

Mehrzentrenverbrückte Donator-Acceptorkomplexe von Dimethylmagnesium mit F^\ominus , Cl^\ominus , CN^\ominus , N_3^\ominus , NCO^\ominus und SCN^\ominus

Achim Klopsch und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn,
D-3550 Marburg/L., Lahnberge

Eingegangen am 8. Juli 1974

Die Tetramethylammoniumsalze $[(CH_3)_4N]^\oplus X^\ominus$ mit $X^\ominus = F^\ominus$, CN^\ominus , N_3^\ominus und NCO^\ominus reagieren mit ätherischen Lösungen von Dimethylmagnesium unter Bildung der Donator-Acceptor-Komplexe $[(CH_3)_4N]_2\{[(CH_3)_2Mg]_2X\}_2$. In den komplexen Anionen liegen nach den Schwingungsspektren (IR, Raman) Methylbrücken enthaltende Strukturen vom Typ 1 bzw. 4 vor. Durch Anwendung äquimolarer Mengen $(CH_3)_2Mg/[(CH_3)_4N]^\oplus X^\ominus$ entstehen mit $X^\ominus = Cl^\ominus$, N_3^\ominus , SCN^\ominus Addukte der Zusammensetzung $[(CH_3)_4N]_2[(CH_3)_2MgX]_2$, deren Anionen methylverbrückte zentrosymmetrische Strukturen vom Typ 5–7 aufweisen.

Multiple Center-bridged Donor-Acceptor Complexes of Dimethylmagnesium with F^\ominus , Cl^\ominus , CN^\ominus , N_3^\ominus , NCO^\ominus , and SCN^\ominus

The tetramethylammonium salts $[(CH_3)_4N]^\oplus X^\ominus$ with $X^\ominus = F^\ominus$, CN^\ominus , N_3^\ominus , and NCO^\ominus react in ethereal solution with dimethylmagnesium to form the donor-acceptor complexes $[(CH_3)_4N]_2\{[(CH_3)_2Mg]_2X\}_2$. The vibrational spectra suggest that the complex anions possess the methyl-bridged structures 1 or 4. Equimolar amounts of $(CH_3)_2Mg$ react with $[(CH_3)_4N]^\oplus X^\ominus$ ($X^\ominus = Cl^\ominus$, N_3^\ominus , SCN^\ominus) to yield adducts of composition $[(CH_3)_4N]_2[(CH_3)_2MgX]_2$. The anions appear to have centrosymmetric methyl-bridged structures of the type 5–7.

Die Alkylverbindungen von Lithium, Beryllium, Magnesium und Aluminium sind aufgrund ihres ausgeprägten Elektronenmangels an den Metallatomen bestrebt, diesen durch Ausbildung von Alkylbrücken zu kompensieren. Beispiele hierfür sind tetrameres Methyllithium, $[H_3CLi]_4$ ¹⁾, dimeres Diäthylberyllium, $[(C_2H_5)_2Be]_2$ ^{2,3)}, polymeres Dimethylmagnesium, $[(CH_3)_2Mg]_\infty$ ⁴⁾, und dimeres Trimethylaluminium, $[(CH_3)_3Al]_2$ ⁴⁾. Bietet man diesen Verbindungen Moleküle mit Überschußelektronen (Donatormoleküle) an, so geben sie im allgemeinen ihre Alkylbrückenbindungen auf zugunsten der Bildung von Donator-Acceptorkomplexen. Das ist von zahlreichen Komplexen des Trimethylaluminums bekannt und ist auch für die ätherischen Lösungen des Dimethylmagneziums anzunehmen⁴⁾.

Bei geeigneter Auswahl und Dosierung des Donatorangebots sollte jedoch zumindest bei dem polymeren Dimethylmagnesium die Chance bestehen, daß außer der Bildung von Donator-Acceptorbindungen noch Methyl-Metall-Brücken erhalten

¹⁾ E. Weiss und G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).

²⁾ W. Strohmeier, K. H. Hümpfner, K. H. Miltenberger und F. Seifert, Z. Elektrochem. 63, 537 (1959).

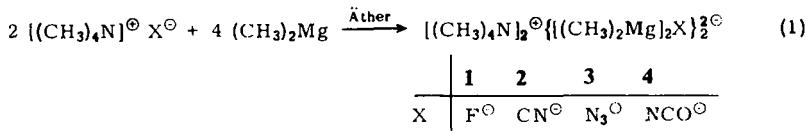
³⁾ N. Atam, H. Müller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. 37, 15 (1972).

⁴⁾ Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/2a, S. 515; 13/4, S. 10, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973 und 1970.

bleiben, zumal kürzlich für $\text{CH}_3\text{MgOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3 \cdot \text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁾ und für die komplexen Anionen $[(\text{CH}_3\text{LiCN})_4]^{4-}$ ⁶⁾ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}]_4\text{CN}]^{4-}$ ⁷⁾ Beweise für solche Strukturverhältnisse erbracht werden konnten.

