

Mehrzentrenverbrückte Donator-Acceptorkomplexe von Dimethylmagnesium mit F^{\ominus} , Cl^{\ominus} , CN^{\ominus} , N_3^{\ominus} , NCO^{\ominus} und SCN^{\ominus}

Achim Klopsch und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn,
D-3550 Marburg/L., Lahnberge

Eingegangen am 8. Juli 1974

Die Tetramethylammoniumsalze $[(CH_3)_4N]^{\oplus}X^{\ominus}$ mit $X^{\ominus} = F^{\ominus}$, CN^{\ominus} , N_3^{\ominus} und NCO^{\ominus} reagieren mit ätherischen Lösungen von Dimethylmagnesium unter Bildung der Donator-Acceptor-Komplexe $[(CH_3)_4N]_2\{[(CH_3)_2Mg]_2X\}_2$. In den komplexen Anionen liegen nach den Schwingungsspektren (IR, Raman) Methylbrücken enthaltende Strukturen vom Typ 1 bzw. 4 vor. Durch Anwendung äquimolarer Mengen $(CH_3)_2Mg/[(CH_3)_4N]^{\oplus}X^{\ominus}$ entstehen mit $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$, N_3^{\ominus} , SCN^{\ominus} Addukte der Zusammensetzung $[(CH_3)_4N]_2[(CH_3)_2MgX]_2$, deren Anionen methylverbrückte zentrosymmetrische Strukturen vom Typ 5–7 aufweisen.

Multiple Center-bridged Donor-Acceptor Complexes of Dimethylmagnesium with F^{\ominus} , Cl^{\ominus} , CN^{\ominus} , N_3^{\ominus} , NCO^{\ominus} , and SCN^{\ominus}

The tetramethylammonium salts $[(CH_3)_4N]^{\oplus}X^{\ominus}$ with $X^{\ominus} = F^{\ominus}$, CN^{\ominus} , N_3^{\ominus} , and NCO^{\ominus} react in ethereal solution with dimethylmagnesium to form the donor-acceptor complexes $[(CH_3)_4N]_2\{[(CH_3)_2Mg]_2X\}_2$. The vibrational spectra suggest that the complex anions possess the methyl-bridged structures 1 or 4. Equimolar amounts of $(CH_3)_2Mg$ react with $[(CH_3)_4N]^{\oplus}X^{\ominus}$ ($X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$, N_3^{\ominus} , SCN^{\ominus}) to yield adducts of composition $[(CH_3)_4N]_2[(CH_3)_2MgX]_2$. The anions appear to have centrosymmetric methyl-bridged structures of the type 5–7.

Die Alkylverbindungen von Lithium, Beryllium, Magnesium und Aluminium sind aufgrund ihres ausgeprägten Elektronenmangels an den Metallatomen bestrebt, diesen durch Ausbildung von Alkylbrücken zu kompensieren. Beispiele hierfür sind tetrameres Methyl lithium, $[H_3ClLi]_4$ ¹⁾, dimeres Diäthylberyllium, $[(C_2H_5)_2Be]_2$ ^{2,3)}, polymeres Dimethylmagnesium, $[(CH_3)_2Mg]_{\infty}$ ⁴⁾, und dimeres Trimethylaluminium, $[(CH_3)_3Al]_2$ ⁴⁾. Bietet man diesen Verbindungen Moleküle mit Überschußelektronen (Donatormoleküle) an, so geben sie im allgemeinen ihre Alkylbrückenbindungen auf zugunsten der Bildung von Donator-Acceptorkomplexen. Das ist von zahlreichen Komplexen des Trimethylaluminiums bekannt und ist auch für die ätherischen Lösungen des Dimethylmagnesiums anzunehmen⁴⁾.

Bei geeigneter Auswahl und Dosierung des Donatorangebots sollte jedoch zumindest bei dem polymeren Dimethylmagnesium die Chance bestehen, daß außer der Bildung von Donator-Acceptorbindungen noch Methyl-Metall-Brücken erhalten

1) E. Weiss und G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).

2) W. Strohneier, K. H. Hümpfner, K. H. Miltenberger und F. Seifert, Z. Elektrochem. 63, 537 (1959).

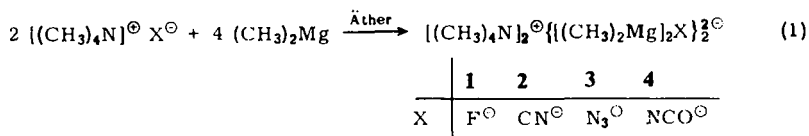
3) N. Atam, H. Müller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. 37, 15 (1972).

4) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/2a, S. 515; 13/4, S. 10, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973 und 1970.

bleiben, zumal kürzlich für $\text{CH}_3\text{MgOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3 \cdot \text{Mg}(\text{CH}_3)_2^5$ und für die komplexen Anionen $[\text{CH}_3\text{LiCN}]_4^{4\ominus 6)}$ und $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}\}_4\text{CN}\}^{\ominus 7)}$ Beweise für solche Strukturverhältnisse erbracht werden konnten.

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Läßt man ätherische Lösungen von Dimethylmagnesium mehrere Stunden im Überschuß auf die feingepulverten Tetramethylammoniumsalze $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ mit $\text{X}^{\ominus} = \text{F}^{\ominus}, \text{CN}^{\ominus}, \text{N}_3^{\ominus}$ und NCO^{\ominus} einwirken, so erhält man in praktisch vollständiger Ausbeute die Reaktionsprodukte nach (1):

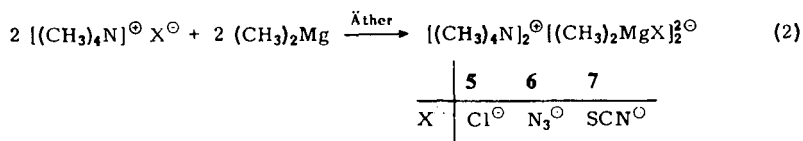


Die Vervollständigung des Ablaufs von (1) läßt sich bei 2–4 IR-spektroskopisch anhand der charakteristischen Schwingungen der Pseudohalogenid-Ionen erkennen.

Die Komplexe 1–4 bilden farblose, sehr hygroskopische und sauerstoffempfindliche Pulver, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich auch durch Äther oder Tetrahydrofuran solvolytisch nicht abbauen lassen. Während die Präparate thermisch bemerkenswert stabil sind (s. Tab. 3), erfolgt mit Wasser oder Nitrobenzol explosionsartige Zersetzung.

Bei Variation der Mengenverhältnisse sind gemäß (1) für Tetramethylammoniumcyanid und -azid noch die komplexen Anionen $[(\text{CH}_3)_2\text{MgCN}]_4^{4\ominus 7a)}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{MgN}_3]_2^{2\ominus}$ (6) zugänglich; demgegenüber bilden 1 und 4 die in diesen Systemen einzigen Komplexe.

Die Verwendung äquimolarer Mengen der Reaktanden führt bei $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ mit $\text{X}^{\ominus} = \text{Cl}^{\ominus}, \text{N}_3^{\ominus}$ und SCN^{\ominus} gemäß (2) zur Bildung von Komplexen im Molverhältnis 1 : 1:



Ihre Formulierung als dimere komplexe Anionen folgt aus den Schwingungsspektren (s. u.). Dagegen blieben Versuche erfolglos, Komplexe des Dimethylmagnesiums mit Bromid-Ionen zu erhalten. Vermutlich ist die Basizität des Br^{\ominus} -Ions zu gering, um als Konkurrent gegenüber den CH_3 -Brücken zu fungieren.

Die Azidokomplexe 3 und 6 zeigen weder bei mechanischer noch bei thermischer Beanspruchung Neigung zur Explosion. Beim raschen Erhitzen mit der freien Flamme verpuffen sie.

⁵⁾ J. A. Nackashi und E. C. Ashby, J. Organomet. Chem. **35**, C1 (1972).

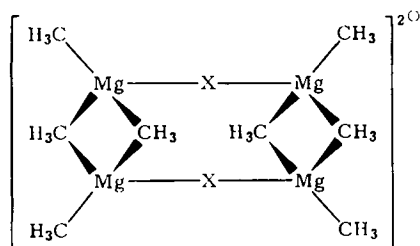
⁶⁾ A. Klopsch und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **59**, C1 (1973).

⁷⁾ N. Atam und K. Dehnicke, Chimia (im Druck).

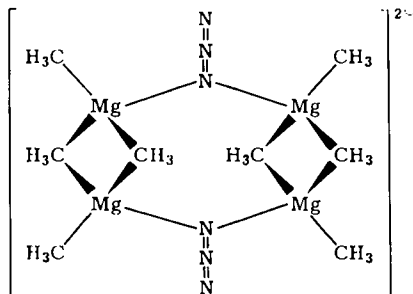
^{7a)} J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch und K. Dehnicke, Chem. Ber. **108**, 664 (1975).

