

JOM 23219

Synthese und Kristallstruktur der Grignardverbindungen $C_5H_5MgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ und $C_5Me_5MgCl \cdot O(C_2H_5)_2$

Carsten Dohmeier, Dagmar Loos, Christian Robl und Hansgeorg Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie der LMU München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (Deutschland)

D. Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr. Geb.-Nr. 30.45, 7500 Karlsruhe 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 31. August 1992)

Abstract

Single crystals of $CpMgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (I) ($Cp = C_5H_5$) and $Cp^*MgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (II) ($Cp^* = C_5Me_5$) have been prepared. In both compounds the formation of dimeric units is shown by X-ray structure determination. These symmetric dimeric species contain $MgCl_2Mg$ bridges with nearly identical Mg–Cl distances ($\bar{d} = 243$ pm). The Cp and Cp* fragments are η^5 -coordinated to the metal atom. The average Mg–C-distances ($\bar{d} = 239$ pm (I); 241 pm (II)) are significantly longer than those in $MgCp_2$ (230 pm) and $MgCp_2^*$ (235 pm) respectively. The Mg–O distances range between 205 and 208 pm.

Zusammenfassung

Die Darstellung von $CpMgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (I) ($Cp = C_5H_5$) und $Cp^*MgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (II) ($Cp^* = C_5Me_5$) in kristalliner Form wird beschrieben. Röntgenstrukturanalysen beider Verbindungen zeigen die Ausbildung dimerer Einheiten, wobei die Verknüpfung über symmetrische $MgCl_2Mg$ -Brücken mit einem mittleren Mg–Cl-Abstand von 243 pm erfolgt. Die Cp-bzw. Cp*-Reste sind pentahapto an das Metallatom gebunden. Dabei zeigen die Mg–C-Abstände ($\bar{d} = 239$ pm (I); 241 pm (II)) eine deutliche Bindungsverlängerung gegenüber denen in $MgCp_2$ (230 pm) bzw. $MgCp_2^*$ (235 pm). Die Mg–O-Abstände variieren zwischen 205 und 208 pm.

1. Einleitung

Grignardverbindungen gehören zu den am meisten verbreiteten metallorganischen Reagenzien. Ihre Strukturen im Festkörper und in Lösung sind noch immer Gegenstand derzeitiger Forschung. Auch einige Cyclopentadienylmagnesiumhalogenide wurden bereits ausführlich untersucht. So existieren z.B. Röntgenstrukturanalysen von zwei $CpMgBr$ -Verbindungen [1]. Daneben beschäftigen sich zahlreiche spektroskopische Untersuchungen mit $CpMgCl$ -Spezies in Lösung [2].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung von $CpMgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (I) und Cp^*MgCl

$\cdot O(C_2H_5)_2$ (II) und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen.

2. Ergebnisse

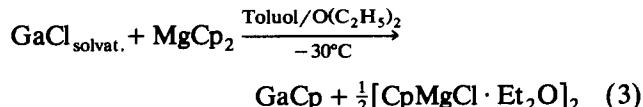
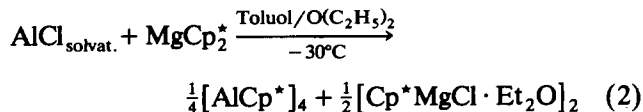
Ein möglicher Syntheseweg für Grignardverbindungen ist die entsprechend dem Schlenk-Gleichgewicht verlaufende Reaktion:



Analog können $RMgX$ -Spezies auch aus Diorganylmagnesiumverbindungen und geeigneten Elementhalogeniden anderer Metalle erhalten werden. Auf diese Weise entstehen gemäß den Gleichungen (2), (3) neben

Correspondence to: Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel.

den einwertigen Cyclopentadieniden von Aluminium [3] und Gallium [4] die Titelverbindungen I und II:



Als Lösungsmittel wird hierbei ein Gemisch aus Toluol und Diethylether verwendet, in dem sich bei tiefen Temperaturen ($\leq -30^\circ C$) die Disproportionierung von thermolabilem $AlCl$ [5] bzw. $GaCl$ [6] nahezu vollständig unterdrücken läßt. Bei der Reaktion, die unter diesen Bedingungen sehr langsam verläuft, wird zunächst nur ein Cp- bzw. Cp^* -Rest übertragen. I und II können aufgrund der langsamen Bildungsgeschwindigkeit und der geringen Löslichkeit direkt in Einkristallen erhalten werden. Beide Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln [7*] zeigen, daß die Lage des Gleichgewichts (1) und der Assoziationsgrad lösungsmittelabhängig sind. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind noch umfangreiche Experimente notwendig.

