

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXII¹⁾

**Darstellung und Kristallstruktur von
Bis[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)lithium]-
[di- μ -phenyl-bis(diphenylmagnesat)],
[Li(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)₂][Ph₂MgPh₂MgPh₂],
ein erster at-Komplex mit Phenyl-Brücken**

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. Februar 1978

Die Titelverbindung entsteht beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von Phenyllithium, Diphenylmagnesium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (tmeda). Ihre Kristallstruktur wurde röntgenographisch ermittelt (monokline Raumgruppe *C2/c*, 1830 Reflexe, *R*(gewichtet) = 0.036). Im Zentrum der Verbindung befindet sich das dimere Triphenylmagnesat [Ph₂MgPh₂MgPh₂]²⁻, welches isoelektronisch und isostrukturell mit (Ph₃Al)₂ ist. Die Bindung der beiden Li(tmeda)-Teile an diese Gruppe erfolgt durch die zwischen den endständigen Phenyl-Gruppen befindlichen Li-Atome. Dabei wird ein teilweise kovalenter Bindungscharakter (Drei-Zentren-Bindungen) angenommen.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXII¹⁾

Preparation and Crystal Structure of

**Bis[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)lithium] [Di- μ -phenyl-bis(diphenylmagnesate)],
[Li(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)₂][Ph₂MgPh₂MgPh₂], a First ate -Complex with Phenyl Bridges**

The title compound is formed from equimolar amounts of phenyllithium, diphenylmagnesium, and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda). Its crystal structure has been determined by *X*-ray analysis (monoclinic space group *C2/c*, 1830 reflexions, *R*(weighted) = 0.036). The central part of the compound consists of the dimeric triphenylmagnesate [Ph₂MgPh₂MgPh₂]²⁻, which is isoelectronic and isostructural to (Ph₃Al)₂. Both Li(tmeda) moieties are linked to this unit with each Li atom between two terminal phenyl groups. A partially covalent character of the bonding (three-centre bonds) is assumed.

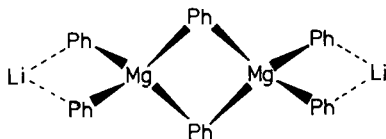
Seit Wittig, Meyer und Lange^{1a)} die Darstellung von Lithiumtriphenylmagnesat beschrieben, ist das System Phenyllithium-Diphenylmagnesium nur in Lösung untersucht worden. Dabei ließen sich durch ¹H- und ⁷Li-NMR-Messungen²⁾ at-Komplexe der Zusammensetzungen LiPh₃Mg und Li₂Ph₄Mg nachweisen.

¹⁾ XXI. Mitteil.: D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. 111, 3381 (1978).

^{1a)} G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

²⁾ L. M. Seitz und Th. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 89, 1602 (1967).

Mittels röntgenographischer Untersuchungen an Pulvern konnten wir die Existenz dieser Komplexe auch in Festsubstanz feststellen³⁾. Strukturuntersuchungen dieser Verbindungen sind mangels Einkristalle nicht möglich. IR-Messungen führten zu dem Schluß, daß LiPh_3Mg in Festsubstanz dimer vorliegt⁴⁾. Es wird eine Struktur mit brücken- und endständigen Phenylgruppen vorgeschlagen.



Durch Anlagerung von *tmeda* (*tmeda* = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) gelang die Darstellung von kristallinen at-Komplexen der Stöchiometrie $\text{Li}(\text{tmeda})\text{Ph}_3\text{Mg}$ und $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Ph}_4\text{Mg}$. Beide Komplexe entstehen bei der Zugabe von *tmeda* zu Suspensionen von PhLi und Ph_2Mg (Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1) in Toluol, wobei letztere in Lösung gehen.

