

Chem. Ber. 118, 3529–3534 (1985)

Magnesium-acetylacetonat, $\text{Mg}_3[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_6$, und Magnesium-(diethoxyphosphinyl)acetonat, $\text{Mg}_3[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_6$, dreikernige Chelatkomplexe

Erwin Weiß^{*a}, Jürgen Kopf^a, Thomas Gardein^a, Siegfried Corbelin^a, Uwe Schümann^a, Marko Kirilov^{*b} und Galin Petrov^b

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und

Chemische Fakultät der Universität Sofia, Lehrstuhl für Organische Chemie^b,
Boulevard Anton Ivanov 1, 1126-Sofia, Bulgarien

Eingegangen am 11. Oktober 1984

Röntgenuntersuchungen ergaben für die Titelverbindungen **1** und **2** trimere Strukturen. Jedes Mg-Atom ist von sechs O-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Verbrückung des zentralen Mg-Atoms mit den endständigen erfolgt durch gemeinsame O-Atome der Carbonyl-Gruppen. Magnesium-(diethoxyphosphinyl)acetonat (**2**) wurde nach Literaturangaben hergestellt, die Darstellung von Magnesium-acetylacetonat (**1**) erfolgte erstmals durch Entwässerung von $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Magnesium Acetylacetonate, $\text{Mg}_3[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_6$, and Magnesium (Diethoxyphosphinyl)acetate, $\text{Mg}_3[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_6$ – Trinuclear Chelate Complexes

The title compounds **1** and **2** have been investigated by X-ray structure analysis and found to be trimeric. Each Mg atom is coordinated by six O atoms with a distorted octahedral array. The bridging of the central Mg atom with the terminal ones is achieved by common O atoms of the carbonyl groups. Whereas the preparation of magnesium (diethoxyphosphinyl)acetate (**2**) has been reported previously, magnesium acetylacetonate (**1**) has been obtained for the first time by dehydration of $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Acetylaceton und das P-analoge (Diethoxyphosphinyl)aceton, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COMe}$, besitzen jeweils ein bewegliches H-Atom und sind daher zur Keto-Enol-Tautomerie befähigt.

Wir erhielten aus dem Dihydrat $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ¹⁾ erstmalig wasserfreies Magnesium-acetylacetonat **1** durch wiederholte Vakuumsublimation.

Die zweite Titelverbindung, Magnesium-(diethoxyphosphinyl)acetonat **2**²⁾, wurde aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen^{2,3)} zunächst als $\text{Mg}[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_2$, $\text{Mg}(\text{depa})_2$, formuliert. Die kryoskopische Bestimmung der Molmasse in CCl_4 ergab jedoch Hinweise auf einen höheren Assoziationsgrad⁴⁾.

Nunmehr durchgeführte Röntgenstrukturanalysen bestätigen diese Annahme und ergeben sowohl für **1** als auch für **2** dreikernige Chelatkomplexe, die demnach als Trimagnesium-hexakis(acetylacetonat) bzw. Trimagnesium-hexakis[(diethoxyphosphinyl)acetonat] zu bezeichnen sind.

Auch die Acetylacetonato-Verbindungen anderer zweiwertiger Metalle⁵⁾ sind bei nicht zu großen Ring-Substituenten fast ausnahmslos oligomer, wodurch das Zentralatom eine höhere Koordinationszahl als vier erreicht, und zwar durch Sauerstoffverbrückung der Chelatliganden. Beispiele hierfür sind $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ ⁶⁾ und die trimeren bzw. tetrameren Verbindungen $[\text{Zn}(\text{acac})_2]_3$ ⁷⁾ und $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ ⁸⁾.

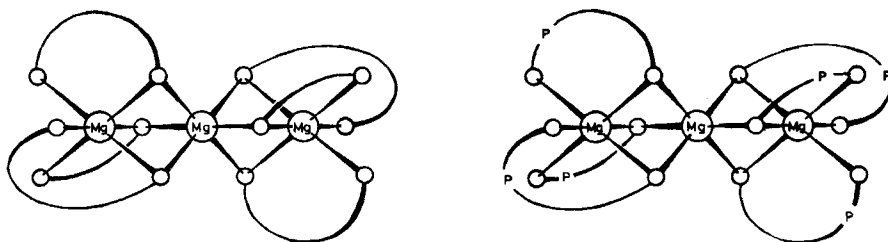


Abb. 1. Schematische Struktur von $\text{Mg}_3(\text{acac})_6$ (1) und $\text{Mg}_3(\text{dcpa})_6$ (2)

Diskussion der Strukturen von 1 und 2

Beide Moleküle sind trimer und alle Mg-Atome pseudooktaedrisch von O-Atomen umgeben (Abb. 2 und Abb. 3).

