

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES DIÄTHYLMAGNESIUMS*

E. WEISS**

Cyanamid European Research Institute, Coligny, Genf (Schweiz)

(Eingegangen den 20. Januar 1965)

Vor kurzem berichteten wir über die Kristallstruktur des Dimethylmagnesiums¹. Diese Verbindung bildet hochpolymere Ketten mit Brücken-Methylgruppen zwischen benachbarten Magnesiumatomen (Dreizentrenbindungen). Dabei sind, wie im Falle des Dimethylberylliums², die Methylgruppen annähernd tetraedrisch um die Metallatome angeordnet (vgl. Fig. 3a).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an ätherfreien "Grignardverbindungen"³ erschien auch die Strukturbestimmung von Dialkylmagnesiumverbindungen mit grösseren organischen Gruppen wünschenswert. Als deren einfachster Vertreter bot sich das Diäthylmagnesium an, das in seinen physikalischen Eigenschaften der Methylverbindung ausserordentlich ähnlich ist. Die farblose, stark pyrophore Substanz ist in nichtsolvatisierenden Medien praktisch unlöslich. Sie ist nicht sublimierbar und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Magnesiumdihydrid und Äthylen⁴. Da aus diesen Gründen keine Einkristalle hergestellt werden können, mussten die röntgenographischen Untersuchungen wiederum an Pulverpräparaten ausgeführt werden.

DARSTELLUNG DER PRÄPARATE UND RÖNTGEN-MESSUNGEN

Diäthylmagnesium stellte man aus einer ätherischen Grignardlösung von "Äthylmagnesiumchlorid" durch Ausfällen des im Gleichgewicht befindlichen Magnesiumchlorids mit Dioxan dar. Hierbei wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften verfahren^{4,5}. Man fügte Dioxan (1.25 Mol pro Mol "RMgX") langsam zu der unter Rückfluss siedenden Grignardlösung und filtrierte von dem ausgefallenen Niederschlag nach zweitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ab. Das klare, Diäthylmagnesium enthaltende Filtrat wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand durch mehrstündiges Erhitzen i.Vak. auf ca. 110° sorgfältig von Äther und Dioxan befreit. Zur Reinigung kristallisierte man dreimal aus Äther in einem Zweischenkelgefäss mit Fritte⁶ um. Wegen der ausserordentlich guten Löslichkeit in Äther erfolgte die Umkristallisation bei etwa -30°. Man erhielt Kristalle des Diäthylmagnesiumätherats, welche bei ca. 0° schmolzen und bei Raumtemperatur unter Ätherabgabe als mikrokristallines Pulver wieder erstarrten⁷. Zur völligen Trocknung wurde während einiger Stunden auf ca. 100° i.Vak. erhitzt. Alle Operationen sind bei strengem Luft- und Feuchtigkeitsabschluss und unter Verwendung von sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln auszuführen.

* II. Mitt. über Alkylverbindungen der 2. Hauptgruppe (I. Mitt. siehe Ref. 1).

** Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Papendamm 6.

Die gepulverten Präparate wurden in den früher beschriebenen⁸ Präparatehaltern für luftempfindliche Substanzen mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers vermessen. Mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) konnten Beugungsmaxima bis $2\theta < 75^\circ$ beobachtet werden.

STRUKTURBESTIMMUNG

Diäthylmagnesium kristallisiert primitiv tetragonal mit $a = 7.294 \pm 0.02$, $c = 5.333 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c/a = 0.732$, $V = 284.0 \text{ \AA}^3$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, womit sich eine dem Dimethylmagnesium sehr ähnliche Dichte von $\rho = 0.964 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ergibt. Bei der Strukturableitung konnte von der Annahme ausgegangen werden, dass eine dem $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_x$ analoge Kettenstruktur vorliegt. Dabei kommen die das Gerüst bildenden Mg-Atome im Abstand $c/2 = 2.67 \text{ \AA}$ auf Gittergeraden entlang c zu liegen, was sehr gut mit dem an $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_x$ zu 2.72 \AA gemessenen Mg-Mg-Abstand übereinstimmt. Ferner sind nach diesen Erwägungen die Methylgruppen etwa tetraedisch um die Mg-Atome anzuordnen. Obwohl dieses Modell die Methylgruppen noch nicht berücksichtigt, konnte seine grundsätzliche Richtigkeit durch Intensitätsberechnungen bestätigt werden (Mg-C-Abstand ca. 2.3 \AA).