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Läßt man ätherische Lösungen von Dimethylmagnesium mehrere Stunden im Überschuß auf die feingepulverten Tetramethylammoniumsalze $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\ominus\text{X}^\oplus$ mit $\text{X}^\ominus = \text{F}^\ominus, \text{CN}^\ominus, \text{N}_3^\ominus$ und NCO^\ominus einwirken, so erhält man in praktisch vollständiger Ausbeute die Reaktionsprodukte nach (1):

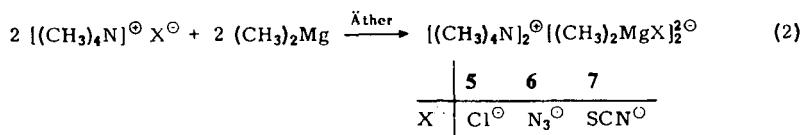


Die Vervollständigung des Ablaufs von (1) läßt sich bei 2–4 IR-spektroskopisch anhand der charakteristischen Schwingungen der Pseudohalogenid-Ionen erkennen.

Die Komplexe 1–4 bilden farblose, sehr hygrokopische und sauerstoffempfindliche Pulver, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich auch durch Äther oder Tetrahydrofuran solvolytisch nicht abbauen lassen. Während die Präparate thermisch bemerkenswert stabil sind (s. Tab. 3), erfolgt mit Wasser oder Nitrobenzol explosionsartige Zersetzung.

Bei Variation der Mengenverhältnisse sind gemäß (1) für Tetramethylammoniumcyanid und -azid noch die komplexen Anionen $[(\text{CH}_3)_2\text{MgCN}]_4^{4-}$ ^{7a)} und $[(\text{CH}_3)_2\text{MgN}_3]_2^{2-}$ ⁶ (6) zugänglich; demgegenüber bilden 1 und 4 die in diesen Systemen einzigen Komplexe.

Die Verwendung äquimolarer Mengen der Reaktanden führt bei $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\ominus\text{X}^\oplus$ mit $\text{X}^\ominus = \text{Cl}^\ominus, \text{N}_3^\ominus$ und SCN^\ominus gemäß (2) zur Bildung von Komplexen im Molverhältnis 1:1:



Ihre Formulierung als dimere komplexe Anionen folgt aus den Schwingungsspektren (s. u.). Dagegen blieben Versuche erfolglos, Komplexe des Dimethylmagnesiums mit Bromid-Ionen zu erhalten. Vermutlich ist die Basizität des Br^\ominus -Ions zu gering, um als Konkurrent gegenüber den CH_3 -Brücken zu fungieren.

Die Azidokomplexe 3 und 6 zeigen weder bei mechanischer noch bei thermischer Beanspruchung Neigung zur Explosion. Beim raschen Erhitzen mit der freien Flamme verpuffen sie.

⁵⁾ J. A. Nakashi und E. C. Ashby, J. Organomet. Chem. **35**, C1 (1972).

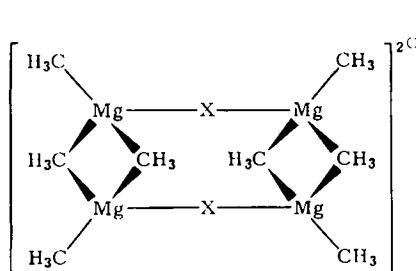
⁶⁾ A. Klopsch und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **59**, C1 (1973).

⁷⁾ N. Atam und K. Dehnicke, Chimia (im Druck).

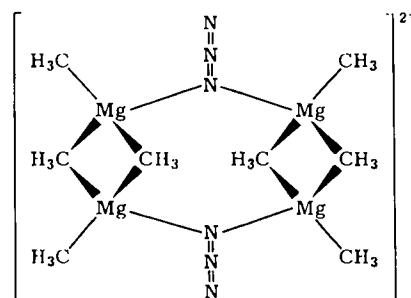
^{7a)} J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch und K. Dehnicke, Chem. Ber. **108**, 664 (1975).

2. Schwingungsspektren der Komplexe 1—4

Zur Klärung der Strukturverhältnisse haben wir die Schwingungsspektren (IR, Raman) zugeordnet (Tab. 1, exemplarisches Beispiel 3 in Abb. 1). Allen Spektren gemeinsam ist das nach Berücksichtigung der Banden des Tetramethylammonium-Kations⁸⁾ verbleibende, sehr deutliche Alternativverbot, das für die komplexen Anionen **1**—**4** zentrosymmetrische Strukturen nahelegt. Es lassen sich zudem im langwelligen Teil der Spektren sowohl terminale als auch brückenverknüpfte Mg—C-Valenzschwingungen^{9,10)} identifizieren. Am Beispiel des Cyanidkomplexes sollen die Spektren exemplarisch behandelt werden.