Wir berichten im folgenden über die Struktur von $\text{Li}(\text{tmeda})\text{Ph}_3\text{Mg}$, die sich als dimer erwies. Eine entsprechende Untersuchung von $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Ph}_4\text{Mg}$ ist noch nicht abgeschlossen; die Zellparameter dieser Verbindung betragen:

$a = 1808.5(29)$ pm, $b = 1379.5(6)$ pm, $c = 1652.6(8)$ pm, $\beta = 101.05(9)^\circ$, $V = 4.0467 \cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{röntg.}} = 0.95$ gcm⁻³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$.

Röntgenstrukturuntersuchung

Ein beim Abkühlen aus einer Hexan/Toluol-Lösung gewonnener Einkristall ($0.2 \times 0.4 \times 0.5$ mm) der Titelverbindung wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Cu- K_α -Strahlung) vermessen.

Die Zellparameter betragen:

$a = 1674.3(5)$ pm, $b = 1665.6(4)$ pm, $c = 1713.7(6)$ pm, $\beta = 94.68(3)^\circ$, $V = 4.7629 \times 10^9$ pm³, $\rho_{\text{röntg.}} = 1.05$ gcm⁻³, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$ (Dimere).

Auf 1830 vermessenen Reflexen (keine Absorptionskorrekturen) basierend wurde die Struktur mittels Direktmethoden (MULTAN⁵⁾) gelöst und mit LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert (Programmsystem SHEL 76⁶⁾, Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, H-Atome isotrop). Der abschließende *R*-Wert beträgt 0.054 (ungewichtet, 0.036 gewichtet).

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

Das Grundgerüst des dimeren Triphenylmagnesats in der Titelverbindung entspricht der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ ⁸⁾. Die beiden Mg-Atome sind durch zwei Phenylgruppen ver-

³⁾ D. Thoennes, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.

⁴⁾ D. Thoennes, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1974.

⁵⁾ Modifiziertes Programmsystem MULTAN 74 nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.

⁶⁾ G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

⁷⁾ Alle Zeichnungen wurden mit Hilfe des Zeichenprogramms ORTEP angefertigt. C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, Revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

⁸⁾ J. F. Malone und W. S. McDonald, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2646.

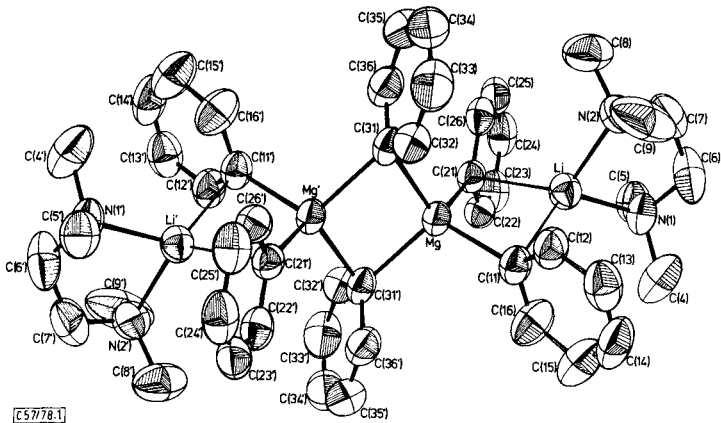
Tab. 1. Atomparameter und thermische Schwingungsparameter von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]_2[\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ (asymmetrische Einheit) (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch exp. $[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)]$)

