

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXI<sup>1a)</sup>

## Darstellung und Kristallstruktur von Diphenylmagnesium · *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin

Detlef Thoennes und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 16. Januar 1978

Die Titelverbindung wurde aus Diphenylmagnesium und Tetramethylethyldiamin (tmeda) dargestellt. Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (monokline Raumgruppe  $P 2_1/a$ ,  $Z = 4$ ; abschließender  $R$ -Wert 0.065, basierend auf 2468 Reflexen). Im Molekül bilden die beiden Phenylgruppen und die N-Atome des zweizähligen Liganden tmeda ein Tetraeder um das Mg-Atom. Die Phenylgruppen sind leicht verzerrte Sechsringe wie in ähnlichen Phenyl-Verbindungen von Li und Al.

### Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXI<sup>1a)</sup>

#### Preparation and Crystal Structure of Diphenylmagnesium · *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine

The title compound has been prepared from diphenylmagnesium and tetramethylethylenediamine (tmeda). Its structure has been determined by X-ray analysis (monoclinic space group  $P 2_1/a$ ,  $Z = 4$ ; final  $R = 0.065$ , based on 2468 reflections). In the molecule the phenyl groups and the N atoms of the bidentate ligand tmeda form a tetrahedron around the Mg atom. The phenyl groups are slightly distorted hexagons as in similar phenyl compounds of Li and Al.

Bisher sind nur wenige Strukturen von einfachen Magnesiumorganen bekannt (polymeres Dimethylmagnesium<sup>1b)</sup>, polymeres Diethylmagnesium<sup>2)</sup>, Dicyclopentadienylmagnesium<sup>3)</sup>, Ethylmagnesiumbromid-diether<sup>4)</sup>, Phenylmagnesiumbromid-diether<sup>5)</sup> und dimeres Ethylmagnesiumbromid-diisopropylether<sup>6)</sup>). Von Diphenylmagnesium-diether<sup>5)</sup> wurden die Zellkonstanten bestimmt, Diphenylmagnesium · tmeda (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) wurde dargestellt<sup>7)</sup>, aber nicht weiter untersucht. Mangels eines Einkristalls war bisher die Strukturuntersuchung von unsolvatisiertem Diphenylmagnesium nicht möglich. Die Strukturklärung einer ersten Diarylmagnesium-Verbindung, Diphenylmagnesium · tmeda, wird hier mitgeteilt. Eine entsprechende Strukturuntersuchung des ebenfalls schon früher<sup>7)</sup> dargestellten Dimethylmagnesium · tmeda ist in Bearbeitung (Raumgruppe  $Cmca$ ,  $a = 1190.2$  pm,  $b = 1120.1$  pm,  $c = 1836.8$  pm,  $Z = 16$ ).

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> XX. Mitteil.: D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. 111, 3157 (1978). — <sup>1b)</sup> E. Weiss, J. Organomet. Chem. 2, 314 (1964).

<sup>2)</sup> E. Weiss, J. Organomet. Chem. 4, 101 (1965).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> E. Weiss und E. O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. 278, 219 (1955). — <sup>3b)</sup> W. Bänder und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 92, 1 (1975).

<sup>4)</sup> L. J. Guggenberger und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 86, 5344 (1964).

<sup>5)</sup> G. D. Stucky und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 86, 4825 (1964).

<sup>6)</sup> A. L. Speck, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem. 77, 147 (1974).

<sup>7)</sup> G. E. Coates und J. A. Heslop, J. Chem. Soc. A 1966, 26.

## Röntgenstrukturuntersuchung

Die Titelverbindung entsteht durch Zugabe von tmeda zu in Toluol suspendiertem Diphenylmagnesium, welches dabei in Lösung geht. Ein beim Abkühlen aus einer Ether-Lösung erhaltener Einkristall ( $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers ( $\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Cu-K $\alpha$ -Strahlung) vermessen.