1, 2 ($X = F, CN$)



3 (analog **4**)

Das Schwingungsspektrum von **2** ist bezüglich des komplexen Anions vereinbar mit der Punktgruppe C_{2h} . Das für diese Punktgruppe zufordernde Alternativverbot wird im wesentlichen beobachtet; lediglich die $\delta_s CH_3$ -Schwingungsfrequenzen zeigen Koinzidenz zwischen IR- und Raman-Effekt, was allerdings für diesen Schwingungstyp auch für $[(CH_3)_3Al]_2$ gefunden wird¹¹⁾. Das Vorliegen sowohl endständiger als auch verbrückender Methylgruppen muß aus den Banden bei 1180, 1165, 1080, 602 und 480 cm^{-1} geschlossen werden, die den symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingungen und den rocking- CH_3 -Schwingungen der Brücken- und terminalen Methylgruppen zuzuordnen sind (Tab. 1). In Einklang damit stehen sowohl die entsprechenden Frequenzen im IR-Spektrum von $(CH_3)_2Mg^9)$, bei dem die $\delta_s CH_3$ -Bande bei $1209/1193\text{ cm}^{-1}$ und die ρCH_3 -Bande bei 609 cm^{-1} gefunden werden, als auch die von $[(CH_3)_3Al]_2^{11)}$. Wie für $[(CH_3)_2Mg]_\infty$ selbst ergeben sich für **2** als Folge von Kristallfeldeffekten zwei $\delta_s CH_3$ -Brückenfrequenzen. Im Bereich der Magnesium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen mit terminalen C-Atomen werden je zwei (Mg_4C_4)-Valenzschwingungsfrequenzen gefunden. Die Banden lassen sich in Übereinstimmung mit den für C_{2h} -Symmetrie theoretisch zufordernden Absorptionsen im IR-Spektrum als Schwingungen der Rasse B_u ($530, 495\text{ cm}^{-1}$) und als solche der Rasse A_g ($512, 471\text{ cm}^{-1}$) im Raman-Spektrum identifizieren. Den MgC_2 -Valenzschwingungsfrequenzen der verbrückenden Methylgruppen lassen sich die IR-Banden bei 410 und

⁸⁾ G. L. Bottger und A. L. Geddes, Spectrochim. Acta **21**, 1701 (1965).

⁹⁾ P. Krohmer und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 238 (1969).

¹⁰⁾ R. M. Salinger und H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1782 (1964).

¹¹⁾ E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. **64**, 616 (1960).

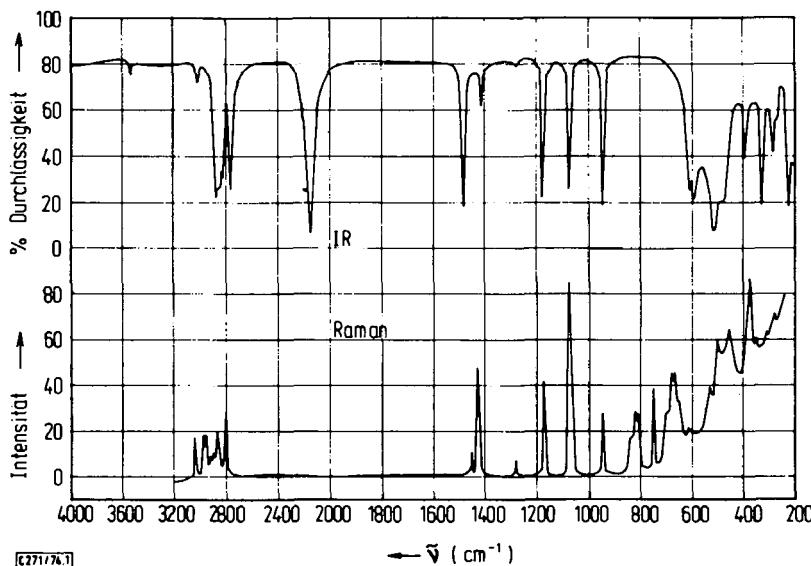
Tab. 1. Schwingungsspektren der Komplexe 1-4