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Li	0.2291(3)	-0.0759(3)	0.3109(3)	0.0789(37)	0.0750(42)	0.0767(35)	0.0103(33)	0.0060(29)	0.0050(33)
C(8)	0.1241(2)	0.0658(2)	0.2681(2)	0.1156(29)	0.1010(31)	0.0815(25)	0.0019(24)	0.0191(22)	0.0152(26)
C(5)	0.0996(2)	-0.0466(2)	0.1804(2)	0.1676(38)	0.1387(38)	0.0975(29)	-0.0200(28)	-0.0387(28)	0.0340(32)
N(1)	0.1626(2)	-0.0007(2)	0.2304(1)	0.1046(24)	0.0938(25)	0.0595(19)	0.0056(18)	0.0117(18)	0.0197(21)
C(6)	0.2217(3)	0.0298(3)	0.1810(2)	0.1246(36)	0.1643(46)	0.1080(33)	0.0677(33)	0.0448(30)	0.0478(35)
C(7)	0.2971(3)	0.0456(3)	0.2230(3)	0.1366(42)	0.1713(49)	0.1453(41)	0.0765(39)	0.0129(33)	-0.0454(40)
N(2)	0.3358(2)	-0.0269(2)	0.2655(2)	0.0838(23)	0.1115(28)	0.0792(22)	0.0028(21)	0.0231(18)	-0.0122(21)
C(8)	0.3963(2)	0.0047(2)	0.3247(2)	0.0991(29)	0.1842(45)	0.1245(32)	-0.0434(32)	0.0284(25)	-0.0422(31)
C(9)	0.3746(3)	-0.0767(3)	0.2123(3)	0.1873(44)	0.2209(57)	0.2038(47)	-0.0932(45)	0.1265(39)	-0.1099(41)
Mg	0.2728(1)	0.3064(1)	0.0616(0)	0.0791(7)	0.0712(7)	0.0506(6)	-0.0042(6)	0.0034(5)	-0.0028(7)
C(11)	0.2922(2)	0.2805(2)	0.1868(2)	0.0957(28)	0.0721(25)	0.0587(22)	0.0021(19)	0.0063(23)	-0.0084(23)
C(12)	0.2365(2)	0.2666(2)	0.2397(2)	0.1221(31)	0.0791(28)	0.0637(25)	0.0036(22)	0.0039(24)	0.0023(24)
C(13)	0.2566(3)	0.2471(2)	0.3198(3)	0.1587(40)	0.0891(31)	0.0847(35)	-0.0017(27)	0.0301(29)	-0.0081(33)
C(14)	0.3348(4)	0.2381(3)	0.3448(2)	0.2078(60)	0.1039(36)	0.0637(30)	0.0072(27)	-0.0158(35)	-0.0120(45)
C(15)	0.3939(3)	0.2485(3)	0.2967(3)	0.1561(44)	0.1539(43)	0.0958(36)	0.0261(34)	-0.0288(32)	-0.0102(35)
C(16)	0.3705(2)	0.2698(2)	0.2189(2)	0.1113(35)	0.1431(38)	0.0807(28)	0.0056(26)	-0.0029(24)	-0.0272(29)
C(21)	0.2956(3)	0.4346(2)	0.0492(2)	0.0690(27)	0.0787(29)	0.0528(19)	-0.0021(20)	0.0070(19)	0.0016(26)
C(22)	0.2411(2)	0.4969(3)	0.0303(2)	0.0850(29)	0.0964(32)	0.0587(22)	-0.0081(24)	0.0130(19)	-0.0108(31)
C(23)	0.2620(3)	0.5764(3)	0.0149(2)	0.1258(38)	0.0846(39)	0.0669(24)	-0.0088(25)	0.0044(26)	0.0166(32)
C(24)	0.3411(4)	0.5965(3)	0.0181(2)	0.1687(49)	0.0708(35)	0.0629(24)	0.0033(23)	0.0158(31)	-0.0195(36)
C(25)	0.3989(2)	0.5388(3)	0.0343(2)	0.1131(37)	0.0952(37)	0.0751(26)	-0.0044(28)	0.0220(23)	-0.0296(33)
C(26)	0.3748(3)	0.4612(3)	0.0509(2)	0.0899(32)	0.0813(33)	0.0641(22)	0.0013(22)	0.0072(20)	0.0080(25)
