

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXVII¹⁾

Darstellung und Kristallstruktur von Bis(phenylethynyl)bis-(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$

Bernd Schubert, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

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

Eingegangen am 26. Januar 1981

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXVII¹⁾

Preparation and Crystal Structure of Bis(phenylethynyl)bis(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$

The title compound has been prepared from bis(phenylethynyl)magnesium and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda) and investigated by *X*-ray diffraction methods (orthorhombic space group *Cmcm*, $Z = 4$, 696 reflections, $R = 0.049$). It represents a first example of an organomagnesium compound with octahedral coordination of the central atom. The phenylethynyl ligands are in *trans* position.

In der Reihe der Magnesiumorganyle mit tmeda als Komplexligand, z. B. $\text{Me}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}^2)$ und $\text{Ph}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}^3)$, konnten wir als weiteres Addukt $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ herstellen und seine Kristallstruktur aufklären. Damit wurde ein erstes Beispiel eines Magnesium-Alkynyl-Komplexes untersucht. Während alle bisher bekannten Magnesiumorganyle ein tetraedrisch koordiniertes Zentralatom besitzen, tritt hier erstmalig die Koordinationszahl 6 auf.

Unkomplexiertes $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, welches wir aus $\text{Ph}_2\text{Mg}^4)$ und $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ herstellten, ist nur als Kristallpulver erhältlich. Die weitere Umsetzung mit tmeda zu $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ ermöglichte die Züchtung von Einkristallen aus einer Toluol-Lösung.

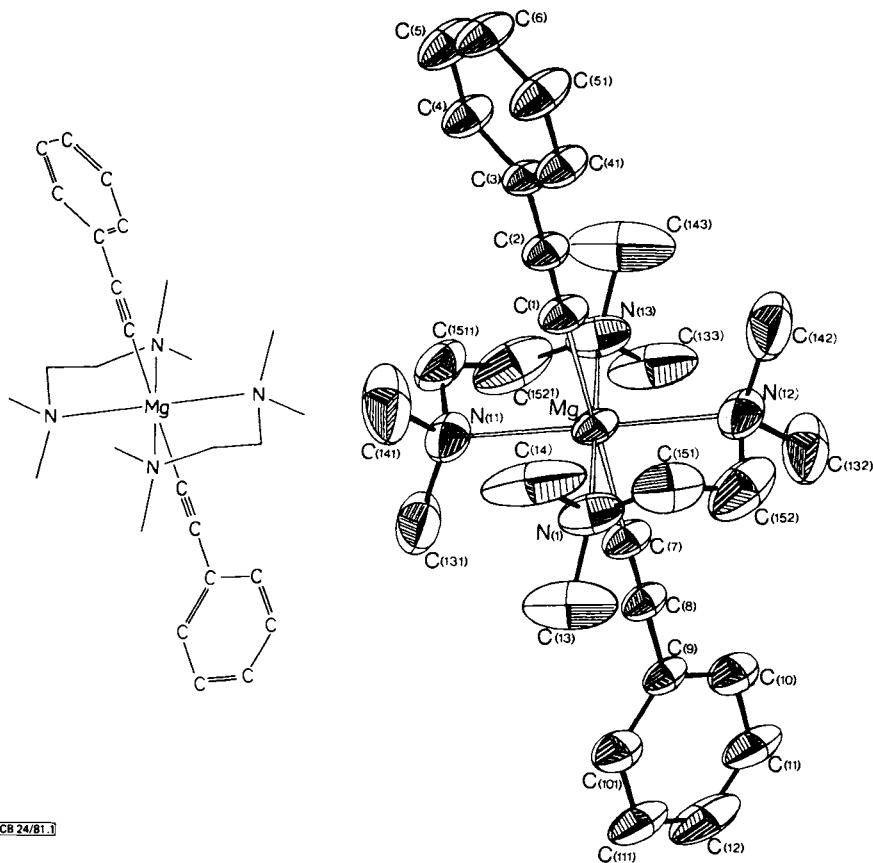
Röntgenstrukturanalyse

Ein Kristall ($0.05 \times 0.5 \times 1.5$ mm) wurde mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer vermessen ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung). Kristalldaten: $a = 1009.5$ (7), $b = 2249.7$ (12), $c = 1243.3$ (6) pm, Zellvolumen $V = 2.822 \cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{röntg}} = 1.08$ gcm⁻³, rhombische Raumgruppe *Cmcm*, $Z = 4$ Moleküle/Zelle.