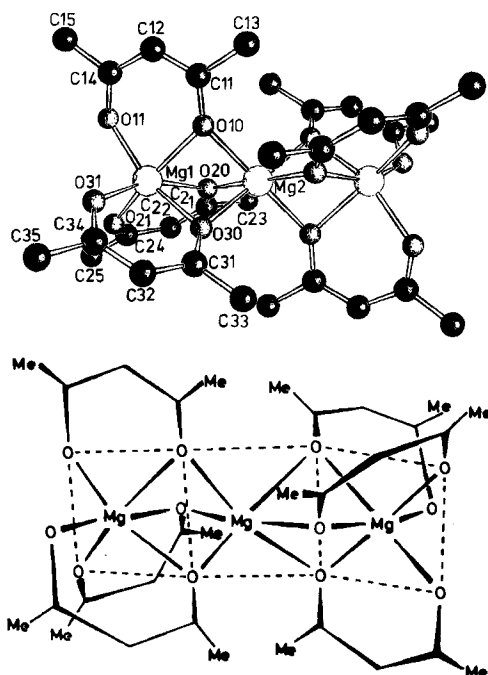


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Mg}_3(\text{acac})_6$ (1)

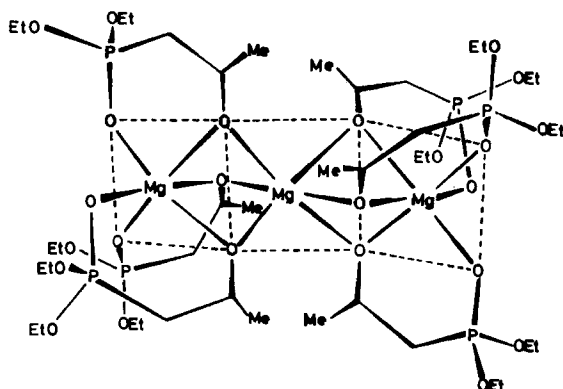
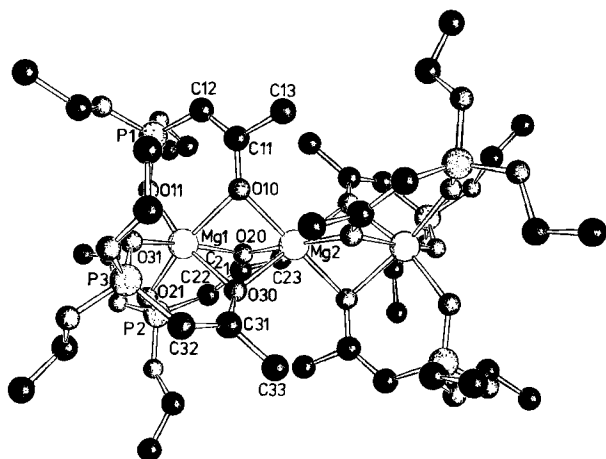
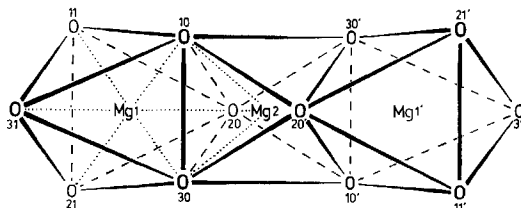
Abb. 3. Molekülstruktur von $\text{Mg}_3(\text{depa})_6$ (2)

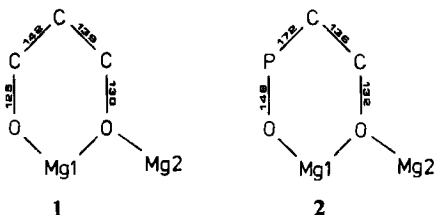
Abb. 4. Koordination der MgO_6 -Gruppen in $\text{Mg}_3(\text{acac})_6$ (1) und $\text{Mg}_3(\text{depa})_6$ (2). Mg–O-Abstände in pm für 1 und [in Klammern] 2: Mg1–O10 214.9(3) [212.4(5)], Mg1–O11 202.4(3) [199.1(5)], Mg1–O20 214.3(3) [213.0(5)], Mg1–O21 201.9(3) [201.6(5)], Mg1–O30 212.2(3) [209.5(5)], Mg1–O31 202.9(3) [203.1(5)], Mg2–O10 207.5(3) [208.5(5)], Mg2–O20 208.2(3) [208.3(5)], Mg2–O30 209.1(3) [211.0(5)]

