

## ÜBER METALLALKYL- UND -ARYLVERBINDUNGEN

### XXV \*. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON DIMETHYL(*N,N,N',N'*-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)MAGNESIUM \*\*

THOMAS GREISER, JÜRGEN KOPF, DETLEF THOENNES und ERWIN WEISS \*  
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. November 1979)

#### Summary

Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)magnesium is prepared from  $\text{Me}_2\text{Mg}$  and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA), it has been investigated by X-ray diffraction methods (orthorhombic space group *Cmca*,  $Z = 8$ , 879 reflections,  $R = 0.076$ ). Similarly to  $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  the Mg atom is fourfold coordinated by two methyl groups and the chelate ligand. Mg—C and Mg—N distances are very similar in both compounds. Compared to polymeric  $\text{Me}_2\text{Mg}$  and  $\text{Et}_2\text{Mg}$  the Mg—C distances in  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  are significantly shorter.

#### Zusammenfassung

Die aus äquimolaren Mengen von  $\text{Me}_2\text{Mg}$  und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) dargestellte Titelverbindung wurde röntgenographisch untersucht (rhombische Raumgruppe *Cmca*,  $Z = 8$ , 879 Reflexe,  $R = 0.076$ ). Ähnlich wie in  $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  ist das Mg-Atom vierfach von den zwei Methylgruppen und dem Chelat-Liganden koordiniert. Die Mg—C- und Mg—N-Abstände in beiden Verbindungen sind ähnlich. Verglichen mit polymerem  $\text{Me}_2\text{Mg}$  und  $\text{Et}_2\text{Mg}$  sind die Mg—C-Abstände in  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  signifikant kürzer.

---

Vor längerer Zeit berichteten wir über die aus Pulverdiagrammen bestimmten Strukturen von Dimethylmagnesium [2] und Diethylmagnesium [3]. Diese Verbindungen bilden hochpolymere Ketten mit Brücken-Alkylgruppen zwischen

\* XXIV. Mitteilung s. Lit. [1].

\*\* Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

benachbarten Mg-Atomen (Dreizentrenbindungen). Sie sind daher in nicht-solvatisierenden Medien kaum löslich, können jedoch von Molekülen mit Donor-Eigenschaften zu monomeren Einheiten abgebaut werden und unterscheiden sich hierin z.B. von Methylithium (vgl. [4]). Als Ligand hat sich dabei *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) besonders bewährt, es ermöglichte vielfach die Gewinnung von zur röntgenographischen Untersuchung geeigneten Einkristallen, beispielsweise auch von Diphenylmagnesium · TMEDA [5]. In analoger Weise untersuchten wir nun das Addukt Dimethylmagnesium · TMEDA, welches aus äquimolaren Mengen von Me<sub>2</sub>Mg und TMEDA erhältlich ist.

### Röntgenstrukturanalyse

Ein Einkristall (0.2 × 0.2 × 0.3 mm) wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers sowie mittels photographischer Methoden vermessen. Dabei ergaben sich folgende Daten (Tab. 1).

Aus 879 vermessenen, symmetrieunabhängigen Reflexen ( $\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, keine Absorptionskorrektur) konnte mittels Direktmethoden (Mulan 78 [6]) die Struktur gelöst und verfeinert [7] werden. Die H-Lagen wurden nicht bestimmt.

Es resultierten die in den Tab. 2 und 3 angegebene Atomparameter, Atomabstände und Winkel.

### Strukturbeschreibung

In Me<sub>2</sub>Mg · TMEDA ist das zentrale Mg-Atom verzerrt tetraedrisch von den Methylgruppen und den N-Atomen des Chelatliganden koordiniert (Fig. 1). Somit entspricht die Struktur derjenigen von Ph<sub>2</sub>Mg · TMEDA [5] und Me<sub>2</sub>Mg · 2 NC<sub>7</sub>H<sub>13</sub> [8] (NC<sub>7</sub>H<sub>13</sub> = 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin)). Auch die Mg—C-Abstände in der Titelverbindung (217 pm) sind mit denen der zuletzt genannten Komplexe (217 bzw. 216 und 222 pm) weitgehend identisch. Entsprechendes gilt für die Mg—N-Abstände. Im Chelat-Ringsystem ist der Winkel am Mg-Atom besonders klein (81.5°). Dies ermöglicht eine starke Aufweitung des Me—Mg—Me-Winkels (130.0°). Der C—Mg—C-Winkel (119.2°) in Ph<sub>2</sub>Mg · TMEDA ist erheblich komprimiert, da sich die Phenylgruppen und Methylgrup-