$(CH_3)_4N_2^{\oplus} \{ (CH_3)_2Mg_2F \}_2^{10}$ (Symmetrie D2h)	$[(CH_3)_4N]_2^{\oplus} \{ (CH_3)_2Mg_2CN \}_2^{10}$ (Symmetrie C2h)	$\{ (CH_3)_4N \}_2^{\oplus} \{ (CH_3)_2Mg_2(NH_3)_2 \}_2^{10}$ (Symmetrische D2h bzw. D2d)	$\{ (CH_3)_4N \}_2^{\oplus} \{ (CH_3)_2Mg_2(NH_3)_4 \}_2^{10}$ (Symmetrische D2h bzw. D2d)				
IR cm ⁻¹ Int. ^a	IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.				
3028 s	3040 s 3025 s	3040 m 2981 m 2960 Sch 2928 s 2900 s 2885 sst 2845 Sch 2815 Sch 2787 st 2769 st	3028 s 2981 m 2960 ss 2928 s 2900 s 2885 st 2860 Sch 2830 m 2828 ss 2791 st	3040 s 2990 s 2972 s 2940 ss 2900 ss 2879 s 2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	3040 s 2990 s 2972 s 2940 ss 2900 ss 2879 s 2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	3035 s 2955 Sch 2935 Sch 2900 ss 2885 st 2860 Sch 2835 Sch 2785 st	3030 m 2975 m 2960 m 2920 s 2890 s 2865 m 2790 st
2979 m	2956 s 2921 m 2872 m 2840 ss	2960 Sch 2928 s 2900 s 2885 sst	2960 Sch 2928 s 2900 s 2885 st	2960 Sch 2928 s 2900 s 2885 st	2960 Sch 2928 s 2900 s 2885 st	2930 Sch 2900 Sch 2880 Sch 2865 Sch	2930 Sch 2900 Sch 2880 Sch 2865 Sch
2960 Sch	2940 ss	2960 Sch	2960 Sch	2960 Sch	2960 Sch	2935 Sch	2935 Sch
2921 m	2840 ss	2928 s	2928 s	2928 s	2928 s	2905 Sch	2905 Sch
2872 m	2790 m	2860 Sch 2820 m 2782 st	2870 m 2830 m 2791 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st
2845 Sch	2790 m	2860 Sch 2820 m 2782 st	2870 m 2830 m 2791 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st
2815 Sch	2778 st	2860 Sch 2820 m 2782 st	2830 m 2791 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st
2787 st	2770 s	2860 Sch 2820 m 2782 st	2830 m 2791 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st
2769 st	2770 s	2860 Sch 2820 m 2782 st	2830 m 2791 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2860 Sch 2830 m 2799 m 2785 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st	2835 Sch 2805 Sch 2790 st
						3570 s	3570 s
						$\nu_{as} NCO + \nu_s NCO$	$\nu_{as} NCO + \nu_s NCO$
						$\nu_{as} N_3 + \nu_s N_3$	$\nu_{as} N_3 + \nu_s N_3$
						$\nu CH_3 [N(CH_3)_4]^{\oplus}$	$\nu CH_3 [N(CH_3)_4]^{\oplus}$

Tab. 1 (*Fortsetzung*)

$[(CH_3)_4N]^{\ominus} \{[(CH_3)_2Mg_2]F\}_2^{\oplus}$	$[(CH_3)_4N]^{\ominus} \{[(CH_3)_2Mg_2]CN\}_2^{\oplus}$	$[(CH_3)_4N]_2^{\ominus} \{[(CH_3)_2Mg_2]N\}_2^{\oplus}$	$[(CH_3)_4N]^{\ominus} \{[(CH_3)_2Mg_2]NCO\}_2^{\ominus}$
IR (Symmetrische D_{2h}) Raman cm^{-1} Int. *)	IR (Symmetrische C_{2h}) Raman cm^{-1} Int.	IR (Symmetrische D_{2h}) Raman cm^{-1} Int.	IR (Symmetrische D_{2h} bzw. D_{2d}) Raman cm^{-1} Int.
cm^{-1} Int. Int.	cm^{-1} Int.	cm^{-1} Int.	cm^{-1} Int.
749 st	750 st	610 st	832 m
598 sst	602 st	600 st	820 m
531 sst	530 st	530 Sch	812 m
529 st	512 st	512 sst	752 st
490 Sch	495 sst	485 Sch	695 Sch
471 st	480 Sch	471 st	683 st
471 st	457 m	451 s	674 st
428 Sch	423 sst	410 Sch	660 Sch
410 st	390 st	398 m	608 ss
375 st	377 sst	380 st	605 st
370 st			595 st
320 s	307 s	312 m	510 st
270 m	291 m	292 m	480 m
255 s	276 s	280 m	458 m
250 m	230 Sch	285 Sch	458 m
240 ss	227 m	265 m	400 m
230 Sch	220 m	220 m	380 st
230 st			380 st
320 s	307 s	312 m	335 st
270 m	291 m	292 m	310 ss
255 s	276 s	280 m	285 Sch
250 m	230 Sch	265 m	285 Sch
240 ss	227 m	220 m	292 m
230 Sch	220 m	220 m	285 Sch
230 st			350 st
320 s	307 s	312 m	352 ss
270 m	291 m	292 m	310 ss
255 s	276 s	280 m	285 Sch
250 m	230 Sch	265 m	285 Sch
240 ss	227 m	220 m	292 m
230 Sch	220 m	220 m	285 Sch
230 st			375 sst
320 s	307 s	312 m	375 sst
270 m	291 m	292 m	375 sst
255 s	276 s	280 m	375 sst
250 m	230 Sch	265 m	375 sst
240 ss	227 m	220 m	375 sst
230 Sch	220 m	220 m	375 sst
230 st			375 sst
320 s	307 s	312 m	375 sst
270 m	291 m	292 m	375 sst
255 s	276 s	280 m	375 sst
250 m	230 Sch	265 m	375 sst
240 ss	227 m	220 m	375 sst
230 Sch	220 m	220 m	375 sst
230 st			375 sst

→ **ssl** = sehr stark; **si** = stark; **m** = mittel; **ss** = sehr schwach; **s** = schwach; **Sich** = Schalter.

