moleküle; Spezies **2a** ist über symmetrische Mg–Br–Mg Brücken mit identischen Mg–Br Abständen von 2.57 Å verknüpft, in der asymmetrischen Spezies **2b** findet man unterschiedliche Mg–Br Bindungslängen von 2.55 Å und 2.62 Å.

Keywords: Magnesium; Cyclopentadienyl; Crystal structure; Grignard compounds

1. Einleitung

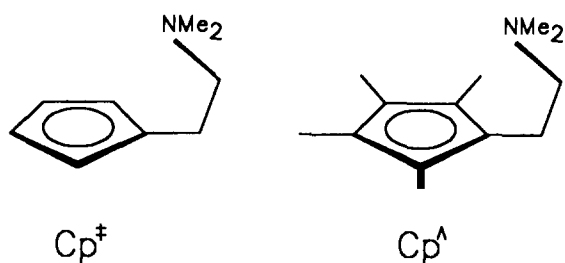
Grignard-Verbindungen sind bewährte Edukte in der organischen und metallorganischen Chemie, für die eine unüberschaubare Anzahl an Anwendungen entwickelt wurden. Cyclopentadienyl-Grignard-Verbindungen sind seit ungefähr 80 Jahren bekannt [1]; sie kommen bei der Synthese der verschiedenen Typen der Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen zum Einsatz. Cyclopentadienyl-Systeme mit einer zusätzlichen Donorfunktion in der Seitenkette stehen augenblicklich im Mittelpunkt

des Interesses. Unter anderem führen diese mehrzähligen Liganden durch potentielle intramolekulare Koordination der Seitenkette zu interessanten Effekten bezüglich Struktur und Reaktivität. In jüngster Zeit ist eine Vielzahl von Verbindungen mit Dimethylaminoethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Systemen beschrieben worden. So existieren Komplexe mit dem Cp^+ -Liganden [3] und dem Cp^- -Liganden [3] (Abb. 1) von s-, p-, d- und f-Block-Elementen [4–15].

Zur Synthese derartiger Komplexe können die funktionalisierten Cyclopentadiene nur selten direkt eingesetzt werden; in der Regel erfolgt eine vorangehende Derivatisierung in Form der Lithium-, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Trimethylsilyl- und Trimethylstan-

[☆] Herrn Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet.

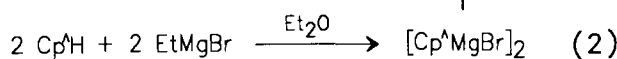
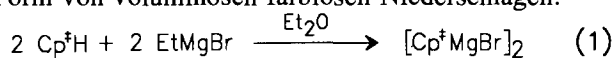
^{*} Corresponding author.

Abb. 1. Cp^{*}-Ligand und Cp^A-Ligand.

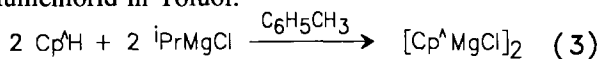
nyl-Verbindung. Um ein möglichst breit gefächertes Spektrum an unterschiedlich reaktiven Cyclopentadienylierungs-Reagenzien zur Verfügung zu haben, ist die Darstellung entsprechender Grignard-Verbindungen von Interesse.

2. Ergebnisse und Diskussion

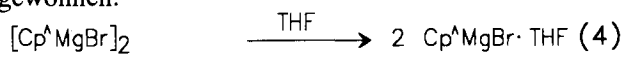
Durch Zugabe einer äquimolaren Menge des Cyclopentadiens Cp^{*}H bzw. Cp^AH zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid in Diethylether erhält man nach zwölfstündigem Rühren in sehr guten Ausbeuten die Verbindungen [Cp^{*}MgBr]₂ (**1**) und [Cp^AMgBr]₂ (**2**) in Form von voluminösen farblosen Niederschlägen:



Die Grignard-Verbindung [Cp^AMgCl]₂ (**3**) erhält man durch die Umsetzung von Cp^AH mit Isopropylmagnesiumchlorid in Toluol:



Das Grignard-Reagenz [Cp^AMgBr · THF] (**4**) (THF = Tetrahydrofuran) wird durch Extraktion von **2** mit THF gewonnen:



Die Magnesium-Verbindungen **1–4** sind mäßig luft- und hydrolyseempfindlich und können problemlos kurzfristig an der Luft gehandhabt werden. Sie sind schwer löslich in Hexan, Toluol und Diethylether und gut löslich in Chloroform und Dichlormethan. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Verbindungen **2–4** sowohl in CD₂Cl₂ als auch in CDCl₃ als Lösungsmittel über sieben Tage hinweg bei Raumtemperatur vollständig stabil sind. Verbindung **1** ist ebenfalls in Dichlormethan stabil, in Chloroform findet jedoch eine langsame Protolyse statt.

Die jeweilige Koordination der Dimethylamino-Gruppe an das Magnesiumatom in **1–4** läßt sich aus den ¹H-NMR-Daten ableiten: die Resonanzen der zum Stickstoffatom der Seitenkette α-ständigen Protonen sind im Vergleich zu den freien Ligandensystemen Cp^{*}H [6] und Cp^AH [16] Tieffeld-verschoben. Die ²⁵Mg-

NMR-Resonanzen der Verbindungen **1–4** liegen im erwarteten Verschiebungsbereich für Grignard-Verbindungen mit tetraedrischer Anordnung von vier Liganden am Magnesium-Zentrum und η⁵-gebundenem Cyclopentadienyl-System [17,18].

3. Kristallstruktur von **2**

Durch langsame Kristallisation aus einer verdünnten Lösung in Dichlormethan können geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse [19] erhalten werden. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **2** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die farblosen Kristalle von **2** gehören zu der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige zentrosymmetrische Dimere. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur einer solchen dimeren Einheit. Außerdem befinden sich in der Ele-

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **2** (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij})

	x (× 10 ⁴)	y (× 10 ⁴)	z (× 10 ⁴)	U_{eq} (× 10 ³ Å ²)
Br(1)	3168(1)	-1269(1)	-36(1)	34(1)
Mg(1)	4693(2)	391(2)	962(1)	23(1)
N(1)	5859(5)	-1055(4)	1555(2)	28(1)
C(1)	5049(6)	2287(5)	862(3)	28(1)
C(2)	4001(6)	2624(5)	1327(3)	29(1)
C(3)	2596(6)	1659(5)	1321(3)	28(1)
C(4)	2762(6)	719(5)	1857(3)	27(1)
C(5)	4286(6)	1113(5)	2197(3)	26(1)
C(6)	6642(7)	3104(6)	2066(3)	48(2)
C(7)	4315(7)	3829(5)	855(3)	40(1)
C(8)	1102(6)	1666(6)	883(3)	41(1)
C(9)	1481(6)	-404(5)	2066(3)	36(1)
C(10)	5103(7)	285(5)	2703(3)	36(1)
C(11)	6426(7)	-360(6)	2280(3)	40(1)
C(12)	7231(7)	-1478(6)	1142(3)	44(2)
C(13)	4737(7)	-2310(5)	1676(3)	41(1)
Br(1')	1900(1)	5294(1)	5545(1)	35(1)
Mg(1')	1106(2)	5512(2)	4207(1)	23(1)
N(1')	1761(5)	3615(4)	3670(2)	34(1)
C(1')	721(6)	6745(5)	3185(3)	26(1)
C(2')	749(6)	7723(4)	3795(3)	25(1)
C(3')	2278(6)	7917(5)	4115(3)	26(1)
C(4')	3203(6)	7053(5)	3711(3)	27(1)
C(5')	2249(6)	6328(5)	3132(3)	26(1)
C(6')	-671(6)	6321(5)	2663(3)	36(1)
C(7')	-592(6)	8495(5)	4011(3)	36(1)
C(8')	2882(7)	8928(5)	4756(3)	41(1)
C(9')	4943(6)	7049(6)	3858(3)	41(1)
C(10')	2619(7)	5134(5)	2637(3)	38(1)
C(11')	1713(7)	3781(5)	2856(3)	42(1)
C(12')	707(8)	2365(5)	3829(4)	55(2)
C(13')	3402(7)	3462(6)	3888(4)	52(2)
C(14)	-699(23)	4538(19)	11(22)	140(11)
Cl(1)	934(12)	4682(9)	-626(4)	122(3)
Cl(2)	222(8)	5846(6)	700(3)	85(2)

