

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXVI¹⁾

**Zur Existenz von Lithium-Magnesium-Methyl-Verbindungen.
Die Kristallstruktur von Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylen-
diamin)lithium]-tetra- μ -methylmagnesat, ein Metallorganyl mit
Lithium-Methyl-Magnesium-Brücken**

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

Eingegangen am 28. April 1980

Mit dem zweizähnigen Liganden *N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin* (tmada) werden solvatfreies $[\text{Li}(\text{tmada})\text{Me}_3\text{Mg}]_2$ (2) und $[\text{Li}(\text{tmada})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$ (1) dargestellt. Die Struktur von 1 wurde röntgenographisch bestimmt (monokline Raumgruppe $P2_1/c$). Im Zentrum des Moleküls ist das Mg-Atom tetraedrisch von vier Methylgruppen umgeben. Diese bilden paarweise Brücken zu den beiden Li-Atomen, welche ihrerseits an die tmada-Chelat-Liganden gebunden sind.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXVI¹⁾

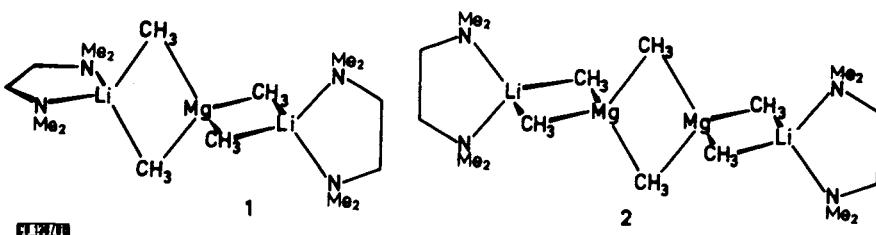
**On the Existence of Lithium Magnesium Methyl Compounds. The Crystal Structure of
Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)lithium] Tetra- μ -methylmagnesate, an Organometal-
lic Compound with Lithium Methyl Magnesium Bridges**

Using the bidentate ligand *N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine* (tmada), the solvate-free compounds $[\text{Li}(\text{tmada})\text{Me}_3\text{Mg}]_2$ (2) and $[\text{Li}(\text{tmada})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$ (1) are prepared. The crystal structure of 1 has been determined (monoclinic space group $P2_1/c$). In the center of the molecule the Mg atom is coordinated tetrahedrally by four methyl groups. These form bridges to both Li atoms which in turn are linked to the chelating tmada ligands.

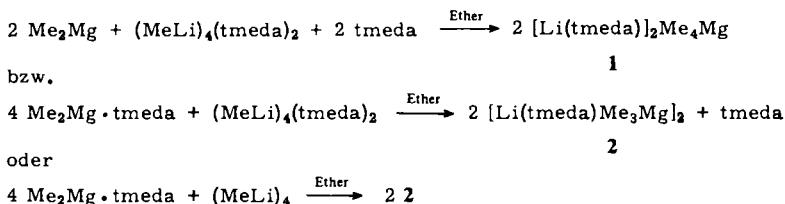
Bei ihren Untersuchungen über at-Komplexe beschrieben *Wittig* und Mitarb.²⁾ gemischte Lithium-Magnesium-Organyle, darunter auch einen 1:1-Komplex der Zusammensetzung LiMgPh_3 . Später studierten *Seitz* und *Brown*³⁾ das System $\text{MeLi}/\text{Me}_2\text{Mg}$ in Ether-Lösung mittels ¹H- und ⁷Li-NMR und fanden dabei solvatisierte Komplexe der Stöchiometrie 2:1 (Li_2MgMe_4) und 3:1 (Li_3MgMe_5), jedoch keine 1:1-Verbindung (LiMgMe_3). Eigene röntgenographische Untersuchungen an gemischten, solvatfreien Methylkomplexen bewiesen u. a. die Existenz von Li_2BeMe_4 ^{4,5)}, Li_2ZnMe_4 ^{4,6)} und KZnMe_3 ⁷⁾, erbrachten aber für das System $\text{MeLi}/\text{Me}_2\text{Mg}$ keine konkreten Ergebnisse^{4,8)}, da keine Einkristalle erhältlich waren und die Pulverdiagramme eine Strukturbestimmung nicht zuließen. Jedenfalls sollte eine mutmaßliche Verbindung Li_2MgMe_4 nicht vom Strukturtyp des Li_2BeMe_4 oder Li_2ZnMe_4 sein.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Fragestellung gelang uns die Darstellung von durch den Chelatliganden *N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin* (tmada) komplexierten 2:1- und 1:1-Verbindungen $[\text{Li}(\text{tmada})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$ (1) bzw. $[\text{Li}(\text{tmada})\text{Me}_3\text{Mg}]_2$ (2). Die

