

*Journal of Organometallic Chemistry*, 421 (1991) 1–8  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22166

## Heterocyclen als Liganden

### XII \*. Synthese und Struktur von $(C_{28}H_{40}N)MgC_2H_5 \cdot 2C_4H_8O$ —Stabilisierung eines monomeren Organylmagnesiumamids durch sterische Überfrachtung \*\*

Norbert Kuhn \*, Michael Schulten

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität – Gesamthochschule Duisburg, Lotharstr. 1,  
 W-4100 Duisburg 1 (Deutschland)*

Roland Boese und Dieter Bläser

*Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule Essen, Universitätsstr. 3-5,  
 W-4300 Essen 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Juni 1991)

#### Abstract

Ethyl(1,3,6,8-tetra-tert-butylcarbazolyl)magnesium is obtained as its monomeric tetrahydrofuran adduct by the reaction of 1,3,6,8-tetra-tert-butylcarbazole with diethylmagnesium in tetrahydrofuran. The X-ray structure reveals a strongly distorted terminal coordination ( $carb_z-N-Mg$  117.4°) of the carbazolyl ligand.

#### Zusammenfassung

Ethyl(1,3,6,8-tetra-tert-butylcarbazolyl)magnesium wird als monomeres Tetrahydrofuran-Addukt durch Umsetzung von 1,3,6,8-Tetra-tert-butylcarbazol mit Magnesiumdiethyl in Tetrahydrofuran erhalten. Die Kristallstruktur zeigt eine stark verzerrte endständige Anbindung ( $carb_z-N-Mg$  117.4°) des Carbazolyl-Substituenten.

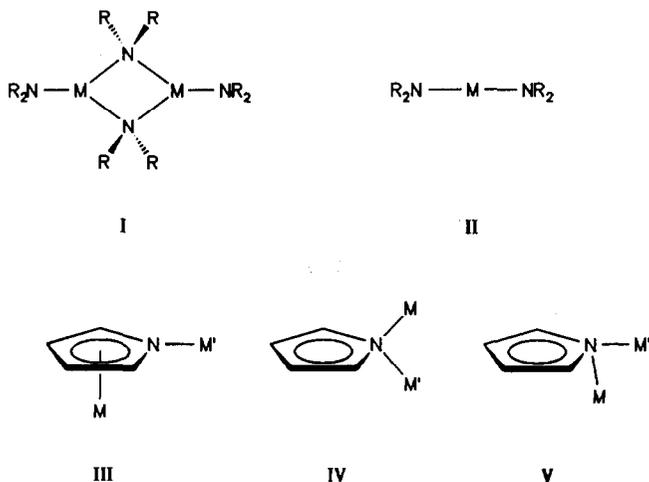
---

#### Ergebnisse

Metallamide [1] bilden als Folge der Elektronenbilanz und hohen Basizität von Amid-Ionen im festen Zustand meist koordinationspolymere Strukturen aus. Durch den Einbau raumerfüllender Substituenten mit  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wird die Tendenz zur Bildung von Ligand-Brücken zugunsten niedermolekularer Struk-

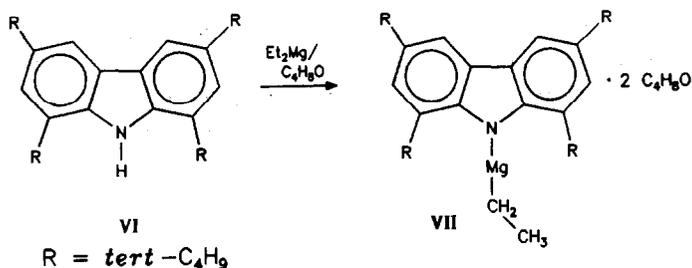
\* XI. Mitteilung siehe Lit. 4.

\*\* Prof. Dr. Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet.



turen zurückgedrängt; so liegen einige Metaldiamide  $M(NR_2)_2$  ( $R = SiMe_3, Ph$ ) im Kristall als Dimere (I) [2] und in der Gasphase gar monomer (II) [3] vor. Heterozyklische Amide bieten zusätzlich die Möglichkeit der  $\eta^1, \eta^5$ -Verbrückung (III) unter Einbezug des  $\pi$ -Elektronensextetts [4–6]. Eine "symmetrische"  $\eta^1, \eta^1$ -Koordination (IV), wie sie für Tetrahydrothiophen [7] bekannt ist, konnte für den Pyrrolid-Liganden bislang nur bei gleichzeitiger Anbindung an zusätzliche Metallzentren über  $\pi$ -Koordination [8] nachgewiesen werden. Eine weitere Strukturvariante wird durch die "unsymmetrische"  $\eta^1, \eta^1$ -Verbrückung (V) im Diamin-Addukt des 9-Lithiocarbazols [9] belegt, die durch Austausch des Metallzentrums gegen die schwereren Gruppennachbarn [10] offenbar fast stufenlos in den Typ III übergeht [11].

