

*Journal of Organometallic Chemistry*, 92 (1975) 1–6  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## VERFEINERUNG DER KRISTALLSTRUKTUR VON DICYCLOPENTA- DIENYLMAGNESIUM, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$

WOLFGANG BÜNDER und ERWIN WEISS\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, D2 Hamburg 13  
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Dezember 1974)

### Summary

The crystal structure of  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  has been re-determined. Refined values for Mg—C and C—C distances are 2.304(8) and 1.39(2) Å respectively. In the crystalline state the two parallel rings of  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  have a staggered conformation in contrast to the results obtained from electron diffraction in the gaseous phase. Metal—carbon distances of various  $\text{Cp}_2\text{M}$  compounds are compared with respect to the bond character.

### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  wurde erneut bestimmt. Die verfeinerten Werte der Mg—C- und C—C-Abstände betragen 2.304(8) bzw. 1.39(2) Å. Im Kristall sind die beiden parallelen Ringe von  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  antiprismatisch ("auf Lücke") angeordnet, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase. Die Metall—C-Abstände verschiedener  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Verbindungen werden im Hinblick auf den Bindungscharakter miteinander verglichen.

---

### Einleitung

Bereits kurz nach der ersten Synthese [1,2] von  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) wurde dessen charakteristische Molekülgestalt durch einen röntgenographischen Vergleich [3] mit  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  bewiesen. Demzufolge hat  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  die Struktur eines pentagonalen Antiprismas, d.h. die beiden parallelen Cp-Ringe stehen "auf Lücke" (staggered conformation). Eine genauere röntgenographische Bestimmung der Bindungsabstände war bisher noch nicht erfolgt. Sie ist u.a. von Interesse in Zusammenhang mit dem Charakter der Metall—Ring-Bindung.

TABELLE 1  
ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON  $C_2H_2$

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$ .  
Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden nicht anisotrop verfeinert, sondern mit  $h = 5.0 \text{ \AA}^{-2}$  konstant gehalten.

Atom	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
ME	0 0	0 0	0 0	02(2)	16(1)	16(1)	-3(1)	18(1)	-4(1)
C(1)	0.027(2)	0.226(1)	0.456(1)	168(7)	11(2)	23(2)	-5(3)	44(3)	-2(1)
C(2)	0.213(1)	0.307(1)	0.441(1)	89(5)	23(2)	19(2)	9(3)	22(2)	-3(2)
C(3)	0.076(2)	0.408(1)	0.325(1)	121(6)	23(2)	20(2)	-12(3)	37(3)	-5(2)
C(4)	0.185(1)	0.394(1)	0.269(1)	75(5)	25(2)	17(2)	3(3)	9(2)	-8(2)
C(5)	-0.226(1)	0.278(1)	0.351(1)	84(6)	31(2)	38(2)	-30(3)	41(3)	-23(2)
H(1)	0.103(4)	0.176(3)	0.531(2)						
H(2)	0.439(4)	0.285(3)	0.520(2)						
H(3)	0.167(4)	0.402(3)	0.303(2)						
H(4)	-0.374(4)	0.435(3)	0.167(2)						
H(5)	-0.420(4)	0.242(3)	0.311(2)						

## Strukturbestimmung

Durch Sublimation sowie Kristallisation aus Äther gewonnene Einkristalle (ca. 0.3 mm Durchmesser) wurden unter  $N_2$ -Schutz in abgeschmolzenen Kapillaren mit Zr-gefüllter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung mit Hilfe eines automatischen Vierkreiseinkristalldiffraktometers bis zu einem Winkel von  $\theta = 25^\circ$  vermessen. Auf eine Absorptionskorrektur der 466 unabhängigen Strukturamplituden konnte wegen des kleinen  $\mu R$ -Wertes verzichtet werden. Zur Sammlung der Daten vgl. [4].

In guter Übereinstimmung mit den früheren Werten [3] ergaben sich folgende Daten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 5.968(3)$ ,  $b = 8.073(3)$ ,  $c = 10.923(4)$  Å;  $\beta = 121.37(9)^\circ$ ,  $V = 449.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Da die Mg-Atome die Lagen  $0,0,0$  und  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  besetzen, sind somit nur die Parameter der C- und H-Atome zu bestimmen. Dies erfolgte durch dreidimensionale Fouriersynthese und anschließende LSQ-Verfeinerungsrechnungen [5], zuletzt auch unter Verfeinerung der H-Atomlagen. Dabei resultierten bei einem  $R$ -Wert von 6.8% (anisotrop) die in Tabelle 1 aufgeführten Atomparameter und Temperaturfaktoren.