Strukturbestimmung von **1**, welche anschließend beschrieben wird, ergab das Vorliegen von Li–Me–Mg-Brücken, was durch die besondere Formelschreibweise zum Ausdruck gebracht werden soll. Über eine entsprechende Phenylverbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{Ph}_4\text{Mg}]$ berichteten wir bereits früher⁹⁾. Von der 1:1-Verbindung **2** konnten bisher keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Zweifellos handelt es sich um das Methyl-Analogon zu der von uns früher untersuchten Phenyl-Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Ph}_3\text{Mg}]_2 = (\text{tmeda})\text{Li}[\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]\text{Li}(\text{tmeda})^9$ mit gleichfalls organyl-verbrückten Metallatomen. Auch die von *Wittig*²⁾ beschriebene Verbindung LiMgPh_3 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht monomer¹⁰⁾. Die sowohl von den Li- als auch Mg-Atomen angestrebte koordinative Absättigung (Koordinationszahl 4) wird auch hier eine oligomere Struktur bedingen.



Bei der Darstellung von **1** und **2** ist es vorteilhaft, wenigstens eine der beiden Ausgangsverbindungen bereits mit tmeda komplexiert einzusetzen, z. B.:



Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{Me}_4\text{Mg}]$ (1)

Ein Einkristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm) wurde mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer vermessen ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Cu- K_{α} -Strahlung). Kristalldaten: $a = 1372.6(2)$, $b = 1547.6(4)$, $c = 1205.8(5)$ pm, $\beta = 92.69(3)$ °, Zellvolumen $V = 2.599 \cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{r\ddot{o}ntg.}} = 0.858$ g cm⁻³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$ Moleküle/Zelle.

Auf 2932 signifikanten Reflexen (keine Absorptionskorrekturen) basierend wurde die Struktur mittels Direktmethoden (MULTAN¹¹⁾) gelöst und mittels LSQ-Rechnungen¹²⁾ verfeinert. Die H-Lagen wurden nicht ermittelt. Als abschließenden *R*-Wert (ungewichtet) ergab sich 0.098.

In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 die Atomabstände und -winkel mit ihren Standardabweichungen angegeben. Die Atombezeichnungen entsprechen der Abb. 1.

Das Molekül enthält in seinem zentralen Teil ein von vier Methylgruppen tetraedrisch koordiniertes Mg-Atom (Bindungswinkel 108.4–109.9°, Abstände 223–229 pm). Je zwei Methylgruppen bilden Brücken zu den beiden Li-Atomen, welche ihrer-

Tab. 1. Atomparameter und U_{ij} der Temperaturfaktoren von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{Me}_4\text{Mg}]$. – Anisotroper Temperaturfaktor definiert durch $T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2h^2U_{11} + b^*{}^2k^2U_{22} + c^*{}^2l^2U_{33} + 2a^*b^*\hbar kU_{12} + 2a^*c^*\hbar lU_{13} + 2b^*c^*\hbar lU_{23})]$; U_{ij} in pm²