3. Kristallstruktur von $CpMgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (I) **

Die farblosen Kristalle von I gehören zu der Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin). In der Tabelle 1 sind die entsprechenden Kristalldaten aufgelistet. Die Elementarzelle enthält zwei der in Abb. 1 wiedergegebenen dimeren Einheiten. Der Abbildung sind auch die wichtigsten Abstands- und Winkelangaben zu entnehmen. Die Mg–C-Abstände variieren zwischen 238 und 242 pm. Demnach ist der fast planare Cp-Ring pentahapto an das Magnesiumatom gebunden. Für die Mg–O-Abstände wurden 205 pm ermittelt. Die beiden $CpMgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ -Einheiten sind über eine symmetrische $MgCl_2Mg$ -Brücke verknüpft; der Mg–Cl-Abstand beträgt 243 pm, der $ClMgCl$ -Winkel 90.1° .

4. Kristallstruktur von $Cp^*MgCl \cdot O(C_2H_5)_2$ (II) **

Die Kristalldaten sowie Angaben zu den Meßbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. II kristallisiert

TABELLE 1. Kristalldaten von I und II sowie Angaben zu den Messungen

	I	II
Formel	$C_{18}H_{30}O_2Mg_2Cl_2$	$C_{28}H_{50}O_2Mg_2Cl_2$
Molmasse ($g \text{ mol}^{-1}$)	397.9	538.2
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Stoe Stadi IV	Siemens R3m/V
Strahlung	Mo $K\alpha$ (Graphit-Monochromator)	Mo $K\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur (K)	200	298
a (pm)	982.0 (5)	875.48 (16)
b (pm)	1117.9 (5)	1272.4 (2)
c (pm)	1048.6 (8)	1558.1 (3)
α (°)	90.0	79.159 (14)
β (°)	102.10 (3)	81.496 (15)
γ (°)	90.0	70.604 (13)
Z	2	2
Zellvolumen (\AA^3)	1125.7	1601.1
Dichte _{ber.} ($g \text{ cm}^{-3}$)	1.16	1.116
Meßbereich	3–56°	5.0–50.0
gemessene Reflexe	3031	6185
symmetrieunabhängige		
Reflexe	1944	5656
R-Werte		$R = 0.0895$ $R_w = 0.0646$ $R_g = 0.0474$

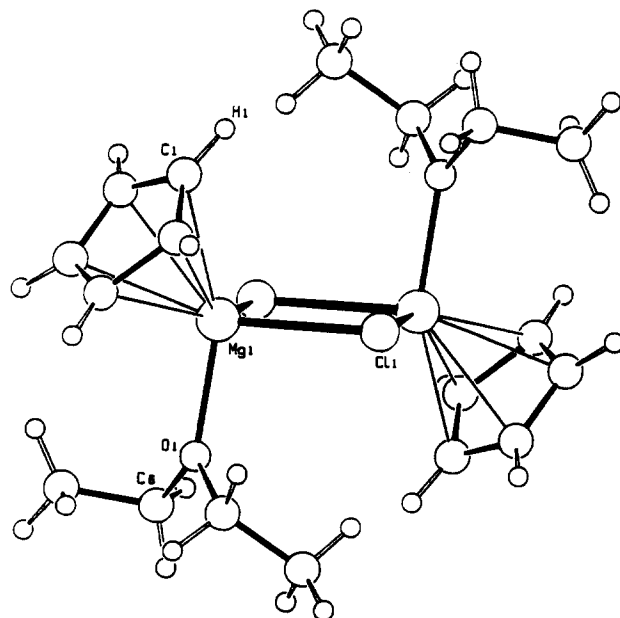


Abb. 1. Struktur von dimerem I im Kristall: Ausgewählte Abstände und Winkel ((pm) bzw. (°), ($d_{\min} | d_{\max} | \bar{d}$), Standardabweichungen in Klammern): Mg–Cl (241.9 (2)|243.2 (2)| 243.0), Mg–C_{Ring} (237.6 (7)|241.4(6)|239.3), Mg–O (204.8 (3)), C_{Ring}–C_{Ring} (128 (1)|141 (1)|135.6), Mg–Cl–Mg (89.90 (5)), Cl–Mg–Cl (90.10 (5)).