2. Schwingungsspektren der Komplexe 1—4

Zur Klärung der Strukturverhältnisse haben wir die Schwingungsspektren (IR, Raman) zugeordnet (Tab. 1, exemplarisches Beispiel 3 in Abb. 1). Allen Spektren gemeinsam ist das nach Berücksichtigung der Banden des Tetramethylammonium-Kations⁸⁾ verbleibende, sehr deutliche Alternativverbot, das für die komplexen Anionen 1—4 zentrosymmetrische Strukturen nahelegt. Es lassen sich zudem im langwelligeren Teil der Spektren sowohl terminale als auch brückenverknüpfte Mg—C-Valenzschwingungen^{9,10)} identifizieren. Am Beispiel des Cyanidkomplexes sollen die Spektren exemplarisch behandelt werden.



1. 2 (X = F, CN)



3 (analog 4)

Das Schwingungsspektrum von 2 ist bezüglich des komplexen Anions vereinbar mit der Punktgruppe C_{2h} . Das für diese Punktgruppe zu fordernde Alternativverbot wird im wesentlichen beobachtet; lediglich die δ_s CH₃-Schwingungsfrequenzen zeigen Koinzidenz zwischen IR- und Raman-Effekt, was allerdings für diesen Schwingungstyp auch für [(CH₃)₃Al]₂ gefunden wird¹¹⁾. Das Vorliegen sowohl endständiger als auch verbrückender Methylgruppen muß aus den Banden bei 1180, 1165, 1080, 602 und 480 cm⁻¹ geschlossen werden, die den symmetrischen CH₃-Deformationschwingungen und den rocking-CH₃-Schwingungen der Brücken- und terminalen Methylgruppen zuzuordnen sind (Tab. 1). In Einklang damit stehen sowohl die entsprechenden Frequenzen im IR-Spektrum von (CH₃)₂Mg⁹⁾, bei dem die δ_s CH₃-Bande bei 1209/1193 cm⁻¹ und die ρ CH₃-Bande bei 609 cm⁻¹ gefunden werden, als auch die von [(CH₃)₃Al]₂¹¹⁾. Wie für [(CH₃)₂Mg]_∞ selbst ergeben sich für 2 als Folge von Kristallfeldeffekten zwei δ_s CH₃-Brückenfrequenzen. Im Bereich der Magnesium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen mit terminalen C-Atomen werden je zwei (Mg₄C₄)-Valenzschwingungsfrequenzen gefunden. Die Banden lassen sich in Übereinstimmung mit den für C_{2h} -Symmetrie theoretisch zu fordernden Absorptionen im IR-Spektrum als Schwingungen der Rasse B_u (530, 495 cm⁻¹) und als solche der Rasse A_g (512, 471 cm⁻¹) im Raman-Spektrum identifizieren. Den MgC₂-Valenzschwingungsfrequenzen der verbrückenden Methylgruppen lassen sich die IR-Banden bei 410 und

⁸⁾ G. L. Bottger und A. L. Geddes, Spectrochim. Acta 21, 1701 (1965).

⁹⁾ P. Krohmer und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 238 (1969).

¹⁰⁾ R. M. Salinger und H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1782 (1964).

¹¹⁾ E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. 64, 616 (1960).

Tab. 1 (Fortsetzung)

| $[(CH_3)_2N]_2^{\ominus} \{ [(CH_3)_2Mg]_2 F_2 \}_2^{\ominus}$ (Symmetrie D_{2h}) IR cm^{-1} Int. * | $[(CH_3)_2N]_2^{\ominus} \{ [(CH_3)_2Mg]_2 CN \}_2^{\ominus}$ (Symmetrie C_{2h}) Raman cm^{-1} Int. | $[(CH_3)_2N]_2^{\ominus} \{ [(CH_3)_2Mg]_2 N_2 \}_2^{\ominus}$ (Symmetrie D_{2h} bzw. D_{2d}) IR cm^{-1} Int. | $[(CH_3)_4N]_2^{\ominus} \{ [(CH_3)_2Mg]_2 NCO \}_2^{\ominus}$ (Symmetrie D_{2h} bzw. D_{2d}) IR cm^{-1} Int. | Zuordnung |
|---|---|---|---|--|
| 598 sst | 749 st | 832 m 820 m 812 m | 749 st | δN_3 |
| 531 sst | 529 st | 752 st 695 Sch 683 st 674 st 660 Sch 608 ss | 526 s | $\nu_3 NC_4$ $[(CH_3)_4]_2^{\ominus}$ |
| 490 Sch | 530 Sch 512 st | 610 st 600 st | 490 st | γN_3 |
| 428 Sch | 495 sst 480 Sch | 512 sst | 605 st 595 st | δN_3 δNCO |
| 410 st | 457 m 410 Sch 390 st | 512 sst | 510 st | ρCH_3 (Brücke) |
| 375 st 370 st | 471 st 471 st 423 sst | 485 Sch | 480 m | $\nu Mg_4 C_4$ (terminal) $\nu Mg_4 C_4$ (terminal) $\nu Mg_4 C_4$ (terminal) ρCH_3 |
| 320 s | 471 st 471 st 375 st 370 st | 398 m | 450 st 450 st | $\nu Mg_4 C_4$ (terminal) δNC_4 $[(CH_3)_4]_2^{\ominus}$ |
| 270 m | 410 Sch 390 st | 380 st | 400 m | $\nu_3 Mg-F-Mg$ $\nu_3 Mg-F-Mg$ $\nu_3 Mg(CN)Mg$ νMgC_2 (Brücke) |
| 255 s | 270 m 250 m 240 ss | 335 st | 375 sst | $\nu_3 Mg(CN)Mg$ $\nu_3 Mg(CN)Mg$ |
| 230 Sch | 230 Sch 220 ss | 291 m 276 s 280 m 265 m 230 Sch 227 m 220 m | 310 ss 275 s | $\nu_3 Mg(CN)Mg$ νMgC_2 (Brücke) νMgC_2 (Brücke) |
| | 230 Sch | 232 st | 230 st 220 s | δMgC_2 |

* sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; ss = sehr schwach; s = schwach; Sch = Schulter.

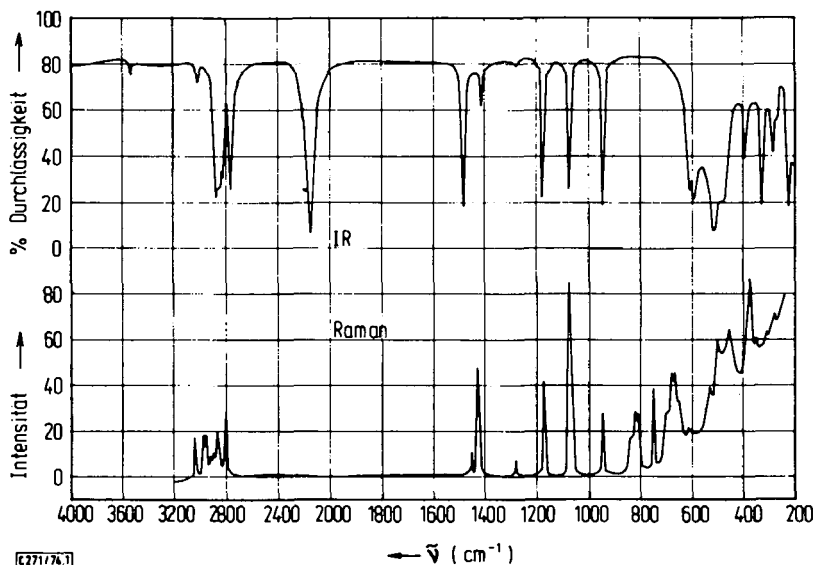


Abb. 1. Schwingungsspektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\{[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_2\text{N}_3\}_2$ (3)

377 cm^{-1} zuordnen, die damit im Vergleich zu den terminalen $\text{Mg}-\text{C}$ -Schwingungen in einer plausibel langwellig verschobenen Frequenzlage beobachtet werden. Sie entsprechen damit etwa den Verhältnissen beim $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ ⁹⁾ mit Banden bei 445 und 415 cm^{-1} . Ihre langwellige Verschiebung diesen Schwingungen gegenüber ist auf den lockernden Einfluß der negativen Ladung der Komplexe zurückzuführen. Er entspricht in seinem Ausmaß den Verhältnissen bei Trimethylaluminium-¹²⁾ und Trimethylgalliumkomplexen¹³⁾.

Bei gegenseitiger Stellung der CN-Gruppen in **2** ist je eine CN-Valenzschwingung im IR- und Raman-Spektrum zu fordern, was ebenfalls mit der Beobachtung übereinstimmt; ihre Koinzidenz bei 2155 cm^{-1} dürfte auf eine zufällige Entartung zurückzuführen sein. Die Lage dieser Schwingung kennzeichnet sie zudem als charakteristisch für brückenbindende CN^\ominus -Ionen, wie sie z. B. auch bei $[(\text{CH}_3)_3\text{GaCN}(\text{CH}_3)_3]^\ominus$ (2175 cm^{-1})¹³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{AlCN}(\text{CH}_3)_3]^\ominus$ (2190 cm^{-1})¹²⁾ angetroffen werden.

Die als Folge der sp -Hybridisierung des CN-Liganden notwendig gestreckten $\text{Mg}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Brücken von **2** (analoges gilt für **1**) lassen für die verbrückenden $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ -Gruppen aus sterischen Gründen nichtebene MgC_2Mg -Ringe vermuten. Hiermit muß nicht notwendigerweise eine Schwächung der Dreizentrenbindungen der Brücken verbunden sein, wie das Beispiel des ebenfalls nichtebenen Tris(cyclopropyl)aluminium, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Al}]_2$ ¹⁴⁾, zeigt, dessen Dissoziationsenthalpie¹⁵⁾ noch um einige kcal/mol größer ist als die des ebenen $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$.

