

Friedrich Anton Schröder*)

Zur Kenntnis der Grignard-Verbindung $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$ ^{1,2} sowie über die Koordinationsverbindung $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ ²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie, Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg
(Eingegangen am 31. Oktober 1968)

Die Existenz einer Grignard-Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_5MgBr(THF)_2$ wird mitgeteilt. Die feste Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$. Die Kristallstruktur (vorläufig) wurde ermittelt. Ferner wurden kristalloptische und IR-spektroskopische Daten bestimmt sowie das Schmelzverhalten untersucht. Außerdem werden weitere experimentelle Daten einer früher bereits untersuchten Koordinationsverbindung $MgBr_2(THF)_4$ mitgeteilt.

Während über die Konstitution der Grignard-Verbindungen in Lösung die Kenntnisse auch heute noch lückenhaft und z. T. widersprüchlich sind, trifft dies für den festen Zustand nicht mehr zu. *Stucky* und *Rundle*³⁾ veröffentlichten 1963 die vorläufige Struktur von $C_6H_5MgBr(C_4H_{10}O)_2$. Unabhängig davon wurden die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt^{2,4)}. Die Kristall- und Molekülstruktur der genannten Verbindung wurde von *Stucky* und *Rundle*⁵⁾ 1964 veröffentlicht. Es folgte die Strukturbestimmung von $C_2H_5MgBr(C_4H_{10}O)_2$ durch *Guggenberger* und *Rundle*⁶⁾. Neuerdings wurde die Bearbeitung der Struktur der Verbindung $CH_3MgBr(C_4H_8O)_3$ von *Vallino*⁷⁾ angezeigt. Mit dem Problem der Konstitution der Grignard-Verbindungen hängt die Frage der Struktur von Mg-Halogen-Äther-Koordinationsverbindungen zusammen; sie kann jetzt ebenfalls für den festen Zustand z. T. beantwortet werden. Die Kristallstruktur einer Verbindung $Mg_4Br_6O(C_4H_{10}O)_4$ haben *Stucky* und *Rundle*⁸⁾ aufgeklärt. Sie ist ähnlich derjenigen des basischen Berylliumacetates ($Be_4O(CH_3CO_2)_6$), die *Tulinsky*, *Worthington* und *Pignataro*⁹⁾ bestimmt haben. Die Struktur der von *Zeil* und *Winter*¹⁰⁾ erstmals beschriebenen Verbindung $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ wurde von

*) jetzige Anschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Univ. Freiburg i. Br., 78 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

1) $C_4H_8O \rightleftharpoons$ Tetrahydrofuran \rightleftharpoons THF; $C_4H_{10}O \rightleftharpoons$ Diäthyläther.

2) In Teilen Bestandteil der Dissertat. *F. Schröder*, Techn. Hochschule Braunschweig 1965.

3) *G. D. Stucky* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1002 (1963).

4) Siehe *G. D. Stucky* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4828 (1964).

5) *G. D. Stucky* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4825 (1964).

6) *L. J. Guggenberger* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5344 (1964).

7) *M. Vallino*, 3. Internat. Sympos. über Metallorg. Chemie, München 1967.

8) *G. D. Stucky* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4821 (1964).

9) *A. Tulinsky*, *C. R. Worthington* und *E. Pignataro*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 623, 626, 634 (1959).

10) *W. Zeil* und *J. Winter*, Tagungsber. d. Chem. Ges. i. d. DDR, Hauptjahrestagung 1954, S. 77, Berlin 1955.

Schröder und Spandau¹¹⁾ vorläufig ermittelt. Die genauere Bestimmung dieser Struktur führten kürzlich Perucaud und Le Bihan¹²⁾ durch. Außerdem wurde die Kristallstruktur von $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ durch Schibilla und Le Bihan¹³⁾ aufgeklärt.

Die vorliegende Arbeit berichtet von der Existenz der Koordinationsverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ und ihrer strukturchemischen Untersuchung. Außerdem werden weitere Ergebnisse von Untersuchungen an der Koordinationsverbindung $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$ mitgeteilt.