Fügt man nun noch die C-Atome der Methylgruppen ein, so lassen sich alle Strukturen bis auf die in Fig. 1 und 2 gezeigte ausschliessen (Raumgruppe $P 4_2/m-C_{2h}^2$). Aus den Figuren ist ersichtlich, dass sich die Äthylgruppen paarweise um die c -Achse (4_2) anordnen und zwar je nach Richtung der c -Achse nach Art einer links- bzw. rechtswendeligen Schraube (Fig. 1a, b). Durch Umkehrung der c -Achse oder Gleit Spiegelung an (100) mit der Gleitung $c/2$ können beide Darstellungen in Deckung gebracht werden. Das dieser Operation entsprechende Auslöschungsgesetz (*hkl* nur für $l = 2n$ vorhanden) wurde aber bei allen untersuchten Präparaten beobachtet. Somit enthält das Gitter gleiche Mengen von links- und rechtswendeligen Ketten.

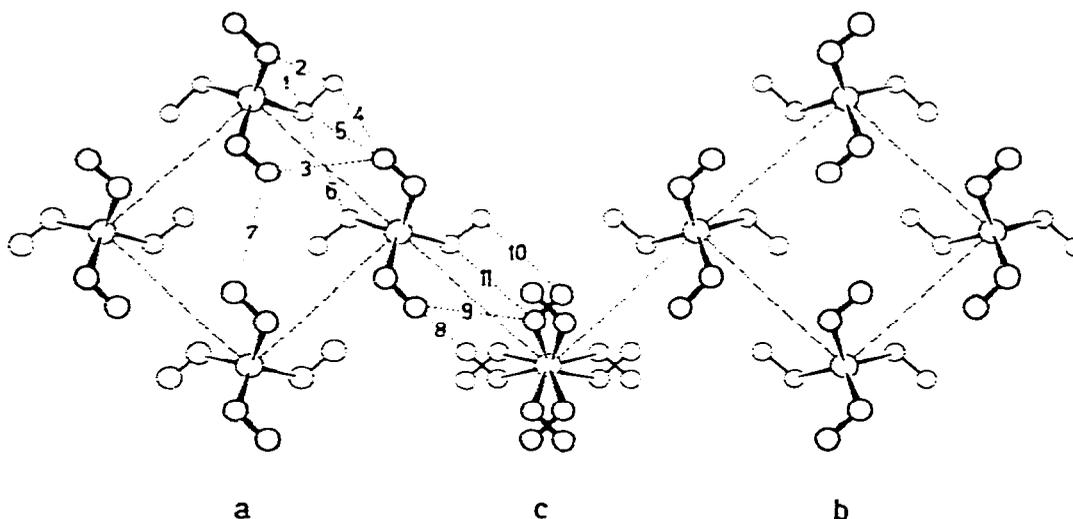


Fig. 1. Projektion auf (001)-Ebene von zwei Elementarzellen des Diäthylmagnesiums. (a) Links-schrauben; (b) Rechtsschrauben; (c) resultierende Pseudosymmetrie bei statistischer Verteilung antiparalleler Ketten. Die Zahlen beziehen sich auf die in Tab. 2 angegebenen C-C-Abstände.