¹²⁾ F. Weller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **35**, 237 (1972); **36**, 23 (1972).

¹³⁾ K. Dehnicke und I. L. Wilson, J. C. S. Dalton **1973**, 1428.

¹⁴⁾ J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick und J. P. Oliver, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1035 (1971).

¹⁵⁾ D. A. Sanders und J. P. Oliver, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5910 (1968).

Die große Ähnlichkeit des Schwingungsspektrums von **2** mit **1** läßt auch für dieses ganz analoge Bindungs- und Strukturverhältnisse zu. Die Ausbildung sehr großer Bindungswinkel $M-F-M$ ist anhand verschiedener Beispiele bekannt, so bei der kristallographisch gesicherten Struktur von $K[(C_2H_5)_3AlFAl(C_2H_5)_3]$ mit gestreckter $Al-F-Al$ -Brücke¹⁶⁾ und den schwingungsspektroskopisch belegten, ebenfalls gestreckteⁿ Brücken aufweisenden Spezies $[(CH_3)_4N][(CH_3)_3GaFGa(CH_3)_3]$ ¹⁷⁾ und $K[(CH_3)_3GaF]$ ¹⁷⁾. In anderen Fällen, z. B. $[(CH_3)_2AlF]_4$ ¹⁸⁾, beträgt der $Al-F-Al$ -Bindungswinkel 146° . Da der Bindungswinkel $Mg-F-Mg$ bei **1**, die Symmetrie D_{2h} des Komplexes nicht beeinflußt, läßt sich hierüber mit Sicherheit keine schwingungsspektroskopische Angabe machen, doch vermuten wir auch für **1** einen sehr großen Bindungswinkel. Für die Festlegung der $Mg-F-Mg$ -Valenzschwingung kommt nur die IR-Absorption bei 428 cm^{-1} als Gegentaktschwingung in Betracht, während die nur im Raman-Effekt beobachtbare starke Streulinie bei 423 cm^{-1} die entsprechende Gleichtaktschwingung darstellt. Zum Vergleich dient MgF_2 , in dem Banden bei 450 und 483 cm^{-1} angegeben werden¹⁹⁾.

In ähnlicher Weise sind auch die Spektren der Komplexe **3** und **4** zu deuten, so daß auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden kann. Auffällig ist bei **3**, daß $\nu_{as}N_3$ nur im IR-Spektrum und ν_sN_3 nur im Raman-Spektrum zu beobachten ist, obwohl für die Punktgruppe D_{2h} je eine $\nu_{as}N_3$ und ν_sN_3 (Gleich- und Gegentaktschwingung) zu erwarten wäre. Wahrscheinlich sind jedoch die $Mg-N_3$ -Bindungen sehr polar, so daß eine Schwingungskopplung über die $MgNMg$ -Brücken ausbleibt. Mit dem Wert von 1424 cm^{-1} für ν_sN_3 stellt **3** das Beispiel der kurzwelligsten symmetrischen N_3 -Valenzschwingung dar, die bislang gefunden wurde²⁰⁾. An ihrer Zuordnung besteht wegen des Auftretens der Kombinationsschwingung mit $\nu_{as}N_3$ (3570 cm^{-1}) kein Zweifel. Verbrückende N_3 -Gruppen des in **3** vorliegenden Typs sind in vielen anderen Fällen bekannt²¹⁾.

Von den für **4** bestehenden beiden Möglichkeiten einer Verknüpfung der Mg -Atome mittels des N -Atoms bzw. des O -Atoms der NCO -Gruppe sprechen die spektroskopischen Daten eindeutig für N -verbrückende Cyanatgruppen²²⁾.

3. Schwingungsspektren der Komplexe 5—7

Auch bei den Schwingungsspektren dieser Komplexe lassen sich eindeutige Argumente für das Vorliegen zentrosymmetrischer Strukturen für die komplexen Anionen erbringen (Tab. 2, exemplarisches Beispiel **7** in Abb. 2). Der langwellige Teil der Spektren, der naturgemäß wegen der dort zu beobachtenden Gerüstschwingungen zur Strukturermittlung besonders wichtig ist, offenbart wieder das für die Punktgruppe der vorangegangenen Struktur C_{2h} erforderliche Alternativverbot. Dieses läßt zudem weder monomere noch trimere Spezies zu.

16) G. Natta, G. Allegra, G. Perego und A. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 5033 (1961).