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg	1.2437(1)	0.5010(1)	0.2753(3)	798(12)	976(14)	938(14)	-87(13)	-26(10)	150(12)
L1(1)	1.4108(7)	0.4243(7)	0.2488(9)	780(66)	831(70)	1054(77)	137(59)	79(56)	-34(54)
L1(2)	1.0781(7)	0.5818(7)	0.2383(9)	845(68)	966(77)	859(59)	-39(59)	28(54)	-11(58)
N(1)	1.5582(4)	0.0924(5)	0.7953(8)	782(43)	1486(57)	1978(78)	-93(57)	103(47)	184(43)
M(2)	1.4249(6)	0.1719(4)	0.6380(5)	1493(62)	1183(53)	1170(53)	180(42)	295(44)	41(47)
M(3)	0.9273(4)	0.5979(4)	0.2614(6)	843(39)	1215(55)	1457(55)	-93(44)	288(37)	-107(37)
N(4)	1.0696(5)	0.6911(5)	0.1362(5)	1342(54)	904(41)	1050(47)	142(34)	-13(40)	-185(38)
C(1)	1.2990(5)	0.3895(5)	0.3772(6)	1061(52)	1215(58)	1106(52)	149(45)	169(42)	92(44)
C(2)	1.1842(6)	0.6008(5)	0.3900(6)	1424(66)	1510(70)	1077(55)	-438(20)	-329(17)	436(53)
C(3)	1.1213(5)	0.4571(5)	0.1561(6)	1158(55)	1028(51)	1239(54)	-348(57)	-264(43)	153(51)
C(4)	1.3697(6)	0.5566(5)	0.1790(8)	1267(55)	1053(57)	1399(55)	2469(44)	344(57)	-35(47)
C(12)	1.3749(8)	0.1282(5)	0.9080(10)	1051(91)	3074(74)	1867(106)	-1032(113)	-675(81)	-48(103)
C(13)	1.5876(9)	0.1406(10)	0.0016(16)	1456(102)	3159(190)	4809(279)	-383(187)	-172(128)	1127(127)
C(14)	1.5227(9)	0.2468(6)	0.6500(9)	1229(111)	7119(473)	3118(210)	2007(238)	-535(113)	-2080(198)
C(21)	1.4045(9)	0.1400(7)	0.5137(8)	2854(135)	1221(75)	1726(89)	405(65)	399(92)	1100(93)
C(23)	1.5237(9)	0.1923(9)	0.6367(12)	1543(113)	1969(103)	1011(67)	-224(65)	128(76)	-152(96)
C(31)	0.9011(8)	0.3598(8)	0.3801(8)	1816(94)	2303(131)	2602(159)	950(109)	281(102)	-708(100)
C(32)	0.8705(6)	0.5308(9)	0.1963(9)	1053(66)	2471(125)	2526(125)	-828(101)	113(70)	-507(75)
C(33)	0.9141(8)	0.6850(9)	0.2059(14)	1199(85)	1937(124)	3811(211)	831(120)	399(102)	846(84)
C(41)	1.1293(8)	0.7636(6)	0.1834(8)	2705(125)	1176(70)	1571(81)	9(60)	-121(78)	884(79)
C(42)	1.1007(7)	0.6702(6)	0.0228(7)	2178(98)	1598(80)	93(57)	140(56)	164(60)	-127(72)
C(43)	0.9715(9)	0.7128(8)	0.1287(10)	1521(100)	2079(117)	2098(114)	1053(91)	429(84)	388(89)

Tab. 2. Atomabstände und Bindungswinkel von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{Me}_4\text{Mg}]$ mit Standardabweichungen

Atom	Abstand [pm]	Atom	Abstand [pm]	
Mg	-Li(1)	261.6(10)	N(1) -C(11)	145.5(11)
Mg	-Li(2)	261.5(11)	N(1) -C(12)	148.4(15)
Mg	-C(1)	223.1(7)	N(1) -C(13)	144.8(17)
Mg	-C(2)	225.2(7)	N(2) -C(21)	147.0(10)
Mg	-C(3)	226.2(7)	N(2) -C(22)	147.7(10)
Mg	-C(4)	229.5(8)	N(2) -C(23)	143.2(12)
Li(1) -C(1)	229.5(12)	C(13) -C(23)	137.9(20)	
Li(1) -C(4)	227.5(12)	N(3) -C(31)	149.3(10)	
Li(2) -C(2)	230.4(12)	N(3) -C(32)	149.7(10)	
Li(2) -C(3)	226.1(12)	N(3) -C(33)	151.3(13)	
Li(1) -N(1)	209.4(10)	N(4) -C(41)	148.7(9)	
Li(1) -N(2)	210.0(10)	N(4) -C(42)	148.6(9)	
Li(2) -N(3)	211.5(11)	N(4) -C(43)	138.6(11)	
Li(2) -N(4)	209.3(12)	C(33) -C(43)	131.9(14)	
Atom	Winkel [°]	Atom	Winkel [°]	
Li(1) -Mg -Li(2)	163.1(3)	Li(1) -N(2) -C(21)	111.2(7)	
C(1) -Mg -C(2)	108.4(3)	Li(1) -N(2) -C(22)	113.0(7)	
C(1) -Mg -C(3)	109.9(3)	Li(1) -N(2) -C(23)	103.2(7)	
C(1) -Mg -C(4)	108.9(3)	Li(2) -N(3) -C(31)	114.2(6)	
C(2) -Mg -C(3)	108.5(3)	Li(2) -N(3) -C(32)	109.8(6)	
C(2) -Mg -C(4)	110.9(3)	Li(2) -N(3) -C(33)	98.3(6)	
C(3) -Mg -C(4)	110.2(3)	Li(2) -N(4) -C(41)	111.7(6)	
Mg -C(1) -Li(1)	70.6(3)	Li(2) -N(4) -C(42)	110.8(6)	
Mg -C(4) -Li(1)	69.8(3)	Li(2) -N(4) -C(43)	105.1(6)	
Mg -C(2) -Li(1)	70.0(3)	C(11) -N(1) -C(12)	104.6(10)	
Mg -C(3) -Li(1)	70.6(3)	C(11) -N(1) -C(13)	119.2(12)	
N(1) -Li(1) -C(1)	116.8(4)	C(12) -N(1) -C(13)	108.7(14)	
N(1) -Li(1) -C(4)	115.7(4)	C(21) -N(2) -C(22)	110.2(8)	
C(1) -Li(1) -C(4)	107.4(5)	C(21) -N(2) -C(23)	112.6(10)	
N(1) -Li(1) -N(2)	89.3(3)	C(22) -N(2) -C(23)	106.5(9)	
N(2) -Li(1) -C(1)	112.8(4)	N(1) -C(13) -C(23)	124.5(14)	
N(2) -Li(1) -C(4)	114.3(4)	N(2) -C(23) -C(13)	118.6(11)	
N(3) -Li(2) -C(2)	117.8(5)	C(31) -N(3) -C(32)	111.9(7)	
N(3) -Li(2) -C(3)	115.9(5)	C(31) -N(3) -C(33)	112.1(9)	
C(2) -Li(2) -C(3)	106.7(5)	C(32) -N(3) -C(33)	109.7(9)	
N(3) -Li(2) -N(4)	87.4(5)	C(41) -N(4) -C(42)	109.8(7)	
N(4) -Li(2) -C(2)	112.3(5)	C(41) -N(4) -C(43)	111.0(9)	
N(4) -Li(2) -C(3)	116.1(5)	C(42) -N(4) -C(43)	108.2(8)	
Li(1) -N(1) -C(11)	114.3(7)	N(3) -C(33) -C(43)	122.6(10)	
Li(1) -N(1) -C(12)	111.6(7)	N(4) -C(43) -C(33)	119.1(10)	
Li(1) -N(1) -C(13)	98.4(7)			

