# Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von Organylen und Amiden der Alkalimetalle

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg



vorgelegt von

# Swen Neander

Hamburg 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1996 bis November 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens Mitgutachter: Prof. Dr. G. Klar

Mündliche Prüfungen: Dezember 1999

Meiner Familie

## Inhaltsverzeichnis

	Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	
A.	Allgemeiner Teil	1

1	Einleitung							
2	Zielsetzung							
3	Synthese und Kristallstrukturuntersuchung der Hexamethyldisilazide des							
	Rubidiums und Cäsiums							
3.1	Einleitung 5							
3.2	Synthese der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums							
3.3	Eigenschaften der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums							
3.4	Röntgenstrukturanalyse der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums							
4	Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von basenfreien							
	Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
4.1	Einleitung							
4.2	Darstellung von basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
4.2.1	Synthese von basenfreiem Fluorenylnatrium, -kalium, -rubidium und -cäsium							
4.2.2	Alternative Darstellungswege							
4.3	Eigenschaften und Charakterisierung der dargestellten basenfreien Fluorenylalkali-							
	metall-Verbindungen							
4.4	Kristallstrukturuntersuchung der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
4.5	Diskussion der Kristallstruktur von basenfreiem Fluorenylnatrium							
5	Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von Diglyme-Basenaddukten der							
	Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
5.1	Einleitung							
5.2	Synthese von Diglyme-Basenaddukten der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
5.3	Eigenschaften der Diglyme-Basenaddukte der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen							
5.4	Röntgenstrukturanalyse der Fluorenylalkalimetall-Diglyme-Addukte							
5.4.1	Röntgenstrukturanalyse von [Li(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl] (8) und [Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl] (9)							
5.4.2	Röntgenstrukturanalyse von [KFl(diglyme)] <sub>3</sub> (10)							
5.4.3	Röntgenstrukturanalyse von [RbFl(diglyme)] <sub>9</sub> (11) und [CsFl(diglyme)] <sub>9</sub> (12)							
5.5	Zusammenfassung von Kapitel 5							
6	Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von (18-Krone-6)-Basenaddukten des							
	Fluorenylrubidiums und –cäsiums							
6.1	Einleitung							
6.2	Synthese von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Fluorenylrubidiums und -cäsiums							
6.3	Eigenschaften der dargestellten (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums							
	und –cäsiums							

6.4	Röntgenstrukturanalyse der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums und	
	-cäsiums	64
6.5	Vergleich der dargestellten (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums und	
	-cäsiums mit anderen Fluorenylalkalimetall-Verbindungen	71
7	Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von (18-Krone-6)-Basenaddukten des	
	Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und	
	-cäsiums	74
7.1	Einleitung	74
7.2	Synthese von Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidium	
	und -cäsium	84
7.3	Synthese von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Cyclopentadienyl-,	
	Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums	85
7.4	Eigenschaften der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Cyclopentadienyl-,	
	Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums	85
7.5	Röntgenstrukturanalyse der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Cyclopentadienyl-,	
	Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidium und -cäsiums	89
7.5.1	Beschreibung der Kristallstrukturen der Cyclopentadienyl-Komplexe	
	[RbCp(18-Krone-6)]*DME (16b) und [CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a)	90
7.5.2	Beschreibung der Kristallstrukturen der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe	
	[RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF ( <b>20a</b> ) und [CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF ( <b>22a</b> )	94
7.5.3	Beschreibung der Kristallstrukturen der Indenyl-Komplexe	
	[RbInd(18-Krone-6)] (24) und [CsInd(18-Krone-6)] (26)	97
7.5.4	Beschreibung der Kristallstruktur von [Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF (16a)	99
7.5.5	Vergleich der Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und dem Kronenether in den	
	(18-Krone-6)-Basenaddukten des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und	
	Indenylrubidiums und -cäsiums	101
7.5.6	Zusammenfassung von Kapitel 7	105
8	Zusammenfassung	111
9	Summary	120
B.	Experimenteller Teil	129
1	Allgemeine Arbeitstechniken	129
1.1	Präparative Methoden	129
1.2	Käuflich erworbene Chemikalien und deren Trocknung	129
1.3	Elementaranalysen	130

1.4	Schmelzpunktbestimmung	130
1.5	IR-Spektroskopie	130
1.6	NMR-Spektroskopie	130
1.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse	130
1.8	Pulverdiffraktometrie	133
1.9	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien und Entsorgung	134
2	Darstellung der Verbindungen	136
2.1	Darstellung von RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	136
2.2	Darstellung von CsN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2)	137
2.3	Darstellung von LiFl (3)	138
2.4	Darstellung von NaFl (4)	139
2.5	Darstellung von KFl (5)	140
2.6	Darstellung von RbFl (6)	142
2.7	Darstellung von CsFl (7)	143
2.8	Darstellung von LiFl(diglyme) <sub>2</sub> (8)	144
2.9	Darstellung von NaFl(diglyme) <sub>2</sub> (9)	145
2.10	Darstellung von KFl(diglyme) (10)	147
2.11	Darstellung von RbFl(diglyme) (11)	148
2.12	Darstellung von CsFl(diglyme) (12)	149
2.13	Darstellung von [RbFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol (13)	151
2.14	Darstellung von [RbFl(18-Krone-6)]*0.5THF (13a)	152
2.15	Darstellung von [{ $RbFl(18-Krone-6)$ } <sub>2</sub> (dioxan)] ( <b>13b</b> )	153
2.16	Darstellung von [{ $RbFl(18-Krone-6)$ } <sub>2</sub> (dme)] ( <b>13c</b> )	154
2.17	Darstellung von [CsFl(18-Krone-6)] (14)	155
2.18	Darstellung von [CsFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol (14a)	157
2.19	Darstellung von RbCp (15)	158
2.20	Darstellung von RbCp(18-Krone-6) (16)	159
2.21	Darstellung von CsCp (17)	160
2.22	Darstellung von CsCp(18-Krone-6) (18)	161
2.23	Darstellung von RbCp* (19)	162
2.24	Darstellung von RbCp*(18-Krone-6) (20)	163
2.25	Darstellung von CsCp* (21)	164
2.26	Darstellung von CsCp*(18-Krone-6) (22)	165
2.27	Darstellung von RbInd (23)	166

2.28	Darstellung von RbInd(18-Krone-6) (24)	167
2.29	Darstellung von CsInd (25)	168
2.30	Darstellung von CsInd(18-Krone-6) (26)	169
C.	Röntgenographischer Teil	171
1.	Kristallographische Daten von [RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	173
2.	Kristallographische Daten von [CsN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	175
3.	Kristallographische Daten von [ $CsN(SiMe_3)_2$ ] <sub>2</sub> (toluol)] <sub>n</sub> ( <b>2a</b> )	177
4.	Kristallographische Daten von NaFl (4)	179
5.	Kristallographische Daten von [Li(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl] (8)	181
6.	Kristallographische Daten von [Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl] (9)	183
7.	Kristallographische Daten von [KFl(diglyme)] <sub>3</sub> (10)	185
8.	Kristallographische Daten von [RbFl(diglyme)] <sub>9</sub> (11)	188
9.	Kristallographische Daten von [CsFl(diglyme)] <sub>9</sub> (12)	191
10.	Kristallographische Daten von [RbFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol (13)	194
11.	Kristallographische Daten von [RbFl(18-Krone-6)]*0.5THF (13a)	196
12.	Kristallographische Daten von [{RbFl(18-Krone-6)} <sub>2</sub> (dioxan)] ( <b>13b</b> )	198
13.	Kristallographische Daten von [{RbFl(18-Krone-6)} <sub>2</sub> (dme)] ( <b>13c</b> )	200
14.	Kristallographische Daten von [CsFl(18-Krone-6)] (14)	202
15.	Kristallographische Daten von [CsFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol (14a)	204
16.	Kristallographische Daten von [Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF ( <b>16a</b> )	206
17.	Kristallographische Daten von [RbCp(18-Krone-6)]*DME (16b)	208
18.	Kristallographische Daten von [CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a)	210
19.	Kristallographische Daten von [RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF ( <b>20a</b> )	212
20.	Kristallographische Daten von [CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF (22a)	214
21.	Kristallographische Daten von [RbInd(18-Krone-6)] (24)	216
22.	Kristallographische Daten von [CsInd(18-Krone-6)] (26)	218
D.	Literaturverzeichnis	220
	Dank	232
	Curriculum Vitae	234
	Publikationsliste von Swen Neander	235
Verze	eichnis verwendeter Abkürzungen	

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
<sup>t</sup> Bu	Tert. Butyl
Bz	Benzyl
Chinuklidin	1-Azabicyclo[2.2.2]octan
CN	Koordinationszahl
COT	Cyclooctatetraen-Dianion
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CSD	Crystallographic Structure Database
DAP	1,3-Diaminopropan
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
Dioxan	1,4-Dioxan
DMBA	Dimethylbenzylamin
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EDA	Ethylendiamin
Fl	Fluorenyl
HMDS	Hexamethyldisilazan
Ind	Indenyl
IsodiCp	4,5,6,7-Tetrahydro-4,7-methanoindenyl
2.2.1-Kryptand	4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]tricosan
2.2.2-Kryptand	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NSLS	National Synchrotron Light Source
N-TPD	N,N,2,2-Tetramethylpropandiamin
Ph	Phenyl
PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
Spartein	(-)-Dodecahydro-7,14-methanodipyrido[1,2-a:1',2'-e][1,5]diazocin
TAS	Tris(dimethylamino)sulfonium-Ion
Tetraglyme	Tetraethylenglycoldimethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMPDA	Tetramethylpropylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
Triglyme	Triethylenglycoldimethylether

#### A. Allgemeiner Teil

## 1 Einleitung

Die Erforschung von Alkalimetallorganylen war bereits früh Gegenstand des Interesses. Die Synthese von Cyclopentadienylkalium durch J. Thiele<sup>1</sup> im Jahre 1901 stellte überhaupt die erste Isolierung einer analysenreinen metallorganischen Verbindung eines Alkalimetalles dar.



Abb. 1.1: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Cyclopentadienylkalium<sup>4</sup>.

Seither entwickelte sich der Cyclopentadienyl-Ligand zu dem wohl wichtigsten Liganden der Metallorganischen Chemie, was aus der großen Anzahl seiner Komplexe mit nahezu jedem Element<sup>2,3</sup> des Periodensystems deutlich wird. In der Regel dienen dabei die Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen als Überträger des Anions. Trotz der offenkundigen Bedeutung, die diese Verbindungen in der industriellen Produktion sowie im Laboralltag gewonnen haben und der schon lange bekannten Synthese, dauerte die Kristallstrukturen fast ein Jahrhundert. Erst 1997 Aufklärung der wurde die Festkörperstruktur von Cyclopentadienylkalium<sup>4</sup> von Olbrich et al. bestimmt (Abb. 1.1). Auch über die Kristallstrukturen anderer Alkalimetall-Verbindungen mit  $\pi$ -delokalisierten Anionen, wie Indenyl oder Fluorenyl, die sich formal als Derivate des Cyclopentadienyls betrachten lassen, gibt es nur wenig Informationen<sup>5-16</sup> (Abb. 1.2). Dabei finden besonders die Lithium-Verbindungen der Indenyle und Fluorenyle häufig Anwendung als Precursor bei der Synthese von katalytisch aktiven Übergangsmetallocenen<sup>17-20</sup>.



Cyclopentadienyl

Indenyl

Fluorenyl

Abb. 1.2: Beispiele für aromatische Carbanionen.

Durch spektroskopische Messungen (NMR und UV-Vis) und Molmassenbestimmungsmethoden ließen sich einige Informationen über die Strukturen der Verbindungen in Lösung gewinnen. Bei der Untersuchung der Festkörperstrukturen von Alkalimetallorganylen standen Kristallstrukturbestimmungen im Vordergrund, da sie einen zuverlässigen Einblick in die molekulare Struktur erlauben und exakte Bindungsabstände und -winkel liefern. Die Gewinnung von Einkristallen der basenfreien Alkalimetallorganyle gestaltete sich aufgrund der schlechten Löslichkeit in inerten Nicht-Donor-Solventien als äußert schwierig. Durch die Einführung von Alkyl- oder Trimethylsilylgruppen in das Carbanion konnte die Löslichkeit der Verbindungen verbessert werden, was zur strukturellen Aufklärung einiger basenfreier Verbindungen<sup>21,22</sup> geführt hat (Abb. 1.3).



**Abb. 1.3**: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[KC_5H_4SiMe_3]_n^{22}$ .

Den überwiegenden Anteil (über 90%) an röntgenographisch untersuchten Organoalkalimetall-Verbindungen stellen Neutralbasen-Addukte dieser Verbindungen. Die durch die Umsetzung der basenfreien Verbindungen mit stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Lewis-Basen gebildeten Basen-Addukte weisen in der Regel eine bessere Löslichkeit auf, was die Züchtung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse deutlich begünstigt. Die Anzahl der bekannten Kristallstrukturen von Organylen der schwereren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium ist dabei noch sehr gering (ein Beispiel zeigt Abb. 1.4).



**Abb. 1.4**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von [KFl(tmeda)]<sub>n</sub><sup>81</sup>.

Dieser Sachverhalt begründet sich zum einen in der Wichtigkeit von Lithium- und Natriumorganylen<sup>15,16</sup> bei der organischen Synthese und zum anderen in der starken Steigerung der chemischen Aggresivität hin zu den schwereren Homologen gegenüber polaren Lösungsmitteln und Donorliganden. Neben der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse hat in den letzten Jahren die Verwendung von hochauflösender Synchrotronstrahlung in der Pulverdiffraktometrie eine Reihe hervorragender Ergebnisse gebracht. So gelang die basenfreier Cyclopentadienyl-<sup>4,23,24</sup>, strukturelle Aufklärung einiger Pentamethylcyclopentadienyl-<sup>25</sup> und Indenylalkalimetall-Verbindungen<sup>26</sup>. Die Untersuchung der Festkörperstrukturen ist ein lohnenswertes Ziel. Über die Kenntnis des molekularen Aufbaus, der Aggregation und der Koordination der Alkalimetall-Ionen an die Carbanionen ergeben sich Strukturinformationen, die uns die Natur der chemischen Bindung innerhalb dieser Substanzklasse besser verstehen lassen. Neben diesem Aspekt bieten verdichtetere Strukturinformationen leichter Erklärungsansätze für die Rolle des Alkalimetall-Kations in Bezug auf die beobachtete Regio- und Stereospezifität verschiedener organometallischer Reagentien<sup>16,27,28</sup> in der präparativen Chemie.

## 2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Erforschung von Organylen der 1. Hauptgruppe. Im Mittelpunkt der Arbeit stehen solche Alkalimetallorganyle, die  $\pi$ delokalisierte, mesomeriestabilisierte Carbanionen enthalten. Zum einen sollten basenfreie Fluorenylalkalimetall-Verbindungen synthetisiert und pulverdiffraktometrisch untersucht werden (Kapitel 4). Zum anderen sollten neuartige Neutralbasen-Addukte von Alkalimetallorganylen dargestellt, charakterisiert und deren Festkörperstrukturen durch



Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Kapitel 5, 6, 7). Dabei kamen die sauerstoffhaltigen Chelatliganden Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) und 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18-Krone-6) zum Einsatz (Abb. 2.1).

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 3) wird zunächst auf die Synthese, auf die Eigenschaften und auf die Kristallstrukturen der basenfreien Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums eingegangen. Beide Verbindungen stellen neue, sehr gut geeignete Synthone für den Zugang zu Rubidium- und Cäsiumorganylen dar.

Abb. 2.1: Eingesetzte Neutralbasen.

18-Krone-6

# 3 Synthese und Kristallstrukturuntersuchung der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums

#### 3.1 Einleitung

Die Hexamethyldisilazide der Alkalimetalle sind seit ihrer ersten Synthese im Jahre 1959 von U. Wannagat<sup>29</sup> häufig untersuchte und vielfach eingesetzte Substanzen<sup>30-32</sup>. In der Organischen Chemie dienen die Hexamethyldisilazide der Alkalimetalle aufgrund ihrer starken Brönstedt-Basizität (pK<sub>a</sub>-Wert<sup>33</sup> von Hexamethyldisilazan: 25.8) und vergleichbar geringen Nucleophilie als ausgezeichnete Deprotonierungsmittel<sup>34-36</sup>. Wegen ihrer sehr guten Löslichkeit sowohl in dipolaren, wie auch in aromatischen Lösungsmitteln<sup>30</sup> (100 g Xylol lösen 140 g Lithium-hexamethyldisilazid) sind sie für temperaturempfindliche Reaktionen, die in homogener Phase ablaufen sollen gut geeignet<sup>37</sup>. In der Anorganischen Chemie sind die Alkali-hexamethyldisilazide wertvolle Synthone für die Übertragung der sperrigen Hexamethyldisilazid-Gruppe auf andere Metallzentren. So konnten z. B. monomer aufgebaute Übergangsmetallverbindungen mit der extrem niedrigen Koordinationszahl zwei erhalten werden<sup>38</sup>. Der Einsatz von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zur Synthese von metallorganischen Verbindungen des Rubidiums und des Cäsiums ist in der Literatur bisher noch nicht erwähnt worden.

Die große Strukturvielfalt der Alkalimetall-hexamethyldisilazide wird bei Betrachtung der unterschiedlichen Aggregationen im Festkörper (Abb. 3.1), in der Gasphase und in Lösung deutlich.



Abb. 3.1: Strukturtypen der basenfreien Alkalimetall-hexamethyldisilazide im Festkörper.

Während LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Lösung<sup>30-32</sup> dimer vorliegen, ergeben sich in der Gasphase beim LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>39</sup> Dimere und beim NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>40</sup> Monomere. LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liegt im Festkörper als cyclisches Trimer<sup>41,42</sup> vor, in dem jedes Metall-Ion im fast planaren Li<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring zweifach koordiniert ist. Vom NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> existieren eine cyclisch-trimer<sup>43,44</sup> (Abb. 3.2) und eine linear-polymer<sup>45</sup> aufgebaute Festkörpermodifikation. Basenfreies Kalium-hexamethyldisilazid kristallisiert als cyclisch-dimere<sup>46</sup> Verbindung. Die Kalium-Ionen sind auch hier im planaren K<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring zweifach koordiniert.



**Abb. 3.2**: Molekülstruktur von  $[NaN(SiMe_3)_2]_3^{43,44}$ .

Tabelle 3.1 nennt die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Basenaddukte von Alkalimetall-hexamethyldisilaziden. Die Addukte vom LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit einzähnigen Neutralbasen enthalten meist dimere Baueinheiten. Mit den Chelatliganden TMEDA, PMDTA und 12-Krone-4 ergeben sich momomere Komplexe. Die Anzahl der strukturell bestimmten Basenaddukte der höheren Homologen des Lithiums und Natriums ist noch gering. Untersucht wurden lediglich die Dioxan-Addukte von KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Abb. 3.3) sowie ein Toluolsolvat des KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Während in den Dioxan-Addukten polymere Ketten oder Netzwerke von Dioxan-verbrückten Dimeren oder Monomeren vorliegen, kristallisiert das Toluolsolvat<sup>47</sup> als cyclisches Dimer mit der stöchiometrischen Zusammensetzung [KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(toluol)]<sub>2</sub>.

#### Tab. 3.1: Röntgenographisch untersuchte Basenaddukte von Alkalimetall-

## Hexamethyldisilaziden

Alkalimetall- hexamethyldisilazid	Base	Aggregation	Literatur	Jahr
LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	tmeda	monomer	monomer 37	
	pmdta	monomer	37	1997
	12-Krone-4	monomer	48	1984
	dmba	dimer	37	1997
	dap	dimer	37	1997
	N-tpd	dimer	37	1997
	<sup>t</sup> BuCN	dimer	52	1993
	Et <sub>2</sub> O	dimer	49	1983
	thf	dimer	50	1986
	<sup>t</sup> Butylisobutyrat	dimer	51	1991
	<sup>t</sup> Butylpivalat	dimer	51	1991
	1,4-Dioxan	dimer und polymer	37	1997
	dme	dimer	37	1997
	$C_6H_5F$	dimer	53	1994
	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	dimer	53	1994
	$p-C_6H_4F_2$	polymer	53	1994
NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4-Dioxan	polymer	55	1992
	tmpda	polymer	37	1997
KN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4-Dioxan	polymer	54	1974
	Toluol	dimer	47	1988
RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4-Dioxan	polymer	55	1992
CsN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4-Dioxan	polymer	55	1992



**Abb. 3.3**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(dioxan)_3]_n*nDioxan^{55}$ . Gezeigt ist eine dimere Einheit sowie drei zusätzliche Dioxan-Moleküle. Kristallsolvensmoleküle werden nicht abgebildet.

Die Aufklärung der Festkörperstrukturen, der noch unbekannten basenfreien Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums soll das Wissen über den Aufbau, die Aggregation und die Bindungsverhältnisse der Reihe der Alkalimetallin hexamethyldisilazide komplettieren. Durch die Untersuchung der Löslichkeit der genannten Verbindungen in Kohlenwasserstoffen sollen zusätzliche Hinweise für die Verwendbarkeit von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei der Synthese von polaren Organometall-Verbindungen gewonnen werden (Kapitel 4).

#### 3.2 Synthese der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums

Die Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums ließen sich durch die Metallierung von Hexamethyldisilazan mit den entsprechenden Metallen in hohen Ausbeuten<sup>55</sup> gewinnen (**3.1**). Es wurde dabei stets ein deutlicher Überschuß an Hexamethyldisilazan verwendet. Die Umsetzung von 5 g (60 mmol) Rubidium unter Rückflußbedingungen dauerte eine Woche. Unter gleichen Reaktionsbedingungen ließen sich 0.8 g (6 mmol) Cäsium innerhalb von 20 Stunden umsetzen. Durch die Zugabe von Tetrahydrofuran als zusätzliches Lösungsmittel bei der Synthese von Cäsium-hexamethyldisilazid erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit. 1.86 g (14 mmol) Cäsium setzten sich bei 70 °C innerhalb von 24 Stunden um. Nach der vollständigen Umsetzung der Metalle wurde überschüssiges Hexamethyldisilazan abdestilliert

und die Rohprodukte aus Toluol umkristallisiert. Anschließende Trocknung im Vakuum ergab die solvatfreien Produkte  $Rb(SiMe_3)_2(1)$  und  $CsN(SiMe_3)_2(2)$ .

$$M + HN(SiMe_3)_2 \longrightarrow MN(SiMe_3)_2 + \frac{1}{2} H_2$$
(3.1)  

$$M = Rb$$
(1)  

$$M = Cs$$
(2)

Neben der gewählten Syntheseroute ist auch die Reaktion von Cäsium bzw. Rubidium in flüssigem Ammoniak mit Hexamethyldisilazan literaturbekannt<sup>30-32</sup>.

#### 3.3 Eigenschaften der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums

Die dargestellten Rubidium- und Cäsium-hexamethyldisilazide sind farblose, kristalline Verbindungen. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zersetzen sich beide Stoffe augenblicklich zur korrespondierenden Brönstedt-Säure Hexamethyldisilazan. Die farblosen tetrahydrofuranoder toluolhaltigen Lösungen der Substanzen verfärben sich bei Luftzutritt schnell gelbbräunlich. Die dargestellten Disilazide weisen scharfe Schmelzpunkte auf: RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> schmilzt bei 168 °C (Literatur<sup>30</sup>: 178 °C) und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 195 °C (Literatur<sup>30</sup>: 202 °C). Die Verbindungen lassen sich jedoch im Gegensatz zu LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nicht unzersetzt destillieren<sup>29</sup>.

Alle Alkalimetall-hexamethyldisilazide zeigen die charakteristische Bande der asymmetrischen SiNSi-Streckschwingung bei unterschiedlichen Wellenzahlen. Die erwähnte Streckschwingung tritt bei der Verreibung von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Nujol bei 1099 cm<sup>-1</sup> (Literatur<sup>30-32</sup>: 1106 cm<sup>-1</sup>) und bei CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Nujol bei 1095 cm<sup>-1</sup> (Literatur<sup>30-32</sup>: 1095 cm<sup>-1</sup>) auf.

Die Reinheit der erhaltenen Produkte läßt sich durch die Aufnahme von <sup>1</sup>H-NMR oder <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ermitteln. Referenziert auf TMS erscheinen die Resonanzen der Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Singulett-Signal bei -0.2 ppm und die Methylkohlenstoffkerne im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 6.7 ppm.

RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind ausgezeichnet löslich in dipolaren Lösungsmitteln wie z.B. Tetrahydrofuran und Diethylether. Um die Löslichkeit der Verbindungen in Kohlenwasserstoffen zu testen, sind "einfache" Löslichkeitstests in Toluol und Cyclopentan unter Inertgasatmosphäre durchgeführt worden. Hierbei wurden jeweils 10 mL des Lösungsmittels bei 25 und 50 °C vorgelegt und soviel Disilazid zugegeben bis die

Löslichkeitsgrenze überschritten wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. In Toluol ist die Löslichkeit der untersuchten Disilazide mehr als zehnmal so hoch wie in Cyclopentan. Allerdings lösen sich noch 60 g Rubidium-hexamethyldisilazid bei 50° C in einem Liter Cyclopentan, welches somit zu Kristallisationszwecken durchaus geeignet ist.

Löslichkeit in mol/L (Temperatur)	RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M= 245.9 g/mol	CsN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M= 293.3 g/mol
Cyclopentan (25 °C)	0.18	0.14
Toluol (25 °C)	2.03	1.74
Cyclopentan (50 °C)	0.24	0.18
Toluol (50 °C)	2.20	1.84

Tab. 3.2: Molare Löslichkeit von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.4 Röntgenstrukturanalyse der Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Cäsiums

Zur Aufklärung der Festkörperstrukturen von basenfreiem RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden von den entsprechenden pulverförmigen Rohprodukten aus Toluol Einkristalle gezüchtet. RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert auf diese Weise solvatfrei mit der Stöchiometrie [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**), während das CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Form eines Toluolsolvats mit der Zusammensetzung [{CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(toluol)]<sub>n</sub> (**2a**) auskristallisiert. Die Kristallisation von CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus einer warmen *n*-Hexan/Hexamethyldisilazan-Lösung ergab bei Raumtemperatur Einkristalle der solvatfreien Verbindung [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**).

Die basenfreien Komplexe 1 und 2 bestehen aus dimeren  $MN(SiMe_3)_2$ -Ionenpaaren, in denen die Metall-Ionen innerhalb eines völlig planaren  $M_2N_2$ -Ringes jeweils zweifach koordiniert sind. Die Abbildungen 3.4 und 3.5 verdeutlichen die Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexe.



**Abb. 3.4**: Strukturmodel von [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(**1**). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Rb-N: 287.8(2), Rb-N': 295.6(2), Si1-N: 167.7(2), Si2-N: 167.2(2), N-Rb-N': 92.0(1), Si1-N-Si2: 130.7(1).

In beiden Verbindungen findet man innerhalb der viergliedrigen Ringe zwei deutlich unterschiedliche M-N-Abstände von 287.8 und 295.6 pm (Rb-Verbindung, 1) bzw. 307.4 und 314.9 pm (Cs-Verbindung, 2). Die gefundene Differenz von knapp 20 pm zwischen den Verbindungen 1 und 2 ist größer als der Unterschied der Ionenradien von 15 pm (Ionenradien<sup>56</sup> für CN = 6: Cs = 167 pm und Rb = 152 pm). Subtrahiert man die Ionenradien<sup>56</sup> der Alkalimetall-Ionen (CN = 6: Li: 76 pm, Na: 102 pm, K: 138 pm) von den im Kristall in allen vorliegenden M-N-Abständen (Mittelwerte) solvatfreien Alkalimetallhexamethyldisilaziden (siehe auch Tab. 3.3), so läßt sich der Ionenradius des Stickstoffatoms vom N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Anion bestimmen. Es ergeben sich für die Cs-, Rb-, K-, Na- und Li-Verbindungen N-Radien von 144, 140, 141, 135 und 124 pm. Der Ionenradius des Stickstoffatoms nimmt also von der Cäsium- zur Lithiumverbindung hin scheinbar ab. Dieser Effekt ist auf die zunehmend polarisierende Kraft der kleineren Alkalimetall-Ionen auf das negativ geladene Stickstoffatom der Hexamethyldisilazid-Gruppe zurückzuführen.



**Abb. 3.5**: Strukturmodel von [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs-N: 307.4(2), Cs-N': 314.9(2), Si1-N: 167.1(2), Si2-N: 167.4(2), N-Cs-N': 89.6(1), Si1-N-Si2: 129.4(1).

Ein Vergleich der Komplexe **1** und **2** mit den polymeren Dioxan-Addukten<sup>55</sup> von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in denen die Metall-Ionen jeweils verzerrt tetragonalpyramidal von zwei Stickstoff- und drei Sauerstoffatomen koordiniert sind, zeigt erwartungsgemäß sowohl längere Rb-N-Abstände (294.6 und 314.1 pm), als auch längere Cs-N-Abstände (306.7 und 338.8 pm) in den Dioxan-Addukten. Die Koordinationsgeometrie in diesen Verbindungen scheint dafür verantwortlich zu sein, daß die jeweiligen M-N- und M-N'-Abstände (M = Rb, Cs) deutlich uneinheitlicher als in den entsprechenden basenfreien Verbindungen sind. Der Trend zur Bildung von deutlich unterschiedlichen M-N- und M-N'-Abständen innerhalb des zentralen  $M_2N_2$ -Ringes scheint sich mit zunehmender Kationengröße zu verstärken, was ein Vergleich von allen basenfreien dimeren MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Li, K, Rb und Cs) bestätigt. Parallel dazu verkleinern sich die dazugehörigen N-M-N'-Bindungswinkel bei zunehmender Kationengröße. Während der genannte Winkel im Lithiumkomplex noch 100° beträgt, findet man bei den beiden Cäsium-Komplexen **2** und **2a** nur noch N-M-N'-Winkel von annähernd 90°.

Die Si1-N-Si2-Ebenen stehen senkrecht (89.6° (Rb-Verbindung, 1) bzw. 89.9° (Cs-Verbindung, 2)) zum  $M_2N_2$ -Ring, was die sterisch günstigste Anordnung ist. Die Trimethylsilylgruppen oberhalb und unterhalb der Vierring-Ebene sind um 34° (1) bzw 51° (2) gegeneinander verdreht. Für die Kaliumverbindung wurde ein Wert von 38° gemessen. Wie auch in anderen Hexamethyldisilaziden existieren eine Reihe von engen Kontakten zwischen dem positiv geladenen Metall-Ion und verschiedenen Methylgruppen. Hierbei

handelt es sich augenscheinlich um  $M(+)^{--}C(\delta)$ -Wechselwirkungen. Die engsten Kontakte innerhalb der dimeren Einheit weisen die Methylgruppen C1 (340.1 pm, Rb-Verbindung) und C5 (363.2 pm, Cs-Verbindung) auf.

Komplex	M-N	N-M-N'	N-Si	Si-N-Si	Literatur
[LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	198.3(12)	_*	172.1(4)	117.7(3)	41, 42
	-202.2(12)		-173.0(5)	-119.5(3)	
[LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	199(3)	100(3)	171.2(7)	130(2)	39
(Gasphase)					
[NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	235.8(8)	_*	168.0(8)	124.6(4)	43, 44
	-239.4(7)		-170.6(8)	-126.2(4)	
[NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	235.2(2)	_*	168.7(2)	125.6(1)	45
	235.8(3)		169.4(2)		
$[KN(SiMe_3)_2]_2$	277.0(3)	94.5(1)	167.8(2)	129.2(2)	46
	280.3(3)		168.5(3)		
[RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	287.8(2)	92.0(1)	167.2(2)	130.7(1)	Diese
	295.6(2)		167.7(2)		Arbeit
[CsN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	307.4(2)	89.6(1)	167.1(2)	129.4(1)	Diese
	314.9(2)		167.4(2)		Arbeit

**Tab. 3.3**: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von allen basenfreien Alkalimetall-hexamethyldisilaziden

\* nicht angegeben, da kein N2M2-Vierring in der Verbindung vorliegt

Vom  $CsN(SiMe_3)_2$  konnte ein Toluolsolvat mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(toluol)]_n$  (**2a**) erhalten werden. Der Komplex **2a** besteht ebenfalls wie die solvatfreie Verbindung **2** aus dimeren  $[CsN(SiMe_3)_2]_2$ -Einheiten mit völlig planaren  $Cs_2N_2$ -Ringen. Zwei Cäsium-Ionen unterschiedlicher  $Cs_2N_2$ -Ringe sind dabei von  $\eta^6$ -koordinierenden Toluolliganden verbrückt, wodurch sich eine polymere Kette von Dimeren bildet (Abb. 3.6).



Abb. 3.6: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von [ $\{CsN(SiMe_3)_2\}_2(toluol)]_n$  (2a). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs-N: 301.6(3), Cs-N': 313.9(3), Si1-N: 167.3(3), Si2-N: 167.9(3), Cs-C11: 353.1(8), Cs-C12: 359.0(9), Cs-C13: 370.6(12), Cs-C14: 377.1(10), Cs-C15: 369.8(11), Cs-C16: 358.2(10), Cs-C11': 364.0(8), Cs-C12': 369.4(10), Cs-C13': 381.8(12), Cs-C14': 387.3(11), Cs-C15': 382.5(12), Cs-C16': 367.8(10), N-Cs-N': 89.6(1), Si1-N-Si2: 129.4(1).

Das Toluolmolekül liegt in der Nähe eines kristallographischen Inversionszentrums, dadurch ergibt sich eine Fehlordnung des Toluols. Entlang der polymeren Kette treten zwei unterschiedlich starke Cs-Toluol-Wechselwirkungen auf, die bewirken, daß der Toluolligand nicht genau in der Mitte zwischen zwei Cäsium-Ionen angeordnet ist. Die stärkere Wechselwirkung zeichnet sich durch einen kürzeren Cs-Toluol<sub>Centroid</sub>-Abstand von 335.9 pm und Cs-C-Abständen von 353.1-377.1 pm (Mittelwert: 364.7 pm) aus, während der Cs-Toluol<sub>Centroid</sub>-Abstand 347.4 pm und die Cs-C-Abstände 364.0-387.3 pm (Mittelwert: 375.5 pm) beim schwächer gebundenen Toluolmolekül betragen. Eine Betrachtung der Summe der van-der-Waals-Radien (352 pm) aus Cäsium-Ion (167 pm<sup>56</sup>) und C-Atom (185 pm; errechnet aus der Hälfte der Dicke eines aromatischen Ringsystemes<sup>57</sup>) zeigt, daß diese nicht unterschritten wird. Die Wechselwirkung zwischen den Cäsium-Ionen und dem Toluolliganden ist also schwach, womit die leichte Abgabe des Toluolliganden in Einklang Ähnliche Cäsium-Aromat-Kontakte beobachtet man in den Verbindungen steht. [Cs(Benzol)<sub>3</sub>C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>58</sup> (Cs-Benzol<sub>Centroid</sub>-Abstände: 343.3, 350.7 und 379.0 pm) und [Cs(toluol)<sub>0.5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> GaN<sub>3</sub>]<sup>59</sup> (Cs-Toluol<sub>Centroid</sub>-Abstand: 354.9 pm), während die Abstände in [Cs(Toluol)<sub>3</sub>FIn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>60</sup> (Mittelwert Cs-C<sub>Toluol</sub>: 381 pm) deutlich länger



**Abb. 3.7**: Molekülstruktur von  $[KN(SiMe_3)_2(toluol)]_2^{47}$ . Ausgewählte Abstände [pm]: K-C7: 332.2, K-C8: 335.7, K-C9: 334.4, K-C10: 325.3, K-C11: 318.8, K-C12: 322.2.

Hier unterschreiten einige K-C<sub>Aryl</sub>-Abstände (318.8 bis 335.7 pm) die Summe der van-der-Waals-Radien (323 pm). Das kleinere Kalium-Ion bindet das aromatische System somit erwartungsgemäß<sup>61</sup> stärker als das größere Cäsium-Ion. Die Cs-N-Abstände im Komplex **2a** sind überraschenderweise etwas kürzer als im Komplex **2**, obwohl die Koordinationszahl des Cäsium-Ions im Komplex **2a** durch die Wechselwirkung zum Toluol größer ist. Ein ähnlicher Widerspruch zeigte sich bereits beim Vergleich der K-N-Abstände in den Verbindungen [KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dioxan)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Auch hier ergaben sich längere K-N-Abstände beim Metall-Ion mit der kleineren Koordinationszahl. Als Erklärung wurden sterische Wechselwirkungen der Trimethylsilyl-Gruppen im Dimer<sup>46</sup> angenommen.

Der Vergleich der Si-N-Si-Bindungswinkel und der N-Si-Abstände der drei Komplexe **1**, **2** und **2a** zeigt keine signifikanten Unterschiede. Die Si-N-Si-Winkel differieren maximal nur um  $1.3^{\circ}$  (128.0-130.7°) und die N-Si-Abstände um 0.8 pm (167.1-167.9 pm). Diese Werte entsprechen ungefähr den Verhältnissen in den beiden dimeren Kalium-hexamethyldisilazid-Komplexen (Si-N-Si-Winkel: 129.2-133.8°; N-Si-Abstände: 167.1-168.5 pm). Im trimeren Lithium-hexamethyldisilazid-Komplex beobachtet man die kleinsten Si-N-Si-Winkel (117.7-119.5°) und die längsten N-Si-Abstände (172.1-173.0 pm) innerhalb der basenfreien MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Li - Cs), während die Werte in den beiden basenfreien Modifikationen des NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> jeweils eine Mittelstellung einnehmen (Si-N-Si-Winkel: 124.6-125.6°; N-Si-Abstände: 168.0-170.6 pm). Dieser Trend von weiten Si-N-Si-Winkeln gekoppelt mit kurzen N-Si-Abständen (und umgekehrt) ist bereits bei vielen Hexamethyldisilazid-Komplexen beobachtet worden. Eine verstärkte Wechselwirkung zwischen dem  $p_{\pi}$ -Orbital des Stickstoffs und dem  $d_{\pi}$ -Orbital des Siliciums, durch die Ladungsdichte der freien Elektronenpaare des Stickstoffs in die N-Si-Bindungen delokalisiert werden, dient häufig als Erklärung. In Hexamethyldisilazid-Komplexen mit größeren kovalenten Bindungsanteilen wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs für die Delokalisation in die N-Si-Bindungen zur Verfügung als bei Hexamethyldisilazid-Komplexen, deren kovalenter Bindungsanteil sehr gering ist (Abb. 3.8).



Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in Hexamethyldisilaziden.

Innerhalb der Alkalimetall-hexamethyldisilazide nimmt der kovalente Bindungsanteil der Verbindungen mit zunehmendem Kationenradius ab. Während die Lithium- und Natriumhexamethyldisilazide einen gewissen kovalenten Bindungsanteil aufweisen, bilden Kalium-, Rubidium- und Cäsium-hexamethyldisilazid deutlich ähnlicher aufgebaute Strukturen mit sehr hohem ionischen Bindungsanteil. Ein Teil der unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. die Verdampfbarkeit und die hervorragende Löslichkeit der leichteren Alkalimetall-hexamethyldisilazide paßt genau in dieses Bild.

# 4 Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

#### 4.1 Einleitung

Fluorenylalkalimetall-Verbindungen sind bereits in den sechziger Jahren Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen gewesen<sup>62-64</sup>. Aus den Elektronenspektren dieser Verbindungen konnten Eigenschaften polarer Organometall-Verbindungen aufgeklärt werden, wie zum Beispiel die Lage des Absorptionsmaximums bei Variation des Kations, des Lösungsmittels oder der Temperatur. Es gelang die Zuordnung der sich in Lösung befindlichen kinetischen Einheiten<sup>65</sup> Kontaktionenpaar (CIP), solvens-separiertes Ionenpaar (SSIP) und dissoziierte Ionen. Ferner wurde das Solvatationsvermögen verschiedener Ether und anderer Lösungsmittel gegenüber den Fluorenylalkalimetall-Verbindungen untersucht<sup>62</sup>. Durch NMR-Untersuchungen gelang die Ermittlung der Elektronendichteverteilung innerhalb des Carbanions<sup>66,67</sup>. Durch die Kombination von NMR und UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen konnten außerdem die Ionenpaar-Strukturen einiger Fluorenylalkalimetall-Komplexe mit monocyclischen Polyethern vom Kronenethertyp aufgeklärt werden<sup>66</sup>. In den letzten Jahren sind auch einige Festkörperstrukturen von Neutralbasen-Addukten der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen untersucht worden (siehe Kapitel 5 und 6). Die Festkörperstruktur von basenfreiem Fluorenyllithium<sup>68</sup> konnte aufgrund der relativ guten Löslichkeit der Verbindung durch die Züchtung von Einkristallen in Toluol und anschließender Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 4.1).



**Abb. 4.1**: Molekülstruktur von  $[LiFl]_2^{68}$ 

Die basenfreien Fluorenyl-Komplexe der schweren Homologen Natrium bis Cäsium sind in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln schlechter löslich, was die Züchtung von Einkristallen bisher verhindert hat.