Durch Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten in 1,8-Stellung des Carbazol-Rings wird sowohl die terminale Koordination eines Metallzentrums in der Ringebene wie auch die Anordnung paralleler, einander im Vierring  $M_2N_2$  gegenüber stehender Carbazolyl-Brücken behindert. Die Auswertung der von uns vor kurzem beschriebenen Kristallstruktur von 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butylcarbazol [12] (VI) läßt keine der bislang erwähnten Koordinationsarten zu. Die durch Umsetzung von VI mit  $Et_2Mg$  in Tetrahydrofuran leicht zugängliche Carbazolyl-Verbindung  $(C_{28}H_{40}N)MgEt \cdot 2C_4H_8O$  (VII) sollte deshalb ungewöhnliche Strukturparameter aufweisen.



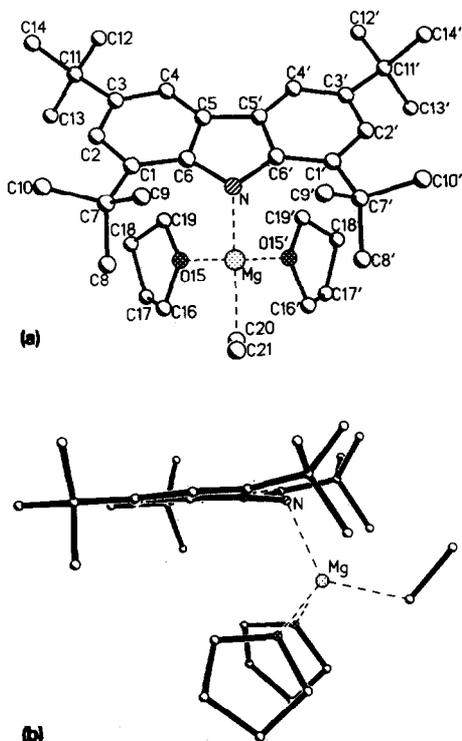


Fig. 1. Zwei Ansichten der Struktur von  $(C_{28}H_{40}N)MgC_2H_5 \cdot 2C_4H_8O$  (VII) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome).