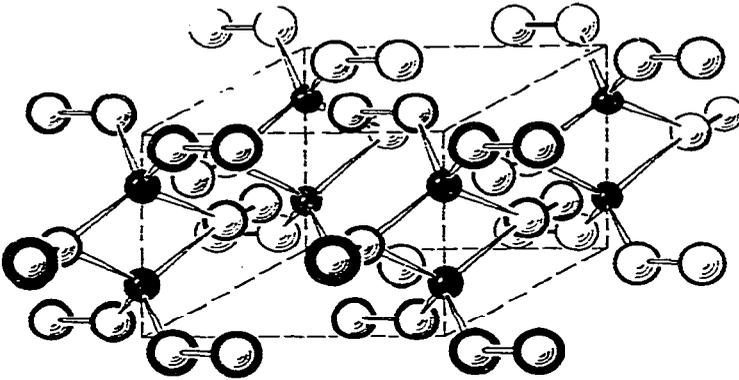
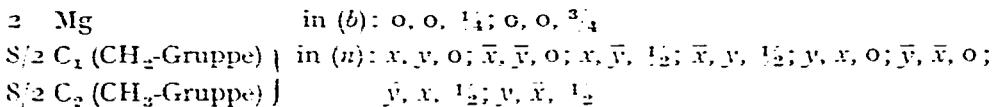


Fig. 2. Struktur des $[(C_2H_5)_2Mg]_x$: O = C; ● = Mg.

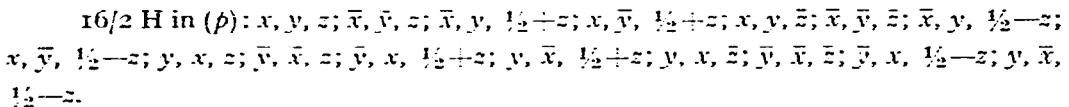
Antiparallel liegende Ketten beobachtet man z.B. auch bei den strukturell nahe verwandten hochpolymeren Olefinen (z.B. Polypropylen⁹). Sie treten häufig dann auf, wenn eine ähnlich günstige Packung wie im streng geordneten Gitter möglich ist. Diese Voraussetzung ist im Falle des Dimethylmagnesiums erfüllt, wie aus den noch zu besprechenden Abständen zwischen C-C-Atomen benachbarter Ketten hervorgeht.

Die Intensitätsberechnungen waren somit für ein Strukturmodell entspr. Fig. 1c auszuführen, wobei die in der Raumgruppe $P 4_2/mcm-D_{2h}^{10}$ nunmehr verdoppelten C- und H-Lagen jeweils durch ein halbes Atom zu besetzen sind. Mit der Besetzung



und zunächst unter Annahme punktförmiger CH₂- und CH₃-Gruppen ergaben sich etwa folgende C-Parameter: CH₂-Gruppe: $x = 0.23$, $y = 0.13$; CH₃-Gruppe: $x = 0.24$, $y = 0.55$. Sie liessen sich durch separate Berücksichtigung der H-Atome und Einführung eines anisotropen Temperaturfaktors noch genauer festlegen. Dabei wurde entsprechend der früheren Behandlung von $[(CH_3)_2Be]_x$ und $[(CH_3)_2Mg]_\infty$ verfahren.

Die H-Atome werden nach stereochemischen Gesichtspunkten, d.h. unter Zugrundelegung tetraedischer Valenzwinkel im Abstand 0.9 Å um die C-Atome angeordnet. Demnach kommen die Methylenwasserstoffe paarweise spiegelbildlich zur (001)-Ebene zu liegen:



Hinsichtlich der Stellung der Methylgruppen bezüglich ihrer dreizähligen Achse lassen sich keine genauen Angaben machen. Aus diesem Grunde wurden bei den Rechnungen zwei Orientierungen der Methylgruppen berücksichtigt, die sich durch