Wenn keine Einkristalle zu gewinnen sind, kann auf röntgenographische Pulvermethoden ausgewichen werden. Hier zeigten insbesonders E. Weiß und Mitarbeiter schon in den sechziger Jahren, daß in der Tat eine Strukturaufklärung der einfach gebauten Methylalkalimetall-Verbindungen mittels konventioneller Röntgenpulverdiffraktometrie möglich war<sup>5,70</sup>. Durch den Einsatz von hochauflösender Synchrotronstrahlung gelang in den letzten Jahren die Aufklärung einiger bedeutender Alkalimetallorganyl-Verbindungen. So konnten zum Beispiel die Festkörperstrukturen der Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen<sup>4,23,24</sup> durch Olbrich et al. 95 Jahre nach deren erster Synthese<sup>1</sup> bestimmt werden.

Durch geeignete Synthesen und pulverdiffraktometrische Messungen sollten im Rahmen dieser Arbeit die noch unbekannten Festkörperstrukturen der basenfreien Verbindungen Fluorenylnatrium, -kalium, -rubidium und -cäsium aufgeklärt und mit anderen artverwandten basenfreien Organoalkalimetall-Verbindungen sowie mit strukturbekannten Basenaddukten von Fluorenylalkalimetall-Verbindungen verglichen werden.

## 4.2 Darstellung von basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

Zur Darstellung von Fluorenyalkalimetall-Verbindungen (MFl) sind eine Reihe von Synthesewegen in der Literatur beschrieben. Für die Strukturaufklärung durch die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie werden allerdings an die zu untersuchenden Proben zwei wesentliche Qualitätsanforderungen gestellt. Zum einen muß die chemische Reinheit garantiert sein und zum anderen müssen die Produkte eine möglichst einheitliche und vor allem hohe Kristallinität aufweisen. Im folgenden sollen die beschrittenen Synthesewege beschrieben und deren Vorteile gegenüber anderen alternativen Darstellungsweisen hervorgehoben werden.

#### 4.2.1 Synthese von basenfreiem Fluorenylnatrium, -kalium, -rubidium und -cäsium

Die Umsetzung von Natriumhydrid mit Fluoren in einer Toluol/THF-Lösung bei 70° C lieferte nach dem Überschichten der filtrierten Reaktionslösung mit *n*-Hexan kristallines  $[NaFl(thf)_2]_n^{71}$  (**4.1**). Durch 12-stündiges Rühren der Kristalle in *n*-Hexan und anschließendem Trocknen unter Vakuum wurde ein gelbes mikrokristallines Pulver von basenfreiem Fluorenylnatrium (**4**) erhalten. Dieser Syntheseweg scheiterte bei der Darstellung von basenfreiem Fluorenylkalium (KFl) (**4.2**). Es wurde ein Komplex mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $[(KFl)_2(thf)]_n^{71}$  erhalten, aus dem sich der THF-Ligand nicht mehr vollständig entfernen ließ.

NaH + Fluoren 
$$\xrightarrow{\text{THF, 70 °C}}$$
 NaFl(thf)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{n-Hexan}}$  NaFl + 2 THF (4.1)  
(4)

KH + Fluoren 
$$\xrightarrow{\text{THF, 70 °C}}$$
 KFl(thf)<sub>0.5</sub> + H<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{n-Hexan}}$  KFl + 0.5 THF (4.2)

Basenfreies KFl (5), RbFl (6) und CsFl(7) ließ sich durch die Deprotonierung der schwachen CH-Säure Fluoren ( $pK_a^{72} = 22.6$ ) mit den entsprechenden Hexamethyldisilaziden der Alkalimetalle ( $pK_a^{33} = 25.8$  von Hexamethyldisilazan) bei Raumtemperatur in Diethylether darstellen (**4.3**).

$$MN(SiMe_3)_2 + Fluoren \xrightarrow{Et_2O} HN(SiMe_3)_2 + MFl$$
(4.3)  

$$M = K$$
(5)  

$$M = Rb$$
(6)  

$$M = Cs$$
(7)

Die Reaktionsprodukte fielen sofort als orange-roter feiner Niederschlag aus, welcher mit Cyclopentan gewaschen und bei 30 °C im Vakuum getrocknet wurde. Ein großer Vorteil dieser Syntheseroute liegt darin begründet, daß alle Edukte sehr gut im verwendeten Lösungsmittel Diethylether löslich sind, daß das Produkt dem Gleichgewicht durch Ausfällung entzogen wird und daß keine Nebenreaktionen zu erwarten sind. Außerdem konnte auf THF als Lösungsmittel verzichtet werden, wodurch eine Basenaddukt-Bildung wie im Falle der Umsetzungen gemäß (4.1) und (4.2) verhindert wurde. Da Hexamethyldisilazan als Neutralbasenligand aufgrund seiner sperrigen Reste denkbar ungeeignet ist, mußte auch hier keine Basenaddukt-Bildung befürchtet werden.

#### 4.2.2 Alternative Darstellungswege

Die direkte Metallierung von Fluoren mit den Alkalimetallen (**4.4**) ist problematisch, da keine hohe Produktreinheit zu erwarten ist.

Fluoren + M  $\longrightarrow$  MFl +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub> (4.4)

Beispielsweise wurde bei der Reaktion von Kalium mit Fluoren in DME festgestellt<sup>73</sup>, daß trotz vollständiger Auflösung des Metallspiegels nur 11-14% des theoretisch zu erwartenden Wasserstoffs gebildet wurde. Durch Elektonentransfer-Reaktionen, die als Nebenreaktionen auftreten, kommt es zur teilweisen Kernhydrierung des Fluorens. Diese Reaktionen sind im Falle des Lithiums als Reaktionspartner näher untersucht<sup>74</sup> worden (Schema 4.1).

Schema 4.1: Nebenproduktbildung bei der Metallierungsreaktion:

 $Li + C_{13}H_{10} \longrightarrow Li(C_{13}H_9) + \frac{1}{2}H_2$ 



Eine andere gängige Methode zur Synthese von Rubidium- und Cäsiumorganylen stellen die Metallaustauschreaktionen (4.5) zwischen Organolithium-Verbindungen und löslichen Alkalimetall-alkoxiden dar.

Fluoren + n-BuLi + MO<sup>t</sup>Bu  $\longrightarrow$  LiO<sup>t</sup>Bu + MFl + H<sub>2</sub> (M = K-Cs) (4.5)

Fluorenylcäsium wurde in Lösung auch durch Umsetzung von Cäsium-cyclohexylamid mit Fluoren dargestellt<sup>75</sup> (**4.6**).

$$C_{6}H_{10}NH_{2} + Cs \longrightarrow CsC_{6}H_{10}NH + \frac{1}{2}H_{2}$$

$$CsC_{6}H_{10}NH + Fluoren \longrightarrow CsFl + C_{6}H_{10}NH_{2}$$
(4.6)

## 4.3 Eigenschaften und Charakterisierung der dargestellten basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

Die dargestellten Fluorenylalkalimetall-Verbindungen sind äußerst luftund hydrolyseempfindlich. Lichteinfall scheint keine Veränderung hervorzurufen. Jede der Verbindungen ist intensiv gefärbt, wobei die Farbe zwischen gelb (NaFl) und orange-rot (CsFl) variiert. Die Verbindungen weisen keine exakten Schmelzpunkte auf, sondern zersetzten sich zwischen 90° C (NaFl) und 133° C (RbFl). Alle Verbindungen sind gut in THF und DME löslich. In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen *n*-Hexan und Cyclopentan sind alle vier Verbindungen unlöslich. NaFl ist im Gegensatz zu den anderen MFl-Verbindungen (M = K-Cs) in Diethylether und geringfügig auch in warmen Toluol löslich. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Absorptionen des Carbanions. Für die aromatischen C-H-Valenzschwingungen werden meist zwei Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm<sup>-1</sup> (3050-3020 cm<sup>-1</sup>), für die C=C-Valenzschwingungen zwei schwächere Banden zwischen 1600-1550 cm<sup>-1</sup> und für die C-H-Deformationsschwingungen (out of plane) 3 bis 4 starke Banden zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 780 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Abb. 4.2 zeigt examplarisch das IR-Spektrum von KFl (5).



Abb. 4.2: IR-Spektrum von KFl (5), aufgenommen in Nujol.

Zur Bestimmung der Reinheit der dargestellten Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen. In allen untersuchten Proben wurden noch Spuren von Fluoren gefunden, die auf unumgesetztes Edukt schließen lassen. Das Signalmuster und die Signallagen der Resonanzen des Fluorenyl-Anions entsprechen denen bekannter Fluorenylalkalimetall-Verbindungen. In den folgenden Kapiteln wird näher auf diesen Aspekt eingegangen.

#### 4.4 Kristallstrukturuntersuchung der basenfreien Fluorenylalkalimetall -Verbindungen

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden die basenfreien Verbindungen Fluorenylnatrium (4), Fluorenylkalium (5), Fluorenylrubidium (6) und Fluorenylcäsium (7) mittels hochauflösender Synchrotron-Pulverdiffraktometrie untersucht. Diese Arbeiten wurden in einer Zusammenarbeit mit Dr. R. E. Dinnebier, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Bayreuth, durchgeführt. Die Pulverdiffraktogramme von 4, 5 und 6 konnten indiziert werden. Es ergaben sich folgende Zellparameter (Tab. 4.1).

	NaFl ( <b>4</b> )	KFl ( <b>5</b> )	RbFl ( <b>6</b> )
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> /m	$P2_1/n$	A2/n
a [pm]	928.28	2499.4	2151.75
b [pm]	928.28	985.5	1101.25
c [pm]	1916.13	1700.2	1741.78
α [°]	90	90	90
β [°]	90	99.42	92.06
γ[°]	120	90	90

Durch "ab initio"-Methoden konnte die Kristallstruktur von Fluorenylnatrium aufgeklärt werden, während die Kristallstrukturen von **5** und **6** z. T. aufgrund von Mehrphasigkeit bisher nicht erschlossen werden konnten. Die Kristallinität der Probe von Fluorenylcäsium war nicht ausreichend, um eine Zellindizierung aus dem Pulverdiffraktogramm zu ermöglichen. Auf Einzelheiten der Probenpräparation, der Messung und der Auswertung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme wird im *Experimentellen Teil B* näher eingegangen. Die kristallographischen Daten von Fluorenylnatrium (**4**) befinden sich im *Röntgenographischen Teil C*.

#### 4.5 Diskussion der Kristallstruktur von basenfreiem Fluorenylnatrium

Fluorenylnatrium kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P*6<sub>3</sub>/m mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird aus einem halben Fluorenylring (eine Spiegelebene liegt senkrecht zum Fluorenylring) und zwei symmetrieunabhängigen Natrium-Ionen Na1 (site symmetry 3) und Na2 (site symmetry -6) gebildet. Durch die gegebenen Symmetrieoperationen der Raumgruppe ergibt sich eine komplexe zwei- dimensionale Schichtstruktur, in der Fluorenylnatrium am geeignetsten durch die Formel Na<sub>2</sub>[NaFl<sub>3</sub>] beschrieben werden kann (Abb. 4.3).



Abb. 4.3: Packungsdiagramm von Fluorenylnatrium (ohne Wasserstoffatome).

Die symmetrieunabhängigen Natrium-Ionen haben sehr unterschiedliche Umgebungen. Das Na1 ist von drei Fluorenyl-Anionen trigonal-planar umgeben. Die Fluorenyl-Anionen ordnen sich dabei in 120° Winkeln um das Na1 an und bilden das komplexe Dianion Tris(fluorenyl)sodat [NaFl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (Abb. 4.4). In diesem Dianion ist das Na1  $\eta^1$ -artig an das zentrale Kohlenstoffatom C7 mit einem sehr kurzen Bindungsabstand von 248.3(3) pm gebunden. Die dem C7 benachbarten Atome C6 und C6' bilden nur schwache Wechselwirkungen zum Na1 aus, was aus dem deutlich weiteren Abstand von 284.3(3) pm zu erkennen ist.



 Abb. 4.4:
 Koordinationssphäre

 von
 Na1.
 Ausgewählte

 Abstände
 [pm]:
 Na-C7:

 248.3(3), Na-C6:
 284.3(2), Na-C1:

 C1:
 334.3(3).

Die symmetrieverwandten Natrium-Ionen Na2 und Na2' sind ebenfalls von drei Fluorenyl-Anionen umgeben, allerdings lassen sich hier nur sehr schwache Na2-C-Wechselwirkungen beobachten (Abb. 4.5). Die zwei kürzesten Na2-C-Abstände ergeben sich zu C5 (287.4(3) pm) und zu C6 (290.6(3) pm). Es folgen zwei mittlere Abstände zu C4 (305.5(2) pm) und zu



C1 (311.6(2) pm) sowie zwei sehr weite Abstände zu C3 (325.4(3) pm) und zu C2 (328.3(3) pm). Diese Beobachtung läßt erkennen, daß sich die Na2-Ionen nicht senkrecht über dem Zentrum des sechsgliedrigen Ringes der Fluorenyl-Anionen befinden. Das symmetrieverwandte Natriumpaar Na2/Na2' liegt vielmehr "nackt" im Zentrum des Hohlraumes, gebildet aus

Abb. 4.5: Koordinationssphären von Na2 und Na2'.

drei Trisfluorenylsodat-Anionen. Zwischen den polymeren Schichten (Abb. 4.3), die senkrecht zur kristallographischen c-Achse gepackt sind, lassen sich keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachten.

Die Festkörperstruktur von Fluorenylnatrium ist sehr außergewöhnlich, was ein Vergleich mit den Verhältnissen in basenfreiem Fluorenyllithium und in anderen donor-freien Alkalimetallorganylen, die ebenfalls  $\pi$ -delokalisierte Anionen enthalten, zeigt. In den Lithium- und Natriumorganylen LiCp<sup>4</sup>, LiCp\*<sup>25</sup>, LiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>21</sup>, LiInd<sup>26</sup> und NaCp<sup>4</sup> liegen eindimensionale, polymere sandwichartige Kation-Anion-Ketten vor, in denen die Metall-Ionen zweifach  $\eta^5$  koordiniert sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten erkennbar vorliegen.



**Abb. 4.6**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von NaCp<sup>4</sup>.

In den Festkörperstrukturen der basenfreien Kalium-, Rubidium- und Cäsiumorganylen KCp<sup>4</sup>, KC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>22</sup>, RbCp<sup>23</sup> und CsCp<sup>24</sup> liegen zickzack-förmige sandwichartige Multideckerstrukturen vor, in denen die Metall-Ionen neben der zweifachen  $\eta^5$ -Koordination noch zusätzliche Koordination durch Anionen von Nachbarketten erfahren.



Abb. 4.7: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von Cyclopentadienylcäsium<sup>24</sup>.

Im basenfreien Fluorenyllithium liegen dagegen diskrete Dimere vor. Hier befinden sich zwei Lithium-Ionen sandwichartig zwischen zwei parallelen Fluorenyl-Anionen jeweils zweifach  $\eta^6$  gebunden. Die Koordination der Metalle erfolgt hier nur über die sechsgliedrigen Ringe der Fluorenyl-Anionen, und das zentrale Kohlenstoffatom des Fünfringes, welches die höchste Elektronendichte im Fluorenyl-Anion besitzt, weist keine Kontakte zu den Metall-Ionen auf. Die im Gegensatz dazu unterschiedlichen Koordinationsphären der Natrium-Ionen Na1 und Na2 in basenfreiem Fluorenylnatrium lassen sich mit der besonderen Stabilität des Tris(fluorenyl)sodat-Anions begründen. Im [Na(2.2.1-Kryptand)]<sub>2</sub>[Na(carbazolyl)<sub>3</sub>]<sup>77</sup> liegt das zum [NaFl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> isoelektronische Tris(carbazolyl)sodat-Anion vor (Abb. 4.8), bei dem das Natrium-Ion ebenfalls  $\eta^1$ -artig an den Fünfring der drei Carbazolyl-Anionen gebunden ist (Na-N-Abstände: 231-232 pm) und die N-Na-N-Winkel (112°, 122° und 126°) im Mittel ebenfalls 120° betragen.


**Abb. 4.8**: Darstellung des Tris(carbazolyl)sodat-Anions in [Na(2.2.1-Kryptand)]<sub>2</sub>[Na(carbazolyl)<sub>3</sub>]<sup>77</sup>.

Ein Vergleich mit den drei literaturbekannten stickstoffhaltigen Basenaddukten des Fluorenylnatriums demonstriert den Einfluß, den Neutralbasen auf die Aggregation und die Art der Na-C-Wechselwirkung in den Strukturen haben.



**Abb. 4.9**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[NaFl(tmeda)]_n^{78}$ .

 $[NaFl(tmeda)]_n^{78}$  kristallisiert als polymere zickzack-förmige Kette, in der der Winkel C7-Na-C7' mit 123.6° etwas größer als im Trisfluorenylsodat-Anion ist und die Koordinationsstelle des "dritten Fluorenyl-Anions" von einem TMEDA eingenommen wird, welches über beide Stickstoffatome koordiniert (Abb. 4.9). Es ergeben sich deutlich längere Na-C7-Abstände (263.4 und 277.3 pm) der  $\eta^1$  koordinierten Fluorenyl-Anionen.

Der Einsatz des sperrigeren, ebenfalls zweizähnigen Liganden TMPDA führte in [NaFl(tmpda)]<sub>4</sub><sup>78</sup> zur weiteren Reduzierung des Aggregationsgrades durch die Ausbildung eines cyclischen Tetramers (Abb. 4.10). Auch hier ergeben sich deutlich größere Na-C7-Abstände (267.0, 271.5 und 274.9 pm).



**Abb. 4.10**: Strukturmodell von tetramerem  $[NaFl(tmpda)]_4^{78}$ .

Der sterisch sehr anspruchsvolle dreizähnige Ligand PMDTA bewirkt in [NaFl(pmdta)]<sup>78</sup> die Bildung eines monomeren Kontaktionenpaares (Abb. 4.11), in dem der Na-C7-Abstand 262.0 pm beträgt. In allen drei stickstoffhaltigen Basenaddukten findet man also genau wie im basenfreien Fluorenylnatrium den kürzesten Na-C-Kontakt am vormals aliphatischen Kohlenstoffatom (C7) des fünfgliedrigen Ringes, welches auch die höchste Elektronendichte im Fluorenyl-Anion aufweist. In den basenhaltigen Komplexen sind diese dichtesten Na-C-Abstände allerdings deutlich größer, was auf die höhere Koordinationszahl des Natriums zurückzuführen ist. Durch den Einsatz von 2.2.1-Kryptand als Neutralbase kann allerdings auch dieser stärkste Na-C-Kontakt unter Ausbildung eines solvens-separierten Ionenpaar-Komplexes noch gelöst werden. Im [Na(2.2.1-Kryptand)][Fl]<sup>76</sup> liegen die Fluorenyl-Anionen dem entsprechend "nackt" vor.



**Abb. 4.11**: Strukturmodell von [NaFl(pmdta)]<sup>78</sup>.

# 5 Synthese und Kristallstrukturuntersuchungen von Diglyme-Basenaddukten der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

## 5.1 Einleitung

Kristallstrukturuntersuchungen von Fluorenylalkalimetall-Verbindungen fanden fast ausschließlich an deren Solvensaddukten statt (Ausnahme: [LiFl]<sub>2</sub>). Als Neutralbasen wurden neben den einzähnigen sauerstoffhaltigen Basen Diethylether und Tetrahydrofuran die vorwiegend offenkettigen, mehrzähnigen stickstoffhaltigen Liganden EDA (Ethylendiamin), TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin), TMPDA (N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin) und PMDTA (N,N,N',N'',Pentamethyldiethylentriamin) eingesetzt (Abb. 5.1).



Abb. 5.1: Abkürzungen von häufig eingesetzten stickstoffhaltigen Basen.

Die Darstellung und Aufklärung der Festkörperstrukturen von Basenaddukten der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen mit makrocyclischen Polyethern (wie z. B. 18-Krone-6) und Kryptanden hat erst in den letzten Jahren Beachtung gefunden (siehe Kapitel 6). Abhängig von der Natur der Neutralbase und der individuellen Kationengröße ergaben sich die unterschiedlichsten Aggregationsformen: monomere, dimere, tetramere oder polymere Kontaktionenpaare oder solvens-separierte Ionenpaare. Sogar schon durch die leichte Variation der Kristallisationsbedingungen ließen sich vom Fluorenyllithium mit Diethylether<sup>79,80</sup> (Abb. 5.2a und 5.2b) und vom Fluorenylkalium mit TMEDA<sup>81,82</sup> jeweils synthetisieren zwei stöchiometrisch verschiedene Basenaddukte und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisieren.



Abb. 5.2a: Molekülstruktur von monomerem  $[LiFl(Et_2O)_2]^{80}$ .



**Abb. 5.2b**: Ausschnitt aus der polymeren Strukturen von  $[\text{LiFl}(\text{Et}_2\text{O})]_n^{79}$ .

Die Tabelle 5.1 liefert einen vollständigen Überblick der röntgenographisch untersuchten Neutralbasen-Addukte der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen. Augenfällig ist, daß es bisher noch keine <u>vollständige</u>, systematische Untersuchung über die Umsetzung und strukturelle Aufklärung der binären Fluorenylalkalimetall-Verbindungen (MFl mit M = Li - Cs) mit nur <u>einer</u> bestimmten Neutralbase gegeben hat. Dabei läßt sich aber gerade der Einfluß des Alkalimetall-Kations auf die Aggregation und die Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung nur deuten, wenn die Parameter Carbanion (R<sup>-</sup>) und Neutralbase (Base) in den Basenaddukten von Organoalkalimetall-Verbindungen ([MR(Base)]) gleich bleiben.

Metall-Ion	Verbindung	Aggregation	M-C- Wechsel- wirkung	Jahr	Literatur
Li	[LiFl(eda) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^0$	1989	69
	$[LiFl(Et_2O)]_n$	polymer	$\eta^3 + \eta^3$	1997	79
	[LiFl(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	monomer	$\eta^2$	1998	80
	[LiFl(Chinuclidin) <sub>2</sub> ]	monomer	$\eta^3$	1972	83
Na	[NaFl(pmdta)]	monomer	$\eta^5$	1991	78
	[NaFl(tmpda)] <sub>4</sub>	tetramer	$\eta^{1-5}$	1991	78
	[NaFl(tmeda)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^1 + \eta^3$	1991	78
	[Na(2.2.1-Kryptand)][Fl]	salzartig	$\eta^0$	1994	76
K	[KFl(tmeda)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^3+\eta^3$	1974	81
	[KFl(tmeda) <sub>2</sub> ]	monomer	$\eta^5$	1993	82
	[KFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	monomer	$\eta^6$	1999	84
	[{KFl(18-Krone-6)}	monomer	$\eta^6$	1999	84
	{KFl(18-Krone-6)(thf)}]				
	[{KFl(18-Krone-6)} <sub>2</sub> dme]	dimer	$\eta^6$	1999	84
Rb	[RbFl(pmdta)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5 + \eta^3$	1993	85
Cs	[CsFl(thf)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^6$	1993	85
	[CsFl(pmdta)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1993	85

 

 Tab. 5.1: Röntgenographisch untersuchte Neutralbasen-Addukte von Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

Während offenkettigen, mehrzähnigen Glyme mit den Polyethern (Ethylenglycoldimethylether), Diglyme (Diethylenglycoldimethylether), Triglyme (Triethylenglycoldimethylether) oder Tetraglyme (Tetraethylenglycoldimethylether) (Abb. bereits Organoalkalimetall-Verbindungen, 5.3) Basenaddukte von wie z. Β.  $[Na(C_5HPh_4)(glyme)_2]^{86}$ ,  $[K(CPh_3)(diglyme)]_n^{87}$ ,  $[Na(C_{12}NH_8)(triglyme)]^{88}$ ,  $[Rb(tetraglyme)_2][C_{12}H_{10}]^{89}$  ( $C_{12}NH_8^-$  = Carbazolyl-Anion;  $C_{12}H_{10}^-$  = Biphenyl-Anion) synthetisiert und röntgenographisch untersucht wurden, sind Neutralbasen-Addukte von Fluorenylalkalimetall-Verbindungen mit solchen Sauerstoffliganden bisher noch nicht durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert worden.



### Tetraglyme

Abb. 5.3: Abkürzungen einiger offenkettiger Polyether.

Die Zielsetzung in diesem Kapitel ist die Umsetzung der fünf binären Fluorenylalkalimetall-Verbindungen (MFl; M = Li - Cs) mit dem dreizähnigen, sauerstoffhaltigen Liganden Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) und die Festkörperstrukturaufklärung der sich ergebenden Basenaddukte.

### 5.2 Synthese von Diglyme-Basenaddukten der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

Zur Darstellung der Diglyme-Addukte der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen wurden zwei Syntheserouten beschritten. Bei der ersten Syntheseroute (**5.1**) wurden die basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen LiFl, RbFl und CsFl in Toluol suspendiert und mit einem Überschuß an Diglyme umgesetzt. Während der Reaktion war eine deutliche Dunkelfärbung und Aufklarung der anfangs hellen Suspension erkennbar. Die Menge des Diglyme-Überschusses wurde so gewählt, daß sie gerade zur Auflösung der eingesetzten Menge an basenfreier Fluorenylalkalimetall-Verbindung ausreichte. Während für die Auflösung von einem Moläquivalent LiFl nur zwei Moläquivalente Diglyme nötig waren, betrug die Menge an Diglyme 15-22 Moläquivalente bei der Umsetzung von RbFl und CsFl.

M = Li,  n = 2	(3)	(8)
$M = Rb, \ n = 1$	(6)	(11)
$\mathbf{M} = \mathbf{Cs}, \ \mathbf{n} = 1$	(7)	(12)

Bei der zweiten Syntheseroute (5.2) wurde Fluoren mit den Metallierungsreagenzien Natriumhydrid und Kaliumhydrid in einer Toluol/Diglyme Lösung deprotoniert. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde noch so viel Diglyme zugegeben wie nötig war, um ungelöstes Reaktionsprodukt in Lösung zu bringen. Der Diglyme-Überschuß betrug 6 Moläquivalente bei der Umsetzung von Natriumhydrid und 3 Moläquivalente bei der Umsetzung mit Kaliumhydrid.

$$MH + Fluoren + n Diglyme \xrightarrow{101001} MFl(diglyme)_n + H_2$$

$$M = Na, n = 2;$$

$$M = K, n = 1$$

$$(10)$$

. . .

Bei beiden Syntheserouten wurden die filtrierten Reaktionslösungen vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert (die NaFl/Diglyme-Lösung bei -20 °C). Nach wenigen Tagen kristallisierten die Reaktionsprodukte aus. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge und Waschen mit *n*-Hexan wurden die Produkte einige Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet und elementaranalytisch (C, H, O) und spektroskopisch untersucht. Es wurden dabei zwei verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte festgestellt. Während das MFl:Diglyme-Verhältnis der Diglyme-Addukte des Fluorenyllithiums (8) und -natriums (9) 1:2 beträgt, findet man bei den Diglyme-Addukten des Fluorenylkaliums, -rubidiums und -cäsiums (10 - 12) ein Verhältnis von 1:1. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt lag zwischen 26 (12) und 82 (10) Prozent.

Wenn Diglyme nicht im Überschuß eingesetzt wird, ergeben sich andere stöchiometrische Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte. Während sich bei der 1:1-Umsetzung von NaFl mit Diglyme unter den gleichen Reaktions- und Kristallisationsbedingungen ein Produkt der Zusammensetzung von [NaFl(diglyme)]<sub>2</sub><sup>90</sup> ergibt, führt die analoge Umsetzung von KFl mit Diglyme zu einem Produkt der Zusammensetzung [(KFl)<sub>2</sub>(diglyme)]<sub>n</sub><sup>90</sup>.

### 5.3 Eigenschaften der Diglyme-Addukte der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

Alle dargestellten Diglyme-Addukte der Fluorenylalkalimetall-Verbindungen sind sowohl in Lösung wie auch in fester Form äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen. Lichteinfall scheint keine Veränderung der Substanzen hervorzurufen. Jede der Verbindungen ist intensiv gefärbt, wobei die Farbe zwischen gelborange und dunkelrot variiert. Exakte Schmelzpunkte der Substanzen waren nicht feststellbar, da sie sich ab einem bestimmten Temperaturbereich (68-80° C) zersetzten. Alle Diglyme-Addukte sind sehr gut in Diglyme, gut in THF und nur mäßig in Toluol löslich. In *n*-Hexan und Cyclopentan sind die Verbindungen schwer löslich.

In Nujol aufgenommene IR-Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Absorptionen der C-O-Valenzschwingungen zwischen 1106-1113 cm<sup>-1</sup> als scharfe Bande an. Die Absorptionen, die durch den aromatischen Charakter des Carbanions auftreten, liegen bei ähnlichen Wellenzahlen wie die der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen. Die Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch das IR-Spektrum von **12**.



Abb. 5.4: IR-Spektrum von CsFl(diglyme) (12).

Die Reinheit, die stöchiometrische Zusammensetzung und das Verhalten der dargestellten Diglyme-Addukte in Lösung wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Experimente in THF-d<sub>8</sub> untersucht. Die Tabellen 5.2 und 5.3 geben eine Übersicht der Lage beobachteter Resonanzsignale und die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen exemplarisch das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **11**.



Abb. 5.5: Ausschnitt aus dem in THF-d<sub>8</sub>/TMS aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von RbFl(diglyme) (11).

<sup>1</sup> H-NMR-Signal δ [ppm]							
Verbindung	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub>	H-9	Н-3,6	H-2,7	H-1,8	H-4,5
Diglyme in THF-d <sub>8</sub>	3.24	3.44	-	-	-	-	-
8	3.18	3.30	5.87	6.34	6.72	7.22	7.82
9	3.22	3.28	5.82	6.32	6.68	7.21	7.79
10	3.24	3.44	6.04	6.48	6.85	7.36	7.96
11	3.25	3.46	6.01	6.51	6.84	7.30	7.89
12	3.25	3.44	6.01	6.47	6.87	7.29	7.88

**Tab. 5.2:** <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Fluorenylalkalimetall-Diglyme-Addukte (aufgenommen in THF-d<sub>8</sub>/TMS)

In allen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren treten zwei Resonanzbereiche auf. Im Bereich von  $\delta = 5.8-8.0$ ppm erscheinen die Resonanzsignale der Protonen des Fluorenyl-Anions. Bei 7.82-7.96 ppm und bei 7.21-7.36 ppm beobachtet man zwei Dubletts, die

den Protonen 4,5 und 1,8 zuzuordnen sind. Bei 6.68-6.87



ppm und bei 6.32-6.51 ppm befinden sich zwei Triplettsignale, die die Protonen 3,6 und 2,7 repräsentieren. Das Singulettsignal bei 5.82-6.04 ppm, dessen Integral nur halb so groß wie jedes der vier anderen Signale ist, zeigt das H-9 an. Im Fluoren erscheinen die beiden 9,9-Methlenprotonen bei 3.87 ppm. Der deutlichen Tieffeldverschiebung des Signals im Fluorenyl-Anion entspricht eine "Aromatisierung" der CH-Säure Fluoren. Die Aufspaltungsmuster lassen sich aufgrund von <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungen erklären. Alle Signale sind dabei von <sup>4</sup>J<sub>H.H</sub>-Fernkopplungen überlagert. Die genaue Zuordnung der Signale zu den "richtigen" Protonenpaaren gelang z. B. Littger<sup>91</sup> et al. durch 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY und <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-HECTOR) von Fluorenylkalium-Verbindungen und wird hier übernommen.

Im Bereich von  $\delta = 3.1$ -3.5 ppm finden sich die Resonanzsignale des Liganden Diglyme wieder. Die Methylenprotonen erscheinen als symmetrisches AA'BB'-System mit dem Schwerpunkt bei  $\delta = 3.28$ -3.46 ppm. Die Protonensignale (Singulett) der Methylgruppen liegen zwischen  $\delta = 3.18$ -3.25 ppm. Während die Resonanzsignale der Diglyme-Liganden in den Verbindungen **8** und **9** gegenüber freiem Diglyme ( $\delta = 3.24$  ppm und  $\delta = 3.44$  ppm) leicht zu höherem Feld verschoben sind, treten die erwähnten Resonanzsignale der Verbindungen **10-12** in etwa bei den gleichen chemischen Verschiebungen wie unkomplexiertes Diglyme auf. Offenbar wird beim Auflösen der drei zuletzt genannten Diglyme-Addukte der Ligand Diglyme komplett gegen THF-d<sub>8</sub> ausgetauscht. Die Integralverhältnisse der Protonensignale Diglyme:Fluorenyl-Anion betragen bei den Diglyme-Addukten des LiFl und des NaFl 2:1 und bei den höheren Homologen (K - Cs) 1:1, was mit den elementaranalytischen Ergebnissen übereinstimmt. Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der fünf Diglyme-Addukte weisen untereinander sehr ähnliche chemische Verschiebungen auf (Tab. 5.3).



Abb. 5.6: Ausschnitt aus dem in THF-d<sub>8</sub>/TMS aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von RbFl(diglyme) (11).

**Tab. 5.3:** <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Fluorenylalkalimetall-Diglyme-Addukte (aufgenommen in THF-d<sub>8</sub>/TMS)

<sup>13</sup> C-NMR-Signal <sup>*</sup> $\delta$ [ppm]										
Verbindung	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>	C-9	C-3,6	C-1,8	C-4,5	C-2,7	C-11,12	C-10,13
8	58.83	70.91	72.49	80.08	108.18	116.52	118.95	119.26	123.44	138.10
9	58.80	71.24	72.77	80.48	109.83	116.8	119.61	120.35	125.60	136.53
10	58.78	71.15	72.72	82.96	109.30	116.82	119.41	120.08	127.32	136.98
11	58.78	71.21	72.77	84.13	109.56	117.22	119.58	120.33	127.34	137.47
12	58.78	71.30	72.85	84.21	109.66	117.30	119.66	120.42	127.42	137.54

\*Signalzuordnung nach Littger<sup>91</sup> et al.

#### 5.4 Röntgenstrukturanalyse der Fluorenylalkalimetall-Diglyme-Addukte

Durch die Züchtung von geeigneten Einkristallen der Verbindungen **8-12** aus Toluol/Diglyme/*n*-Hexan-Lösungen und deren Untersuchung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelang die Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Verbindungen. Es ergaben sich dabei die folgenden strukturellen Zusammensetzungen:

[Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**8**), [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**9**), [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (**10**), [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**11**) und [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**12**).

## 5.4.1 Röntgenstrukturanalyse von [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8) und [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9)

Die Komplexe [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**8**) und [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**9**) kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Beide Verbindungen liegen als solvens-separierte Ionenpaare mit einem komplexen Bis(diglyme)alkalimetall-Kation und einem "nackten" Fluorenyl-Anion vor. In den beiden [M(diglyme)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen (M = Li, Na) sind die Metall-Ionen von den sechs Sauerstoffatomen der zwei Diglyme-Liganden in einer stark verzerrt-oktaedrischen Anordnung koordiniert (Abb. 5.7 und 5.8).



**Abb.5.7**: Strukturmodell von [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Li-O1: 218.0(5), Li-O2: 213.8(5), Li-O3: 208.3(5), Li-O4: 212.7(5), Li-O5: 204.3(5), Li-O6: 222.8(5), O4-Li-O2: 95.2(2), O5-Li-O6: 74.3(2), O6-Li-O2: 115.1(2), O4-Li-O5: 75.7(2), O4-Li-O6: 149.7(2), O5-Li-O2: 169.3(3), O1-Li-O3: 148.5(2).



**Abb. 5.8**: Strukturmodell von [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Na-O1: 239(1), Na-O2: 232.2(9), Na-O3: 239.6(9), Na-O4: 237(1), Na-O5: 231(1), Na-O6: 237(1), O4-Na-O2: 129.1(4), O5-Na-O6: 70.5(4), O6-Na-O2: 95.4(3), O4-Na-O5: 64.4(4), O4-Na-O6: 134.8(4), O5-Na-O2: 164.5(4), O1-Na-O3: 137.2(4).

Die Li-O-Abstände in 8 variieren zwischen 204.3(5) und 222.8(5) pm (Mittelwert: 213.3 pm) und die O-Li-O-Winkel betragen 74.3(2) bis 169.3(3)°. In der Verbindung [Li(diglyme)<sub>2</sub>][W(CO)<sub>5</sub>I]<sup>92</sup>, deren Festkörperstruktur als einziger weiterer Komplex mit einem [Li(diglyme)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation bekannt ist, nehmen die Li-O-Abstände (200(2)-222(2) pm) vergleichbare Werte an. Die Strukturbestimmung von 9 ließ nur eine Verfeinerung mit festgehaltenen C-O- und C-C-Abständen innerhalb der Diglyme-Moleküle zu, so daß eine detaillierte Diskussion der Koordinationsverhältnisse am Natrium-Ion nicht sinnvoll erscheint. Es sei lediglich festgestellt, daß die Na-O-Abstände von 231(1) bis 239.6(9) pm (Mittelwert: 236 pm) und die O-Na-O-Winkel von 64.4(4)° bis 164.5(4)° den Verhältnissen in anderen Verbindungen mit komplexen [Na(diglyme)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen entsprechen (Tab. 5.4).

Komplex	M-O-Abstände [pm]	O-M-O-Winkel [°]	Literatur
[Li(diglyme) <sub>2</sub> ][W(CO) <sub>5</sub> I]	199.9-222.6	77.3-168.7	92
$[Li(diglyme)_2][Fl] \qquad (8)$	204.3-222.8	74.3-169.3	Diese Arbeit
$[Na(diglyme)_2]_2[C_{20}H_{12}]$	235.0-243.0	80.0-138.0	77
[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][(Mes) <sub>3</sub> VN <sub>2</sub> V(Mes) <sub>3</sub> ]	236.4-247.2	67.6-173.3	93, 109
[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Ph <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H]	233.1-238.7	70.7-161.2	94
[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Nd(OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> -2,6) <sub>4</sub> ]	233.7-240.1	68.7-165.4	95
$[Na(diglyme)_2][Er(OC_6H_3Ph_2-2,6)_4]$	234.3-240.6	68.4-167.9	95
$[Na(diglyme)_2][Mn_2(CO)_6(CN_4CF_3)_3]$	234.5-239.8	69.0-165.7	96
[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ]	232.1-239.8	69.5-163.1	97
$[Na(diglyme)_2][C_{14}H_{10}]$	234.2-238.9	69.9-152.9	97
[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Cp <sub>2</sub> LuC <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ]	236.0-245.1	69.0-163.2	98
$[Na(diglyme)_2][Fl]$ (9)	232.2-239.6	64.6-164.3	Diese Arbeit

**Tab. 5.4**: Vergleich ausgewählter Abstände und Winkel von allen Verbindungen mit komplexen  $[M(diglyme)_2]^+$ -Kationen (M = Li, Na)

Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Fluorenyl-Anionen von **8** und **9** können nicht diskutiert werden, da beide Anionen fehlgeordnet sind. Abb. 6.3 (Seite 65) zeigt die Art der Fehlordnung. In den Festkörperstrukturen der Verbindungen [LiFl(eda)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>69</sup> und [Na(2.2.1-Kryptand)][Fl]<sup>76</sup> bestehen zwischen den Fluorenyl-Anionen und den Alkalimetall-Ionen ebenfalls keine bindenden Wechselwirkungen, das heißt, auch hier liegen "nackte" Fluorenyl-Anionen vor. Im [LiFl(eda)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> sind die Fluorenyl-Anionen durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zu Ethylendiamin-Liganden im polymeren Raumnetz fixiert. Hier tritt keine Fehlordnung des Fluorenyl-Anions auf.

#### 5.4.2 Röntgenstrukturanalyse von [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10)

Die Verbindung [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (**10**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als cyclischtrimeres Kontaktionenpaar mit drei symmetrieunabhängigen KFl(diglyme)-Einheiten in der Elementarzelle (Abb. 5.9).



**Abb. 5.9**: Strukturmodell von [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (**10**). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: K1-O1: 277.3(2), K1-O2: 270.8(2), K1-O3: 281.7(2), K1-C9: 321.4(2), K1-C10: 331.8(2), K1-C11: 324.5(2), K1-C12: 308.5(2), K1-C13: 306.9(2), K1-C41: 325.2(2), K1-C49: 319.8(2), K1-C50: 331.8(2), K2-O4: 278.4(2), K2-O5: 272.1(2), K2-O6: 281.4(2), K2-C9: 315.7(2), K2-C29: 326.0(3), K2-C30: 323.5(2), K2-C31: 314.8(2), K2-C32: 308.6(2), K2-C33: 316.0(2), K3-O7: 281.4(2), K3-O8: 271.0(2), K3-O9: 276.9(2), K3-C29: 314.2(3), K3-C52: 304.8(2), K3-C53: 304.1(2). Die drei Fluorenyl-Anionen enthalten die folgenden Bezeichnungen für die Kohlenstoffatome: Fl1 = C1-C13; Fl2 = C21-33 und Fl3 = C41-C53.

Die drei Kalium-Ionen besitzen innerhalb des Komplexes ähnliche Koordinationssphären. Jedes Kalium-Ion ist dabei von den drei Sauerstoffatomen der Diglyme-Liganden sowie jeweils von zwei Fluorenyl-Anionen  $\eta^1$ - bis  $\eta^5$ -artig koordiniert. Bei der Koordination der Diglyme-Moleküle an die Kalium-Ionen fällt auf, daß jeweils ein kürzerer K-O-Abstand zu den mittleren Sauerstoffatomen (O2, O5 und O6) (270.8-272.1 pm; Mittelwert: 271.3 pm) und zwei längere K-O-Abstände zu den beiden äußeren Sauerstoffatomen (O1, O3, O4, O6, O7 und O8) (276.9-281.7 pm; Mittelwert: 279.5 pm) beobachtet werden (Abb. 5.10).