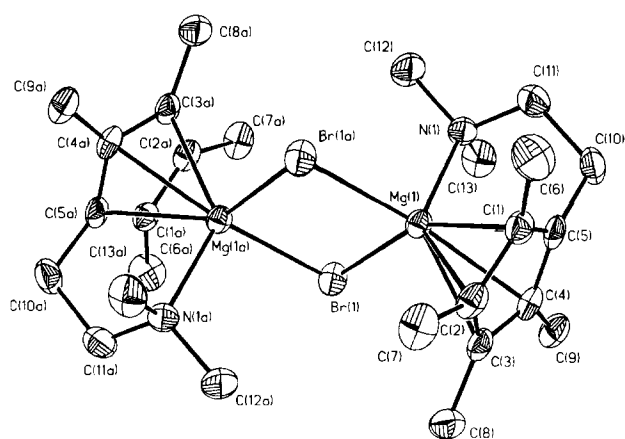


Abb. 2. Struktur einer dimeren Einheit von **2b** im Kristall: Ausgewählte Abstände und Winkel (Standardabweichungen in Klammern) (eCp = beste Ebene des Cp-Ringes). **2a**: Mg(1)–C(1), 2.387(5) Å; Mg(1)–C(2), 2.432(5) Å; Mg(1)–C(3), 2.408(5) Å; Mg(1)–C(4), 2.355(5) Å; Mg(1)–C(5), 2.344(5) Å; Mg(1)–Br(1), 2.571(2) Å; Mg(1)–Br(1a), 2.576(2) Å; Mg(1)–N(1), 2.210(4) Å; Br(1)–Mg(1)–Br(1a), 92.03(6)°; eCp–C(1)–C(6), 2.7°; eCp–C(2)–C(7), 1.4°; eCp–C(3)–C(8), 4.1°; eCp–C(4)–C(9), 4.0°; eCp–C(5)–C(10), –9.1°. **2b**: Mg(1')–C(1'), 2.346(5) Å; Mg(1')–C(2'), 2.436(5) Å; Mg(1')–C(3'), 2.463(5') Å; Mg(1')–C(4'), 2.391(5) Å; Mg(1')–C(5'), 2.323(5) Å; Mg(1')–Br(1'), 2.553(2) Å; Mg(1')–Br(1a'), 2.619(2) Å; Mg(1')–N(1'), 2.209(4) Å; Br(1')–Mg(1')–Br(1a'), 92.90(6)°; eCp'–C(1')–C(6'), 3.3°; eCp'–C(2')–C(7'), 3.6°; eCp'–C(3')–C(8'), 3.0°; eCp'–C(4')–C(9'), 3.8°; eCp'–C(5')–C(10'), –8.8°.

mentarzelte zwei Moleküle Dichlormethan. Die beiden in der Elementarzelle enthaltenen Dimeren **2a** und **2b** unterscheiden sich in einigen Parametern. Gemeinsam sind beiden Molekülen die annähernd tetraedrisch von vier Liganden (ein Cyclopentadienyl-Ring, eine NMe₂-Gruppe und zwei Brom-Atome) umgebenen Magnesiumatome. Die Mg–C-Abstände variieren zwischen 2.32 und 2.46 Å. Die fast planaren Cp[^]-Ringe sind nahezu ideal pentahapto an die Magnesium-Zentren gebunden. Die Kohlenstoffatome der Ring-Methylgruppen sind um etwa 3° aus der Ringebene (C(1)–C(5)) abgewinkelt und weisen in die dem Magnesiumatom entgegengesetzte Richtung. Die Kohlenstoffatome C(10) und C(10') sind dagegen um 9.1° und 8.8° in Richtung des Metallzentrums abgewinkelt. Wahrscheinlich ist der Dimethylaminoethyl-Henkel für eine völlig entspannte Anordnung etwas zu kurz. Der Mg–N Abstand beträgt in beiden Dimeren 2.21 Å. Dieser Wert liegt im charakteristischen Bereich für eine koordinative Bindung zwischen einem Magnesium(II)-Zentrum und dem Stickstoffatom eines tertiären Amins [20–23].

