

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXXII¹⁾

**Darstellung und Kristallstrukturen zweier neuer
Lithium-Magnesate mit Phenylethynyl- bzw. Benzyl-Liganden:
 $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{-}[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]$**

Bernd Schubert und Erwin Weiss*

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

Eingegangen am 30. März 1983

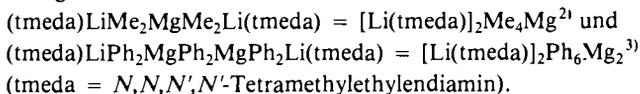
Die Titelverbindungen **1** und **6** sowie die Lithium-magnesate $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2(\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Mg}$ (**2**) und $[\text{Li}_2(\text{tmhda})](\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Mg}$ (**3**) (tmeda: $\text{Me}_2\text{N}[\text{CH}_2]_n\text{NMe}_2$, $n = 2$, tmhda: $n = 6$) wurden dargestellt. In der asymmetrischen Einheit von $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (**1**) ist das Mg-Atom von drei $\text{PhC}\equiv\text{C}$ - und einem tmeda-Liganden trigonal-bipyramidal koordiniert. $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{-}[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]$ (**6**) ist das erste Beispiel für ein Benzyl-metallat. Das Kation $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$ und das Anion $[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]^-$ sind im Kristall klar getrennt. Das Anion enthält ein Mg-Atom mit Benzyliganden in verzerrt tetraedrischer Koordination und eine (tmeda)Li-Einheit.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXXII¹⁾

Preparation and Crystal Structures of two new Lithium Magnesates with Phenylethynyl and Benzyl Ligands: $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ and $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{-}[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]$

The title compounds **1** and **6** as well as the lithium magnesates $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2(\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Mg}$ (**2**) and $[\text{Li}_2(\text{tmhda})](\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Mg}$ (**3**) (tmeda: $\text{Me}_2\text{N}[\text{CH}_2]_n\text{NMe}_2$, $n = 2$, tmhda: $n = 6$) have been prepared. The asymmetric unit of $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (**1**) contains a Mg atom with trigonal bipyramidal coordination by three $\text{PhC}\equiv\text{C}$ and one tmeda ligands. $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{-}[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]$ (**6**) is the first example of a benzyl metalate. The cation $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$ and the anion $[(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]^-$ are clearly separated in the crystal. The latter part contains a Mg atom with distorted tetrahedral coordination by benzyl ligands and an additional (tmeda)Li moiety.

Lithium- und Magnesiumorganyle können sich in verschiedener Weise zu gemischten at-Komplexen verbinden. Unsolvatisiert sind sie nur als Kristallpulver erhältlich, ihre Strukturen konnten daher röntgenographisch noch nicht aufgeklärt werden. Gesicherte Strukturaussagen liegen bei folgenden Diamin-komplexierten Methyl- und Phenylverbindungen vor:



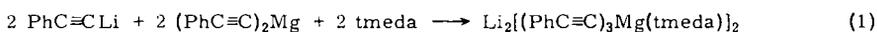
Bemerkenswert ist dabei das Auftreten von Methyl- und Phenyl-Brücken, was in den jeweils an erster Stelle genannten Formeln zum Ausdruck kommt.

Wir berichten nunmehr über entsprechende Untersuchungen an Phenylethynyl- und Benzyl-at-Komplexen.

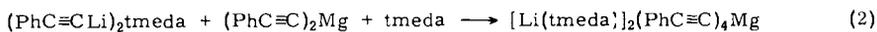
Lithium-(phenylethynyl)magnesate

Die Magnesate sind aus $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ und $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Mg}$ in Gegenwart eines Diamins darstellbar. Dabei ist, wie schon aus anderen Untersuchungen bekannt, das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangsstoffe von Bedeutung für die Zusammensetzung der Produkte. Dies wurde z. B. bei der Synthese der Methyl- und Phenylverbindungen $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{R}_4\text{Mg}$ und $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{R}_6\text{Mg}_2^{2,3)}$ deutlich.

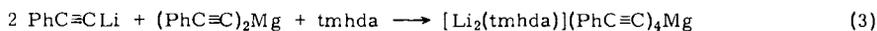
Dementsprechend erhielten wir mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ und $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Mg}$ in Toluol/Hexan-Lösung je nach Molverhältnis entsprechend den Reaktionsgleichungen (1)–(3) die neuen at-Komplexe **1**–**3**.



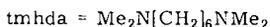
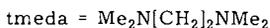
1



2



3



Gleichung (2) zeigt ferner, daß die metallorganischen Komponenten in bereits komplexierter Form eingesetzt werden können.