## Beschreibung der Struktur

Die Ergebnisse bestätigen somit die bereits früher abgeleitete antiprismatische Molekülgestalt, entsprechend der Fig. 1.  $Cp_2Mg$  ist isotyp zu  $Cp_2Fe$  [6] und  $Cp_2Co$  [7].

In einer kürzlich durchgeführten Elektronenbeugungsuntersuchung fan-

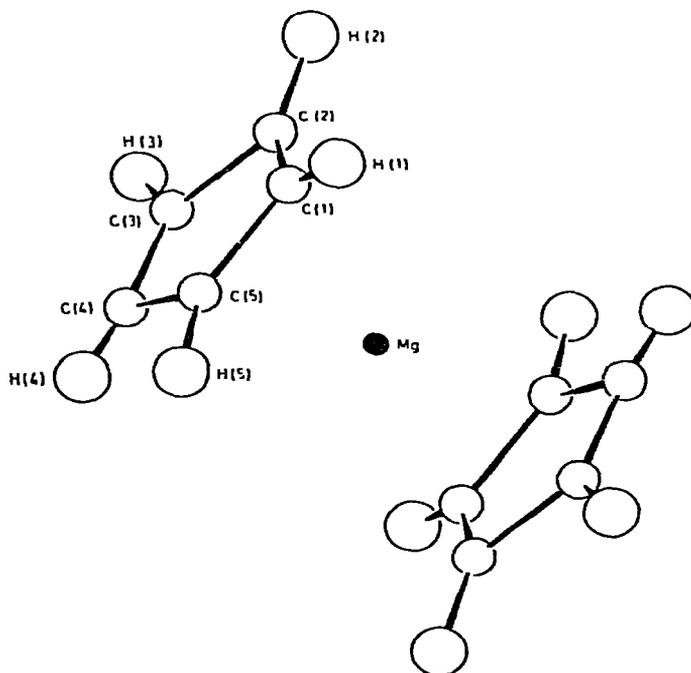


Fig. 1. Molekülstruktur von  $Cp_2Mg$ .

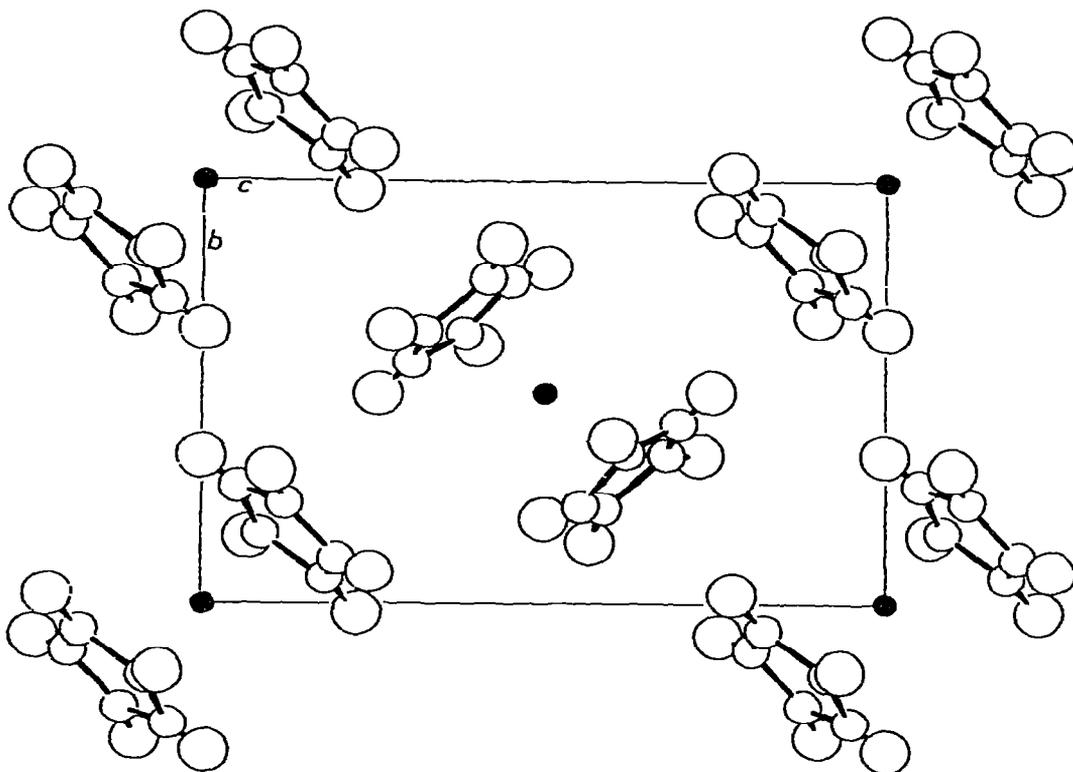


Fig. 2. Kristallstruktur von  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  Projektion auf die (100)-Ebene