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

** Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter CSD-56684 hinterlegt.

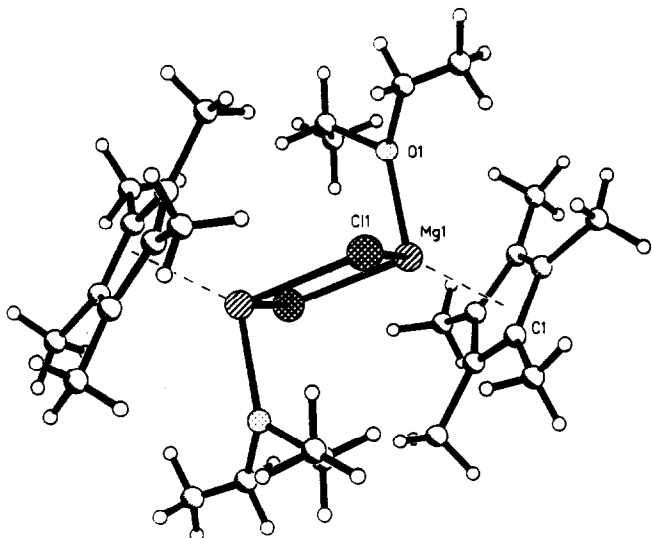


Abb. 2. Struktur von dimerem II im Kristall: Ausgewählte Abstände und Winkel (pm) bzw. ($^{\circ}$), ($d_{\max} | d_{\min} | \bar{d}$), Standardabweichungen in Klammern): Mg–Cl (243.6 (2)|244.9 (2)|244.3), Mg–C_{Ring} (236.2 (5)|244.7 (5)|240.7), Mg–O (206.7 (4)|207.9 (4)|207.3), C_{Ring}–C_{Ring} (139.0 (9)|142.5 (7)|140.7), Mg–Cl–Mg (92.2 (1)|92.6 (1)|92.4), Cl–Mg–Cl (87.4 (1)|87.8 (1)|87.6).

in Form von farblosen Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige, zentrosymmetrische $[Cp^*MgCl \cdot O(C_2H_5)_2]_2$ -Dimere vor. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur einer dimeren Einheit. Außerdem sind hier die wichtigsten Bindungslängen und -winkel angegeben. Für den Mg–C-Abstand ergibt sich ein Mittelwert von 240.7 pm (236 bis 244 pm). Wie bei I sind auch bei II die C_5 -Ringe pentahapto an die Mg-Atome koordiniert. Im Gegensatz zu I sind die Mg–Cl-Abstände im $MgCl_2Mg$ -Ring etwas unterschiedlich (242.8 bis 244.9 pm). Die Winkel weichen um bis zu 2.6° von 90° ab. Die Mg–O-Bindungen betragen 206.7 und 207.9 pm.

5. Diskussion

Im Vergleich zu $MgCp_2$ [8] und $MgCp_2^*$ [9] sind die Mg–C-Bindungen von I und II um etwa 18 pm verlängert. Diese Bindungsaufweitung ist aufgrund der zu erwartenden, höheren Polarität der Mg–C-Bindungen in I und II plausibel. Die Mg–O-Bindungslängen liegen für beide Verbindungen in einem Bereich, der bei vergleichbaren Substanzen beobachtet wurde [10]. In I ist die Mg–O-Bindung gegenüber II erwartungsgemäß (um 2 pm) verkürzt, da Cp- gegenüber Cp^* -Liganden generell stärker ionisch gebunden sind. Dies entspricht einer höheren Lewisacidität am Metall, was zu einer stärkeren Säure–Base-Wechselwirkung, d.h. zu einer kürzeren Mg–O-Bindung, führt.

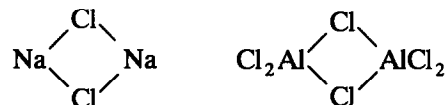
Bemerkenswert sind die symmetrischen Mg–Cl–Mg-Brücken in I und II. Ähnlich symmetrische Mg–X–Mg-Brücken liegen zwar in einigen Organobrommagnesiumverbindungen [11] vor, sind uns aber bei den entsprechenden Chloriden nicht bekannt. So findet man im dimeren Allylmagnesiumchlorid · TMEDA zwei sehr unterschiedliche Mg–Cl-Abstände (240 und 269 pm) [12]. In der entsprechenden monomeren Einheit ist das Magnesiumatom also schon relativ stark koordinativ abgesättigt, während in I und II koordinativ ungesättigte Magnesiumzentren vorliegen.

Die Chlorbrücken beider Titelverbindungen unterscheiden sich hinsichtlich der Mg–Cl-Abstände kaum. Dies gilt nicht für die Winkel der planaren Mg_2Cl_2 -Ringe: Sie betragen in I 90.1° (ClMgCl), in II nur 87.8° .