Tab. 1. Atomparameter und thermische Schwingungsparameter von Diphenylmagnesium · tmeda (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch  $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)]$ .)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mg	0.9167(1)	0.4969(1)	0.7488(1)	0.0568(7)	0.0649(7)	0.0555(7)	-0.0034(4)	-0.0068(5)	-0.0010(4)
C(11)	0.8540(2)	0.6440(3)	0.8363(2)	0.0722(18)	0.0817(20)	0.0676(17)	-0.0076(15)	-0.0125(14)	-0.0178(15)
C(12)	0.8987(3)	0.7697(4)	0.8587(2)	0.0831(20)	0.0829(22)	0.0914(22)	-0.0097(18)	-0.0056(17)	0.0107(17)
C(13)	0.8511(3)	0.8551(4)	0.9169(2)	0.1053(26)	0.0821(22)	0.0880(20)	-0.0100(19)	-0.0076(20)	0.0142(20)
C(14)	0.7564(4)	0.8172(4)	0.9554(2)	0.1172(29)	0.1012(28)	0.0664(19)	-0.0104(19)	-0.0153(19)	0.0441(24)
C(15)	0.7089(3)	0.6962(5)	0.9367(2)	0.0824(20)	0.1250(32)	0.0636(18)	0.0066(19)	0.0041(15)	0.0270(21)
C(16)	0.7573(3)	0.6116(4)	0.8777(2)	0.0840(20)	0.0935(24)	0.0684(18)	0.0004(17)	-0.0040(15)	0.0134(18)
C(21)	0.8027(2)	0.4082(3)	0.6543(2)	0.0728(17)	0.0681(17)	0.0656(16)	0.0066(14)	-0.0151(13)	-0.0140(14)
C(22)	0.8215(3)	0.3057(4)	0.5972(2)	0.0933(22)	0.0964(24)	0.0748(20)	-0.0126(18)	0.0066(17)	-0.0277(19)
C(23)	0.7421(5)	0.2675(5)	0.5338(3)	0.1637(43)	0.1243(36)	0.0734(23)	-0.0156(23)	0.0058(26)	-0.0652(34)
C(24)	0.6407(6)	0.3339(7)	0.5273(3)	0.1600(49)	0.1434(49)	0.1076(34)	0.0469(33)	-0.0674(35)	-0.0869(43)
C(25)	0.6189(4)	0.4307(6)	0.5827(4)	0.1093(32)	0.1160(36)	0.1624(45)	0.0501(35)	-0.0782(33)	-0.0292(29)
C(26)	0.6973(5)	0.4691(4)	0.6448(3)	0.0891(24)	0.0720(19)	0.1170(29)	0.0142(19)	-0.0401(22)	-0.0093(17)
C(3)	0.9748(4)	0.2118(4)	0.8163(4)	0.1490(40)	0.0814(27)	0.1593(42)	0.0274(27)	-0.0488(33)	-0.0048(25)
C(4)	1.0386(4)	0.3953(5)	0.9072(5)	0.1470(38)	0.1318(36)	0.0837(23)	0.0121(24)	-0.0438(24)	0.0149(30)
N(1)	1.0187(2)	0.3461(3)	0.8189(1)	0.0643(14)	0.0804(14)	0.0657(14)	0.0107(12)	-0.0002(11)	0.0074(12)
C(5)	1.1239(4)	0.3461(6)	0.7752(4)	0.0747(23)	0.1446(41)	0.2451(66)	0.0868(45)	0.0445(32)	0.0444(27)
C(6)	1.1607(3)	0.4604(7)	0.7379(3)	0.0636(23)	0.2353(58)	0.1300(38)	0.0819(40)	0.0237(23)	0.0131(30)
N(2)	1.0775(2)	0.5445(3)	0.6935(1)	0.0770(16)	0.0849(17)	0.0500(12)	-0.0044(12)	0.0053(11)	-0.0203(13)
C(7)	1.0708(4)	0.5167(4)	0.6019(2)	0.1178(30)	0.1005(27)	0.0671(21)	-0.0139(17)	0.0183(20)	-0.0203(21)
C(9)	1.1128(5)	0.6842(6)	0.7035(3)	0.1486(38)	0.1380(40)	0.1331(36)	-0.0559(31)	0.0591(31)	-0.0837(33)
H(12)	0.9745(35)	0.7981(44)	0.8321(26)	0.1216(136)					
H(13)	0.8823(22)	0.9424(31)	0.9306(17)	0.0677(74)					
H(14)	0.7218(28)	0.8826(34)	1.0012(22)	0.0977(103)					
H(15)	0.6364(30)	0.6562(39)	0.9589(23)	0.1065(114)					
H(16)	0.7324(30)	0.5283(33)	0.8591(21)	0.0879(97)					
H(22)	0.8946(34)	0.2584(41)	0.6074(26)	0.1155(119)					
H(23)	0.7644(41)	0.2114(57)	0.5043(31)	0.1466(165)					
H(24)	0.5815(35)	0.3081(43)	0.4827(25)	0.1209(132)					
H(25)	0.5520(38)	0.4682(48)	0.5756(29)	0.1294(147)					
H(26)	0.6822(29)	0.5409(34)	0.6859(21)	0.0859(91)					
H(31)	0.9079(35)	0.2204(65)	0.8399(38)	0.1877(231)					
H(32)	1.0170(35)	0.1434(44)	0.8415(28)	0.1281(136)					
H(33)	0.9578(30)	0.1891(38)	0.7647(24)	0.1004(108)					
H(41)	1.0655(52)	0.4950(47)	0.8965(37)	0.1561(208)					
H(42)	1.0736(53)	0.3099(43)	0.9455(25)	0.1223(134)					
H(43)	0.9656(18)	0.3265(23)	0.9111(14)	0.0446(55)					
H(51)	1.1024(97)	0.2752(118)	0.7054(69)	0.3282(418)					
H(52)	1.1859(41)	0.2997(47)	0.8071(29)	0.1405(152)					
H(61)	1.1772(49)	0.4853(48)	0.8048(37)	0.1590(208)					
H(62)	1.2268(52)	0.4600(39)	0.7112(24)	0.1017(109)					
H(71)	1.0650(28)	0.4189(37)	0.5964(21)	0.0978(106)					
H(72)	1.1506(56)	0.5335(62)	0.5743(38)	0.1801(225)					
H(73)	1.0061(50)	0.5787(54)	0.5806(33)	0.1689(187)					
H(81)	1.1142(38)	0.7034(44)	0.7661(28)	0.1311(145)					
H(82)	1.0314(48)	0.7371(59)	0.6890(35)	0.1714(197)					
H(83)	1.1792(30)	0.7012(33)	0.6775(23)	0.0958(101)					