seits an den tmeda-Chelat-Liganden gebunden sind. Somit sind auch die Li-Atome vierfach koordiniert. Dabei entsprechen die C – Li – C-Winkel (107.4 und 106.7°) noch ziemlich gut dem Tetraederwinkel; die N – Li – N-Winkel sind durch die Chelat-Ring-Struktur zwangsläufig kleiner (89.3 und 87.4°). Entlang der Li(1)-Li(2)-Achse ist das Moleköl etwas geknickt (Li – Mg – Li-Winkel 163.1°), was auf Packungseffekte im Gitter zurückgeführt wird.

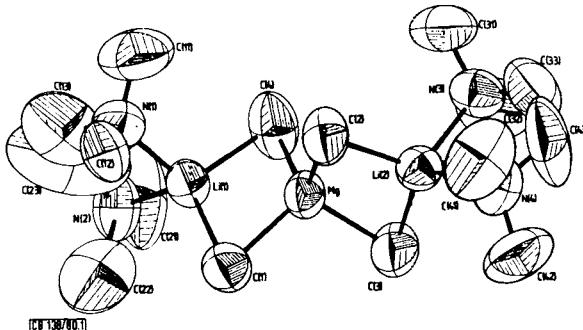


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{Me}_4\text{Mg}$ (1)

Von besonderem Interesse ist die Verbrückung der Mg- und Li-Atome durch Methylgruppen. Ein Vergleich mit verwandten Strukturen liegt nahe:

Die Mg – C-Abstände (223 – 229 pm) entsprechen völlig denjenigen in $(\text{Me}_2\text{Mg})_\infty$ (224 pm)¹³ und $(\text{Et}_2\text{Mg})_\infty$ (226 pm)¹⁴. Bekanntlich bilden diese Verbindungen Polymerketten mit Alkylbrücken und gleichfalls tetraedrischer Koordination der Mg-Atome. Insofern sind auch für die Titelverbindung Zweielektronen-Dreizentrenbindungen für den zentralen Molekülbereich anzunehmen. Dies wird durch eine Betrachtung der Li – C-Abstände gestützt. Diese betragen in der Titelverbindung 226 – 230 pm und sind ähnlich den Werten in anderen Li-Organylen mit Mehrzentrenbindungen, z. B. $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ (223 – 227 pm¹⁵) oder $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ (221 und 228 pm¹⁶). Die ähnliche Elektronegativität von Li und Mg (0.98 und 1.31 nach Pauling-Allred) ist Voraussetzung für die hier diskutierten Dreizentrenbindungen. Graduelle Abstufungen mit zunehmend ionischen Bindungsanteilen treten auf bei sterischer Behinderung, z. B. in $[(\text{tmeda})\text{Li}][\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2][\text{Li}(\text{tmeda})]$ (Li – C 242 und 247 pm⁹), und zunehmender Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome, z. B. in LiAlEt_4 (Li – C 230 pm¹⁷), Li_2BeMe_4 (Li – C 252 pm⁵) oder Li_2ZnMe_4 (Li – C 284 bzw. 248 pm⁶).