Die Struktur wurde aus 696 symmetrieunabhängigen und signifikanten Reflexen (keine Absorptionskorrektur) mittels Direktmethoden gelöst und verfeinert (modifiziertes Programm-System SHEL X⁵⁾). Es wurden berechnete H-Lagen eingesetzt und diese gemeinsam mit den übrigen Atomen verfeinert. Als abschließender *R*-Wert (ungewichtet) ergab sich 0.049.

Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten Atomabstände und Winkel mit ihren Standardabweichungen.

Chem. Ber. 114 (1981)



CB 24/81.1

Abb. 1. Schematische Darstellung und ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$

In der Titelverbindung (Abb. 1) liegt ein pseudooktaedrisch koordiniertes Mg-Atom mit *trans*-ständigen Phenylethynyl-Liganden vor. Dabei befinden sich die beiden Phenylgruppen senkrecht zueinander (Spiegelebenen). Wir führen die Koordinationszahl 6 des Mg-Atoms auf den relativ geringen Raumbedarf der $-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen zurück. Die sperrigeren Alkyl- und Aryl-Gruppen ermöglichen nur eine vierfache Koordination.

Die Mg–C-Abstände betragen 217.6 und 220.0 pm; sie sind vergleichbar mit denjenigen in $\text{Ph}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}^2$ (216.7 pm) oder $\text{Me}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}^3$ (216.6 pm). Auf Grund der unterschiedlichen Hybridisierung am C-Atom wäre ein kürzerer Mg–C-Abstand in der Alkynylverbindung zu erwarten. Jedoch liegt hier eine oktaedrische Koordination am Zentralatom vor, welche im Vergleich zu tetraedrischer Koordination eine Radienzunahme des Zentralatoms von etwa 5% erwarten läßt, so daß sich die beiden Effekte weitgehend aufheben. Die Radienzunahme macht sich jedoch bei den Mg–N-Abständen bemerkbar. Diese sind in der Titelverbindung deutlich länger (237.5 pm) als in der Phenyl- (220 pm) bzw. Methylverbindung (223 und 226 pm).

Kleine Differenzen in den N–Mg–N-Winkeln der Chelatringe führen wir gleichfalls auf derartige Einflüsse zurück. Die Mg–N-Bindungen liegen um etwa 45° versetzt zu den Ebenen der

Phenylgruppen (Spiegelebenen). Wie in früher untersuchten Beispielen sind die tmeda-Liganden nicht planar und zeigen starke thermische Bewegungen, besonders der Methyl- und Methylen-Gruppen. Sowohl die vier Methyl- als auch die beiden Methylen-C-Atome erscheinen dabei in zwei kristallographischen Lagen mit jeweils halber Besetzung, wodurch für diesen Molekülteil eine Spiegelebene erzeugt wird. In Abb. 1 ist jedoch nur eine der Atomlagen der tmeda-Liganden dargestellt. Entsprechendes gilt für die in Tab. 1 angegebenen Parameter der C- und H-Atome der tmeda-Liganden.