Abb. 5.10: Koordination des Diglyme-Liganden an das Kalium-Ion K2 in 10.

In allen anderen röntgenographisch untersuchten Verbindungen<sup>99</sup>, in denen Kalium-Ionen ebenfalls von allen drei Sauerstoffatomen eines Diglyme-Liganden komplexiert werden, findet man zwar vergleichbar große K-O-Abstände (264.3-297.3 pm) (Tab. 5.5), allerdings werden hier die größten K-O-Abstände zu den mittleren Sauerstoffatomen des Diglyme-Liganden beobachtet.

Komplex	K-O-Abstände [pm]	O-K-O-Winkel [°]	Literatur
[K <sub>2</sub> (COT)(diglyme)]	282.3-297.3	58.3-116.4	102
[K(diglyme)][Ce(COT) <sub>2</sub> ]	274.2-279.1	60.3-120.1	103
[K(diglyme)Yb(8-annulen) <sub>2</sub> ]	273.5-281.4	60.1-119.6	104
[K(diglyme)U(Me-8-	271.5-284.9 59.4-117.8		104
annulen) <sub>2</sub> ]			
[K <sub>2</sub> (COT-Me <sub>4</sub> )(diglyme) <sub>2</sub> ]	277.0-285.8	55.9-112.3	105
[K(CPh <sub>3</sub> )(diglyme)] <sub>n</sub>	264.3-278.0	60.4-121.7	87
$[KFl(diglyme)]_3  (10)$	270.8-281.7	60.6-114.1	Diese Arbeit

Die Kalium-Ionen üben jeweils zwei unterschiedliche Wechselwirkungen zu benachbarten Fluorenyl-Anionen aus. Zum einen beobachtet man stärkere  $\eta^2$ - bis  $\eta^5$ -artige Kontakte der Kalium-Ionen zum fünfgliedrigen Ring eines Fluorenyl-Anions und zum anderen schwächere, verbrückende  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artige Kontakte zum Fluorenyl-Anion der benachbarten KFl(diglyme)-Einheit. Am Kalium-Ion K1 findet man eine sehr unsymmetrische  $\eta^5$ -Bindung des fünfgliedrigen Ringes im Fluorenyl-Anion Fl1 mit zwei sehr kurzen K-C-Kontakten (306.9(2) und 308.5(2) pm), zwei mittleren K-C-Kontakten (321.4(2) und 324.5(2) pm) und einem langen Kontakt (331.8(2) pm). Das K2-Ion ist symmetrischer  $\eta^5$  an den Fünfring im Fluorenyl-Anion Fl2 gebunden. Hier werden K-C-Bindungskontakte von 308.6(2)-326.0(2) pm beobachtet. Die Abstände dieser beiden Kalium-Ionen zu den Mittelpunkten der Fünfringe der entsprechenden Fluorenylringe (K-C<sub>5Z</sub>) betragen 294.6 (K1) und 293.6 pm (K2). Das K3 weist nur zwei Bindungskontakte (304.1(2) und 304.8(2) pm) zum Fluorenyl-Anion Fl3 auf.

Die  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artigen K-C-Kontakte, die zur Verbrückung der beschriebenen KFl(diglyme)-Einheiten zum Trimer führen, betragen 314.2(2)-331.8(2) pm. Die Abstände der zentralen Kohlenstoffatome (C9, C29, C49) der fünfgliedrigen Ringe in den Fluorenyl-Anionen sind dabei stets am kürzesten. An diesen Atomen ist die Elektronendichte innerhalb des Fluorenyl-Anions nach MNDO-Rechnungen<sup>100</sup> auch am größten. Das von den Liganden an den Kalium-Ionen gebildete Koordinationspolyeder läßt sich mit dem Modell einer verzerrten quadratischen Pyramide beschreiben. Dies wird besonders beim K2 deutlich (Abb. 5.11). Die vier Ecken der Grundfläche werden von den drei Sauerstoffatomen (O4, O5 und O6) der Diglyme-Liganden und dem  $\eta^1$ -gebundenen Fluorenyl-Anion eingenommen und der Mittelpunkt des  $\eta^5$ -gebundenen Fluorenyl-Anions bildet die Spitze der Pyramide.



Abb. 5.11: Koordinationsphäre des Kalium-Ions K2.

In der Literatur sind bereits Röntgenstrukturanalysen von anderen Basenaddukten des Fluorenylkaliums beschrieben worden. Mit dem Neutralliganden TMEDA ergaben sich je nach Synthese- bzw. Kristallisationsbedingungen zwei verschiedene Komplexe. Im polymeren [KFl(tmeda)]<sub>n</sub><sup>81</sup> liegen parallele Fluorenylkalium-Zickzackketten vor, die durch TMEDA-Liganden zu einem polymeren Netz verbrückt werden (Abb. 1.4 /Kap.1). Zwischen den Kalium-Ionen und den Fünfringen der Fluorenyl-Anionen beobachtet man  $\eta^3$ -artige Kontakte mit K-C-Abständen von 304.3(2)-335.0(2) pm. Im monomeren Komplex [KFl(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>82</sup> liegt eine unsymmetrische  $\eta^5$ -Koordination des Kalium-Ions an den Fünfring des Fluorenyl-Anions vor. Die K-C( $\eta^5$ )-Bindungsabstände von 307.1(5)-332.0(4) pm entsprechen denen, die an den Kalium-Ionen K1 und K2 im Komplex **10** gefunden werden. In den monomeren Kronenether-Addukten [KFl(18-Krone-6)+0.5Toluol] und [{KFl(18-Krone-6)(thf)}] sowie im dimeren [{KFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)]<sup>84</sup> beobachtet man dagegen keine Wechselwirkung der Kalium-Ionen mit dem Fünfring der Fluorenyl-Anionen, sondern eine ungewöhnliche  $\eta^6$ -Wechselwirkung mit einem der sechsgliedrigen Ringe der Fluorenyl-Anionen. Die K-C( $\eta^6$ )-Bindungsabstände in diesen drei Komplexen sind

dementsprechend größer (323.4(4)-356.6(3) pm) als die, die in **10** gefunden werden. Im basenfreien  $KCp^4$  werden erwartungsgemäß deutlich kürzere K-C-Abstände (295.5(5)-314.0(6) pm) als in den basenhaltigen Fluorenylkalium-Komplexen beobachtet.

Tab. 5.6: Vergleich der K-C(Fünfring)-Wechselwirkungen in [KFl(tmeda)]<sub>n</sub>, [KFl(tmeda)<sub>2</sub>],KCp und [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10)

Verbindung	K-C(Fünfring)- Wechselwirkung	K-C-Abstände [pm]
[KFl(tmeda)] <sub>n</sub>	$\eta^3$	304.3(2)-335.0(2)
[KFl(tmeda) <sub>2</sub> ]	$\eta^5$	307.1(5)-332.0(4)
[KCp] <sub>n</sub>	$\eta^5$	295.5(5)-314.0(6)
$[KFl(diglyme)]_3$ (10)		
K1 in ( <b>10</b> )	$\eta^5$	306.9(2)-331.8(2)
K2 in ( <b>10</b> )	$\eta^5$	308.6(2)-326.0(2)
K3 in ( <b>10</b> )	$\eta^2$	304.1(2)-304.8(2)

## 5.4.3 Röntgenstrukturanalyse von [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11) und [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12)

Die Verbindungen  $[RbFl(diglyme)]_9$  (11) und  $[CsFl(diglyme)]_9$  (12) kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe *Cc*. Die beiden Komplexe liegen als völlig neuartige, cyclische, nonamere Aggregate vor.



**Abb. 5.12**: Strukturmodell von [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**11**). Die neun Fluorenyl-Anionen enthalten die folgenden Bezeichnungen der Kohlenstoffatome: Fl1 = C1-C13; Fl2 = C21-33; Fl3 = C41-C53; Fl4 = C61-C73; Fl5 = C81-93; Fl6 = C101-C113; Fl7 = C121-C133; Fl8 = C141-153; Fl9 = C161-C173.

Die asymmetrische Einheit besteht jeweils aus neun symmetrieunabhängigen [MFl(diglyme)]-Untereinheiten (M = Rb, Cs), in denen die Metall-Ionen von dem fünfgliedrigen Ring eines Fluorenyl-Anions  $\eta^2$ - bis  $\eta^5$ -artig und den drei Sauerstoffatomen eines Diglyme-Liganden koordiniert werden. Durch verbrückende  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artige Kontakte zu einem Fluorenyl-Anion der benachbarten Untereinheit werden die Koordinationsphären der Metall-Ionen komplettiert und die Nonamere aufgebaut (Abb. 5.12 und 5.17).

In den neun [RbFl(diglyme)]-Untereinheiten von **11** sind die Rubidium-Ionen mehr oder weniger symmetrisch über den Fünfringen der Fluorenyl-Anionen plaziert. Während sich z. B. das Rb6 relativ zentral über dem Fünfring befindet (Rb-C( $\eta^5$ )-Kontakte: 319.8-331.1 pm),



ist das Rb2 vielmehr direkt nur an eine Bindung des Fünfringes (Rb- $C(\eta^2)$ -Kontakte: 318.3 und 322.4 pm) koordiniert (Abb. 5.13 und 5.14).

**Abb. 5.13**: Symmetrische  $\eta^5$ -Koordination am Rb6. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb6-C109: 327.4(7), Rb6-C110: 331.1(7), Rb6-C111: 329.9(7), Rb6-C112: 324.1(6), Rb6-C113: 319.8(6).



**Abb. 5.14**:  $\eta^2$ -Koordination am Rb2. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb2-C29: 318.3(7), Rb2-C33: 322.4(7), Rb2-C30: 341.5(8), Rb2-C32: 351.3(6), Rb2-C31: 363.3(6).

Für die anderen Rubidium-Ionen ergeben sich bei Berücksichtigung von Rb-C-Kontakten bis 340 pm  $\eta^2$ - (Rb9),  $\eta^3$ - (Rb5),  $\eta^4$ - (Rb4, Rb7, Rb8) und  $\eta^5$ - (Rb1, Rb3) artige Wechselwirkungen mit den Fünfringen der Fluorenyl-Anionen (Tab. 5.7). Die Abstände der Rubidium-Ionen zu den jeweiligen Mittelpunkten der Fünfringe (Rb-C<sub>5Z</sub>) liegen zwischen 303.0 pm (Rb6) bis 317.4 pm (Rb2).

Kation/ Anionpaar	Rb-Fünfring-Abstände innerhalb der 9 Untereinheiten	*	Rb-C <sub>5Z</sub>	Kation/ Anionpaar	verbrückende Rb-C-Kontakte	*
Rb1/Fl1	325.6(6)-337.3(6)	$\eta^5$	307.7	Rb1/Fl2	331.7(6)-340.3(6)	$\eta^3$
Rb2/Fl2	318.3(7)-322.4(6)	$\eta^2$	317.4	Rb2/Fl3	324.6(7)	$\eta^1$
Rb3/Fl3	317.9(7)-339.6(8)	$\eta^5$	305.1	Rb3/Fl4	323.2(6)	$\eta^1$
Rb4/Fl4	326.6(6)-337.5(7)	$\eta^4$	310.8	Rb4/Fl5	329.2(5)-333.5(6)	$\eta^2$
Rb5/Fl5	323.2(6)-336.9(6)	$\eta^3$	312.6	Rb5/Fl6	325.6(8)-336.0(8)	$\eta^2$
Rb6/Fl6	319.8(6)-331.1(7)	$\eta^5$	303.0	Rb6/Fl7	329.9(7)	$\eta^1$
Rb7/Fl7	319.7(6)-339.2(7)	$\eta^4$	310.0	Rb7/Fl8	331.3(7)-334.2(6)	$\eta^2$
Rb8/Fl8	322.9(7)-338.5(6)	$\eta^4$	310.8	Rb8/Fl9	326.5(7)	$\eta^1$
Rb9/Fl9	311.6(6)-316.8(6)	$\eta^2$	314.7	Rb9/Fl1	328.1(7)	$\eta^1$

Tab. 5.7: Ausgewählte Rb-C-Abstände [pm] im Komplex [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11).

\* Haptizität der betrachteten Rb/Fl-Wechselwirkung

Durch  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artige Kontakte der Rubidium-Ionen zum Fluorenyl-Anion der benachbarten Untereinheit werden diese in charakteristischer Weise miteinander verbrückt und somit die Koordinationsphären der Metall-Ionen komplettiert. Die Verbrückung erfolgt bei jedem dritten Rubidium-Ion (Rb3, Rb6, Rb9) im Nonamer-Ring durch  $\eta^1$ -artige Wechselwirkung mit dem zentralen C-Atom (C69, C129, C9) des fünfgliedrigen Ringes im Fluorenyl-Anion (Fünfringspitze) (Abb. 5.15). Die Rb-C-Abstände betragen 323.2(6)-329.9(7) pm.



Abb. 5.15: Koordinationsphäre von Rb3. Zeigt die  $\eta^1$ -artige Verbrückung zum Fluorenylliganden der benachbarten [RbFl(diglyme)]-Einheit Ausgewählte Abstände [pm]: Rb3-C49: 332.5(8), Rb3-C50: 339.6(8), Rb3-C51: 332.9(9), Rb3-C52: 317.9(7), Rb3-C53: 320.1(7), Rb3-C69: 323.2(6).

Die Verbrückung der verbleibenden sechs Rubidium-Ionen erfolgt durch  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artige Kontakte zur oberen Peripherie (ohne "Fünfringspitze") der Fluorenyl-Anionen (Abb. 5.16). Bei dieser Art der Verbrückung werden auch C-Atome der sechsgliedrigen Ringe der Fluorenyl-Anionen an der Koordination der Rubidium-Ionen beteiligt. Die Rb-C( $\eta^1$  bis  $\eta^3$ )-Abstände betragen 324.6(7)-340.3(6) pm.



Abb. 5.16: Koordinationsphäre von Rb1. Zeigt die  $\eta^3$ artige Verbrückung zum Fluorenylliganden der benachbarten [RbFl(diglyme)]-Einheit. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb1-C9: 331.0(6), Rb1-C10: 337.3(6), Rb1-C11: 334.4(6), Rb1-C12: 326.5(6), Rb1-C13: 325.6(6), Rb1-C31: 331.7(6), Rb1-C24: 338.0(7), Rb1-C32: 340.3(6).



Der Komplex [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12) ist ähnlich wie 11 aufgebaut (Abb. 5.17).

**Abb. 5.17**: Strukturmodell von  $[CsFl(diglyme)]_9$  (**12**). Die neun Fluorenyl-Anionen enthalten die folgenden Bezeichnungen der Kohlenstoffatome: Fl1 = C1-C13; Fl2 = C21-33; Fl3 = C41-C53; Fl4 = C61-C73; Fl5 = C81-93; Fl6 = C101-C113; Fl7 = C121-C133; Fl8 = C141-153; Fl9 = C161-C173.

Für die Metall-Ionen in den neuen [CsFl(diglyme)]-Untereinheiten von **12** ergeben sich bei Berücksichtigung von Cs-C-Kontakten bis 350 pm  $\eta^2$ - (Cs2),  $\eta^3$ - (Cs4),  $\eta^4$ - (Cs1, Cs6, Cs8, Cs8) und  $\eta^5$ - (Cs3, Cs5, Cs7) artige Wechselwirkungen mit den Fünfringen der Fluorenyl-Anionen (Tab. 5.8). Die kürzesten Cs-C-Abstände (314(2) und 328(2) pm) werden hierbei am Cs2 beobachtet, welches aus dem Fünfring-Zenrum in Richtung eines Sechsringes verschoben ist (Abb. 5.18). Die Abstände der Cäsium-Ionen zu den jeweiligen Mittelpunkten der Fünfringe (Cs-C<sub>5Z</sub>) betragen 317-323 pm.



Abb. 5.18:  $\eta^2$ -Koordination am Cs2. Ausgewählte Abstände [pm]: Cs2-C30: 314(2), Cs2-C3: 328(2), Cs2-C29: 354(2), Cs2-C32: 356(2), Cs2-C21: 365(3).

Die Verbrückung an den Cäsium-Ionen Cs2, Cs5 und Cs8 erfolgt durch  $\eta^1$ -artige Wechselwirkung mit dem zentralen C-Atom (C9, C69, C129) des fünfgliedrigen Ringes im Fluorenyl-Anion (Fünfringspitze) der benachbarten Untereinheit. Die Cs-C-Abstände betragen 332(2)-341(2) pm. An den restlichen sechs Cäsium-Ionen erfolgt die Verbrückung durch  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ -artige Kontakte zur oberen Peripherie der Fluorenyl-Anionen. Die Cs-C( $\eta^1$  bis  $\eta^3$ )-Abstände betragen 322(2)-350(2) pm.

Kation/ Anionpaar	Cs-Fünfring-Abstände innerhalb der 9 Untereinheiten	*	Cs- C <sub>5Z</sub>	Kation/ Anionpaar	verbrückende Cs-C-Kontakte	*
Cs1/Fl1	328(2)-350(2)	$\eta^4$	320	Cs1/Fl9	332(2)-342(2)	$\eta^2$
Cs2/Fl2	314(2)-328(2)	$\eta^2$	322	Cs2/Fl1	335(2)	$\eta^1$
Cs3/Fl3	332(2)-347(2)	$\eta^5$	317	Cs3/Fl2	322(2)-346(2)	$\eta^2$
Cs4/Fl4	326(2)-338(2)	$\eta^3$	320	Cs4/Fl3	339(2)-345(2)	$\eta^2$
Cs5/Fl5	329(2)-350(2)	$\eta^5$	318	Cs5/Fl4	341(2)	$\eta^1$
Cs6/Fl6	335(2)-345(2)	$\eta^4$	319	Cs6/Fl5	324(2)-350(2)	$\eta^3$
Cs7/Fl7	334(2)-346(2)	$\eta^5$	319	Cs7/Fl6	332(2)-345(2)	$\eta^2$
Cs8/Fl8	328(2)-350(2)	$\eta^4$	321	Cs8/Fl7	332(2)	$\eta^1$
Cs9/Fl9	339(2)-347(2)	$\eta^4$	323	Cs9/Fl8	332(2)-340(2)	$\eta^2$

Tab. 5.8: Ausgewählte Cs-C-Abstände [pm] im Komplex [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11).

\* Haptizität der betrachteten Cs/Fl-Wechselwirkung

Die Rubidium- und Cäsium-Ionen werden von den drei Sauerstoffatomen des Diglyme-Liganden chelatartig in ähnlicher Weise wie die Kalium-Ionen im Komplex **10** koordiniert. Zu den mittleren Sauerstoffatomen der Diglyme-Liganden ergeben sich stets kürzere M-O-Abstände (M = Rb: 284.2(4)-291.3(4) pm; Mittelwert: 288.2 pm und M = Cs: 297(2)-307(2) pm; Mittelwert: 302 pm) als zu den äußeren Sauerstoffatomen (Rb: 291.1(5)-300.7(5) pm; Mittelwert: 296.0 pm und Cs: 306(2)-316(2) pm; Mittelwert: 312 pm ) (Tab. 5.10 und 5.11). In den Verbindungen [Rb<sub>2</sub>(COT)(diglyme)]<sup>101</sup> und [{Cs(diglyme)}<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)]<sup>n<sup>106</sup></sup> wurden dagegen kürzere Rb-O- bzw Cs-O-Abstände zu den äußeren Sauerstoffatomen und ein deutlich längerer Kontakt zum mittleren Sauerstoffatom der Diglyme-Liganden innerhalb der Komplexe gefunden, während im Komplex [Cs(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NS)(diglyme)]<sup>n<sup>107</sup></sup> ein ähnlicher Biß des Diglyme-Moleküls wie in **10**, **11** und **12** entsprechen in etwa den Verhältnissen, die in den zitierten Literaturbeispielen beobachtet wurden. Andere Komplexe mit "M(diglyme)-Einheiten" (M = Rb, Cs) wurden bisher nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht<sup>108</sup>.

Komplex	Abstand des mittleren O-Atoms des Diglyme-Liganden zum Metall-Ion	Abstand der äußeren O-Atome des Diglyme-Liganden zum Metall-Ion	O-M-O- Winkel	Literatur
[Rb <sub>2</sub> (COT)(diglyme)]	308.6	289.2; 289.2	56.0-111.7	101
[RbFl(diglyme)]9	288.2	296.0	57.0-109.2	Diese
				Arbeit
$[Cs(C_{12}H_8NS)$	307.6	322.6; 324.8	54.0-106.3	107
(diglyme)] <sub>n</sub>				
[{Cs(diglyme)} <sub>2</sub>	319.1	304.1; 305.7	54.0-108.9	106
$(Ph_2C_2Ph_2)]_n$				
[CsFl(diglyme)]9	302	312	53.8-104.6	Diese
				Arbeit

**Tab. 5.9**: Vergleich ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°] in Komplexen mit "M(diglyme)-Einheiten" (M = Rb, Cs)

Tab. 5.10: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11)

Rb-Ion	Abstand zum mittleren Sauerstoffatom des Diglyme-Liganden	Abstand zu den beiden äußeren Sauerstoffatomen des Diglyme-Liganden	O-Rb-O-Winkel
Rb1	289.4(4)	294.3(5); 299.0(5)	57.1(1)-104.6(1)
Rb2	286.9(5)	294.9(6); 298.4(6)	57.2(1)-107.6(2)
Rb3	287.0(4)	291.1(5); 291.9(5)	58.2(1)-108.3(1)
Rb4	290.0(4)	297.3(5); 300.7(5)	57.0(1)-106.1(1)
Rb5	288.6(4)	295.8(5); 299.0(5)	57.6(1)-107.5(1)
Rb6	287.0(4)	292.6(5); 294.3(5)	58.1(2)-109.1(1)
Rb7	289.0(5)	293.7(5); 300.6(5)	57.6(1)-107.6(1)
Rb8	291.3(4)	292.8(5); 297.8(5)	58.3(1)-107.6(1)
Rb9	284.2(4)	294.9(5); 298.5(5)	58.5(2)-109.2(1)
Mittelwert:	288.2	296.0	

 Tab. 5.11: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex [CsFl(diglyme)]9 (12)

Cs-Ion	Abstand zum mittleren Sauerstoffatom des Diglyme-Liganden	Abstand zu den beiden äußeren Sauerstoffatomen des Diglyme-Liganden	O-Cs-O-Winkel
Cs1	307(2)	309(2); 315(1)	53.8(4)-100.7(4)
Cs2	299(1)	310(2); 314(2)	54.6(4)-104.5(5)
Cs3	297(2)	308(2); 315(1)	54.0(4)-101.0(4)
Cs4	305(1)	310(2); 316(2)	54.8(4)-101.8(4)
Cs5	297(2)	306(2); 311(2)	55.2(5)-104.6(5)
Cs6	306(1)	313(1); 316(2)	54.1(4)-102.0(4)
Cs7	298(2)	312(2); 315(2)	55.2(4)-103.7(5)
Cs8	304(2)	308(2); 312(2)	54.8(4)-101.7(5)
Cs9	304(1)	312(2); 313(2)	54.9(4)-102.8(5)
Mittelwert:	302	312	

Vom Fluorenylrubidium und Fluorenylcäsium sind die Basenaddukte [RbFl(pmdta)]<sup>85</sup>.  $[CsFl(thf)]_n^{85}$  und  $[CsFl(pmdta)]_n^{85}$  in der Literatur bereits erwähnt worden. Aufgrund von fehlgeordneten Molekülteilen in den beiden Cäsium-Verbindungen wurden allerdings keine Abstände und Winkel angegeben. Im [RbFl(pmdta)]<sub>n</sub> liegen rechteck-wellenförmige, polymere Ketten vor (Abb. 5.19). Hier wird die Koordinationsphäre der Rubidium-Ionen durch Kontakte zu den drei Stickstoffatomen des PMDTA-Liganden, durch eine  $\eta^5$ -artige Wechselwirkung zu einem Fluorenyl-Anion und durch einen verbrückenden  $\eta^1$ - bis  $\eta^2$ -artigen Kontakt zur Fünfringspitze eines benachbarten Fluorenyl-Anions gebildet. Sowohl die Rb- $C(\eta^{5})$ -Abstände (322(1)-341(1) pm) als auch die Rb- $C(\eta^{1-2})$ -Kontakte (316(1)-323(1) pm) entsprechen denen, die in 11 beobachtet werden, was für eine ähnlich starke Koordination der Neutralbasen spricht. Scheinbar läßt sich durch die Wahl der Liganden (Diglyme versus PMDTA) die bevorzugte Aggregation der [RbFl(Neutralbase)]-Einheiten zum diskreten Nonamer oder zum Polymer beeinflussen. Der Cs2-C30-Abstand von 314(2) pm im Komplex 12 stellt im Vergleich zu allen anderen Cäsiumorganylen, deren Festkörperstruktur bestimmt wurden, den kürzesten Cs-C-Abstand dar. Im basenfreien CsCp<sup>24</sup> betragen die Cs-C-Abstände beispielsweise 329.6-338.9 pm.



Abb. 5.19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [RbFl(pmdta)]<sub>n</sub><sup>85</sup>.

#### 5.5 Zusammenfassung von Kapitel 5

Die Umsetzung der binären Fluorenylalkalimetall-Verbindungen MFl (M = Li - Cs) mit einem deutlichen Überschuß des dreizähnigen Neutralliganden Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) führt, obwohl stets gleiche Synthesebedingungen verwendet wurden, zur Bildung der stöchiometrisch verschiedenen Produkte MFl(diglyme)<sub>2</sub> (für M = Li (8) und Na (9)) und MFl(diglyme) (für M = K (10), Rb (11) und Cs (12)). <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in THF-d<sub>8</sub> ergaben, daß die Reaktionsprodukte in Lösung unterschiedliches Verhalten aufweisen: Während die Diglyme-Liganden in den Verbindungen 8 und 9 am Metall-Ion koordiniert bleiben, werden sie in den Verbindungen 10 - 12 komplett gegen THF-Moleküle ausgetauscht, so daß die gleichen chemischen Verschiebungen der Protonensignale des Diglyme-Liganden wie beim unkomplexierten Diglyme gefunden werden. Die Aufklärung der Festkörperstrukturen von 8 - 12 durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ergab in Abhängigkeit von der Kationengröße das Vorliegen von drei verschiedenen Strukturtypen: Die Lithium- und Natriumverbindungen 8 und 9 kristallisieren als solvens-separierte Ionenpaarkomplexe  $[M(diglyme)_2][Fl]$  (M = Li (8) und Na (9)) mit nacktem Fluorenyl-Anion. Die Metall-Ionen in den komplexen  $[M(diglyme)_2]^+$ -Kationen sind dabei verzerrt-oktaedrisch von den sechs Sauerstoffatomen der zwei Diglyme-Liganden koordiniert (Abb. 5.20).



Abb. 5.20: Salzartige Struktur von [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8).

Die Kaliumverbindung [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10) liegt als cyclisch-trimeres Kontaktionenpaar vor, in dem die Kalium-Ionen jeweils von zwei Fluorenyl-Anionen und von drei Sauerstoffatomen eines Diglyme-Liganden umgeben sind (Abb. 5.21).



Abb. 5.21: Molekülstruktur vom cyclisch-trimeren [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10).

Die Koordinationssphären der Rubidium- und Cäsium-Ionen in den beiden cyclischnonameren Komplexen [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**11**) und [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**12**) sind hierzu sehr ähnlich aufgebaut. Abb. 5.22 verdeutlicht die Aggregation der jeweils neun symmetrieunabhängigen MFl-Einheiten (M = Rb und Cs) in den nonameren Komplexen.



Abb. 5.22: Modell der Molekülstrukturen der cyclisch-nonameren Komplexe  $[RbFl(diglyme)]_9$  (11) und  $[CsFl(diglyme)]_9$  (12) (ohne Darstellung der Diglyme-Liganden).

Alle Alkalimetall-Ionen in den Komplexen 10 - 12 weisen eine stärkere  $\eta^2$ - bis  $\eta^5$  Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zu einem Fluorenylfünfring und eine schwächere  $\eta^1$ - bis  $\eta^3$ Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zur unteren oder oberen Peripherie eines benachbarten Fluorenylringes auf. Die dabei beobachteten K-C- und Rb-C-Abstände entsprechen in etwa denen, die in anderen basenhaltigen Komplexen von Kalium- und Rubidiumorganylen mit Cyclopentadienyl- oder Fluorenyl-Anionen gefunden worden sind. Im Komplex [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12) werden dagegen die bisher kürzesten Cs-C-Bindungen (314 pm) aller untersuchten Cäsiumorganyle überhaupt beobachtet. Für die Fluorenylliganden in den Komplexen 10 – 12 findet man ähnliche C-C-Abstände und C-C-C-Winkel, wie sie bereits in anderen Fluorenylalkalimetall-Verbindungen gefunden worden sind. In den drei Kontaktionenpaar-Komplexen [MFl(diglyme)]<sub>n</sub> (M = K, Rb, Cs) (10 – 12) liegt ein für Alkalimetall-Diglyme-Verbindungen sehr ungewöhnlicher Biß des Diglyme-Liganden vor, der sich dadurch auszeichnet, daß das mittlere Sauerstoffatom stärker an das Kation als die beiden äußeren Sauerstoffatome koordiniert ist (Abb. 5.23 A). Bei allen anderen untersuchten Alkalimetall-Diglyme-Verbindungen beobachtet man dagegen längere M-O-Abstände zum mittleren Sauerstoffatom des Diglyme-Liganden (Abb. 5.23 B).



**Abb. 5.23**: Verschiedenartiger Biß des Diglyme-Liganden: A: In den  $[MFl(diglyme)]_n$ -Komplexen (M = K, Rb, Cs) koordiniert das mittlere Sauerstoffatom des Diglyme-Liganden stärker an das Kation als die äußeren Sauerstoffatome; B: Bei anderen [MX(diglyme)]-Verbindungen (X = Anion) findet man dagegen längere M-O-Abstände zum mittleren Sauerstoffatom.

Die Bildung von drei unterschiedlichen Strukturtypen in den fünf Fluorenylalkalimetall-Verbindungen 8 - 12 spiegelt die oft beobachtete strukturelle Vielfalt der polaren Organometall-Verbindungen wieder. Für die Bevorzugung eines bestimmten Strukturtyps ist in der Regel eine Kombination verschiedenster Wechselwirkungen (elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Metall-Ionen und Carbanionen, dipolare Anziehungskräfte zwischen den Neutralbasen und den Metall-Ionen sowie sterische Effekte) innerhalb des Komplexes verantwortlich. Insbesondere die sterischen Effekte werden stark durch die Kationengröße beeinflußt. Die Zunahme des Kationenradius eines Alkalimetall-Ions erhöht auch seine Koordinationszahl und ist in der Regel mit der Tendenz zur Multihaptobindung der Carbanionen verbunden. Innerhalb der ersten Hauptgruppe nimmt der Kationenradius vom Lithium (76 pm), Natrium (102 pm), Kalium (138 pm), Rubidium (152 pm) zum Cäsium (167 pm; jeweils für CN = 6) zu. Sowohl absolut (36 pm) als auch prozentual (35 %) ist die Zunahme der Kationengröße beim Übergang vom Natrium-Ion zum Kalium-Ion am größten, so daß es nicht verwunderlich erscheint, daß auch hier die Grenze zwischen der Bildung von solvens-separierten Ionenpaar- und Kontaktionenpaar-Komplexen in den Verbindungen **8** – **12** gefunden wird. Die Bildung von komplexen [M(diglyme)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen für M = Kalium bis Cäsium scheint sterisch sehr ungünstig zu sein, da sie bisher noch nie in Festkörperstrukturen beobachtet<sup>110</sup> worden sind. Gefunden wurde allerdings die Existenz eines [K(diglyme)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kations im Komplex [K(diglyme)<sub>3</sub>][V(Mes)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>V(Mes)<sub>3</sub>]<sup>109</sup> (Abb. 5.24).



**Abb. 5.24**: Komplexes  $[K(diglyme)_3]^+$ -Kation in der salzartigen Verbindung  $[K(diglyme)_3][V(Mes)_3N_2V(Mes)_3]^{109}$ .

Die bevorzugte Bildung von Kontaktionenpaar-Komplexen in den Verbindungen 10 - 12 könnte auf der stärkeren Bindung zwischen den Fluorenyl-Anionen (stark delokalisierte Ladung) und den leichter polarisierbaren Kationen  $K^+$ ,  $Rb^+$  und  $Cs^+$  gemäß des HSAB-Prinzips beruhen.

Das Auftreten von oligomeren Aggregaten in den Festkörperstrukturen von Organoalkalimetall-Verbindungen mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienyl, Indenyl

und Fluorenyl wurde bisher nur sehr selten beobachtet: In den Kristallstrukturen von  $[{\text{LiC}_5\text{Bz}_5}_2(\text{C}_6\text{D}_6)]^{111}$ ,  $[{\text{KFl}(18-\text{Krone-6})}_2(\text{dme})]^{84}$  sowie  $[\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{Ph}_2\text{P})](\text{dme})]^{112}$  liegen zweikernige Einheiten vor und im  $[\text{NaFl}(\text{tmpda})]_4^{78}$  sowie im C<sub>1</sub>-verbrückten Dilithiobis(cyclopentadienyl)-Komplex<sup>113</sup> [Li(tmeda)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li(tmeda)]\_4^{79} ergaben sich tetramere Aggregate. Von der Bildung trimerer oder nonamerer "Donut"-Strukturen wie cyclische Multidecker-Komplexe in Anlehnung an die "Sandwich"-Terminologie häufig bezeichnet<sup>113</sup> werden, wurde bisher in der Literatur nicht berichtet.

# 6 Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Fluorenylrubidiums und -cäsiums

## 6.1 Einleitung

Die Mehrzahl der Alkalimetallorganyle (Na - Cs) mit  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen, deren Festkörperstrukturen aufgeklärt wurden, weisen polymere, kettenartige Strukturen auf. Bei effektiver Solvatation des Alkalimetall-Ions können diese polymeren Strukturen aufgebrochen werden. Durch den Einsatz von makrocyclischen Polyethern, wie z. B. 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 oder Kryptanden (Abb. 6.1) gelang in den letzten Jahren die Synthese und Kristallstrukturaufklärung von Alkalimetallorganyl-Komplexen (Li - K), in denen entweder monomere Kontaktionenpaare, solvens-separierte Ionenpaare mit "nackten" Carbanionen oder komplexe sandwichartige Metallocen-Anionen vorlagen. Tabelle 6.1 liefert einen vollständigen Überblick der röntgenographisch untersuchten Kronenetherund Kryptand-Komplexe von Alkalimetallorganylen, die  $\pi$ -delokalisierte Carbanionen enthalten.



Abb. 6.1: Abkürzungen einiger Kronenether und Kryptanden

Man erkennt, daß es bisher noch keine strukturellen Untersuchungen an entsprechenden Rubidium- und Cäsiumorganylen gegeben hat. Dabei bietet sich hier der sechszähnige Ligand 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) an, mit dem bereits häufig erfolgreich Basenaddukte von anorganischen Rubidium- und Cäsiumsalzen dargestellt und röntgenographisch untersucht worden sind (Tab. 6.4 und 6.6).

**Tab. 6.1**: Kronenether- und Kryptand-Komplexe von Alkalimetallorganylen mit $\pi$ -delokalisierten Carbanionen

Metall	Komplex	Aggregation	Jahr	Literatur
Li	[Li(isodiCp) <sub>2</sub> ][Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]	salzartig	1994	114
	[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	salzartig	1991	115
	[LiCp(12-Krone-4)]	monomer	1991	115
	[Li[(RO) <sub>2</sub> BCp](12-Krone-4)]	monomer	1996	117
Na	[Na(isodiCp)(15-Krone-5)]	monomer	1998	118
	[Na <sub>2</sub> (18-Krone-6) <sub>3</sub> ][C <sub>5</sub> HPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	salzartig	1997	119
	[Na(2.2.1-Kryptand)][Fl]	salzartig	1994	77
Κ	[KCp(18-Krone-6)]	monomer	1999	84
	[KCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	monomer	1999	84
	[K(2.2.2-Kryptand)][isodiCp]	salzartig	1998	118
	[KInd(18-Krone-6)]	monomer	1999	84
	[KFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	monomer	1999	84
	[{KFl(18-Krone-6)}	monomer	1999	84
	{KFl(18-Krone-6)(thf)}]			
	$[{KFl(18-Krone-6)}_2(dme)]$	dimer	1999	84

In den Festkörperstrukturen der drei (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylkaliums<sup>84</sup> [KFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol, [{KFl(18-Krone-6)}{KFl(18-Krone-6)(thf)}] und [{KFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)] wurde die Bildung von [KFl(18-Krone-6)]-Einheiten beobachtet, in denen außergewöhnliche  $\eta^6$ -Wechselwirkungen zwischen den Kationen und einem der sechsgliedrigen Ringe im Fluorenyl-Anion vorlagen (Abb. 6.2). In diesen Komplexen ist das zentrale Kohlenstoffatom mit der höchsten Elektronendichte im Fluorenyl-Anion nicht an der K-C-Wechselwirkung beteiligt (siehe Abb. 6.2).



Abb. 6.2: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von [KFl(18-Krone-6)]\*0.5 Toluol.

Durch die Synthese und Kristallstrukturanalyse der (18-Krone-6)-Addukte des Fluorenylrubidium- und cäsiums sollen Vergleiche mit den oben genannten Fluorenylkalium-Verbindungen angestellt werden. Insbesondere soll ermittelt werden, inwieweit die Kationengröße Einfluß auf die bevorzugte Bildung bestimmter Aggregate (z. B. monomere oder dimere Kontaktionenpaare versus solvens-separierte Ionenpaare) und auf die Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung (z. B.  $\eta^5$  oder  $\eta^6$ ) nimmt.

## 6.2 Synthese von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Fluorenylrubidiums und -cäsiums

Durch die Umsetzung der basenfreien Verbindungen RbFl (6) und CsFl (7) mit äquimolarer Menge an 18-Krone-6 in Toluol bei 90 °C konnten die Produkte [MFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (M = Rb (13), M = Cs (14a)) in Ausbeuten von 70 % isoliert werden (6.1).

$$MFl + 18-Krone-6 \xrightarrow{\text{Toluol, 90 °C}} [MFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol$$
(6.1)  

$$M = Rb \quad (6) \qquad (13)$$
  

$$M = Cs \quad (7) \qquad (14a)$$

Die Umkristallisation von **14a** aus einer DME/Diethylether (1:1)-Lösung ergab das lösungsmittelfreie Produkt [CsFl(18-Krone-6)] (**14**). Die Umkristallisationen von **13** aus einer
THF/Toluol (1:5)-Lösung (a), aus Dioxan (b) und aus einer DME/Diethylether (1:1)-Lösung

(c) ergaben lösungsmittelhaltige Produkte mit den stöchiometrischen Zusammensetzungen:

- (a) [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a),
- (b) [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (**13b**),
- (c)  $[{RbFl(18-Krone-6)}_2(dme)]$  (13c).

### 6.3 Eigenschaften der dargestellten (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums und -cäsiums

Alle dargestellten (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums und -cäsiums sind sowohl in fester Form, wie auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Die Verbindungen sind orange bis dunkelrot gefärbt und weisen keine exakten Schmelzpunkte, sondern Zersetzungspunkte zwischen 147 und 154 °C auf. Die Verbindungen sind gut in Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan, aber nur mäßig in Toluol und Dioxan löslich. In n-Hexan und Cyclopentan sind die Substanzen schwer löslich. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen zeigen die C-O-Valenzschwingungen des Kronenethers als scharfe Bande im Bereich von 1104 bis 1111 cm<sup>-1</sup>. Die Absorptionen, die durch den aromatischen Charakter des Carbanions auftreten, liegen bei ähnlichen Wellenzahlen (3050-3020 cm<sup>-1</sup> und 1600-1550 cm<sup>-1</sup>) wie die der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen (siehe Kapitel 4). In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen, die in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen wurden, treten die Resonanzsignale der Fluorenyl-Anionen bei ähnlichen Werten auf, die bereits bei den Diglyme-Addukten des Fluorenylrubidiums und -cäsiums gefunden worden sind. Die Methylenprotonen des Kronenethers erscheinen als Singulettsignal bei 3.31 (13) und 3.21 ppm (14). Gegenüber dem unkomplexierten Kronenether ( $\delta = 3.55$  ppm) ergibt sich somit eine Hochfeldverschiebung von 0.23 bzw 0.33 ppm (Tab. 6.2). Eine Hochfeldverschiebung der Etherprotonen ist bereits bei anderen Fluorenylalkalimetall-Komplexen mit Polyethern<sup>67,84</sup> beobachtet und als Hinweis für das Vorliegen von Kontaktionenpaaren des Typs [MFl(Polyether)] (M = Na, K) gewertet worden. Die Etherprotonen werden hierbei durch den diamagnetischen Anisotropiebereich des Carbanions abgeschirmt und somit hochfeldverschoben.