Abb. 1. Schwingungsspektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\{[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_2\text{N}_3\}_2$ (3)

377 cm^{-1} zuordnen, die damit im Vergleich zu den terminalen Mg—C-Schwingungen in einer plausibel langwellig verschobenen Frequenzlage beobachtet werden. Sie entsprechen damit etwa den Verhältnissen beim $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ ⁹⁾ mit Banden bei 445 und 415 cm^{-1} . Ihre langwellige Verschiebung diesen Schwingungen gegenüber ist auf den lockernden Einfluß der negativen Ladung der Komplexe zurückzuführen. Er entspricht in seinem Ausmaß den Verhältnissen bei Trimethylaluminium¹²⁾ und Trimethylgalliumkomplexen¹³⁾.

Bei gegensinniger Stellung der CN-Gruppen in **2** ist je eine CN-Valenzschwingung im IR- und Raman-Spektrum zu fordern, was ebenfalls mit der Beobachtung übereinstimmt; ihre Koinzidenz bei 2155 cm^{-1} dürfte auf eine zufällige Entartung zurückzuführen sein. Die Lage dieser Schwingung kennzeichnet sie zudem als charakteristisch für brückenbindende CN^\ominus -Ionen, wie sie z. B. auch bei $[(\text{CH}_3)_3\text{GaCNGa}(\text{CH}_3)_3]^\ominus$ (2175 cm^{-1})¹³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{AlCNAl}(\text{CH}_3)_3]^\ominus$ (2190 cm^{-1})¹²⁾ angetroffen werden.

Die als Folge der sp-Hybridisierung des CN-Liganden notwendig gestreckten Mg—C≡N-Brücken von **2** (analoges gilt für **1**) lassen für die verbrückenden $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ -Gruppen aus sterischen Gründen nichtebene MgC_2Mg -Ringe vermuten. Hiermit muß nicht notwendigerweise eine Schwächung der Dreizentrenbindungen der Brücken verbunden sein, wie das Beispiel des ebenfalls nichtebenen Tris(cyclopropyl)aluminium, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Al}]_2$ ¹⁴⁾, zeigt, dessen Dissoziationsenthalpie¹⁵⁾ noch um einige kcal/mol größer ist als die des ebenen $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$.

¹²⁾ F. Weller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **35**, 237 (1972); **36**, 23 (1972).

¹³⁾ K. Dehnicke und I. L. Wilson, J. C. S. Dalton 1973, 1428.

¹⁴⁾ J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick und J. P. Oliver, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1035 (1971).

¹⁵⁾ D. A. Sanders und J. P. Oliver, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5910 (1968).

Die große Ähnlichkeit des Schwingungsspektrums von **2** mit **1** lässt auch für dieses ganz analoge Bindungs- und Strukturverhältnisse zu. Die Ausbildung sehr großer Bindungswinkel M—F—M ist anhand verschiedener Beispiele bekannt, so bei der kristallographisch gesicherten Struktur von $K[(C_2H_5)_3AlAl(C_2H_5)_3]$ mit gestreckter Al—F—Al-Brücke¹⁶⁾ und den schwingungsspektroskopisch belegten, ebenfalls gestreckten Brücken aufweisenden Spezies $[(CH_3)_4N][(CH_3)_3GaFGa(CH_3)_3]$ ¹⁷⁾ und $K[(CH_3)_3GaF]$ ¹⁷⁾. In anderen Fällen, z. B. $[(CH_3)_2AlF]$ ¹⁸⁾, beträgt der Al—F—Al-Bindungswinkel 146° . Da der Bindungswinkel Mg—F—Mg bei **1**, die Symmetrie D_{2h} des Komplexes nicht beeinflußt, läßt sich hierüber mit Sicherheit keine schwingungsspektroskopische Angabe machen, doch vermuten wir auch für **1** einen sehr großen Bindungswinkel. Für die Festlegung der Mg—F—Mg-Valenzschwingung kommt nur die IR-Absorption bei 428 cm^{-1} als Gegentaktschwingung in Betracht, während die nur im Raman-Effekt beobachtbare starke Streulinie bei 423 cm^{-1} die entsprechende Gleichtaktschwingung darstellt. Zum Vergleich dient MgF_2 , in dem Banden bei 450 und 483 cm^{-1} angegeben werden¹⁹⁾.