C16/76, Tab. 1

Die Zellparameter betragen:

$$a = 1198.4(2) \text{ pm}, \quad b = 997.6(1) \text{ pm}, \quad c = 1577.1(2) \text{ pm}, \quad \beta = 92.44(1)^\circ, \quad V = 1.88385 \times 10^9 \text{ pm}^3$$

$$\rho = 1.04 \text{ g cm}^{-3}, \quad \text{Raumgruppe } P2_1/a, \quad Z = 4.$$

Basierend auf 2468 vermessenen Reflexen (keine Absorptionskorrektur) wurde die Struktur mit Hilfe von Direktmethoden gelöst und mittels LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-

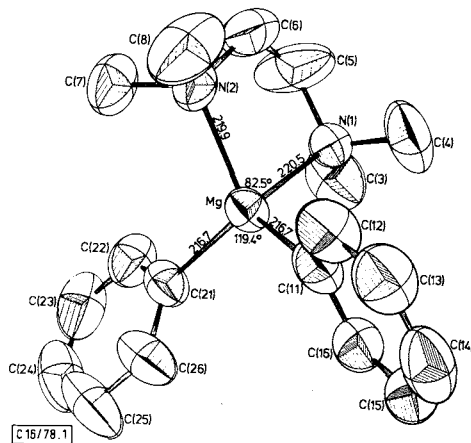
Synthesen verfeinert (Programm-System SHEL 76<sup>8)</sup>). Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, H-Atome isotrop). Der abschließende *R*-Wert beträgt 0.065 (ungewichtet).

In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 die Atomabstände und -winkel zusammengestellt.

Tab. 2. Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in Grad) in Diphenylmagnesium · tmeda (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1)

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Mg - C(11)	216,7(5)	C(11) - Mg - C(21)	119,2(1)
Mg - C(21)	216,7(5)	N(1) - Mg - N(2)	82,5(1)
Mg - N(1)	220,5(5)	C(11) - Mg - N(1)	110,0(1)
Mg - N(2)	219,9(5)	C(11) - Mg - N(2)	116,0(1)
C(11) - C(12)	140,3(5)	C(21) - Mg - N(1)	112,7(1)
C(12) - C(13)	139,2(5)	C(21) - Mg - N(2)	110,7(1)
C(13) - C(14)	136,2(6)	C(12) - C(11) - C(16)	113,9(3)
C(14) - C(15)	136,2(6)	C(13) - C(12) - C(11)	123,4(5)
C(15) - C(16)	139,9(5)	C(14) - C(13) - C(12)	119,8(4)
C(16) - C(11)	139,2(5)	C(15) - C(14) - C(13)	119,8(4)
C(21) - C(22)	138,7(5)	C(16) - C(15) - C(14)	119,8(5)
C(22) - C(23)	140,4(6)	C(11) - C(16) - C(15)	123,3(5)
C(23) - C(24)	138,4(9)	C(22) - C(21) - C(26)	114,8(5)
C(24) - C(25)	133,6(8)	C(25) - C(22) - C(21)	122,6(4)
C(25) - C(26)	138,1(7)	C(24) - C(23) - C(22)	119,3(4)
C(26) - C(21)	140,4(5)	C(25) - C(24) - C(23)	119,5(5)
N(1) - C(3)	143,9(5)	C(26) - C(25) - C(24)	121,2(5)
N(1) - C(4)	148,6(5)	C(21) - C(26) - C(25)	122,5(4)
N(1) - C(5)	146,3(6)	C(3) - N(1) - C(4)	112,2(5)
C(5) - C(6)	136,5(9)	C(3) - N(1) - C(5)	108,0(5)
N(2) - C(6)	145,8(6)	C(4) - N(1) - C(5)	109,5(5)
N(2) - C(7)	147,0(4)	N(1) - C(5) - C(6)	120,3(4)
N(2) - C(8)	146,3(6)	C(5) - C(6) - N(2)	117,4(4)
		C(6) - N(2) - C(7)	111,8(5)
		C(6) - N(2) - C(8)	107,9(4)
		C(7) - N(2) - C(8)	106,8(5)