Verbindung	Signallage der Kronenetherprotonen δ [ppm]
[KFl(18-Krone-6)] 0.5Toluol	3.26
[RbFl(18-Krone-6)]-0.5Toluol	3.31
[CsFl(18-Krone-6)]	3.21
18-Krone-6 (unkomplexiert)	3.55

**Tab. 6.2**: <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen der Kronenetherprotonen in den [MFl(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K-Cs)

Anscheinend liegen nach dem Auflösen der [MFl(18-Krone-6)]-Verbindungen (M = Rb, Cs) in THF-d<sub>8</sub> Kontaktionenpaare vor, in denen die Kronenether weiterhin komplexierend wirken. Würden sich solvens-separierte Ionenpaare der Form [M(18-Krone-6)(THF-d<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> + [Fl]<sup>-</sup> bilden, wäre eine Tieffeldverschiebung des Kronenethersignals zu erwarten, denn durch den induktiven Effekt des elektrophilen Metall-Ions würde die Elektronegativität der Sauerstoffatome des Kronenethers erhöht und die Etherprotonen würden entschirmt werden. Vollständig dissozierte Ionen liegen in Lösung scheinbar nicht vor, da sonst die chemische Verschiebung der Kronenetherprotonen von unkomplexiertem 18-Krone-6 (3.55 pm) beobachtet werden müßte.

### 6.4 Röntgenstrukturanalyse der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Fluorenylrubidiums und -cäsiums

Duch die Züchtung von geeigneten Einkristallen der neuen Verbindungen [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13), [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a), [{RbFl(18-Krone-6)} $_2$ (dioxan)] (13b), [{RbFl(18-Krone-6)} $_2$ (dme)] (13c), [CsFl(18-Krone-6)] (14) und [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (14a) und deren Untersuchung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelang die Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Verbindungen. Alle Komplexe, mit Ausnahme von 14 ( $P2_12_12_1$ ) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ /n. In den Verbindungen 13, 13a, 14 und 14a liegen monomere Kontaktionenpaare vor, während sich in den Komplexen 13b und 13c dimere Kontaktionenpaare bilden.

Die sechs [MFl(18-Krone-6)]-Komplexe (M = Rb und Cs) 13-13c und 14-14a enthalten [MFl(18-Krone-6)]-Einheiten als dominierendes Strukturelement. In allen Verbindungen mit

Ausnahme von [CsFl(18-Krone-6)] (14) ließ eine Lagefehlordnung des Fluorenyl-Anions (Abb. 6.3) zwar keine detaillierte Diskussion der M-C-Abstände zu, dennoch war in allen Fällen ein gleicher Koordinationsmodus zwischen Kation und Fluorenyl-Anion feststellbar.



Abb. 6.3: Fehlordnung des Fluorenyl-Anions in den Komplexen 13-13c und 14a

Die Alkalimetall-Kationen befinden sich weder direkt über dem fünfgliedrigen Ring des Fluorenyl-Anions, wie dies bei den meisten Fluorenylalkalimetall-Komplexen, noch direkt über einem der sechsgliedrigen Ringe des Fluorenyl-Anions, wie dies bei den Komplexen [KFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol und [{KFl(18-Krone-6)}2(dme)] der Fall ist. Vielmehr wird eine Wechselwirkung beobachtet, bei der sich die Kationen direkt über der Bindung zwischen den Atomen C13 und C12 befinden (siehe Abb. 6.4). In allen Komplexen werden die Alkalimetall-Ionen von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert. Im Falle der Fluorenylrubidium-Verbindungen ist jeweils die beste Ebene der sechs Sauerstoffatome (O<sub>6</sub>-Ebene) fast parallel (177.7-179.0°) zur Ebene des Fluorenyl-Anions ausgerichtet. Im Komplex 14 weist das Cäsium-Ion zwei sehr kurze Kontakte zu den Atomen C13 und C12 von 324.7(8) und 335.5(8) pm auf. Die nächstdichteren Cs-C-Kontakte liegen zwischen 351.6(10)-382.0(11) pm (Abb. 6.5). Der Cs-C-Abstand von 324.7 pm stellt den dichtesten CSD-bekannten<sup>138</sup> Kontakt zwischen einem Cäsium-Ion und einem Kohlenstoffatom dar. Nur im Komplex [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12) wird ein noch kürzerer Cs-C-Abstand (314 pm) gefunden. Der Winkel zwischen der besten Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers und dem Fluorenyl-Anion beträgt 165.7° und weicht damit relativ deutlich von 180° ab. Der sechsgliedrige Ring im Fluorenyl-Anion, der nicht an das Cäsium-Ion koordiniert, ist hier dem Kronenether entgegengebogen.



**Abb. 6.4**: [RbFl(18-Krone-6)]-Einheit in den Komplexen **13**, **13a**, **13b** und **13c** (ohne Darstellung der Fluorenylfehlordnung). Die beste Ebene der Fluorenyl-Anionen ( $C_{13}$ -Ebene) ist fast parallel zur O<sub>6</sub>-Ebene ausgerichtet. Winkel ( $C_{13}$ -Ebene/O<sub>6</sub>-Ebene) in **13**:177.7°, **13a**:178.4°, **13b**:178.7° und **13c**:179.0°.



**Abb. 6.5**: Strukturmodell von [CsFl(18-Krone-6)] (14). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs-C9: 351.6(10), Cs-C10: 379.3(11), Cs-C11: 370.0(9), Cs-C12: 335.5(8), Cs-C13: 324.7(8), Cs-C5: 382.0(11), Cs-C8: 365.7(9), C1-C2: 138(2), C2-C3: 142(2), C3-C4: 136.9(16), C4-C11 141.3(12), C5-C6: 134.4(15), C6-C7: 144.6(15), C7-C8: 138(2), C8-C13: 141.4(16), C9-C13: 139.3(16), C9-C10: 144.6(16), C10-C1: 138(2), C10-C11: 146.4(14), C11-C12: 139.8(14), C12-C13: 148.6(11). Winkel (C<sub>13</sub>-Ebene/O<sub>6</sub>-Ebene):165.7°.

Während die Toluol-Moleküle und das THF-Molekül in den Komplexen **13**, **13a** und **14a** jeweils nur als Kristallsolvens auftreten (dichtester Rb-C<sub>Toluol</sub>-Kontakt in **13**: 362.5 pm; dichtester Cs-C<sub>Toluol</sub>-Kontakt in **14a**: 434.6 pm; dichtester Rb-O<sub>THF</sub>-Abstand in **13a**: 344.8 pm), wirken die DME- (**13b**) und Dioxan-Moleküle (**13c**) als Lewisbasen und verbrücken über beide Sauerstoffatome zwei Rubidium-Ionen, was zur Ausbildung einer zweikernigen Struktur führt (Abb. 6.6). Der Rb-O<sub>DME</sub>-Abstand in **13b** beträgt 307.6 pm und der Rb-O<sub>Dioxan</sub>-Abstand in **13c** beträgt 323.5 pm.



Abb. 6.6: Strukturmodell von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>dioxan] (13b) ohne Darstellung der Fehlordnung im Fluorenyl-Anion.

In allen Strukturen nimmt der (18-Krone-6)-Ligand eine übliche Konformation an, in der sich die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers alternierend etwa 20 pm (18.9-22.5 pm) unterund oberhalb der besten Ebene (O<sub>6</sub>-Ebene) befinden. Die Rb-O-Abstände (Tab. 6.3) variieren zwischen 285.7(4) und 301.5(2) pm, was nur wenig kürzer als der Standardbindungsabstand von 288-315 pm für das "Rb(18-Krone-6)-System" ist. Der Ionenradius des Rubidium-Ions (152 pm) ist etwas zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers (140 pm) zu passen, deshalb beobachtet man innerhalb der vier [RbFl(18-Krone-6)]-Komplexe **13-13c** eine Verschiebung des Kations von 73.1-86.3 pm aus der O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers. In anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen werden zum Teil deutlich größere Verschiebungen (Rb-O<sub>6</sub>-Abstände) beobachtet (81-122 pm) (Tab. 6.4). In den beiden Fluorenylcäsium-Komplexen **14**  und **14a** ergibt sich aufgrund des größeren Kationenradius (167 pm) eine noch deutlichere Verschiebung der Metall-Ionen aus dem Hohlraum des Kronenethers. Die Abstände der Cäsium-Ionen zur O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers betragen 118 und 136 pm und die Cs-O-Abstände variieren zwischen 300.6 und 327.8 pm. In anderen Cs(18-Krone-6)-Komplexen sind die beobachteten Wechselwirkungen zwischen Cäsium-Ionen und dem Kronenether eher als schwächer zu bezeichnen, was sowohl anhand der mittleren Cs-O-Abstände (310-337.3 pm), als auch anhand der Verschiebung der Cäsium-Ionen aus der O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers (118-237 pm) deutlich wird (Tab. 6.5 und 6.6).

	13	13a	13b	13c
Rb-O1	290.7(2)	286.7(3)	298.4(4)	288(2)
Rb-O2	293.1(2)	296.9(4)	286.8(4)	288(2)
Rb-O3	297.5(2)	294.0(3)	300.1(4)	300(3)
Rb-O4	288.1(2)	290.0(3)	285.7(4)	290(3)
Rb-O5	301.5(2)	289.6(3)	287.8(4)	295(3)
Rb-O6	295.9(2)	300.5(3)	291.1(4)	298(4)
Rb-O (Mittelwert)	294.5	293.0	291.7	293
Rb-O <sub>6</sub> -Ring	86.3	83.0	73.1	81

Tab. 6.3: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Komplexen 13-13c

Komplex	Rb-O	Rb-O (Mittelwert)	Rb-O <sub>6</sub>	Literatur
[Rb(18-Krone-6)(12-Krone-4)Na]	296.9-310.1	304.9	122	120
[Rb(18-Krone-6)Rb]	288.0-302.4	295.6	93	121
[Rb(18-Krone-6)(12-Krone-4)Rb]	297.6-308.0	303.2	120	120
[Rb(18-Krone-6)O <sub>3*NH3</sub> ]	290.5-305.8	297.6	100	122
$[Rb(18-Krone-6)]_2[Cu_2Cl_6]$	290.8-303.9	298.1	81	123
$[Rb(18-Krone-6)]_2[Zn_2Se_{10}]$	288.3-315.2	300.3	-	124
[Rb(18-Krone-6)(NCS)] <sub>2</sub>	292.9-314.6	302.4	119	125, 126
$[Rb(18-Krone-6)(N_4C_{12}H_4)]_2$	287.5-303.0	295.4	-	127
13	288.1-301.5	294.5	87	Diese Arbeit
1 <b>3</b> a	286.7-300.5	293.0	83	Diese Arbeit
13b	285.7-300.1	291.7	73	Diese Arbeit
13c	288-300	293	81	Diese Arbeit

Tab. 6.4: Ausgewählte Abstände [pm] in Komplexen mit "Rb(18-Krone-6)-Einheiten"

Tab. 6.5: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Komplexen 14 und 14a

	14	14a
Cs-O1	317.4(5)	314.7(2)
Cs-O2	304.5(6)	300.6(2)
Cs-O3	311.9(7)	313.5(2)
Cs-O4	307.9(6)	304.0(2)
Cs-O5	327.8(8)	306.8(2)
Cs-O6	304.6(9)	308.6(2)
Cs-O (Mittelwert)	312.4	308.0
Cs-O <sub>6</sub> -Ring	135.8	117.8

Komplex	Cs-O	Cs-O (Mittelwert)	Cs-O <sub>6</sub>	Literatur
[Cs(18-Krone-6)(NCS)]	303.5-327.4	314.7	144	126
$[Cs(18-Krone-6)][Cs{AlMe_3}_3SO_4]$	313-359	n.a.	179/237	128
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ]	329.6-345.6	335.2	n.a.	129
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> Na]	328.7-346.7	335.7	n.a.	126, 130
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> Cs]	311.2-351.6	331.4	n.a.	131
[Cs(18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Se <sub>5</sub> ]*CH <sub>3</sub> CN	308.4-328.4	318.6	n.a.	132
$[Cs(18-Krone-6)]_2[Hg_2Se_{12}]$	304.3-326.0	312.8	n.a.	133
[Cs(18-Krone-6)(15-Krone-5)e]	313.5-338.2	323.2	n.a.	120
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][SF <sub>5</sub> ]	318.5-355.1	337.3	n.a.	134
[Cs(18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Se <sub>5</sub> ]*DMF	311.8-330.1	320.6	n.a.	135
	311.0-370.2	332.8		
[Cs(18-Krone-6)][I <sub>3</sub> ]	298.4-322.4	313.5	n.a.	136
[Cs(18-Krone-6)Cp <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> ]	301-319	310	n.a.	137
14	304.5-327.8	312.4	136	Diese Arbeit
14a	300.6-314.7	308.0	118	Diese Arbeit

Tab. 6.6: Ausgewählte Abstände [pm] in Komplexen mit "Cs(18-Krone-6)-Einheiten"

n.a. = nicht angegeben

#### und -cäsiums mit anderen Fluorenylalkalimetall-Verbindungen

In den Festkörperstrukturen der sechs [MFl(18-Krone-6)\*nL]-Verbindungen (M = Rb, Cs; nL = 0.5Toluol, 0.5THF, DME, Dioxan) liegen monomere (**13**, **13a**, **14**, **14a**) oder dimere (**13b** und **13c**) Aggregate vor. Die Verbrückung innerhalb der dimeren Komplexe wird durch die eingesetzten zweizähnigen Liganden (DME und Dioxan) erreicht. In allen anderen literaturbekannten Fluorenylrubidium- und Fluorenylcäsium-Verbindungen liegen oligomere (nonamere) oder polymere Aggregate vor, in denen die Fluorenyl-Anionen immer Wechselwirkungen zu zwei Metall-Ionen ausüben (Tab. 6.7).

 Tab. 6.7: Vergleich der röntgenographisch untersuchten Fluorenylrubidium- und

 Fluorenylcäsium-Verbindungen

Verbindung	Aggregation	Art der M-C- Wechselwirkung	Literatur
[RbFl(diglyme)] <sub>9</sub>	nonamer	$\eta^{2\text{-}5} + \eta^{1\text{-}3}$	Diese Arbeit
[RbFl(pmdta)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5+\eta^{1\text{-}3}$	85
[RbFl(18-Krone-6).0.5L1]	monomer	$\eta^2$	Diese Arbeit
$[\{RbFl(18-Krone-6)\}_2L_2]$	dimer	$\eta^2$	Diese Arbeit
[CsFl(diglyme)]9	nonamer	$\eta^{2\text{-}5} + \eta^{1\text{-}3}$	Diese Arbeit
[CsFl(thf)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^6 + \eta^6$	85
[CsFl(pmdta)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5+\eta^5$	85
[CsFl(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^2$	Diese Arbeit

 $L_1 = THF$ , Toluol;  $L_2 = DME$ , Dioxan;

Monomere Fluorenylalkalimetall-Komplexe sind nur mit den leichteren Metallen Lithium, Natrium und Kalium bekannt (Tab. 6.8). Beim Vergleich der monomeren Komplexe ist der Trend der Metall-Ionen zur Multihapto-Bindung bei Zunahme der Kationengröße erkennbar. Um so mehr überraschen die  $\eta^2$ -artigen Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in den Kronenether-Komplexen des Rubidiums und Cäsiums. Im Gegensatz zu den  $\eta^2$  und  $\eta^3$ artigen Li-C-Kontakten in den Verbindungen [LiFl(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>80</sup> und [LiFl(Chinuklidin)<sub>2</sub>]<sup>83</sup> ist das zentrale Kohlenstoffatom (C9), welches die höchste Elektronendichte<sup>65,67</sup> im Fluorenyl-Anion hat, nicht an der Koordination beteiligt. In den [KFl(18-Krone-6)]-Komplexen<sup>84</sup> wird zwar eine deutlich größere Haptizität ( $\eta^6$ ) der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beobachtet, aber auch hier ist das zentrale Kohlenstoffatom des Fünfringes im Fluorenyl-Anion nicht an der Koordination beteiligt. Augenscheinlich ist die effektive Koordination der Metall-Kationen durch die sechs Sauerstoffatome des (18-Krone-6)-Liganden in den [MFl(18-Krone-6)\*L]-Komplexen (M = K, Rb, Cs) verantwortlich für die Verschiebung der Metall-Ionen aus der Mitte des Fluorenyl-Anions.

Verbindung	Art der M-C- Wechselwirkung	Fluorenyl-C-Atome, die an der M-C- Wechselwirkung beteiligt sind
[LiFl(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$\eta^2$	$\begin{array}{c} 3 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 10 \\ 9 \\ 13 \\ 8 \end{array}$
[LiFl(Chinuklidin) <sub>2</sub> ]	$\eta^3$	$2 \underbrace{)}_{10} \underbrace{)}_{9} \underbrace{)}_{13} \underbrace{)}_{8} \underbrace{)}_{7}$
[NaFl(pmdta)]	$\eta^5$	
[KFl(tmeda) <sub>2</sub> ]	$\eta^5$	
[KFl(18-Krone-6)*0.5L]	$\eta^6$	
[RbFl(18-Krone-6)*0.5L]	$\eta^2$	
[CsFl(18-Krone-6)]	$\eta^2$	$\begin{array}{c}3\\3\\1\\1\\1\\0\\9\end{array}$

 Tab. 6.8: Vergleich der röntgenographisch untersuchten monomeren Fluorenylalkalimetall 

 Verbindungen

L = Toluol, THF

Während die Kationengröße des Kalium-Ions fast maßgeschneidert für den Hohlraum des (18-Krone-6)-Liganden ist, werden die Rubidium- und Cäsium-Ionen deutlich aus der O<sub>6</sub>-

Ebene des Kronenethers verschoben, wodurch der Abstand zwischen dem Kronenether und dem Fluorenylliganden vergrößert wird. Ermöglicht wird dadurch einerseits die unterschiedliche Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung und zum anderen die nichtparallele Ausrichtung des Kronenethers zum Fluorenyl-Anion im Komplex [CsFl(18-Krone-6)]. In den entsprechenden analogen Kalium- und Rubidiumverbindungen ist der Abstand zwischen Kronenether und Fluorenyl-Anion kleiner, wodurch es aufgrund von sterischer Behinderung zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen beiden kommen kann, die eine parallele Anordnung von Kronenether und Carbanion veranläßt. Möglicherweise können durch die Abwinkelung im Komplex [CsFl(18-Krone-6)] sogar anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Kronenether und dem Fluorenyl-Anion wirksam werden (siehe dazu Kapitel 7). Die Abstände und Winkel innerhalb des nichtfehlgeordneten Fluorenyl-Anions in **14** entsprechen denen, die in den Verbindungen [MFl(diglyme)]<sub>n</sub> (M = K, n = 3; M = Rb, Cs, n = 9) **9** - **12** beobachtet worden sind.

# 7 Synthese und Kristallstrukturuntersuchung von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums

#### 7.1 Einleitung

Auf die überragende Bedeutung des Cyclopentadienyl-Liganden in der metallorganischen Chemie, sowie auf den Einsatz der Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen als Precursor zur Darstellung von Komplexen der s-, p-, d- und f-Elemente ist bereits im Kapitel 1 hingewiesen worden. Die besondere Stabilität der Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen im Vergleich zu anderen Alkalimetallorganylen liegt in der Fähigkeit des Anions begründet, eine negative Ladung effektiv über alle Atome des Carbanions zu verteilen. Die gleiche Eigenschaft wird ebenfalls von den benzokondensierten Derivaten des Cyclopentadienyls, dem schon vorgestellten Fluorenyl-Liganden und dem Indenyl-Liganden erfüllt. Verbunden mit der Stabilität der gebildeten Carbanionen ist der leichte Zugang der entsprechenden Alkalimetall-Komplexe durch Deprotonierung der korrespondierenden CH-Säuren Cyclopentadien, Inden und Fluoren mit alkalimetallhaltigen Basen oder den Metallen selbst (Abb. 7.1).



Abb. 7.1: pKa-Werte<sup>139</sup> der Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien, Inden und Fluoren

Wasserstoffatome im Cyclopentadienyl-Liganden Der Ersatz der durch sperrige Substituenten, wie Alkyl-, Silyl- oder Arylgruppen verändert die physikalischen und chemischen Eigenschaften<sup>10</sup> (z. B. Löslichkeit, Kristallinität und Stabilität) des entsprechenden Metallkomplexes. Beispielsweise die Verbindungen können  $[\text{Li}(C_5H_4\text{Si}Me_3)]_n^{21}$  und  $[\text{K}(C_5H_4\text{Si}Me_3)]_n^{22}$  in *n*-Hexan, bzw Toluol gelöst werden, während die unsubstituierten Verbindungen LiCp und KCp nur in koordinierenden Lösungsmitteln unter Basenaddukt-Bildung löslich sind.

Die Aufklärung der Kristallstrukturen von Alkalimetallorganylen mit  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen durch röntgenographische Methoden verzögerte sich bis weit in die 80er Jahre und gewinnt in den letzten Jahren ständig an Bedeutung (Diagramm 7.1).

**Diagramm 7.1:** Zahl der veröffentlichten Kristallstrukturen von Alkalimetallorganylen (MR) mit den carbanionischen Resten Cp, Cp' (alkyliert oder silyliert), Ind und Fl.



**Diagramm 7.2:** Verteilung der bekannten Kristallstrukturen von Alkalimetallorganylen (MR) mit den carbanionischen Resten Cp, Cp' (alkyliert oder silyliert), Ind und Fl auf die einzelnen Alkalimetalle.



Aus dem Diagramm 7.2 ist ersichtlich, daß überwiegend Strukturen von Organolithium-Verbindungen untersucht worden sind. Von Rubidium- und Cäsiumorganylen<sup>116</sup>, die alkylierte oder silylierte Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Liganden enthalten, sind bisher noch keine Röntgenstrukturdaten veröffentlicht worden, wohingegen seit 1996 einige Strukturen von Cyclopentadienylrubidium- und Cyclopentadienylcäsium-Verbindungen aufgeklärt werden konnten. Eine vollständige Übersicht der bekannten Kristallstrukturen von Cyclopentadienyl- (substituiert und unsubstituiert) und Indenylalkalimetall-Verbindungen geben die Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3.

**Tab. 7.1**:Vollständige<sup>140</sup> Übersicht der bekannten Festkörperstrukturen von Cyclopentadienyl-Alkalimetall-Verbindungen (hier sind nur die Verbindungen mit dem unsubstituierten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden aufgeführt).

			Metall-		
Metall	Verbindung	Aggregation	Kohlenstoff-	Jahr	Literatur
			Wechselwirkung		
Li	LiCp	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1997	4
	[LiCp(12-Krone-4)]	monomer	$\eta^5$	1991	115
	[TAS][LiCp <sub>2</sub> ]	komplex	$\eta^5+\eta^5$	1995	141
	[PPh <sub>4</sub> ][LiCp <sub>2</sub> ]	komplex	$\eta^5+\eta^5$	1994	142
Na	NaCp	polymer	$\eta^5+\eta^5$	1997	4
	[PPh <sub>4</sub> ][NaCp <sub>2</sub> ]	komplex	$\eta^5+\eta^5$	1996	143
	[NaCp(tmeda)] <sub>n</sub>	polymer	polymer $\eta^5 + \eta^5$		144, 145
	[NaCp <sub>2</sub> ](TAS) <sub>2</sub> [Cp]		$\eta^5 \! + \! \eta^5 + \! \eta^0$	1995	141
	$[Na_2Cp(thf)_6]$	komplex	$\eta^5+\eta^5$	1992	146
	$[(VCp_2)_3(OMe)_2O]$				
Κ	КСр	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1997	4
	$[KCp(Et_2O)]_n$	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1996	147
	[KCp(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	1999	84
Rb	α-RbCp	polymer	$\eta^5+\eta^5$	1997	23
	β-RbCp	polymer	$\eta^5+\eta^5$	1997	23
Cs	CsCp	polymer	$\eta^5+\eta^5$	1997	24
	$[PPh_4][Cs_2Cp_3]$	komplex	$\eta^5+\eta^5$	1996	143, 163
	[Cs(18-Krone-6)Pb <sub>2</sub> Cp <sub>5</sub> ]	dreikernig	$\eta^5$	1999	137

# **Tab. 7.2**:Vollständige<sup>140</sup> Übersicht der bekannten Festkörperstrukturen von Cyclopentadienyl-Alkalimetall-Verbindungen mit alkylierten oder silylierten Cyclopentadienyl-Liganden.

			Metall-		
Metall	Verbindung	Aggregation	Kohlenstoff-	Jahr	Literatu
			Wechselwirkung		r
Li	LiCp*	polymer	$n^{5} + n^{5}$	1999	76
	$[\text{Li}(C_5\text{H}_4\text{Me})(\text{tmeda})]$	monomer	່ ໗ <sup>5</sup> ່	1990	167
	$[Li(C_5H_4SiMe_3)(tmeda)]$	monomer	$\eta^5$	1984	168
	$[Li(C_5H_2(SiMe_3)_3)(tmeda)]$	monomer	$\eta^5$	1983	169
	$[Li(C_5H_2(SiMe_3)_3)(pmdta)]$	monomer	$\eta^5$	1983	169
	[Li(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )(chinuclidin)]	monomer	$\eta^5$	1985	148
	$[Li(C_5H_2(SiMe_3)_3)(thf)]$	monomer	$\eta^5$	1989	149
	$[Li_2(C_5H_4Me)(tmeda)_2]$	komplex	$\eta^5 + \eta^5$	1989	150
	$[(C_5H_4Me)_6U_2Me]$	-			
	$[Li(C_5H_4SiMe_3)]_n$	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1992	21
	$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3)]$	komplex	$\eta^0$	1991	115
	$[{Li(C_5Bz_5)}_2(C_6D_6)]$	dimer	$\eta^5 + \eta^5$	1996	111
	[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][Li(isodiCp) <sub>2</sub> ]	komplex	$\eta^5 + \eta^5$	1994	114
	[Li(isodiCp)(tmeda)]	monomer	$\eta^5$	1994	114
	[Ph <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub> ][Li( <sup>t</sup> BuCp) <sub>2</sub> ]	komplex	$\eta^5 + \eta^5$	1996	151
	$[\text{Li}(C_5H_4(C_{10}H_{13}))(\text{tmeda})]$	monomer	$\eta^5$	1997	152
	$[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{13}))]_n$	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1997	152
	$[Li(C_5(SiHMe_2)_5)(Ph_2C=O)]$	monomer	$\eta^5$	1993	153
	$[AlCp_2^*][Li(C_5Bz_5)_2]$	komplex	$\eta^5 + \eta^5$	1996	111
Na	[NaCp <sup>*</sup> (pyridin) <sub>3</sub> ]	monomer	η	1991	154
	[Na(isodiCp)(15-Krone-5)]	monomer	_η <sup>5</sup>	1998	118
	$[Na(C_5H_4Bz)(thf)]_n$	polymer	$\eta^{5} + \eta^{5}$	1992	155
	$[Na(C_5H_4(C_5H_9))(thf)]_n$	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1992	155
	$[Na(C_5HPh_4)(dme)_2]$	monomer	η	1996	86
	[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][C <sub>5</sub> HPh <sub>4</sub> ]	komplex	η	1997	156
	[Na(triglyme) <sub>2</sub> ][C <sub>5</sub> HPh <sub>4</sub> ]	komplex	η	1997	156
	$[Na_2(18-Krone-6)_3][C_5HPh_4]_2$	komplex	η	1997	119
	$[Na(C_5HPh_4)(thf)_3]$	monomer	ſης	1997	156
	$[Na(C_5H_4(C_{10}H_{13}))(thf)]_n$	polymer	$\eta^{2} + \eta^{2}$	1997	152
	$[Na(C_5H_4(C_{10}H_{13}))]_n$	polymer	$\eta^{2} + \eta^{2}$	1997	152
Κ	$[K(C_5H_4SiMe_3)]_n$	polymer	$\eta^{2} + \eta^{2}$	1987	22
	[KCp <sup>*</sup> (pyridin) <sub>2</sub> ]	polymer	$\eta^{5} + \eta^{5}$	1991	154
	$[K(C_5Bz_5)(thf)_3]$	monomer	η	1989	158
	[KCp*(18-Krone-6)]	monomer	ης	1999	84
	[K(2.2.2-Kryptand)][isodiCp]	komplex	jη <sup>0</sup>	1998	118
	$[K_2(C_5H'Bu)(18-Krone-6)_2]$	komplex	$\eta^{5} + \eta^{5}$	1992	157
	$[UH(C_5H_4'Bu)_3(thf)]$		5 5	100-	1.50
	$[K(C_5H_4(C_{10}H_{13}))(dme)]_n$	polymer	$\eta' + \eta'$	1997	152
Rb					

Cs			1

**Tab. 7.3**:Vollständige<sup>140</sup> Übersicht der bekannten Festkörperstrukturen von Indenyl-Alkalimetall-Verbindungen

			Metall-		
Metall	Verbindung	Aggregation	Kohlenstoff-	Jahr	Literatur
			Wechselwirkung		
Li	LiInd	polymer	$\eta^5$	1999	26
	[LiInd(tmeda)]	monomer	$\eta^5$	1975	159
	$[\text{Li}(1-\text{Me-C}_9\text{H}_6)(\text{thf})_3]$	monomer	$\eta^1$	1993	160
	[Li(1- <sup>t</sup> Bu-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> )(spartein)]	monomer	$\eta^3$	1993	160
Na	[NaInd(pmdta)]	monomer	$\eta^5$	1996	147
	[NaInd(tmeda)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^1\!\!+\!\!\eta^2$	1988	161
Κ	[KInd(tmeda)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5 + \eta^5$	1996	147
	[KInd(pmdta)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5 + \eta^3$	1996	147
	[KInd(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	1999	84
	[(KInd) <sub>2</sub> (thf)] <sub>n</sub>	polymer	$\eta^5 + \eta^6$	1999	162
Rb					
Cs					

Alle in den Tabellen 7.1 - 7.3 aufgelisteten Kristallstrukturen von Alkalimetallorganylen mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienyl (substituiert und unsubstituiert) und Indenyl lassen sich in die folgenden Typen von Aggregaten einordnen:

1. Polymere ohne Neutralbasenligand, wie z. B. MCp (M = Li - Cs),  $[Li(C_5H_4SiMe_3)]_n$  und  $[K(C_5H_4SiMe_3)]_n$  (Abb. 7.5).

2. Polymere mit Neutralbasenligand, wie z. B.  $[NaInd(tmeda)]_n$  und  $[NaCp(tmeda)]_n$  (Abb. 7.6).

3. Dimere (zweikernige Komplexe): nur [ $\{Li(C_5Bz_5)\}_2(C_6D_6)$ ] (Abb. 7.7).

4. Monomere wie z. B. [LiCp(12-Krone-4)], [Li( $C_5H_4Me$ )(tmeda)], [Na( $C_5HPh_4$ )(dme)<sub>2</sub>] und [NaInd(pmdta)] (Abb. 7.8).





**Abb. 7.4**: Salzartige MCp-Komplexen (M = Li - K, L = Neutralbase): a) solvens-separierte Ionenpaare, b) Komplexe mit sandwichartigem Alkalimetallocen-Anion, c) Komplexe mit invers-sandwichartigem Kation.

a) Solvens-separierte Ionenpaar-Komplexe mit nacktem Anion der allgemeinen Zusammensetzung:  $[ML_n]^+$   $[R]^-$  wie z. B. in  $[Li(12-Krone-4)_2][C_5H_2(SiMe_3)_3)]$ ,  $[Na(diglyme)_2][C_5HPh_4]$ ,  $[Na(triglyme)_2][C_5HPh_4]$  und [K(2.2.2-Kryptand)][isodiCp].

b) Komplexe mit sandwichartigem Alkalimetallocen-Anion, die die allgemeine Zusammensetzung:  $[Kation]^+$   $[MR_2]^-$  wie z. B. in  $[TAS][LiCp_2]$ ,  $[PPh_4][LiCp_2]$ ,  $[Li(12-Krone-4)_2][Li(isodiCp)_2]$  und  $[AlCp*_2][Li(C_5Bz_5)_2]$  haben.

c) Komplexe mit invers-sandwichartigem Kation, die die allgemeine Zusammensetzung:  $[ML_nRML_n]^+$  [Anion]<sup>-</sup> wie z. B. in  $[Na_2Cp(thf)_6][(VCp_2)_3(OMe)_2O]$ ,  $[Li_2(C_5H_4Me)(tmeda)_2]$  $[(C_5H_4Me)_6U_2Me]$ , und  $[K_2(C_5H'Bu)(18$ -Krone-6)\_2][UH(C\_5H\_4'Bu)\_3(thf)] haben.



Abb. 7.5a: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von NaCp<sup>4</sup>.



**Abb. 7.5b**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[K(C_5H_4SiMe_3)]_n^{22}$ .



Abb. 7.5c: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[Li(C_5H_4SiMe_3)]_n^{21}$ .



**Abb. 7.6a**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[NaInd(tmeda)]_n^{161}$ .



**Abb. 7.6b**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von [NaCp(tmeda)]<sub>n</sub><sup>144,145</sup>.



Abb. 7.7: Molekülstruktur der zweikernigen Verbindung  $[{Li(C_5Bz_5)}_2(C_6D_6)]^{111}$ .



**Abb.7.8**: Molekülstrukturen der monomeren Verbindungen  $[LiCp(12-Krone-4)]^{115}$  (oben links),  $[Li(C_5H_4Me)(tmeda)]^{145}$  (oben rechts),  $[LiInd(tmeda)]^{159}$  (unten links) und  $[Na(C_5HPh_4)(dme)_2]^{86}$  (unten rechts).

Der große Einfluß, den Substituenten des Cyclopentadienylringes auf die Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung und die Aggregation der Ionenpaare haben, wird am Beispiel der Umsetzung von LiCp und der beiden LiCp-Derivate (Li( $C_5H_2(SiMe_3)_3$ ) und Li(isodiCp)) mit zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 in Tetrahydrofuran deutlich (Abb. 7.9): Sind keine Substituenten vorhanden bildet sich ein monomeres Basenaddukt (I), wohingegen beim Vorhandensein von drei Trimethylsilyl-Substituenten ein solvens-separierter Ionenpaar-Komplex (II) mit einem nackten Anion gebildet wird. Im Falle des zweifach alkylierten LiCp's bildet sich ein solvens-separierter Ionenpaar-Komplex mit einem komplexen Lithocen-Anion (III).



**Abb. 7.9**: Einfluß der Substituenten im Cyclopentadienylring bei der Aggregation von Lewis-Basen-Addukten am Beispiel von LiCp (I) und zwei LiCp-Derivaten (II und III).

Zielsetzung dieses Kapitels ist zunächst die Synthese der basenfreien RbR- und CsR-Komplexe (R = Cp, Cp\* und Ind), die in der Literatur bisher nur für CsCp<sup>163</sup> beschrieben worden ist. Durch die Umsetzung der binären MR-Verbindungen (M = Rb, Cs und R = Cp, Cp\* und Ind) mit der Neutralbase 18-Krone-6 sollen dann Basenaddukte synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Insbesondere können dann durch Vergleiche mit den Komplexen [KR(18-Krone-6)] (R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) und [MFl(18-Krone-6)] (M = K - Cs) systematische Gemeinsamkeiten und Unterschiede z. B. in Bezug auf die Aggregation sowie die Art und Stärke der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung herausgearbeitet werden. Durch die einheitliche Wahl der Neutralbase in allen Komplexen ist die Aussicht auf aussagekräftige Informationen über den Einfluß von Kationengröße und Natur des Anions auf die oben genannten strukturellen Gegebenheiten in den [MR(18-Krone-6)]-Komplexen vielversprechend.

#### 7.2 Synthese von Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidium und -cäsium

Die Darstellung der basenfreien Verbindungen MCp und MCp\* (M = Rb, Cs) erfolgte durch Metallierung der Kohlenwasserstoffe mit den Metallen in Tetrahydrofuran oder Toluol (7.1). Nach etwa zwei Stunden waren die Metalle umgesetzt. Die heißen Lösungen wurden filtriert (RbCp\* wurde aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in Tetrahydrofuran nur gewaschen) und die Produkte durch Abdestillieren des Lösungsmittels bzw. durch Ausfällen mit Cyclopentan erhalten. Die Verbindungen fielen dabei in Ausbeuten von 63 bis 99 % als weiße, sehr luftempfindliche Pulver an.

$$R-H + M \xrightarrow{\text{THF},50^{\circ}\text{C}} 1/2 \text{ H}_2 + MR$$

$$R = \text{Cp}, \quad M = \text{Rb} \qquad (15) \\M = \text{Cs} \qquad (17) \\R = \text{Cp}^*, \quad M = \text{Rb} \qquad (19) \\M = \text{Cs} \qquad (21)$$

Die Deprotonierung der im Vergleich zum Fluoren stärkeren CH-Säure Inden ( $pK_a$ = 18.5) wurde analog zur Darstellung des basenfreien Fluorenylrubidiums und Fluorenylcäsiums mit Rubidium-hexamethyldisilazid bzw Cäsium-hexamethyldisilazid in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt (7.2). Die Produkte fielen dabei in Ausbeuten von 79 (**23**) und 83 % (**25**) als hellgrüne, sehr luftempfindliche Pulver an.

Inden + MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{EtO}_2}$$
 HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + MInd (7.2)  
M = Rb (1) (23)  
M = Cs (2) (25)

## 7.3 Synthese von (18-Krone-6)-Basenaddukten des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums

Die Umsetzung der basenfreien Verbindungen MR (M = Rb, Cs; R = Cp, Cp\* und Ind) mit 18-Krone-6 bei 50 °C lieferte die Produkte [MR(18-Krone-6)] in Ausbeuten von 30 bis 90 % (7.3).

18-Krone	-6 +	MR $\xrightarrow{\text{THF},50^{\circ}\text{C}}$	[MR(18-Krone-6)]	(7.3)
$\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{p},$	M = Rb	(15)	(16)	
	M = Cs	(17)	(18)	
$\mathbf{R}=\mathbf{C}\mathbf{p}^{*},$	$\mathbf{M} = \mathbf{R}\mathbf{b}$	(19)	(20)	
	M = Cs	(21)	(22)	
$\mathbf{R} = \mathbf{Ind},$	M = Rb	(23)	(24)	
	M = Cs	(25)	(26)	

## 7.4 Eigenschaften der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums

Die erhaltenen Komplexe sind sowohl in fester Form, wie auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Die Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen sind weiß und die Indenylkomplexe hellgrün gefärbt. Die Verbindungen weisen keine exakten Schmelzpunkte auf, sondern zersetzen sich zwischen 84 und 125 °C. Die Verbindungen sind gut in THF und Dimethoxyethan, aber nur mäßig in Diethylether löslich. In n-Hexan und Cyclopentan sind die Substanzen schwer löslich. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Substanzen zeigen die C-O-Valenzschwingungen des Kronenethers als starke Bande im Bereich von 1104-1112 cm<sup>-1</sup>. Der aromatische Charakter der Carbanionen läßt sich leicht im IR-Spektrum erkennen. Bei allen Komplexen erscheinen die Absorptionen der C=C-Deformationsschwingungen im Bereich von 1557-1583 cm<sup>-1</sup> als schwach ausgeprägte Banden. Die aromatischen C-H-Valenzschwingungen treten bei den Indenylkomplexen in zwei Absorptionsbanden zwischen 3027 und 3067 cm<sup>-1</sup> und bei den einzelne Bande  $3050 \text{ cm}^{-1}$ auf. um In den Cyclopentadienylkomplexen als Pentamethylcyclopentadienylkomplexen beobachtet man um 2700 cm<sup>-1</sup> die charakteristische Methylgruppen. **CH-Valenzschwingung** der Die Absorptionen der C-H-Deformationsschwingung (out of plane) treten bei den Indenylkomplexen zwischen 690 und 747 cm<sup>-1</sup> und bei den Cyclopentadienylkomplexen zwischen 692 und 696 cm<sup>-1</sup>auf.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen, die in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen wurden, treten die Resonanzen der Methylenprotonen des Kronenethers als Singulettsignale bei chemischen Verschiebungen auf. Während der Wert bei unterschiedlichen den Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylkomplexen zwischen 3.51-3.54 ppm liegt, findet man bei den Indenylkomplexen eine schwache Hochfeldverschiebung des Signals  $(\delta = 3.40 \text{ und } 3.44 \text{ ppm})$  gegenüber dem unkomplexierten Kronenether ( $\delta = 3.55 \text{ ppm}$ ), was möglicherweise auf das Vorliegen von unterschiedlichen Solvatspezies in Lösung schließen läßt. In den [MCp(18-Krone-6)]- und [MCp\*(18-Krone-6)]-Komplexen (M = Rb, Cs) scheint der Kronenether beim Auflösen gegen THF-d<sub>8</sub>-Moleküle ausgetauscht zu werden, erkenntlich Vergleich zum unkomplexierten Kronenether nicht verschobenen an den im Resonanzsignalen. Dagegen beobachtet man bei den entsprechenden Indenyl- und Fluorenylkomplexen ein Verhalten, welches sich durch das Vorliegen von Kontaktionenpaaren mit unausgetauschtem Kronenether erklären läßt (siehe auch Kap. 6.3). Die schwächere Hochfeldverschiebung der Kronenethersignale der Indenylverbindungen 24 und 26 im Vergleich zu den entsprechenden Fluorenylkomplexen ergibt sich möglicherweise aus den verschieden starken diamagnetischen Anisotropiebereichen der Carbanionen. Ein Vergleich mit den entsprechenden [KR(18-Krone-6)]-Komplexen ( $R = Cp, Cp^*$ , Ind und Fl) zeigt die gleichen Tendenzen für die Hochfeldverschiebung des Kronenethersignals in Abhängigkeit vom Carbanion (Tab. 7.4).

