

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 39¹⁾**Natrium-organomagnesate und Magnesiumdiorganyle mit Phenyl- und *tert*-Butylethynyl-Liganden. Präparative und röntgenographische Untersuchungen**

Maren Geissler, Jürgen Kopf und Erwin Weiss*

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

Eingegangen am 13. Februar 1989

Key Words: Organomagnesates / Phenyl groups / *tert*-Butylethynyl groups / Sodium organyls / Magnesium diorganyls

Die ersten Natrium-organomagnesate werden dargestellt und strukturell charakterisiert. Bei der Umsetzung von Phenylnatrium mit Diphenylmagnesium in Gegenwart des dreizähligen Chelat-Liganden Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) entsteht $[\text{Na}(\text{pmdta})_2][\text{MgPh}_4]$ (5). Jedes der solvatisierten Na-Ionen ist in Kontakt mit zwei Phenyl-Gruppen, welche unsymmetrische Brücken zum Mg ausbilden. Magnesium ist vierfach koordiniert, die Na-Ionen erreichen eine Pentakoordination. — Die Umsetzung von Phenylnatrium, Diphenylmagnesium und *tert*-Butylethin in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin (TMEDA) oder PMDTA ergibt $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{tmeda})_2]$ (6) bzw. $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{pmdta})_2]$ (7). Beide enthalten Magnesat-Einheiten mit trigonal-bipyramidaler Koordination des Mg^{2+} (drei Alkynyl-Liganden, zwei N-Atome des Amins); die Na-Ionen verbinden die Magnesat-Ionen und sind jeweils mit vier acetylidischen C-Atomen in Kontakt. — Weiterhin wird die Neutralverbindung $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2(\text{tmeda})_2$ (8) beschrieben. Sie enthält pseudo-oktaedrisch koordiniertes Mg^{2+} mit *trans*-ständigen Alkynyl-Liganden.

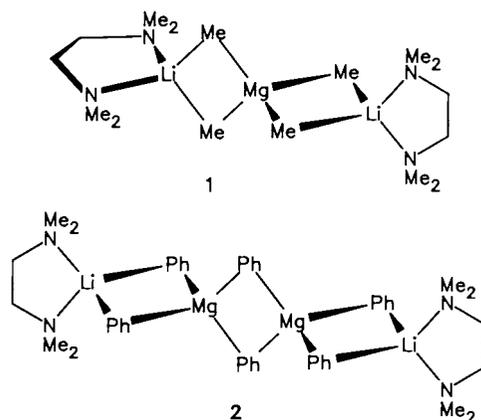
Metal Alkyl and Aryl Compounds, 39¹⁾. — Sodium Organomagnesates and Magnesiumdiorganyls with Phenyl and *tert*-Butylethynyl Ligands. Preparative and X-ray Investigations

The preparation and structural characterisation of the first sodium organomagnesates is described. Reaction of phenylsodium with diphenylmagnesium in the presence of the tridentate chelate ligand pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA) gives $[\text{Na}(\text{pmdta})_2][\text{MgPh}_4]$ (5). Each of the solvated Na ions is in contact with two phenyl groups which form asymmetric bridges to Mg. The coordination of Mg is tetrahedral, the Na ions achieve a pentacoordination. — Treating phenylsodium, diphenylmagnesium, and *tert*-butylethyne in the presence of tetramethylethylenediamine (TMEDA) or PMDTA yields $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{tmeda})_2]$ (6) and $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{pmdta})_2]$ (7), respectively. Both contain magnesate units with trigonal-bipyramidal coordination of Mg^{2+} (three alkynyl ligands and two N atoms of the amine); two Na ions, being in contact to four acetylidic C atoms each, connect the magnesate ions. — Finally the neutral compound $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2(\text{tmeda})_2$ (8) is described. It contains Mg^{2+} with a pseudo-octahedral coordination, the alkynyl groups occupying *trans*-positions.

Lithium-organomagnesate

Organometallat-Verbindungen mit Lithium und Magnesium wurden zuerst durch die Arbeiten von Wittig²⁾ bekannt. Sie sind durch die Addition von Lithiumorganylen an Magnesiumdiorganyle in verschiedenen Molverhältnissen erhältlich. Eigene Versuche zur Ermittlung ihrer genauen Zusammensetzung und Struktur mittels röntgenographischer Methoden hatten erst Erfolg, nachdem die Verbindungen solvatisiert wurden, da nur auf diese Weise Einkristalle erhältlich waren. Besonders bewährt haben sich dabei Chelat-Liganden, wie z. B. Tetramethylethylenediamin (TMEDA).

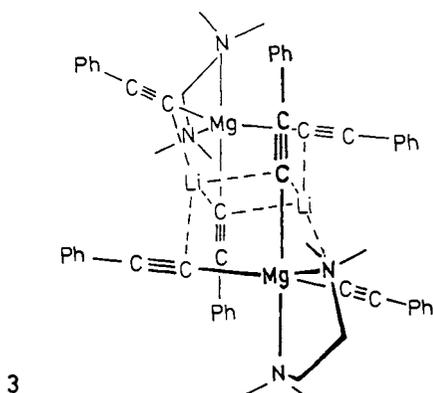
Wir berichteten bereits über derartige Lithium-Magnesium-Organyle mit Methyl-³⁾, Phenyl-⁴⁾, Benzyl- und Phenylethynyl-Liganden⁵⁾. Die Festkörperstrukturen zeigten deutlich, daß das zweifach geladene Magnesium stärker komplexierend als Lithium wirkt und die Verbindungen demnach als Magnesate aufzufassen sind. Bisher wurden Magnesate mit tetraedrischer und trigonal-bipyramidaler Koordination des Zentralatoms festgestellt. Der erste Fall ist bei den Strukturtypen $[\text{MgR}_4]^{2-}$ und $[\text{Mg}_2\text{R}_6]^{2-}$ reali-



siert, wie die Beispiele $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{MgMe}_4]$ (1)³⁾ und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{Mg}_2\text{Ph}_6]$ (2)⁴⁾ zeigen.

Die Koordinationszahl 5 erfordert offensichtlich Liganden, welche an ihrer Kontaktstelle zum Metall einen geringeren Raumbedarf als Methyl oder Phenyl haben. Beispielfähig hierfür sind Alkynyl-Liganden, wie durch die Struktur des (Phenylethynyl)magnesats $\text{Li}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3(\text{tmeda})_2]$

(3) mit trigonal-bipyramidaler Koordination des Zentralatoms belegt wird⁵⁾.



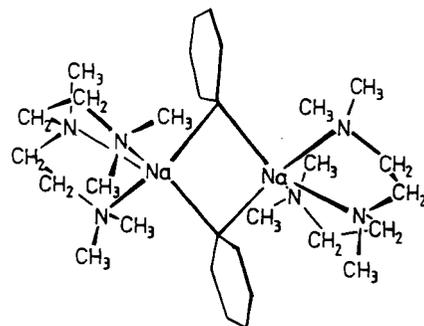
3

In nahezu allen Beispielen ordnet sich das solvatisierte oder unsolvatisierte Li-Ion im Kristall in der Weise an das Magnesiumatom an, daß die Organyl-Liganden eine Brückenfunktion zwischen Magnesium und Lithium übernehmen. Selten tritt Lithium als völlig getrenntes, solvatisiertes Ion auf, wie in $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{LiMgBzl}_4(\text{tmeda})]^{5,6)}$. Dieses Salz ist auch insofern bemerkenswert, als an das Zentralatom ein weiteres, solvatisiertes Li-Ion über zwei Benzyl-Brücken mittelbar gebunden ist; Magnesium behält dabei die Koordinationszahl 4.