C 18 / 78, Tab. 2



C 18 / 78, 1

Abb. 1. Struktur von Ph<sub>2</sub>Mg · tmeda

<sup>8)</sup> G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

Das Magnesium-Atom in Diphenylmagnesium · tmeda ist von den Phenylgruppen und den N-Atomen des Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Phenylgruppen sind leicht propellerartig angeordnet und selbst nicht völlig regulär-sechseckig, wie auch schon in  $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ <sup>10)</sup> und  $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ <sup>11)</sup> beobachtet wurde. Der Winkel an den mit Mg verbundenen C-Atomen C(11) und C(21) zu den *ortho*-ständigen C-Atomen beträgt 113.9 bzw. 114.8°. Andererseits sind die Bindungswinkel an den *o*-C-Atomen durchschnittlich bis auf 122.9° aufgeweitet. Damit ist die Verzerrung der Phenylgruppen zwar gleichsinnig, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Phenylbrücken in den oben genannten Vergleichsverbindungen, in denen zum Effekt der Bindung der Phenylgruppen an ein elektropositives Metall zusätzlich der Effekt der Bindung an Zentren mit Elektronenmangel kommt<sup>12)</sup>.

Erwartungsgemäß betragen die Mg–C-Abstände 216.7 pm und die Mg–N-Abstände 219.9 bzw. 220.5 pm. Die Ebenen mit C(11), Mg, C(21) und mit N(1), Mg, N(2) stehen nahezu senkrecht aufeinander (86.9°). Wie schon im  $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$  beobachtet, sind die C-Atome der Ethylenbrücke stark aus der Ebene N(1), Mg, N(2) ausgelenkt und zeigen starke thermische Schwingung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und Frau *H. Effinger* für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte diese Arbeit mit Sachmitteln.

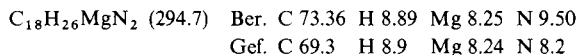
## Experimenteller Teil

Die *Darstellung von kristallisiertem  $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot \text{tmeda}$*  gelingt nur bei Verwendung äußerst sauberer Ausgangssubstanzen. Diphenylquecksilber (Merck) wurde zweimal aus Ligroin (120–140°C) umkristallisiert. tmeda wurde 14 Tage über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und anschließend destilliert. Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt.

*Diphenylmagnesium*<sup>13)</sup> wird durch zwanzigtägiges Schütteln von 24 g (1 mol) Magnesiumspänen mit 25 g (0.07 mol) Diphenylquecksilber in 200 ml Ether dargestellt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. auf 50 ml eingengt und mit 150 ml Benzol wieder aufgefüllt. Auf dem siedenden Wasserbad wird bei 400 Torr der restliche Ether entfernt, bis rein farbloses, mikrokristallines  $\text{Ph}_2\text{Mg}$  aus der Lösung ausfällt. Das stark pyrophore Präparat wird mehrmals mit heißem Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 9.0 g (72%).

Bei Zugabe von 7.95 ml einer 0.605 molaren Lösung (4.81 mmol) von tmeda in Toluol zu einer Suspension von 0.859 g (4.81 mmol) Diphenylmagnesium in 15 ml Toluol geht letzteres in Lösung. Nach Filtrieren, Zugabe von 50 ml Hexan und Abkühlen auf 0°C kristallisieren 0.75 g (53%) *Diphenylmagnesium · tmeda* aus.

Kristalle werden durch Abkühlen einer gesättigten Ether/Hexan-Lösung (1:1) auf 0°C erhalten.



<sup>9)</sup> Die Zeichnungen wurden mit Hilfe des Zeichenprogramms ORTEP angefertigt. *C. K. Johnson*, ORTEP: ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

<sup>10)</sup> *J. F. Malone* und *W. S. McDonald*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2646.

<sup>11)</sup> *D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978).

<sup>12)</sup> *K. Wade*, *Electron Deficient Compounds*, S. 126, Verlag Th. Nelsen Ltd., London 1971.

<sup>13)</sup> *W. Schlenk jr.*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 737 (1931).