Ergebnisse

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$

Die Grignard-Verbindung wurde aus Brombenzol und Mg-Spänen in THF dargestellt. Die farblosen Kristalle zeigten beim Erhitzen im geschlossenen Rohr eine kontinuierliche Volumenverminderung auf ca. $\frac{1}{3}$. Bei 153° (unkorr.) tritt schnelle Zersetzung unter Bromaustritt und Verharzung ein. Nach dem Erkalten kann freies THF nachgewiesen werden. Die reproduzierbar erhaltenen IR-Frequenzen zeigt Tab. 1. Sie enthält außerdem diejenigen des Tetrahydrofurans nach Lit.-Angaben¹⁴⁻¹⁶⁾ und nach eigenen Messungen.

Die Kristalle von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ lagen ausschließlich in einer säuligen Form in Richtung der kristallographischen a -Achse vor. Die kristallographische Untersuchung lieferte mit Hilfe der Einbettungsmethode für die Brechungszahlen die Werte: $n_D^{20} = 1.543_0 = n'_\beta$ (parallel der kristallographischen b -Achse). Durch Bestimmung der Doppelbrechung $n'_\gamma - n'_\beta = 0.005_5 \pm 0.000_8$ errechnet sich $n_{550}^{20} = 1.548_3 = n'_\gamma$ (parallel der kristallographischen a -Achse). Der Winkel der optischen Achsen ($2V$) beträgt ca. 80° . Die Lagendispersion der optischen Achsen ist eine „gekreuzte Dispersion“. Die Röntgenstrukturanalyse lieferte ein monoklines Achsenkreuz mit den Zellkonstanten: $a = 8.10 \pm 0.02$; $b = 10.03_8 \pm 0.01_2$; $c = 20.75_4 \pm 0.01_3$; $\beta = 96.1 \pm 0.2^\circ$.

Die gesetzmäßigen Auslöschungen führten zur Raumgruppe $P2_1/c - C_{2h}^5$. Auf Grund der pyknometrisch bestimmten Dichte $d_4^{20} = 1.387$ errechnet sich die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu 4 (4.25_1) und eine Dichte von $d_{\text{Rö.}} = 1.2_9$. Von den röntgenographischen Aufnahmen der Kristalle waren auf Grund der geringen Härte (Ritzhärte nach Mohs für die (001): 1–2) und der Hydrolyseempfindlichkeit nur von einem Exemplar der Weissenberg-(0kl)-Äquator, sowie mit geringem Wert die Reflexe der (1kl) und (2kl) zur Auswertung der Schwärzungen brauchbar. Durch Anwendung der üblichen Methoden wurde die in der Abbild. dargestellte Elektronendichteprojektion erhalten.

11) F. Schröder und H. Spandau, *Naturwissenschaften* **53**, 360 (1966).

12) M. C. Perucaud, J. Ducom und M. Vallino, *C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. Ser. C* **264**, 571 (1967), sowie M. C. Perucaud und M. T. Le Bihan, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **B 24**, 1502 (1968).

13) H. Schibilla und M. T. Le Bihan, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **23**, 332 (1967).

14) H. Tschamler und H. Voetter, *Mh. Chem.* **83**, 302 (1952).

15) G. M. Barrow und S. Searles, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1175 (1953).

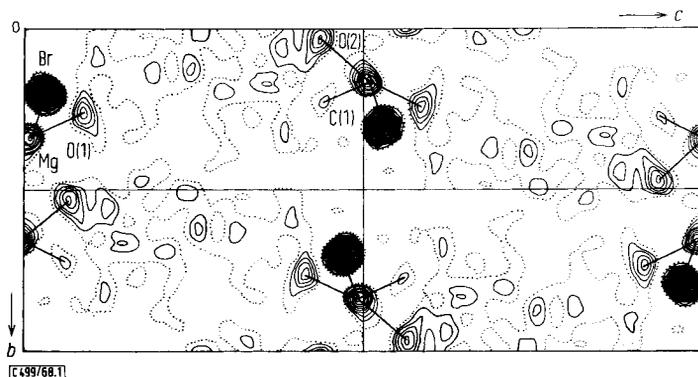
16) A. Palm und E. R. Bissel, *Spectrochim. Acta* **16**, 459 (1960).