In ähnlicher Weise sind auch die Spektren der Komplexe **3** und **4** zu deuten, so daß auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden kann. Auffällig ist bei **3**, daß $\nu_{as}N_3$ nur im IR-Spektrum und ν_sN_3 nur im Raman-Spektrum zu beobachten ist, obwohl für die Punktgruppe D_{2h} je eine $\nu_{as}N_3$ und ν_sN_3 (Gleich- und Gegentaktschwingung) zu erwarten wäre. Wahrscheinlich sind jedoch die Mg—N₃-Bindungen sehr polar, so daß eine Schwingungskopplung über die MgNMg-Brücken ausbleibt. Mit dem Wert von 1424 cm^{-1} für ν_sN_3 stellt **3** das Beispiel der kurzwelligsten symmetrischen N₃-Valenzschwingung dar, die bislang gefunden wurde²⁰⁾. An ihrer Zuordnung besteht wegen des Auftretens der Kombinationsschwingung mit $\nu_{as}N_3$ (3570 cm^{-1}) kein Zweifel. Verbrückende N₃-Gruppen des in **3** vorliegenden Typs sind in vielen anderen Fällen bekannt²¹⁾.

Von den für **4** bestehenden beiden Möglichkeiten einer Verknüpfung der Mg-Atome mittels des N-Atoms bzw. des O-Atoms der NCO-Gruppe sprechen die spektroskopischen Daten eindeutig für N-verbrückende Cyanatgruppen²²⁾.

3. Schwingungsspektren der Komplexe 5—7

Auch bei den Schwingungsspektren dieser Komplexe lassen sich eindeutige Argumente für das Vorliegen zentrosymmetrischer Strukturen für die komplexen Anionen erbringen (Tab. 2, exemplarisches Beispiel 7 in Abb. 2). Der langwellige Teil der Spektren, der naturgemäß wegen der dort zu beobachtenden Gerüstschwingungen zur Strukturermittlung besonders wichtig ist, offenbart wieder das für die Punktgruppe der vorangegangenen Struktur C_{2h} erforderliche Alternativverbot. Dieses läßt zudem weder monomere noch trimere Spezies zu.

16) G. Natta, G. Allegra, G. Perego und A. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 5033 (1961).

17) I. L. Wilson und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **67**, 229 (1974).

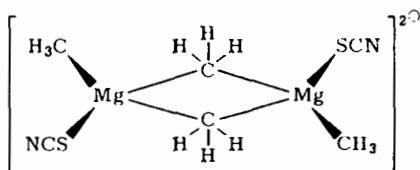
18) G. Gundersen, T. Haugen und A. Hauland, J. Organomet. Chem. **54**, 77 (1973).

19) D. E. Mann und G. V. Calder, J. Chem. Phys. **46**, 1138 (1967).

20) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin—Heidelberg—New York 1966.

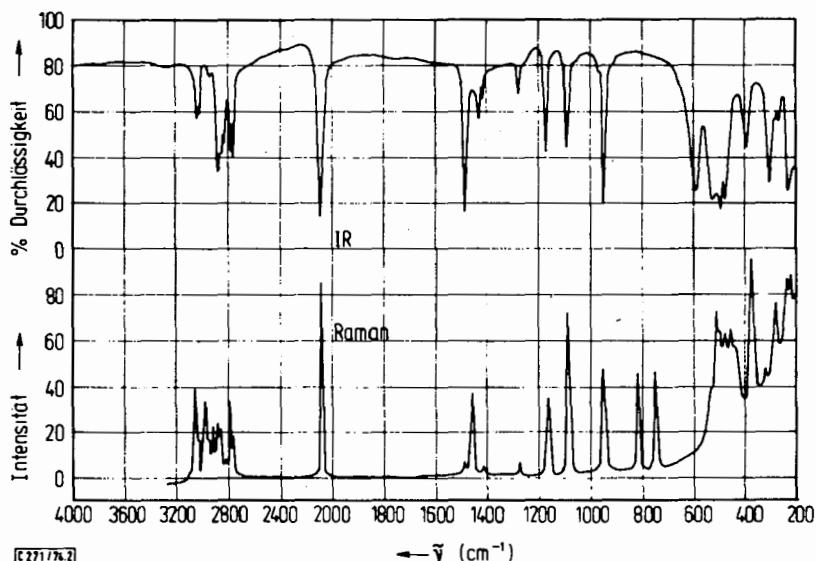
21) U. Müller, Struct. Bonding (Berlin) **14**, 141 (1973).

22) S. Thayer und R. West, Advan. Organomet. Chem. **5**, 169 (1967).



7 (entsprechend 5 und 6)

Für das Vorliegen sowohl brücken- als auch terminalgebundener Methylgruppen sind wieder die in deutlich verschiedenen Frequenzbereichen liegenden Mg—C-Valenzschwingungen kennzeichnend.