den Haaland et al. [8], dass im Gaszustand eine prismatische Struktur (eclipsed conformation) wahrscheinlicher als die antiprismatische ist. Insgesamt scheinen die bisher ermittelten Strukturen von Dicyclopentadienylmetallverbindungen den Schluss zuzulassen, dass i.a. im Gaszustand eine prismatische Anordnung [8, 9], im Kristall dagegen eine antiprismatische bevorzugt ist. Eine Umlagerung ist leicht möglich, da die Energieschwelle für die innere Ringrotation sehr klein ist.  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  liegt im Festzustand jedoch eindeutig in der antiprismatischen Konfiguration vor, wie auch aus einer durchgeführten Differenzfouriersynthese hervorgeht, in der keine langgestreckten oder aufgespaltenen Elektronendichtemaxima für die C-Atome erkennbar sind.

Im  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  sind die Mg-C-Abstände innerhalb der Messgenauigkeit gleich und betragen im Mittel  $2.304(8)$  Å (vgl. Tabelle 2). Auch die Abstände zwischen benachbarten C-Atomen in den Ringen sind gleich mit einem Mittelwert von  $1.39(2)$  Å\*. Jeder der aus je 5 C-Atomen bestehenden Ringe ist planar\*\*, die

\* Dieser Wert erscheint im Vergleich zu sonstigen röntgenographisch ermittelten C-C-Abständen in Metallocyclopentadienylverbindungen geringfügig verkürzt. Es ist dabei aber zu beachten, dass im Verlauf der abschließenden Verfeinerungsrechnungen eine Verkürzung um 0.02 Å erfolgte, als die H-Atomlagen eigens berücksichtigt wurden. Entsprechendes gilt für die Mg-C-Abstände.

\*\* Die planarität des  $\text{C}_5$ -Ringes ergibt sich statistisch aus einem  $\chi^2$ -Test (näheres vgl. [10]). Mit der gefundenen Standardabweichung  $\sigma_{\text{Atom}} = 0.005$  Å und einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 5\%$  ist  $\chi_{\text{ber.}}^2 = 1.4 < \chi_{\text{Test}}^2 = 6.0$ .

TABELLE 2  
INTERATOMARE ABSTÄNDE IN  $\text{Cp}_2\text{Mg}$

Abstände Mg—C-Atom (Å)		Abstände der Atome im Ring (Å)			
Mg—C(1)	2.283(7)	C(1)—C(2)	1.38(2)	C(1)—H(1)	0.80(5)
Mg—C(2)	2.300(7)	C(1)—C(5)	1.41(1)	C(2)—H(2)	1.18(4)
Mg—C(3)	2.293(8)	C(2)—C(3)	1.37(1)	C(3)—H(3)	0.84(4)
Mg—C(4)	2.324(7)	C(3)—C(4)	1.35(2)	C(4)—H(4)	1.14(4)
Mg—C(5)	2.320(9)	C(4)—C(5)	1.41(2)	C(5)—H(5)	1.05(5)
Mittelwert	2.304(8)	Mittelwert	1.39(2)	Mittelwert	1.00(4)
aus Elektro- nenbeugung in der Gas- phase [8]	2.339(4)	aus Elektro- nenbeugung in der Gas- phase [8]	1.423(2)	aus Elektro- nenbeugung in der Gas- phase [8]	1.116(7)

C-Atome liegen bis maximal 0.004 Å ausserhalb der "besten Ebene". Auch die H-Atome zeigen keine extremen Abweichungen von den "besten Ebenen" (maximal bis 0.06 Å). Abwinklungen von ca. 3–5° aus der Ebene, wie sie in der Gasphase bei einigen Cyclopentadienylverbindungen wahrscheinlich gemacht wurden [8], sind nach einem  $\chi^2$ -Test möglich\*.

Die beiden  $\text{C}_5$ -Ringe im Molekül sind parallel im Abstand von 3.96(1) Å. Der Abstand des Mg-Atoms von jeder Ringebene beträgt somit 1.98(1) Å.

In Fig. 2 ist die Kristallstruktur als Projektion auf (100) dargestellt.

## Diskussion

Im folgenden soll noch auf den Mg—C-Abstand sowie den Bindungscharakter in  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  im Vergleich zu anderen Cyclopentadienylmetall-Verbindungen eingegangen werden.

Es sind bisher nur wenige Daten von Mg—C-Abständen bekannt. Diese können ausserdem nicht direkt miteinander verglichen werden, da verschiedenartige Bindungstypen auftreten.