Tatsächlich zeigt die Kristallstrukturanalyse VII im Gegensatz zum mehrkernigen Aufbau sonstiger Magnesiumamide [13,14] im festen Zustand als monomeres Molekül (Fig. 1, Tab. 1–3). Im Vordergrund des Interesses steht die Koordination des heterozyklischen Liganden an das Metallzentrum; hier wird in Ermangelung von brauchbaren Alternativen eine terminale Anbindung des Substituenten über das Stickstoff-Atom realisiert. Anders jedoch als in zahlreichen Verbindungen mit  $\eta^1$ -koordinierten Pyrrolyl-Liganden [15,16] (trotz der seit langer Zeit bekannten Bedeutung von Pyrrolylmagnesium-Verbindungen für die organische Synthese [17] liegen hierfür keine Strukturdaten vor) ist hier das Koordinationszentrum mit einem Abstand von 1.931 Å sehr markant aus der mittleren Ebene des Azolrings herausgehoben [18]. Die sterische Wechselwirkung mit den in 1,8-Stellung gebundenen tert-Butylgruppen ist deutlich sichtbar an dem im Kontaktbereich liegenden Abstand zur benachbarten Methylgruppe ( $d(Mg-C8)$  3.409 Å) sowie der Orientierung der zugehörigen tert-Butylgruppe auf die dem Magnesiumatom abgewandte Seite der Ringebene; das dieser Gruppe zugehörige quarternäre Kohlenstoffatom C7 liegt um 0.533 Å außerhalb der mittleren Ebene des Azol-Rings. Die hierdurch bewirkte pyramidale Bindungsgeometrie des heterozyklischen Stickstoff-Atoms ( $\text{Azol}_2-N-Mg$  117.4°) erzwingt eine Annäherung des Koordinationszentrums an die dem Stickstoff benachbarten ringständigen Kohlenstoff-Atome ( $d(Mg-C6)$  2.858(3) Å) in den Bereich innerhalb der van der Waals-Radien.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	$U_{eq}^a$
Mg	1630(1)	7500	7662(1)	21(1)
N	-806(3)	7500	7199(3)	17(1)
C(1)	-1403(3)	6418(1)	6680(3)	19(1)
C(2)	-2077(3)	6030(1)	5455(3)	20(1)
C(3)	-2877(3)	6189(1)	3867(3)	19(1)
C(4)	-3067(3)	6772(1)	3493(3)	18(1)
C(5)	-2393(3)	7187(1)	4681(3)	16(1)
C(6)	-1482(3)	7015(1)	6251(3)	16(1)
C(7)	-736(3)	6196(1)	8380(3)	23(1)
C(8)	1078(3)	6167(1)	9015(3)	31(1)
C(9)	-1244(4)	6600(1)	9438(3)	36(1)
C(10)	-1329(3)	5582(1)	8520(3)	35(1)
C(11)	-3509(3)	5698(1)	2645(3)	22(1)
C(12)	-4423(3)	5937(1)	1012(3)	28(1)
C(13)	-2089(3)	5343(1)	2600(3)	31(1)
C(14)	-4625(3)	5295(1)	3074(3)	34(1)
O(15)	2186(2)	6868(1)	6340(2)	33(1)
C(16)	3788(4)	6639(2)	6853(4)	69(2)
C(17)	4011(4)	6391(2)	5511(4)	53(1)
C(18)	2365(4)	6233(2)	4412(4)	48(1)
C(19)	1321(3)	6666(1)	4755(3)	38(1)
C(20)	3455(5)	7500	9945(4)	25(1)
C(21)	3020(5)	7500	11383(5)	34(2)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$ -Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Die Diskussion einer bindenden Wechselwirkung im Sinne einer 2-Azaallyl-Koordination erscheint uns jedoch wenig sinnvoll, da für die  $\pi$ -Koordination organischer Liganden an Magnesium-Zentren wesentlich kürzere Bindungsabstände Mg-C (ca. 2.30–2.50 Å) charakteristisch sind [19,20] und  $d(\text{N}-\text{C}6)$  (1.407(3) Å), wie auch alle anderen Bindungsabstände des Carbazolyl-Substituenten in VII,

Tabelle 2

Bindungslängen (Å)

Mg-N	2.087(3)	Mg-C(6)	2.858(3)
Mg-O(15)	2.071(2)	Mg-C(20)	2.141(4)
Mg-C(6')	2.858(3)	Mg-O(15')	2.071(2)
N-C(6)	1.407(3)	N-C(6')	1.407(3)
C(1)-C(2)	1.390(3)	C(1)-C(6)	1.421(3)
C(1)-C(7)	1.541(4)	C(2)-C(3)	1.418(3)
C(3)-C(4)	1.378(4)	C(3)-C(11)	1.545(3)
C(4)-C(5)	1.407(3)	C(5)-C(6)	1.430(3)
C(5)-C(5')	1.436(5)	C(7)-C(8)	1.529(4)
C(7)-C(9)	1.531(4)	C(7)-C(10)	1.531(4)
C(11)-C(12)	1.526(3)	C(11)-C(13)	1.535(4)
C(11)-C(14)	1.525(4)	O(15)-C(16)	1.449(4)
O(15)-C(19)	1.454(3)	C(16)-C(17)	1.440(6)
C(17)-C(18)	1.505(4)	C(18)-C(19)	1.483(5)
C(20)-C(21)	1.514(7)		

Tabelle 3

Bindungswinkel (°)