Zwei monomere Einheiten sind über zwei Mg–Br–Mg-Brücken miteinander verknüpft. Die Winkel Br–Mg–Br betragen in **2a** 92.0° und in **2b** 92.9°. Der auffälligste Unterschied zwischen **2a** und **2b** besteht in den Abständen zwischen den Magnesium-Zentren und den Brom-Liganden. In **2a** betragen die Mg–Br-Bindungslängen 2.571 und 2.576 Å, somit sind die beiden Cp[^]MgBr-Fragmente über symmetrische Mg–Br–Mg-

Brücken verknüpft. Entsprechende symmetrische Mg–Halogen–Mg-Brücken findet man z.B. in [EtMgBr · NEt₃]₂ [22], [EtMgBr · OⁱPr₂]₂ [24], [C₅Me₅MgCl · OEt₂]₂ [25], [C₅Me₅MgCl · THF]₂ [26] und [C₅H₅MgCl · Et₂O]₂ [27]. In **2b** sind die Cp[^]MgBr-Fragmente über asymmetrische Mg–Br–Mg-Brücken mit Mg–Br-Abständen von 2.55 und 2.62 Å verknüpft. Entsprechende asymmetrische Brücken findet man zum Beispiel im dimeren Allylmagnesiumchlorid-*N,N,N',N'*-Tetramethylenethyldiamin-Addukt [22]. Die Anordnung der Mg–Br–Mg Brücken hat Auswirkungen auf die Geometrie am Magnesiumatom: während in **2b** die beiden Winkel N(1')–Mg(1')–Br(1') und N(1')–Mg(1')–Br(1a') mit 100.3° bzw. 100.7° nahezu identisch sind, findet man in **2a** wesentlich stärker differierende Winkel von 99.9° und 102.3°. Anhand der nichtbindenden Atomabstände läßt sich eine stärkere Wechselwirkung der im Festkörper vorhandenen Dichlormethan-Moleküle auf das Dimer **2b** ausschließen, sodaß wohl hauptsächlich Packungseffekte [20] für die Strukturvarianten verantwortlich sind. Da der Amino-Henkel der Cp[^]-Liganden das Mg(II)-Zentrum koordinativ absättigt, liegt mit **2** das erste Beispiel für eine Festkörperstruktur einer Solvens-freien Cyclopentadienyl-Grignard-Verbindung vor.

4. Kristallstruktur von 4

Die durch langsame Kristallisation von **4** erhaltenen Kristalle werden röntgenographisch untersucht [27]. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **4** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Festkörperstruktur von **4** bestätigt die koordinative Anbindung der Dimethylamino-Einheit und zeigt klassische Koordinationsverhältnisse für Cyclopentadienyl-Grignard-Verbindungen. Die farblosen Kuben gehören zu der Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle der in Abb. 3 wiedergegebenen Molekülstruktur. Die Mg–C Abstände variieren zwischen 2.36 und 2.48 Å; der fast planare Cp[^]-Ring ist nahezu ideal pentahapto an das Magnesium-Zentrum gebunden. Drei der vier Ring-Methylgruppen sind etwa 1° und 3° aus der Ringebene abgewinkelt und weisen in die dem Metall entgegengesetzte Richtung. Die Methylgruppe am Ring-Kohlenstoffatom C(1) ist sogar um 10.0° aus der Ebene heraus abgewinkelt. Diese verstärkte Abwinkelung ist auf sterische Wechselwirkungen mit dem THF-Liganden zurückzuführen. Im Gegensatz zu den ringständigen Methylgruppen ist das Atom C(10) des Henkels um 6.7° zum Magnesiumatom hin abgewinkelt. Die Abstände zwischen dem Zentralatom des Komplexes und seinen Liganden bewegen sich in den erwarteten Größenordnungen [20–26,28].