Schließlich kann auch die Art des Organyl- bzw. Diamin-Liganden einen Einfluß auf die Zusammensetzung und Struktur der Metallorganyle haben. Der Diamin-Einfluß zeigt sich bei den Verbindungen $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_2\text{tmeda}$, $(\text{PhC}\equiv\text{CLi}\cdot\text{tmpda})_2$ und $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2$, welche aus $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ und den Diaminen tmeda, tmpda (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin) und tmhda (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin) entstehen.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (**1**)

Ein aus Toluol/Hexan-Lösung erhaltener Einkristall ($1.0 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$) wurde, wie früher⁴⁾ beschrieben, vermessen und lieferte 2640 signifikante ($> 3\sigma$) und symmetrieunabhängige Reflexe.

Monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 2329.4(20)$, $b = 1103.0(4)$, $c = 2238.8(10) \text{ pm}$, $\beta = 105.05(5)^\circ$, $V = 5.5557 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 4$ (asymm. Einheit = $\frac{1}{2} \mathbf{1}$), $\rho_f = 1.078 \text{ g cm}^{-3}$.

Die mittels Direktmethoden (MULTAN 78) erhaltene Struktur konnte mit LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen bis $R = 0.076$ (ungewichtet) verfeinert werden (Li, C und N mit anisotropen Temperaturfaktoren, H isotrop mit berechneten Lagen).^{*}

^{*}) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50360, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Atomlagen (ohne H), ausgewählte Atomabstände und Winkel aufgeführt.

Tab. 1. Atomlagen mit Standardabweichungen und äquivalente Temperaturfaktoren von $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (1); $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

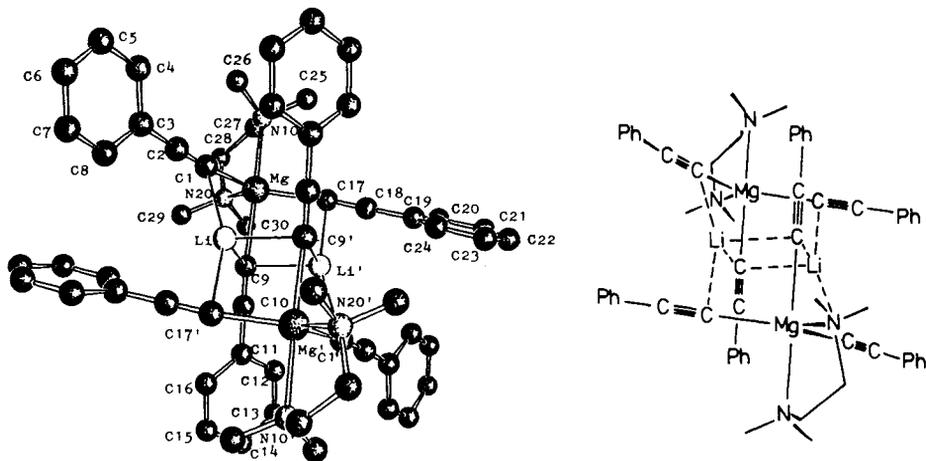
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.2047(1)	0.3897(2)	0.9016(1)	0.058
Li	0.3123(3)	0.2512(8)	-0.0101(3)	0.065
C(1)	0.2858(2)	0.3108(5)	0.8859(2)	0.067
C(2)	0.3293(2)	0.2502(5)	0.8849(2)	0.060
C(3)	0.3795(2)	0.1752(5)	0.8842(2)	0.055
C(4)	0.4238(2)	0.2157(5)	0.8568(2)	0.076
C(5)	0.4730(2)	0.1419(7)	0.8586(3)	0.093
C(6)	0.4786(2)	0.0321(6)	0.8857(3)	0.092
C(7)	0.4351(3)	-0.0092(6)	0.9123(3)	0.093
C(8)	0.3856(2)	0.0614(5)	0.9104(2)	0.075
C(9)	0.2519(2)	0.4066(5)	1.0055(2)	0.061
C(10)	0.2833(2)	0.4419(4)	1.0535(2)	0.055
C(11)	0.3228(2)	0.4857(4)	1.1107(2)	0.055
C(12)	0.3814(2)	0.5116(5)	1.1127(2)	0.076
C(13)	0.4212(2)	0.5516(6)	1.1665(3)	0.097
C(14)	0.4017(3)	0.5663(7)	1.2186(3)	0.106
C(15)	0.3440(3)	0.5411(6)	1.2188(2)	0.099
C(16)	0.3034(2)	0.4995(5)	1.1644(2)	0.077
C(17)	0.1254(2)	0.3100(5)	0.9203(2)	0.058
C(18)	0.0798(2)	0.2644(5)	0.9270(2)	0.058
C(19)	0.0248(2)	0.2094(5)	0.9307(2)	0.062
C(20)	-0.0166(2)	0.1682(6)	0.8776(2)	0.094
C(21)	-0.0691(2)	0.1140(8)	0.8826(4)	0.114
C(22)	-0.0809(3)	0.1011(8)	0.9382(5)	0.135
C(23)	-0.0414(3)	0.1432(10)	0.9893(4)	0.173
C(24)	0.0099(2)	0.197368	0.9858(3)	0.124
N(10)	0.1593(2)	0.4012(6)	0.7950(2)	0.093
N(20)	0.1946(2)	0.5877(4)	0.8910(2)	0.087
C(25)	0.0999(3)	0.3598(10)	0.7761(3)	0.175
C(26)	0.1895(4)	0.3313(11)	0.7556(3)	0.177
C(27)	0.1682(6)	0.5204(13)	0.7814(5)	0.213
C(28)	0.2527(3)	0.6488(7)	0.9043(4)	0.143
C(29)	0.1612(3)	0.6370(6)	0.9347(4)	0.121
C(30)	0.1592(4)	0.6173(9)	0.8271(4)	0.150