N-Mg-C(6)	27.9(1)	N-Mg-O(15)	110.3(1)
C(6)-Mg-O(15)	82.7(1)	N-Mg-C(20)	125.2(2)
C(6)-Mg-C(20)	136.2(1)	O(15)-Mg-C(20)	108.0(1)
N-Mg-C(6')	27.9(1)	C(6)-Mg-C(6')	45.8(1)
O(15)-Mg-C(6')	114.7(1)	C(20)-Mg-C(6')	136.2(1)
N-Mg-O(15')	110.3(1)	C(6)-Mg-O(15')	114.7(1)
O(15)-Mg-O(15')	89.0(1)	C(20)-Mg-O(15')	108.0(1)
C(6')-Mg-O(15')	82.7(1)	Mg-N-C(6)	108.2(2)
Mg-N-C(6')	108.2(2)	C(6)-N-C(6')	104.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	115.6(2)	C(2)-C(1)-C(7)	120.1(2)
C(6)-C(1)-C(7)	124.2(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.5(2)	C(2)-C(3)-C(11)	118.3(2)
C(4)-C(3)-C(11)	123.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.4(2)	C(4)-C(5)-C(5')	132.6(1)
C(6)-C(5)-C(5')	106.0(1)	Mg-C(6)-N	43.9(1)
Mg-C(6)-C(1)	108.0(1)	N-C(6)-C(1)	128.7(2)
Mg-C(6)-C(5)	117.2(2)	N-C(6)-C(5)	111.4(2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.9(2)	C(1)-C(7)-C(8)	111.5(2)
C(1)-C(7)-C(9)	110.4(2)	C(8)-C(7)-C(9)	108.4(2)
C(1)-C(7)-C(10)	111.8(2)	C(8)-C(7)-C(10)	106.7(2)
C(9)-C(7)-C(10)	107.8(3)	C(3)-C(11)-C(12)	112.0(2)
C(3)-C(11)-C(13)	108.5(2)	C(12)-C(11)-C(13)	108.7(2)
C(3)-C(11)-C(14)	110.9(2)	C(12)-C(11)-C(14)	107.6(2)
C(13)-C(11)-C(14)	109.1(2)	Mg-O(15)-C(16)	119.6(2)
Mg-O(15)-C(19)	130.9(2)	C(16)-O(15)-C(19)	108.4(2)
O(15)-C(16)-C(17)	107.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)	104.7(3)
C(17)-C(18)-C(19)	104.3(3)	O(15)-C(19)-C(18)	106.1(2)
Mg-C(20)-C(21)	120.1(3)		

gegenüber den in VI beobachteten Werten [12] kaum verändert sind. Zudem wurde in Allylmagnesium-Verbindungen im festen Zustand [21] wie in Lösung [22] bislang ausschließlich  $\eta^1$ -Koordination beobachtet [23]. Angesichts des durch sterische Überfrachtung erzwungenen hohen *p*-Anteils überrascht die mit 2.087(3) Å durchaus im Normbereich liegende Bindungslänge Mg-N.

In der Geometrie des Fragments Mg-Et sind die Bindungslängen ( $d(\text{Mg}-\text{C}20)$  2.141(4),  $d(\text{C}20-\text{C}21)$  1.514(7) Å) sowie der Winkel Mg-C20-C21 (120.1(3)°) in Einklang mit Literaturdaten [24]. Der Bindungsabstand Mg-O entspricht mit 2.071(2) Å dem Strukturbefund zahlreicher Tetrahydrofuran-Komplexe des Magnesiums [25]. Der im Rahmen der Tetraedergeometrie kleine Winkel O15-Mg-O15A von 89.0(1)° folgt der Vorhersage des VSEPR-Konzepts [26].

In Lösung ist VII, wohl als Folge der sterischen Abschirmung des Koordinationszentrums, nur mäßig empfindlich gegen Hydrolyse. Hingegen führt der Zutritt bereits von geringen Mengen an Luftsauerstoff zur Bildung des seit langer Zeit bekannten stabilen blauen Radikals 1,3,6,8-Tetra-tert-butylcarbazolyl [27]. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für die ringständigen Kohlenstoff-Atome eine deutliche Abweichung gegenüber den für VI beobachteten Verschiebungswerten [12], die jedoch keinen Rückschluß auf gegenüber dem festen Zustand geänderte Bindungsverhältnisse gestattet [28]. Der unter dem Aspekt der Stabilisierung eines monomeren Magnesiumdiamids [29] reizvolle Austausch des Ethyl-Substituenten

in VII gegen eine zweite Carbazolylgruppe gelingt erwartungsgemäß [30] auch in siedendem Tetrahydrofuran nicht; in diese Richtung zielende Versuche durch Umsetzung von VI mit Magnesiumdialkylen in nicht-koordinierenden Solventien [14,31] sind derzeit in Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. NMR-Spektrum: Bruker WM 300.