Tab. 1. Atomparameter und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von $Mg(C \equiv CPh)_2(tmeda)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mg	0	0.1273(1)	1/4	0.057(2)	0.025(1)	0.082(2)	0	0	0
C(1)	0	0.0305(3)	"	0.070(6)	0.030(4)	0.089(6)	0	0	0
C(2)	0	-0.0237(3)	"	0.065(6)	0.031(4)	0.074(6)	0	0	0
C(3)	0	-0.0877(2)	"	0.060(6)	0.026(3)	0.068(6)	0	0	0
C(4)	-0.1182(5)	-0.1192(2)	"	0.054(4)	0.036(2)	0.107(5)	0	0	-0.002(3)
C(5)	-0.1167(6)	-0.1815(2)	"	0.065(5)	0.039(3)	0.156(6)	0	0	-0.013(3)
C(6)	0	-0.2113(3)	"	0.067(6)	0.026(4)	0.144(8)	0	0	0
C(7)	0	0.2250(3)	"	0.061(5)	0.031(4)	0.094(7)	0	0	0
C(8)	0	0.2789(3)	"	0.041(4)	0.037(4)	0.084(6)	0	0	0
C(9)	0	0.3432(3)	"	0.032(4)	0.034(4)	0.086(7)	0	0	0
C(10)	0	0.3748(2)	0.3453(5)	0.085(5)	0.051(3)	0.089(5)	-0.011(4)	0	0
C(11)	0	0.4372(2)	0.3433(6)	0.099(5)	0.051(4)	0.141(8)	-0.031(5)	0	0
C(12)	0	0.4663(3)	1/4	0.081(6)	0.026(5)	0.227(26)	0	0	0
N(1)	0.1798(3)	0.1265(1)	0.1267(3)	0.091(3)	0.048(2)	0.115(3)	-0.001(2)	0.037(3)	-0.002(2)
C(13)	0.1914(6)	0.1787(2)	0.0573(5)	0.188(8)	0.071(3)	0.167(7)	0.021(4)	0.111(7)	0.009(4)
C(14)	0.1853(7)	0.0744(2)	0.0572(5)	0.252(8)	0.074(4)	0.203(7)	-0.036(4)	0.156(7)	-0.015(4)
C(15)	0.2863(9)	0.1076(4)	0.1936(8)	0.060(5)	0.082(10)	0.158(7)	0.021(6)	0.035(4)	0.021(5)
C(152)	0.2883(9)	0.1436(4)	0.2944(10)	0.073(5)	0.076(10)	0.246(10)	0.001(6)	-0.035(4)	-0.002(5)
H(1)	-0.202(5)	-0.102(3)	1/4	0.12(4)					
H(2)	-0.190(5)	-0.199(3)	"	0.11(3)					
H(3)	0	-0.255(3)	"	0.11(3)					
H(4)	0	0.358(2)	0.411(4)	0.08(3)					
H(5)	0	0.452(4)	0.407(5)	0.13(4)					
H(6)	0	0.508(3)	1/4	0.11(4)					
H(7)	0.113(9)	0.176(6)	0.011(8)	0.26(7)					
H(8)	0.187(6)	0.211(6)	0.109(5)	0.14(4)					
H(9)	0.270(7)	0.178(5)	0.013(6)	0.18(5)					
H(10)	0.188(8)	0.039(6)	0.111(8)	0.20(6)					
H(11)	0.111(11)	0.077(7)	0.008(9)	0.28(8)					
H(12)	0.260(5)	0.074(3)	0.016(4)	0.12(4)					
H(13)	0.362(7)	0.113(4)	0.151(6)	0.17(5)					
H(14)	0.282(5)	0.065(3)	0.210(5)	0.09(3)					
H(15)	0.382(4)	0.138(2)	0.325(3)	0.06(3)					
H(16)	0.287(4)	0.186(2)	0.289(4)	0.07(3)					

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:
 $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*h \cdot b^*k + 2U_{13}a^*h \cdot c^*l + 2U_{23}b^*k \cdot c^*l)]$, für die
 isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) gilt:
 $T = \exp[-8\pi^2U(\sin^2\theta)/\lambda^2]$; U_{ij} und U in 10^3Å^2 .

Tab. 2. Atomabstände und Winkel von $Mg(C \equiv CPh)_2(tmeda)_2$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Mg -C(1)	217.6(6)	N(1) -Mg	-N(12) 80.4(2)
Mg -C(7)	220.0(6)	N(1) -Mg	-C(1) 89.4(2)
Mg -N(1)	237.5(3)	N(1) -Mg	-C(7) 90.4(1)
N(1) -C(1)	146.3(5)	C(1) -Mg	-C(7) 180.0
N(1) -C(14)	145.7(6)	Mg -N(1)	-C(15) 115.9(3)
N(1) -C(151)	142.8(9)	Mg -N(1)	-C(14) 114.7(3)
N(12) -C(152)	151.9(10)	Mg -N(1)	-C(151) 101.8(4)
C(151) -C(152)	149.2(11)	Mg -N(12)	-C(152) 97.6(4)
C(1) -C(2)	121.9(8)	N(1)	-C(151) -C(152) 109.6(7)
C(2) -C(3)	144.1(8)	N(12)	-C(152) -C(151) 113.6(7)
C(3) -C(4)	138.7(5)	C(13)	-N(1) -C(14) 107.0(4)
C(4) -C(5)	140.1(6)		
C(5) -C(6)	135.5(6)		
C(7) -C(8)	121.3(8)		
C(8) -C(9)	144.5(8)		
C(9) -C(10)	138.3(6)		
C(10) -C(11)	140.3(7)		
C(11) -C(12)	133.5(7)		
C-H(Phenyl)	91.5(Mittel)		
C-H(Methyl)	97.4(Mittel)		
C-H(Methylen)	97.4(Mittel)		