Tab. 1. Molekülspektren von THF (flüssig) nach l. c.^{14,16} und nach eigenen Messungen sowie von $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$ (ohne C—H-Bereich). Das Spektrum von festem THF ist in l. c.¹⁶ angegeben

Ra	IR	THF	Zuordnung	IR	$C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$	Zuordnung
2975	2977	vs	C—H-Valenz (as.)			
	2958	?	nur bei l. c. ¹⁴			
2938			C—H-Valenz (as.)			
2865	2861	vs	C—H-Valenz (s.)			
				1588	w	C_6H_5 -Ring?
				1498	w	C_6H_5 -Ring?
1486			CH ₂ -Deformation	1487	m	CH ₂ -Deformation
1452	1460	s	CH ₂ -Deformation	1457	vs, br	CH ₂ -Deformation (+ Nujol)
	1367	m	CH ₂ -wagging	1372/62	s	CH ₂ -wagging (+ Nujol)
	1333	w	CH ₂ -wagging	1339	m	CH ₂ -wagging + CH-Deformat.
				1317	m, br	CH ₂ -wagging (s. festes THF) nach l. c. ¹⁶ + C_6H_5 -Ring?
	1290	m	CH ₂ -wagging	1292	m	CH ₂ -wagging
				1266	m	C_6H_5X -Ring?
1234	1234	m	CH ₂ -wagging	1244	m, br	CH ₂ -wagging (s. festes THF)
1174	1177	s	Ringdehnung (as.)	1185/73	m, br	Ringdehnung + Aufspaltung
1104			CH ₂ -twisting	1138	w	CH ₂ -twisting
1071	1067	vs	Ringdehnung (as.)	1070	m	CH ₂ -rocking
1028	1030	m, sh	CH ₂ -rocking	1028/22	vs, br	Ringdehnung
				969	m	akt. C_6H_5 -Rings. ? + 2 × 478?
964			CH ₂ -rocking	953	m	CH ₂ -rocking (s. festes THF)
				923	s	Ringdehnung
913	908	vs	Ringdehnung (s.)	915	s	Ringdehnung
				880	vs, sh	s. festes THF
				869	vs, br.	s. festes THF
				840	s, sh	s. festes THF
				772	w	C_6H_5X — ?
				723	m	s. festes THF (+ Nujol)
				690	m, sh	
				674	m, br	CH ₂ -rocking ?
651	654	s	CH ₂ -rocking	666	m, sh	CH ₂ -rocking
596			ebene Ringdeform.	596	w, br	ebene Ringdeformation
				577	m	C—Br-Valenz
				552	w, sh	
				510	w, sh	
				478	m, br	ebene Ringdeformation
				339	s	Gerüsts. d. Koordinationsv.
				306	s	Gerüsts. d. Koordinationsv.
276	285	w	Ringdeform. (a. d. E.)			
215			Ringdeform. (a. d. E.)	260	s, br	Gerüsts. d. Koordinationsv.

Tab. 2. Koordinaten von $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$ in der asymm. Einheit (1/4 der Elementarzelle)

	x	y	z
Br	0.200	0.198	0.031
Mg	0.446	0.357	0.010
O (1)		0.261	0.087
O (2)		0.030	0.437
C (1)		0.230	0.441



Elektronendichteprojektion von $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$ nach (100)

Ihr entspricht ein R_1 -Wert von 0.29 ($R_2 = 0.17$). Eine Auflösung der Lagen der Kohlenstoffatome der Ringe in der Projektion konnte nicht erreicht werden (167 unabhängige Reflexe). Die Koordinaten der Atome, soweit sie lokalisiert werden konnten, zeigt Tab. 2.

b) $MgBr_2(C_4H_8O)_4$

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Mg-Spänen mit Brom in THF. Die Ergebnisse einer Reihe physikalischer Messungen (Schmelzpunkt, Dichte, Spaltbarkeiten, Ritzhärte, Brechungszahlen, Gitterkonstanten, Raumgruppe sowie vorläufige Kristall- und Molekülstruktur) sind bereits mitgeteilt worden¹¹⁾. Die IR-Frequenzen zeigt Tab. 3. Von dieser Substanz war, ebenso wie von der Grignard-Verbindung, im Raman-Spektrum nur diestärkste Frequenz bei 915/cm beobachtbar, da Fluoreszenz auftrat.