Röntgenstrukturanalyse von VII [32\*]: Nicolet-R 3m/V-Vierkreisdiffraktometer Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen (mm)  $0.36 \times 0.30 \times 0.24$ , Meßtemperatur 115 K, Zelldimensionen  $a = 9.056(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.953(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.201(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.62(3)^{\circ}$ ,  $V = 1.778(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.099 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $\omega$ -Scan-Datensammlung von 2453 unabhängigen Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$ ), davon 2081 [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ] beobachtet, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL-Plus (1983), alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, alle Methyl-Wasserstoff-Atome isotrop als starre Gruppen (C-H 0.96  $\text{ \AA}$ , C-C-H bzw. H-C-H  $109.5^{\circ}$ ) mit gruppenweise gleichen Temperaturfaktoren verfeinert;  $R = 0.0504$ ,  $R_w = 0.0658$ ,  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00382F_o^2]$ ; maximale Restelektronendichte  $0.443 \text{ e/\AA}^3$ ,  $1.02 \text{ \AA}$  von H16b.

### *Ethyl(1,3,6,8-tetra-tert-butylcarbazolyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (VII)*

Eine Lösung von 3.9 g (10 mmol) VI [12] in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei  $0^{\circ} \text{ C}$  mit 10 mmol einer Lösung von Diethylmagnesium in Diethylether versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 5 ml n-Pentan versetzt. Ausb. nach Kristallisation bei  $-78^{\circ} \text{ C}$  2.35 g VII (40%), farblose Kristalle. Gef.: C, 77.92; H, 10.78; N, 2.10.  $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{MgNO}_2$  ber.: C, 77.57; H, 10.47; N, 2.38%.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O/C}_6\text{D}_6$  ext., bez. auf TMS):  $\delta = 150.37$  (C-9a), 138.33 (C-3), 136.74 (C-1), 128.67 (C-4a), 119.40 (C-2), 113.23 (C-4), 36.55, 35.14 (qC), 32.87, 32.72 ( $\text{CH}_3$ ).

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. W. Brett für die Durchführung von Literaturrecherchen.