TABELLE 1

#### KRISTALLDATEN VON Me<sub>2</sub>Mg · TMEDA

Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> MgN <sub>2</sub>
Molgewicht	170.6 g/Mol
Raumgruppe	<i>Cmca</i> , No. 64
Moleküle/Zelle	8
Berechnete Dichte	0.925 g/cm <sup>3</sup>
Zellkonstanten	
<i>a</i>	1190.2(4) pm
<i>b</i>	1120.1(3) pm
<i>c</i>	1836.7(6) pm
Zellvolumen	2.4486 × 10 <sup>3</sup> pm <sup>3</sup>

TABELLE 2

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON Me<sub>2</sub>Mg · TMEDADer anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:  $\exp - [2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + U_{22}b^2k^2 + U_{33}c^2l^2 + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{12}a^*b^*hk)] \times 10^4$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mg	0.0000	0.1033(2)	0.6255(1)	712(13)	566(11)	805(14)	-44(12)	0	0
N(1)	0.0000	0.2733(5)	0.5595(3)	711(39)	680(34)	903(41)	42(33)	0	0
N(2)	0.0000	0.2336(6)	0.7171(3)	888(46)	750(40)	867(42)	-159(34)	0	0
C(1)	0.1649(5)	0.0220(5)	0.6201(4)	1133(45)	978(39)	1305(51)	28(39)	155(40)	487(35)
C(2)	0.1038(6)	0.2823(7)	0.5148(4)	1291(58)	1392(60)	1471(66)	270(50)	765(51)	-47(48)
C(3)	0.0930(8)	0.2204(11)	0.7658(6)	2041(91)	3010(123)	2028(104)	-1437(94)	-1282(80)	733(93)
C(4)	0.0000	0.3727(7)	0.6133(5)	1798(98)	604(48)	1183(77)	-50(50)	0	0
C(5)	0.0599(12)	0.3380(9)	0.6865(7)	1868(149)	711(62)	1000(80)	-78(64)	33(84)	-526(78)

TABELLE 3

INTERATOMARE ABSTÄNDE UND WINKEL VON  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  (Abstände in pm)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Mg—N(1)	225.7(6)	N(1)—Mg—N(2)	81.5(3)
Mg—N(2)	222.7(6)	C(1)—Mg—C(1')	130.0(4)
Mg—C(1)	216.6(6)	N(1)—Mg—C(1)	109.3(2)
Mg—C(1')	216.6(6)	N(1)—Mg—C(1')	109.3(2)
N(1)—C(2)	148.7(7)	N(2)—Mg—C(1)	108.1(2)
N(1)—C(2')	148.7(7)	N(2)—Mg—C(1')	108.1(2)
N(1)—C(4)	148.8(7)	Mg—N(1)—C(2)	110.7(4)
N(2)—C(3)	143.9(8)	Mg—N(1)—C(2')	110.7(4)
N(2)—C(3')	143.9(8)	Mg—N(1)—C(4)	105.9(4)
N(2)—C(5)	148.0(11)	C(2)—N(1)—C(4)	108.4(5)
C(4)—C(5)	157.0(14)	C(2')—N(1)—C(4)	108.4(5)
C(5)—C(5')	142.5(30)	Mg—N(2)—C(3)	113.8(5)
		Mg—N(2)—C(3')	113.8(5)
		Mg—N(2)—C(5)	103.4(5)
		C(3)—N(2)—C(5)	116.8(8)
		C(3')—N(2)—C(5')	116.8(8)
		N(1)—C(4)—C(5)	112.5(7)
		N(1)—C(4)—C(5')	112.5(7)
		N(2)—C(5)—C(4)	107.6(9)
		N(2)—C(5')—C(4)	107.6(9)

pen des Liganden stärker gegenseitig abstossen.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Mg—C-Abstände in  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  (217 pm) mit den Werten der polymeren Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Mg}$  [2] (224 pm) und  $\text{Et}_2\text{Mg}$  [3] (226 pm). Die Aufweitung in letzteren Verbindungen wird auf deren schwächere 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen zurückgeführt.

Schliesslich sei noch auf Folgendes hingewiesen: In  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  liegen die Atome Mg, N(1), C(4) und N(2) auf einer Spiegelebene. Das gleichfalls zum Chelatring gehörende Atom C(5) weicht davon ab und ist im untersuchten Kristall fehlgeordnet. Die Rechnungen ergaben hierfür zwei symmetrieverwandte Lagen (C(5) und C(5')) mit jeweils halber Besetzung. In Fig. 1 ist nur eine der beiden Lagen dargestellt. Die grossen Schwingungsparameter der Methylgruppen (C(3) und C(3')) stehen damit in unmittelbarem Zusammenhang.

### Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig absolutiert. TMEDA (von Firma Merck) wurde 14 Tage über Molekularsieb (Merck, 3 Å) getrocknet und anschliessend im  $\text{N}_2$ -Strom über Natrium destilliert.  $\text{Me}_2\text{Mg}$  wurde aus  $\text{Me}_2\text{Hg}$  (Merck) und überschüssigem Magnesium (Späne) in Ether dargestellt und, wie früher für  $\text{Ph}_2\text{Mg}$  beschrieben [5], aus Benzol isoliert (Ausbeute 77%).

### Darstellung von $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$

Eine Lösung von 19.5 mmol TMEDA in 32 ml Ether wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 19.5 mmol (1.05 g)  $\text{Me}_2\text{Mg}$  in 100 ml

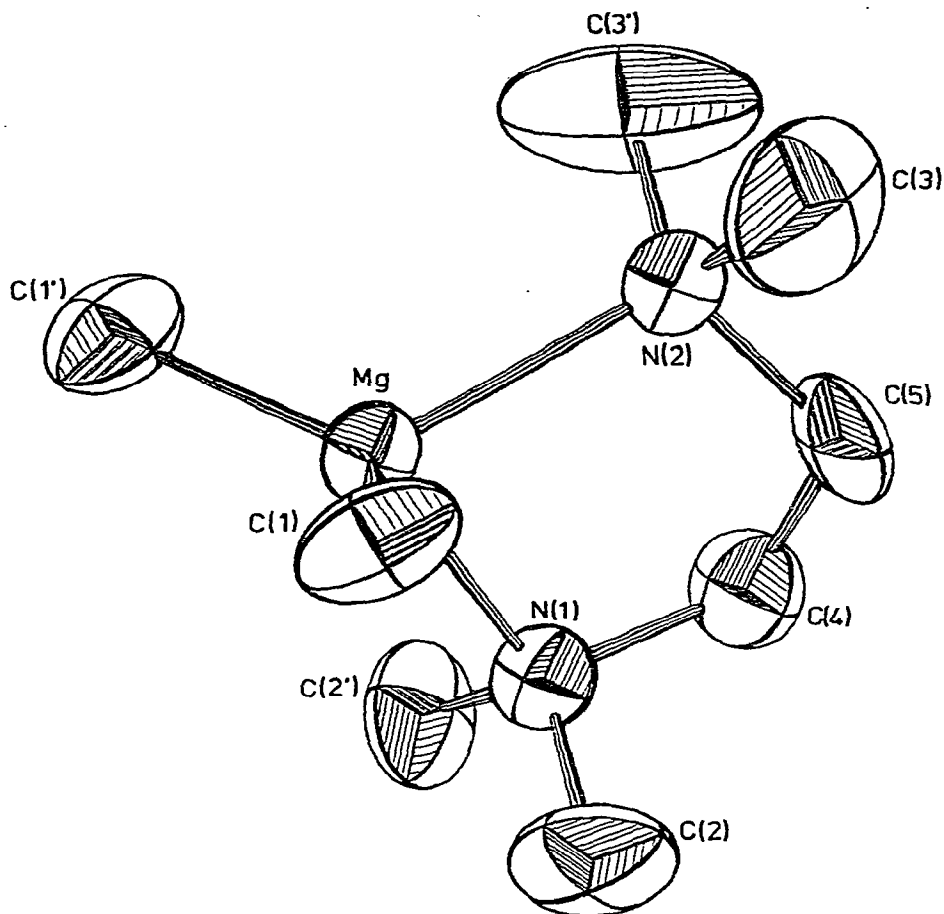


Fig. 1. Struktur des  $(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$ .

Ether/Hexan (1/1) getropft und weitere 16 Stunden bis zur vollständige Lösung des  $\text{Me}_2\text{Mg}$  gerührt. Die filtrierte Lösung wird bei verm. Druck und ca.  $50^\circ\text{C}$  auf 30 ml eingengt und mit Hexan wieder aufgefüllt. Zur vollständigen Entfernung des Ethers wird diese Operation mehrmals wiederholt, bis farbloses  $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{TMEDA}$  ausfällt. Das stark pyrophore Präparat wird mit Hexan gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3.2 g (97%). Gef.: C, 56.2; H, 13.2; N, 16.0; Mg, 14.1  $\text{C}_3\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Mg}$  (170.6) ber.: C, 56.3; H, 13.0; N, 16.4; Mg, 14.3%.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Frau H. Effinger danken wir für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

## Literatur

- 1 H. Köster und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 273.
- 2 E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 314.
- 3 E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 101.
- 4 H. Köster, D. Thoennes und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 1.
- 5 D. Thoennes und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3381.
- 6 Modifiziertes Programmsystem MULTAN 78 nach G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, 27 (1971) 368, von P. Main, M.M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
- 7 G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determinations*, Cambridge, 1975.
- 8 J. Toney und G.D. Stucky, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 241.