**Tab. 7.4**: Protonen-Signale des Kronenethers in den [MR(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K-Cs)

	Signallage der Kronenetherprotonen $\delta$ [ppm]					
[MR(18-Krone-6)]	R=Cp	R=Cp*	R=Ind	R=Fl		
M = K	3.55	3.55	3.43	3.26		
M = Rb	3.54	3.51	3.44	3.31		
M = Cs	3.52	3.54	3.40	3.21		
18-Krone-6						
unkomplexiert	3.55					

Die Resonanzsignale der 7 Protonen des Indenyl-Anions erscheinen im Bereich von  $\delta = 5.93$ -7.20 ppm. Die Abbildung 7.10 zeigt examplarisch einen Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Verbindungen **24**.



Abb. 7.10: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Verbindungen [RbInd(18-Krone-6)] (24)

Die drei Protonen des Fünfringes im Indenyl-Anion bilden ein AB<sub>2</sub>-System. Bei 5.9 ppm erscheint das Dublettsignal des Protonenpaares H-1/H-3 und bei 6.5 ppm das Triplettsignal des Protons H-2. Die zentrierten Multiplettsignale bei 6.3 und 7.2 ppm sind den Protonenpaaren 5, 6 und 4, 7 zuzuordnen, die im Sechsring ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System bilden. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen wurde aus den Untersuchungen<sup>84</sup> der [KInd(18-

Krone-6)]-Komplexe übernommen. Die Größe des Alkalimetall-Kations hat keinen signifikanten Einfluß auf die Signallagen der Indenylprotonen (Tab. 7.5).

**Tab. 7.5**: <sup>1</sup>H-NMR-Signallagen der Indenylprotonen in den [MInd(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K-Cs)

Verbindung	Signallage der	Indenylprotone	enδ[ppm]	
[MInd(18-Krone-6)]	H-1, -3	H-5, -6	H-2	H-4, -7
M=K	5.91	6.33	6.54	7.27
M=Rb (24)	5.93	6.34	6.54	7.25
M=Cs (26)	5.90	6.34	6.52	7.20

Die Lage des Singulettsignals der Cyclopentadienylprotonen bei 5.6 ppm, sowie des Singulettsignals der Methylprotonen des Pentamethylcyclopentadienyl-Anions bei 2.0 ppm in den [MR(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K-Cs, R = Cp, Cp\*) wird ebenfalls nicht durch die Größe des Alkalimetall-Kations beeinflußt.

Die <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Indenylkomplexe **24** und **26** zeigen kaum Abweichungen zu dem entsprechenden [KInd(18-Krone-6)]-Komplex (Tab. 7.6).

**Tab. 7.6**: <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Signallagen in den [MInd(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K-Cs)

$^{13}$ C-{ $^{1}$ H}-Signallagen $\delta$ [ppm]						
C-1, -3	C-2	C-4, -7	C-5, -6	C-8, -9	$OCH_2$	
93.5	118.2	119.2	111.9	130.5	70.8	
93.8	118.6	118.9	112.0	130.8	70.7	
94.5	118.6	118.9	112.1	130.8	71.0	
	<sup>13</sup> C-{ <sup>1</sup> H}-5 C-1, -3 93.5 93.8 94.5	<ul> <li><sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-Signallagen</li> <li>C-1, -3 C-2</li> <li>93.5 118.2</li> <li>93.8 118.6</li> <li>94.5 118.6</li> </ul>	<ul> <li><sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-Signallagen δ [ppm]</li> <li>C-1, -3 C-2 C-4, -7</li> <li>93.5 118.2 119.2</li> <li>93.8 118.6 118.9</li> <li>94.5 118.6 118.9</li> </ul>	<sup>13</sup> C-{ <sup>1</sup> H}-Signallagen δ [ppm]         C-1, -3       C-2       C-4, -7       C-5, -6         93.5       118.2       119.2       111.9         93.8       118.6       118.9       112.0         94.5       118.6       118.9       112.1	<sup>13</sup> C-{ <sup>1</sup> H}-Signallagen δ [ppm]         C-1, -3       C-2       C-4, -7       C-5, -6       C-8, -9         93.5       118.2       119.2       111.9       130.5         93.8       118.6       118.9       112.0       130.8         94.5       118.6       118.9       112.1       130.8	

7.5 Röntgenstrukturanalyse der (18-Krone-6)-Basenaddukte des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums Aus den dargestellten [MR(18-Krone-6)]-Verbindungen (M = Rb, Cs; R = Cp (16) und (18), Cp\* (20) und (22), Ind (24) und (26)) konnten durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur geeignete Kristalle für Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen gezüchtet werden. Es ergaben sich die folgenden Zusammensetzungen:

[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF	( <b>16a</b> )
[CsCp(18-Krone-6)]*THF	( <b>18a</b> )
[RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	(20a)
[CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	(22a)
[RbInd(18-Krone-6)]	(24)
[CsInd(18-Krone-6)]	(26)

Durch die Umkristallisation von [RbCp(18-Krone-6)] (**16**) aus DME konnten Einkristalle der Zusammensetzung [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (**16b**) gewonnen werden. In allen Komplexen liegen die Lösungsmittelmoleküle Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan lediglich als Kristallsolvensmoleküle ohne direkte Wechselwirkung mit den Metall-Ionen vor.



**Abb. 7.11**: Modell der monomeren [MR(18-Krone-6)]-Komplexe (M = Rb, Cs, R = Cp, Cp\* und Ind).

Bis auf  $[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][Cp]*2THF$  (**16a**) bilden alle Verbindungen monomere Komplexe mit der allgemeinen stöchiometrischen Zusammensetzung [MR(18-Krone-6)] (M = Rb, Cs, R = Cp, Cp\* und Ind) (siehe Abb. 7.11). Die Metall-Ionen, die oberhalb ihrer äquatorialen Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des (18-Krone-6)-Liganden komplexiert sind, weisen dabei stets eine  $\eta^5$ -Wechselwirkungen zum fünfgliedrigen Ring des Anions auf. Um die Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen der sieben Komplexe möglichst übersichtlich zu gestalten wird folgende Gliederung des vorliegenden Kapitels 7.5 vorgenommen: In den Kapiteln 7.5.1 bis 7.5.3 werden jeweils die Kristallstrukturen der monomeren Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenyl-Verbindungen beschrieben und mit den Strukturen anderer Organoalkalimetall-Verbindungen verglichen. In Kapitel 7.5.4 wird die ungewöhnliche Struktur von **16a** beschrieben. Auf die Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und dem Kronenether in den sieben Komplexen wird im Kapitel 7.5.5 näher eingegangen und ein Vergleich mit anderen [M(18-Krone-6)]-Verbindungen (M = K-Cs) angestellt. Im abschließenden Kapitel 7.5.6 werden dann die Beobachtungen zusammengefaßt.

### 7.5.1 Beschreibung der Kristallstrukturen der Cyclopentadienyl-Komplexe [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b) und [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a)

[RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a) in der Raumgruppe  $P2_1$ . Die Abbildungen 7.12 und 7.13 verdeutlichen die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen. Die Moleküle THF und DME sind nicht an die Metall-Ionen koordiniert.



Abb. 7.12: Struktur von [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b) ohne Darstellung des DME-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Rb-C1: 313.6(7), Rb-C2: 321.4(8), Rb-C3: 325.9(8), Rb-C4: 318.0(7), Rb-C5: 311.6(8), Rb-O1: 301.4(5), Rb-O2: 289.0(6), Rb-O3: 302.4(6), Rb-O4: 288.1(6), Rb-O5: 304.1(5), Rb-O6: 293.5(5).



**Abb. 7.13**: Struktur von [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (**18a**) ohne Darstellung des THF-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs1-C1: 330.5(6), Cs1-C2: 336.0(5), Cs1-C3: 344.7(5), Cs1-C4: 344.2(6), Cs1-C5: 335.7(6), Cs1-O1: 323.8(4), Cs1-O2: 310.0(4), Cs1-O3: 328.2(4), Cs1-O4: 313.3(4), Cs1-O5: 330.9(4), Cs1-O6: 309.1(4).

Beim Vergleich der beiden Strukturen fällt sofort auf, daß im Komplex [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b) der Kronenether fast paralell zum Carbanion angeordnet ist, während er in der Verbindung [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a) abgewinkelt ist. Der Winkel zwischen dem Zentrum der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers, dem Metall-Ion und dem Zentrum des Cyclopentadienylringes beträgt in 16b 176.1° und in 18a nur 154.4°. Auf diese Abwinkelung des Kronenethers, die ja ebenfalls bei der Verbindung [CsFl(18-Krone-6)] (14) beobachtet wurde, wird im Kapitel 7.4.5 näher eingegangen. Die Rb-C-Abstände (311.6(7)-325.9(8) pm, Mittelwert: 318.1 pm) und der Abstand des Rubidium-Ions zum Zentrum des Cp-Ringes (Rb-Cp<sub>z</sub>: 295.4 pm) in **16b** entsprechen in etwa den Werten, die in den beiden Modifikationen des basenfreien RbCp's gefunden werden (α-RbCp: Rb-C: 308.6-330.1 pm; Mittelwert: 316.7-321.4 pm; Rb-Cp<sub>7</sub>: 294.4-299.4 pm; β-RbCp: Rb-C: 313.9-322.8 pm Mittelwert: 318.0-318.8 pm; Rb-Cp<sub>7</sub>: 295.7-296.7 pm). Dagegen sind die Cs-C-Abstände in [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a) (330.5(6)-344.7(5) pm, Mittelwert: 338.2 pm) und der Abstand des Cäsium-Ions zum Mittelpunkt des Cp-Ringes (Cs-Cp<sub>Z</sub>: 316.6 pm) geringfügig größer als im basenfreien CsCp (Cs-C: 329.6-338.6 pm; Mittelwert: 334.6-337.8 pm; Cs-Cp<sub>Z</sub>: 312.3-315.7 pm) sowie im Komplex [Ph<sub>4</sub>P][Cs<sub>2</sub>Cp<sub>3</sub>] (Abb. 7.14) (Cs-C:330-338.5 pm; Mittelwert: 333-335 pm Cs-Cp<sub>Z</sub>: 310-313.4 pm).



**Abb. 7.14**: Molekülstruktur von [Ph<sub>4</sub>P][Cs<sub>2</sub>Cp<sub>3</sub>]<sup>143,163</sup>.

In der Verbindung  $[Cs(18-Krone-6)Pb_2Cp_5]^{137}$  werden dagegen erwartungsgemäß wesentlich größere Cs-C-Abstände (329.8-371.2 pm; Mittelwert: 351.4 pm; Cs-Cp<sub>Z</sub>: 330 pm) beobachtet, weil der verbrückende Cyclopentadienyl-Ligand eine starke Wechselwirkung mit dem Pb<sup>2+</sup>- Ion eingeht. Tabelle 7.4 liefert einen vergleichenden Überblick der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in den oben genannten Verbindungen. Röntgenstrukturdaten von anderen Komplexen des Cyclopentadienylrubidiums und -cäsiums sind bisher nicht bekannt.

Verbindung	M-C-	M-C-	Varianz der	M-C <sub>5Z</sub> -
	Abstand	Abstand	M-C-	Abstand*
		(Mittelwert)	Abstände	
[RbCp(18-Krone-6)]*DME (16b)	311.6-325.9	318.1	1.8%	295.4
α-RbCp	317.3-326.3	321.4	1.2%	299.4
	317.3-326.3	321.4	1.2%	299.4
	312.1-320.4	316.7	1.1%	296.2
	308.6-330.1	318.3	3.0%	294.4
β-RbCp	315.9-319.6	318.0	0.5%	295.7
	313.9-322.8	318.8	1.2%	296.7
[CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a)	330.5-344.7	338.2	1.8%	316.6
CsCp	329.6-338.6	334.6	1.2%	312.3
	336.4-338.9	337.8	0.3%	315.7
$[Ph_4P][Cs_2Cp_3]$	331.3-338.5	335.0		313.4
	330-336	330		310
	331-338	335		313
[Cs(18-Krone-6)Pb <sub>2</sub> Cp <sub>5</sub> ]	329.8-371.2	351.4	4.9%	330

**Tab.7.4**: Vergleich der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in Cyclopentadienylrubidiumund Cyclopentadienylcäsium-Verbindungen (Abstände in [pm]).

 $*C_{5Z} = F$ ünfring-Mittelpunkt

Ein Vergleich aller bereits bekannten Strukturen von Cyclopentadienylalkalimetall-Komplexen demonstriert den starken Einfluß des Neutralliganden auf die Bildung bevorzugter Aggregate (Tab. 7.1). Bisher sind monomere Cyclopentadienylalkalimetall-Komplexe ([LiCp(12-Krone-4)] und [KCp(18-Krone-6)]\*0.5THF) nur mit Kronenethern bekannt. In den Verbindungen [NaCp(tmeda)]<sub>n</sub>, [KCp(Et<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> reicht das Komplexierungsvermögen der Neutralliganden nicht aus, um die polymeren MCp-Ketten aufzusprengen.

### 7.5.2 Beschreibung der Kristallstrukturen der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (20a) und [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a)

[RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**20a**) und [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**22a**) kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Abbildungen 7.15 und 7.16 verdeutlichen die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen. Die THF-Moleküle sind nicht an die Metall-Ionen koordiniert.



**Abb. 7.15**: Strukturmodell von [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**20a**) ohne Darstellung des THF-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Rb-C1: 315.4(4), Rb-C2: 317.9(4), Rb-C3: 319.3(4), Rb-C4: 318.4(4), Rb-C5: 315.8(4), Rb-O1: 305.9(3), Rb-O2: 293.4(3), Rb-O3: 301.6(3), Rb-O4: 304.4(4), Rb-O5: 297.9(3), Rb-O6: 307.6(3).



**Abb. 7.16**: Strukturmodell von [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**22a**) ohne Darstellung des THF-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs-C1: 325.3(2), Cs-C2: 325.6(2), Cs-C3: 328.0(2), Cs-C4: 329.0(2), Cs-C5: 327.0(3), Cs-O1: 322.6(2), Cs-O2: 316.4(2), Cs-O3: 308.6(2), Cs-O4: 313.5(2), Cs-O5: 320.2(2), Cs-O6: 311.0(2).

In den Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (20a) und [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a) beobachtet man im Vergleich zu den entsprechenden, im vorigen Kapitel beschriebenen [MCp(18-Krone-6)]-Komplexen z. T. deutlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den Metall-Ionen und dem Carbanion. Sowohl der mittlere Rb-C- Abstand (317.3 pm) als auch der Rb-C<sub>57</sub>-Abstand (293.7 pm) in **20a** sind etwas kürzer als die entsprechenden Abstände in [RbCp(18-Krone-6)]\*DME oder den beiden Modifikationen des basenfreien RbCp's (Rb-C<sub>5Z</sub>: 294.4-299.4 pm). Im Komplex [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF findet man deutlich kürzere Cs-C-Abstände (325.3-329.0 pm, Mittelwert: 327.0) und einen deutlich kürzeren Cs-C5Z-Abstand (304.0 pm) als im basenfreien CsCp. In 20a und 22a sind die Cp\*-Liganden sehr symmetrisch  $\eta^5$  an die Metalle koordiniert (mittlere Abweichung der M-C-Abstände: jeweils 0.5 %), außerdem sind in beiden Komplexen die Kronenether parallel zum Cp\*-Liganden ausgerichtet. Der Winkel zwischen dem Zentrum des Cp\*-Ringes, dem Metall-Ion und dem Zentrum der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers beträgt jeweils 177.8°. Röntgenstrukturdaten von anderen Rubidium- oder Cäsiumorganylen mit substituierten Cyclopentadienyl-Anionen sind nicht bekannt. Neben den polymeren Verbindungen  $[LiCp^*]_n$  und  $[KCp^*(pyridin)_2]_n$  (Abb. 7.18) sind die monomeren Komplexe 7.17) und [KCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF [NaCp\*(pyridin)<sub>3</sub>] (Abb. die einzigen Pentamethylcyclopentadienylalkalimetall-Komplexe, deren Festkörperstrukturen untersucht worden sind (siehe Tabelle 7.2 im Kapitel 7.1).



Abb. 7.17 : Molekülstruktur von [NaCp\*(pyridin)<sub>3</sub>]<sup>154</sup>.



**Abb. 7.18**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[\text{KCp}^*(\text{pyridin})_2]_n^{154}$ .

In allen Fällen sind die Cp\*-Liganden  $\eta^5$  koordiniert. Beim Vergleich der drei Komplexe [MCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (M = K, Rb und Cs) fällt auf, daß die Differenz der Ionenradien von K<sup>+</sup> (138 pm), Rb<sup>+</sup> (152 pm) und Cs<sup>+</sup> (167 pm) wesentlich größer als die Differenz der mittleren M-C-Abstände ist (Tab. 7.5).

Tab. 7	7.5: `	Vergleich d	ler drei	Komplexe	[MCp*	(18-Krone	-6)]*0.5THF	(M = K,	Rb und Cs	)
		0		1	L I	<b>`</b>	/ ]	· · · · ·		÷.,

Abstände [pm]	Kationradius [pm]	M-C-Abstände [Mittelwert]	M-O <sub>6</sub> -Ebene- Abstand
[KCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	138	309.3	102.0
[RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	152	317.3	110.6
[CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	167	327.0	136.4

Verantwortlich für die schwächere Bindung des Cp\*-Liganden zu den jeweils kleineren Alkalimetall-Kationen sind wahrscheinlich abstoßende, sterische Wechselwirkungen zwischen dem Kronenether und den fünf Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Anions. Diese sterischen Wechselwirkungen treten um so mehr in den Vordergrund, je weiter sich das Kalium-Ion im Inneren des (18-Krone-6)-Hohlraumes befindet, das heißt je kleiner der M-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand ist.

### 7.5.3 Beschreibung der Kristallstrukturen der Indenyl-Komplexe [RbInd(18-Krone-6)] (24) und [CsInd(18-Krone-6)] (26)

[RbInd(18-Krone-6)] (**24**) und [CsInd(18-Krone-6)] (**26**) kristallisieren in der Raumgruppe *P*na2<sub>1</sub>. Die Abbildungen 7.19 und 7.20 verdeutlichen die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen.



**Abb. 7.19**: Strukturmodell von [RbInd(18-Krone-6)] (**24**). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Rb-C1: 321.0(4), Rb-C2: 320.2(4), Rb-C3: 317.8(4), Rb-C8: 319.9(4), Rb-C9: 317.8(4), Rb-O1: 295.7(3), Rb-O2: 284.3(3), Rb-O3: 303.3(3), Rb-O4: 291.0(3), Rb-O5: 298.0(3), Rb-O6: 291.8(3).



**Abb. 7.20**: Strukturmodell von [CsInd(18-Krone-6)] (**26**) ohne Darstellung der Fehlordnung im (18-Krone-6)-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cs-C1: 339.8(2), Cs-C2: 343.5(3), Cs-C3: 343.7(2), Cs-C8: 339.3(2), Cs-C9: 342.3(2).

In den beiden Komplexen [RbInd(18-Krone-6)] (24) und [CsInd(18-Krone-6)] (26) sind die Metall-Ionen sehr symmetrisch (mittlere Abweichung der M-C-Abstände: 0.5 % und 0.7 %)  $\eta^5$  an die fünfgliedrigen Ringe der Indenyl-Anionen gebunden. Die Rb-C-Abstände (317.8-321.0 pm, Mittelwert: 319.3 pm) und der Abstand des Rubidium-Ions zum Zentrum des Fünfringes im Indenyl-Anion (Rb-C<sub>5Z</sub>: 295.6 pm) in 24 entsprechen in etwa denen, die im basenfreien RbCp gefunden werden. Dagegen sind die Cs-C-Abstände (339.3-343.7 pm, Mittelwert: 341.7 pm) und der Cs-C<sub>5Z</sub>-Abstand (319.6 pm) in 26 deutlich größer als im basenfreien CsCp. Während das Indenyl-Anion in 24 im Rahmen der Standardabweichungen als völlig planar zu bezeichnen ist, bilden die Ebenen des sechsgliedrigen und des fünfgliedrigen Ringes in 26 einen Winkel von 177.9° zueinander. Die vier C-Atome des sechsgliedrigen Ringes (C4, C5, C6, C7) sind dabei um 2 bis 9 pm aus der Ebene des Fünfringes herausgehoben und dem Kronenether entgegengerichtet. Der Winkel zwischen dem Zentrum des Fünfringes im Indenyl-Anion, dem Rubidium-Ion und dem Zentrum der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers beträgt in 24 172.5°. In 26 kann aufgrund einer Fehlordnung des Kronenethers kein verläßlicher Wert für diesen Winkel angegeben werden. Strukturen von anderen Indenylrubidium- und Indenylcäsium-Komplexen sind bisher nicht publiziert worden. Alle literaturbekannten (siehe Tab. 7.3) Indenylalkalimetall-Komplexe liegen in festem Zustand in Form von Polymeren (z. B. [LiInd]<sub>n</sub> und [(KInd)<sub>2</sub>(thf)]<sub>n</sub>) oder Monomeren (z. B. [LiInd(tmeda)] (Abb. 7.21)) vor. In allen Indenyl-Komplexen finden dabei die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen ausschließlich über den fünfgliedrigen Ring des Indenyl-Anions statt. Nur im polymeren [(KInd)<sub>2</sub>(thf)]<sub>n</sub> ist auch der sechsgliedrige Ring an der Koordination des Metall-Ions beteiligt.



Abb. 7.21: Molekülstruktur von [LiInd(tmeda)]<sup>159</sup>.
Überraschenderweise kristallisiert [RbCp(18-Krone-6)] (**16**) aus Tetrahydrofuran in einer deutlich verschiedenen Weise als die anderen [MR(18-Krone-6)]-Verbindungen. Es bildet sich kein monomerer Komplex "[RbCp(18-Krone-6)]\*THF", sondern eine salzartige Verbindung mit der Struktur [(18-Krone-6)RbCpRb(18-Krone-6)][Cp]\*2THF. Das komplexe, invers-sandwichartige Kation besteht aus zwei von (18-Krone-6)-Liganden komplexierten Rubidium-Ionen, die von einem Cyclopentadienyl-Liganden verbrückt werden. Das verbleibende zweite Cyclopentadienyl-Anion weist keine Kontakte zu den Rubidium-Ionen auf und liegt somit "nackt" vor (Abb. 7.22). Die beiden Tetrahydrofuran-Molekül liegen lediglich als Kristallsolvensmoleküle vor.



**Abb. 7.22**: Strukturmodell von [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a) ohne Darstellung der THF-Liganden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Rb1-O1: 288.5(6), Rb1-O2: 302.2(5), Rb1-O3: 288.4(5), Rb1-O4: 299.1(6), Rb2-O5: 303.4(6), Rb2-O6: 293.9(4), Rb2-O7: 301.5(4), Rb2-O8: 288.8(6), Rb1-C1: 317.5(10), Rb1-C2: 320.2(7), Rb1-C3: 320.5(7), Rb2-C1: 325.3(9), Rb2-C2: 322.6(7), Rb2-C3: 317.7(7).

Die [Rb-Cp-Rb]<sup>+</sup>-Einheit im komplexen Kation von **16a** läßt sich als Ausschnitt aus den polymeren Zickzack-Ketten der beiden Modifikationen des basenfreien RbCp's betrachten. Sowohl die Rb-C-Abstände (Rb1: 317.5(10)-320.5(7) pm, Mittelwert:319.8 pm; Rb2: 317.7(7)-325.3(9) pm, Mittelwert:321.2 pm) als auch die Abstände der Rubidium-Ionen zum Zentrum des verbrückenden Cyclopentadienyl-Anions (Rb1-C<sub>5Z</sub>: 296.1 pm und Rb2-C<sub>5Z</sub>: 297.6 pm) und der Rb1-C<sub>5Z</sub>-Rb2-Winkel von 178.5° in **16a** entsprechen in etwa den Werten, die im basenfreien RbCp gefunden werden ( $\alpha$ -RbCp: Rb-C: 308.6-330.1 pm; Mittelwert: 316.7-321.4 pm; Rb-Cp<sub>Z</sub>: 294.4-299.4 pm; Rb-C<sub>5Z</sub>-Rb<sup>2</sup>: 178.4°; β-RbCp: Rb-C: 313.9-322.8

pm Mittelwert: 318.0-318.8 pm; Rb-Cp<sub>Z</sub>: 295.7-296.7 pm; Rb-C<sub>5Z</sub>-Rb': 176.4°). Beide Rubidium-Ionen sind sehr symmetrisch pentahapto an den Cp-Liganden koordiniert (mittlere Abweichung der Rb-C-Abstände: Rb1: 1.0 % und Rb2: 0.4 %). Aufgrund einer Fehlordnung des nackten Cyclopentadienyl-Anions können hier keine Bindungsabstände und -winkel im Carbanion diskutiert werden. Invers-sandwichartige Komplexe von Organoalkalimetall-Verbindungen sind bisher kaum bekannt. Lediglich von drei weiteren Verbindungen mit den komplexen, invers-sandwichartigen Kationen [Li<sub>2</sub>(MeCp)(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>+ 150</sup>, [Na<sub>2</sub>Cp(thf)<sub>6</sub>]<sup>+ 146</sup> und [K<sub>2</sub>(<sup>*I*</sup>BuCp)(18-Krone-6)<sub>2</sub>]<sup>+ 157</sup> sind bisher Kristallstrukturanalysen durchgeführt worden. Cyclopentadienyl-Anionen ohne Kontakt zu einem Gegenion werden ebenfalls in den Komplexen [Cp<sub>2</sub>Ta(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd(dmpe)][Cp]<sup>164</sup>, [(TAS)Cp(TAS)][Cp]<sup>165</sup>, [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>][C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>115</sup> (Abb. 7.23), [K(2.2.2-Kryptand)][isodiCp]<sup>118</sup> (Abb. 7.24), [Na<sub>2</sub>(18-Krone-6)<sub>3</sub>][C<sub>5</sub>HPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>119</sup> und [PPh<sub>4</sub>][Cp]<sup>143</sup> beobachtet.



**Abb. 7.23**: Molekülstruktur der salzartigen Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2][\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]^{115}$ .



**Abb. 7.24**: Molekülstruktur der salzartigen Verbindung [K(2.2.2-Kryptand)][isodiCp]<sup>118</sup>.

Die Verbindung **16a** stellt jedoch den einzig bekannten Komplex dar, in dem sowohl ein komplexes [M<sub>2</sub>Cp]-Kation als auch ein nacktes Cyclopentadienyl-Anion vorliegt. Erstaunlicherweise reicht der Einfluß des Lösungsmittels (DME oder THF) aus, um die Kristallisation von RbCp(18-Krone-6) in zwei so unterschiedlichen Aggreagtionsformen - monomeres Kontaktionenpaar versus salzartige Verbindung mit komplexem Kation und nacktem Cyclopentadienyl-Anion - zu bewirken, und dies besonders vor dem Hintergrund, daß die Lösungsmittelmoleküle keine koordinierenden Wechselwirkungen zu den Metallen ausüben.

# 7.5.5 Vergleich der Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und dem Kronenether in den (18-Krone-6)-Basenaddukten des Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidiums und -cäsiums

Die Kronenether in den Komplexen  $[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][Cp]*2THF$  (16a), [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b), [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a), [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF(20a), [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a), [RbInd(18-Krone-6)] (24) und [CsInd(18-Krone-6)] (26) liegen in der gleichen Konformation wie in den [MFl(18-Krone-6)]-Verbindungen (M = Rb, Cs) 13 - 14a vor. Das heißt, auch hier befinden sich die sechs Sauerstoffatome des (18-Krone-6)-Liganden alternierend etwa 20 pm (18-23 pm) unter- und oberhalb ihrer besten Ebene (Abb. 7.25 und 7.26). Die mittleren Rb-O-Abstände variieren zwischen 294.0 pm (24) und 301.8 pm (20a). Die Verschiebung der besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers aus der äquatorialen Ebene der Rubidium-Ionen (Rb-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand) beträgt 91.3 und 97.3 pm in 16a, 92.5 pm in 16b, 110.6 pm in 20a und 85.7 pm in 24.



Abb. 7.25: Ausschnitt aus der Struktur von 24 zeigt die Koordination des Rubidium-Ions an den (18-Krone-6)-Liganden

Die mittleren Cs-O-Abstände betragen 319.2 pm (**18a**), 315.4 pm (**22a**) und für die Cs-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstände werden die Werte 149 pm (**18a**) und 136 pm (**22a**) gefunden. Über die Verhältnisse im Komplex **26** kann aufgrund einer Lagefehlordnung des gesamten



Kronenethers keine exakte Aussage gemacht werden.

Abb. 7.26: Ausschnitt aus der Struktur von 18a zeigt die Koordination des Cäsium-Ions an den Kronenether

Verglichen mit anderen Verbindungen, die Rb(18-Krone-6)- oder Cs(18-Krone-6)-Einheiten enthalten, sind sowohl die mittleren M-O-Abstände als auch die M-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstände innerhalb der Rubidium-Verbindungen **16a**, **16b**, **20a**, **24** und **13-13c** und innerhalb der Cäsium-Komplexe **18a**, **22a**, **14** und **14a** als relativ homogen zu bezeichnen (Tab. 7.6 und 7.7). Lediglich die Verhältnisse in [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**20a**) weichen auffällig von denen der anderen [RbR(18-Krone-6)]-Komplexe (**16a**, **16b**, **24** und **13-13c**) ab. Hier tritt aufgrund der ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen den fünf Methylgruppen des Carbanions und dem Kronenether eine deutlich weitere Verschiebung des Rubidium-Ions aus der O<sub>6</sub>-Ebene des (18-Krone-6)-Liganden auf. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei den analogen [KR(18-Krone-6)]-Verbindungen<sup>84</sup> (R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) beobachtet (Tab. 7.8). Hier beträgt der K-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand in der Cp\*-Verbindung 102 pm, während er in den Cp, Ind und Fl-Komplexen zwischen 58 - 77 pm liegt. Da das Cäsium-Ion weiter als die kleineren

Alkalimetall-Ionen aus dem Hohlraum des Kronenethers verschoben ist, tritt die sterische Wechselwirkung zwischen dem Carbanion in der Verbindung [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**22a**) und dem Kronenether nicht so in den Vordergrund und man findet sogar einen kleineren Cs-O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand (136.4 pm) als in der entsprechenden CsCp-Verbindung **18a** (149.4 pm). In den [CsR(18-Krone-6)]-Verbindungen (R = Cp, Ind und Fl) wird anders als in den entsprechenden [MR(18-Krone-6)]-Verbindungen (R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) des Kaliums und Rubidiums eine Abwinkelung der Carbanionen zum (18-Krone-6)-Liganden beobachtet. Anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Carbanionen und dem Kronenether könnten - analog der Ursache für die nicht-parallele Anordnung der Carbanionen in den MCp<sub>2</sub> -und MCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>-Komplexen<sup>166</sup> (M= Sn, Pb, Ca, Ba, Sm, Eu) (siehe Abb. 7.27) - eine Erklärung dafür sein.



**Abb. 7.27**: Molekülstruktur von BaCp\*2<sup>170,171</sup>.

Komplex	Rb-O <sub>6</sub> -Ebene- Abstand	Rb-O-Abstand (Mittelwert)	Winkel:O <sub>6</sub> -Ebene- Rb-C <sub>5Z</sub>
[RbFl(18-Krone-6)]0.5*Toluol	85.6	291.7	177.7
[RbInd(18-Krone-6)] (24)	85.7	294.0	172.3
[RbCp(18-Krone-6)]*DME (16b)	92.5	296.4	176.1
[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF ( <b>16a</b> )	91.3; 97.3	295.0; 297.2	175.1; 171.1
[RbCp*(18-Krone-6)]0.5*THF (20a)	110.6	301.8	177.8
andere* Rb(18-Krone-6)-Komplexe	81-122	295.4-304.9	

**Tab. 7.6**: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Komplexen 16a, 16b, 20a und24 im Vergleich zu anderen "Rb(18-Krone-6)-Komplexen".

\* siehe Tab. 6.4

**Tab. 7.7**: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Komplexen 18a und 22a imVergleich zu anderen "Cs(18-Krone-6)-Komplexen".

Komplex	Cs-O <sub>6</sub> -Ebene-	Cs-O-Abstand	Winkel:O <sub>6</sub> -Ebene-
	Abstand	(Mittelwert)	Cs-C <sub>5Z</sub>
[CsFl(18-Krone-6)]	135.8	312.4	165.7
[CsCp*(18-Krone-6)]0.5*THF (22a)	136.4	315.4	177.8
[CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a)	149.1	319.2	154.4
andere* Cs(18-Krone-6)-Komplexe	144-237	310.0-337.3	

\* siehe Tab. 6.6

**Tab. 7.8**: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Komplexen [KR(18-Krone-6)] mit R = Cp, Cp\*, Ind und Fl

Komplex	K-O <sub>6</sub> -Ebene- Abstand	K-O-Abstand (Mittelwert)	Winkel:O <sub>6</sub> -Ebene- K-C <sub>5Z</sub>
[KFl(18-Krone-6)]0.5*Toluol	58.1	284.7	171.6*
[KInd(18-Krone-6)]	74.7	288.0	173.6
[KCp(18-Krone-6)]	77.0	290.1	179.3
[KCp*(18-Krone-6)]0.5*THF	102	296.7	177.2

\* O<sub>6</sub>-Ebene-K-C<sub>6Z</sub>

#### 7.5.6 Zusammenfassung von Kapitel 7

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen der [MR(18-Krone-6)]-Komplexe (M = Rb, Cs und R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) mit denen der Untersuchungen der [MR(18-Krone-6)]-Komplexe (M = K und R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) zusammengefaßt, um systematische Vergleiche untereinander anzustellen. Es werden in Bezug auf die Zusammensetzung der Komplexe und die Aggregation, die Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung, die Stärke der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung, die (18-Krone-6)-Metallion-Wechselwirkung und die (18-Krone-6)-Carbanion-Wechselwirkung folgende Trends beobachtet:

#### Zusammensetzung der Komplexe und Aggregation

Die Kristallisation der [MR(18-Krone-6)]-Verbindungen aus den verschiedenen Lösungsmittelgemischen lieferte stets Komplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung [MR(18-Krone-6)] (M = K, Rb, Cs und R = Cp, Cp\*, Ind und Fl). Unabhängig von der Kationengröße sowie der Art des Carbanions wurden monomere Kontaktionenpaar-Komplexe gebildet (Abb. 7.28).



**Abb. 7.28**: Allgemeines Strukturmodell der monomeren [MR(18-Krone-6)]-Komplexen mit M = K, Rb, Cs und R = Cp, Cp\* und Ind (hier mit R = Cp)

Die Bildung von Dimeren oder eines salzartigen Komplexes im Falle von [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (**16a**) kann durch die Wahl des Lösungsmittelgemisches beeinflußt werden.

#### Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung

In allen [MR(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K, Rb, Cs) mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl und Indenyl weisen die Alkalimetall-Ionen stets eine  $\eta^5$ -Wechselwirkung zum fünfgliedrigen Ring des Anions auf, daß heißt auch hier ist kein Einfluß der Kationengröße auf die Art der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung feststellbar (Abb. 7.29 I). Dagegen beobachtet man bei den [MFl(18-Krone-6)]-Komplexen (M = K, Rb, Cs) zwei von der Kationengröße abhängige Koordinationsweisen (Abb. 7.29 II und III). Für die Kalium-Komplexe findet man eine  $\eta^6$ -Koordination an einen der sechsgliedrigen Ringe im Fluorenyl-Anion und für die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumverbindungen eine  $\eta^2$ -Koordination an zwei Kohlenstoffatome, die sowohl dem sechsgliedrigen als auch dem fünfgliedrigen Ring im Fluorenyl-Anion angehören.



**Abb. 7.29**: Beobachtete Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen in den [MR(18-Krone-6)]-Komplexen. I ( $\eta^5$ ) in allen [MR(18-Krone-6)]-Komplexen mit M = K, Rb, Cs und R = Cp, Cp\* und Ind; II ( $\eta^6$ ) nur in [KFl(18-Krone-6)]\*L; III ( $\eta^2$ ) nur in [MFl(18-Krone-6)]\*L (M = Rb, Cs)

#### Stärke der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung

Hier können nur gleichartig koordinierte Carbanionen direkt miteinander verglichen werden. Als Maß für die Koordinationsstärke der Carbanionen werden die Abstände der Metall-Ionen zu den Mittelpunkten der koordinierten Fünfringe herangezogen (M- $C_{5Z}$ -Abstand). Es ergeben sich folgende Reihungen:

1. Kalium-Komplexe: $Cp (282 \text{ pm}) > Cp^* (285 \text{ pm}) > Ind (286 \text{ pm})$ 2. Rubidium-Komplexe: $Cp^* (294 \text{ pm}) > Cp (295 \text{ pm}) > Ind (296 \text{ pm})$ 3. Cäsium-Komplexe: $Cp^* (304 \text{ pm}) > Cp (317 \text{ pm}) > Ind (320 \text{ pm})$ 

Bei den Rubidium- und Cäsiumkomplexen werden die Cp\*-Anionen stärker an die Metall-Ionen gebunden als die Cp-Anionen. Verantwortlich für die stärkere Koordination der Cp\*-

Liganden ist die größere elektrostatische Anziehung zwischen den Metall-Ionen und der Elektronendichte im Cp\*-Fünfring. Die Elektronendichte im Fünfring des Cp\*-Liganden ist aufgrund der fünf +I-Effekte der Methylgruppen höher als beim Cp-Anion (Abb. 7.30).

Die Indenyl-Anionen werden jeweils am schwächsten Cp\*-Liganden verstärkt die Elektronenan die Metall-Kationen gebunden, da hier die



Abb. 7.30: + I-Effekt der Methylgruppen im dichte im aromatischen Fünfring

Elektronendichte im Fünfring aufgrund eines -M-Effektes des annellierten Benzolringes verringert ist (Abb. 7.31). Ein direkter Vergleich der Koordinationsstärke der drei Anionen an



Abb. 7.31: -M-Effekt des annellierten Benzolringes im Indenyl-Anion verringert die Elektronendichte im Fünfring. In den mesomeren Grenzstrukturen I, II, IV und V ist die Elektronendichte im Fünfring kleiner als im Cp-Anion.

ein Alkalimetall-Kation - ohne beeinflußende Wechselwirkung mit zusätzlichem Neutralligand - bietet sich für die drei im Festkörper linearen, kettenförmigen Verbindungen LiCp, LiCp\* und LiInd an. Der Cp\*-Ligand ist deutlich stärker (Li-C<sub>5Z</sub>-Abstand: 191.1(1) pm) als der Cp-Ligand (Li-C<sub>5Z</sub>-Abstand: 196.9(1) pm) und der Indenyl-Lignand (Li-C<sub>5Z</sub>-Abstand: 198.3(1) pm) pentahapto an das Alkalimetall-Kation gebunden. Neben der elektrostatischen Anziehung zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen wirken allerdings auch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Carbanionen und dem (18-Krone-6)-Liganden aufgrund von sterischer Behinderung. Diese sterische Behinderung ist natürlich für das Cp\*-Anion am größten. Außerdem wird die sterische Behinderung gegenüber der elektrostatischen Anziehung an Bedeutung gewinnen, je weiter sich das Kation in den Hohlraum des Kronenethers bewegen kann. Aus diesem Grunde findet man bei den KaliumKomplexen einen kürzeren K-C<sub>5Z</sub>-Abstand für den Cp- als für den Cp\*-Liganden. Die beobachteten

 $M-C_{5Z}$ -Abstände (M = Rb, Cs) in den Cp und Cp\*-Komplexen sind in etwa so groß, wie die in anderen bekannten Cyclopentadienylalkalimetall-Komplexen des Rubidiums und Cäsiums. Andere Indenylalkalimetall-Komplexe des Rubidiums und Cäsiums sind bisher nicht durch Röntgenstrukturanalysen untersucht worden.

#### (18-Krone-6)-Metall-Ion-Wechselwirkung

In allen Komplexen werden die Metall-Ionen jeweils von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers effektiv koordiniert. Der Kronenether 18-Krone-6 liegt in allen Komplexen in ähnlicher Konformation vor, wobei die sechs Sauerstoffatome alternierend etwa 20 pm oberund unterhalb ihrer besten Ebene liegen. Der Hohlraum im Inneren des Kronenethers beträgt 140 pm. Die Ionenradien von Rb<sup>+</sup> (152 pm) und Cs<sup>+</sup> (167 pm) sind zu groß, um in den Innenraum zu passen, daher werden hier besonders große Verschiebungen der Metall-Ionen aus dem Inneren beobachtet (Rb<sup>+</sup>: 73-111 pm und Cs<sup>+</sup>: 136-149 pm). Das Kalium-Ion dringt aufgrund seines "passenden" Ionenradius (138 pm) am weitesten in den (18-Krone-6)-Liganden ein (42-102 pm). Im Vergleich mit anderen M(18-Krone-6)-Komplexen sind die Verschiebungen der Rubidium- und Cäsium-Ionen in den [MR(18-Krone-6)]-Komplexen als eher gering zu betrachten.