In der Struktur sind zwei Fehlernordnungen enthalten:

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **4** (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij})

	x ($\times 10^4$)	y ($\times 10^4$)	z ($\times 10^4$)	U_{eq} ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$)
Br(1)	1576(1)	1728(1)	5562(1)	47(1)
Mg(1)	882(1)	2472(2)	3875(1)	24(1)
N(1)	957(5)	952(4)	2962(3)	44(1)
C(1)	938(5)	3848(5)	2632(4)	34(1)
C(2)	1081(5)	4490(5)	3487(4)	35(1)
C(3)	2155(5)	4175(5)	4121(4)	35(1)
C(4)	2710(4)	3336(5)	3669(4)	32(1)
C(5)	1963(5)	3130(5)	2742(4)	31(1)
C(6)	30(5)	4071(7)	1695(4)	66(2)
C(7)	255(6)	5430(5)	3660(6)	70(2)
C(8)	2689(6)	4657(6)	5121(4)	68(2)
C(9)	3918(5)	2812(6)	4097(5)	56(2)
C(10)	2100(7)	2210(5)	2054(4)	59(2)
C(11)	1072(10)	1314(8)	2006(6)	74(4)
C(12)	-114(9)	218(8)	2869(7)	75(4)
C(13)	2028(9)	308(7)	3461(8)	80(4)
C(11')	2105(21)	1083(20)	2520(17)	28(6)
C(12')	-133(23)	841(25)	2114(19)	50(8)
C(13')	1074(24)	-124(22)	3521(18)	42(8)
O(1)	-930(3)	2452(3)	3847(2)	33(1)
C(14)	-1883(5)	2846(5)	3058(4)	50(2)
C(15)	-3060(12)	2543(28)	3290(18)	64(9)
C(16)	-2769(12)	1584(18)	3982(15)	62(9)
C(17)	-1476(5)	1818(5)	4539(4)	42(1)
C(15')	-2979(13)	2142(30)	3110(16)	84(14)
C(16')	-2829(12)	2006(20)	4191(13)	49(7)

C(11), C(12) und C(13) der Seitenkette nehmen zwei verschiedene Positionen mit der Gewichtung 77 : 23 ein, die Kohlenstoffatome C(15) und C(16) des THF-

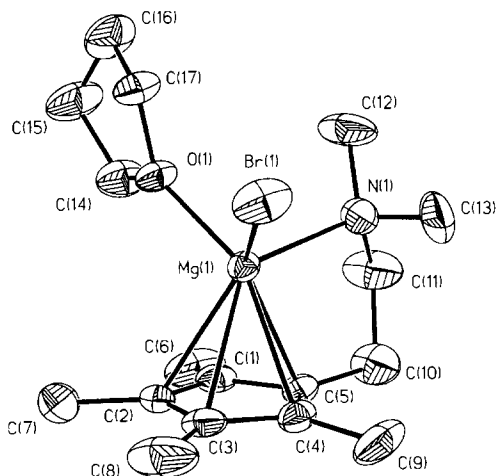


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall: Ausgewählte Abstände und Winkel (Standardabweichungen in Klammern) (eCp = beste Ebene des Cp-Ringes): Mg(1)–C(1), 2.412(5) Å; Mg(1)–C(2), 2.484(6) Å; Mg(1)–C(3), 2.470(5) Å; Mg(1)–C(4), 2.399(5) Å; Mg(1)–C(5), 2.363(5) Å; Mg(1)–Br(1), 2.498(2) Å; Mg(1)–N(1), 2.233(5) Å; Mg(1)–O(1), 2.057(4) Å; eCp–C(1)–C(6), 10.0°; eCp–C(2)–C(7), 4.0°; eCp–C(3)–C(8), 1.2°; eCp–C(4)–C(9), 2.3°; eCp–C(5)–C(10), -6.7°.

Moleküls befinden sich an zwei verschiedenen Positionen mit der Gewichtung 1 : 1. Die Fehlordnungen haben keinen Einfluß auf die besprochenen Parameter.