Bisher wurden nur sehr wenige Metallalkynyle röntgenographisch untersucht. Hierzu zählen die Alkalihydrogenacetylide $MC \equiv CH$ ($M = Na, K, Rb$) und -propynylide $MC \equiv CCH_3$ ($M = Na, K$)⁶⁾, für welche Schichtstrukturen gefunden wurden. Ein unmittelbarer struktureller Bezug zur Titelverbindung besteht daher nicht. Dies gilt auch für die dimere Verbindung Methyl(1-propinyl)-beryllium-trimethylamin, $[CH_3BeC \equiv CCH_3 \cdot N(CH_3)_3]_2$ ⁷⁾, welche zwei Alkinyl-Brücken enthält.

Es gelang uns auch die Darstellung eines Li-Komplexes mit der Zusammensetzung $(\text{LiC}\equiv\text{CPh})_2\cdot\text{tmeda}$. Seine röntgenographische Untersuchung ist vorgesehen.

Unsere Arbeiten wurden dankenswerterweise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Wir danken ferner Herrn Dr. J. Kopf für Kristallmessungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und destilliert. tmeda (Firma Merck) wurde über Natrium im N_2 -Strom mit einer Vakuum-Drehbandkolonne destilliert, Ph_2Mg wie früher berichtet²⁾ dargestellt.

Bis(phenylethynyl)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$: Eine Lösung von 2.02 g (20.0 mmol) Phenylacetylen in 10 ml Hexan wird bei Raumtemp. zu einer Suspension von 1.785 g (10.0 mmol) Ph_2Mg in 20 ml Hexan unter Rühren getropft. Die leicht exotherme Reaktion kann bei 15 min Zutropfzeit ohne Kühlung unter 30°C gehalten werden. Es entsteht eine klare Lösung, aus der nach Reaktionsende reines $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ ausfällt. Es wird bei 0°C abfiltriert und bei 10^{-1} Torr und Raumtemp. getrocknet. Ausb. 2.08 g (92%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Mg}$ (226.6) Ber. C 84.82 H 4.45 Mg 10.73 Gef. C 84.12 H 4.62 Mg 11.02

Bis(phenylethynyl)bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$: Eine Suspension von 0.893 g (5.0 mmol) Ph_2Mg in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 1.01 g (10.0 mmol) Phenylacetylen und 1.162 g (10.0 mmol) tmeda in 20 ml Toluol versetzt. Es entsteht eine klare gelbliche Lösung, aus der bei Reaktionsende farbloses $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ ausfällt. Das Präparat wird abfiltriert und bei 10^{-1} Torr getrocknet. Aus dem Filtrat können bei 0°C innerhalb einer Woche blättchenförmige Einkristalle gezüchtet werden. Ausb. 2.14 g (93%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{MgN}_4$ (459.0) Ber. C 73.27 H 9.22 Mg 5.30 N 12.21

Gef. C 73.11 H 9.28 Mg 5.64 N 11.90

¹⁾ XXVI. Mitteil.: T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **114**, 209 (1981).

²⁾ D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3381 (1978).

³⁾ T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **191**, 1 (1980).

⁴⁾ A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2215 (1938).

⁵⁾ G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

⁶⁾ E. Weiss und H. Plass, Chem. Ber. **101**, 2947 (1968).

⁷⁾ B. Morosin und J. Howatson, J. Organomet. Chem. **29**, 7 (1971), vgl. auch G. E. Coates und B. R. Francis, J. Chem. Soc. **1971**, 160, und dort zit. Lit.