Ähnlich wie in anderen Metallorganylen mit Alkyl- oder Phenyl-Brücken ist der Li – C – Mg-Winkel ziemlich klein (69.8 – 70.6°). Dadurch ergibt sich ein ungewöhnlich kurzer Li – Mg-Abstand von 261.5 pm (vgl. 293.6 in $[(\text{tmeda})\text{Li}][\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2][\text{Li}(\text{tmeda})]$).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und Frau *H. Effinger* für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten. Der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte die Arbeit mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Dimethylmagnesium¹⁾, $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ ¹⁵⁾ und $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{tmeda}$ ¹⁾ wurden wie früher beschrieben dargestellt. Alle Operationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamin)lithium]-tetra- μ -methylmagnesat (1): Zu 2.31 g (6.6 mmol) $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ und 0.69 g (12.8 mmol) Me_2Mg , gelöst in 100 ml Ether, tropft man bei Raumtemp. unter Röhren 21.7 ml einer 0.605 M (13.1 mmol) Etherlösung von tmeda. Die filtrierte Lösung wird auf 0°C abgekühlt, worauf farblose Kristalle ausfallen. Ausb. 2.2 g (52%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Li}_2\text{MgN}_4$ (330.7) Ber. C 58.10 H 13.41 Li 4.20 Mg 7.35 N 16.94
Gef. C 58.6 H 13.8 Li 4.1 Mg 7.13 N 16.9

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamin)lithium]-[di- μ -methyl-bis(dimethylmagnesat)] (2): Unter Röhren versetzt man eine Lösung von 0.60 g (3.50 mmol) $\text{Me}_2\text{Mg} \cdot \text{tmeda}$ in 50 ml Ether mit einer Suspension von 0.28 g (0.88 mmol) $(\text{MeLi})_4(\text{tmeda})_2$ in 50 ml Ether. Nach Auflösung der Li-Verbindung wird filtriert, das Filtrat mit 100 ml Hexan versetzt und auf 0°C abgekühlt. 2 kristallisiert aus. Ausb. 0.46 g (67%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{N}_4$ (385.1) Ber. C 56.14 H 13.09 Li 3.60 Mg 12.62 N 14.55
Gef. C 56.7 H 13.4 Li 3.4 Mg 12.4 N 16.5

¹⁾ XXV. Mitteil.: *T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **191**, 1 (1980).

²⁾ *G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange*, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 (1951).

³⁾ *L. M. Seitz und T. L. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4140 (1966).

⁴⁾ *R. Wolfrum*, Dissertation, Univ. Hamburg 1969.

⁵⁾ *E. Weiss und R. Wolfrum*, J. Organomet. Chem. **12**, 257 (1968).

⁶⁾ *E. Weiss und R. Wolfrum*, Chem. Ber. **101**, 35 (1968).

⁷⁾ *H. Alsdorf*, Dissertation, Univ. Hamburg 1969.

⁸⁾ *D. Thoennes*, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.

⁹⁾ *D. Thoennes und E. Weiss*, Chem. Ber. **111**, 3726 (1978).

¹⁰⁾ *D. Thoennes*, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1974.

¹¹⁾ MULTAN 78 nach *G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr. Sect. A **27**, 368 (1971), von *P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger*, University of York, England, und *G. Germain und J. P. Declercq*, Université de Louvain, Belgien.

¹²⁾ *G. Sheldrick*, Programs for Crystal Structure Determinations, Cambridge 1975.

¹³⁾ *E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **2**, 314 (1964).

¹⁴⁾ *E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **4**, 101 (1965).

¹⁵⁾ *H. Köster, D. Thoennes und E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **160**, 1 (1978).

¹⁶⁾ *D. Thoennes und E. Weiss*, Chem. Ber. **111**, 3157 (1978).

¹⁷⁾ *R. L. Gerteis, R. E. Dickerson und T. L. Brown*, Inorg. Chem. **3**, 872 (1964).

[138/80]