Die beim $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ vorliegende hohe Symmetrie erlaubte die Bestimmung der Hauptbrechungszahlen: $n_D^{20} = n_\gamma = n_\omega = 1.534_8$ und durch Messung der Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0.002_6 \pm 0.000_4$ (neg.); $n_\alpha = n_\epsilon = 1.532_2$. Mit Hilfe der Beziehung von Wulff und Heigl¹⁷⁾ errechnet sich die mittlere Molekularrefraktion zu \bar{R}_M (exp.) = 99.2 [cm³] (s. Beschreibung der Versuche). Die Bestimmung der rechnerischen Molekularrefraktion unter der Annahme eines Aufbaus der Verbindung aus Mg^{2+} , Br(kov.) und (gebundenen) THF-Molekülen ergibt einen Wert von \bar{R}_M (ber.) = 96.8 [cm³].

Die Koordinationsverbindung läßt sich unter Stickstoff in eine farblose, dünnflüssige, klare Schmelze überführen, die gut beständig ist. Das bestätigt Ergebnisse von Hayes¹⁸⁾, aus deren „Thermogramm“ der Zersetzungsbeginn des von ihr nicht identifizierten $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ zu ca. 82° extrapoliert werden kann (Schmp. 78.0 bis 78.3°¹¹⁾).

¹⁷⁾ P. Wulff und A. Heigl, Z. Kristallogr. **77**, 107 (1931).

¹⁸⁾ S. Hayes, Dissertat., Univ. Paris 1963.

Tab. 3. IR-Spektrum von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ (ohne C—H-Bereich). Zuordnung der THF-Banden s. Tab. 1

Ra	THF IR	IR	$MgBr_2(C_4H_8O)_4$	Zuordnung
1486		1470	s, sh	CH ₂ -Deformation?
1452	1460	1457	vs, br	CH ₂ -Deformation (+ Nujol)
		1435	s, sh	CH ₂ -Deformation (s. festes THF)
	1367	1373/63	s	CH ₂ -wagging (+ Nujol)
	1333	1338	m	CH ₂ -wagging
		1310	w	CH ₂ -wagging (s. festes THF)
	1290	1292	m	CH ₂ -wagging
1234	1234	1244	m, br	CH ₂ -wagging (s. festes THF)
		1187	}	Ringdehnung + Aufsp.
1174	1177	1179		
		1173		
1104		1137	w	CH ₂ -twisting
1071	1067	1070	m	CH ₂ -rocking
1028	1030	1028/23	vs, br	Ringdehnung
964		953	m	CH ₂ -rocking
		923	s	Ringdehnung
913	908	915	s	Ringdehnung
		883	vs, sh	s. festes THF
		869	vs, br	s. festes THF
		838	s, sh	s. festes THF
		720	m	s. festes THF (+ Nujol)
		692	m, sh	
		674	m, br	CH ₂ -rocking?
651	654	662	m, sh	CH ₂ -rocking
596		596	w	ebene Ringdeformation
		578	m	C—Br-Valenz
		477	m, br	ebene Ringdeformation
		342	s	Gerüsts. d. Koordinationsverb.
		314	s, sh	Gerüsts. d. Koordinationsverb.
		304	s, sh	Gerüsts. d. Koordinationsverb.
276	285			
		265	m, br	Gerüsts. d. Koordinationsverb.
215				

Diskussion der Ergebnisse

Die hier beschriebene Grignard-Verbindung kristallisiert mühelos aus Lösungen der angegebenen Konzentrationen, praktisch ohne Einengung des Lösungsmittels aus. Gegenwart von Luftsauerstoff beeinflusst ihre Bildung nicht. Dieser Befund wird bestätigt durch *Stucky*¹⁹⁾, der Kristalle der gleichen Verbindung $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$ durch Überleiten von O₂ über die entsprechend dargestellte Grignard-Lösung erhalten hatte, wie ein Vergleich mit den von ihm gemessenen Gitterkonstanten zeigt; er

¹⁹⁾ G. D. *Stucky*, Thesis, University of Ill. Urbana, I. 1963, sowie preprint und Diss. Abstracts **23**, 3653 (1963).

identifizierte die Verbindung jedoch nicht²⁾. In diesem Verhalten unterscheidet sich das vorliegende Grignard-System grundsätzlich von dem entsprechenden in Diäthyläther, denn eine gleiche Behandlung lieferte in diesem Fall ein „Oxydationsprodukt“, nämlich $\text{Mg}_4\text{Br}_6\text{O}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_4$ ¹⁹⁾.