#### (18-Krone-6)-Carbanion-Wechselwirkung

Das Eindringen des Kations in den Hohlraum des Kronenethers ist nicht nur von der Kationengröße, sondern auch von der Art des Carbanions im entsprechenden [MR(18-Krone-6)]-Komplex abhängig. Für die Abweichung der besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des (18-Krone-6)-Liganden aus der äquatorialen Ebene des Metall-Ions ergeben sich in Abhängigkeit vom Carbanion folgende Reihungen:

1. Kalium-Komplexe: Fl (42 pm) < Ind (75 pm) < Cp (77 pm) < Cp\* (102 pm)

2. Rubidium-Komplexe: Fl (73 pm) < Ind (86 pm) < Cp (93 pm) < Cp\* (111 pm)

3. Cäsium-Komplexe: Fl (136 pm) =  $Cp^*$  (136 pm) < Cp (149 pm)

Abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Kronenether und den Carbanionen, aufgrund von sterischer Behinderung sind die Ursache für die verschieden großen M-O<sub>6</sub>-Ebenen-Abstände. Besonders beim kleinen Kalium-Ion, welches tiefer in den (18-Krone-6)-Hohlraum eindringen kann, variieren die M-O<sub>6</sub>-Ebenen-Abstände über einen sehr weiten Bereich, während bei den Cäsium-Komplexen sehr ähnliche Werte bei allen Carbanionen beobachtet werden. Beim sterisch sehr anspruchsvollen Cp\*-Liganden beobachtet man erwartungsgemäß in den Kalium- und Rubidiumverbindungen die stärksten abstoßenden Wechselwirkungen und damit die längsten M-O<sub>6</sub>-Ebenen-Abstände. Eine weitere Beobachtung deutet auf die sterische Behinderung von Carbanion und Kronenether hin: In allen Kalium- und Rubidiumverbindungen beobachtet man eine parallele Ausrichtung von (18-Krone-6)-Ligand zum Carbanion, während sich in allen Cäsiumverbindungen - mit Ausnahme von [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF - eine Abwinkelung der beiden Liganden bemerkbar macht. Bei den Cäsium-Komplexen scheint der Abstand zwischen Carbanion und Kronenether schon so groß zu sein, daß die sterischen Effekte keinen so großen Einfluß mehr haben. Die wichtigsten Abstände und Winkel innerhalb der [MR(18-Krone-6)]-Komplexe (M = K, Rb, Cs und R = Cp, Cp\*, Ind und Fl) sind abschließend noch einmal in der Tabelle 7.9 zusammengefaßt.

Komplex	Aggregatio n	Haptizität	M-C <sub>5Z</sub> - Abstand [pm]	M-O <sub>6</sub> -Ebene- Abstand [pm]	Winkel: 18-Krone-6 /Carbanion [°]
[KCp(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	282	77	179
[KCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	monomer	$\eta^5$	285	102	177
[KInd(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	286	75	174
[KFl(18-Krone-6)*0.5Toluol]	monomer	$\eta^6$	-	58	172
$[{KFl(18-Krone-6)}_2(dme)]$	dimer	$\eta^6$	-	42	175
[RbCp(18-Krone-6)]*DME	monomer	$\eta^5$	295	93	176
[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF	salzartig	$\eta^5+\eta^0$	297	92 + 97	175+171
[RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	monomer	$\eta^5$	294	111	178
[RbInd(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	296	86	173
[RbFl(18-Krone-6)*0.5Toluol]	monomer	$\eta^2$	-	86	178
[{RbFl(18-Krone-6)} <sub>2</sub> (dme)]	dimer	$\eta^2$	-	73	179
[{RbFl(18-Krone-6)}2(dioxan)]	dimer	$\eta^2$	-	81	179
[CsCp(18-Krone-6)]*THF	monomer	$\eta^5$	317	149	154
[CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	monomer	$\eta^5$	304	136	178
[CsInd(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^5$	320	_*	_*
[CsFl(18-Krone-6)]	monomer	$\eta^2$	-	136	166

**Tab. 7.9**: Vergleich der [MR(18-Krone-6)]-Komplexe (M = K, Rb, Cs und R = Cp,  $Cp^*$ , Ind und Fl)

\*nicht angegeben wegen Fehlordnung des Kronenethers

## 8 Zusammenfassung

Organoalkalimetall-Verbindungen mit den  $\pi$ -delokalisierten carbanionischen Resten Cyclopentadienyl (Cp), Pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*), Indenyl (Ind) und Fluorenyl (Fl) dienen als Precursor in der metallorganischen Synthese von Metallocenen der s-, p-, d- und f-Block-Elemente.



**Abb. 8.1**: Beispiele für  $\pi$ -delokalisierte Carbanionen.

Besonders seit der Entdeckung des als Cokatalysator wirkenden Methylaluminoxans<sup>172</sup> sind eine Vielzahl<sup>18,19,20,173</sup> von Titanocen- und Zirkonocenkomplexen synthetisiert und als homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren in der stereospezifischen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen eingesetzt worden.



Abb. 8.2: Beispiele einiger Metallocenkatalysatoren<sup>17,174</sup>

Trotz der offenkundigen Bedeutung, die die Organoalkalimetall-Precursor in der industriellen Produktion, sowie im Laboralltag gewonnen haben und der schon länger bekannten Synthesen, war lange Zeit nichts über die Kristallstrukturen dieser polaren Verbindungen bekannt. Die Ursachen hierfür lagen zum einen in der schwierigen Handhabung der Substanzen aufgrund ihrer sehr hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, zum anderen in der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in inerten Nicht-Donor-Solventien, was die Gewinnung von Einkristallen verhinderte. Die Umsetzung der Organoalkalimetall-Verbindungen mit dipolaren Lewis-Basen führt gewöhnlich zur Bildung von besserlöslichen Spezien, über deren Festkörperstrukturen - ermittelt durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen - seit den 90er Jahren verstärkt berichtet wird. Im Mittelpunkt standen hier besonders die Organolithium- und Organonatrium-Verbindungen solvatisiert durch stickstoffhaltige Neutralbasen. Erst 1996 gelang es durch geeignete Darstellungsmethoden und den Einsatz von hochauflösender Synchrotronstrahlung die Kristallstrukturen von allen basenfreien Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen durch pulverdiffraktometrische Messungen aufzuklären.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird auf die Synthese, auf die Eigenschaften und auf die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsium-hexamethyldisilazid eingegangen. Beide Verbindungen, die sich leicht aus den Alkalimetallen und überschüssigem Hexamethyldisilazan darstellen lassen, sind wegen ihrer starken Brönstedt-Basizität und guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln neue, wertvolle Synthone für die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumorganylen. Insbesondere Elektronenübertragungsreaktionen, die bei der direkten Umsetzung der Alkalimetalle mit Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Fluoren, zur Bildung von Nebenprodukten führten, werden so umgangen. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen konnten die Festkörperstrukturen von solvatfreiem [Rb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1) und [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) (Abb. 8.3 und 8.4) sowie die Kristallstruktur eines Toluol-Adduktes  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(toluol)]_n$  (**2a**) (Abb. 8.5) aufgeklärt werden.





**Abb. 8.3**: Strukturmodel von dimerem [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(**1**).

**Abb. 8.4**: Kalottenmodel von dimerem  $[CsN(SiMe_3)_2]_2$  (2).

Das charakteristische Bauelement in den dimeren Komplexen 1 und 2 ist ein völlig ebener viergliedriger [M-N-]<sub>2</sub>-Ring mit jeweils deutlich unterschiedlichen M-N-Abständen. Im Komplex **2a** sind die dimeren Moleküle durch  $\eta^6$ -koordinierte Toluolliganden zwischen zwei Cäsium-Ionen von verschiedenen dimeren Bausteinen verbrückt, wodurch sich eine polymere Kette bildet (Abb. 8.5).



**Abb. 8.5**: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von [{CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(toluol)]<sub>n</sub>(**2a**).

Der zweite Teil der Arbeit beschäfigt sich mit der Synthese der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen basenfreiem und mit der Darstellung von Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenyl-Verbindungen der Elemente Rubidium und Cäsium. Die analysenreinen Produkte RbCp (15), CsCp (17), RbCp\* (19) und CsCp\* (21)wurden durch Metallierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien und Pentamethylcyclopentadien mit den Alkalimetallen in Tetrahydrofuran erhalten. Durch die Umsetzung der Alkalimetall-hexamethyldisilazide (MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; M = K, Rb (1) und Cs (2)) mit den Kohlenwasserstoffen Fluoren und Inden in Diethylether konnten die Produkte KFl (5), RbFl (6), CsFl (7), RbInd (23) und CsInd (25) in hoher Reinheit dargestellt werden. Basenfreies Fluorenylnatrium (4) wurde durch Umsetzung von Fluoren mit Natriumhydrid erhalten. Die Proben von basenfreiem Fluorenylnatrium (4), -kalium (5), rubidium (6) und -cäsium (7) wurden am ESRF in Grenoble und am NSLS in Brookhaven mittels hochauflösender Synchrotron-Röntgenstrahlung pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen 4 - 6 konnten indiziert und die Kristallstruktur von Fluorenylnatrium (4) durch "ab initio"-Methoden aufgeklärt werden. Fluorenylnatrium kristallisiert in einer komplexen zweidimensionalen Schichtstruktur als salzartige Verbindung, deren strukturelle Zusammensetzung am besten durch die Formel Na<sub>2</sub>[NaFl<sub>3</sub>] beschrieben wird (Abb. 8.6). Eine Sorte von Natrium-Ionen wird hierbei von drei Fluorenyl-Anionen trigonal-planar umgeben und bildet somit komplexe Tris(fluorenyl)sodat-Anionen, während die andere Sorte von Natrium-Ionen im Zentrum des aus drei Tris(fluorenyl)sodat-Anionen gebildeten Hohlraumes liegen und keine dichten Kontakte zu den Kohlenstoffatomen der Fluorenyl-Anionen besitzen. Diese außergewöhnliche Festkörperstruktur einer basenfreien



Abb. 8.6: Packungsdiagramm von Fluorenylnatrium (4).

Organoalkalimetall-Verbindung mit  $\pi$ -delokalisiertem Carbanion ist bisher noch nie beobachtet worden. Gewöhnlich kristallisieren diese polaren Substanzen als lineare oder gewinkelte, sandwichartige Multideckerstrukturen, in denen die Metall-Ionen zweifach  $\eta^5$ koordiniert sind.

Der dritte Teil dieser Arbeit widmet sich der Synthese der Basenaddukte von Fluorenyllithium bis Fluorenylcäsium mit dem dreizähnigen, sauerstoffhaltigen Liganden Diglyme (Diethylenglycoldimethylether). Die Darstellung der Substanzen gelang durch Umsetzung der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen (**3** - **7**) mit einem deutlichen Überschuß an Diglyme in Toluol. Von allen erhaltenen Produkten konnten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, so daß zum ersten Mal eine vollständige, systematische Untersuchung von basenhaltigen Organoalkalimetall-Verbindungen - [MR(Base)] - mit nur einer Sorte Carbanion (R) und nur einer Sorte Neutralbase (Base)



**Abb.8.7:** Strukturmodell des solvens-separierten Ionenpaar-Komplexes [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**8**). Die Zeichnung für [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (**9**) ist ähnlich.

Die vorliegt. Lithiumund Natriumverbindungen kristallisieren als solvens-separierte Ionenpaarkomplexe  $[M(diglyme)_2][Fl]$  (M = Li (8) und Na (9)) mit nacktem Fluorenyl-Anion und oktaedrisch koordinierten verzerrt Metall-Ionen (Abb.8.7). In den Festkörperstrukturen von [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (**10**), [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11) und  $[CsFl(diglyme)]_9$  (12) liegen dagegen völlig neuartige, cyclischtrimere cyclisch-nonamere bzw.



Abb.8.8: Molekülstruktur vom cyclisch-trimeren [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10).

Kontaktionenpaar-Komplexe vor. in denen die Alkalimetall-Ionen jeweils stärkere  $\eta^2$  bis  $\eta^5$ eine Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zu einem Fluorenylfünfring und eine schwächere  $\eta^1$  bis  $\eta^3$  Metall-Kohlenstoff-Wechseloder wirkung zur unteren oberen Peripherie eines benachbarten Fluorenylringes aufweisen (Abb. 8.8 und 8.9). Für einige der Cs-C-Abstände im Komplex [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12) werden hier die bisher kürzesten Cs-C-Bindungen (314 pm) aller untersuchten

Cäsiumorganyle überhaupt gefunden. In allen drei Komplexen **10 - 12** beobachtet man einen sehr ungewöhnlichen Biß des Diglyme-Liganden, der sich dadurch auszeichnet, daß das mittlere Sauerstoffatom stärker an die Alkalimetall-Kationen als die beiden äußeren Sauerstoffatome koordiniert.



Abb.8.9: Molekülstruktur vom cyclisch-nonameren [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12). Die Zeichnung für [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11) ist ähnlich.

Der vierte Teil der Arbeit berichtet über die Synthese der (18-Krone-6)-Basenaddukte von Rubidium- und Cäsiumorganylen mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl. Die Umsetzung der basenfreien Verbindungen mit 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran oder Toluol lieferte Produkte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung [MR(18-Krone-6)] für M = Rb, Cs; R = Cp, Cp\*, Ind und Fl. Von den erhaltenen Produkten konnten durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht worden sind. Bei den Fluorenyl-Verbindungen ergaben sich die monomeren Komplexe [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13), [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a), [CsFl(18-Krone-6)] (14) und [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (14a) sowie die dimeren Komplexe [{RbFl(18-Krone- $\{(13b) \ und \ [\{RbFl(18-Krone-6)\}_2(dme)\} \ (13c).$  Alle Komplexe bestehen aus [MFl(18-Krone-6)]-Grundeinheiten, in denen die Rubidiumund Cäsium-Ionen überraschenderweise  $\eta^2$  an die Fluorenyl-Anionen koordiniert sind. Hierbei befinden sich die Kationen weder direkt über dem fünfgliedrigen Ring, wie bei den meisten Fluorenylalkalimetall-Komplexen, noch direkt über einen der sechsgliedrigen Ringe des Fluorenyl-Anions, wie es bei den analogen Kaliumverbindungen der Fall ist. Statt dessen liegen sie direkt über der Bindung, die sowohl dem fünf- als auch dem sechsgliedrigen Ring des Fluorenyl-Anions angehört (Abb. 8.10 und Abb. 8.11).



**Abb.8.10**: Strukturmodell von [RbFl(18-Krone-6)] \*0.5Toluol (**13a**) ohne Darstellung des Toluol-Moleküls und der Fehlordnung im Fluorenyanion.



**Abb.8.11**: Strukturmodell von [CsFl(18-Krone-6)] (**14**).

Die Alkalimetall-Kationen werden stets von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert. Dabei fällt auf, daß die beste Ebene der Sauerstoffatome zur besten Ebene der Fluorenyl-Anionen bei den Rubidium-Verbindungen fast parallel steht, während im Falle der Cäsium-Verbindungen eine deutliche Abwinkelung feststellbar ist (siehe Abb. 8.10 und Abb. 8.11). Die Toluol- und THF-Moleküle in den monomeren Komplexen treten jeweils nur als

Kristallsolvens auf. dagegen wirken die DME- (13b) und Dioxan-Moleküle (13c)als Lewisbasen und verbrücken über beide Sauerstoffatome zwei Rubidium-Ionen, was zur Ausbildung der zweikernigen Struktur führt (Abb. 8.12). Die Umkristallisation der

von

(18-Krone-6)-Addukte



Abb. 8.12: Strukturmodell des dimeren [{RbFl(18-Krone-6)}2dioxan] (13b) ohne Darstellung der Fehlordnung im Fluorenylanion.

Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidium und -cäsium aus Tetrahydrofuran oder DME ergab Produkte folgender Zusammensetzungen: [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a), [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b), [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a), [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (20a), [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a), [RbInd(18-Krone-6)] (24) und [CsInd(18-Krone-6)] (26). Alle Verbindungen (außer (16a)) liegen in Form von monomeren Kontaktionenpaar-Komplexen [MR(18-Krone-6)] (M = Rb, Cs; R = Cp, Cp\* und Ind) vor, in denen die THF- und DME-Moleküle lediglich als Kristallsolvensmoleküle auftreten. Die Alkalimetall-Kationen, die oberhalb ihrer äquatorialen





\*0.5THF (**20a**) ohne Darstellung des THF-Moleküls

Abb. 8.13: Strukturmodell von [RbCp\*(18-Krone-6)] Abb. 8.14: Strukturmodell von [CsCp\*(18-Krone-6)] \*0.5THF (22a) ohne Darstellung des THF-Moleküls.

Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des (18-Krone-6)-Liganden komplexiert sind, weisen dabei stets eine  $\eta^5$ -Wechselwirkung zum fünfgliedrigen Ring des Anions auf.



Abb. 8.15: Strukturmodell von [RbInd(18-Krone-6)] (24)



**Abb. 8.16:** Strukturmodell von [CsInd (18-Krone-6)] (**26**) ohne Darstellung der Fehlordnung im Kronenether.

Ein Vergleich der Abstände der Metall-Ionen zum Mittelpunkt der koordinierten Fünfringe ergab, daß die Cp\*-Liganden stärker als die Cp-Liganden und diese stärker als die Indenyl-Liganden an die Rubidium- bzw. Cäsium-Ionen gebunden sind. Die beobachteten Rb-C- und Cs-C-Abstände in den oben genannten Komplexen entsprechen in etwa denen, die bereits für basenfreies RbCp und CsCp beobachtet wurden. Der Kronenether liegt in allen Komplexen in ähnlicher Konformation vor, die sich dadurch auszeichnet, daß die sechs Sauerstoffatome alternierend etwa 20 pm ober- und unterhalb ihrer besten Ebene liegen. Der somit geformte Hohlraum im Inneren des Kronenethers (140 pm) ist zu klein, um die Rubidium- und Cäsium-Ionen (152 pm und 167 pm) äquatorial zu umschließen, daher beobachtet man unterschiedlich große Verschiebungen der Kationen aus dem Inneren. Neben der Kationengröße beeinflußen außerdem sterische Abstoßungen zwischen den Carbanionen und dem Kronenether den



**Abb. 8.17**: Strukturmodell von [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (**18a**) zeigt die Abwinkelung der beiden Liganden.

Abstand der Metall-Ionen zur besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des (18-Krone-6)-Liganden. Insbesondere führt hier der sterisch sehr anspruchsvolle Cp\*-Ligand zu großen Verschiebungen der Metall-Ionen. Bei den Rubidium-Komplexen und der Verbindung [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a) ist der Kronenether parallel jeweiligen zum Carbanion ausgerichtet, während bei den Cäsium-Verbindungen [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a) (Abb. 8.17) und [CsInd(18-Krone-6)] (26) eine Abwinkelung beider Liganden - ähnlich den Verhältnissen im Komplex [CsFl(18-Krone-6)] (14) - beobachtet wird. Als Ursache für diese Abwinkelung werden anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Liganden vermutet. Ein anschauliches Beispiel für die schwierige Vorhersage der Kristallstrukturen von polaren Organoalkalimetall-Verbindungen liefert ein Vergleich der Komplexe : [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a) und [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b), die sich formel nur anhand des Kristallsolvens-Moleküls unterscheiden (Abb. 8.18 und Abb. 8.19). Während der Komplex [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b) als monomeres Kontaktionenpaar vorliegt, besitzt Verbindung 16a die salzartige Struktur [(18-Krone-6)RbCpRb(18-Krone-6)][Cp]\*2THF. Das komplexe, zweikernige [{Rb(18-Krone-6)}<sub>2</sub>Cp]<sup>+</sup>-Kation ist ein für diese Verbindungsklasse seltener Vertreter eines invers-sandwichartigen Komplexes. Als Gegenion tritt ein nacktes Cyclopentadienyl-Anion auf.



**Abb. 8.18**: Strukturmodell von monomerem [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (**16b**) ohne Darstellung des DME-Moleküls.

Abb. 8.19: Strukturmodell von [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a) ohne Darstellung der THF-Moleküle.

Die Zusammenschau der unterschiedlichen Kristallstrukturtypen (monomer, dimer, cyclischtrimer, cyclisch-nonamer und salzartig) polarer Organometall-Verbindungen, die Gegenstand dieser Arbeit waren, lassen die faszinierende Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse erahnen. Die zunehmende Anzahl, der in den letzten Jahren veröffentlichten Kristallstrukturen von Organoalkalimetall-Verbindungen gibt Anlaß zur Hoffnung, daß die Vielzahl von Faktoren bald besser verstanden werden, die die Bindungsverhältnisse in den Komplexen bestimmen.

# 9 Summary

Alkali metal organyls of the  $\pi$ -delocalized carbanions cyclopentadienyl (Cp), pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*), indenyl (Ind) and fluorenyl (Fl) are often used as precursors in organometallic synthesis for s-, p-, d- und f-block- metallocenes (fig. 9.1).



Fig. 9.1: Some examples of  $\pi$ -delocalisized carbanions.

In particular since the discovery of methylaluminoxan<sup>172</sup> working as a cocatalyst, a big variety<sup>18,19,20,173</sup> of titanocen und zirconocen complexes (fig. 9.2) have been synthesized and applied as homogenous Ziegler-Natta-catalysts in stereospecific polymerisation of  $\alpha$ -olefines.



Fig. 9.2: Some examples<sup>17,174</sup> of metallocene catalysts.

In the face of the well-known importance that organo alkalimetallic precursors have in industrial processes as well as in daily laboratory routine and in the face of the well established preparation methods, nothing was known about the crystal structures of these highly polar compounds for a long time. On one hand the difficult handling of the substances due to their great sensitivity towards oxygen and moisture and on the other hand the poor solubility of the compounds in non-coordinating organic solvents, that prevented the growth of single crystals, may have been the reasons for the delay of structural information. The reaction of organo alkali metal compounds with dipolar Lewis bases usually leads to the formation of more soluble species, which have been investigated by single crystal structure determination since the nineties. Especially the organo lithium and organo sodium

compounds solvated with nitrogen containing bases have been the centre of interest. Not before 1996 the crystal structures of all base-free cyclopentadienyl alkali metal compounds, synthesized in proper ways, have been determined by X-ray powder diffraction methods using high resolution synchrotron radiation.

The first part of this thesis concerns about the synthesis, the properties and the solid state structures of rubidium and cesium hexamethyldisilazid. Both compounds, which are easily accessible by reaction of the alkali metals with an excess of hexamethyldisilazane, are strong Brpnsted bases and highly soluble in common organic solvents and therefore very valuable starting materials for the synthesis of rubidium and cesium organyls. Particularly electron-transfer reactions leading to by-products, that occurred during the reaction of hydrocarbons like fluorene with the alkali metals, could be avoided. The solid state structures of the base-free compounds [Rb(SiMe\_3)\_2] (1) and [CsN(SiMe\_3)\_2] (2) (fig. 9.3 and 9.4) and the crystal structure of the toluene adduct [{CsN(SiMe\_3)\_2}\_2(toluene)]<sub>n</sub> (2a) (fig. 9.5) were investigated by single-crystal X-ray diffraction.





**Fig. 9.3**: Crystal structure of dimeric [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(**1**).

**Fig. 9.4**: Space-filling model of dimeric [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(**2**).

The characteristic element in the dimeric complexes 1 und 2 is a planar four-membered [M-N-]<sub>2</sub>-ring with very different M-N bond lenghts in each ring. The dimeric molecules in complex 2a are bridged via  $\eta^6$ -coordinated toluene ligands between two cesium ions of different dimeric units, thus forming a polymeric chain structure.



**Fig. 9.5**: Facet of the polymeric structure of [{CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(toluol)]<sub>n</sub>(**2a**).

The second part of this treatise is about the synthesis of base-free fluorenyl alkali metal compounds and about the synthesis of base-free cyclopentadienyl, pentamethyl cyclopentadienyl and indenyl compounds of the elements rubidium and cesium. The analytically pure products RbCp (15), CsCp (17), RbCp\* (19) und CsCp\* (21) could be obtained by metallation of the corresponding hydrocarbons cyclopentadiene and pentamethylcyclopentadiene with the alkalimetals in tetrahydrofuran. The reaction of the alkali metal hexamethyldisilazides (MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; M = K, Rb (1) und Cs (2)) with the hydrocarbons fluorene and indene in diethyl ether yielded the products KFl (5), RbFl (6), CsFl (7), RbInd (23) and CsInd (25) in high purity. Base-free fluorenylsodium (4) was obtained by reaction of fluorene with sodium hydride. The samples of base-free fluorenylsodium (4), -potassium (5), -rubidium (6), and -cesium (7) have been investigated by X-ray powder diffraction methods at the ESRF in Grenoble and NSLS in Brookhaven using high resolution synchrotron radiation. The powder patterns of the compounds 4 - 6 could be indexed and the crystal structure of fluorenylsodium (4) has been solved by "ab initio" methods. Fluorenylsodium crystallizes in a complex two dimensional layer structure as a saltlike compound, whose structural composition is best described by the formula Na<sub>2</sub>[NaFl<sub>3</sub>] (fig. 9.6).



Fig. 9.6: Structure of fluorenylsodium (4).

One type of sodium ion is coordinated by three fluorenyl anions in a trigonal-planar fashion forming the complex tris(fluorenyl)sodate anion. The other type of sodium ion is located in the cavity formed by three tris(fluorenyl)sodat anions and shows no close contacts to the carbon atoms of the fluorenyl anions. This very unusal solid state structure, for a base-free alkali metal organyl with  $\pi$ -delocalisized carbanion, has never been observed before. Usually these polar substances crystallize as linear or bent, sandwich-like multi decker structures, in which the metal ions are twofold  $\eta^5$ -coordinated.

The third section of this paper deals with the synthesis of the base adducts of fluorenyllithium to fluorenylcesium with the tridentate, oxygen containing ligand diglyme (diethylene glycol dimethyl ether). The synthesis of the substances was carried out by reaction of the base-free fluorenyl alkali metal compounds (3 - 7) with a large excess of diglyme in toluene. All products obtained have been successfully determined by single crystal X-ray analysis getting



**Fig.9.7:** Crystal structure of the solvent-separated ion pair complexe [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8). The structure of [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9) is similar.

for the first time a complete systematic investigation of base-containing organo alkali metal compounds - [MR(base)] – with only <u>one kind</u> of carbanion (R) and only <u>one kind</u> of base. The lithium and sodium compound form the solvent-separated ion pair complexes [M(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (M = Li (8) and Na (9)) with naked fluorenyl anions and distorted octahedral coordinated metal ions (fig. 9.7).



**Fig. 9.8:** Crystal structure of the cyclic-trimeric [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (**10**).

The solid of state structures  $[KFl(diglyme)]_3$  (10),  $[RbFl(diglyme)]_9$ (11) and  $[CsFl(diglyme)]_9$  (12) reveal novel cyclic absolutely trimeric respectively cyclic nonameric contact ion pair complexes. The alkali metal ions always possess stronger  $\eta^2$  to  $\eta^5$  metalcarbon interactions with the fivemembered ring of one fluorenyl anion and weaker  $\eta^1$  to  $\eta^3$  metal-carbon interactions with the periphery of a

neighbouring fluorenyl ring (fig. 9.8 and 9.9). Some of the Cs-C bond lengths in the complex  $[CsFl(diglyme)]_9$  (12) are the shortest among all investigated cesium organyls. In all three complexes 10 - 12 a very strange bite modus of the diglyme ligand is found. The central oxygen atom of

the diglyme ligand always shows closer contacts to the metal ions than the two external oxygen atoms.



**Fig. 9.9:** Crystal structure of the cyclic-nonameric [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**12**). The structure of [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (**11**) is similar.

The forth part of this work reports on the synthesis of (18-crown-6) base-adducts of rubidiumand cesium organyls with the carbanions cyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, indenyl and fluorenyl. The base-free compounds react with 18-crown-6 in tetrahydrofuran or toluene to yield products with the following stoichiometric compositions [MR(18-crown-6)] for M = Rb, Cs; R = Cp, Cp\*, Ind and Fl. Single crystals of all products obtained by recrystallization from various solvents have been investigated by X-ray diffraction methods. The fluorenyl compounds form the monomeric complexes [RbFl(18-crown-6)]\*0.5toluene (13), [RbFl(18-crown-6)]\*0.5THF (13a), [CsFl(18-crown-6)] (14), and [CsFl(18-crown-6)]\*0.5toluene (14a) and also the two dimeric complexes [{RbFl(18-crown-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (13b) and  $[{RbFl(18-crown-6)}_2(dme)]$  (13c). All complexes are built up by  $[MFl(18-crown-6)]_2(dme)]$ 6)]-units. Surprisingly the rubidium and cesium ions are always  $\eta^2$  coordinated to the fluorenyl anions within these units. The cations are neither located above the five-membered ring, as it is common for most of the fluorenyl alkali metal complexes, nor over one of the six-membered rings of the fluorenyl anion, as it was observed for the analogous potassium complexes. Instead the cations are located close to the C-C bond, which belongs to the fiveand to the six-membered ring of the fluorenyl

anion (fig. 9.10 and fig. 9.11).



**Fig. 9.10**: Crystal structure of [RbFl(18-crown-6)] \*0.5toluene (**13a**). The disorder of the fluorenyl ligand is omitted and the toluene molecule is not shown.



**Fig. 9.11**: Crystal structure of [CsFl(18-crown-6)] (14).

The alkali metal cations are always coordinated by the six oxygen atoms of the crown ether. Remarkably the mean plane of the crown ether's oxygen atoms is arranged parallel to the mean plane of the fluorenyl anion for all rubidium complexes, while bent structures are observed for the cesium compounds (see fig. 9.10 and fig. 9.11). The solvent molecules toluene and THF in the monomeric complexes only appear as crystal solvent, while the DME (**13b**) and the dioxan molecule (**13c**) act as Lewis bases and bridge two rubidium ions via both oxygen atoms, leading to a dimeric structure (fig. 9.12).



**Fig. 9.12**: Crystal structure of the dimeric [{RbFl(18-crown-6)}<sub>2</sub>dioxan] (**13b**). The disorder of the fluorenyl ligand is omitted.

The recrystallization of the 18-crown-6 adducts of cyclopentadienyl-, pentamethyl cyclopentadienyl-, indenylrubidium and -cesium from tetrahydrofuran or DME yielded products of the following stoichiometric compositions:  $[Rb_2Cp(18-crown-6)_2][Cp]*2THF$  (16a), [RbCp(18-crown-6)]\*DME (16b), [CsCp(18-crown-6)]\*THF (18a), [RbCp\*(18-crown-6)]\*0.5THF (20a), [CsCp\*(18-crown-6)]\*0.5THF (22a), [RbInd(18-crown-6)] (24) und [CsInd(18-crown-6)] (26). All compounds (except (16a)) form monomeric contact ion pair complexes of the kind [MR(18-crown-6)](M = Rb, Cs; R = Cp, Cp\* und Ind) with THF and DME only appearing as crystal solvent molecules.





**Fig. 9.13:** Crystal structure of [RbCp\*(18-crown-6)] \*0.5THF (**20a**). The THF molecule is not shown.

**Fig. 9.14**: Crystal structure of [CsCp\*(18-crown-6)] \*0.5THF (**22a**). The THF molecule is not shown.

The alkali metal cations, which are coordinated above their equatorial plane from the six oxygen atoms of the 18-crown-6 ligand, always exhibit an  $\eta^5$  interaction to the five-membered ring of the anion (see fig. 9.13 - 9.18). A comparison of the distances between the metal ions to the centre of the coordinated five-membered rings shows that the Cp\* ligands

are stronger bound to the rubidium and cesium ions than the Cp ligands and thoses again stronger bound than the indenyl ligands



**Fig. 9.15**: Crystal structure of [RbInd(18-crown-6)] (**24**)



**Fig. 9.16:** Crystal structure of [CsInd(18-crown-6)] (**26**). The disorder of the crown ether is omitted.

The observed Rb-C and Cs-C distances in the above-mentioned complexes are almost equal to those found in the base-free compounds RbCp and CsCp. The crown ethers possess a similar conformation in all complexes, showing the six oxygen atoms located alternatingly 20 pm above and below their mean plane. The formed cavity inside the crown ether (140 pm) is too small to enclose the rubidium and cesium ions (152 pm and 167 pm) at their equatorial



**Fig. 9.17**: Crystal structure of [CsCp(18-crown-6)]\*THF (**18a**). The bent arrangement of the two ligands is shown.

plane. Therefore different shifts of the cations from the crown ethers cavity are found. Besides the size of the cation, sterical repulsions between the carbanions and the crown ether also control the distance of the metal ions to the mean plane of the six oxygen atoms of the 18-crown-6 ligand. Especially the sterical highly demanding Cp\* ligand leads to big shifts of the metal ions. For all rubidium complexes and for compound [CsCp\*(18crown-6)]\*0.5THF (**22a**) a parallel arrangement of the crown ether and the

carbanions is observed, while for the cesium compounds [CsCp(18-crown-6)]\*THF (18a) (fig. 9.17) and [CsInd(18-crown-6)] (26) (fig. 9.16) bent arrangements – similar to complex [CsFl(18-crown-6)] (14) – are found. Attractive Van-der-Waals interactions between the ligands supposed to be the reason for the bent structures.

A vivid example for the difficult prediction of crystal structures of polar organo alkali metal compounds offers the comparison of the two complexes  $[Rb_2Cp(18-crown-6)_2][Cp]*2THF$  (16a) and [RbCp(18-crown-6)]\*DME (16b), which differ formally only in different crystal solvent molecules (fig. 9.18 and fig. 9.19). While compound [RbCp(18-crown-6)]\*DME (16b) exists as monomeric contact ion pair complex, compound 16a reveals the salt-like structure [(18-crown-6)RbCpRb(18-crown-6)][Cp]\*2THF. The binuclear  $[{Rb(18-crown-6)}_2Cp]^+$  cation is a rare representative of an invers sandwich complex. A naked cyclopentadienyl anion occurs as counterion.





**Fig. 9.18**: Crystal structure of monomeric [RbCp(18-crown-6)]\*DME (**16b**). The DME molecule is not shown.

**Fig. 9.19**: Crystal structure of [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (**16a**). The THF molecule is not shown.

The synopsis of all different types of crystal structures (monomeric, dimeric, cyclic-trimeric, cyclic-nonameric and salt-like) determined in this thesis may give an idea of the fascinating structural diversity of polar organometallic compounds. The increasing number of crystal structures of organo alkali metal compounds published in the recent years raises hopes that there will be soon a better understanding about the factors that determine the bonding in such complexes.

# **B.** Experimenteller Teil

## **1** Allgemeine Arbeitstechniken

#### 1.1 Präparative Methoden

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungen sowie weitere an den Präparaten durchgeführte Arbeiten erfolgten durch Anwendung der Schlenk-Technik<sup>175,176</sup> in Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventil und nachgereinigtem Argon (Oxisorp Anlage, Fa. Messer Griesheim) als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden mehrmals im Ölpumpenvakuum ausgeheizt.

#### 1.2 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Die folgenden Chemikalien wurden von der Firma Merck KGaA (Darmstadt) bezogen: Benzophenon, *n*-BuLi/Hexan-Lösung, Cyclopentan, Dicyclopentadien, Diethylether, Diglyme, Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, Fluoren, Hexamethyldisilazan, *n*-Hexan, Inden, Kalium, Kaliumhydrid, 18-Krone-6, Natrium, Natriumhydrid, Pentamethylcyclopentadien, Phosphorpentoxid, Tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> wurde bei der Firma Isocom AG (Landshut), Rubidium und Cäsium wurden bei der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH und Schweiß-Argon wurde bei der Firma Linde bezogen.

Die Befreiung der verwendeten Lösungsmittel von Wasser- und Sauerstoffspuren geschah in üblichen Umlaufdestillationsapparaturen. Als Trockenmittel wurde entweder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether) oder Kalium eingesetzt. Ebenso wurden die offenkettigen Etherliganden DME und Diglyme getrocknet. Der Kronenether 18-Krone-6 wurde mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse sowie das Nujol, welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert.

#### **1.3 Elementaranalysen**

Die Gehalte der dargestellten Verbindungen an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurden durch Mikroverbrennungsanalyse auf einem Gerät mit der Bezeichnung CHN-O-RAPID der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Schutzgas.

#### 1.4 Schmelzpunktbestimmungen

Die unkorrigierten Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi) bestimmt.

#### 1.5 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem FT-IR-Gerät der Firma Perkin-Elmer mit der Bezeichnung FT-IR PE 1720. Die festen Substanzen wurden als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreiem Nujol zwischen KBr-Platten aufgenommen.

#### 1.6 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren wurde an einem Gerät der Firma Varian (Typ: Gemini 200 BB) bei 200 MHz (<sup>1</sup>H-NMR) und bei 50.3 MHz (<sup>13</sup>C-NMR) vorgenommen. Die Messungen erfolgten bei 25°C gegen TMS als internen Standard in getrocknetem THF-d<sub>8</sub>.

#### 1.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### **Präparation:**

Unter Schutzgasatmosphäre wurde ein Teil der gezüchteten Kristalle in ein inertes, viskoses Paraffinöl (Firma Burmah Oil) gegeben, in welchem die extrem luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle eine Haltbarkeit von 5 bis 20 Minuten aufwiesen. In dieser Zeit geschah unter dem Polarisationsmikroskop die Kristallauswahl. Ein geeigneter Kristall wurde mit Hilfe eines zähflüssigen Öls auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet und die Kapillare in den Goniometerkopf eingespannt. Der Goniometerkopf wurde umgehend auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, und der Kristall befand sich bis zum Ende der Messung in inerter Umgebung.

## Messung:

Die Aufnahme der Datensätze geschah mit Hilfe von rechnergesteuerten, automatischen Diffraktometern, die mit Tieftemperaturanlagen ausgestattet waren. Zur Verfügung standen zwei Vierkreisdiffraktometer der Universität Hamburg, sowie ein modernes Diffraktometer mit Flächenzähler der Universität Magdeburg:

1) CAD4 der Firma Enraf-Nonius, betrieben mit Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ( $\lambda = 154.178$  pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem firmeneigenen CAD4-Steuerungsprogramm EXPRESS<sup>177</sup>, die Datenreduktion mit dem Programm CADSHEL<sup>178</sup>.

2) Y290 der Firma Hilger & Watts, betrieben mit Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem Steuerungsprogramm Y290<sup>179</sup>, die Datenreduktion mit dem Programm WATSHEL<sup>180</sup>.

3) SMART CCD der Firma Siemens, betrieben mit Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT<sup>181</sup> ausgelesen.

Die Kristalle wurden auf den Geräten genau zentriert und zur Ermittlung der Streuqualität wurde ein Rotationsphoto angefertigt. Bei den Vierkreisdiffraktometern wurden mit Hilfe der Photos 15 Reflexe ausgewählt und anschließend vermessen. Mittels LSQ-Rechnung wurde damit ein vorläufiges Gitter festgelegt. Anhand der gefundenen Zellparameter konnten 25 stärkere Reflexe im höheren  $\theta$ -Bereich ausgewählt und damit das vorläufige Gitter verfeinert werden. Es wurde mit der  $\omega/2\theta$ -scan-Methode und Graphitmonochromator gemessen. In kontinuierlichen Abständen wurde die Orientierung und Intensität ausgewählter Reflexe geprüft. Die vorläufigen Zellparameter und die Orientierungsmatrix bei den Messungen mit dem CCD-Gerät ergaben sich durch LSQ-Verfeinerung von Reflexen, die in drei unterschiedlichen Sätzen von 15 Frames im Bereich 0°< $\theta$ <23° gefunden wurden. Die halbe Kugel des reziproken Gitters wurde jeweils mit 1271 Frames in drei Positionen der Kamera gemessen, wobei die Frame-Weite 0.3° in  $\theta$  betrug.

#### Auswertung:

Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP<sup>182</sup> vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der Direkten Methoden durch das Programm SHELXS-86<sup>183</sup> gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97<sup>184</sup> verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Liganden wurden in Gruppen zusammengefaßt und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem "riding model" verfeinert.

Notwendige Absorptionskorrekturen wurden mit den Programmen DIFABS<sup>185</sup> und SADABS<sup>186</sup> vorgenommen. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm CIFTAB<sup>182</sup> genutzt. Sämtliche Molekülstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm XP<sup>182</sup>, der Firma Siemens erstellt. Die in den "kristallographischen Daten" (Teil C) angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum \|F_{o}| - |F_{c}\|}{\sum |F_{o}|} \qquad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}}{\sum wF_{o}^{4}}}$$

Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten, jeweils ein Strukturmodell mit gekennzeichneten Atomen, sowie eine Zellzeichnung in Teil C aufgeführt. Spezielle, individuelle Verfeinerungstechniken, die oben nicht beschrieben worden sind, wurden ausführlich in den Hinterlegungsdaten geschildert.