TABELLE I

NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES DIÄTHYLMAGNESIUMS

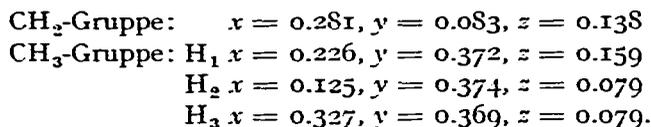
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.} (Å)	<i>d</i> _{beob.} (Å)	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.} (Å)	<i>d</i> _{beob.} (Å)	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
100	7.2940	7.300	361	> 280	331	1.6365		0.4	
110	5.1579	5.155	82.1	84	420	1.6310	~ 1.6287	3.6	~ 2
111	3.7089	3.711	229	211	322	1.6121	1.6122	5.6	~ 3
200	3.6472		2.4		213	1.5619		0.3	
210	3.2608	3.260	30.2	31	421	1.5598		0.0	
211	2.7833	2.780	3.1	4	402	1.5069	1.5068	1.6	~ 2
002	2.6688		4.4	> 0	412	1.4745	1.4754	2.8	~ 3
220	2.5789	2.578	15.2	22	223	1.4645		0.0	
102	2.5063	2.509	15.8	21	430	1.4588		1.4	~ 1.5
300	2.4313	2.431	9.1	9	500	1.4588	1.4548	0.4	~ 1.5
112	2.3702	2.373	17.9	18	332	1.4453	~ 1.4439	1.3	~ 1
221	2.3220		0.0		510	1.4395		0.7	
310	2.3066	2.307	8.9	8.5	313	1.4088		0.2	
202	2.1537	2.156	45.8	43	431	1.4072		0.3	
311	2.1173	2.117	9.4		422	1.3917	1.3945	0.9	~ 1
212	2.0655	2.067	25.1	37	511	1.3817		0.0	
320	2.0230	2.021	5.2	8	520	1.3545		0.8	
321	1.8917	1.8916	0.0		323	1.3390		0.0	
222	1.8545	1.8554	2.0	5	004	1.3344	1.3341	2.5	~ 2
400	1.8258	~ 1.827	1.5	~ 1.5	521	1.3129		0.0	
302	1.7973	1.7972	7.0	7.8	104	1.3125	1.3125	2.0	~ 4
410	1.7695	~ 1.7648	3.0	~ 3	114	1.2918	~ 1.2921	1.9	~ 2.5
312	1.7451	~ 1.7461	9.3	9	440	1.2894		0.0	
330	1.7192	~ 1.7157	1.0	~ 1.5	432	1.2890		0.4	
113	1.6819	~ 1.6865	5.0	~ 1.2	502	1.2800		0.4	
411	1.6792		0.0						

eine 60°-Drehung um die C-C-Achse unterscheiden und wobei jede H-Lage nur halb besetzt ist. Da die H-Atome wiederum paarweise spiegelbildlich zur (001)-Ebene angeordnet werden, ergeben sich in der vorstehend angeführten allgemeinen Punkt-lage (*h*) drei Parametertripel für die Atomsorten H₁, H₂ und H₃ der Methylgruppen.

Für ein Gitter entsprechend der Fig. 2 kann man ziemlich starke Wärmebewegungen der Äthylgruppen in Ebenen senkrecht auf *c* (Torsionsschwingungen um *c*-Achse) erwarten, wogegen die Atomschwingungen parallel zu *c* kleiner sein werden. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Methylverbindungen des Berylliums und Magnesiums, weshalb auch hier ein anisotroper Temperaturfaktor der Form $T_{hkl} = \exp \{ - [(A - B) \cos^2 \Phi_{hkl} + B] \sin^2 \Theta / \lambda^2 \}$ angesetzt wurde. Hierbei sind *A* und *B* Temperaturkoeffizienten für (001) bzw. (*h*k0) und Φ_{hkl} der Winkel zwischen (001) und der Normalen auf (*hkl*). Die Konstanten liessen sich zu etwa 4 (*A*) und 16 (*B*) Å² abschätzen. Bei dem ungewöhnlich grossen *B*-Wert kommt zusätzlich die durch die antiparallele Anordnung der Ketten verursachte Gitterunordnung zum Ausdruck. Aus diesem Grund war für die *x*- und *y*-Parameter der C-Atome keine grosse Genauigkeit zu erwarten. Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ($R = \sum I_{beob.} - I_{ber.} / \sum I_{beob.} = 0.14^*$) ergab sich für $x = 0.22$, $y = 0.12$ (CH₂-Gruppe)