Entsprechend der vorläufigen Kenntnis der Molekülstruktur zeigt $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ den analogen Aufbau wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_2$. Wie die $\text{Mg}-\text{O}$ -Abstände der Projektion erkennen lassen, liegen auch bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ monomere Formeleinheiten vor. Die räumliche Anordnung dürfte gleichfalls verzerrt tetraedrisch sein. Darauf weisen sowohl die Abstände der Projektion als auch einige dreidimensionale Rechnungen sowie die gemessenen Brechungszahlen hin. Da für die Moleküle keine extrem orientierte Anordnung und nur ein sehr geringer Unterschied der Brechungszahlen (n'_β und n'_γ) gefunden wurde, ist ein verhältnismäßig isotropes Molekül zu erwarten, wie es in diesem Fall am besten durch einen verzerrt tetraedrischen Bau erreicht wird.

Das IR-Spektrum erlaubt keine vollständigen Aussagen. Außer den unveränderten Banden des Tetrahydrofurans treten eine Reihe neuer Frequenzen auf, die durch die Bindung der Ringe bzw. Schwingungen des Molekülgerüsts zu erklären sind. Außerdem ist vor allem die Frequenz bei 577/cm als $\text{C}-\text{Br}$ -Schwingung zu deuten, wie die Untersuchung der Bromierungsprodukte von THF zeigt²⁰⁾. Diese Frequenz wurde im $\text{MgBr}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$ von *Roos* und *Zeil*²¹⁾ bei 580/cm beobachtet.

Es sieht danach so aus, als wenn bei der Reaktion von Brombenzol mit Mg in THF (welche zu nur schwachgefärbten Lösungen führte) offenbar immer auch eine Bromierung des Tetrahydrofuranringes erfolgt. Wahrscheinlich werden die bromierten THF-Ringe statistisch in den Kristall koordinativ mit eingebaut. Analytisch ließ sich dieser Einbau auf Grund einer zu starken Streuung der Ergebnisse nicht nachweisen. Die leichte Zersetzlichkeit der bromierten THF-Ringe dürfte bei den Versuchen, ein Raman-Spektrum (Lasengerät) zu erhalten, als Ursache für das ständige Auftreten von Fluoreszenz anzusehen sein, die auch nach mehrstündiger Belichtung nicht verschwand. Durch Vergleich der Spektren von Tab. 1 und 3 mit denjenigen der THF-Bromierungsprodukte wird ferner die neu auftretende Frequenz bei 477 bzw. 478/cm der zweiten Ring(in der Ebene)-Deformationsschwingung (b_1) des THF-Ringes zugeordnet. Im reinen THF ist sie noch quasi-entartet durch die Pseudosymmetrie D_{5h} . Dort tritt nur die schwache Raman-Linie bei 596/cm auf (a_1). Die außerdem auffällige Umkehrung der Intensitäten der Frequenzen 1070 und 1028/cm in beiden Koordinationsverbindungen im Verhältnis zum freien THF dürfte einen Austausch der Zuordnungen der antisymm. Ringschwingung mit $\rho\text{-CH}_2$ anzeigen, da ein Austausch der Intensitäten unwahrscheinlich ist. Diese Ergebnisse der Spektren weisen alle auf eine Veränderung des THF-Ringgerüsts hin. Bei den starken Absorptionen von 339 und 306/cm dürfte es sich um Gerüstfrequenzen der Koordinationsverbindung unter Einbeziehung des Magnesiums handeln*).

*) *Salinger* und *Mosher*²²⁾ haben „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ “ in THF spektroskopiert und beschreiben eine Bande bei 368/cm, welche sie der $\text{C}-\text{Mg}$ -Schwingung zuordnen. Eine Absorption von „ CH_3MgBr “ in THF bei 513/cm deuten sie als die entsprechende Schwingung. Dieser Zuordnung widerspricht das Auftreten der gleichen Frequenz bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ in dieser Arbeit.

²⁰⁾ *F. Schröder*, in Vorbereitung.