Diese MgO_6 -Polyeder sind über gemeinsame Dreiecksflächen verbunden (Abb. 4) und zeigen deutliche Abweichungen von der Oktaeder-Symmetrie.

Die Verzerrungen erfolgen trigonal-antiprismatisch, sie sind am mittleren Polyeder (Mg2) besonders ausgeprägt. Für die endständigen Polyeder (Mg1, Mg1')

sind Deck- und Grundfläche des Antiprismas verschieden groß. Die Seitenlängen der außenliegenden Dreiecksflächen betragen für beide Verbindungen im Mittel 295 pm, die der Innenflächen 263 pm. Ihnen entsprechen die ungleichen Mg—O-Abstände von durchschnittlich 201 bzw. 212 pm zu den an P bzw. C gebundenen O-Atomen in **2**, ähnliche Mg—O-Abstände 202 bzw. 213 pm beobachtet man in **1**. Demnach sind die Mg—O-Abstände bei verbrückenden O-Atomen (O10, O20, O30) stets etwa 10 pm länger als bei nichtverbrückenden O-Atomen (O11, O21, O31).

Von Interesse sind schließlich die Chelat-Sechsringe selbst. Sie sind nahezu planar, lediglich die Mg-Atome liegen 20–36 pm (**1**) bzw. 30–45 pm (**2**) außerhalb der besten Ebenen der übrigen Atome. Bekanntlich sind im Metallacetylacetonato-Ring die π -Elektronen teilweise delokalisiert. Dementsprechend sind die beiden C—C-Abstände im Ring in **1** (ca. 140 pm) gegenüber dem Einfachbindungsabstand (154 pm) deutlich verkürzt, ähnliches gilt für die C—O-Bindungen (ca. 128 pm). Darüber hinaus zeigt eine detaillierte Betrachtung ein Alternieren der Bindungsabstände dergestalt, daß die Acetylacetonato-Ringe in **1** keine Spiegelsymmetrie mehr besitzen.



Auch in **2** sind die Abstände signifikant kürzer als die Einfachbindungsabstände C—C (154 pm), C—P (187 pm) und C—O (143 pm). Andererseits ist der P—O-Abstand (148 pm) praktisch gleich lang wie bei einer P—O-Doppelbindung. Hieraus ergibt sich, daß in **2** die Delokalisierung der π -Elektronen des P—C—C—O-Systems geringer ist als in **1**.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse von **1**¹¹⁾

Einkristalle von **1** wurden durch wiederholte Vakuumsublimation bei 230°C/10^{−3} Torr erhalten.

Kristalldaten: C₃₀H₄₂Mg₃O₁₂, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 874.9(6)$, $b = 1095.8(6)$, $c = 1117.3(9)$ pm, $\alpha = 111.84(6)$, $\beta = 101.64(6)$, $\gamma = 108.35(5)^\circ$, $V = 879.7 \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, $d_r = 1.26$ gcm^{−3}, $\mu = 1.03$ cm^{−1}.

Vermessung: Kristall 0.4 × 0.5 × 0.5 mm, $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung, Syntex P2₁, maximaler Beugungswinkel $\Theta = 25^\circ$, 3044 gemessene Reflexe, davon 1803 signifikant [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$]. Die Struktur wurde mittels des Direktmethodenprogramms MULTAN 80⁹⁾ und durch dreidimensionale Fourier-Synthesen (Programmsystem SHELX 76¹⁰⁾ gelöst und anisotrop verfeinert bis $R = 0.057$ bzw. $R_w = 0.059$, $R_w = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, $w = 1.3/\sigma^2(F_o)$. Zahl der verfeinerten Parameter 206 (H-Atome in berechneten Positionen).