* *R* enthält nur Beiträge der oberhalb der Beobachtungsgrenze liegenden Intensitäten ($I \geq 1$): ausserdem blieb der erste Reflex (100) unberücksichtigt, da sich seine Intensität aus apparativen Gründen nicht genau vermessen liess.

und $x = 0.225$, $y = 0.33$ (CH_3 -Gruppe). Diesen Parameterwerten entsprechen folgende Wasserstofflagen:



DISKUSSION DER STRUKTUR

Somit bestätigt sich auch im Falle des Diäthylmagnesiums das bei den Methylverbindungen des Berylliums und Magnesiums gefundene Strukturprinzip, wonach im Gitter Polymerketten vorliegen. Die linear aufgereihten Metallatome sind paarweise durch die C-Atome der Alkylgruppen unter Bildung von Dreizentrenbindungen verknüpft. Jedes Kettensegment enthält einen aus zwei C- und zwei Mg-Atomen bestehenden Vierring. Die Ebenen aufeinanderfolgender Vierringe liegen senkrecht zueinander, so dass jedes Mg-Atom etwa tetraedrisch von vier Methylengruppen umgeben ist.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Valenzwinkel zusammengestellt. Die Genauigkeit der Abstände zu Methylenkohlenstoffen (C_1) dürfte etwa 0.05 Å betragen, wogegen Abstände zu Methylkohlenstoffen (C_2) mit einem Fehler von ca. 0.1 Å behaftet sind.

Eine Betrachtung der C-C-Abstände zwischen benachbarten parallelen Ketten zeigt, dass kein Wert kürzer als 4.1 Å ist und der zur Verfügung stehende Raum ziemlich gleichmässig ausgefüllt ist. Auch bei benachbarten antiparallelen Ketten

TABELLE 2

KÜRZESTE INTERATOMARE ABSTÄNDE (Å) UND VALENZWINKEL IM POLYMEREN DIÄTHYL- UND DIMETHYLMAGNESIUM^a

		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}^{\text{II}}$ π	$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}^{\text{II}}$ π
Mg-Mg		2.67 ± 0.01	2.72 ± 0.02
Mg-C ₁		2.26	2.21
∠ C ₁ -Mg-C ₁ (im Vierring)	108°		105°
∠ Mg-C ₁ -Mg (im Vierring)	72°		75°
C ₁ -C ₁ (im Vierring)		3.06	3.51
C ₁ -C ₂ (Äthylgruppe)		1.53	—
C-C-Abstände* zw. Äthylgruppen der gleichen Kette	C ₁ -C ₁ (1)	3.72	[3.71]
	C ₁ -C ₂ (2)	3.76	—
C-C-Abstände* zw. benachbarten parallelen Ketten	(3)	4.11 (6) 4.44	
	(4)	4.27 (7) 4.72	
	(5)	4.30	
C-C-Abstände* zw. benachbarten antiparallelen Ketten	(8)	3.61 (10) 4.82	
	(9)	4.14 (11) 4.83	

* Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die in Fig. 1 angegebenen interatomaren Abstände.

ergeben sich, mit Ausnahme des Wertes (8), günstige Abstände. Letzterer kann durch eine geringfügige Verdrehung der Kette um ihre Achse vergrößert werden. Derartig orientierte Ketten mögen in Übergangsbereichen zwischen Kristallbezirken mit einheitlicher Links- und solchen mit einheitlicher Rechtsorientierung der Ketten vorliegen.