²¹⁾ *H. Roos*, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1961.

²²⁾ *R. M. Salinger* und *H. S. Mosher*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1782 (1964).

Wie die Strukturbestimmung von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ ergab, liegen im Kristall monomere Moleküle vor, bei denen um das zentrale Magnesium äquatorial vier THF-Ringe und an den Spitzen des Koordinationspolyeders (tetragonal-bipyramidal) das Brom angeordnet ist. Mit der Annahme, daß die vorliegende Koordinationsverbindung als Ion-Dipol-Komplex zu verstehen ist, d. h. Mg^{2+} - und Br^- -Ionen vorliegen, ergibt sich eine in ihrem Vorzeichen und ihrer Höhe durch keinerlei Meßfehler zu erklärende Abweichung der berechneten von der experimentellen Molekularrefraktion (s. Beschreibung der Versuche). Zur Beschreibung der Verbindung als echter Koordinationsverbindung fehlt für die Ermittlung der berechneten Molekularrefraktion vor allem der genaue Wert der Refraktion für das $Mg(kov.)^*$.

Die Summe der Ergebnisse macht eine beträchtliche $d_{\pi-p\pi}$ -Wechselwirkung (3d) sehr wahrscheinlich, wie sie von *Roos* und *Zeil*^{21,23} und jetzt auch von *Bryce-Smith* und *Graham*²⁴) sowie von *Moseley* und *Shearer*²⁵) diskutiert wird.

Während das freie Komplexmolekül von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ die Punktsymmetrie D_{4h} annehmen könnte, beträgt seine maximale Lagesymmetrie D_4 , seine minimale D_2 . Für das freie THF-Molekül ergab sich die Symmetrie C_{2v} (nur geringfügige Abweichung von D_{5h} (Pseudosymmetrie))¹⁴). Ein nicht ebener THF-Ring besäße die Symmetrie C_2 . Das IR-Spektrum von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ legt die folgende Deutung nahe: Die Symmetrie des Komplexes ist spektroskopisch höher als D_2 , denn in diesem Falle müßten alle Banden von THF doppelt auftreten. In Bezug auf die Gerüstschwingungen von THF dürfte wohl keine Maximalsymmetrie mehr vorliegen, denn außer den Veränderungen der Gerüstschwingungen 1071 und 596/cm deuten sich Aufspaltungen der beiden Ringdehnfrequenzen 1180 und 908/cm an. Das gleiche zeigt sich bei $C_6H_5MgBr(C_4H_8O)_2$. Das Auftreten der schwachen Schulter bei 1135/cm dürfte auf die IR-Aktivierung und Verschiebung der τ - CH_2 -Schwingung (1104/cm im freien THF) zurückzuführen sein, da die in diesem Bereich ebenfalls auftretenden γ - CH_2 -Schwingungen bereits alle beobachtet werden. Diese Befunde weisen darauf hin, daß in beiden Verbindungen die THF-Ringe nicht mehr die C_{2v} -Symmetrie besitzen, also nicht mehr eben sind. Das stimmt mit den Ergebnissen überein, die *Perucaud* und *Le Bihan* im Falle von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ ¹²) röntgenographisch erhielten. Eine Zuordnung vor allem der intensiven Absorption bei 342 und 312/cm ist nicht mit Sicherheit möglich. Zweifelsohne entsprechen sie Gerüstschwingungen der Koordinationsverbindung. Dabei sind als frequenzhöchste Schwingungen vor allem diejenigen zu diskutieren, die einer asymm. Valenzschwingung der linearen Anordnung $Br-Mg-Br$ sowie diejenige, die einer asymm. Valenzschwingung des (planaren) AB_4 -Modells entsprechen. Da die IR-Spektren von gasförmigem $MgBr_2$ durch *Randall*

*¹) Die mit der Refraktion von $Br(kov.)$ erhaltene Molrefraktion $\bar{R}_M(ber.) = 96.8 [cm^3]$ stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert recht gut überein. Für $\Delta R = 2.4$ ist zu berücksichtigen, daß 1. der genaue Wert für $Mg(kov.)$, welcher höher als $Mg(ion.)$ zu erwarten ist, fehlt und daß 2. der spektroskopisch nachgewiesene Einbau bromierter THF-Ringe zu hohe Brechungszahlen und damit auch einen zu hohen Wert für $\bar{R}_M(exp.)$ zur Folge hat.

