

## Die Kristallstruktur von $\text{MgCl}_2(1,2\text{-Dimethoxyethan})_2$

Crystal Structure of  $\text{MgCl}_2(1,2\text{-Dimethoxyethane})_2$

Bernhard Neumüller, Gudrun Stieglitz und Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **48b**, 1151–1153 (1993); eingegangen am 6. Mai 1993

Magnesium Chloride-DME Solvate, Crystal Structure

$\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$  has been prepared by reaction of  $\text{MgCl}_2$  with excess dimethoxyethane (DME) in *n*-pentane solution as white crystals, which are soluble in organic solvents. The crystal structure was determined by X-ray methods. Space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , 2512 observed unique reflections,  $R = 0.050$ . Lattice dimensions at  $-70^\circ\text{C}$ :  $a = 1338.9(1)$ ,  $b = 845.1(1)$ ,  $c = 1315.3(2)$  pm,  $\beta = 112.69(1)^\circ$ . The magnesium atom is in a distorted octahedral coordination by the two chlorine atoms in *cis*-positions and by the four oxygen atoms of two chelating 1,2-dimethoxyethane molecules.

Während die Strukturchemie der Organomagnesium-Halogenide gut entwickelt ist, sind von Donor-Akzeptorkomplexen der Magnesiumhalogenide bisher nur wenige Komplexe untersucht worden [1]. Kristallographisch charakterisierte Beispiele sind  $\text{MgCl}_2(\text{Pyridin})_4$  mit *trans*-ständigen Chloratomen [2],  $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$ , ebenfalls mit *trans*-ständigen Halogenatomen [3] und  $[\text{MgBr}_2(\text{THF})_2]_2$ , in denen die THF-Moleküle die *trans*-Position besetzen und die Bromatome Brückenfunktion haben [4]. Wir berichten hier über die Kristallstrukturanalyse von  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$ , einem Komplex, in dem erstmalig die *cis*-Koordination der Chloratome festgestellt wurde.

Wir erhielten farblose Kristallnadeln dieses Komplexes als Nebenprodukt bei Grignardierungsreaktionen in 1,2-Dimethoxyethan [5].  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$  läßt sich aber auch durch Abkühlen gesättigter Lösungen von  $\text{MgCl}_2$  in *n*-Pentan mit überschüssigem DME herstellen. Der Komplex löst sich leicht in vielen organischen Lösungsmitteln.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten\*.

$\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$  hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. In ihr ist das Magnesiumatom verzerrt oktaedrisch von den beiden *cis*-ständigen Chloratomen und von den vier Sauerstoffatomen der beiden chelatisierenden Dimethoxyethanliganden koordiniert. Die beiden Mg–Cl-Bindungen sind mit 246,0(2) und 238,9(1) pm etwas verschieden lang, was vermutlich durch die Packung der Moleküle bedingt ist (Abb. 2), da sich an Hand der Mg–O-Abstände kein eindeutiger Zusammenhang mit einem denkbaren *trans*-Einfluß erkennen läßt. In der Struktur von *trans*- $\text{MgCl}_2(\text{Pyridin})_4$  sind die Mg–Cl-Bindungen mit 246,3 und 248,3 pm [2] insgesamt etwas länger als in *cis*- $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$ , was vermutlich durch den größeren Raumanspruch der starren Pyridin-Moleküle bedingt ist. Dagegen sind die Mg–O-Abstände in *trans*- $\text{MgBr}_2(\text{THF})_4$  [3] mit im Mittel 216 pm dem Mg–O-Mittelwert in  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$  mit 215 pm analog.

### Experimentelles

#### $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$

Man löst 2,0 g  $\text{MgCl}_2$  (2,1 mmol) in einer Mischung von 10 ml *n*-Pentan und 40 ml 1,2-Dimethoxyethan durch Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  auf und läßt langsam auf R.T. abkühlen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert, mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nahezu vollständig.

#### $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MgO}_4$ (275,15)

Ber.	C 34,92	H 7,33	Cl 25,76%,
Gef.	C 35,01	H 7,59	Cl 25,95%.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57270, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Gitterkonstanten	$a = 1338,9(1)$ pm $b = 845,1(1)$ pm $c = 1315,3(2)$ pm $\beta = 112,69(1)^\circ$ $1373,1(3) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Zellvolumen	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,33 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	CuK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$7,2 \leq 2\theta \leq 148,6^\circ$ ; $\omega - 2\theta$
Zahl der gemessenen Reflexe	3141
Zahl der unabhängigen Reflexe	2807
Zahl der beobachteten Reflexe	2512 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 46,7$ cm <sup>-1</sup> ; Extinktionskorrektur
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen; Differenz-Fourier-Synthesen
Restriktionen	Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamen Auslenkungsparametern verfeinert.
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus [6], PLATON [7]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	[8, 9]
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	0,050
$R_w$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0,049

Tab. I. Kristall-daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von MgCl<sub>2</sub>·2 DME.