Die Struktur ist in Abb. 1 dargestellt. Demnach ist das Molekül ein Dimeres der asymmetrischen Einheit $\text{Li}[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]$ mit einem Symmetriezentrum im Molekülschwerpunkt.

Das Monomere enthält ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Mg-Atom mit drei $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden, davon zwei in äquatorialer und einen in axialer Position. Der

Tab. 2. Abstände (pm) und Winkel (°) in $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (I)

Atome	Abstände [pm]	Atome	Winkel [°]
Mg-C(1)	218.8(5)	C(1) -Mg-C(9)	89.3(2)
Mg-C(9)	230.7(4)	C(1) -Mg-C(17)	132.8(2)
Mg-C(17)	218.3(5)	C(1) -Mg-N(10)	92.2(2)
Mg-N(10)	235.0(4)	C(1) -Mg-N(20)	116.8(2)
Mg-N(20)	220.2(5)	C(9) -Mg-N(10)	172.1(2)
Li-Li'	305.2	C(9) -Mg-N(20)	92.0(2)
Li-C(1)	234.2(8)	C(17) -Mg-C(9)	92.6(2)
Li-C(9)	230.1(10)	C(17) -Mg-N(10)	92.0(2)
Li-C(9)'	231.5	C(17) -Mg-N(20)	110.3(2)
Li-C(17)'	225.7	N(10) -Mg-N(20)	80.2(2)
C(1) -C(2)	122.0(7)	C(1) -Li -C(9)	85.8(3)
C(2) -C(3)	143.6(6)	C(1) -Li -C(9)'	104.5
C(9) -C(10)	119.8(6)	C(1) -Li -C(17)'	155.9
C(10) -C(11)	145.3(6)	C(9) -Li -C(9)'	97.2
C(17) -C(18)	121.9(6)	C(9) -Li -C(17)'	111.4
C(18) -C(19)	143.9(6)	C(9) -Li -C(17)''	90.4
C -C	138.0	Mg -C(1) -C(2)	167.8(4)
(Phenyl)	(Mittel)	C(1) -C(2) -C(3)	178.0(5)
		Mg -C(9) -C(10)	162.0(4)
		Li -C(9) -Li'	82.8
		C(9) -C(10) -C(11)	178.2(5)
		Mg -C(17) -C(18)	176.1(3)
		C(17) -C(18) -C(19)	176.4(4)

Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Li}_2[(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Mg}(\text{tmeda})]_2$ (I) (ohne H-Atome)

Chelat-Ligand tmeda besetzt die restlichen zwei Koordinationsstellen. Erwartungsgemäß ist der Mg-N-Abstand in axialer Richtung (235 pm) länger als in äquatorialer (220 pm). Entsprechendes gilt für die Mg-C-Abstände (231 und ca. 218 pm). In $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ ⁴⁾ mit pseudooktaedrischer Mg-Koordination sind die Mg-C-Abstände zu den zwei axialen $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden ca. 219 pm lang.

Die Li-Atome verknüpfen die beiden Monomeren zum Gesamtmolekül. Sie sind bestrebt, eine vierfache Koordination durch Kontakte zu den terminalen C-Atomen der

Acetylid-Gruppen zu erreichen. Dies erfolgt durch eine Dimerisierung mit antiparalleler Anordnung der axialen $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Gruppen. Damit kann jedes Li-Atom vier annähernd gleiche Kontakte zu den endständigen C-Atomen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen erreichen [Li zu Cl (234), C9 (230), C9' (232) und C17 (226 pm)].

Auf Grund der gegenüber Alkanen und Aromaten deutlich größeren CH-Acidität des Phenylacetyls sollten die Bindungsverhältnisse in der Titelverbindung jedenfalls ionischer sein als in entsprechenden Alkyl- und Aryl-Verbindungen, z. B. in $\text{Ph}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}$ ⁵⁾, $\text{Me}_2\text{Mg}\cdot\text{tmeda}$ ⁶⁾, $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$ ⁷⁾ und $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Ph}_6\text{Mg}_2$ ⁸⁾.