Schliesslich seien noch die C-C-Abstände (1) und (2) betrachtet, die zwischen benachbarten Äthylgruppen an gleichen Ketten auftreten. Der zu 3.7_2 Å gemessene $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Abstand (1) erscheint im Hinblick auf die Orientierung der beteiligten H-Atome durchaus plausibel. Ihm entsprechen im Falle von $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_x$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_x$ die z.T. noch wesentlich kürzeren $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ -Distanzen (3.7_1 bzw. 3.1_0 Å). Man vergleiche hierzu die Figuren 3a und 3b, welche die Verhältnisse anschaulich wiedergeben. Beim $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ -Abstand (2) im Diäthylmagnesium wirkt sich die Stellung der H-Atome weniger günstig aus, weshalb sich bei einer zu 3.7_6 Å gemessenen C-C-Distanz die beteiligten H-Atome sehr wahrscheinlich berühren werden. Hiermit dürfte im Zusammenhang stehen, dass der Valenzwinkel an der Methylengruppe (vgl. Fig. 1) mit etwa 120° gegenüber dem normalen Wert $109^\circ 28'$ aufgeweitet erscheint.

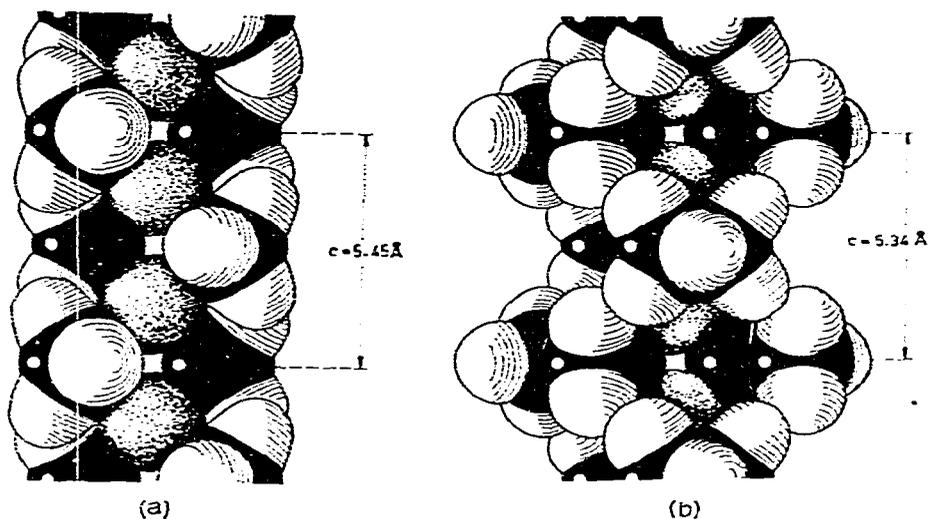


Fig. 3. Kalottenmodelle von Polymerketten des Dimethylmagnesiums (a) und Diäthylmagnesiums (b). Die Stellungen der Methylgruppen bezüglich ihrer dreizähligen Achse und die Radien der Mg-Atome sind willkürlich.

VERGLEICH MIT BERYLLIUMDIALKYLEN

Diäthylberyllium und die bisher bekannten höheren Berylliumalkyle nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als sie im Gegensatz zu $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_x$ und den Magnesiumdialkylen eine vergleichsweise nur geringe Polymerisationstendenz zeigen¹⁰. So ist Diäthylberyllium eine bei 194° (extrapol.) siedende Flüssigkeit. Wir möchten dieses Verhalten darauf zurückführen, dass bei einer hypothetischen Kettenstruktur nach Art des Diäthylmagnesiums zu kurze C-C-Abstände (2) zwischen benachbarten

Alkylgruppen auftreten würden. Unter Annahme von Be-Be- und Be-C-Distanzen wie in $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_\infty$ (2.09 und 1.93 Å) würde selbst für den Fall eines auf 120° aufgeweiteten Valenzwinkels am α -ständigen C-Atom ein C-C-Abstand (2) von nur 3.19 Å resultieren. Eine derartige Struktur ist aus sterischen Gründen sicher nicht stabil. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Alkylgruppen mit ihren Kohlenstoffatomen C_1 und C_2 nicht in Ebenen senkrecht auf c , sondern parallel hierzu, also etwa ähnlich wie in $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ¹¹ angeordnet werden.