Das führt zu folgenden Werten für die Cl–Cl- bzw. Mg–Mg-Abstände:

- I: (Cl–Cl) 344 pm, (Mg–Mg) 343 pm
 II: (Cl–Cl) 336 pm, (Mg–Mg) 352 pm

Offensichtlich wird die Ringgeometrie im wesentlichen durch die großen Cl-Atome beeinflusst, deren Abstand umso größer wird, je mehr negative Ladung sie tragen. Dieser Sachverhalt ist besonders deutlich bei dem Vergleich von $(NaCl)_2$ und $(AlCl_3)_2$ zu erkennen:



$d(Cl-Cl)$: 404 pm [13,14*] 321 pm [15]

Für dimeres $MgCl_2$ (Cl–MgCl₂Mg–Cl), dessen Mg–Cl-Bindungen hinsichtlich ihrer Polarität zwischen denen von $(NaCl)_2$ und $(AlCl_3)_2$ eingeordnet werden müssen, sollte deshalb ein Cl–Cl-Abstand zwischen 320 und 400 pm erwartet werden. In diesem Bereich liegen auch die Cl–Cl-Abstände der hier diskutierten Spezies I und II. Demzufolge sind hier die Cl-Atome deutlich weniger negativ geladen als im stärker ionischen $(NaCl)_2$. Die abnehmende negative Ladungsdichte führt zu einer Abstandsverringerung, die im Cl_2 -Molekül ihren Minimalwert von 199 pm erreicht. Da der Cl–Cl-Abstand in I um 8 pm länger ist als derjenige in II, folgt, daß die Chloratome in I eine höhere Ladung tragen als in II. Danach hat in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen die Cp-Verbindung einen stärker ionischen Charakter als das Cp^* -Derivat.

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in vortrockneten Apparaturen und mit stoffspezifisch

getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC 200- bzw. Jeol GSX-270-Spektrometer aufgenommen, wobei die Verschiebungen von TMS als indirekter Standard dienen.

6.1. Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Diethylether (I)

Zu einer dunkelroten Lösung von 3.0 mmol GaCl in 11 ml Toluol/Ether wird bei -78°C langsam eine Lösung von 1.7 mmol $MgCp_2$ in 9.5 ml Toluol getropft. Nachdem die Lösung 7 Tage auf -30°C gehalten wurde, werden 318 mg farblose Kristalle $[MgCpCl \cdot Et_2O]_2$ (95%) von der gelben Lösung abgetrennt.

6.2. Pentamethylcyclopentadienylmagnesiumchlorid-Diethylether (II)

1.50 g (5.10 mmol) $MgCp_2^*$, gelöst in 32 ml Toluol, werden bei -78°C innerhalb von 45 Minuten zu 9.91 mmol AlCl in 32.5 ml Toluol/Ether getropft. Nach 24 Stunden bei -78°C und anschließend 30 Tagen bei -30°C fallen sowohl II als auch $AlCp^*$ in kristalliner Form an. Durch mehrtägiges Tempern bei $+4^\circ\text{C}$ geht II vollständig in Lösung und $AlCp^*$ kann abgetrennt werden. Bei Kühlung der abfiltrierten Lösung auf -30°C lassen sich nach 10 Tagen 685 mg (2.55 mmol) (50%) II isolieren.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur und Bemerkungen

- 1 C. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, **40** (1972) C11; C. P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics*, **6** (1987) 1084.
- 2 z.B. W. T. Ford, J. B. Grutzner, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2561.
- 3 C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 594.
- 4 D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 5 M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2895.
- 6 M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604** (1991) 35.
- 7 I: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_7D_8/Et_2O (1:1)): $\delta = 5.98$ (Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_7D_8/Et_2O (1:1)): $\delta = 114.4$ (Cp); (II): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_7D_8/Et_2O (1:1)): $\delta = 2.00$ (Cp*); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_7D_8/Et_2O (1:1)): $\delta = 11.4$ (CH_3), 109.3 (C_{Ring}); (II): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_7D_8): $\delta = 1.94$ (Cp*), 2.17 (Cp*) (Intensitätsverhältnis 12:1); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_7D_8): $\delta = 9.9$ (CH_3), 110.3 (C_{Ring}).
- 8 W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **92** (1975) 1.
- 9 R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.*, **312** (1986) C49.
- 10 L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5375; H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1054.
- 11 z.B. A. L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **77** (1974) 147; J. Toney, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, (1967) 1168.
- 12 M. Marsch, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 706.
- 13 P. A. Akishin, N. G. Rambidi, *Z. Phys. Chem.*, **213** (1960) 111.
- 14 $NaCl_{\text{fest}}$, [$d(\text{Na}-\text{Na}) = d(\text{Cl}-\text{Cl}) = 399$ pm ($a_0 = 5.69$ Å), $d(\text{NaCl}) = 2.82$ Å]
- 15 P. A. Akishin, N. G. Rambidi, E. Z. Zazorin, *Soviet. Phys. Cryst. (Engl. Trans.)*, **4** (1959) 167.