Abb. 2. Schwingungsspektrum von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2$ (7)

Das bemerkenswerte Vermögen des Magnesiums, an der Ausbildung von Metall-Methyl-Brücken auch dann noch festzuhalten, wenn das Donatorangebot wie bei den Komplexen 5–7 völlig ausreicht, um durch Entstehen eines möglichen Strukturtyps $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \begin{smallmatrix} X \\ | \\ X \end{smallmatrix} \text{Mg}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ Mehrzentren-Elektronenmangelbindungen aufzugeben, steht in auffälligem Gegensatz zu den zu 5–7 isoelektronischen Aluminiumverbindungen. So bildet das zu 5 isoelektronische Dimethylaluminiumchlorid ein über Chlorbrücken verknüpftes Dimeres $[(\text{CH}_3)_2\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Al}(\text{CH}_3)_2]$ ^{11,23}, während das mit 6 isoelektronische Dialkylaluminiumazid²⁴⁾ sowie das mit 7 isoelektronische Dialkylaluminiumthiocyanat²⁵⁾ trimere Einheiten bevorzugen, in denen die Al-Atome ausschließlich über die Heteroatome N bzw. S miteinander verknüpft sind.

23) M. P. Groenewegen, J. Smidt und H. de Vries, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4425 (1960).

24) J. Müller und K. Dehnicke, J. Organomet. Chem. **12**, 37 (1968).

25) K. Dehnicke, Angew. Chem. **79**, 942 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 947 (1967).

Tab. 2. Schwingungsspektren der Komplexe 5–7

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^\oplus[(\text{CH}_3)_2\text{MgCl}]_2^\ominus$ 5		$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^\oplus[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2^\ominus$ 6		$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^\oplus[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2^\ominus$ 7		Zuordnung	
IR cm ⁻¹ Int.	Raman cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	Raman cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	Raman cm ⁻¹ Int.		
3021 m	3020 st	3020 m	3030 m	3038 m	3040 m	$\nu_{as}\text{N}_3$	$\nu_s\text{N}_3$
		3290 s		3020 m	3030 Sch	νCH_3	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\oplus$
2955 Sch	2950 m	2955 Sch	2975 m	2982 m	2960 Sch		
2895 st	2912 m		2960 st	2960 s	2928 s		
2870 Sch	2865 s	2865 st	2865 s	2880 st	2882 s		
2820 Sch	2810 s	2820 Sch	2922 m	2860 Sch	2861 s		
2785 m	2783 m	2780 Sch	2780 m	2835 m	2821 ss		
		2770 st		2792 st	2799 m		
				2780 st	2785 s		
2160 Sch		2160 Sch		2091 sst	2087 sst	$\nu_{as}\text{N}_3$	
2120 sst		2120 sst		2080 s		$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	
				2000 s			
1486 sst				1485 sst	1480 ss	$\delta_{as}\text{CH}_3$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\oplus$
1469 s							
1453 s	1451 st			1443 m	1448 m	$\delta_{as}\text{CH}_3$	

Tab. 2 (Fortsetzung)

$[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgCl]^{2\ominus}$	$[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgN_3]^{2\ominus}$	$[(CH_3)_4N]_2^{\oplus}[(CH_3)_2MgSCN]^{2\ominus}$
IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.
5 Raman cm ⁻¹ Int.	6 Raman cm ⁻¹ Int.	7 Raman cm ⁻¹ Int.
1416 s	1410 s	1419 m
	1418 s	1409 ss
		1410 s
		1390 m
		1312 m
		1286 s
1165 m	1160 m	1288 s
1087 m	1083 sst	1170 st
1070 Sch	1067 s	1060 st
		1097 st
		1061 Sch
950 sst	950 sst	965 Sch
945 sst	942 st	949 sst
910 Sch		947 st
832 ss		910 Sch
		807 st
747 sst	610 Sch	749 st
581 st	595 st	592 sst
		525 Sch
		$\delta_s CH_3$ $[(CH_3)_4N]^{\oplus}$
		$\nu_s N_3$
		$\delta_s CH_3$ (Brücke)
		$\delta_s CH_3$ (terminal)
		$\nu_{as} NC_4$ $[(CH_3)_4N]^{\oplus}$
		$\delta_s N_3$
		ρCH_3 (Brücke)

Tab. 2 (Fortsetzung)

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{2+}[(\text{CH}_3)_2\text{MgCl}]_2^{\ominus}$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{2+}[(\text{CH}_3)_2\text{MgN}]_2^{\ominus}$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2^{2+}[(\text{CH}_3)_2\text{MgSCN}]_2^{\ominus}$
IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.	IR cm ⁻¹ Int.
510 sst	515 st	518 sst
494 sst	490 st	490 sst 479 sst
460 Sch	479 st 454 sst	452 st 452 st 430 s
388 m	440 m 393 m	395 st
292 st	362 st	360 sst
262 st 232 m	330 Sch 315 st 272 m	330 Sch 281 Sch
219 m	280 Sch	270 m 233 st 219 st
		319 s
		300 sts 284 m
		270 m 233 m 222 m
		$\nu_{as}\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) $\nu_s\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) ρCH_3 (terminal) $\delta(\text{SCN})$ $\nu_s\text{Mg}_2\text{C}_2$ (terminal) δNC_4 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\ominus}$
		νMgC_2 (Brücke) νMgC_2 (Brücke) $\nu\text{Mg}_2\text{N}_2$
		νMgC_2 (Brücke) νMgC_2 (Brücke)
		$\nu\text{Mg}_2\text{C}_2$, $\nu\text{Mg}_2\text{S}_2$
		$\delta\text{Mg}_2\text{C}_2$