17) I. L. Wilson und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **67**, 229 (1974).

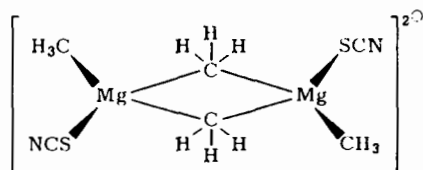
18) G. Gundersen, T. Haugen und A. Hauland, J. Organomet. Chem. **54**, 77 (1973).

19) D. E. Mann und G. V. Calder, J. Chem. Phys. **46**, 1138 (1967).

20) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin—Heidelberg—New York 1966.

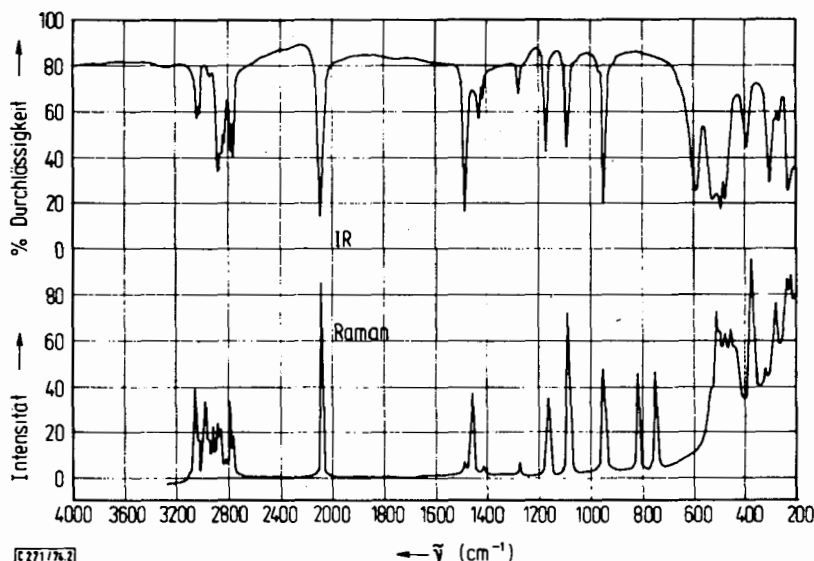
21) U. Müller, Struct. Bonding (Berlin) **14**, 141 (1973).

22) S. Thayer und R. West, Advan. Organomet. Chem. **5**, 169 (1967).



7 (entsprechend 5 und 6)

Für das Vorliegen sowohl brücken- als auch terminalgebundener Methylgruppen sind wieder die in deutlich verschiedenen Frequenzbereichen liegenden Mg—C-Valenzschwingungen kennzeichnend.

Abb. 2. Schwingungsspektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2$ (7)

Das bemerkenswerte Vermögen des Magnesiums, an der Ausbildung von Metall-Methyl-Brücken auch dann noch festzuhalten, wenn das Donatorangebot wie bei den Komplexen 5–7 völlig ausreicht, um durch Entstehen eines möglichen Strukturtyps $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Mg}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}]^{2\oplus}$ Mehrzentren-Elektronenmangelbindungen aufzugeben, steht in auffälligem Gegensatz zu den zu 5–7 isoelektronischen Aluminiumverbindungen. So bildet das zu 5 isoelektronische Dimethylaluminiumchlorid ein über Chlorobrücken verknüpfted Dimeres $[(\text{CH}_3)_2\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Al}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}]$ ^{11, 23)}, während das mit 6 isoelektronische Dialkylaluminiumazid²⁴⁾ sowie das mit 7 isoelektronische Dialkylaluminiumthiocyanat²⁵⁾ trimere Einheiten bevorzugen, in denen die Al-Atome ausschließlich über die Heteroatome N bzw. S miteinander verknüpft sind.

²³⁾ M. P. Groenewege, J. Smidt und H. de Vries, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4425 (1960).

²⁴⁾ J. Müller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **12**, 37 (1968).

²⁵⁾ K. Dehnicke, Angew. Chem. **79**, 942 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 947 (1967).