In diesem Zusammenhang ist auch ein erst kürzlich beschriebenes⁷⁾ Lithium-Natrium-Organyl, $[\text{Na}(\text{tmeda})_2][\text{LiPh}_4]$, erwähnenswert. Hier übernimmt Lithium als das kleinere der beiden Alkali-Ionen die Funktion des Koordinationszentrums unter Bildung von Tetraphenyllithat $[\text{LiPh}_4]^{3-}$.

Wie schon erwähnt, beruht die Synthese von Magnesium-Komplexen auf der Addition von Lithiumorganyle an Magnesiumdiorganyle. Natriumorganyle waren bisher nur schwierig präparativ zugänglich. In jüngerer Zeit erzielte Verbesserungen erlauben aber in zunehmendem Maße ihren Einsatz⁸⁾. Es lag somit nahe, auch die Darstellung von Natrium-Magnesium-Organyle zu versuchen. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde von Phenylnatrium⁹⁾

ausgegangen. Kürzlich¹⁾ beschrieben wir auch erste Strukturuntersuchungen an solvatisiertem Phenylnatrium. Dabei zeigte sich, daß das gegenüber Lithium größere Na-Ion die höhere Koordinationszahl 5 bevorzugt. Infolgedessen ist hier der dreizählige Chelat-Ligand PMDTA (Pentamethyldiethylentriamin) besser als TMEDA geeignet, wie die Bildung eines Dimers in $[\text{NaPh}(\text{pmdta})_2]_2$ (4) belegt.



4

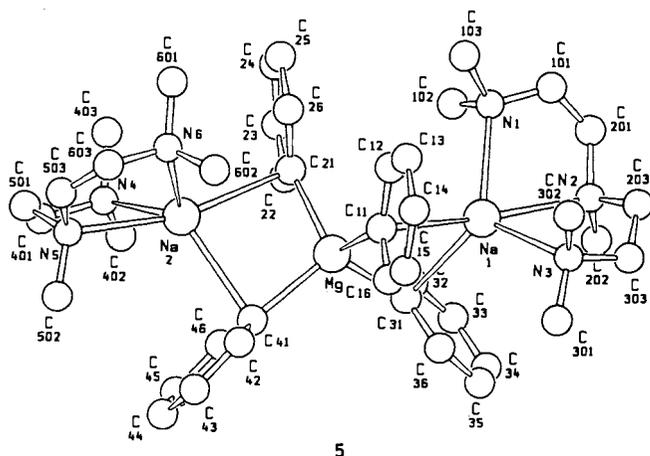
Natrium-organomagnesate

Ausgangsverbindung für die Synthese von Natrium-Magnesium-Verbindungen war zunächst Phenylnatrium.

Darstellung und Strukturuntersuchung von $[\text{Na}(\text{pmdta})_2][\text{MgPh}_4]$ (5)

In Hexan suspendiertes Phenylnatrium und Diphenylmagnesium lösen sich bei Zugabe des Liganden PMDTA weitgehend auf. Aus der Lösung konnten durch Kühlen hellgelbe Kristalle erhalten werden, welche sich elementaranalytisch und röntgenographisch als $[\text{Na}(\text{pmdta})_2][\text{MgPh}_4]$ (5) erwiesen (Abb. 1).

Die Struktur von 5 ist analog zu der von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{MgMe}_4]$ (1). Auch hier sind die Organyl-Brücken unsymmetrisch zwischen den Metallen angeordnet und mit ihren Ebenen in der Weise zum Magnesium hin orientiert, daß ein Tetraphenylmagnesium mit nahezu idealer tetraedrischer Koordination vorliegt. Dabei resultieren Mg-C-Abstände mit nur geringer Varianz (Mittelwert 229 pm); sie sind sehr ähnlich den in 1 gefundenen Werten.



5

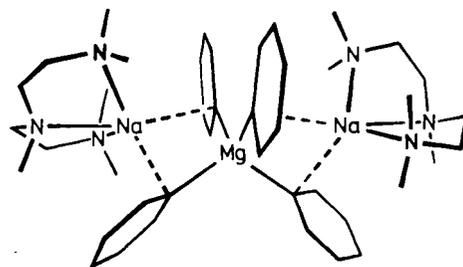


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{pmdta})_2][\text{MgPh}_4]$ (5) im Kristall. SCHAKAL-Zeichnung mit Atomnumerierung und Strichzeichnung

Die Na-Ionen liegen annähernd senkrecht zu den Ringebenen und haben ihre kürzesten Abstände zu den Brückenkopf-C-Atomen (Na–C 273–289 pm) unter Ausbildung von Na- π -Bindungen. Ihre Abstände zu den benachbarten *ortho*-ständigen C-Atomen sind um wenigstens 21 pm länger und daher für die Bindung nur von sekundärer Bedeutung. Auffallend ist, daß durch den Einfluß der Na-Ionen eine geringe Abknickung der Mg-Phenyl-Gruppierungen an ihren Brückenkopf-C-Atomen erfolgt. Dieser Effekt ist auch bei anderen Alkali-organomagnesaten festzustellen. Er kann bei Alkali-Alkin- π -Bindungen unter erheblicher Elektronendelokalisierung zu starken Abknickungen an der Alkin-Gruppe führen¹⁰.

Weiterhin sind die Phenyl-Gruppen hinsichtlich ihrer Bindungsachse zum Magnesium leicht propellerartig gedreht. Die beiden Na-Ionen zeigen Pentakoordination, welche zwischen einer reinen trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt.

Bereits früher konnte aus Phenyllithium und Diphenylmagnesium neben **2** auch eine 2:1-Verbindung synthetisiert werden¹¹. Sie wurde zwar nicht röntgenographisch charakterisiert, die Annahme einer zu **5** analogen Struktur entsprechend der Formulierung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{MgPh}_4]$ kann nunmehr als sicher gelten. Die Existenz derartiger Komplexe ließ sich auch durch ¹H- und ⁷Li-NMR-Messungen zeigen¹².

Darstellung und Strukturuntersuchung von $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{tmeda})_2]$ (**6**)

Auch zur Darstellung dieser Verbindung kann von Phenylnatrium ausgegangen werden. Nach allgemeiner Erfahrung lassen sich Alkine als starke C–H-Säuren durch Alkaliaryle und -alkyle direkt metallieren. Somit konnte in einem „Eintopfverfahren“ eine Suspension von Phenylnatri-

um und Diphenylmagnesium in Hexan mit *tert*-Butylethin in Gegenwart des Chelatliganden TMEDA unmittelbar umgesetzt werden. Aus der Lösung wurde durch Kühlen ein solvatisiertes Natrium-*tert*-butylethynylmagnesat mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{tmeda})_2]$ (**6**) gewonnen, dessen röntgenographische Untersuchung die in Abb. 2 dargestellte Struktur ergab.