C(31)	0.1453(2)	0.2700(2)	0.0088(2)	0.0922(28)	0.0684(27)	0.0491(21)	0.0037(19)	-0.0007(21)	-0.0099(25)
C(32)	0.0992(3)	0.2312(2)	0.0620(2)	0.0960(31)	0.0937(30)	0.0811(26)	-0.0031(24)	0.0006(22)	0.0033(27)
C(33)	0.0221(3)	0.2335(3)	0.0778(2)	0.0913(40)	0.1641(50)	0.1105(34)	-0.0264(35)	0.0209(29)	-0.0261(35)
C(34)	-0.0138(3)	0.3167(4)	0.0391(3)	0.0863(39)	0.1908(71)	0.1340(51)	-0.0558(47)	-0.0129(33)	0.0304(41)
C(35)	0.0259(4)	0.3566(3)	-0.0142(3)	0.1275(49)	0.1335(44)	0.1188(39)	-0.0150(35)	-0.0308(34)	0.0349(39)
C(36)	0.1036(3)	0.3330(3)	-0.0285(2)	0.1041(33)	0.0978(35)	0.0727(24)	0.0020(25)	-0.0060(25)	-0.0017(27)
H(41)	0.0837(11)	0.0454(3)	0.2939(11)	0.0727(69)					
H(42)	0.0944(15)	0.1095(16)	0.2270(15)	0.1442(103)					
H(43)	0.1612(15)	0.0987(16)	0.3084(14)	0.1460(107)					
H(51)	0.0637(21)	-0.0767(26)	0.2235(26)	0.3291(227)					
H(52)	0.1456(23)	-0.0879(25)	0.1519(22)	0.2846(192)					
H(53)	0.0874(12)	-0.0049(14)	0.1497(12)	0.1023(83)					
H(61)	0.2047(15)	0.0778(18)	0.1499(15)	0.1740(123)					
H(62)	0.2689(18)	-0.0325(21)	0.1609(17)	0.2025(138)					
H(71)	0.3457(19)	0.0761(21)	0.1916(19)	0.2211(153)					
H(72)	0.2892(26)	0.0856(29)	0.2735(27)	0.3606(255)					
H(81)	0.4132(24)	-0.0814(28)	0.3189(25)	0.2928(224)					
H(82)	0.3702(13)	0.0431(14)	0.3533(12)	0.1082(86)					
H(83)	0.4314(16)	0.0442(18)	0.2962(16)	0.1634(114)					
H(91)	0.3382(19)	-0.1067(20)	0.1769(17)	0.1820(130)					
H(92)	0.4092(17)	-0.1179(19)	0.2536(20)	0.1620(121)					
H(93)	0.4068(11)	-0.0527(14)	0.1899(12)	0.0780(74)					
H(12)	0.1778(11)	0.2750(13)	0.2234(11)	0.0968(80)					
H(13)	0.2088(12)	0.2419(15)	0.3445(13)	0.1188(91)					
H(14)	0.3440(13)	0.2212(15)	0.3980(13)	0.1288(95)					
H(15)	0.4538(27)	0.2155(28)	0.3125(26)	0.4029(174)					
H(16)	0.4092(11)	0.2912(13)	0.1887(11)	0.0932(78)					
H(22)	0.1856(9)	0.4833(11)	0.0286(9)	0.0513(59)					
H(23)	0.2215(13)	0.6174(15)	0.0040(13)	0.1339(99)					
H(24)	0.3533(12)	0.6484(13)	0.0034(11)	0.0916(75)					
H(25)	0.4517(14)	0.5617(16)	0.0368(14)	0.1512(106)					
H(26)	0.4149(10)	0.4208(11)	0.0619(10)	0.0617(64)					
H(32)	0.1217(11)	0.1883(12)	0.0881(10)	0.0763(69)					
H(33)	-0.0045(16)	0.2178(16)	0.1179(15)	0.1739(119)					
H(34)	-0.0587(14)	0.3388(16)	0.0531(15)	0.1556(109)					
H(35)	0.0130(14)	0.4023(15)	-0.0377(14)	0.1430(102)					
H(36)	0.1301(11)	0.3662(13)	-0.0633(11)	0.0890(95)					