²³) *H. Roos* und *W. Zeil*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 28 (1963).

²⁴) *D. Bryce-Smith* und *I. F. Graham*, Chem. Commun. **1966**, 561.

²⁵) *P. T. Moseley* und *H. M. M. Shearer*, Chem. Commun. **1968**, 279.

und Mitarbb.²⁶⁾, von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch Nakagawa und Shimanouchi²⁷⁾ sowie von $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch Schröder²⁾ vermessen und z. T. diskutiert worden sind, bestehen immerhin gewisse Vergleichsmöglichkeiten für die berechenbaren Kraftkonstanten. Sie zeigen einander vergleichbare Werte²⁾.

Herrn Professor Dr. H. Spandau danke ich für ein Stipendium, Herrn Professor Dr. R. Nast für die Unterstützung mit Institutsmitteln, Herrn Professor Dr. H.-J. Becher und Herrn Dr. R. Mattes für spektroskopische Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft bezahlte die Zeit am Rechenzentrum der Techn. Hochschule Braunschweig.

Beschreibung der Versuche

Die Präparate wurden in der üblichen Weise dargestellt (Drehhalskolben mit Rückflußkühler sowie Zulufrichter). Luftfeuchtigkeit wurde entweder mittels Phosphorpentoxid-Trockenrohres oder durch Abschluß der Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff ausgeschlossen. Bei den Reaktionsprodukten waren keine Unterschiede feststellbar in Abhängigkeit vom Ausschluß des Luftsauerstoffs bzw. von der Reaktionsführung bei normalem Tages-/Kunstlicht oder bei Dunkelheit.

THF wurde nach einer Vortrocknung über Na-Draht immer durch Zugabe zu einer „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ “-Grignard-Lösung (und mehrstdg. Erhitzen unter Rückfluß und Rühren) von Wasser befreit und dann direkt in das Reaktionsgefäß destilliert.

Zur Analyse wurden die Kristalle beider Verbindungen unter Stickstoff gewogen, hydrolysiert und in aliquoten Teilen das Brom und Magnesium bestimmt. Brom wurde als AgBr gefällt oder potentiometrisch titriert. Magnesium wurde als MgNH_4PO_4 gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen mit Hilfe eines Heitzschmikroskops ermittelt.

Zu den *krystalloptischen Bestimmungen* wurden die Kristalle fast immer in Benzol eingebettet, selten in Kanadabalsam. Die Brechungszahlen wurden in Benzol/ CS_2 - bzw. Benzol/Nitrobenzol-Gemischen nach der Einbettungsmethode gemessen. Die Doppelbrechung wurde mit Hilfe von Drehkompensatoren bestimmt, die Dichten pyknometrisch mit Tetralin als Pyknometerflüssigkeit.

Zu den *röntgenographischen Bestimmungen* mit der Filmmethode wurden Cu-K_α -Strahlung, Weissenberg- und Buerger-Präzessionsgoniometer verwendet. Die Strukturbestimmung erfolgte auf dem üblichen Wege mit Hilfe von Patterson- und Fourier-Methoden. Die Rechenprogramme für die elektronische Rechenmaschine Electrológica XI des Rechenzentrums der Techn. Hochschule Braunschweig wurden am dortigen Institut für Anorganische Chemie erstellt.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer 421 IR-Spektrographen am Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Karlsruhe*) registriert (nach der Filmmethode bzw. in kapillarer Schichtdicke). Die *Raman-Spektren* wurden am Institut für Spektroskopie in Dortmund*) mit einem He-Ne-Laser-Gerät aufgenommen.

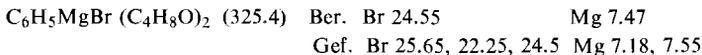
a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$: Zur Reaktion wurde getrocknetes, fraktioniertes Brombenzol und Magnesiumspäne „nach Grignard“ (Merck) verwendet: 0.2 g-Atom Mg; 0.2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; 1.5 bzw. 2.0 Mol THF.