Die NMR-Daten bestätigen die Annahme, daß die im Festkörper gefundenen Assoziante von **2** und **4** in Lösung erhalten bleiben. Die Strukturaufklärung der Verbindungen **1** und **3** erfolgt ausschließlich anhand von NMR-Daten. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{25}Mg -Verschiebungen von **1** und **3** sind mit denen von **2** vergleichbar und deuten auf eine zu **2** analoge Struktur hin.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. NMR-Spektren: Bruker AM 300: ^1H (300.1 MHz) ext. Tetramethylsilan (TMS); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.4 MHz) ext. TMS; ^{25}Mg (18.38 MHz) ext. MgCl_2 ; Meßtemperatur, 300 K. Von allen Verbindungen wurden befriedigende CHN- und Halogen-Analysen erhalten. Röntgenstrukturanalyse: Es wurden die Programme Siemens SHELXTL PLUS und SHELXL-93 benutzt. Die Absorptionskorrektur erfolgte semiempirisch mittel ψ -scan.

5.1. 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylcyclopentadienylmagnesiumbromid-Dimer (**1**)

Zu einer Lösung von 5.34 g (40.1 mmol) EtMgBr in 250 ml Diethylether tropft man 5.50 g (40.1 mmol) Cp^{H} und läßt zwölf Stunden rühren. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, der Rückstand wird mehrmals mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute, 7.24 g, 30.1 mmol (75%)).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 2.31 (s, 12H, N– CH_3), 2.58 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 4H, Cp– CH_2), 2.83 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 4H, N– CH_2), 5.89 (t, 4H, Cp–H), 6.14 (breites s, H, Cp–H) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 26.7 (Cp– CH_2), 46.3 (N– CH_3), 63.3 (N– CH_2), 103.0, 108.3, 117.7 (Ring-C) ppm. ^{25}Mg -NMR (CDCl_3): δ -34.3 ppm.

5.2. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylmagnesiumbromid-Dimer (**2**)

Zu einer Lösung von 7.21 g (54.1 mmol) EtMgBr in 350 ml Diethylether tropft man 10.4 g (54.1 mmol) Cp^{H} und läßt zwölf Stunden rühren. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, der Rückstand wird mehrmals mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute, 13.0 g, 21.7 mmol (81%)).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.87, 1.97 (2 s, 2 12H, Cp– CH_3), 2.27 (s, 12H, N– CH_3), 2.57 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 4H, Cp– CH_2), 2.75 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 4H, N– CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 10.9 (Cp-CH_3), 22.6 (Cp-CH_2), 46.8 (N-CH_3), 61.0 (N-CH_2), 106.4, 108.3, 113.5 (Ring-C) ppm. ^{25}Mg -NMR (CDCl_3): δ -31.5 ppm.

5.3 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylmagnesiumchlorid-Dimer (3)

Zu einer Lösung von 6.53 g (25.9 mmol) $^i\text{PrMgCl}$ in 150 ml Toluol tropft man 5.00 g (25.9 mmol) $\text{Cp}^{\wedge}\text{H}$. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man 2.5 h unter Rückfluß. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mehrmals mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute, 4.50 g, 9.95 mmol (69%).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.87, 1.97 (2 s, 2 12H, Cp-CH_3), 2.25 (s, 12H, N-CH_3), 2.58 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, Cp-CH_2), 2.75 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, N-CH_2) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 10.6, 10.7 (Cp-CH_3), 22.3 (Cp-CH_2), 46.5 (N-CH_3), 61.0 (N-CH_2), 106.1, 108.4, 112.9 (Ring-C) ppm. ^{25}Mg -NMR (CDCl_3): δ -30.8 ppm.

5.4 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylmagnesiumbromid-THF (4)

2.51 g (4.23 mmol) 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylmagnesiumbromid-Dimer (2) werden mit heißem THF extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisiert Verbindung 4 bei -20°C in großen farblosen Kuben (Ausbeute, 1.55 g, 4.21 mmol (50%).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.88, 1.98, 2.01, 2.08 (4 s, 4 3H, Cp-CH_3), 2.27 (s, 6H, N-CH_3), 2.58 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, Cp-CH_2), 2.76 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, N-CH_2) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 10.9, 11.3, 11.6 (Cp-CH_3), 22.2 (Cp-CH_2), 25.1 (THF), 46.5 (N-CH_3), 61.4 (N-CH_2), 69.3 (THF), 106.2, 108.2, 113.3 (Ring-C) ppm. ^{25}Mg -NMR (CDCl_3): δ -26.3 ppm.