Die röntgenographische Charakterisierung von **6** war nicht problemlos, da die Kristalle leicht verwittern und zudem Fehlordnungen beobachtet wurden. **6** wurde bei 293 K sowohl mit Mo- K_α - als auch Cu- K_α -Strahlung und schließlich bei 170 K (Cu- K_α) vermessen, wobei keine Strukturänderung festgestellt wurde. Die im folgenden diskutierten Abstände und Winkel entstammen der Hochtemperaturmessung mit Cu- K_α -Strahlung; die mit Mo- K_α -Strahlung erhaltenen Werte unterscheiden sich davon nur geringfügig.

Die Struktur ist, bei unterschiedlicher Raumgruppe, analog der des Lithium-(phenylethynyl)magnesats (**3**). Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum; zwei Magnesat-Einheiten $[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3\text{tmeda}]^-$ werden durch die beiden dazwischen befindlichen Na-Ionen dadurch zusammengehalten, daß sie sich an die π -Elektronen der Acetylen-Gruppen anlagern.

Bei trigonal-bipyramidaler Koordination der Mg-Atome besetzen zwei Acetylid-Liganden die äquatorialen Positionen und der dritte Acetylid-Ligand eine der axialen Positionen. Die restlichen Stellen werden durch den TMEDA-Chelatliganden belegt. Dementsprechend sind die Mg–C-Abstände in äquatorialer Richtung (C10 216, C30 216 pm) kürzer als in axialer Richtung (C20 226 pm). Gleiches gilt für die Mg–N-Abstände (N2 äquatorial 225, N1 axial 252). Entlang der pseudo-trigonalen Achse (C20–Mg–N1) beträgt der Winkel 167.9° am Mg-Atom; es erfolgt also eine Abknickung von 12°.

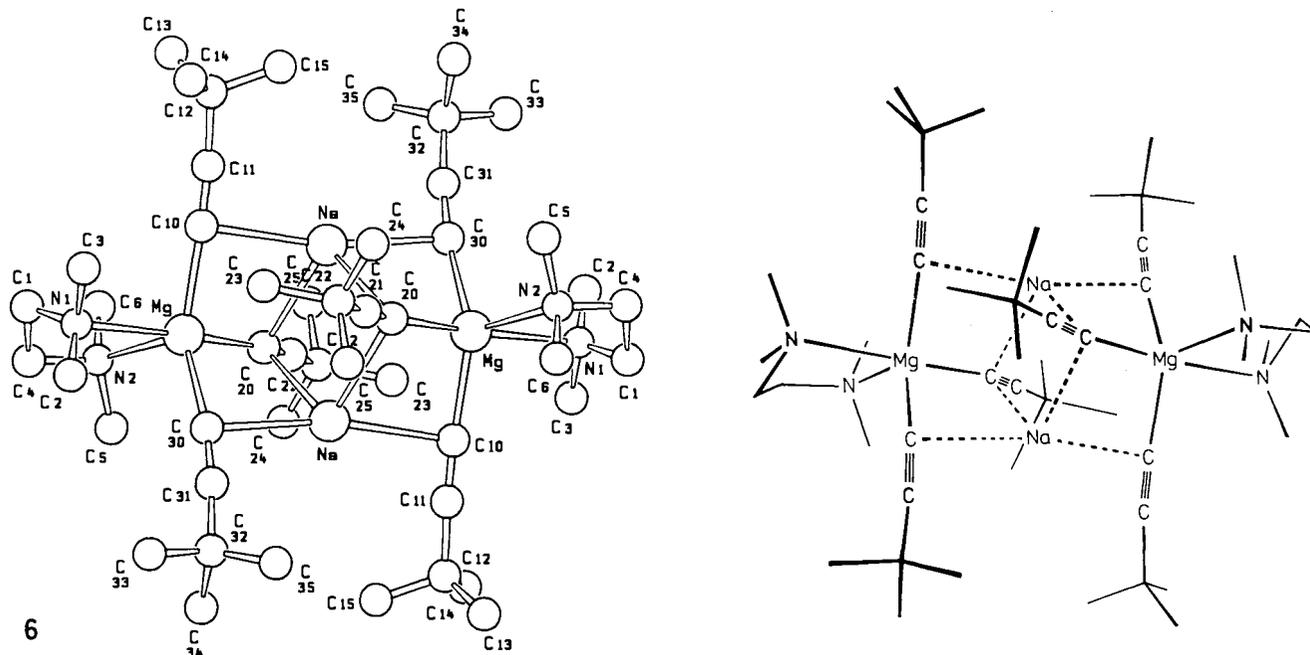


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{tmeda})_2]$ (**6**) im Kristall. SCHAKAL-Zeichnung mit Atomnumerierung und Strichzeichnung. (Die Orientierung ist eine andere als diejenige von **3**)

Jedes der beiden Na-Ionen hat Kontakt zu vier Acetylid-C-Atomen mit stark verzerrter tetraedrischer Koordination. Alternativ kann auch von einer trigonalen Bipyramide ausgegangen werden, wobei eine äquatoriale Position unbesetzt bleibt. Auf diese Weise kann jedes Na-Ion annähernd gleich lange Kontakte zu C-Atomen der Alkinylid-Gruppen ausbilden (C10' 260.1, C20' 260.5, C20 261.6, C30 257.1 pm). Auch hier bewirken die Na-Ionen Abwinkelungen an den mit ihnen in Kontakt befindlichen Alkynyl-Gruppen. Die Winkel an den C-Atomen der äquatorialen Liganden weichen um etwa $4-9^\circ$ von der linearen Anordnung ab. Am axialen Butylethynyl-Liganden, dessen C20-Atom mit zwei Na-Ionen koordiniert ist, beträgt die Abknickung sogar 18° .

Signifikante Abweichungen in den Längen der drei verschiedenen C-C-Dreifachbindungen wurden jedoch nicht festgestellt. Diese Werte liegen stets bei 120 pm, während die übrigen C-C-Abstände relativ stark variieren und mit größeren Fehlern behaftet sind, was auch auf erhebliche thermische Schwingungen zurückzuführen ist. Dagegen stimmen die Winkel der *tert*-Butyl-Gruppen gut mit idealen Tetraederwinkeln überein. Für die TMEDA-Gruppe ergab sich eine geringe Fehlordnung, was bei derartigen Solvaten häufiger beobachtet wird. Hinzuweisen ist dabei auf den auffallend kleinen Chelat-Winkel N1-Mg-N2 von 75.8° , der eine erhebliche Ringspannung anzeigt.

Die strukturelle Übereinstimmung der Lithium- und Natriumverbindungen **3** und **6** geht so weit, daß sogar die Winkel im Parallelogramm aus den Alkali-Ionen und den axial am Magnesium stehenden Acetylid-C-Atomen mit 96 bzw. 97° am Metall und 84 bzw. 83° am Kohlenstoff fast übereinstimmen.