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ (asymmetrische Einheit) (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1)

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Mg - C(11)	218,6(3)	C(31) - Mg - C(31')	102,7(1)
Mg - C(21)	218,2(3)	Mg - C(31) - Mg'	77,3(3)
Mg - C(31)	232,9(3)	C(11) - Mg - C(21)	106,0(1)
Mg - C(31')	228,6(3)	C(11) - Mg - C(31)	112,9(1)
C(11) - C(12)	137,3(5)	C(21) - Mg - C(31)	112,3(1)
C(12) - C(13)	142,3(6)	C(11) - Mg - C(31')	111,1(1)
C(13) - C(14)	135,2(8)	C(21) - Mg - C(31')	112,1(1)
C(14) - C(15)	135,1(7)	C(12) - C(11) - C(16)	112,7(3)
C(15) - C(16)	140,4(6)	C(13) - C(12) - C(11)	123,8(3)
C(16) - C(11)	139,1(6)	C(14) - C(13) - C(12)	118,3(4)
C(21) - C(22)	140,3(6)	C(15) - C(14) - C(13)	122,1(4)
C(22) - C(23)	140,0(7)	C(16) - C(15) - C(14)	116,7(4)
C(23) - C(24)	136,2(8)	C(11) - C(16) - C(15)	126,1(4)
C(24) - C(25)	137,6(7)	C(22) - C(21) - C(26)	111,6(3)
C(25) - C(26)	139,0(7)	C(23) - C(22) - C(21)	125,1(4)
C(26) - C(21)	139,7(6)	C(24) - C(23) - C(22)	118,9(4)
C(31) - C(32)	140,0(5)	C(25) - C(24) - C(23)	120,1(4)
C(32) - C(33)	139,1(7)	C(26) - C(25) - C(24)	118,7(4)
C(33) - C(34)	135,8(8)	C(21) - C(26) - C(25)	125,5(4)
C(34) - C(35)	134,7(8)	C(32) - C(31) - C(36)	111,6(3)
C(35) - C(36)	139,6(5)	C(33) - C(32) - C(31)	125,0(4)
C(36) - C(31)	139,9(5)	C(34) - C(33) - C(32)	119,5(4)
Li - N(1)	211,3(5)	C(35) - C(34) - C(33)	119,4(5)
Li - N(2)	216,6(6)	C(36) - C(35) - C(34)	120,3(5)
N(1) - C(4)	145,9(4)	C(31) - C(36) - C(35)	124,2(4)
N(1) - C(5)	151,1(5)	N(1) - Li - N(2)	87,0(2)
N(1) - C(6)	144,6(5)	C(4) - N(1) - C(5)	108,8(3)
C(6) - C(7)	142,5(6)	C(4) - N(1) - C(6)	109,9(3)
N(2) - C(7)	152,7(6)	C(5) - N(1) - C(6)	109,0(3)
N(2) - C(8)	147,1(4)	N(1) - C(6) - C(7)	112,9(3)
N(2) - C(9)	142,7(6)	C(6) - C(7) - N(2)	114,8(4)
Mg - Mg'	288,2(2)	C(7) - N(2) - C(8)	106,7(3)
Li - Mg	293,6	C(7) - N(2) - C(9)	110,7(3)
Li - C(11)	241,9	C(8) - N(2) - C(9)	109,0(3)
Li - C(21)	247,2		

[C57781a6.2]

Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ ⁷⁾

brückt (Mehrzentrenbindungen) und besitzen jeweils zwei endständige Phenylgruppen. Die Verbindung ist das erste Beispiel für Phenylbrücken in Metallorganen der 2. Hauptgruppe. Weitere bekannte Verbindungen mit organischen Resten als Brückenliganden sind die polymeren Dialkyle $(\text{CH}_3)_2\text{Be}^9$, $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}^{10}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}^{11}$.