#### **1.8 Pulverdiffraktometrie**

#### **Präparation:**

Die extrem luftempfindlichen mikrokristallinen Pulver wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren (Mark-Röhrchen, Fa. Hilgenberg, 34323 Malsfeld) mit einem Außendurchmesser von 0.7 mm (Wanddurchmesser: 0.01 mm) eingefüllt. Anschließend wurden die Glaskapillaren abgeschmolzen und bis zur Messung unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

#### Messung:

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit hochauflösender Synchrotronstrahlung in Transmissionsgeometrie an der SUNY X3B1 Beamline der National Synchrotron Light Source des Brookhaven National Laboratory bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung diente ein doppelter Si(111)-Monochromator. Der gestreute Röntgenstrahl wurde mit einem Ge(111)-Kristall analysiert und durch einen Na(Tl)I-Szintillationszähler mit einem Impulshöhendiskriminator in der Meßkette detektiert. Der einfallende Röntgenstrahl wurde durch eine Ionisationskammer überwacht, um die Abnahme des Primärstrahls zu normieren. In dieser parallelen Strahlkonfiguration wurde die Auflösung durch den Analysatorkristall und nicht durch Schlitzblenden bestimmt. Die Proben wurden während der Messung um  $\theta$  rotiert, um mögliche Inhomogenitäten (Kristallitgrößeneffekte) der Proben auszugleichen und die Meßstatistik zu verbessern.

# Auswertung der Pulverdiffraktogramme:

Die Datenreduktion und die Raumgruppenbestimmung wurden mit dem Programmpaket GUFI<sup>188</sup> vorgenommen. Aus den Le-Bail Fits, die mit dem Programm FULLPROF<sup>189</sup> erzeugt wurden, konnten eine bestimmte Anzahl von Peaks extrahiert werden. Diese erhaltenen integrierten Intensitäten dienten als Eingabe für die Direkten Methoden, für die das Programm SIRPOW92<sup>190</sup> zur Anwendung kam. Für die anschließende Rietveld-Verfeinerung wurde das Programmpaket GSAS<sup>191</sup> verwendet. Nähere Einzelheiten über die Verfeinerungstechnik im Falle von Fluorenylnatrium (**4**) sind der Literatur<sup>26</sup> zu entnehemen.

# **1.9** Sicherheitsdaten<sup>187</sup> verwendeter Substanzen und Entsorgung

ArgonBenzophenonn-ButyllithiumCäsiumCyclopentanDicyclopentadienDiethylenglycoldimethyletherJethylenglycoldimethylether1,4-DioxanEthanolFluoren1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazann-HexanIndenIsopropanolKaliumKaliumhydrid18-Krone-6	C, F+ F, C F T Xn F+ F, Xn F, Xn F	1 15,17,34 14/15,34 11 10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	3,7 22,24/25 16,43 8,26,43.7 9,16,29 26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Benzophenonn-ButyllithiumCäsiumCyclopentanDicyclopentadienDiethylenglycoldimethyletherDiethylether1,4-DioxanEthylenglycoldimethyletherEthanolFluoren1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazann-HexanIndenIsopropanolKaliumKaliumhydrid18-Krone-6	C, F+ F, C F T Xn F+ F, Xn F, Xn F	1 15,17,34 14/15,34 11 10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	22,24/25 16,43 8,26,43.7 9,16,29 26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
n-ButyllithiumCäsiumCyclopentanDicyclopentadienDiethylenglycoldimethyletherDiethylether1,4-DioxanEthylenglycoldimethyletherEthanolFluoren1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazann-HexanIndenIsopropanolKaliumKaliumhydrid18-Krone-6	C, F+ F, C F T Xn F+ F, Xn F, Xn F	15,17,34 14/15,34 11 10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	16,43 8,26,43.7 9,16,29 26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Cäsium Cyclopentan Dicyclopentadien Diethylenglycoldimethylether Diethylether 1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium	F, C F T Xn F+ F, Xn F, Xn F	14/15,34 11 10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	8,26,43.7 9,16,29 26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Cyclopentan Dicyclopentadien Diethylenglycoldimethylether Diethylether 1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium	F T Xn F+ F, Xn F, Xn F	11 10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	9,16,29 26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Dicyclopentadien Diethylenglycoldimethylether Diethylether 1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium	T Xn F+ F, Xn F, Xn F	10,36/37/38,22 10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	26,28 9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Diethylenglycoldimethylether Diethylether 1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid	Xn F+ F, Xn F, Xn F	10 12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
Diethylether 1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F+ F, Xn F, Xn F F, Xn	12,19 11,36/37,40 11,19,20 11	9,16,29 16,36/37 24/25 7,16
1,4-Dioxan Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F, Xn F, Xn F F, Xn	11,36/37,40 11,19,20 11	16,36/37 24/25 7,16
Ethylenglycoldimethylether Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F, Xn F F, Xn	11,19,20 11	24/25 7,16
Ethanol Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F F, Xn	11	7,16
Fluoren 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F, Xn	11 20/21/22	
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan <i>n</i> -Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F, Xn	11 20/21/22	
n-Hexan Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6		11,20/21/22	16,36/37
Inden Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	F, Xn	11,20,48	9,16,24/25
Isopropanol Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6			
Kalium Kaliumhydrid 18-Krone-6	Xn		
Kaliumhydrid 18-Krone-6	<b>C, F</b>	14/15,34	5,8,43
18-Krone-6	F, C	15,34	7/8,26,36
	Xn	22,37/38	22,28
Natrium	F, C	14/15,34	5.3,8,43.7
Natriumhydrid	<b>C</b> , <b>F</b>	15,34	7/8,24/25,43
1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien		10	
Phosphorpentoxid	С	35	22,26
Rubidium	F, C	14/15,34	8,26,43.7
Tetrahydrofuran	F, Xi	11,19,36/37	16,29,33
Toluol	Xn, F	47,11,20	53,16,25

Die dargestellten polaren Organometalllverbindungen stellen durch ihre Reaktivität gegenüber allen wasserhaltigen Stoffen eine Gefahrenquelle dar. Es sollte jeglicher Hautkontakt vermieden werden.
#### Entsorgung:

Die Entsorgung der dargestellten Alkalimetallorganyle geschieht durch vorsichtige Hydrolyse durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wird mit Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösungsmittel gegeben. Die wässerige Phase wird nach dem Neutralisieren in den Ausguß gegeben. Verwendete Lösungsmittel werden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel gegeben. Die Reste von Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden werden unter Schutzgas in einem inerten Lösungsmittel durch vorsichtiges Zutropfen von Isopropanol und anschließender Zugabe von Wasser entsorgt.

# 2 Darstellung der Verbindungen

2.1 Darstellung von RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1)

5.05 g (59.1 mmol) Rubidium werden mit 50.0 mL (160 mmol) Hexamethyldisilazan eine Woche unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein gelb-brauner Niederschlag, der durch die Zugabe von 40 mL Toluol aufgelöst wird. Die Lösung wird heiß filtriert. Nach 4 Stunden kristallisieren 4.08 g (16.6 mmol) Produkt aus. Von der Mutterlauge wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt 14 Stunden bei 25 °C an der Ölpumpe (0.01 Torr) getrocknet. Es ergeben sich 9.90 g (40.3 mmol) feines, weißes Pulver.

Gesamtausbeute: 13.98 g (56.9 mmol) = 96 % Löslichkeit: sehr gut in Diethylether, THF, Toluol; mäßig in Cyclopentan Schmelzpunkt: 168 °C

Elementaranalyse:  $C_6H_{18}NRbSi_2$  (M = 245.9 g/mol)

berechnet	C: 29.3	N: 5.7	H: 7.4	%
gefunden	C: 28.7	N: 5.8	H: 7.3	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] -0.21 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 6.72 (CH<sub>3</sub>)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2933, 1462, 1439, 1249, 1235, 1229, 1179, 1099 (Si-N-Si), 932, 882, 821, 755, 739, 649, 603, 559.



Durch die Umkristallisation aus Toluol bei 100 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) erhalten werden.

#### 2.2 Darstellung von CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)

1.86 g (14.0 mmol) Cäsium werden mit 10.0 mL (47.0 mmol) Hexamethyldisilazan und 20 mL Tetrahydrofuran 24 Stunden bei 70 °C erhitzt. Die Lösung wird warm filtriert und das gesamte Lösungsmittel abdestilliert. Das leicht gelbliche Rohprodukt wird in 10 mL Toluol bei 100 °C gelöst, erneut filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird anschließend 10 Stunden bei 25 °C an der Ölpumpe (0.01 Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Ausbeute: 3.65 g (12.2 mmol) = 87 % Löslichkeit: sehr gut in Diethylether, THF, Toluol; mäßig in Cyclopentan Schmelzpunkt: 202 °C

Elementaranalyse:  $C_6H_{18}C_8NSi_2$  (M = 293.3 g/mol)

berechnet	C: 24.6	N: 4.8	H: 6.2	%
gefunden	C: 23.4	N: 4.6	H: 6.0	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] -0.18 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 6.64 (CH<sub>3</sub>)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2933, 1462, 1247, 1231, 1179, 1095 (Si-N-Si), 932, 881, 817, 756, 654, 603



Durch die Umkristallisation aus einer warmen *n*-Hexan/Hexamethyldisilazan-Lösung und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Stöchiometrie  $[CsN(SiMe_3)_2]_2$  (2) erhalten werden.

Durch die Umkristallisation aus Toluol bei 100 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(toluol)]_n$  (**2a**) erhalten werden.

#### 2.3 Darstellung von LiFl (3)

8.0 mL einer 1.6 molaren (12.8 mmol) BuLi/*n*-Hexan-Lösung werden filtriert und bei -40 °C zu einer, über eine G4-Fritte filtrierten Lösung aus 2.0 g (12.03 mmol) Fluoren in 75 mL frisch destillierten Diethylether getropft. Es bildet sich sofort eine klare orangene Lösung. Die Lösung wird über einen Zeitraum von mehreren Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Reaktionsansatz über eine G4-Fritte filtriert und auf 30 Prozent eingeengt. Anschließend wird mit dem dreifachen Volumen Cyclopentan überschichtet, so daß ein feiner gelber Niederschlag ausfällt. Diese Suspension wird 30 Minuten gerührt, über eine G3-Fritte filtriert, mit 60 mL warmen Cyclopentan gewaschen und 10 Stunden bei 10<sup>-2</sup> Torr und Raumtemperatur getrocknet. Es ergibt sich ein sehr feines, hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 1.96 g (11.4 mmol) = 95 % Löslichkeit: gut in THF, Diethylether und Toluol, schlecht in Cyclopentan Zersetzung: ab 85 °C

Elementaranalyse:  $C_{13}H_9Li$  (M = 172.16 g/mol)

berechnet	C: 90.7	H: 5.3	%
gefunden	C: 88.5	H: 5.5	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF- $d_8$ /TMS/200 MHz):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] 5.86 (s, 1 H, 9-H), 6.39 (t, {}^{3}J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, 3\text{-},6\text{-}H), 6.74 (t, {}^{3}J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, 2\text{-},7\text{-}H), 7.25 (d, {}^{3}J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, 1\text{-},8\text{-}H), 7.86 (d, {}^{3}J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, 4\text{-},5\text{-}H)} \end{split}$$

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 80.74 (C-9), 108.47 (C-3,-6), 116.47(C-1,-8), 118.98 (C-4,-5), 119.40 (C-2,-7), 23.65 (C-11,-12), 138.17 (C-10,-13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3078, 3057, 3040, 1597, 1569, 1325, 1226, 1200, 986, 773, 756, 724



### 2.4 Darstellung von NaFl (4)

Zu einer Suspension aus 0.21 g (8.75 mmol) Natriumhydrid in 15 mL THF werden 1.59 g (9.57 mmol) Fluoren bei Raumtemperatur zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden bei 55 °C gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert, auf die Hälfte eingeengt und mit 7.5 mL Toluol vermischt. Anschließend wird mit 40 mL Cyclopentan vorsichtig überschichtet. Nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bilden sich gelbe Kristalle. Die Mutterlauge wird dekantiert und die Kristalle werden mehrmals mit insgesamt 30 mL Cyclopentan gewaschen und 8 Stunden bei 10<sup>-2</sup> Torr und 75 °C getrocknet. Es ergibt sich ein sehr feines gelbes Pulver.

Ausbeute: 0.58 g (3.08 mmol) = 35 % Löslichkeit: gut in THF und Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 90 °C

Elementaranalyse:  $C_{13}H_9Na$  (M = 188.20 g/mol)

berechnet	C: 83.0	H: 4.8	%
gefunden	C: 78.9	H: 4.8	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3054, 3038, 3023, 1594, 1569, 1324, 1227, 1195, 987, 756, 739, 727



#### 2.5 Darstellung von KFl (5)

Zu einer Suspension aus 0.31 g (7.73 mmol) Kaliumhydrid in 15 mL THF werden 0.96 g (5.8 mmol) Fluoren, gelöst in 20 mL THF, bei Raumtemperatur zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 4 Stunden bei 55 °C gerührt. Die orange Lösung wird filtriert und auf 20 % eingeengt. Durch die Zugabe von 15 mL Toluol wird das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert und mehrmals mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und anschließend 12 Stunden bei 10<sup>-2</sup> Torr und 75 °C getrocknet. Es ergibt sich ein oranges, sehr luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 0.89 g (4.36 mmol) = 75 % Löslichkeit: gut in THF, schlecht in Diethylether und Toluol, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 125 °C

Elementaranalyse:  $C_{13}H_9K$  (M = 204.3 g/mol)

berechnet C: 76.4 H: 4.4 %

gefunden C: 75.4 H: 4.5 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 6.04 (s, 1 H, 9-H), 6.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 83.06 (C-9), 109.40 (C-3,-6), 116.90 (C-1,-8), 119.51 (C-4,-5), 120.18 (C-2,-7), 127.42 (C-11,-12), 137.07 (C-10,-13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3050, 3028, 1569, 1322, 1222, 1196, 985, 776, 761, 755, 734, 725



#### 2.6 Darstellung von RbFl (6)

1.23 g (5.0 mmol) RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 20 mL Diethylether gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 2.00 g (12.0 mmol) Fluoren, gelöst in 20 mL Diethylether, zugetropft. Es fällt ein helloranger Niederschlag aus. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde bei 28 °C gerührt, anschließend filtriert, einmal mit 40 mL Diethylether, dreimal mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und 20 Stunden bei 50 °C an der Ölpumpe (10<sup>-2</sup> Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein oranges sehr luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 1.23 g (4.9 mmol) = 98 % Löslichkeit: gut in THF, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 133 °C

Elementaranalyse:  $C_{13}H_9Rb$  (M = 250.7 g/mol)

 berechnet
 C: 62.3
 H: 3.6
 %

 gefunden
 C: 61.1
 H: 3.7
 %

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3038, 3016, 1566, 1442, 1323, 1223, 1218, 1108, 1040, 985, 779, 771, 765, 759, 750, 739, 731, 433



#### 2.7 Darstellung von CsFl (7)

1.21 g (4.1 mmol) CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 20 mL Diethylether gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 0.66 g (4 mmol) Fluoren, gelöst in 20 mL Diethylether, zugetropft. Es fällt ein helloranger Niederschlag aus. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde bei 28 °C gerührt, anschließend filtriert, einmal mit 40 mL Diethylether, dreimal mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und 20 Stunden bei 50 °C an der Ölpumpe (10<sup>-2</sup> Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein oranges sehr luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 1.06 g (3.6 mmol) = 89 %

Löslichkeit: gut in THF, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 127 °C

Elementaranalyse:  $C_{13}H_9Cs$  (M = 298.1 g/mol)

 berechnet
 C: 52.4
 H: 3.0
 %

 gefunden
 C: 50.1
 H: 3.3
 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 5.95 (s, 1 H, 9-H), 6.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 84.35 (C-9), 109.91 (C-3,-6), 117.41(C-1,-8), 119.83 (C-4,-5), 120.66 (C-2,-7), 122.32 (C-11,-12), 137.32 (C-10,-13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3049, 3028, 1565, 1439, 1324, 1226, 1197, 1107, 983, 755, 739, 723



2.8 Darstellung von LiFl(diglyme)<sub>2</sub> (8)

1.22 g (7.1 mmol) LiFl werden in 10 mL Toluol suspendiert und mit 2.2 mL (15.4 mmol) Diglyme versetzt. Die entstehende dunkelbraune Lösung wird filtriert und vorsichtig mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht kristallisiert das Produkt in großen Kristallnadeln aus. Die Mutterlauge wird dekantiert und die Kristalle mit 20 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein orange-rotes, sehr luftempfindliches Produkt.

Ausbeute: 1.85 g (4.2 mmol) = 59 % Löslichkeit: sehr gut in Diglyme, gut in THF, mäßig in Toluol, nicht in *n*-Hexan Zersetzung: ab 78 °C

Elementaranalyse:  $C_{25}H_{37}LiO_6$  (M = 440.5 g/mol)

berechnetC: 68.2H: 8.5O: 21.8%gefundenC: 67.8H: 8.5O: 23.1%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.18 (s, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (cm, 16H, OCH<sub>2</sub>), 5.87 (s, 1 H, 9-H), 6.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 58.83 (O<u>C</u>H<sub>3</sub>), 70.91 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 72.49 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 82.08 (C9), 108.18 (C3, C6), 116.52 (C1. C8), 118.95 (C4, C5), 119.26 (C2,C7), 123.44 (C11, C12), 138.10 (C10, C13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 1569, 1351, 1321, 1245, 1221, 1200, 1113, 1015, 982, 949, 870, 840, 741, 717, 665, 622, 573



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und ergaben die strukturelle Zusammensetzung [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl].

# 2.9 Darstellung von NaFl(diglyme)<sub>2</sub> (9)

Zu einer Suspension aus 0.13 g (5.9 mmol) NaH in 10 mL Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.03 g (6.2 mmol) Fluoren, gelöst in 10 mL Toluol, gegeben. Nach der

144

Zugabe von 5 mL (35.4 mmol) Diglyme wird der Reaktionsansatz auf 80 °C erwärmt. Die Suspension verfärbt sich mit fortschreitender Reaktionsdauer langsam von gelb über orange bis dunkelbraun. Nach einer Stunde ist keine Gasentwicklung mehr erkennbar und der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine G4-Fritte filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird vorsichtig mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Nach einem Tag bilden sich große orange Kristalle. Die Mutterlauge wird dekantiert und das Kristallgut mit 20 mL eiskaltem n-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein oranges, sehr luftempfindliches Produkt. Aus der dekantierten Mutterlauge, die mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet wird ergeben sich nach einem Tag bei 5 °C lange nadelförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 1.62 g (3.55 mmol) = 60.2 % Löslichkeit: sehr gut in Diglyme, gut in THF, mäßig in Toluol, schlecht in *n*-Hexan Zersetzung: ab 76 °C

Elementaranalyse:  $C_{25}H_{37}NaO_6$  (M = 456.6 g/mol)

berechnet	C: 65.8	H: 8.2	O: 21.0	%
gefunden	C: 65.1	H: 8.1	O: 21.3	%

## <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.22(s, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 3.28(cm, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 5.82 (s, 1 H, 9-H), 6.32 (t,  ${}^{3}J_{H,H}$ =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.68 (t,  ${}^{3}J_{H,H}$ =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.21 (d,  ${}^{3}J_{H,H}$ =7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.79 (d,  ${}^{3}J_{H,H}$ =7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 58.80(O<u>C</u>H<sub>3</sub>), 71.24(O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 72.77 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 80.48 (C9), 109.83 (C3, C6), 116.8 (C1. C8), 119.61(C4, C5), 120.35 (C2,C7), 125.60 (C11, C12), 136.53 (C10, C13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3044, 3024, 1569, 1529, 1351, 1321, 1221, 1135, 1106, 1084, 983, 743, 734, 713



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und ergaben die strukturelle Zusammensetzung [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl].

#### 2.10 Darstellung von KFl(diglyme) (10)

Eine Lösung von 1.24 g (7.5 mmol) Fluoren in 29 mL Toluol wird zu einer Suspension aus 0.27 g (6.8 mmol) Kaliumhydrid in 2.9 mL (20 mmol) Diglyme gegeben. Es setzt eine spontane Reaktion ein, die sich durch starke Gasentwicklung und Orangefärbung der Lösung äußert. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat mit 35 mL *n*-Hexan vorsichtig überschichtet. Das Produkt kristallisiert innerhalb einiger Tage in Form großer, oranger Kristalle aus. Die Kristalle werden mit 30 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.91 g (5.6 mmol) = 82 % Löslichkeit: sehr gut in Diglyme, gut in THF, mäßig in Toluol, nicht in *n*-Hexan Schmelzpunkt: 68 °C

Elementaranalyse:  $C_{19}H_{23}KO_3$  (M = 338.5 g/mol)

berechnet	C: 67.4	H: 6.9	O: 14.2	%
gefunden	C: 67.0	H: 6.9	O: 16.6	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.24 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.44 (cm, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.04 (s, 1 H, 9-H), 6.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 58.78 (O<u>C</u>H<sub>3</sub>), 71.15(O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 72.72 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 82.96 (C9), 109.30 (C3, C6), 116.82 (C1. C8), 119.41 (C4, C5), 120.08 (C2,C7), 127.32 (C11, C12), 136.98 (C10, C13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3047, 1600, 1575, 1376, 1352, 1323, 1244, 1203, 1141, 1113, 868, 749,727



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Es wurde die strukturelle Zusammensetzung [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> ermittelt.

# 2.11 Darstellung von RbFl(diglyme) (11)

Zu einer Suspension aus 0.24 g (0.96 mmol) RbFl (5) in 10 mL (94.4 mmol) Toluol werden unter Rühren bei 70 °C 3 mL (21.24 mmol) Diglyme zugegeben. Über einen Zeitraum von einer Stunde löst sich das gesamte Edukt unter Bildung einer dunkel-braunen Lösung. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird diese Lösung vorsichtig mit 20 mL *n*-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Nach zwei Tagen bilden sich große dunkelrote Kristalle. Die Mutterlauge wird dekantiert und die Kristalle mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergeben sich 0.26 g (0.68 mmol) oranges, sehr luftempfindliches Produkt. Aus der dekantierten Mutterlauge, die mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet wird ergeben sich nach einem Tag bei -20 °C stäbchenförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 0.26 g (0.68 mmol) = 71 %

Löslichkeit: sehr gut in Diglyme, gut in THF, mäßig in Toluol, schlecht in *n*-Hexan Zersetzung: ab 76 °C

Elementaranalyse:  $C_{19}H_{23}O_3Rb$  (M = 384.9 g/mol)

berechnet	C: 59.3	H: 6.0	O: 12.5	%
gefunden	C: 58.5	H: 6.0	O: 13.1	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF- $d_8$ /TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.25(s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.46(cm, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.01 (s, 1 H, 9-H), 6.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 58.78 (O<u>C</u>H<sub>3</sub>), 71.21(O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 72.77 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 84.13 (C9), 109.56 (C3, C6), 117.22 (C1. C8), 119.58 (C4, C5), 120.33 (C2,C7), 127.34 (C11, C12), 137.47 (C10, C13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3049, 1600, 1573, 1352, 1323, 1246, 1223, 1132, 1112, 1087, 983, 751, 724



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Es wurde die strukturelle Zusammensetzung [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> ermittelt.

#### 2.12 Darstellung von CsFl(diglyme) (12)

Zu einer Suspension aus 0.26 g (0.87 mmol) CsFl (**6**) in 5 mL (47.2 mmol) Toluol werden unter Rühren bei 70 °C 1.8 mL (13.5 mmol) Diglyme zugegeben. Über einen Zeitraum von zwei Stunden löst sich das gesamte Edukt unter Bildung einer dunkel-braunen Lösung. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird diese Lösung vorsichtig mit 5mL *n*-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Nach einem Tag bilden sich dunkelrote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Mutterlauge wird dekantiert und die Kristalle mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein oranges, sehr luftempfindliches Produkt.

Ausbeute: 0.1 g (0.23 mmol) = 26 % Löslichkeit: sehr gut in Diglyme, gut in THF, mäßig in Toluol, schlecht in *n*-Hexan Zersetzung: ab 80 °C

Elementaranalyse:  $C_{19}H_{27}CsO_3$  (M = 432.3 g/mol)

berechnet	C: 52.8	H: 5.4	O: 11.1	%
gefunden	C: 52.0	H: 5.2	O: 10.3	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.25(s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.44(cm, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.01 (s, 1 H, 9-H), 6.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 58.78 (O<u>C</u>H<sub>3</sub>), 71.30(O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 72.85 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 84.21 (C9), 109.66 (C3, C6), 117.30 (C1. C8), 119.66 (C4, C5), 120.42 (C2,C7), 127.42 (C11, C12), 137.54 (C10, C13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3049, 1599, 1573, 1351, 1323, 1245, 1223, 1133, 1110, 1087, 984, 751, 724



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Es wurde die strukturelle Zusammensetzung [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> ermittelt.

2.13 Darstellung von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13)

Zu einer Suspension aus 0.2 g (0.84 mmol) RbFl (6) in 50 mL Toluol werden 0.24 g (0.91 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion unter Rühren hinzugegeben und erwärmt. Bei 100 °C liegt eine klare orangene Lösung vor. Die heiße Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und ergibt eine klare, dunkelbraune Lösung, aus der sich bei 10 °C nach 3 Tagen verwachsene Kristalle bilden. Die verwachsenen Kristalle werden mit Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.31 g (0.6 mmol) = 75 % Löslichkeit: gut in THF, mäßig in Toluol, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 153 °C

Elementaranalyse:  $C_{28.5}H_{37}O_6Rb$  (M = 561.1 g/mol)

berechnet	C: 61.0	H: 6.6	O: 17.1	%
gefunden	C: 61.0	H: 6.6	O: 16.9	%

# <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 2.3 (s, 1.5H, CH<sub>3</sub>-Toluol), 3.31 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 6.1 (s, 1 H, 9-H), 6.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H),7.05-7.31 (m, 2.5 H, CH<sub>Toluol</sub>) 7.37 (d,<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.97 (d,<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 21.5 (<u>C</u>H<sub>3</sub>-Toluol), 71.8 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 83.9 (C-9), 109.2 (C-3,-6), 117.4(C-1,-8), 119.7 (C-4,-5), 120.1 (C-2,-7), 122.5 (C-11,-12), 126.0 (<u>C</u>4-Toluol), 128.9 (<u>C</u>3-Toluol), 129.7 (<u>C</u>2-Toluol), 137.91 (C-10,-13), 138.5 (<u>C1</u>-Toluol)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3044, 3023, 1599, 1569, 1348, 1221, 1133, 1109, 983, 967, 960, 747, 721



Durch die Umkristallisation aus Toluol bei 100 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol erhalten werden.

## 2.14 Darstellung von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a)

Zu einer Suspension aus 0.29 g (1.16 mmol) RbFl (6) in 10 mL THF und 50 mL Toluol werden 0.32 g (1.2 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion unter Rühren hinzugegeben und erwärmt. Bei 75 °C liegt eine klare dunkelbraune Lösung vor. Die heiße Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und ergibt eine klare, dunkelbraune Lösung, aus der sich bei bereits nach wenigen Stunden orange Kristalle bilden. Die Kristalle werden mit 20 mL Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.38 g (0.65 mmol) = 56 % Löslichkeit: gut in THF, mäßig in Toluol, unlöslich in n-Hexan Zersetzung: ab 150 °C

Elementaranalyse:  $C_{27}H_{37}O_{6.5}Rb$  (M = 587.1 g/mol)

berechnet	C: 59.3	H: 7.0	O: 18.9	%
gefunden	C: 60.5	H: 6.6	O: 20.0	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3045, 3024, 1602, 1570, 1377, 1348, 1320, 1221, 1133, 1108, 983, 967, 960, 868, 747, 721



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und bestätigten die stöchiometrische Zusammensetzung von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF.

#### 2.15 Darstellung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (13b)

Zu einer Suspension aus 0.20 g (0.8 mmol) RbFl (6) in 20 mL Dioxan werden 0.26 g (1.0 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion unter Rühren hinzugegeben und erwärmt. Bei 110 °C liegt eine klare dunkelrote Lösung vor. Die heiße Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und ergibt eine klare, dunkelbraune Lösung, aus der sich nach einem Tag rote Kristalle bilden. Die Kristalle werden mit 20 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.29 g (0.26 mmol) = 65 %

Löslichkeit: gut in THF, gut in heißem Dioxan, mäßig in Toluol, schlecht in *n*-Hexan Zersetzung: ab 151 °C

Elementaranalyse:  $C_{54}H_{74}O_{14}Rb_2$  (M = 1118.1 g/mol)

berechnetC: 58.03H: 6.7O: 20.0%gefundenC: 57.7H: 6.7O: 24.1%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3049, 3022, 1602, 1570, 1377, 1348, 1321, 1282, 1249, 1221, 1134, 1104, 983, 967, 960, 877, 836, 748, 721



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und bestätigten die stöchiometrische Zusammensetzung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)].

#### 2.16 Darstellung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)] (13c)

Zu einer Suspension aus 0.22 g (0.9 mmol) RbFl (6) in 20 mL Diethylether werden 0.27 g (1.0 mmol) 18-Krone-6 und 20 mL Dimethoxyethan gegeben. Durch Erwärmen auf 60 °C bildet sich eine klare dunkelbraune Lösung. Die warme Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und auf die Hälfte eingeengt. Durch die Zugabe von 30 mL Cyclopentan fällt das Produkt aus. Der Niederschlag wird filtriert und dreimal mit insgesamt 30 mL Cyclopentan

gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein orange-braunes, sehr luftempfindliches Pulver

Ausbeute: 0.39 g (0.7 mmol) = 78 % Löslichkeit: gut in THF, gut in DME, mäßig in Toluol, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 153 °C

Elementaranalyse:  $C_{54}H_{76}O_{14}Rb_2$  (M = 1120.1 g/mol)

berechnet	C: 57.9	H: 6.8	O: 20.0	%
gefunden	C: 57.5	H: 6.8	O: 18.8	%

# <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.27 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>-DME), 3.33 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>-DME), 6.09 (s, 1 H, 9-H), 6.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 21.38 (OCH<sub>3</sub>), 71.0 (OCH<sub>2</sub>), 72.6, 83.69 (C-9), 109.01 (C-3,-6), 117.15(C-1,-8), 119.52 (C-4,-5), 119.87 (C-2,-7), 122.41 (C-11,-12), 137.37 (C-10,-13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>]: 3042, 1568, 1347, 1222, 1108, 963, 837, 746, 723



Geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und bestätigten die stöchiometrische Zusammensetzung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)].

## 2.17 Darstellung von [CsFl(18-Krone-6)] (14)

Zu einer Suspension aus 0.33 g (0.7 mmol) CsFl (7) in 23 mL Diethylether werden 0.29 g (1.1 mmol) 18-Krone-6 und 22 mL Dimethoxyethan gegeben. Durch Erwärmen auf 80 °C bildet sich eine klare dunkelbraune Lösung. Die warme Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und auf die Hälfte eingeengt. Durch die Zugabe von 30 mL Cyclopentan fällt das Produkt aus. Der Niederschlag wird filtriert und dreimal mit insgesamt 30 mL Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein orange-braunes, sehr luftempfindliches Pulver

Ausbeute: 0.52 g (0.9 mmol) = 82 % Löslichkeit: gut in THF, mäßig in Toluol, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 154 °C

Elementaranalyse:  $C_{25}H_{33}CsO_6$  (M = 562.5 g/mol)

berechnet	C: 53.4	H: 5.9	O: 17.1	%
gefunden	C: 53.1	H: 5.9	O: 16.2	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF- $d_8$ /TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.21 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 6.10 (s, 1 H, 9-H), 6.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 70.50 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 84.10 (C-9), 109.09 (C-3,-6), 117.20(C-1,-8), 119.60 (C-4,-5), 119.92 (C-2,-7), 123.09 (C-11,-12), 137.91 (C-10,-13)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3047, 3023, 1571, 1347, 1221, 1133, 1111, 983, 963, 747, 721



Durch die Umkristallisation aus Dimethoxyethan und Diethylether im Verhältnis 1:1 bei 35 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [CsFl(18-Krone-6)] erhalten werden.

### 2.18 Darstellung von [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (14a)

Zu einer Suspension aus 0.17 g (0.57 mmol) CsFl (7) in 60 mL Toluol werden 0.16 g (0.61 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion unter Rühren hinzugegeben und auf 90 °C erwärmt. Nach zwei Stunden liegt eine klare, dunkel-braune Lösung vor. Diese heiße Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und ergibt eine klare, dunkelbraune Lösung. Aus der Lösung kristallisiert nach einem Tag bei Raumtemperatur rot-braunes, pulverartiges Produkt. Das Pulver wird mit Cyclopentan gewaschen und eine Stunde an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 0.24 g (0.4 mmol) = 68 % Löslichkeit: gut in THF, mäßig in Toluol, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 147 °C

Elementaranalyse:  $C_{28.5}H_{37}CsO_6$  (M = 608.6 g/mol)

berechnet	C: 56.3	H: 6.1	O: 15.8	%
gefunden	C: 56.2	H: 6.2	O: 15.7	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 2.3 (s, 1.5H, CH<sub>3</sub>-Toluol), 3.23 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 6.1 (s, 1 H, 9-H), 6.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 3-,6-H), 6.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> =7.5 Hz, 2 H, 2-,7-H),7.05-7.31 (m, 2.5 H, CH<sub>Toluol</sub>) 7.35 (d,<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 1-,8-H), 7.95 (d,<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.5 Hz, 2 H, 4-,5-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 21.38 (<u>CH<sub>3</sub>-Toluol</u>), 70.53 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 84.10 (C-9), 109.09 (C-3,-6), 117.20(C-1,-8), 119.60 (C-4,-5), 119.93 (C-2,-7), 123.10 (C-11,-12), 125.92 (<u>C4</u>-Toluol), 128.79 (<u>C3</u>-Toluol),

129.55 (C2-Toluol), 137.91 (C-10,-13), 137.98 (C1-Toluol)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3047, 3024, 1603, 1570, 1348, 1320,1222, 1133, 1108, 983, 964, 959, 746, 721



Durch die Umkristallisation aus Toluol bei 100 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol erhalten werden.

#### 2.19 Darstellung von RbCp (15)

Zu 1.35 g (15.8 mmol) Rubidium in 100 mL Tetrahydrofuran werden bei -40 °C 1.70 mL (20.0 mmol) Cyclopentadien zugetropft. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 50 °C erwärmt und weitere 100 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Die fast klare Lösung wird filtriert, auf 10 % eingeengt. Das weiße Produkt wird zweimal mit insgesamt 100 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Ausbeute: 1.89 g (12.6 mmol) = 84 % Löslichkeit: gut in heißem THF, schlecht in Cyclopentan Zersetzung: über 220 °C Elementaranalyse:  $C_5H_5Rb$  (M = 150.6 g/mol)

berechnet	C: 39.9	H: 3.4	%
gefunden	C: 39.9	H: 3.7	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3059, 3037, 1269, 1154, 1013, 1004, 720, 698, 669



#### 2.20 Darstellung von [RbCp(18-Krone-6)] (16)

0.74 g (4.9 mmol) RbCp (**15**) werden in 25 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren werden 1.35 g (5.1 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein heller, voluminöser Niederschlag aus. Die Suspension wird auf 55 °C erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 25 mLTetrahydrofuran und Erwärmen auf 60 °C kann der Bodenkörper gelöst werden. Die Lösung wird über eine G4-Fritte heiß filtriert und eine Stunde bei 5 °C gerührt. Aus der blaßbraunen Lösung fällt helles Produkt aus. Die Zugabe von 30 mL Diethylether und 30-minütiges Rühren erhöht die Menge des Niederschlages. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte filtriert und zwei Mal mit insgesamt 40 mL Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein weißes Pulver.

Ausbeute: 0.90 g (2.17 mmol) = 44 % Löslichkeit: gut in warmem THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 125 °C Elementaranalyse:  $C_{17}H_{29}O_6Rb$  (M = 414.9 g/mol)

berechnet	C: 49.2	H: 7.1	O: 23.1	%
gefunden	C: 49.0	H: 7.1	O: 22.6	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] 3.54 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (s, 5H, CH<sub>Cp</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 71.0 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 104.7 (CH<sub>Cp</sub>)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3052, 1557, 1351, 1251,1137, 1109, 1005, 959, 835, 692



Durch die Umkristallisation von **16** aus THF bei 55 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der strukturellen Zusammensetzung  $[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][Cp]*2THF$  (**16a**) erhalten werden.

Durch die Umkristallisation aus DME bei 70 °C konnten nach einem Tag Lagerung bei 5 °C geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (**16b**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

## 2.21 Darstellung von CsCp (17)

Zu 0.95 g (7.1 mmol) Cäsium in 45 mL Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 0.89 mL (10.7 mmol) Cyclopentadien zugetropft. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 50 °C erwärmt und filtriert. Die klare Lösung wird

auf 10 % eingeengt und das weiße Produkt zweimal mit insgesamt 50 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Ausbeute: 1.40 g (7.05 mmol) = 99 % Löslichkeit: gut in heißem THF, nicht in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: über 210 °C

Elementaranalyse:  $C_5H_5Cs$  (M = 198.5 g/mol)

berechnet	C: 30.3	H: 2.6	%
gefunden	C: 30.4	H: 2.7	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3082, 3056, 2719, 1268, 1156, 1023, 1010, 712, 670



#### 2.22 Darstellung von [CsCp(18-Krone-6)] (18)

0.89 g (4.5 mmol) CsCp (**17**) werden in 20 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren werden 1.32 g (5 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein heller, voluminöser Niederschlag aus. Durch Zugabe von weiteren 10 mL Tetrahydrofuran und Erwärmung auf 55 °C kann der Bodenkörper gelöst werden und es bildet sich eine klare blaßgelbe Lösung. Die Lösung wird über eine G4-Fritte heiß filtriert und eine Stunde bei 5 °C gerührt. Aus der Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Zugabe von 30 mL Diethylether und 30-minütiges Rühren erhöhen die Menge des Produktes. Der Niederschlag

wird über eine G4-Fritte filtriert und zwei Mal mit insgesamt 40 mL Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1.61 g (3.5 mmol) = 78 % Löslichkeit: gut in warmem THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 114 °C

Elementaranalyse:  $C_{17}H_{29}CsO_6$  (M = 462.4 g/mol)

berechnet	C: 44.2	H: 6.3	O: 20.8	%
gefunden	C: 43.9	H: 6.4	O: 20.7	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] 3.52 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 5.58 (s, 5H, CH<sub>Cp</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 71.0 (OCH<sub>2</sub>), 105.9 (CH<sub>Cp</sub>)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3050, 1350, 1251,1137, 1109, 1057, 1005, 959, 696



Durch die Umkristallisation aus THF bei 55 °C konnten nach einem Tag Lagerung bei 5 °C geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie  $[CsC_5H_5(18-Krone-6)]*THF$  (**18a**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

## 2.23 Darstellung von RbCp\* (19)

Zu 1.53 g (17.9 mmol) Rubidium in 50 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 3.5 mL (21.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien zugetropft. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend filtriert. Der Niederschlag wird zweimal mit insgesamt 50 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein weißes, pyrophores Pulver.

Ausbeute: 2.48 g (11.20 mmol) = 63 % Löslichkeit: sehr gut in Pyridin, gut in heißem Diglyme, wenig in heißem THF, nicht in Cyclopentan oder Diethylether Schmelzpunkt: bis 300 °C ungeschmolzen und unzersetzt

Elementaranalyse:  $C_{10}H_{15}Rb$  (M = 220.7 g/mol)

berechnet	C: 54.4	H: 6.8	%
gefunden	C: 53.5	H: 6.8	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2719, 1562, 1264, 1157, 1082, 1064, 1001, 643



#### 2.24 Darstellung von [RbCp\*(18-Krone-6)] (20)

0.52 g (2.4 mmol) RbCp\* (**19**) werden in 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren werden 0.74 g (2.8 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Die Suspension wird auf 65 °C erwärmt und solange gerührt bis sich eine klare leicht gelbliche Lösung gebildet

hat. Die Lösung wird über eine G4-Fritte heiß filtriert und eine Stunde bei 5 °C gerührt. Aus der blaßgelben Lösung fällt helles Produkt aus. Die Zugabe von 30 mL Cyclopentan und 30minütiges Rühren erhöht die Menge des Niederschlages. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte filtriert und zwei mal mit insgesamt 30 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe (10<sup>-2</sup> Torr) bei 25 °C 20 Stunden getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Ausbeute: 0.82 g (1.7 mmol) = 71 %

Löslichkeit: gut in warmem THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 84 °C

Elementaranalyse:  $C_{22}H_{39}O_6Rb$  (M = 485.0 g/mol)

berechnet	C: 54.5	H: 8.1	O: 19.8	%
gefunden	C: 54.5	H: 8.2	O: 19.3	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] 2.00 (s, 15H, CH<sub>3 Cp\*</sub>), 3.51 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>)  $^{13}$ C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 12.7 (CH<sub>3</sub>-C<sub>Cp\*</sub>), 70.9 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 105.5 (C<sub>Cp</sub>)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2701, 1580, 1366, 1350, 1248, 1112, 1059, 961, 837



Durch die Umkristallisation aus THF bei 55 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF erhalten werden.

## 2.25 Darstellung von CsCp\*(21)

Zu 0.44 g (3.31 mmol) Cäsium in 25 mL THF werden bei Raumtemperatur 0.6 mL (4.96 mmol) Pentamethylcyclopentadien zugetropft. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend heiß filtriert. Durch die Zugabe von 20 mL Diethylether wird das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit 20 mL Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein weißes Pulver.