Mg-Cl(1)	246,0(2)	O(1)-C(2)	143,6(5)
Mg-Cl(2)	238,9(1)	O(2)-C(3)	142,8(5)
Mg-O(1)	216,5(3)	O(3)-C(6)	143,3(5)
Mg-O(2)	219,3(3)	O(4)-C(7)	143,1(5)
Mg-O(3)	209,6(3)	C(2)-C(3)	149,5(6)
Mg-O(4)	214,8(3)	C(6)-C(7)	150,0(6)
Cl(1)-Mg-Cl(2)	101,64(5)	Cl(2)-Mg-O(4)	167,2(1)
Cl(1)-Mg-O(1)	93,82(9)	O(1)-Mg-O(2)	75,0(1)
Cl(1)-Mg-O(2)	162,89(9)	O(1)-Mg-O(3)	165,6(1)
Cl(1)-Mg-O(3)	96,78(8)	O(1)-Mg-O(4)	95,7(1)
Cl(1)-Mg-O(4)	88,26(8)	O(2)-Mg-O(3)	92,3(1)
Cl(2)-Mg-O(1)	91,70(8)	O(2)-Mg-O(4)	80,2(1)
Cl(2)-Mg-O(2)	91,77(8)	O(3)-Mg-O(4)	74,9(1)
Cl(2)-Mg-O(3)	95,73(9)		
Torsionswinkel:	O(1)-C(2)-C(3)-O(2)	55,1(4)	
	O(3)-C(6)-C(7)-O(4)	-43,2(5)	

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in MgCl<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{eq}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  für  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2 \cdot U_{eq}$  in  $\text{Å}^2$ , berechnet nach [10], bezogen auf den Temperaturfaktor  $\exp[-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2]$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Cl1	0,30340(7)	0,5320(1)	0,10306(6)	0,0197(3)
Cl2	0,13218(7)	0,2223(1)	0,16321(6)	0,0202(3)
Mg	0,2203(1)	0,4671(1)	0,2352(1)	0,0158(3)
O1	0,3626(2)	0,3457(3)	0,3471(2)	0,0249(8)
O2	0,1920(2)	0,4376(3)	0,3876(2)	0,0205(6)
O3	0,0820(2)	0,6084(3)	0,1637(2)	0,0228(6)
O4	0,2674(2)	0,6976(3)	0,3065(2)	0,0250(6)
C1	0,4265(4)	0,2520(7)	0,3038(4)	0,046(2)
C2	0,3363(3)	0,2585(5)	0,4272(3)	0,026(1)
C3	0,2815(3)	0,3711(5)	0,4766(3)	0,026(1)
C4	0,1348(3)	0,5494(5)	0,4275(3)	0,027(1)
C5	-0,0302(3)	0,5626(5)	0,1121(3)	0,029(1)
C6	0,0918(4)	0,7746(5)	0,1872(4)	0,034(1)
C7	0,2095(4)	0,8181(5)	0,2301(4)	0,035(1)
C8	0,3781(4)	0,7413(6)	0,3653(4)	0,041(1)

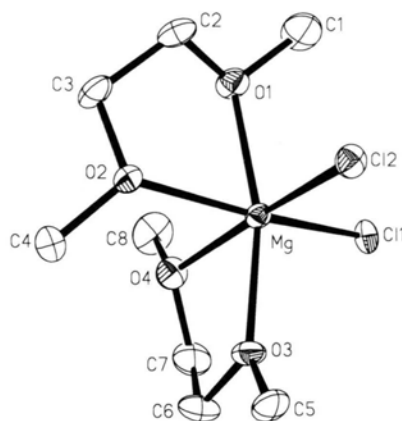


Abb. 1. Ansicht des  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$ -Moleküls.

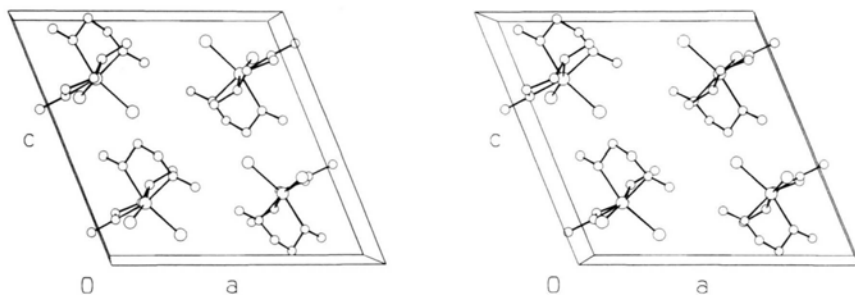


Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der Elementarzelle von  $\text{MgCl}_2(\text{DME})_2$ .

- [1] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets und A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **32**, 147 (1991).
- [2] S. Halut-Desportes und C. Bois, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2205 (1979).
- [3] M. C. Perucaud und M. T. Le Bihan, *Acta Crystallogr. B* **24**, 1502 (1968).
- [4] R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, Y. Fen Chaw, J. F. Maracek, D. Nierman und T. M. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5289 (1977).
- [5] H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **99**, 1134 (1966).
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [7] A. L. Spek, *PLATON-89*, University of Utrecht, 1989.
- [8] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [9] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [10] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).