Tab. 1. Atomparameter und U_{eq} -Werte mit Standardabweichungen für $Mg_3[MeC(O)CHC(O)Me]_6$ (1); $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg1	0.6479(2)	0.4046(2)	0.6882(2)	0.043(2)
Mg2	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.044(2)
O10	0.5194(4)	0.3073(3)	0.4682(3)	0.047(3)
O11	0.7640(4)	0.2700(3)	0.6358(3)	0.054(3)
C11	0.5121(6)	0.1919(5)	0.3719(4)	0.047(5)
C12	0.5989(6)	0.1122(5)	0.3970(5)	0.052(5)
C13	0.3981(7)	0.1412(5)	0.2240(5)	0.063(6)
C14	0.7211(6)	0.1554(5)	0.5281(5)	0.054(5)
C15	0.8068(7)	0.0569(5)	0.5375(5)	0.071(6)
O20	0.7493(4)	0.5769(3)	0.6380(3)	0.046(3)
O21	0.8361(4)	0.5469(3)	0.8751(3)	0.052(3)
C21	0.8873(6)	0.6981(5)	0.7096(5)	0.049(5)
C22	0.9935(6)	0.7434(5)	0.8423(5)	0.055(5)
C23	0.9369(7)	0.7893(5)	0.6381(5)	0.069(6)
C24	0.9653(6)	0.6642(5)	0.9180(5)	0.048(5)
C25	1.0976(7)	0.7238(6)	1.0592(5)	0.074(7)
O30	0.4487(4)	0.4750(3)	0.6664(3)	0.053(3)
O31	0.5116(4)	0.2925(3)	0.7699(3)	0.059(4)
C31	0.3282(6)	0.4633(5)	0.7196(5)	0.052(5)
C32	0.3063(7)	0.3669(5)	0.7967(5)	0.071(6)
C33	0.2131(7)	0.5356(6)	0.6979(6)	0.089(7)
C34	0.3984(7)	0.3090(5)	0.8190(5)	0.053(5)
C35	0.3554(8)	0.2331(6)	0.9058(6)	0.091(8)

Tab. 2. Abstände (pm) in $Mg_3[MeC(O)CHC(O)Me]_6$ (1)

C11 - O10	129.2(6)	C21 - O20	129.7(5)	C31 - O30	129.9(7)
C11 - C12	139.0(9)	C21 - C22	138.4(7)	C31 - C32	139.2(9)
C12 - C14	143.1(2)	C22 - C24	142.2(9)	C32 - C34	141.6(9)
C14 - O11	125.0(5)	C24 - O21	125.3(5)	C34 - O31	125.4(7)

Tab. 3. Atomparameter und U_{eq} -Werte mit Standardabweichungen für $Mg_3[(EtO)_2P(O)CHC(O)Me]_6$ (2); $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg1	0.4020(2)	0.3735(2)	0.3986(1)	0.048(2)
Mg2	0.5000	0.5000	0.5000	0.046(2)
P1	0.1189(2)	0.3697(2)	0.4078(1)	0.055(2)
O10	0.3427(4)	0.5086(4)	0.4445(2)	0.051(4)
O11	0.2349(4)	0.3191(4)	0.3959(4)	0.058(4)
O12	0.0443(5)	0.2992(5)	0.4511(3)	0.077(4)
O13	0.0281(5)	0.3691(5)	0.3503(3)	0.078(4)
C11	0.2335(8)	0.5447(6)	0.4492(3)	0.054(8)
C12	0.1290(6)	0.4960(7)	0.4356(4)	0.057(8)
C13	0.2337(7)	0.6574(6)	0.4728(4)	0.077(8)
C14	0.0981(10)	0.2475(11)	0.5024(6)	0.121(8)
C16	0.0517(11)	0.1455(10)	0.5110(7)	0.144(8)
C15	0.0586(10)	0.4348(10)	0.2965(5)	0.114(8)
C17	-0.0462(10)	0.4202(11)	0.2492(5)	0.143(8)
P2	0.5014(2)	0.1420(2)	0.4245(1)	0.058(2)
O20	0.4521(4)	0.3432(4)	0.4923(2)	0.046(4)
O21	0.4746(4)	0.2352(4)	0.3769(2)	0.056(4)
O22	0.6269(6)	0.0932(6)	0.4019(3)	0.071(4)
O23	0.4256(6)	0.0446(4)	0.3843(3)	0.081(4)
C21	0.4707(7)	0.2536(7)	0.5189(4)	0.052(8)
C22	0.4930(8)	0.1593(7)	0.4928(4)	0.061(8)
C23	0.4689(9)	0.2568(8)	0.5893(4)	0.088(8)
C24	0.7304(10)	0.1558(13)	0.3942(8)	0.182(8)
C26	0.8144(12)	0.1074(16)	0.3590(7)	0.171(8)
C25	0.2936(9)	0.0474(10)	0.4017(6)	0.115(8)
C27	0.2415(11)	-0.0560(10)	0.3913(6)	0.133(8)
P3	0.4799(2)	0.4707(2)	0.2732(1)	0.069(2)
O30	0.5602(4)	0.4596(4)	0.4132(2)	0.050(4)
O31	0.3865(4)	0.4267(4)	0.3109(2)	0.064(4)
O32	0.4304(7)	0.5809(6)	0.2918(4)	0.114(4)
O33	0.5103(6)	0.3953(6)	0.2173(3)	0.096(4)
C31	0.6370(7)	0.4865(7)	0.3732(4)	0.066(8)
C32	0.6114(6)	0.5029(8)	0.3106(4)	0.073(8)
C33	0.7588(7)	0.5258(8)	0.4028(4)	0.087(8)
C34	0.3998(13)	0.6579(9)	0.2540(6)	0.160(8)
C36	0.2800(12)	0.6689(13)	0.2728(7)	0.170(8)
C35	0.5482(13)	0.2907(9)	0.2356(6)	0.145(8)
C37	0.6017(22)	0.2418(18)	0.1857(8)	0.314(8)