Diese Überlegungen lassen sich in gewissen Sinne auch auf die Alkylverbindungen der Nachbar Elemente Bor und Aluminium übertragen. Während die niederen Aluminiumtrialkyle noch dimer sind – und zwar wiederum mit brückenständigen Alkylgruppen – tritt die Tendenz zur Dimerisation bei grösseren organischen Resten mehr und mehr zurück¹². Die Tatsache, dass Bortrialkyle nur noch monomer auftreten, würde sich gut in dieses Bild einfügen, doch mögen hier auch noch andere Effekte (Hyperkonjugation¹³) eine Rolle spielen.

DANK

Der Verfasser dankt herzlich Herrn G. MERKOFER für Hilfe bei den experimentellen Arbeiten und Fr. J. WISMER für Rechenarbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstruktur des Diäthylmagnesiums wurde aus Pulveraufnahmen bestimmt. Die Verbindung kristallisiert primitiv tetragonal ($a = 7.29$, $c = 5.38$ Å, $Z = 2$) und mit Polymerketten parallel zu c . Dabei kommen, ähnlich wie in $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$, die Mg-Atome im Abstand $c/2$ auf Gittergeraden entlang c zu liegen; die C-Atome der Äthylgruppen befinden sich auf Ebenen senkrecht dazu. Dabei verknüpfen die C-Atome der Methylengruppen je zwei Mg-Atome und jedes Mg-Atom ist etwa tetraedrisch von vier Methylengruppen umgeben (Mg-C-Abstand 2.2₆ Å). Die untersuchten Pulverpräparate enthalten Ketten mit antiparalleler Orientierung. Es werden die interatomaren Abstände diskutiert und eine Erklärung für die bei höheren Berylliumdialkylen geringere Polymerisationstendenz vorgeschlagen.

SUMMARY

The crystal structure of diethylmagnesium has been determined from X-ray powder data. A primitive tetragonal lattice ($a = 7.29$, $c = 5.38$ Å, $Z = 2$) with polymeric chains parallel to c was found. The Mg atoms are disposed on straight lines (Mg-Mg distance $c/2$), the C atoms of the ethyl groups are in planes perpendicular to c . The Mg atoms are connected by the methylene groups with an almost tetrahedral arrangement of four methylene groups around each Mg atom (Mg-C distance 2.2₆ Å). The examined samples contain chains with antiparallel orientations. The interatomic distances are discussed and an explanation for the smaller tendency to polymerisation of higher beryllium dialkyls is proposed.

LITERATUR

- 1 E. WEISS, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 314.
 - 2 A. I. SNOW UND R. E. RUNDLE, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 348.
 - 3 E. WEISS, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - 4 E. WIBERG UND R. BAUER, *Chem. Ber.*, 85 (1952) 593.
 - 5 W. SCHLENK UND W. SCHLENK, JR., *Ber.*, 62 (1929) 920; W. STROHMEIER UND F. SEIFERT, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2356; A. D. VREUGDENHIL UND C. BLOMBERG, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 453.
 - 6 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1218.
 - 7 W. SCHLENK, *Ber.*, 64 (1931) 736.
 - 8 E. WEISS UND W. BÜCHNER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 330 (1964) 251.
 - 9 G. NATTA, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 553 u. dort zit. Lit.
 - 10 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Chem. Soc.*, (1927) 2663; J. GOUBEAU UND B. RODEWALD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 258 (1949) 162.
 - 11 R. L. GERTEIS, R. E. DICKERSON UND T. L. BROWN, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 872.
 - 12 vgl. G. E. COATES, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1960, p. 130, u. dort zit. Lit.
 - 13 R. S. MULLIKEN, *Chem. Rev.*, 41 (1947) 207.
- J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 101-108