## Literatur und Bemerkungen

- Übersicht: D.C. Bradley und M.C. Chisholm, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 273; M.F. Lappert, A.R. Sanger und C.R. Shrivastava, Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood, Chichester, 1980; M.H. Chisholm und I.P. Rothwell, in G. Wilkinson (Hrsg.), Comprehensive Coordination Chemistry, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- B.D. Murray und P.P. Power, Inorg. Chem., 23 (1984) 4584; H. Hope, M.M. Olmstead, B.D. Murray und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 712.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 3 A.H. Clark und A. Haaland, *Chem. Commun.*, (1969) 912; A.H. Clark und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1979) 3024; A. Haaland, K. Hedberg und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1972; R.A. Andersen, K. Faegri, J.C. Green, A. Haaland, M.F. Lappert, Wing-Por Leung und K. Rypdal, *ibid.*, 27 (1988) 1782.
- 4 N. Kuhn, A. Kuhn und E.-M. Lampe, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 997.
- 5 N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart und R. Boese, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1891; N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese und D. Bläser, *ibid.*, 122 (1989) 2275.
- 6 W.A. Herrmann, I. Schweitzer, P.S. Skell, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2423; N.I. Pyshnograeva, V.N. Setkina, V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 381; N.I. Pyshnograeva, A.S. Barsanov, Y.T. Struchkov, A.G. Ginzburg und V.N. Setkina, *ibid.*, 297 (1985) 69 und dort zitierte Literatur.
- 7 J.L. Templeton, W.C. Dorman, J.C. Clardy und R.E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1263; F.A. Cotton und R.C. Nairj, *ibid.*, 20 (1981) 2716; E. Guggolz, K. Layer, F. Oberdorfer und M. Ziegler, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 40 (1985) 77.
- 8 N. Kuhn, G. Henkel und J. Kreutzberg, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1179; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1143.
- 9 R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi und H. Dietrich, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1533.
- 10 K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P.A.A. Klusener und L. Brandsma, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1261; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1224.
- 11 Zu weiteren Verbrückungsvarianten vgl. K. Yünlü, F. Basolo und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 221; A.J. Deeming, A.J. Arce, Y. De Sanctis, M.J. Day und K.I. Hardcastle, *Organometallics*, 8 (1989) 1408; W.M. Day, K.I. Hardcastle, A.J. Deeming, A.J. Arce und Y. De Sanctis, *ibid.*, 9 (1990) 6.
- 12 N. Kuhn, M. Schulten, R. Boese und D. Bläser, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- 13 Vgl. z.B. V.R. Magnuson und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1427.
- 14 A.W. Duff, P.B. Hitchcock, M.L. Lappert, R.G. Taylor und J.A. Segal, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 271; L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 39 (1986) 1337.
- 15 Vgl. hierzu D.J. Brauer, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 35 (1979) 1770; N. Al Obaidi, K.P. Brown, A.J. Edwards, S.A. Hollins, C.J. Jones, J.A. McCleverty und B.D. Neaves, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 690; G.R. Clark, J.D. Hodgson, M.M.P. Ng, C.E.F. Rickard, W.R. Roper und L.J. Wright, *ibid.*, (1988) 1552; A. Salifoglou, A. Simopoulos, A. Kostikas, R.W. Dunham, M.G. Kanatzidis und D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3394; N. Al Obaidi, A.J. Edwards, C.J. Jones, J.A. McCleverty, B.D. Neaves, F.E. Mabbs und D. Collison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 127.
- 16 In einigen Fällen wurde eine deutliche Abweichung des Winkels  $\text{pyr}_2\text{-N-M}$  von  $180^\circ$  festgestellt und diskutiert: R. Vann Bynum, W.E. Hunter, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2368; J.L. Atwood, R.D. Rogers und R. Vann Bynum, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 40 (1984) 1812; R.D. Rogers, R. Vann Bynum und J.L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 14 (1984) 21; R. Vann Bynum, H.M. Zhang, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 1304; J.J.H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. van Bolhuis, A.L. Spek und W.J.J. Smeets, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2147.
- 17 Vgl. hierzu A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin, 1974; E.F.V. Scriven, in A.R. Katritzky und C.W. Rees (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- 18 Die in weit geringerem Maße erfolgende Heraushebung von Metallatomen aus der  $\text{N}_4$ -Ebene von Porphin-Liganden ist für die bioanorganische Chemie von Bedeutung, vgl. hierzu T. Mashiko und D. Dolphin, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987; M.N. Hughes, *ibid.*, Bd. 6, Pergamon Press, Oxford, 1987; J.W. Buchler (Hrsg.), *Structure and Bonding*, Bd. 64, 74, Springer, Berlin, 1987, 1991.
- 19 C. Johnson, J. Toney und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) C11; J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 994; A. Haaland, J. Lusztyk, J. Brunvoll und K.B. Starowieyski, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) 279; W. Bünder und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) 1; H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1054; R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, R. Blom, A. Haaland und H.V. Volden, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C49; C.P. Morley, P. Putzi, C. Krüger und J.M. Wallis, *Organometallics*, 6 (1987) 1084.

- 20 In einem 1,3-Dien-Komplex des Magnesiums werden Bindungslängen von 2.52 und 2.56 Å bereits als nichtbindend interpretiert: Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1982) 1277.
- 21 M. Marsch, K. Harms, W. Massa und G. Boche, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 706; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 696.
- 22 H.E. Zieger und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1976; M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 497; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 487.
- 23 Vgl. hierzu auch die  $\eta^1$ -Koordination in Pentadienylmagnesium-Verbindungen: H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 1089.
- 24 Vgl. hierzu E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 101; L.J. Guggenberger und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5375; H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto und H. Yuki, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2264; H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, Y. Okamoto und H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 1319; H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto und H. Yuki, *ibid.*, 57 (1984) 1189; E.R. Squiller, R.R. Whittle und H.G. Richey, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 432; B. Bogdanovic, G. Koppetsch, C. Krüger und R. Mynott, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 617.
- 25 Vgl. z.B. G. Stucky und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4825; H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 389; D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler und J.M. Gromek, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 1; T. Alonso, S. Harvey, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, *Organometallics*, 6 (1987) 2110.
- 26 Vgl. hierzu: J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- 27 F.A. Neugebauer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2686.
- 28 Zur Problematik der Interpretation von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Organomagnesium-Verbindungen vgl. P. Fischer, J. Stadelhofer und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 65.
- 29  $\text{Mg}(\text{NR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) wird in Lösung und in der Gasphase als monomer beschrieben: U. Wannagat, H. Autzen, H. Kuckertz und H.-J. Wismar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 254.
- 30 Vgl. hierzu G.E. Coates und D. Ridley, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 56; E.C. Ashby und G.F. Willard, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4750.
- 31 R. Sanchez und W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 139.
- 32 Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320259, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.