Literatur und Bemerkungen

- [1] V. Grignard und C. Courtant, *C.R. Acad. Sci.*, 158 (1914) 1763–1767.
- [2] Cp^{\dagger} steht für den *N,N*-Dimethylaminoethylcyclopentadienyl-Liganden.
- [3] Cp^{\wedge} steht für den (*N,N*-Dimethylaminoethyl)-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden.
- [4] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) C13.
- [5] J. Dahlhaus, M. Bangel und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 474 (1994) 55.
P. Jutzi und M. Bangel, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) C18.
- [6] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou und C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 31.
- [7] T.-F. Wang und Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 155.
- [8] W.A. Herrman, R. Anwander, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- [9] R. Anwander, W.A. Herrmann, W. Scherer und F.C. Munck, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 163.
- [10] P. Jutzi, J. Dahlhaus und M.O. Kristen, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C1.
- [11] P. Jutzi, M.O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 12 (1993) 2980.
- [12] P. Jutzi, M.O. Kristen, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Organometallics*, 13 (1994) 3854.
- [13] P. Jutzi und J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [14] P. Jutzi, T. Redeker, H.-G. Stammler und B. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] J.C. Flores, J.C.W. Chien und M.D. Rausch, *Organometallics*, 13 (1994) 4140.
- [16] P. Jutzi und J. Dahlhaus, *Synthesis* (1993) 684.
- [17] R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler und A. Rufinska, *Angew. Chem.*, 98 (1984) 521.
- [18] R. Benn und A. Rufinska, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 851.
- [19] Die Messung erfolgte auf einem Siemens P2₁ Diffraktometer (Mo K α -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å; Graphitmonochromator). Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{Mg}_2\text{N}_2 + (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$; triklin; Raumgruppe, $P\bar{1}$; $a = 8.546(2)$, $b = 9.945(3)$ und $c = 18.136(6)$ Å; $\alpha = 94.14(2)$, $\beta = 89.93(2)$ und $\gamma = 98.85(2)^\circ$; $V = 1519.0(8)$ Å³; $Z = 2$; Dichte (berechnet), 1.390 g cm⁻³; $\mu = 2.815$ mm⁻¹; $F(000) = 658$; $T = 173$ K; 2θ -Bereich, $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, ω -scans; 6902 unabhängige Reflexe gemessen; Absorptionskorrektur empirisch; Strukturlösung mit Direkten-Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (328 Parameter); Wasserstoffatome an berechneten Positionen. $R_F = 0.053$, $R_{F^2} = 0.1032$ für 3984 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58888, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] C.P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger und J.M. Wallis, *Organometallics*, 6 (1987) 1084.
- [21] J. Toney und G.D. Stucky, *Chem. Commun.* (1967) 1168.
- [22] M. Marsch, K. Harms, W. Massa und B. Boche, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 706.
- [23] J. Toney und G.D. Stucky, *Chem. Commun.*, (1967) 1168.
- [24] A.L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 147.
- [25] C. Dohmeier, D. Loos, C. Robl und H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) 5.
- [26] R.E. Cramer, P.N. Richmann und J.W. Gilje, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 131.
- [27] Die Messung erfolgte auf einem Siemens P2₁ Diffraktometer (Mo K α -Strahlung; $\lambda = 0.71073$ Å; Graphitmonochromator). Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{BrMgNO}$; Raumgruppe, $P2_1/n$; $a = 11.397(3)$, $b = 11.890(4)$ und $c = 14.134(4)$ Å; $\beta = 103.06(2)^\circ$; $V = 1865.8(10)$ Å³; $Z = 4$; Dichte (berechnet), 1.312 g cm⁻³; $\mu = 2.236$ mm⁻¹; $F(000) = 776$; $T = 173$ K; 2θ -Bereich, $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; ω -scans; 4251 unabhängige Reflexe gemessen; Absorptionskorrektur keine; Strukturlösung mit Direkten-Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (316 Parameter); Wasserstoffatome an berechneten Positionen. $R_F = 0.059$, $R_{F^2} = 0.1092$ für 2161 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58888, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [28] C. Johnson, J. Toney und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) C11.