Zur Struktur von $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2(\text{PhC}\equiv\text{C})_4\text{Mg}$ (2)

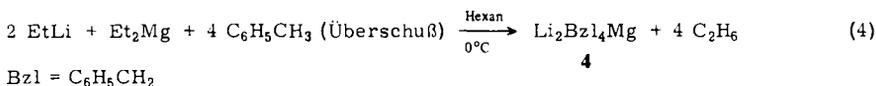
Die gemessenen röntgenographischen Daten erlaubten leider keine abschließende Strukturauflösung. Es ließ sich lediglich eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 1657.0(6)$, $c = 1647.5(10)$ pm, mögliche Raumgruppen $I4$, $I4_1$, $I\bar{4}$, $I4/m$, $Z = 4$, $\rho_f = 0.989 \text{ gcm}^{-3}$ feststellen.

Wir vermuten eine zu $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$ ⁷⁾ analoge Struktur, entsprechend der Schreibweise $(\text{tmeda})\text{Li}(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{Li}(\text{tmeda})$.

Lithium-benzylmagnesate

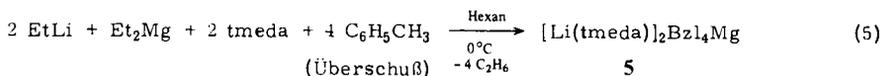
Alkali- und Erdalkali-benzyl-Verbindungen wurden bisher strukturell kaum untersucht. *Patterman* et al.⁹⁾ ermittelten die Kristallstruktur von $\text{BzLi}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ ($\text{N}[\text{C}_2\text{H}_4]_3\text{N} = 1,4\text{-Diazabicyclo}[2.2.2]\text{octan} = \text{dabco}$), welches Polymerketten mit alternierenden $\text{LiN}[\text{C}_2\text{H}_4]_3\text{N}$ -Einheiten ausbildet; die Benzylgruppen sind syndiotaktisch an die Li-Atome gebunden.

Benzyl-at-Komplexe waren bisher unbekannt. Wir erhielten ein Lithium-benzylmagnesat $\text{Li}_2\text{Bzl}_4\text{Mg}$ (4) bei der Umsetzung einer $\text{EtLi}/\text{Et}_2\text{Mg}$ -Suspension in Hexan mit Toluol entsprechend Gl. (4).



Möglicherweise wird die Metallierung des Toluols durch eine Ethyl-Anionen-Aktivierung (Bildung von Ethylmetallaten) begünstigt. 4 entsteht als farbloses, sehr oxidationsempfindliches Kristallpulver; reines Benzyllithium ist dagegen gelb, desgleichen die Verbindung $\text{BzLi}\cdot\text{dabco}$.

Die Komplexierung von 4 durch Zugabe von tmeda führte zu keinen definierten Verbindungen, es entstanden farbige Zersetzungsprodukte. Dagegen gelang eine in-situ-Darstellung von 5 entsprechend Gleichung (5).

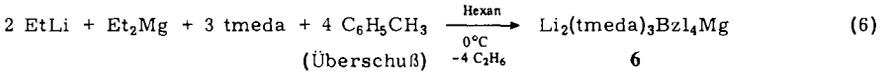


Bei dieser Reaktion tritt intermediär eine tiefgelbe Farbe auf, 5 ist nur blaßgelb.

Setzt man tmeda in höherer Konzentration ein, so entsteht eine weitere Verbindung 6 nach Gleichung (6).