In Äthylmagnesiumbromid-Äther (1/2),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  liegt eine gewöhnliche Mg—C- $\sigma$ -Bindung mit einem Bindungsabstand von 2.15 Å [11] vor. Im hochpolymeren Dimethylmagnesium [12] und Diäthylmagnesium [13] mit Brücken-Alkylgruppen werden grössere Mg—C-Abstände (2.2<sub>4</sub> bzw. 2.2<sub>6</sub> Å) gefunden. Diese Abstandsvergrösserung ist in Übereinstimmung mit der Annahme von Mg—C—Mg-Dreizentrenbindungen\*\*.

In  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  schliesslich wird ein noch grösserer Mg—C-Abstand von 2.304(8) Å gefunden. Dabei ist allerdings die völlig andersartige Bindung zu berücksichtigen. Sie liegt zwischen einer ionischen ( $\text{Cp}^- \text{Mg}^{2+} \text{Cp}^-$ ) und einer kovalenten  $\pi$ -Bindung vom Typ des Ferrocens.

\* Bei Einbeziehung der H-Atome ist nach dem  $\chi^2$ -Test die Hypothese der Planarität für alle Ringatome zu verwerfen. Bei  $\alpha = 5\%$  ist  $\chi^2_{\text{Ber.}} = 54 > \chi^2_{\text{Test}} = 14$ .

\*\* Vergleichbar damit sind die Verhältnisse im dimeren Trimethylaluminium  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ . Die Al—C-Abstände zu den brückenständigen Methylgruppen (2.14 Å) sind gleichfalls länger als diejenigen zu den endständigen (1.97 Å) [14].

TABELLE 3  
VERGLEICH DER BINDUNGSABSTÄNDE IN DICYCLOPENTADIENYLMETALLVERBINDUNGEN

M—C-Abstand (Å)	M-Ionenradius (Å) <sup>b</sup>	Differenz (Å)
Ca—C <sup>a</sup> 2.80 [17]	0.99	1.81
Mg—C 2.304	0.65	1.65
Mn—C 2.41 [18]	0.80	1.61
Pb—C 2.762 [19]	1.21	1.55
Co—C 2.096 [7]	0.74	1.35
Fe—C 2.035 [6]	0.76	1.29

<sup>a</sup> Mittelwert aus beiden  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen <sup>b</sup> Werte nach Pauling [15], bei den i.a. grösseren Werten nach Ladd [16] ergibt sich der gleiche Trend.

Abschliessend werden in Tabelle 3 einige Dicyclopentadienylmetallverbindungen miteinander verglichen. Subtrahiert man vom Metall—C-Abstand jeweils den Ionenradius des betreffenden Metalls, so entspricht die Differenz im Falle ausgesprochen ionischer Verbindungen einem "effektiven Ionenradius" der C-Atome im Cp-Anion.

Der grösste Wert (1.81 Å) wird beim Cp<sub>2</sub>Ca erreicht, gefolgt von Cp<sub>2</sub>Mg (1.65), Cp<sub>2</sub>Mn (1.61) und Cp<sub>2</sub>Pb (1.55); diese Verbindungen zeigen noch deutlich salzartiges Verhalten. Davon abgesetzt erscheinen die Verbindungen mit vorwiegend kovalenten Bindungscharakter Cp<sub>2</sub>Co (1.35) und Cp<sub>2</sub>Fe (1.29).

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Für die Überlassung von Rechenprogrammen danken wir den Herren Dr. K. Hoffmann, Dr. J. Kopf und J. Schulze (Universität Hamburg) sowie Herrn Dr. G. Huttner (Techn. Universität München).

#### Literatur

- 1 F.A. Cotton und G. Wilkinson, Chem. Ind., (1954) 307.
- 2 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. B, 9 (1954) 503.
- 3 E. Weiss und E.O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., 278 (1955) 219
- 4 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 50 (1973) 25.
- 5 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1962
- 6 J.D. Dunitz, L.E. Orgel und A. Rich, Acta Cryst., 9 (1956) 373.
- 7 W. Bänder und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 7.
- 8 A. Haaland, J. Lusztyc, J. Brunvoll und K.B. Starowreyski, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 9 R.K. Bohn und A. Haaland, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 470.
- 10 G.H. Stout und L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination, London, 1969.
- 11 L.J. Guggenberger und R.E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5375.
- 12 E. Weiss, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 314.
- 13 E. Weiss, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 101.
- 14 R.G. Vranka und E.L. Amma, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3121.
- 15 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim, 1968.
- 16 M.F.C. Ladd, Theor. Chim. Acta, 12 (1968) 333.
- 17 R. Zerger und G. Stucky, J. Organometal. Chem., 80 (1974) 7
- 18 W. Bänder und E. Weiss, J. Organometal. Chem., in Vorbereitung.
- 19 C. Panattoni, G. Bombieri und U. Croatto, Acta Cryst., 21 (1966) 823.