Da das Dimere durch Inversion am Molekülschwerpunkt aus dem Monomeren (asymmetrische Einheit) erzeugt wird, sind alle symmetrieverwandten Ebenen parallel. So ergibt sich auch, daß die Atome Mg, Mg', C(31) und C(31') eine Ebene bilden. Die zu den Brücken-C-Atomen *p*-ständigen C-Atome C(34) und C(34') liegen in dieser Ebene und die Ringebenen der Brücken-Phenyle stehen senkrecht darauf.

Ebenso stehen die durch Mg, C(11), C(21) und Mg', C(11'), C(21') definierten Ebenen senkrecht auf diesem mittleren Vierring, desgleichen die durch Li, C(11), C(21) und Li', C(11'), C(21') gebildeten Ebenen. Nahezu koplanar mit dem zentralen Mg_2C_2 -Ring liegen auch die Li-Atome (Abweichung 5.4 pm). Gegenüber dem Mg_2C_2 -Ring sind die aus Li, N(1), N(2) und Li', N(1'), N(2') gebildeten Ebenen nur um 2.8° verdreht. Für die endständigen Phenylgruppen bildet die Mg_2C_2 -Ebene fast eine Spiegelebene (Abweichung 1.5°).

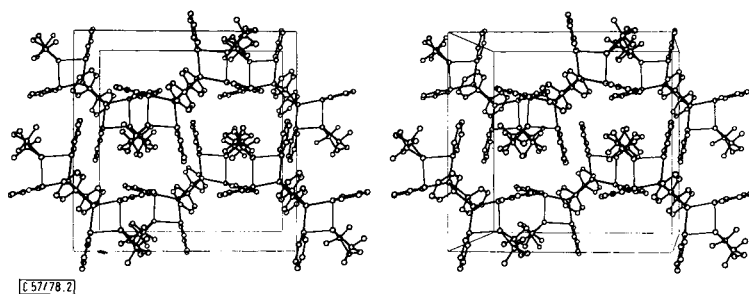


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$

Durch einen Packungseffekt der Elementarzelle (s. Abb. 2) sind die beiden Molekülteile $\text{Li}(\text{tmeda})$ nicht ganz symmetrisch in das zentrale Magnesat-Gerüst eingefügt. Die Atome Li, C(11), C(21) und Mg der asymmetrischen Einheit sind nämlich nicht koplanar. Vielmehr bildet die Ebene aus Li, C(11), C(21) mit der Ebene Mg, C(11), C(21) einen Winkel von 151.5° . Entsprechend sind die endständigen Phenylgruppen verdreht und stehen nicht senkrecht auf der Ebene Mg, C(11), C(21) (Winkel 101.0 und 103.5°).

Obleich die Verbindung entsprechend der Formulierung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ als aus komplexen Ionen bestehend beschrieben wird, ist die Bindung der Li-Atome an den Magnesat-Rest sicher nicht ausschließlich ionisch. So sind die Abstände Li–C(11) und Li–C(21) mit 242 und 247 pm nicht wesentlich länger als in $(\text{CH}_3\text{Li})_4^{12}$ (231 pm) oder $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2^{13}$ (221 und 228 pm). Außerdem sind sich Li und Mg in ihren Elektronegativitäten ähnlich (0.98 und 1.31 nach Pauling). Insofern sind

⁹⁾ A. I. Snow und R. E. Rundle, Acta Crystallogr. 4, 348 (1951).

¹⁰⁾ E. Weiss, J. Organomet. Chem. 2, 314 (1964).

¹¹⁾ E. Weiss, J. Organomet. Chem. 4, 101 (1965).

¹²⁾ E. Weiss und G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).

¹³⁾ D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. 111, 3157 (1978).

auch zwischen den Li-Atomen und den Phenyl-C-Atomen (11) und (21) kovalente Bindungsanteile im Sinne von Mehrzentrenbindungen anzunehmen.