Tab. 3. Atomlagen mit Standardabweichungen und äquivalente Temperaturfaktoren von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][(\text{tmeda})\text{LiBz}_2\text{MgBz}_2]$ (6)
 $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.7535(2)	0.1402(3)	0.8624(2)	0.067	Li(1)	0.6129(9)	0.0624(14)	0.8613(8)	0.077
C(1)	0.7309(5)	0.0176(8)	0.9291(4)	0.066	N(1)	0.523(5)	-0.0844(8)	0.8340(4)	0.089
C(2)	0.7953(6)	0.0403(7)	0.8861(4)	0.050	C(101)	0.5991(8)	-0.1846(10)	0.8505(6)	0.125
C(3)	0.7820(6)	0.0751(9)	1.0392(5)	0.085	C(102)	0.5132(8)	-0.0837(12)	0.7668(5)	0.125
C(4)	0.8425(6)	0.0921(10)	1.0915(5)	0.098	C(103)	0.4945(9)	-0.0814(12)	0.8649(7)	0.158
C(5)	0.9231(7)	0.0815(10)	1.0951(5)	0.363	C(203)	0.4593(7)	0.0243(13)	0.8675(7)	0.148
C(6)	0.9374(6)	0.0489(10)	1.0430(5)	0.088	N(2)	0.5183(5)	0.1127(8)	0.8918(4)	0.095
C(7)	0.8763(6)	0.0301(8)	0.9908(5)	0.070	C(201)	0.4842(7)	0.2193(11)	0.8656(6)	0.173
C(8)	0.8310(6)	0.0612(9)	0.8193(5)	0.094	C(202)	0.5462(6)	0.1195(11)	0.9590(5)	0.112
C(9)	0.8081(6)	-0.0533(10)	0.8048(5)	0.073	N(3)	0.8919(7)	-0.1680(9)	0.5172(4)	0.113
C(10)	0.7408(7)	-0.0757(13)	0.7547(5)	0.092	C(301)	0.9631(9)	-0.2272(13)	0.5199(6)	0.155
C(11)	0.7142(8)	-0.185(2)	0.7378(7)	0.119	C(302)	0.8840(9)	-0.0704(11)	0.4783(6)	0.148
C(12)	0.7540(12)	-0.2697(15)	0.7733(8)	0.133	C(303)	0.8218(10)	-0.212(2)	0.4927(7)	0.205
C(13)	0.8196(11)	-0.2505(14)	0.8228(7)	0.132	N(4)	0.7667(7)	-0.2017(11)	0.5719(5)	0.143
C(14)	0.8473(7)	-0.1424(13)	0.8392(5)	0.104	C(401)	0.7662(12)	-0.3033(13)	0.6060(10)	0.239
C(15)	0.6306(5)	0.1816(8)	0.7963(4)	0.068	C(402)	0.7034(8)	-0.125(2)	0.5775(7)	0.173
C(16)	0.6443(6)	0.1995(9)	0.7376(5)	0.070	Li(2)	0.8840(11)	-0.1262(15)	0.8038(7)	0.086
C(17)	0.6942(7)	0.2854(10)	0.7343(6)	0.101	C(501)	0.9293(13)	-0.232(2)	0.7224(8)	0.270
C(18)	0.7090(8)	0.3069(12)	0.6805(8)	0.119	C(502)	1.0278(11)	-0.248(2)	0.6772(8)	0.250
C(19)	0.6723(10)	0.2458(15)	0.6284(8)	0.127	N(5)	0.9683(8)	-0.1727(13)	0.8837(5)	0.144
C(20)	0.6202(9)	0.1618(13)	0.6309(6)	0.124	C(503)	0.999(2)	-0.067(3)	0.7067(10)	0.227
C(21)	0.6048(6)	0.1391(9)	0.6857(5)	0.075	C(603)	0.9527(12)	0.019(2)	0.6939(11)	0.183
C(22)	0.8060(6)	0.2971(9)	0.9074(6)	0.103	N(6)	0.9000(7)	0.0350(8)	0.6320(6)	0.110
C(23)	0.7424(7)	0.3606(10)	0.9108(5)	0.086	C(601)	0.9320(12)	0.1043(13)	0.5927(10)	0.211
C(24)	0.7031(8)	0.3477(10)	0.9558(6)	0.110	C(602)	0.8310(10)	0.0909(12)	0.6376(7)	0.178
C(25)	0.6406(11)	0.413(2)	0.9574(9)	0.159					
C(26)	0.6148(12)	0.496(2)	0.9139(12)	0.153					
C(27)	0.6524(14)	0.517(2)	0.8721(9)	0.160					
C(28)	0.7132(10)	0.4482(12)	0.8703(6)	0.119					



Die anschließend beschriebene Röntgenstrukturanalyse ergab für **6** einen ionischen Aufbau entsprechend der Formulierung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][(\text{tmeda})\text{LiBzL}_2\text{MgBzL}_2]$.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][(\text{tmeda})\text{LiBzL}_2\text{MgBzL}_2]$ (**6**)

Die Vermessung eines aus der Reaktionslösung erhaltenen Einkristalls ($0.5 \times 0.4 \times 0.7 \text{ mm}^3$) lieferte bis $\Theta = 40^\circ$ 2301 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe.

Monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1816.4(60)$, $b = 1236.1(20)$, $c = 2366.8(70)$ pm, $\beta = 109.62(8)^\circ$, $V = 5.0051 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_r = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde wie vorher beschrieben bis $R = 0.097$ (ungewichtet) (ohne H-Atome) verfeinert.