Tab. 2. Schwingungsspektren der Komplexe 5-7

| 5 [(CH ₃) ₄ N] ₂ [⊕] [(CH ₃) ₂ MgCl] ₂ [⊖] | | 6 [(CH ₃) ₄ N] ₂ [⊕] [(CH ₃) ₂ MgN ₃] ₂ [⊖] | | 7 [(CH ₃) ₄ N] ₂ [⊕] [(CH ₃) ₂ MgSCN] ₂ [⊖] | | Zuordnung |
|---|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | |
| 3021 m | 3020 st | 3470 s 3290 s | 3030 m | 3038 m 3020 m | 3040 m 3030 Sch | v _{as} N ₃ + v _s N ₃ |
| 2955 Sch | 2950 m 2912 m | 2955 Sch | 2975 m 2960 st 2922 m | 2982 m 2960 s | 2960 Sch 2928 s | vCH ₃ [(CH ₃) ₄ N] [⊕] |
| 2895 st | 2865 s | 2865 st | 2865 s | 2880 st | 2882 s | |
| 2870 Sch | 2810 s | 2820 Sch | 2780 m | 2860 Sch | 2861 s | vCH ₃ |
| 2820 Sch | 2783 m | 2780 Sch 2770 st | 2780 m | 2835 m 2792 st | 2821 ss 2799 m | |
| 2785 m | | 2160 Sch 2120 sst | | 2780 st | 2785 s | |
| 1486 sst | | 2080 s 2000 s | | 2091 sst | 2087 sst | v _{as} N ₃ vC=N |
| 1469 s | | 1485 sst | | 1485 sst | 1480 ss | δ _{as} CH ₃ [(CH ₃) ₄ N] [⊕] |
| 1453 s | 1451 st | | 1443 m | | 1448 m | δ _{as} CH ₃ |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| $[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgCl]_2^{\ominus}$ 5 | | $[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgN_3]_2^{\ominus}$ 6 | | $[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgSCN]_2^{\ominus}$ 7 | | Zuordnung |
|---|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|---|
| IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | IR cm ⁻¹ Int. | Raman cm ⁻¹ Int. | |
| 1416 s | 1410 s | 1418 s | 1426 s | 1419 m 1410 s | 1409 ss | } $\delta_s CH_3 [(CH_3)_4N]_2^{\oplus}$ $\nu_s N_3$ |
| 1280 Sch | | 1286 ss | 1390 m 1312 m | 1286 s | 1288 s | |
| 1165 m | 1160 m | 1150 } m 1136 } | 1130 m | 1170 st | 1167 m | } $\delta_s CH_3$ (Brücke) |
| 1087 m | 1083 sst | 1065 st | 1060 st | 1097 st | 1098 sst | |
| 1070 Sch | 1067 s | 1018 Sch | | 1061 Sch | | } $\delta_s CH_3$ (terminal) |
| 950 sst | 942 st | 950 sst | 945 m | 965 Sch 949 sst | 947 st | |
| 945 sst | | | | 910 Sch | | } $\nu_{as} NC_4 [(CH_3)_4N]_2^{\oplus}$ |
| 910 Sch | | | | | | |
| 832 ss | | | | | | $\nu C-S$ |
| | 747 sst | 610 Sch | 749 st | | 807 st | $\nu_s NC_4 [(CH_3)_4N]_2^{\oplus}$ |
| | | 595 st | | | 749 st | δN_3 |
| 581 st | | | 528 Sch | 592 sst | 525 Sch | ρCH_3 (Brücke) |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{\oplus}[(\text{CH}_3)_2\text{MgCl}]_2^{\ominus}$ 5 | | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{\oplus}[(\text{CH}_3)_2\text{MgN}_3]_2^{\ominus}$ 6 | | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{\oplus}[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2^{\ominus}$ 7 | | Zuordnung |
|---|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| IR cm^{-1} Int. | Raman cm^{-1} Int. | IR cm^{-1} Int. | Raman cm^{-1} Int. | IR cm^{-1} Int. | Raman cm^{-1} Int. | |
| 510 sst | | 515 st | | 518 sst | | $\nu_{\text{as}}\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) |
| 494 sst | | 490 st | | 490 sst | 504 st | $\nu_{\text{s}}\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) |
| 460 Sch | 479 st | 458 Sch | 452 st | 479 sst | 493 Sch | ρCH_3 (terminal) |
| | 454 sst | 440 m | 430 s | | 479 m | $\delta(\text{SCN})$ |
| 388 m | 362 st | 393 m | 360 sst | 395 st | 454 m | $\nu_{\text{s}}\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) |
| | | 330 Sch | | | 435 Sch | δNC_4 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}$ |
| 292 st | | 315 st | | | 377 sst | νMgC_2 (Brücke) |
| | 272 m | 280 Sch | 300 m | | 319 s | νMgC_2 (Brücke) |
| 262 st | | 229 st | | 300 sts | 284 m | νMgC_2 (Brücke) |
| 232 m | 219 m | 219 st | | 281 Sch | | $\nu\text{Mg}_2\text{Cl}_2$, $\nu\text{Mg}_2\text{S}_2$ |
| | | | | 270 m | 233 m | } δMgC_2 |
| | | | | 233 st | 222 m | |