*) Herrn Professor Dr. W. Zeil und Herrn Dr. B. Schrader danke ich für die bereitwillige, großzügige Ermöglichung und Unterstützung dieser Vorhaben.

²⁶⁾ S. P. Randall, F. T. Greene und J. L. Margrave, J. physic. Chem. **63**, 758 (1959).

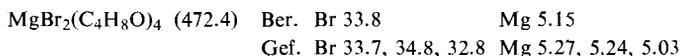
²⁷⁾ J. Nakagawa und T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta **20**, 429 (1964).

Nach dem Erkalten schieden sich mehr oder minder schnell am Boden und an der Gefäßwand tafelige Säulen ab, die farblos und klar durchsichtig waren. Sie wurden unter Stickstoff mittels einer in einem Glasrohr (mit 2 Hähnen und 2 Kernschliffen versehenen) eingeschmolzenen Glasfritte abfiltriert und möglichst bald weiterverwendet. Bei längerem Belassen in THF-freier Atmosphäre setzte meist schnell Trübung ein.



b) $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ wurde nach *Zeil* und *Winter*¹⁰⁾ aus 0.25 g-Atom *Mg-Spänen* „nach Grignard“ (Merck) und 0.25 Mol getrocknetem (Phosphorpentoxid), dest. *Brom* in 2.0 bzw. 4.0 Mol siedendem *THF* dargestellt.

Das Produkt wurde mit kaltem n-Pentan gewaschen und, wie unter a) beschrieben, abfiltriert. Nach 10maligem Umlösen aus frischem THF blieben die Analysenwerte unverändert.



Zum Vergleich der Molrefraktionen wurde wie folgt vorgegangen: Zur Ermittlung der berechneten \bar{R}_M (ber.) von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ wurden die Werte für $Br^- = 12.6$; $Mg^{2+} = 0.24$; $C(\text{aliph.}) = 2.418$; $H = 1.1$; $O(\text{Äther}) = 1.643$ der Literatur²⁸⁻³²⁾ verwendet. Sie liefern ebenfalls wie die Werte der Bindungsrefraktionen, die neuerlich sehr genau bestimmt wurden³¹⁾ den experimentell gefundenen Wert von 20.10 für das THF-Molekül. Mit diesen Werten wird $\bar{R}_M(\text{ber.}) = 105.8$ [cm^3] für $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ erhalten. Zur besseren Annäherung dieses Wertes an das experimentelle Ergebnis wurde aus der Literatur^{28,29)} die folgende Reihe zusammengestellt: $O^{2-} = 6.25$; $OH^- = 4.71$; $OH_2 = 3.71$; $OH_3^+ = 3.05$. Diese Werte zeigen eine durchschnittliche Abnahme um 20% in der angegebenen Folge. Man kann annehmen, daß die Koordination von THF eine ähnliche Veränderung in den Bindungsverhältnissen mit sich bringt wie der Übergang von OH_2 zu OH_3^+ . Da ferner das Kohlenstoffgerüst hinsichtlich der optischen Werte praktisch nicht verändert wird, wurde nur die Atomrefraktion $O(\text{Äther})$ von 1.643 um 20% auf 1.31 erniedrigt. Damit ergibt sich eine Molrefraktion $\bar{R}_M(\text{ber.}) = 19.77$ für das gebundene THF und damit für diejenige von $MgBr_2(C_4H_8O)_4$ ein Wert von 104.5 [cm^3]. Mit dem Wert 8.72 für die Refraktion von $Br(\text{kov.})$ erhält man $\bar{R}_M(\text{ber.}) = 96.8$ [cm^3].

28) *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., Bd. I/1, S. 402, 403, Berlin 1950, Springer-Verlag.

29) *H. Staude*, Phys.-Chem. Taschenbuch. Bd. I, S. 567, 577, Leipzig 1945, Akad. Verlagsges., Becker & Erler.

30) *C. P. Smyth*, Dielectric Behavior and Structure, S. 407, 409, New York 1955, McGraw-Hill Book Comp., Inc.

31) *J. Grange* und *H. Fousse*, *Cahiers de Physique* **15**, 183 (1961); **16**, 35, 454 (1962).

32) *S. S. Batsanov*, Refraktometry and Chemical Structure, S. 20, 25, 29, New York 1961, van Nostrand Appl. Science Library.