Tab. 3. Analytische Daten von 1–7

	1	2	3	4	5	6	7
Summenformel	Mg ₄ C ₁₆ H ₄₈ N ₂ F ₂	Mg ₄ C ₁₈ H ₄₈ N ₄	Mg ₄ C ₁₆ H ₄₈ N ₈	Mg ₄ C ₁₈ H ₄₈ N ₄ O ₂	Mg ₂ C ₁₂ H ₃₆ N ₂ Cl ₂	Mg ₂ C ₁₂ H ₃₆ N ₈	Mg ₂ C ₁₄ H ₃₆ N ₄ S ₂
Mol.-Masse	(403.8)	(417.9)	(449.9)	(449.9)	(328.0)	(341.1)	(373.2)
Schmp. (°C)	135–136	157–159	158	— ^{a)}	132–135	93–95	147–150
Mg	Ber. Gef.	24.18 23.6	23.30 23.3	21.63 21.3	21.62 21.1	14.84 14.4	14.27 13.8
C	Ber. Gef.	47.62 47.3	51.77 51.7	42.74 43.0	48.09 47.9	43.96 43.7	42.28 42.0
H	Ber. Gef.	11.91 11.7	11.51 11.2	10.69 10.8	10.69 10.5	10.99 10.8	10.58 10.4
N	Ber. Gef.	6.96 6.85	13.41 13.2	24.91 24.2	12.47 12.3	8.55 8.71	32.88 32.6
X	Ber. Gef.	F 9.44 F 9.64			Cl 21.70 Cl 21.2	15.01 14.8	S 17.20 S 17.3

^{a)} Schmilzt nicht bis 300°C.

Erst bei Angebot eines Überschusses verschiedener Pseudohalogenid-Ionen, wie N_3^{\ominus} und NCO^{\ominus} , lassen sich monomere Komplex-Ionen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{MgX}_2]^{2\ominus}$ nachweisen, doch konnten wir solche Komplexe bisher nicht in reiner Form erhalten; die Präparate enthalten stets geringe Anteile von **6** und **4**. In gewissem Umfang gilt das strenggenommen auch für **6**, das noch spektroskopisch nachweisbare Spuren von **3** enthält.

Die Arbeit wurde durch den *Fonds der Deutschen Chemischen Industrie* und durch Bereitstellung eines Promotions-Stipendiums der *Universität Marburg* in dankenswerter Weise gefördert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend behandelt.

*Bis(tetramethylammonium)-di- μ -fluoro-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (**1**), Bis(tetramethylammonium)-di- μ -cyano-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (**2**), Bis(tetramethylammonium)-di- μ -azido-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (**3**) und Bis(tetramethylammonium)-di- μ -isocyanato-tetra- μ -methyl-tetrakis(methylmagnesat) (**4**)*

Etwa 0.3 g (etwa 2.5–3 mmol) der feingepulverten, i. Hochvak. getrockneten Tetramethylammoniumsalze²⁶⁾ $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]X$ ($X = \text{F}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCO}$) werden mit mindestens 50 ml 0.31 M ätherischer Dimethylmagnesiumlösung²⁶⁾ (15.5 mmol) 24 h gerührt. Anschließend wird unter N_2 filtriert, mehrfach mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeuten sind praktisch vollständig.

*Bis(tetramethylammonium)-trans-dichloro-di- μ -methyl-bis(methylmagnesat) (**5**), Bis(tetramethylammonium)-trans-diazido-di- μ -methyl-bis(methylmagnesat) (**6**) und Bis(tetramethylammonium)-di- μ -methyl-trans-dithiocyanato-bis(methylmagnesat) (**7**)*

5: 465 mg feingepulvertes Tetramethylammoniumchlorid (4.25 mmol), das i. Hochvak. getrocknet wurde, werden 3 Tage mit 50 ml 0.30 M ätherischer Dimethylmagnesiumlösung (15 mmol) unter Luftabschluß gerührt. Anschließend wird unter Stickstoff filtriert, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Darstellung von **6** und **7** verwendet man äquimolare Mengen der Reaktanden, z. B. bei **6** 283 mg $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]N_3$ (2.44 mmol) und 7.90 ml 0.31 M ätherische Dimethylmagnesiumlösung (2.45 mmol) und verfährt im übrigen, wie für **5** beschrieben. Die Ausbeuten sind nahezu vollständig.

²⁶⁾ J. Laemnle, E. C. Ashby und H. M. Neumann, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5120 (1971).