Tab. 4. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][(\text{tmeda})\text{LiBzL}_2\text{MgBzL}_2]$ (**6**)

Atome	Abstände [pm]	Atome	Winkel [$^\circ$]
<u>Magnesiat-Anion</u>			
Mg-Li(1)	271.9(18)	C(1) -Mg-C(15)	104.7(4)
Mg-C(1)	232.2(11)	C(8) -Mg-C(22)	111.1(5)
Mg-C(15)	231.3(9)	C(1) -Mg-C(8)	108.0(4)
Mg-C(8)	222.5(13)	C(1) -Mg-C(22)	112.5(4)
Mg-C(22)	226.3(11)	C(15)-Mg-C(8)	113.7(4)
Li(1)-C(1)	227.2(16)	C(15)-Mg-C(22)	106.7(4)
Li(1)-C(15)	222.9(21)	C(1) -Li(1)-C(15)	109.2(8)
Li(1)-N(1)	210.9(19)	N(1) -Li(1)-N(2)	87.6(7)
Li(1)-N(2)	216.7(22)	C(1) -Li(1)-N(1)	106.1(8)
C(1) -C(2)	148.5(12)	C(1) -Li(1)-N(2)	120.0(9)
C(8) -C(9)	148.3(16)	C(15)-Li(1)-N(1)	122.6(9)
C(15)-C(16)	150.9(16)	C(15)-Li(1)-N(2)	110.7(8)
C(22)-C(23)	142.1(18)	Li(1)-C(1) -Mg	72.6(6)
C -C	140.0	Li(1)-C(1) -C(2)	149.8(9)
(Phenyl)	(Mittel)	Mg -C(1) -C(2)	103.2(6)
		Li(1)-C(15)-Mg	73.5(5)
		Li(1)-C(15)-C(16)	147.0(9)
		Mg -C(15)-C(16)	103.6(6)
		Mg -C(8) -C(9)	110.7(8)
		Mg -C(22)-C(23)	106.1(7)
		C -C -C	120.0
		(Phenyl)	(Mittel)
<u>$[\text{Li}(\text{tmeda})_2]$-Kation</u>			
Li(2)-N(3)	216.3(22)	N(3)-Li(2)-N(4)	86.5(7)
Li(2)-N(4)	221.3(22)	N(5)-Li(2)-N(6)	89.5(8)
Li(2)-N(5)	207.6(19)	N(3)-Li(2)-N(5)	122.2(11)
Li(2)-N(6)	209.1(21)	N(3)-Li(2)-N(6)	119.0(10)
C -N	149.4	N(4)-Li(2)-N(5)	121.6(11)
(tmeda)	(Mittel)	N(4)-Li(2)-N(6)	121.7(10)
C -C	140.4		
(tmeda)	(Mittel)		

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, liegen im Kristall $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]$ -Kationen und $[(\text{tmeda})\text{LiBzL}_2\text{MgBzL}_2]$ -Anionen getrennt voneinander vor.

Im Kation ist das Li-Atom verzerrt tetraedrisch von zwei tmeda-Liganden koordiniert, wobei die üblichen Abstände und Winkel auftreten.

Interessanter ist das Anion. In seinem Zentrum befindet sich ein Mg-Atom, annähernd tetraedrisch von den exocyclischen C-Atomen der Benzyl-Liganden umgeben. Zwei dieser Liganden bilden zusätzlich Brücken zum Li(1)-Atom, welches seinerseits durch tmeda komplexiert ist. Durch diese asymmetrische Struktur entstehen am Mg-Atom Abweichungen vom Tetraederwinkel (105 bis 114°, vgl. Tab. 4) und ungleiche Mg – C-Abstände. Die Abstände zu den beiden brückenständigen Benzyl-Gruppen (C1 und C15) sind länger (232 bzw. 231 pm) als zu den endständigen (C8, C22, 223 bzw. 226 pm). Analoge Verhältnisse sind aus den Verbindungen (tmeda)LiMe₂MgMe₂Li(tmeda)⁷ und (tmeda)LiPh₂MgPh₂MgPh₂Li(tmeda)⁸ bekannt.