Weitere vergleichbare Strukturen wurden noch nicht beschrieben. Auch die hier auftretende Pentakoordination am

Magnesium ist selten; sie wurde bei den Grignard-Verbindungen $[\text{Mg}_2\text{EtCl}_3(\text{thf})_3]_2$ ¹³ und $\text{MgMeBr}(\text{thf})_3$ ¹⁴ gefunden.

Darstellung und Strukturuntersuchung von $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{pmdta})]_2$ (**7**)

Bei Untersuchungen an Phenyllithium und Phenylnatrium zeigte sich besonders eindrucksvoll der Einfluß von Solvat-Liganden auf die Struktur. Beispielsweise ändert sich der Assoziationsgrad von Phenylethynyllithium je nach Zähigkeit der Liganden und kann zwischen 1 und 4 liegen, wie die Beispiele $\text{PhLi}(\text{pmdta})$ ¹⁵, $[\text{PhLi}(\text{tmeda})]_2$ ¹⁶ und $[\text{PhLi}(\text{OEt}_2)]_4$ ¹⁷ zeigen. Andererseits ist das PMDTA-Solvat **4** von Phenylnatrium dimer. Wir untersuchten daher auch das Verhalten von Natrium-(phenylethynyl)magnesat gegenüber dem normalerweise dreizählig fungierenden Liganden PMDTA.

In einer zur Darstellung von **6** analogen Reaktion wurde aus Phenylnatrium, Diphenylmagnesium, *tert*-Butylethin und PMDTA die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{pmdta})]_2$ (**7**) synthetisiert. Sie ist thermisch stabiler als **6** und ergab auch bei der röntgenographischen Untersuchung bessere Ergebnisse.

Wie Abb. 3 zeigt, ist die Struktur zu der von **6** weitgehend analog, allerdings tritt der dreizählige Ligand PMDTA nur zweizählig auf. Ein ähnliches Verhalten scheint bisher nur bei der Verbindung $\text{Li}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3](\text{pmdta})$ ¹⁸ beobachtet worden zu sein. PMDTA betätigt bei der Koordination ein endständiges und das mittlere N-Atom und erreicht damit ähnliche N-Mg-N-Winkel wie in TMEDA-Addukten. Dabei besetzt das mittlere N-Atom in PMDTA die äquatoriale Position am Mg-Atom (Mg-N 245 pm); das andere N-Atom in axialer Position ist wiederum mit etwas kürzerem Abstand (230 pm) gebunden.

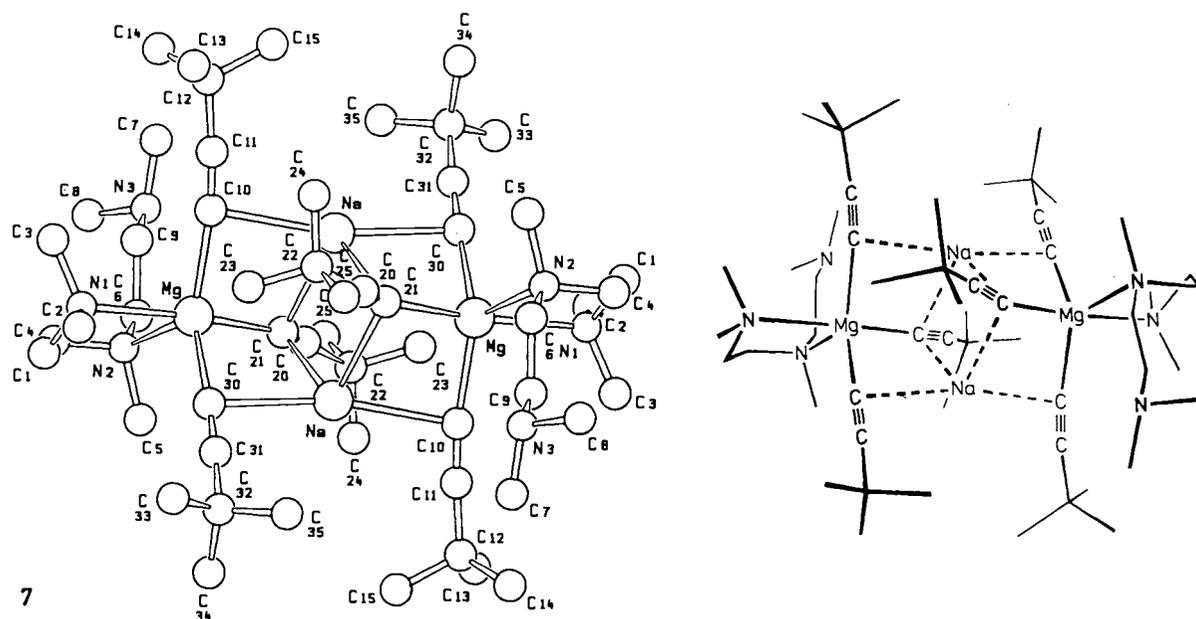


Abb. 3. Molekülstruktur von $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_3(\text{pmdta})]_2$ (**7**) im Kristall. SCHAKAL-Zeichnung mit Atomnumerierung und Strichzeichnung

Darstellung und Strukturuntersuchung von $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2(\text{tmeda})_2$ (8)

Magnesiumdiorganyle wurden schon verschiedentlich in struktureller Hinsicht untersucht. Hierzu gehören die Verbindungen $[\text{MgMe}_2]_n$ ^{19a)}, $[\text{MgEt}_2]_n$ ^{19b)} und $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^{19c)}, mehrheitlich jedoch Solvate wie $\text{MgMe}_2(\text{tmeda})$ ^{20a)} und $\text{MgPh}_2(\text{tmeda})$ ^{20b)}.

In nahezu allen genannten Beispielen tritt Magnesium vierfach tetraedrisch koordiniert auf. Liganden mit nur geringem Raumbedarf an der Kontaktstelle ermöglichen, wie schon erwähnt, auch höhere Koordinationszahlen. In der Phenylethynyl-Verbindung $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ ²¹⁾ wird sogar die oktaedrische Koordination erreicht.

Erwähnt seien hier auch die strukturell besonders interessanten Li-Verbindungen $(\text{LiC}\equiv\text{CtBu})_4(\text{thf})_4$ und $(\text{LiC}\equiv\text{CtBu})_{12}(\text{thf})_4$ ²²⁾, wo im Falle des Dodecamers eine ungewöhnlich große Aggregation beobachtet wurde.