Einige weitere Bindungsabstände und -winkel sind besonders erwähnenswert. Die Abstände der Mg-Atome zu den endständigen Phenyl-Gruppen sind mit 218,6 pm und 218,2 pm ähnlich wie in $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot \text{tmeda}$ ¹⁾ (216,7 pm). Erwartungsgemäß sind die Abstände zu den Brücken-C-Atomen deutlich länger (232,9 pm und 228,6 pm). Sie liegen damit noch über den entsprechenden Abständen in $(\text{Me}_2\text{Mg})_\infty$ ¹⁰⁾ (224 pm) und $(\text{Et}_2\text{Mg})_\infty$ ¹¹⁾ (226 pm). Der Bindungswinkel an den Mg-Atomen zu den Brücken-Atomen C(31) und C(31') beträgt 102,7°. Er ist somit kleiner als in den polymeren Dialkylmagnesium-Verbindungen (105° und 108°). Andererseits ist der Winkel Mg–C(31)–Mg' mit 77,3° größer als in $(\text{Me}_2\text{Mg})_\infty$ (75°) oder $(\text{Et}_2\text{Mg})_\infty$ (72°). Diese Winkel ergeben sich durch den mit 288,2 pm größeren Mg–Mg'-Abstand im Vergleich zu $(\text{Me}_2\text{Mg})_\infty$ (272 pm) und $(\text{Et}_2\text{Mg})_\infty$ (267 pm). Die anderen Bindungswinkel an Mg und Mg' sind nahezu tetraedrisch.

Alle Phenylgruppen im dimeren Triphenylmagnesat zeigen charakteristische Abweichungen vom regulären Sechseck, wie sie in $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ ¹³⁾ und anderen Phenyl-Metall-Verbindungen gefunden wurden. Die Winkel an den Metall-substituierten C-Atomen zu ihren *o*-ständigen C-Atomen sind deutlich zugespitzt (Mittel 112,0°). Andererseits sind die Bindungswinkel an den *o*-C-Atomen zu ihren Nachbar-C-Atomen aufgeweitet (Mittel 125,0°). Diese Abweichungen sind bei der Titelverbindung und bei $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ größer als in $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot \text{tmeda}$ ¹⁾, welches nur endständige Phenylgruppen enthält. Folglich hat die Mehrzentrenbindung auf die Gestalt der Phenylgruppen einen zusätzlichen und gleichsinnigen Effekt wie die elektronenziehende Wirkung eines Metalls¹⁴⁾.

Eine kryoskopische Molmassenbestimmung der Titelverbindung in Benzol ergab den Wert 564. Da die Molmasse des Dimeren 757 beträgt, ist auf eine teilweise Dissoziation in Lösung zu schließen.

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 die Arbeit mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Phenyllithium¹³⁾ und Diphenylmagnesium¹⁾ wurden wie früher beschrieben dargestellt.

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-[di- μ -phenyl-bis(diphenylmagnesat)]: 20,85 ml einer 0,605 M Lösung (12,65 mmol) von tmeda in Toluol gibt man zu einer Suspension von 1,06 g (12,6 mmol) Phenyllithium und 2,26 g (12,68 mmol) Diphenylmagnesium in 40 ml Toluol, wobei letztere in Lösung gehen. Nach Filtrieren wird die Lösung mit 60 ml Hexan aufgefüllt und über Nacht auf 0°C gekühlt. Ausb. 2,8 g (58%). Einkristalle von $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Ph}_3\text{Mg}]_2$ werden aus einer gesättigten Hexan/Toluol-Lösung (2:1) beim Abkühlen auf 5°C erhalten.

$\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{N}_4$ (757,6) Ber. C 76,10 H 8,25 Li 1,83 Mg 6,42 N 7,40
 Gef. C 75,0 H 8,2 Li 1,7 Mg 6,7 N 6,4
 Molmasse 564 (kryoskop. in Benzol)

¹⁴⁾ K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, S. 126, Verlag Th. Nelson Ltd., London 1971.