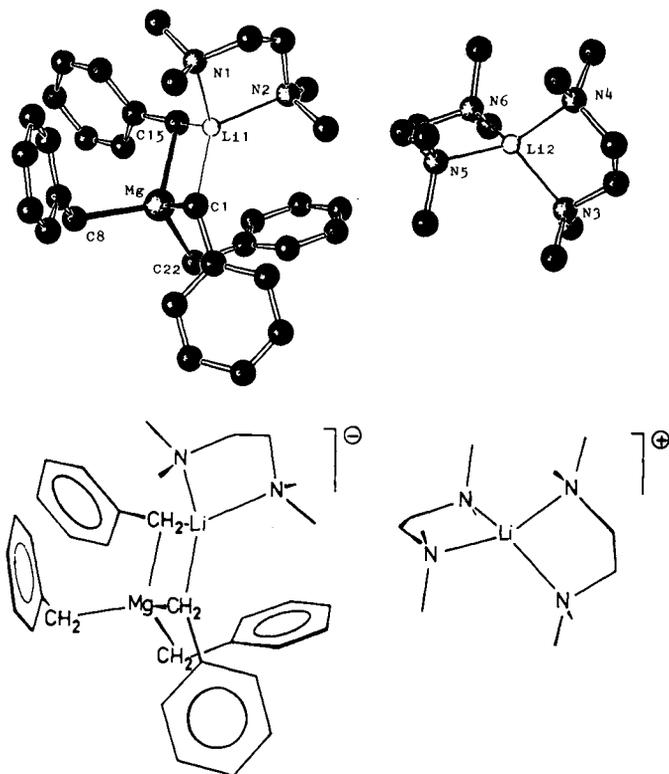


Abb. 2. Molekülstruktur von [Li(tmeda)₂][(tmeda)LiBzLiMgBzLi] (6) (ohne H-Atome)

Von besonderem Interesse sind die Struktur der Benzyl-Gruppen und ihre Bindung an das Mg-Atom. Die Untersuchung von BzLi · N(C₂H₄)₃N⁹ hatte eine im wesentlichen ionische Wechselwirkung zwischen Li⁺ und der π-Elektronenwolke des Benzyl-Carbanions ergeben. Der kürzeste Abstand liegt zwischen dem Li- und dem exocyclischen C-Atom (221 pm)⁹, gefolgt vom Abstand 239 pm zum benachbarten Ring-C-Atom⁹. Man kann daher noch von einer „side-on“-Bindung der Benzyl-Gruppe an

Lithium sprechen, was auch durch den besonders kleinen Li–C(CH₂)–C(Ph)-Winkel (79.7°) zum Ausdruck kommt.

Dagegen sind in der Mg-Verbindung **6** die Benzyl-Liganden nur über ihr exocyclisches C-Atom gebunden (223–232 pm). Die Ring-C-Atome sind durchschnittlich 303 pm entfernt und daher nicht mehr mit Mg in Wechselwirkung.

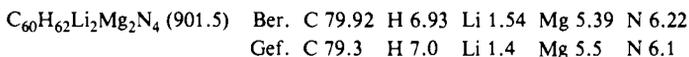
Leider erlaubte der Datensatz des vermessenen Kristalls keine Bestimmung der H-Atomlagen. Sicherlich liegen die H-Atome der CH₂-Gruppen noch koplanar zu den Ringebenen. Eine sp³-Hybridisierung der exocyclischen C-Atome ergibt sich aus den C(Ph)–C(CH₂)–Mg-Winkeln (103–111°), welche nicht sehr vom Tetraederwinkel abweichen. **6** ist das erste Beispiel für einen at-Komplex mit solvensgetrennten Ionenpaaren im Kristall (vgl. hierzu Lit.^{10,11}). Es ist denkbar, daß mit überschüssigem tmeda als weitere Verbindung [Li(tmeda)₂]₂[Bzl₄Mg] (**7**) mit zwei vollständig solvensgetrennten Li-Ionen entsteht. Damit ergibt sich eine Verbindungsreihe **4–7**, welche vom solvatreien Li₂Bzl₄Mg bis zur maximal solvatisierten Spezies **7** führt. Dementsprechend vermuten wir für die Verbindung [Li(tmeda)₂Bzl₄Mg] (**5**) eine Struktur gemäß (tmeda)LiBzl₂MgBzl₂Li(tmeda), d. h. analog **2**. Die bisher von **5** erhaltenen Kristalle waren für eine röntgenographische Untersuchung zu klein.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Wir danken ferner Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessungen der Kristalle und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

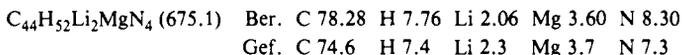
Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfordern strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Lösungsmittel und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) wurden über Natrium getrocknet und im N₂-Strom destilliert.

Dilithium-bis[tris(phenylethynyl)(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)magnesat] (**1**): Zur Suspension von 1.02 g (4.5 mmol) (PhC≡C)₂Mg⁴ und 0.49 g (4.5 mmol) PhC≡CLi¹² in 25 ml Toluol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.49 g (4.5 mmol) tmeda in 20 ml *n*-Hexan. **1** fällt als farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus und wird nach ca. 1 h Rühren abfiltriert, zweimal mit ca. 10 ml Hexan gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Die mit ca. 50 ml Hexan versetzte Mutterlauge ergibt bei 5°C nach etwa 1 Tag weiteres **1** in Form prismatischer Einkristalle. Gesamtausb. 1.64 g (81%).