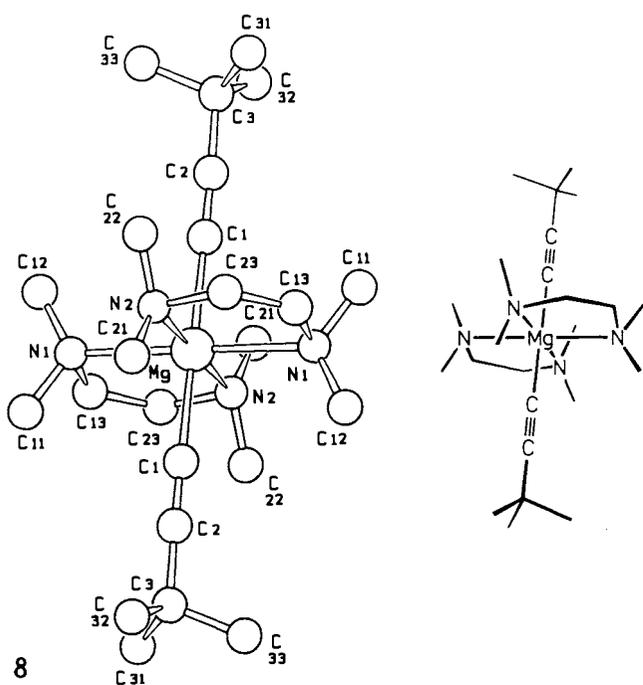


Abb. 4. Struktur von 8 im Kristall. SCHAKAL-Zeichnung mit Atomnumerierung und Strichzeichnung

In Fortführung dieser Untersuchungen synthetisierten wir nun aus Diphenylmagnesium und *tert*-Butylethin Bis(*tert*-butylethynyl)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2$, und konnten hieraus mit TMEDA Kristalle des Solvats $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{tBu})_2(\text{tmeda})_2$ (8) erhalten. Da sie beim Trocknen relativ leicht unter Abgabe des Liganden verwittern, ließen sich keine sehr genauen Strukturdaten erhalten ($R = 0.11$). Es ergab sich eine zu $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ völlig analoge Struktur mit *trans*-ständigen Alkynyl-Liganden. Die zwar nur ungenau bestimmten Abstände und Winkel stimmen allerdings weitgehend mit denen von $\text{Mg}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{tmeda})_2$ überein.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Operationen erfolgten in geschlossenen Apparaturen unter gereinigtem Argon als Schutzgas. Lösungsmittel und die Liganden Tetramethylethylendiamin (TMEDA, $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$) bzw. Pentamethyldiethylentriamin [PMDTA, $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$] wurden in sorgfältig getrocknetem Zustand eingesetzt.

Bis[(*pentamethyldiethylentriamin*)natrium]/[*tetraphenylmagnesium*] (5): 0.33 g (3.3 mmol) Phenylnatrium⁹⁾ und 0.36 g (0.2 mmol) Diphenylmagnesium^{20b)} werden in 20 ml Hexan suspendiert und durch Zugabe von 2 ml (1.66 g; 9.6 mmol) PMDTA weitgehend gelöst. Aus der vom ungelösten Rückstand abpipettierten hellroten Lösung (die sich bei Luftzutritt grün verfärbt) scheidet sich das gewünschte Produkt bei ca. -5°C ab. Ausb. 0.09 g (6%) (nicht optimiert).

$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{MgN}_6\text{Na}_2$ (725.3)

Ber. C 69.55 H 9.17 Mg 3.35 N 11.59 Na 6.34

Gef. C 62.98 H 9.40 Mg 3.20 N 12.27 Na 5.73

Die orange gefärbten Kristalle waren klein und auch bei Verwendung verdünnter Lösungen stark verwachsen; es konnte jedoch ein für die Röntgenbeugung geeigneter Kristall gefunden werden.

Dinatrium-bis[[*tris*(3,3-dimethyl-1-butynyl)(*tetramethylethylendiamin*)magnesium] (6): In 20 ml Hexan werden 0.28 g (2.8 mmol) Phenylnatrium und 0.43 g (2.4 mmol) Diphenylmagnesium suspendiert und mit 2 ml (1.6 g; 13.4 mmol) TMEDA weitgehend gelöst. Unter Rühren läßt man 1.0 ml (0.68 g; 8.3 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin (*tert*-Butylethin) zutropfen. Aus dem gelben Filtrat scheiden sich nach mehrtägigem Stehenlassen bei -20°C farblose Kristalle von 6 ab. Ausb. 0.15 g (15%, nicht optimiert). Das Produkt zersetzt sich leicht beim Trocknen.

$\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{Mg}_2\text{N}_4\text{Na}_2$ (813.8)

Ber. C 70.84 H 10.65 Mg 5.97 N 6.89 Na 5.65

Gef. C 69.63 H 11.03 Mg 5.85 N 7.33 Na 5.71

Dinatrium-bis[[*tris*(3,3-dimethyl-1-butynyl)pentamethyldiethylentriamin)magnesium] (7): Die Darstellung verläuft analog der von 6, jedoch unter Verwendung von PMDTA (1 ml entspr. 1.66 g, 9.6 mmol). Abkühlen der Lösung auf 5°C ergab 0.19 g (17%) farblose Quader, die sich beim Trocknen gleichfalls leicht zersetzen.

$\text{C}_{54}\text{H}_{100}\text{Mg}_2\text{N}_6\text{Na}_2$ (928.0)

Ber. C 69.89 H 10.86 Mg 5.24 N 9.06 Na 4.95

Gef. C 69.35 H 10.02 Mg 5.31 N 8.90 Na 4.83

trans-*Bis*[(3,3-dimethyl-1-butynyl)bis(*tetramethylethylendiamin*)-magnesium] (8): 0.89 g (5.0 mmol) Diphenylmagnesium werden in 10 ml Toluol suspendiert und 1.5 ml (1.16 g; 10.0 mmol) TMEDA zugefügt. Beim Zutropfen von 1.2 ml (0.82 g; 10.0 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin unter Rühren entsteht eine klare Lösung. Zur Kristallisation wird die gelbe Lösung auf -20°C abgekühlt. Ausb. 0.33 g (16%) farblose, leicht zersetzliche Quader.

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{MgN}_4$ (419.0)

Ber. C 68.80 H 12.03 Mg 5.80 N 13.37

Gef. C 68.75 H 12.24 Mg 6.11 N 13.23

*Röntgenstrukturanalysen*²³⁾: Einkristalle wurden unter N_2 -Schutz in Kapillaren eingeschmolzen und auf einem Diffraktometer vermessen ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, keine Absorptionskorrekturen). Die Strukturlösungen erfolgten mittels Direktmethoden (SHELXS-86²⁴⁾), Verfeinerungsrechnungen, Abstands- und Winkelberechnungen sowie Strukturzeichnungen wurden mit Hilfe der Programme SHELX-76²⁵⁾, PARST7²⁶⁾ bzw. SCHAKAL86²⁷⁾ ausgeführt.