Tab. 3. Analytische Daten von 1-7

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Summenformel | $Mg_4C_{16}H_{48}N_2F_2$ | $Mg_4C_{18}H_{48}N_4$ | $Mg_4C_{16}H_{48}N_8$ | $Mg_4C_{18}H_{48}N_4O_2$ | $Mg_2C_{12}H_{36}N_2Cl_2$ | $Mg_2C_{12}H_{36}N_8$ | $Mg_2C_{14}H_{36}N_4S_2$ |
| Mol.-Masse | (403.8) | (417.9) | (449.9) | (449.9) | (328.0) | (341.1) | (373.2) |
| Schmp. (°C) | 135-136 | 157-159 | 158 | — a) | 132-135 | 93-95 | 147-150 |
| Mg Ber. | 24.18 | 23.30 | 21.63 | 21.62 | 14.84 | 14.27 | 13.02 |
| Mg Gef. | 23.6 | 23.3 | 21.3 | 21.1 | 14.4 | 13.8 | 13.0 |
| C Ber. | 47.62 | 51.77 | 42.74 | 48.09 | 43.96 | 42.28 | 45.06 |
| C Gef. | 47.3 | 51.7 | 43.0 | 47.9 | 43.7 | 42.0 | 44.9 |
| H Ber. | 11.91 | 11.51 | 10.69 | 10.69 | 10.99 | 10.58 | 9.64 |
| H Gef. | 11.7 | 11.2 | 10.8 | 10.5 | 10.8 | 10.4 | 9.64 |
| N Ber. | 6.96 | 13.41 | 24.91 | 12.47 | 8.55 | 32.88 | 15.01 |
| N Gef. | 6.85 | 13.2 | 24.2 | 12.3 | 8.71 | 32.6 | 14.8 |
| X Ber. | F 9.44 | | | | Cl 21.70 | | S 17.20 |
| X Gef. | F 9.64 | | | | Cl 21.2 | | S 17.3 |

a) Schmilzt nicht bis 300°C.

Erst bei Angebot eines Überschusses verschiedener Pseudohalogenid-Ionen, wie N_3^{\ominus} und NCO^{\ominus} , lassen sich monomere Komplex-Ionen des Typs $[(CH_3)_2MgX_2]^{2\ominus}$ nachweisen, doch konnten wir solche Komplexe bisher nicht in reiner Form erhalten; die Präparate enthalten stets geringe Anteile von **6** und **4**. In gewissem Umfang gilt das strenggenommen auch für **6**, das noch spektroskopisch nachweisbare Spuren von **3** enthält.

Die Arbeit wurde durch den *Fonds der Deutschen Chemischen Industrie* und durch Bereitstellung eines Promotions-Stipendiums der *Universität Marburg* in dankenswerter Weise gefördert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend behandelt.

Bis(tetramethylammonium)-di- μ -fluoro-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (1), *Bis(tetramethylammonium)-di- μ -cyano-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (2)*, *Bis(tetramethylammonium)-di- μ -azido-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (3)* und *Bis(tetramethylammonium)-di- μ -isocyanato-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (4)*

Etwa 0.3 g (etwa 2.5–3 mmol) der feingepulverten, i. Hochvak. getrockneten Tetramethylammoniumsalze¹²⁾ $[(CH_3)_4N]X$ ($X = F, CN, N_3, NCO$) werden mit mindestens 50 ml 0.31 M ätherischer Dimethylmagnesiumlösung²⁶⁾ (15.5 mmol) 24 h gerührt. Anschließend wird unter N_2 filtriert, mehrfach mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeuten sind praktisch vollständig.

Bis(tetramethylammonium)-trans-dichloro-di- μ -methyl-bis(methylmagnesat) (5), *Bis(tetramethylammonium)-trans-diazido-di- μ -methyl-bis(methylmagnesat) (6)* und *Bis(tetramethylammonium)-di- μ -methyl-trans-dithiocyanato-bis(methylmagnesat) (7)*

5: 465 mg feingepulvertes Tetramethylammoniumchlorid (4.25 mmol), das i. Hochvak. getrocknet wurde, werden 3 Tage mit 50 ml 0.30 M ätherischer Dimethylmagnesiumlösung (15 mmol) unter Luftabschluß gerührt. Anschließend wird unter Stickstoff filtriert, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Darstellung von **6** und **7** verwendet man äquimolare Mengen der Reaktanden, z. B. bei **6** 283 mg $[(CH_3)_4N]N_3$ (2.44 mmol) und 7.90 ml 0.31 M ätherische Dimethylmagnesiumlösung (2.45 mmol) und verfährt im übrigen, wie für **5** beschrieben. Die Ausbeuten sind nahezu vollständig.

²⁶⁾ J. Laemmle, E. C. Ashby und H. M. Neumann, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5120 (1971).