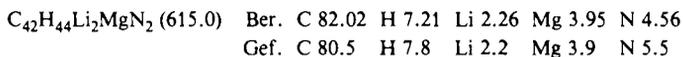


Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)lithium]-tetrakis(phenylethynyl)magnesat (**2**): Zu einer Suspension von 0.28 g (1.2 mmol) (PhC≡C)₂Mg⁴ und 0.39 g (1.2 mmol) (PhC≡CLi)₂·tmeda¹² in 20 ml Toluol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.10 g (1.2 mmol) tmeda in 20 ml Hexan. Dabei fällt langsam **2** als farblose kristalline Substanz aus, die nach 1 h abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet wird. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei 5°C nach ca. 1 Woche kleine Kristalle ab. Ausb. 0.32 g (41%).

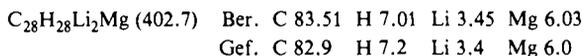


(N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin)dilithium-tetrakis(phenylethynyl)magnesat (**3**): Eine Suspension von 0.227 g (1.0 mmol) (PhC≡C)₂Mg⁴ und 0.216 g (2.0 mmol) PhC≡CLi in 10 ml

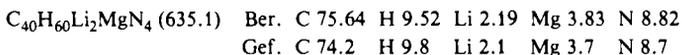
Toluol wird unter Rühren mit 0.173 g (1.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin (tmhda) in 10 ml Hexan versetzt. Die trübe blaßgelbe Lösung wird nach 2 h filtriert und das Filtrat mit 30 ml Hexan versetzt, worauf farbloses, feinkristallines **3** ausfällt. Ausb. 0.21 g (34%).



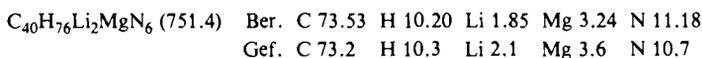
Dilithium-tetrabenzylmagnesat (**4**): 0.16 g (4.3 mmol) EtLi und 0.18 g (2.2 mmol) Et₂Mg werden in 10 ml Hexan suspendiert und bei 0°C mit 10 ml (94 mmol) Toluol im Überschuß versetzt. Nach 1 h Rühren bildet sich in der blaßgelben Lösung ein Niederschlag, der abfiltriert, mit 5 ml Hexan gewaschen und bei Raumtemp. unter vermindertem Druck getrocknet wird. Aus der Mutterlauge lassen sich bei 0°C nach ca. 1 Woche kleine Einkristalle erhalten. Ausb. 0.39 g (44%). Klebriges pyrophores Kristallinat, zerfließt bei 30–40°C, Zers. ab ca. 50°C.



Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-tetrabenzylmagnesat (**5**): Die Suspension von 0.18 g (4.9 mmol) EtLi und 0.20 g (2.5 mmol) Et₂Mg in 10 ml Hexan wird mit 10 ml (94 mmol) Toluol versetzt. Bei 0°C tropft man unter Rühren 0.57 g (4.9 mmol) tmeda in 10 ml Hexan zu. Die tiefgelbe trübe Lösung wird filtriert und aus dem Filtrat mit 20 ml Hexan bei –10°C ein Niederschlag ausgefällt. Das blaßgelbe Kristallinat wird mit 5 ml Hexan (–10°C) gewaschen und bei vermindertem Druck und Raumtemp. getrocknet. Ausb. 0.42 g (27%).



Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-di-μ-benzyl-dibenzylmagnesat] (**6**): 0.83 g (10 mmol) Et₂Mg und 0.71 g (19.8 mmol) EtLi werden in 10 ml Toluol (94 mmol) suspendiert. Nach Zutropfen von 3.5 g (30 mmol) tmeda in 10 ml Hexan fällt aus der gelben Reaktionslösung ein schwach rosafarbenes Pulver (1.1 g) aus. Aus der Mutterlauge hat sich bei 0°C nach ca. 2 Wochen neben wenig dunkelrotem Harz weiteres **6** (1.3 g) in Form von schwach rosafarbenen Prismen ausgeschieden. Gesamtausb. 2.4 g (32%).



- ¹⁾ XXXI. Mittel.: *B. Schubert* und *E. Weiss*, *Angew. Chem.*, eingereicht.
²⁾ *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **114**, 209 (1981).
³⁾ *D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3726 (1978).
⁴⁾ *B. Schubert, U. Behrens* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **114**, 2640 (1981).
⁵⁾ *D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3381 (1978).
⁶⁾ *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes* und *E. Weiss*, *J. Organomet. Chem.* **191**, 1 (1980).
⁷⁾ *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **114**, 209 (1981).
⁸⁾ *D. Thoennes* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3726 (1978).
⁹⁾ *S. P. Patterman, I. L. Karle* und *G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1150 (1970).
¹⁰⁾ *M. Schlosser*, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, S. 26 ff., Springer-Verlag, Berlin 1973.
¹¹⁾ *M. Swarc*, *Acc. Chem. Res.* **2**, 87 (1969).
¹²⁾ *B. Schubert* und *E. Weiss*, *Chem. Ber.* **116**, 3212 (1983).

[119/83]