Kristalldaten von 5: $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{MgN}_6\text{Na}_2$ (725.3); Kristallgröße 0.7 · 0.5 · 0.4 mm, 293 K, monoklin $P2_1/n$. $a = 1844.9(4)$, $b = 1532.4(4)$,

$c = 1857.5(5)$ pm, $\beta = 118.71(2)^\circ$, $V = 4606 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.05$ gcm⁻³, 4283 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2022 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$], Meßbereich $4.5^\circ < 2\theta < 40^\circ$, Syntex-P2₁-Diffraktometer, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELXS-86), 443 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis $R = 0.074$ (ungew.), Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome in berechneten Lagen. Ausgewählte Ab-

Tab. 1. Atom- und Temperaturparameter U_{eq} mit Standardabweichungen von [Na(pmdta)]₂[MgPh₄] (5)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.7863(2)	0.0696(2)	0.0233(2)	0.069(3)
Na1	0.6784(2)	0.2475(2)	-0.0003(2)	0.080(4)
Na2	0.8050(2)	-0.1388(2)	-0.0144(2)	0.084(4)
C11	0.7102(4)	0.0865(3)	0.0911(3)	0.075(7)
C12	0.6268(4)	0.0657(3)	0.0596(3)	0.111(7)
C13	0.5929(4)	0.0582(3)	0.1122(3)	0.130(8)
C14	0.6424(4)	0.0714(3)	0.1963(3)	0.168(8)
C15	0.7258(4)	0.0922(3)	0.2279(3)	0.127(8)
C16	0.7597(4)	0.0997(3)	0.1753(3)	0.092(7)
C21	0.7154(3)	0.0057(3)	-0.1044(4)	0.087(7)
C22	0.7434(3)	0.0270(3)	-0.1598(4)	0.101(7)
C23	0.6929(3)	0.0125(3)	-0.2436(4)	0.132(8)
C24	0.6144(3)	-0.0233(3)	-0.2720(4)	0.121(8)
C25	0.5863(3)	-0.0446(3)	-0.2165(4)	0.143(8)
C26	0.6368(3)	-0.0301(3)	-0.1327(4)	0.112(7)
C31	0.8254(3)	0.2069(4)	0.0059(3)	0.073(7)
C32	0.8204(3)	0.2350(4)	-0.0678(3)	0.096(7)
C33	0.8551(3)	0.3147(4)	-0.0712(3)	0.117(7)
C34	0.8949(3)	0.3663(4)	-0.0010(3)	0.109(7)
C35	0.8998(3)	0.3383(4)	0.0727(3)	0.095(7)
C36	0.8651(3)	0.2585(4)	0.0762(3)	0.093(7)
C41	0.8958(4)	-0.0167(4)	0.1030(4)	0.073(7)
C42	0.9131(4)	-0.0489(4)	0.1799(4)	0.084(7)
C43	0.9874(4)	-0.0922(4)	0.2284(4)	0.125(8)
C44	1.0445(4)	-0.1033(4)	0.2000(4)	0.128(8)
C45	1.0272(4)	-0.0711(4)	0.1231(4)	0.167(8)
C46	0.9528(4)	-0.0278(4)	0.0746(4)	0.120(7)
N1	0.5460(5)	0.2299(5)	-0.1369(4)	0.085(7)
C101	0.5032(8)	0.3091(9)	-0.1637(8)	0.152(8)
C102	0.5759(7)	0.2034(8)	-0.1924(6)	0.147(8)
C103	0.4886(7)	0.1630(9)	-0.1426(8)	0.190(8)
N2	0.6209(6)	0.4007(5)	-0.0667(6)	0.119(7)
C201	0.5454(8)	0.3856(8)	-0.1498(8)	0.147(8)
C202	0.6838(8)	0.4464(7)	-0.0806(7)	0.152(8)
C203	0.5965(9)	0.4459(8)	-0.0133(9)	0.182(8)
N3	0.6707(6)	0.3461(5)	0.1051(5)	0.109(7)
C301	0.7470(7)	0.3467(7)	0.1833(6)	0.145(8)
C302	0.6063(8)	0.3102(8)	0.1176(8)	0.236(8)
C303	0.6550(8)	0.4381(7)	0.0727(7)	0.140(8)
N4	0.8415(6)	-0.2095(5)	-0.1162(5)	0.114(7)
C401	0.8850(8)	-0.2915(8)	-0.0829(7)	0.160(8)
C402	0.8919(9)	-0.1512(9)	-0.1383(9)	0.244(8)
C403	0.7607(8)	-0.2258(7)	-0.1884(6)	0.144(8)
N5	0.8614(7)	-0.2964(5)	0.0369(6)	0.130(7)
C501	0.8602(10)	-0.3416(8)	-0.0350(9)	0.202(8)
C502	0.9416(8)	-0.2904(9)	0.1066(9)	0.191(8)
C503	0.8027(10)	-0.3414(8)	0.0538(9)	0.182(8)
N6	0.7020(6)	-0.2218(6)	0.0194(6)	0.140(7)
C601	0.6221(9)	-0.2378(11)	-0.0449(10)	0.276(8)
C602	0.6983(9)	-0.1697(9)	0.0807(9)	0.278(8)
C603	0.7420(12)	-0.3015(10)	0.0559(11)	0.300(8)

stände [pm]: Mg-C11 230.7(9), Mg-C21 230.7(7), Mg-C31 229.5(7), Mg-C41 227.0(6), Na1-C11 289.1(6), Na1-C31 273.0(6), Na2-C21 278.9(6), Na2-C41 274.8(6), Na1-N1 255.4(7), Na1-N2 262.7(9), Na1-N3 253.3(11), Na2-N4 253.7(12), Na2-N5 262.1(9), Na2-N6 260.0(13), Na1-Mg 327.8(4), Na2-Mg 332.3(4), C-C(Ph) 140(1) (Mittelw.), N-C 145(3) (Mittelw.); ausgewählte Winkel [°]: C11-Mg-C31 106.7(2), C11-Mg-C21 114.6(3), C11-Mg-C41 107.2(2), C21-Mg-C31 107.8(2), C21-Mg-C41 108.0(2), C31-Mg-C41 112.6(3), C11-Na1-C31 82.1, C21-Na2-C41 84.0, Na1-Mg-Na2 152.7(1), N1-Na1-N2 69.5(3), N2-Na1-N3 70.7(3), N1-Na1-N3 116.7(3), N4-Na2-N5 71.0(3), N5-Na2-N6 70.8(4), N4-Na2-N6 117.2(3).

Kristalldaten von 6: Die Kristalle von 6 verwittern leicht und wurden lösungsmittelfeucht in einer Kapillare vermessen. Erwartungsgemäß wurden mit Cu-K α -Strahlung bessere Ergebnisse als mit Mo-K α -Strahlung erzielt; nur die ersteren (293 K) werden hier mitgeteilt. Es wurde auch eine Tieftemperaturmessung (170 K) durchgeführt, welche jedoch infolge von Fehlernungen keine besseren Ergebnisse als die Raumtemperaturmessung ergab.