Tab. 4. Abstände (pm) im $\text{Mg}_3[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]_6$ (**2**)

P1 - O11	148.6(5)	P2 - O21	147.1(5)	P3 - O31	147.4(6)
P1 - O12	157.7(7)	P2 - O22	157.3(8)	P3 - O32	155.2(8)
P1 - O13	157.3(6)	P2 - O23	155.9(6)	P3 - O33	160.8(7)
P1 - C12	173.1(9)	P2 - C22	173.2(9)	P3 - C32	169.5(8)
C11 - C12	134.3(11)	C21 - C22	135.8(13)	C31 - C32	138.5(11)
C11 - O10	131.5(10)	C21 - O20	129.9(10)	C31 - O30	134.1(10)

Röntgenstrukturanalyse von 2¹¹⁾

2 kristallisiert aus Diethylether in Form farbloser Rhomben.

Kristalldaten: $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{Mg}_3\text{O}_{24}\text{P}_6$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1117.9(8)$, $b = 1281.2(9)$, $c = 2183.6(12)$ pm, $\beta = 93.04(3)^\circ$, $V = 3123.2 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d_r = 1.31$ gcm⁻³, $\mu = 2.25$ cm⁻¹. Vermessung: Kristall $0.5 \times 0.5 \times 0.4$ mm, $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung, Syntex P₂₁, maximaler Beugungswinkel $\Theta = 25^\circ$, 4367 gemessene Reflexe, davon 3307 signifikant [$|F_o| > 3\sigma(F_o)$].

Die Struktur wurde mittels des Direktmethodenprogramms MULTAN 80⁹⁾ und durch dreidimensionale Fourier-Synthesen (Programmsystem SHELX 76¹⁰⁾) gelöst und anisotrop verfeinert bis $R = 0.092$ bzw. $R_w = 0.083$, R_w wie bei **1**, $w = 3.6/\sigma^2(F_o)$. Zahl der verfeinerten Parameter 340 (H-Atome nicht berücksichtigt).

¹⁾ B. Morosin, Acta Crystallogr. **22**, 316 (1967).

²⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. **100**, 3139 (1967).

³⁾ M. Kirilov, M. Arnaudov, G. Petrov und L. Shishkova, Chem. Ber. **103**, 3190 (1970).

⁴⁾ G. Petrov, Dissertation, Univ. Sofia 1972.

⁵⁾ J. P. Fackler jr., Prog. Inorg. Chem. **7**, 361 (1966).

⁶⁾ G. J. Bullen, R. Mason und P. Pauling, Inorg. Chem. **4**, 456 (1965).

⁷⁾ M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. Eiss und R. C. Elder, Nature (London) **1967**, 174.

⁸⁾ F. A. Cotton und R. C. Elder, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2294 (1964).

⁹⁾ Programmsystem MULTAN 80 nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

¹⁰⁾ G. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51088, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[310/84]