C₄₈H₈₆Mg₂N₄Na₂ (813.8); Kristallgröße 0.5 · 0.4 · 0.3 mm, triklin $P\bar{1}$. $a = 1081.7(4)$, $b = 1163.5(2)$, $c = 1281.2(3)$ pm, $\alpha = 65.50(2)$, $\beta = 77.98(2)$, $\gamma = 86.07(2)^\circ$, $V = 1435 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 0.94$ gcm⁻³, 4529 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3632 signi-

Tab. 2. Atom- und Temperaturparameter U_{eq} mit Standardabweichungen von Na₂[Mg(C≡CtBu)₃(tmeda)]₂ (6) (gemessen mit Cu-K α -Strahlung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.2930(1)	0.3372(1)	0.6439(1)	0.061(1)
Na	0.5878(1)	0.3711(1)	0.4939(1)	0.068(1)
C10	0.2391(3)	0.4991(2)	0.6850(2)	0.069(1)
C11	0.2038(3)	0.5854(2)	0.7114(2)	0.070(1)
C12	0.1567(3)	0.6825(3)	0.7550(3)	0.100(1)
C13	0.0345(3)	0.7152(3)	0.7416(3)	0.653(1)
C14	0.1663(3)	0.6417(3)	0.8751(3)	0.330(1)
C15	0.2373(4)	0.7925(3)	0.6955(3)	0.398(1)
C20	0.3636(3)	0.4477(2)	0.4502(2)	0.068(1)
C21	0.3708(2)	0.4943(2)	0.3460(2)	0.069(1)
C22	0.3694(3)	0.5450(3)	0.2192(2)	0.079(1)
C23	0.4956(3)	0.6033(3)	0.1490(3)	0.210(1)
C24	0.3441(3)	0.4436(3)	0.1893(3)	0.320(1)
C25	0.2746(3)	0.6409(3)	0.1901(3)	0.274(1)
C30	0.4464(3)	0.2048(2)	0.6729(2)	0.067(1)
C31	0.5200(3)	0.1199(2)	0.6905(2)	0.068(1)
C32	0.6022(3)	0.0075(3)	0.7227(3)	0.091(6)
C33	0.5473(3)	-0.0872(3)	0.8444(3)	0.155(1)
C34	0.5984(3)	-0.0561(3)	0.6407(3)	0.177(1)
C35	0.7326(3)	0.0435(3)	0.7066(3)	0.238(1)
N1	0.1760(2)	0.2007(2)	0.8465(2)	0.088(1)
C1+	0.0529(3)	0.1964(3)	0.8278(3)	0.092(1)
C1x	0.1244(3)	0.1042(3)	0.8121(3)	0.110(1)
C2	0.2485(3)	0.0960(3)	0.9122(3)	0.167(1)
C3+	0.1794(4)	0.2579(3)	0.9354(3)	0.124(1)
C3x	0.0672(4)	0.2712(3)	0.8847(3)	0.162(1)
N2	0.1351(2)	0.2458(2)	0.6131(2)	0.080(1)
C4	0.0583(3)	0.1541(3)	0.7232(3)	0.108(1)
C5	0.1922(3)	0.1811(3)	0.5375(3)	0.118(1)
C6	0.0529(3)	0.3476(3)	0.5509(3)	0.117(1)

+ × Aufgrund von Fehlernungen wurden diese Atome durch zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung beschrieben.

fikant [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$], Meßbereich $4.5^\circ < 2\Theta < 130^\circ$, Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4. 305 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis $R = 0.082$ (ungew.), Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome in berechneten Lagen. Ausgewählte Abstände [pm]: Mg–C10 217.0(3), Mg–C20 225.7(3), Mg–C30 216.7(3), C10–C11 120.2(4), C20–C21 120.2(4), C30–C31 120.0(4), Na–C30 257.1(3), Na–C31 297.4(3), Na'–C10 260.1(3), Na'–C11 297.3(3), Na–C20 261.6(3), Na–C21 320.8, Mg–N1 252.0(3), Mg–N2 225.4(3); ausgewählte Winkel $[\circ]$: C10–Mg–C20 96.5(1), C20–Mg–C30 96.9(1), C10–Mg–C30 134.7(1), N1–Mg–N2 75.8(1), C20–Mg–N2 92.2(1), C20–Mg–N1 167.9(1), Mg–C10–C11 176.6(2), Mg–C20–C21 162.2(3), Mg–C30–C31 171.4(3), Na–C20–Na' 83.6(1), C20–Na–C20' 96.4(1), C30–Na–C10' 168.3(1), Mg–C10–Na' 87.5(1), Mg–C30–Na 88.5(1).

Kristalldaten von 7: Die farblosen Kristalle waren meist etwas größer und zerfielen nicht ganz so leicht wie die des entsprechenden TMEDA-Solvates **6**. Aufgrund der besseren Kristalleigenschaften wurden hier bei Raumtemperatur mit Mo- K_α -Strahlung gute Ergebnisse erzielt.

$C_{54}H_{100}Mg_2N_6Na_2$ (928.0); Kristallgröße $0.6 \cdot 0.4 \cdot 0.3$ mm, 293 K, triklin $P\bar{1}$. $a = 1102.1(4)$, $b = 1220.5(4)$, $c = 1398.4(4)$ pm, $\alpha = 103.03(3)$, $\beta = 110.97(3)$, $\gamma = 102.62(3)^\circ$, $V = 1616 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 0.95$ gcm $^{-3}$, 5682 symmetriunabhängige Reflexe,

Tab. 3. Atom- und Temperaturparameter U_{eq} mit Standardabweichungen von $Na_2[Mg(C\equiv CrBu)_3(pmdta)]_2$ (7)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.7604(1)	0.6863(1)	0.6079(1)	0.057(2)
Na	0.4790(2)	0.5377(1)	0.6172(1)	0.065(2)
C10	0.6628(4)	0.7488(3)	0.7106(3)	0.061(5)
C11	0.6254(4)	0.7932(4)	0.7763(3)	0.061(5)
C12	0.5887(5)	0.8567(5)	0.8595(4)	0.087(7)
C13	0.5331(9)	0.9504(7)	0.8262(6)	0.206(14)
C14	0.7075(7)	0.9051(8)	0.9674(5)	0.187(14)
C15	0.4721(8)	0.7782(7)	0.8679(7)	0.210(15)
C20	0.6819(4)	0.4915(4)	0.5838(3)	0.061(5)
C21	0.6780(4)	0.3911(4)	0.5806(3)	0.060(5)
C22	0.6876(5)	0.2713(4)	0.5821(4)	0.077(6)
C23	0.5566(8)	0.1890(7)	0.5592(11)	0.375(30)
C24	0.7215(11)	0.2153(7)	0.4981(8)	0.311(21)
C25	0.7809(12)	0.2772(6)	0.6854(5)	0.242(19)
C30	0.7068(4)	0.6646(4)	0.4365(4)	0.066(5)
C31	0.6824(4)	0.6554(4)	0.3448(4)	0.068(5)
C32	0.6547(7)	0.6546(5)	0.2331(4)	0.110(8)
C33	0.6720(13)	0.7771(6)	0.2317(6)	0.300(24)
C34	0.7359(9)	0.5963(11)	0.1899(7)	0.286(23)
C35	0.5067(7)	0.5826(8)	0.1572(5)	0.174(14)
N1	0.9011(4)	0.8930(3)	0.6553(3)	0.076(5)
C1	1.0283(5)	0.8797(4)	0.6556(4)	0.104(8)
C2	0.8426(7)	0.9468(5)	0.5740(5)	0.129(10)
C3	0.9266(6)	0.9725(5)	0.7608(5)	0.118(8)
N2	0.9830(3)	0.6865(3)	0.6851(3)	0.067(4)
C4	1.0815(5)	0.8068(4)	0.7240(4)	0.092(7)
C5	0.9953(5)	0.6091(4)	0.5921(4)	0.097(7)
C6	1.0132(5)	0.6305(4)	0.7694(4)	0.090(6)
N3	1.0070(7)	0.6370(6)	0.9420(5)	0.160(10)
C7	0.9485(11)	0.6754(11)	1.0127(7)	0.343(26)
C8	1.1566(7)	0.6727(8)	1.0088(6)	0.194(15)
C9	0.9756(6)	0.6818(5)	0.8597(5)	0.135(9)

davon 3692 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$], Meßbereich $4.5^\circ < 2\Theta < 50^\circ$, Syntex-P2 $_1$ -Diffraktometer. 332 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis $R = 0.087$ (ungew.), Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome in berechneten Lagen. Ausgewählte Abstände [pm]: Mg–C10 218.4(5), Mg–C20 224.7(5), Mg–C30 219.1(5), C10–C11 120.5(7), C20–C21 120.7(7), C30–C31 118.5(7), Na–C30' 259.0(5), Na–C31' 290.0, Na–C10 259.9(4), Na–C11 306.2(4), Na–C20 259.1(6), Na–C21 322.4, Na–C20' 262.2(4), Na–C21' 311.6, Mg–N1 245.1(4), Mg–N2 229.9(4); ausgewählte Winkel $[\circ]$: C10–Mg–C20 97.5(2), C20–Mg–C30 96.1(2), C10–Mg–C30 130.3(2), N1–Mg–N2 75.9, C20–Mg–N2 90.1(2), C20–Mg–N1 165.9(2), Mg–C10–C11 171.6(4), Mg–C20–C21 161.8(4), Mg–C30–C31 177.7(5), Na–C20–Na' 82.1(2), C20–Na–C20' 97.9(2), C10–Na–C30' 167.8(2), Mg–C10–Na 86.7(2), Mg–C30–Na' 89.3(2).

Kristalldaten von 8: $C_{24}H_{50}MgN_4$, Molmasse 419.0, Kristallgröße $1.0 \cdot 0.5 \cdot 0.4$ mm, triklin $P\bar{1}$, 293 K. $a = 896.4(3)$, $b = 950.6(3)$, $c = 991.3(4)$ pm, $\alpha = 73.02(3)$, $\beta = 71.13(3)$, $\gamma = 69.58(2)^\circ$, $V = 734 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 1$, $d_{\text{ber.}} = 0.95$ gcm $^{-3}$, Mo- K_α -Strahlung, 2610 symmetriunabhängige Reflexe, davon 1744 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$], Meßbereich $4.5 < 2\Theta < 50^\circ$, Syntex-P2 $_1$ -Diffraktometer. 155 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis $R = 0.114$ (ungew.), Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome in berechneten Lagen. Die C-Atome der Methyl- und besonders der Ethylen-Gruppen weisen hohe Schwingungsparameter auf. Versuche, die Ethylen-C-Atome mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells zu verfeinern, blieben ohne Erfolg. Ausgewählte Abstände [pm]: Mg–C1 217.5(4), Mg–N1 238.2(6), Mg–N2 237.4(4), C1–C2 120.7(5), C2–C3 147.9(5), C3–C31 148.4(7), C3–C32 148.7(7), C3–C33 150.5(9), N1–C11 137.5(10), N1–C12 138.7(6), N1–C13 150.1(8), N2–C21 140.8(7), N2–C22 137.1(8), N2–C23 146.3(13), C13–C23 147.9(15); ausgewählte Winkel $[\circ]$: N1–Mg–N2 88.2(2), C1–Mg–N1 89.8(2), C1–Mg–N2 90.1(2), Mg–C1–C2 175.6(4), C1–C2–C3 177.9(5).

Tab. 4. Atom- und Temperaturparameter U_{eq} mit Standardabweichungen von $Mg(C\equiv CrBu)_2(tmeda)_2$ (8)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.059(1)
C1	0.6483(5)	0.6184(5)	0.3116(4)	0.074(2)
C2	0.7219(5)	0.6930(4)	0.2079(4)	0.070(2)
C3	0.8078(5)	0.7850(5)	0.0778(4)	0.083(2)
C31	0.7455(8)	0.9485(6)	0.0897(7)	0.151(2)
C32	0.9893(7)	0.7211(8)	0.0514(8)	0.150(2)
C33	0.7732(8)	0.7748(7)	-0.0573(6)	0.150(2)
N1	0.5434(6)	0.6271(5)	0.6526(4)	0.120(2)
C11	0.6483(8)	0.7180(8)	0.5997(7)	0.214(2)
C12	0.4808(8)	0.5955(9)	0.8023(6)	0.224(2)
C13	0.4116(10)	0.7723(9)	0.6202(9)	0.335(2)
N2	0.2623(5)	0.7072(5)	0.4711(5)	0.097(2)
C21	0.1066(7)	0.6999(8)	0.5624(9)	0.160(2)
C22	0.2660(8)	0.8241(8)	0.3510(8)	0.156(2)
C23	0.2796(10)	0.8105(10)	0.5456(10)	0.511(2)

CAS-Registry-Nummern

5: 120442-10-6 / 6: 120333-07-5 / 7: 120333-08-6 / 8: 120333-09-7 / PMDTA: 3030-47-5 / TMEDA: 110-18-9 / Phenylmagnesium: 1623-99-0 / Diphenylmagnesium: 555-54-4 / *tert*-Butylethin: 917-92-0

- ¹⁾ 38. Mitteilung: U. Schümann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* **101** (1989) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 476.
- ²⁾ G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, *Liebigs Ann. Chem.* **571** (1951) 167.
- ³⁾ T. Greiser, J. Kopf, D. Thönnnes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **114** (1981) 209.
- ⁴⁾ D. Thönnnes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3726.
- ⁵⁾ B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* **117** (1984) 366.
- ⁶⁾ W. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- ⁷⁾ U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **100** (1988) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 584. — Abweichend von der in Lit.⁷⁾ gewählten Nomenklatur schlagen wir nun für Lithiummetallate die systematischere Benennung Lithiat an Stelle von Lithiat vor.
- ⁸⁾ C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 169.
- ⁹⁾ G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) C1.
- ¹⁰⁾ C. Schade, P. v. R. Schleyer, M. Geissler, E. Weiss, *Angew. Chem.* **98** (1986) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 902.
- ¹¹⁾ D. Thönnnes, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1978.
- ¹²⁾ L. M. Seitz, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1602.
- ¹³⁾ J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 5.
- ¹⁴⁾ M. Vallino, *J. Organomet. Chem.* **20** (1969) 1.
- ¹⁵⁾ U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 215.
- ¹⁶⁾ D. Thönnnes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157.
- ¹⁷⁾ H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5320.
- ¹⁸⁾ P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 994.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 314. — ^{19b)} E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 101. — ^{19c)} E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Chem.* **278** (1955) 219; W. Bündler, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 1.
- ²⁰⁾ ^{20a)} T. Greiser, J. Kopf, D. Thönnnes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 1. — ^{20b)} D. Thönnnes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3381.
- ²¹⁾ B. Schubert, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2640.
- ²²⁾ M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 587.
- ²³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53680, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁴⁾ G. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Univ. Göttingen, 1984.
- ²⁵⁾ G. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, 1976.
- ²⁶⁾ M. Nardelli, *PARST7: Program for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- ²⁷⁾ E. Keller, *SCHAKAL86: Chem. Unserer Zeit* **6** (1986) 178; *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 56.

[38/89]