Ausbeute: 0.72 g (2.69 mmol) = 81 % Löslichkeit: gut in heißem THF, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Scmelzpunkt: bis 350 °C ungeschmolzen und unzersetzt

Elementaranalyse:  $C_{10}H_{15}Cs$  (M = 268.1 g/mol)

berechnet	C: 44.8	H: 5.6	%
gefunden	C: 44.2	H: 5.6	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2750, 2717, 1568, 1264, 1157, 1082, 1064, 798, 643, 413



### 2.26 Darstellung von [CsCp\*(18-Krone-6)] (22)

0.37 g (1.4 mmol) CsCp\* (**21**) werden in 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren werden 0.48 g (1.8 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Die Suspension wird auf 65 °C erwärmt und solange gerührt bis sich eine klare leicht gelbliche Lösung gebildet hat. Die Lösung wird über eine G4-Fritte heiß filtriert und eine Stunde bei 5 °C gerührt. Aus der blaßgelben Lösung fällt helles Produkt aus. Die Zugabe von 30 mL Cyclopentan und 30-

minütiges Rühren erhöht die Menge des Niederschlages. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte filtriert und zwei Mal mit insgesamt 30 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe ( $10^{-2}$  Torr) bei 25 °C 20 Stunden getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Ausbeute: 0.20 g (0.38 mmol) = 27 %

Löslichkeit: gut in warmem<br/>THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 87 °C

Elementaranalyse:  $C_{22}H_{39}CsO_6$  (M = 532.5 g/mol)

berechnet	C: 49.6	H: 7.4	O: 18.0	%
gefunden	C: 49.5	H: 7.5	O: 17.3	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz): δ [ppm] 1.95 (s, 15H, CH<sub>3</sub>-Cp\*), 3.54 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 12.4 (<u>C</u>H<sub>3</sub>-C<sub>Cp</sub>\*), 71.2 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 106.5 (C<sub>cp</sub>\*)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 2702, 1575, 1365, 1349, 1246, 1134, 1106, 1057, 959, 837



Durch die Umkristallisation aus THF bei 55 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**22a**) erhalten werden.

## 2.27 Darstellung von RbInd (23)

2.40 g (9.8 mmol) RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 20 mL Diethylether gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 2.0 mL (17.04 mmol) Inden, gelöst in 20 mL Cyclopentan zugetropft. Es fällt ein hellgrüner Niederschlag aus. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden gerührt, anschließend filtriert, dreimal mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und 30 Stunden bei 21 °C an der Ölpumpe (0.01 Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein hellgrünes, sehr luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 1.63 g (8.10 mmol) = 83 % Löslichkeit: gut in THF, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 110 °C

Elementaranalyse:  $C_9H_7Rb$  (M = 200.6 g/mol)

berechnet	C: 53.9	H: 3.5	%
gefunden	C: 53.6	H: 3.9	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3061, 3025, 1578, 1321, 1258, 1218, 1040, 996, 838, 748, 717



#### 2.28 Darstellung von [RbInd(18-Krone-6)] (24)

Zu 1.0 g (5 mmol) RbInd (23) werden unter Rühren 10 mL Tetrahydrofuran gegeben. Es entsteht eine hellgrüne Lösung. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.32 g (5 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Die Lösung wird auf 50 °C

erwärmt und 30 Minuten gerührt. Die Lösung wird warm über eine G3-Fritte filtriert. Es ergibt sich eine dunkelgrau-grünliche Lösung. Nach Zugabe von 45 mL Cyclopentan fällt ein hellgrün-grauer Niederschlag aus. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird dreimal mit 10 mL Cyclopentan gewaschen und kurz an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (3.4 mmol) = 68 %

Löslichkeit: gut in warmem THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 95 °C

Elementaranalyse:  $C_{21}H_{31}O_6Rb$  (M = 464.9 g/mol)

berechnet	C: 54.3	H: 6.7	O: 20.6	%
gefunden	C: 53.7	H: 6.7	O: 20.2	%

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.44 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 5.93 (d, 2 H, 1-, 3-H), 6.34 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.54 (t, 1 H, 2-H), 7.25 (m, 2 H, 4-, 7-H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz):

δ [ppm] 70.7 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 93.8 (C1, C3), 112.0 (C5, C6), 118.6 (C2), 118.9 (C4, C7), 130.8 (C8, C9)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3067, 3027, 1583, 1317, 1107, 962, 836, 733, 690



Durch die Umkristallisation aus THF bei 55 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [RbInd(18-Krone-6)] erhalten werden.

## 2.29 Darstellung von CsInd (25)

3.42 g (11.7 mmol) CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 20 mL Diethylether gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 2.3 mL (19.6 mmol) Inden, gelöst in 20 mL Cyclopentan zugetropft. Es fällt ein gelb-grüner Niederschlag aus. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde gerührt, anschließend filtriert, dreimal mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und 5 Stunden bei 28 °C an der Ölpumpe (10<sup>-2</sup> Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein feines, beige-grünes, sehr luftempfindliches Pulver.

Ausbeute: 2.31 g (9.3 mmol) = 79 % Löslichkeit: gut in THF, unlöslich in Cyclopentan oder Diethylether Zersetzung: ab 103 °C

Elementaranalyse:  $C_9H_7Cs$  (M = 248.5 g/mol)

berechnet	C: 43.6	H: 2.8	%
gefunden	C: 42.7	H: 2.9	%

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3053, 3025, 1581, 1333, 1322, 1259, 1218, 1040, 995,764, 752, 719



#### 2.30 Darstellung von [CsInd(18-Krone-6)] (26)

Zu 1.1 g (4.43 mmol) CsInd (25) werden unter Rühren bei Raumtemperatur 10 mL Tetrahydrofuran gegeben. Es entsteht eine hellgrüne Lösung. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.3 g (4.8 mmol) 18-Krone-6 in einer Portion hinzugegeben. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und 30 Minuten gerührt. Die Lösung wird warm über eine G3-Fritte filtriert. Es ergibt sich eine dunkelgrau-grünliche Lösung. Nach Zugabe von 45 mL Cyclopentan fällt ein hellgrün-grauer Niederschlag aus. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird dreimal mit 10 mL Cyclopentan gewaschen und sechs Stunden bei 27 °C an der Ölpumpe (10<sup>-2</sup> Torr) getrocknet. Es ergibt sich ein feines grau-grünes Pulver.

Ausbeute: 2.10 g (4.1 mmol) = 93 %

Löslichkeit: gut in warmem THF, schlecht in Diethylether, unlöslich in Cyclopentan Zersetzung: ab 85  $^{\circ}\mathrm{C}$ 

Elementaranalyse:  $C_{21}H_{31}O_6Cs$  (M = 512.4 g/mol)

berechnet	C: 49.2	H: 6.1	O: 18.7	%
gefunden	C: 49.0	H: 6.1	O: 18.4	%

# <sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/200 MHz):

δ [ppm] 3.40 (s, 24 H, OCH<sub>2</sub>), 5.90 (d, 2 H, 1-, 3-H), 6.34 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.52 (t, 1 H, 2-H), 7.2 (m, 2 H, 4-, 7-H) <sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 71.0 (O<u>C</u>H<sub>2</sub>), 94.5 (C1, C3), 112.1 (C5, C6), 118.6 (C2), 118.9 (C4, C7), 130.8 (C8, C9)

IR(Nujol): v [cm<sup>-1</sup>] 3059, 3029, 1581, 1323, 1104, 835, 747, 733, 701



Durch die Umkristallisation aus THF bei 55 °C und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung mit der Stöchiometrie [CsInd(18-Krone-6)] erhalten werden.
## C. Röntgenographischer Teil

Im *Röntgenographischen Teil* befinden sich die kristallographischen Daten folgender Verbindungen:

	Verbindung		CCDC-Nr.	Seite
1.	$[RbN(SiMe_3)_2]_2$	(1)	115219	174
2.	$[CsN(SiMe_3)_2]_2$	(2)	115220	176
3.	$[\{CsN(SiMe_3)_2\}_2(toluol)]_n$	( <b>2a</b> )	115221	178
4.	NaFl	(4)		180
5.	[Li(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl]	(8)	124984	182
6.	[Na(diglyme) <sub>2</sub> ][Fl]	<b>(9</b> )	124985	184
7.	[KFl(diglyme)] <sub>3</sub>	(10)	124986	186
8.	[RbFl(diglyme)]9	(11)	124987	189
9.	[CsFl(diglyme)] <sub>9</sub>	(12)	124988	192
10.	[RbFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	(13)	115203	195
11.	[RbFl(18-Krone-6)]*0.5THF	( <b>13a</b> )	115204	197
12.	[{RbFl(18-Krone-6)} <sub>2</sub> (dioxan)]	( <b>13b</b> )	115205	199
13.	[{RbFl(18-Krone-6)}2(dme)]	( <b>13c</b> )	n. h.	201
14.	[CsFl(18-Krone-6)]	(14)	115209	203
15.	[CsFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	( <b>14a</b> )	115210	205
16.	[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][Cp]*2THF	( <b>16a</b> )	115202	207
17.	[RbCp(18-Krone-6)]*DME	( <b>16b</b> )	115199	209
18.	[CsCp(18-Krone-6)]*THF	( <b>18a</b> )	115206	211
19.	[RbCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	( <b>20a</b> )	115201	213
20.	[CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF	(22a)	115208	215
21.	[RbInd(18-Krone-6)]	(24)	115200	217
22.	[CsInd(18-Krone-6)]	(26)	115207	219

n. h.= nicht hinterlegt

Die vollständigen kristallographischen Daten der Verbindungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können dort unter der oben angegebenen CCDC-Nummer angefordert werden (email: eched@chemcrys.cam.ac.uk).

1. Kristallographische Daten von [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1)

Summenformel	$C_{12}H_{36}N_2Si_4Rb_2$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	491.7
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
Zellparameter	a = 1044.7(2)  pm
	b = 891.1(2) pm
	c = 1281.0(3)  pm
	$\beta = 100.26(2)^{\circ}$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1173.5(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.392
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7.317
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.4 x 0.3
Meßbereich [20;°]	8 - 153
Indexbereich	$0 \le h \le 13, -11 \le k \le 0, -16 \le 1 \le 15$
Gemessene Reflexe	2619
Unabhängige Reflexe	2460
Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2380
Verfeinerte Parameter	99
Restraints	0
Gütefaktor R [F <sub>0</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>0</sub> )]	0.038
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.107
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.11/-0.69
Extinktionskoeffizient	0.0063(4)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115219
File-Bezeichung (intern)	RBNSI



Abb. C1: Strukturmodell von [RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1)



Abb. C2: Zellzeichnung von  $[RbN(SiMe_3)_2]_2(1)$ 

2. Kristallographische Daten von [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(**2**)

Summenformel	$C_{12}H_{36}Cs_2N_2Si_4$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	586.6
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellparameter	a = 1270.81(2) pm
	b = 1281.16(1) pm
	c = 1539.65(2) pm
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2506.72(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.554
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.096
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.4 x 0.4
Meßbereich [2θ;°]	5 - 55
Indexbereich	$-16 \le h \le 8, -16 \le k \le 15, -18 \le l \le 20$
Gemessene Reflexe	14944
Unabhängige Reflexe	2868
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2463
Verfeinerte Parameter	99
Restraints	0
Gütefaktor R [ $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ]	0.023
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.060
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.00/-0.83
Extinktionskoeffizient	0.0014(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115220
File-Bezeichung (intern)	40_98MD



Abb. C3: Strukturmodell von  $[CsN(SiMe_3)_2]_2$  (2)



Abb. C4: Zellzeichnung von [CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2)

3. Kristallographische Daten von  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(toluol)]_n$ (2a)

Summenformel	$C_{19}H_{44}Cs_2N_2Si_4$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	678.7
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	PĪ
Zellparameter	$\begin{aligned} a &= 854.00(2) \text{ pm} \\ b &= 979.58(2) \text{ pm} \\ c &= 1084.45(3) \text{ pm} \\ \alpha &= 111.482(1) \\ \beta &= 93.821(1) \\ \gamma &= 108.546(1) \end{aligned}$
Zellvolumen [10° pm <sup>5</sup> ]	782.91(3)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.440
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.489
Kristalldimension [mm]	1.0 x 0.5 x 0.4
Meßbereich [2θ;°]	4 - 56.5
Indexbereich	$-11 \le h \le 11, -12 \le k \le 12, -14 \le l \le 11$
Gemessene Reflexe	5252
Unabhängige Reflexe	3665
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3239
Verfeinerte Parameter	165
Restraints	0
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.036
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.095
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.43/-1.93
Extinktionskoeffizient	0.0207(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115221
File-Bezeichung (intern)	2_98MD



Abb. C5: Strukturmodell von  $[{CsN(SiMe_3)_2}_2(toluol)]_n(2a)$ 



Abb. C6: Zellzeichnung von [ $\{CsN(SiMe_3)_2\}_2(toluol)]_n(2a)$ 

4. Kristallographische Daten von NaFl (4)

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Na
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	188.2
Diffraktometer	Beamline X3B1 am
	National Synchrotron Light Source at
	Brookhaven Laboratory in New York
Temperatur [° C]	20
Wellenlänge [pm]	1.14966
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> /m
Zellparameter	a = 928.28(1)  pm
	c = 1916.13(2)  pm
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1429.93(2)
Formeleinheiten pro Zelle	6
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.311
Meßbereich [20;°]	2.0 - 50.1
Scanschritte [δ2θ]	0.005° mit 4.3 s pro Schritt
FWHM 20 [°, min.]	0.013
Anzahl der Reflexe in der Verfeinerung	212
Verfeinerte Parameter	20
R-Werte: R <sub>wp</sub>	0.055
R <sub>p</sub>	0.043
R <sub>F2</sub>	0.080
File-Bezeichung (intern)	NAFL5



Abb. C7: Atomnummerierung in NaFl (4)



Abb. C8: Packungsdiagramm von NaFl (4)

5. Kristallographische Daten von [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8)

Summenformel	$C_{25}H_{37}LiO_6$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	440.5
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
Zellparameter	a = 1267.18(1) pm
	b = 1442.00(2) pm
	c = 1446.80(1)  pm
	$\beta = 107.20(1)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2725.51(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.158
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.80
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.5 x 0.5
Meßbereich [2θ;°]	4 - 50
Indexbereich	$-13 \le h \le 15, -17 \le k \le 17, -17 \le l \le 9$
Gemessene Reflexe	12960
Unabhängige Reflexe	4430
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3158
Verfeinerte Parameter	415
Restraints	0
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.070
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.200
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.57/-0.45
Extinktionskoeffizient	0.0034(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	124984
File-Bezeichung (intern)	15_98md



Abb. C9: Strukturmodell von [Li(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (8)



Abb. C10: Zellzeichnung von  $[Li(diglyme)_2][Fl]$  (8)

6. Kristallographische Daten von [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9)

Summenformel	$C_{25}H_{37}NaO_6$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	456.5
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
Zellparameter	a = 919.33(9) pm
	b = 1531.22(15) pm
	c = 1856.64(17) pm
	$\beta = 92.82(1)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2610.4(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.162
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.95
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.2 x 0.2
Meßbereich [2 $\theta$ ;°]	2 - 40
Indexbereich	$-8 \le h \le 8, -14 \le k \le 14, -17 \le l \le 13$
Gemessene Reflexe	8179
Unabhängige Reflexe	2434
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1057
Verfeinerte Parameter	217
Restraints	66
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.134
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.412
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.55/-0.39
Extinktionskoeffizient	0.00
CCDC-Hinterlegungsnummer	124985
File-Bezeichung (intern)	24_98mda



Abb. C11: Strukturmodell von [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9)



Abb. C12: Zellzeichnung von [Na(diglyme)<sub>2</sub>][Fl] (9)

7. Kristallographische Daten von  $[KFl(diglyme)]_3$  (10)

Summenformel	$C_{57}H_{69}K_3O_9$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1015.4
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	PĪ
Zellparameter	a = 1275.10(1) pm b = 1281.20(1) pm c = 2037.57(1) pm $\alpha$ = 72.99(1) $\beta$ = 75.92(1) $\gamma$ = 60.36(1)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2746.77(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1228
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.02
Kristalldimension [mm]	0.7 x 0.5 x 0.4
Meßbereich [2θ;°]	2 - 56
Indexbereich	$-16 \le h \le 16$ , $-17 \le k \le 13$ , $-27 \le l \le 27$
Gemessene Reflexe	18377
Unabhängige Reflexe	12990
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	8527
Verfeinerte Parameter	632
Restraints	0
Gütefaktor R $[F_0>4\sigma(F_0)]$	0.055
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.156
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.75/-0.41
Extinktionskoeffizient	0.0010(5)
CCDC-Hinterlegungsnummer	124986
File-Bezeichung (intern)	14_98md



Abb. C13: Strukturmodell von [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10)



Abb. C14: Zellzeichnung von [KFl(diglyme)]<sub>3</sub> (10)

8. Kristallographische Daten von [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11)

Summenformel	$C_{171}H_{207}O_{27}Rb_9$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	3463.6
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 2254.24(3) pm
	b = 3894.30(4) pm
	c = 1998.69(2)  pm
	$\beta = 105.68(1)$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	16893.0(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.362
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.649
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.4 x 0.4
Meßbereich [2θ;°]	2 - 55
Indexbereich	$-24 \le h \le 29, -50 \le k \le 48, -25 \le l \le 23$
Gemessene Reflexe	54184
Unabhängige Reflexe	27367
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	17114
Verfeinerte Parameter	1885
Restraints	2
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.053
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.104
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.59/-0.41
Flackparameter	0.061(4)
CCDC-Hinterlegungsnummer	124987
File-Bezeichung (intern)	31_98mda



Abb. C15: Strukturmodell von [RbFl(diglyme)]<sub>9</sub> (11)



Abb. C16: Zellzeichnung von [RbFl(diglyme)]9 (11)

9. Kristallographische Daten von [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12)

Summenformel	$C_{171}H_{207}Cs_9O_{27}$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	3890.6
Diffraktometer	Hilger&Watts
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 2282.1(5) pm
	b = 3968.8(8) pm
	c = 1971.4(4)  pm
	$\beta = 106.0(1)$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	17165(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.506
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.953
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.4 x 0.4
Meßbereich [20;°]	2 - 55
Indexbereich	$0 \le h \le 29, 0 \le k \le 51, -25 \le l \le 24$
Gemessene Reflexe	18524
Unabhängige Reflexe	17685
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	14165
Verfeinerte Parameter	1886
Restraints	2
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4σ(F <sub>o</sub> )]	0.0806
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.232
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.55/-1.92
Extinktionskoeffizient	0.00005(2)
Flackparameter	0.20(4)
CCDC-Hinterlegungsnummer	124988
File-Bezeichung (intern)	csfldi55



Abb. C17: Strukturmodell von [CsFl(diglyme)]<sub>9</sub> (12)

Cs1



Abb. C18: Zellzeichnung von [CsFl(diglyme)]9 (12)

10. Kristallographische Daten von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13)

Summenformel	$C_{28.5}H_{37}O_6Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	561.1
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Zellparameter	a = 962.8(1) pm
	b = 1600.7(1) pm
	c = 1760.9(1) pm
	$\beta = 91.32(1)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2713.1(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.374
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.832
Kristalldimension [mm]	1.2 x 0.25 x 0.25
Meßbereich [2θ;°]	7 - 153
Indexbereich	$0 \le h \le 12, -20 \le k \le 2, -22 \le l \le 22$
Gemessene Reflexe	6464
Unabhängige Reflexe	5691
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4770
Verfeinerte Parameter	487
Restraints	120
Gütefaktor R $[F_o>4\sigma(F_o)]$	0.045
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.134
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.86/-1.69
Extinktionskoeffizient	0.0016(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115203
File-Bezeichung (intern)	NEA28



Abb. C19: Strukturmodell von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13)



Abb. C20: Zellzeichnung von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (13)

11. Kristallographische Daten von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a)

Summenformel	$C_{27}H_{37}O_{6.5}Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	551.0
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Zellparameter	a = 963.0(3) pm
	b = 1559.2(2) pm
	c = 1790.3(8) pm
	$\beta = 90.20(3)$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2688.1(15)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.362
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.861
Kristalldimension [mm]	0.2 x 0.2 x 0.2
Meßbereich [2θ;°]	7 - 150
Indexbereich	$0 \le h \le 12, 0 \le k \le 19, -22 \le l \le 22$
Gemessene Reflexe	5916
Unabhängige Reflexe	5528
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4209
Verfeinerte Parameter	456
Restraints	215
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.048
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.152
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.53/-0.76
Extinktionskoeffizient	0.0022(2)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115204
File-Bezeichung (intern)	NEA23



Abb. C21: Strukturmodell von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a)



Abb. C22: Zellzeichnung von [RbFl(18-Krone-6)]\*0.5THF (13a)

12. Kristallographische Daten von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (**13b**)

Summenformel	$C_{27}H_{37}O_7Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	559.0
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Zellparameter	a = 952.0(5) pm
	b = 1542.4(8) pm
	c = 1826.3(8) pm
	$\beta = 94.22(4)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2674(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.388
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.899
Kristalldimension [mm]	0.6 x 0.5 x 0.4
Meßbereich [20;°]	7 - 153
Indexbereich	$0 \le h \le 12, -19 \le k \le 0, -23 \le l \le 22$
Gemessene Reflexe	6014
Unabhängige Reflexe	5605
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4158
Verfeinerte Parameter	389
Restraints	7
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.054
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.150
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.81/-1.14
Extinktionskoeffizient	0.000(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115205
File-Bezeichung (intern)	NEA88



Abb. C23: Strukturmodell von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (13b)



Abb. C24: Zellzeichnung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dioxan)] (13b)

13. Kristallographische Daten von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)] (**13c**)

Summenformel	$C_{27}H_{38}O_7Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	560.7
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zellparameter	a = 967.3(2) pm
	b = 1564.5(3) pm
	c = 1786.0(4)  pm
	$\beta = 90.96(3)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2702(1)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.266
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.796
Kristalldimension [mm]	0.5 x 0.5 x 0.4
Meßbereich [2θ;°]	7 - 153
Indexbereich	$-12 \le h \le 0, -19 \le k \le 4, -22 \le l \le 22$
Gemessene Reflexe	6086
Unabhängige Reflexe	5686
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4778
Verfeinerte Parameter	433
Restraints	138
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.098
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.357
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.67/-1.03
Extinktionskoeffizient	0.018(17)
File-Bezeichung (intern)	cf2



Abb. C25: Strukturmodell von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)] (13c).



Abb. C26: Zellzeichnung von [{RbFl(18-Krone-6)}<sub>2</sub>(dme)] (13c)

14. Kristallographische Daten von [CsFl(18-Krone-6)] (14)

Summenformel	$C_{25}H_{33}O_6Cs$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	562.4
Diffraktometer	Hilger&Watts
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_{1}2_{1}2_{1}$
Zellparameter	a = 854.4(6) pm
	b = 1451(2) pm
	c = 2052(5)  pm
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2543(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.469
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.491
Kristalldimension [mm]	0.8 x 0.3 x 0.3
Meßbereich [2 $\theta$ ;°]	5 - 55
Indexbereich	$-1 \le h \le 11, -18 \le k \le 18, -26 \le l \le 1$
Gemessene Reflexe	7375
Unabhängige Reflexe	5846
Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5390
Verfeinerte Parameter	291
Restraints	72
Gütefaktor R [F <sub>0</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>0</sub> )]	0.052
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.138
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.25/-0.78
Extinktionskoeffizient	0.00
Flackparameter	0.02(4)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115209
File-Bezeichung (intern)	CF60



Abb. C27: Strukturmodell von [CsFl(18-Krone-6)] (14)



Abb. C28: Zellzeichnung von [CsFl(18-Krone-6)] (14)

15. Kristallographische Daten von [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (**14a**)

Summenformel	$C_{28.5}H_{37}O_6Cs$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	608.5
Diffraktometer	Hilger&Watts
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Zellparameter	a = 960.7(2) pm
	b = 1684.6(8) pm
	c = 1727.1(3) pm
	$\beta = 94.74(2)$
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2785.6(15)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.451
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.368
Kristalldimension [mm]	0.3 x 0.3 x 0.2
Meßbereich [20;°]	5 - 60
Indexbereich	$-2 \le h \le 13, -2 \le k \le 23, -24 \le l \le 24$
Gemessene Reflexe	11399
Unabhängige Reflexe	8185
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	6429
Verfeinerte Parameter	463
Restraints	105
Gütefaktor R $[F_o>4\sigma(F_o)]$	0.032
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.064
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.86/-0.30
Extinktionskoeffizient	0.00
CCDC-Hinterlegungsnummer	115210
File-Bezeichung (intern)	NEA32X



Abb. C29: Strukturmodell von [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (14a)



Abb. C30: Zellzeichnung von [CsFl(18-Krone-6)]\*0.5Toluol (14a)

Summenformel  $C_{21}H_{37}O_7Rb$ Formelmasse [g mol<sup>-1</sup>] 487.0 Diffraktometer SMART CCD Temperatur [° C] -100 Wellenlänge [pm] 71.073 [Mo-K<sub>α</sub>] Kristallsystem Orthorhombisch Raumgruppe Cmca Zellparameter a = 2298.50(2) pmb = 2384.41(2) pmc = 1743.94(2) pmZellvolumen  $[10^6 \text{ pm}^3]$ 9557.8(2) Formeleinheiten pro Zelle 16 Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>] 1.354 Linearer Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>] 2.108 Kristalldimension [mm] 0.5 x 0.3 x 0.05 4 - 50 Meßbereich  $[2\theta;^{\circ}]$ Indexbereich  $-27 \le h \le 27, -20 \le k \le 28, -20 \le l \le 20$ Gemessene Reflexe 19729 Unabhängige Reflexe 4337 3094 Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ Verfeinerte Parameter 327 48 **Restraints** 0.057 Gütefaktor R  $[F_0>4\sigma(F_0)]$ Gütefaktor wR (alle Daten) 0.1576 Restelektronendichte [e nm<sup>-3</sup>] 1.43/-1.93 Extinktionskoeffizient 0.0002(1)CCDC-Hinterlegungsnummer 115202 File-Bezeichung (intern) 4\_98MD

16. Kristallographische Daten von [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a)


Abb. C31: Strukturmodell von  $[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][Cp]*2THF$  (16a)



Abb. C32: Zellzeichnung von [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][Cp]\*2THF (16a)

17. Kristallographische Daten von [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b)

Summenformel	$C_{21}H_{39}O_8Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	505.0
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_{1}2_{1}2_{1}$
Zellparameter	a = 861.7(3) pm
	b = 1472.4(2) pm
	c = 2002.1(3)  pm
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2540.2(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.320
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.015
Kristalldimension [mm]	2.0 x 0.1 x 0.1
Meßbereich [2θ;°]	8 - 153
Indexbereich	$0 \le h \le 10, 0 \le k \le 18, 0 \le l \le 25$
Gemessene Reflexe	3022
Unabhängige Reflexe	3022
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2772
Verfeinerte Parameter	279
Restraints	0
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.0546
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.1462
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.75/-0.74
Extinktionskoeffizient	0.0004(1)
Flackparameter	0.54
CCDC-Hinterlegungsnummer	115199
File-Bezeichung (intern)	NEA114



Abb. C33: Strukturmodell von [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b)



Abb. C34: Zellzeichnung von [RbCp(18-Krone-6)]\*DME (16b)

18. Kristallographische Daten von [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a)

Summenformel	$C_{21}H_{37}O_7Cs$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	534.4
Diffraktometer	Hilger&Watts
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zellparameter	a = 1206.38(1) pm
	b = 1114.00(1) pm
	c = 1846.96(2) pm
	$\beta = 96.05(1)$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2468.31(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.438
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.535
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.3 x 0.25
Meßbereich [2θ;°]	3 - 55
Indexbereich	$-15 \le h \le 12, -14 \le k \le 14, -15 \le l \le 23$
Gemessene Reflexe	15718
Unabhängige Reflexe	10658
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	10011
Verfeinerte Parameter	530
Restraints	1
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.046
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.110
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	1.24/-0.90
Extinktionskoeffizient	0.0062(5)
Flackparameter	0.00
CCDC-Hinterlegungsnummer	115206
File-Bezeichung (intern)	NEA21A



Abb. C35: Strukturmodell von [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a)



Abb. C36: Zellzeichnung von [CsCp(18-Krone-6)]\*THF (18a)

19. Kristallographische Daten von [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (**20a**)

Summenformel	$C_{24}H_{43}O_{6.5}Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	521.1
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$
Zellparameter	a = 964.7(2)  pm
	b = 1600.2(2) pm
	c = 1772.4(2) pm
	$\beta = 96.78(1)$
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2713.9(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.275
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.795
Kristalldimension [mm]	0.4 x 0.3 x 0.3
Meßbereich [2θ;°]	8 - 153
Indexbereich	$0 \le h \le 12, 0 \le k \le 14, -22 \le l \le 22$
Gemessene Reflexe	5599
Unabhängige Reflexe	5075
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4319
Verfeinerte Parameter	316
Restraints	5
Gütefaktor R $[F_o>4\sigma(F_o)]$	0.055
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.159
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.75/-2.15
Extinktionskoeffizient	0.0022(2)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115201
File-Bezeichung (intern)	RBCPS



Abb. C37: Strukturmodell von [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (20a)



Abb. C38: Zellzeichnung von [RbCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (20a)

Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>43</sub>O<sub>6.5</sub>Cs Formelmasse [g mol<sup>-1</sup>] 568.5 Diffraktometer Hilger&Watts Temperatur [° C] -100 Wellenlänge [pm] 71.073 [Mo-K<sub>α</sub>] Kristallsystem Monoklin Raumgruppe  $P2_{1}/n$ Zellparameter a = 956.6(2) pmb = 1637.8(3) pmc = 1797.3(4) pm $\beta = 96.39(3)$ Zellvolumen  $[10^6 \text{ pm}^3]$ 2798.4(10) Formeleinheiten pro Zelle 4 Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>] 1.349 Linearer Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>] 1.357 0.2 x 0.2 x 0.2 Kristalldimension [mm] 5 - 60 Meßbereich  $[2\theta;^{\circ}]$ Indexbereich  $-2 \le h \le 13, -2 \le k \le 23, -25 \le l \le 25$ Gemessene Reflexe 11589 8212 Unabhängige Reflexe Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 7064 Verfeinerte Parameter 316 5 Restraints 0.040 Gütefaktor R  $[F_o > 4\sigma(F_o)]$ Gütefaktor wR (alle Daten) 0.103 Restelektronendichte [e nm<sup>-3</sup>] 2.72/-2.14 Extinktionskoeffizient 0.00

115208

NEA13

CCDC-Hinterlegungsnummer

File-Bezeichung (intern)

20. Kristallographische Daten von [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a)



Abb. C39: Strukturmodell von [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a)



Abb. C40: Zellzeichnung von [CsCp\*(18-Krone-6)]\*0.5THF (22a)

21. Kristallographische Daten von [RbInd(18-Krone-6)] (24)

Summenformel	$C_{21}H_{31}O_6Rb$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	464.9
Diffraktometer	CAD4
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178 [Cu-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Zellparameter	a = 1995.0(4) pm
	b = 1137.9(2) pm
	c = 991.1(2)  pm
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2249.9(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.373
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.232
Kristalldimension [mm]	0.2 x 0.2 x 0.2
Meßbereich [20;°]	4 - 56
Indexbereich	$-25 \le h \le 26, -14 \le k \le 10, -12 \le l \le 13$
Gemessene Reflexe	11329
Unabhängige Reflexe	5256
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4339
Verfeinerte Parameter	256
Restraints	1
Gütefaktor R [F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )]	0.048
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.116
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.80/-1.13
Extinktionskoeffizient	0.0040(8)
Flackparameter	0.01(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115200
File-Bezeichung (intern)	RBINK



Abb. C41: Strukturmodell von [RbInd(18-Krone-6)] (24)



Abb. C42: Zellzeichnung von [RbInd(18-Krone-6)] (24)

22. Kristallographische Daten von [CsInd(18-Krone-6)] (26)

Summenformel	$C_{21}H_{31}O_6Cs$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	512.4
Diffraktometer	SMART CCD
Temperatur [° C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073 [Mo-K <sub>α</sub> ]
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Zellparameter	a = 1471.02(3)  pm
	b = 1872.21(4) pm
	c = 820.42(1)  pm
Zellvolumen $[10^6 \text{ pm}^3]$	2259.48(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.506
Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.670
Kristalldimension [mm]	0.3 x 0.3 x 0.2
Meßbereich [2θ;°]	3 - 58
Indexbereich	$-20 \le h \le 18, -20 \le k \le 25, -11 \le 1 \le 9$
Gemessene Reflexe	14751
Unabhängige Reflexe	4929
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4286
Verfeinerte Parameter	419
Restraints	82
Gütefaktor R [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0.019
Gütefaktor wR (alle Daten)	0.037
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	0.36/-0.40
Extinktionskoeffizient	0.0040(8)
Flackparameter	-0.1(1)
CCDC-Hinterlegungsnummer	115207
File-Bezeichung (intern)	3_99MDA



Abb. C43: Strukturmodell von [CsInd(18-Krone-6)] (26)



Abb. C44: Zellzeichnung von [CsInd(18-Krone-6)] (26)

## D. Literaturverzeichnis

- [1] J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34** (1901), 68.
- [2] W. A. Herrmann, Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996, Vol. 1-8.
- [3] Verschiedene Autoren in Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications,
  A. Togni, R. L. Haltermann, Ed. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1998, Vol. 1 + 2
- [4] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, Organometallics 16 (1997), 3855.
- [5a] E. Weiss, Angew. Chem. **105** (1993), 1565.
- [5b] E. Weiss, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32 (1993), 1501.
- [6] W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985), 353.
- [7] C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987), 169.
- [8] P. Jutzi, Adv. Organomet. Chem. 26 (1986), 217.
- [9] P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **61** (1989), 1731
- [10] P. Jutzi, J.Organomet. Chem. 400 (1990), 1.
- [11] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **93** (1993), 1023.
- [12] S. Harder, *Coor. Chem. Rev.* **176** (1998), 17.
- [13] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **99** (1999), 969.
- [14] *Comprehensive Organometallic Chemistry I und II*, jeweils Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982 und 1995.
- [15] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 255 ff.
- [16] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1970, Bd. E19d, S. 1 ff.
- [17] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988), 6255.
- [18] M. Könemann, G. Erker, M. Grehl,
   R. Fröhlich, E. -U. Würthwein,
   *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), 11215.

- [19] R. Fierro, M. D.Rausch, G. S. Herrmann, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 485 (1995), 11.
- [20a] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem.* **107** (1995), 2469.
- [20b] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995), 2273.
- [21] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **11** (1992), 3903.
- [22a] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **99** (1987), 563.
- [22b] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987), 583.
- [23] R. E. Dinnebier, F. Olbrich,S. van Smaalen, P. W. Stephens,*Acta Cryst.* B53 (1997), 153.
- [24] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **C53** (1997), 699.
- [25] R. E. Dinnebier, M. Schneider,S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens,*Acta Cryst.* B55 (1999), 35.
- [26] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, Organometallics **18** (1999), 2915.
- [27] M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [28] L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry* 2, Springer, Berlin, 1990.
- [29] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94** (1961), 1540.
- [30] U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.* **19** (1969), 329.
- [31a] H. Bürger, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **76** (1964), 577.
- [31b] H. Bürger, H. Seyffert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3** (1964), 646.
- [32] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965), 113.
- [33] M. Westerhausen, Coor. Chem. Rev. 176 (1998), 157.
- [34] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood-John Wiley:

Chichester, 1980, pp 689-691.

- [35] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh,
   J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir,
   J. Am. Chem. Soc. 105 (1983), 302.
- [36] Viele Beispiele in: L. F. Fieser, M. Fieser (Hrsg.), *Reagents for Organic Synthesis*, Bände 1-17, Wiley, New York, 1967-1994
- [37] K. W. Henderson, A. E. Dorigo,
   Qi-Yong Liu, P. G. Williard,
   J. Am. Chem. Soc. 119 (1997), 11855.
- [38] R. A. Andersen, K. Faegri, Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* 27 (1988), 1782.
- [39] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock,M. F. Lappert, A. J. Thorne,J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984), 822.
- [40] J. C. Green, M. Payne, E. A. Seddon, R. A. Andersen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1982), 887 und dort zitierte Literatur.
- [41a] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **81** (1969), 398.
- [41b] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8** (1969), 378.
- [42] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, J. Organomet. Chem. 157 (1978), 229.
- [43] J. Knizek, I. Krossing,
  H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber./Receuil* 130 (1997), 1053.
- [44] M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, Organometallics 16 (1997), 5108.
- [45] R. Grüning, J. L. Atwood, J. Organomet. Chem. **137** (1977), 101.
- [46] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, Inorg. Chem. 29 (1990), 1584.
- [47] P. G. Williard, Acta Crystallogr. **C44** (1988), 272.
- [48] P. P. Power, X. Xiaojie,J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984), 358.
- [49] L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White,

J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1983), 1671.

- [50] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk,
   C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White,
   *J. Aust. J. Chem.* 39 (1986), 1337.
- [51] P. G. Williard, Qi-Yong Liu, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 348.
- [52a] G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking, *Angew. Chem.* **105** (1993), 1207.
- [52b] G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993), 1171.
- [53] P. G. Williard, Qi-Yong Liu,*J. Org. Chem.* **59** (1994), 1596.
- [54] A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **B30** (1974), 517.
- [55] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **31** (1992), 4143.
- [56] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976), 751.
- [57] L.Pauling, *The nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- [58] C. Eaborn, K. Izod, J. D. Smith, J. Organomet. Chem. **500** (1995), 89.
- [59] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Organometallics* **16** (1997), 5623.
- [60] M. R. Kopp, B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. **624** (1998), 361.
- [61] D. A. Dougherty, *Science* **271** (1996), 163.
- [62] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), 307.
- [63] L. L. Chan, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968), 4654.
- [64] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), 318.
- [65] M. Szwarc, Acc. Chem. Res. 2 (1969), 87.
- [66] K. H. Wong, G. Konitzer, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970), 666.
- [67] T. Schaefer, W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **41** (1963), 966.

[68]	C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, Organometallics 17 (1998), 3512.
[69a]	S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche,
[69b]	<ul> <li>Angew. Chem. 101 (1989), 57.</li> <li>S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 28 (1989), 72.</li> </ul>
[70]	P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, <i>Adv. Organomet. Chem.</i> <b>32</b> (1991), 147 und dort zitierte Literatur.
[71]	F. Olbrich, Organometallics, in Vorbereitung.
[72]	C. D. Ritchie, R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc. <b>90</b> (1968), 2821.
[73]	A. Bosch, R. K. Brown, <i>Canad. J. Chem.</i> <b>42</b> (1964), 1718.
[74]	J. J. Eisch, W. C. Kaska, J. Org. Chem. <b>27</b> (1962), 3745.
[75]	A. Streitwieser, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. <b>85</b> (1963), 2633.
[76a] [76b]	H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, <i>Angew. Chem.</i> <b>106</b> (1994), 931. H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad
[/00]	Angew. Chem., Int. Ed. Engl. <b>33</b> (1994), 875.
[77]	H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, <i>Z. Helv. Chim. Acta.</i> <b>80</b> (1997), 606.
[78]	S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, <i>Chem. Ber.</i> <b>124</b> (1991), 2417.
[79]	M. Könemann, G. Erker, R. Fröhlich, EU. Würthwein, J. Am. Chem. Soc. <b>119</b> (1997), 11155.
[80]	M. H∆kansson, C. H. Ottosson, A. Boman, D. Johnels, Organometallics 17 (1998), 1208.
[81]	R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. <b>96</b> (1974), 5441.
[82]	C. Janiak, <i>Chem. Ber.</i> <b>126</b> (1993), 1603.
[83]	J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. <b>94</b> (1972), 7339.
[84]	S. Neander, F. E. Tio,

R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **582** (1999), 58.

- [85] D. Hoffmann, F. Hampel, P. v. Ragué Schleyer, J. Organomet. Chem. **456** (1993), 13.
- [86] C. Näther, T. Hauck, H. Bock, *Acta Cryst.* C52 (1996), 570.
- [87] H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **491** (1995), 19.
- [88] J. H. Noordik, P. T. Beurskens,
   T. E. M. van den Hark, J. M. M. Smits,
   *Acta Cryst.* B35 (1979), 621.
- [89] J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, E. de Boer,
   H. M. L. Degens, T. E. M. van den Hark, J. H. Noordik,
   *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976), 680.
- [90] S. Neander, J. Körnich, F. Olbrich, *Organometallics*, in Vorbereitung.
- [91] R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **127** (1994), 1901.
- [92] W. Palitzsch, U. Böhme, G. Roewer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1997), 803.
- [93a] R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **105** (1993), 453.
- [93b] R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993), 396.
- [94] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch.*, **B52** (1997), 524.
- [95] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk,
  B. W. Skelton, A. H. White,
  J. Chem. Soc., Dalton Trans. Comm., (1997), 1181.
- [96] E. O. John, R. D. Willett, B. Scott,
   R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve,
   *Inorg. Chem.* 28 (1989), 893.
- [97] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas,*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1995), 2393.
- [98] D. M. Roitershtein, L. F. Rybakova, E. S. Petrov, A. M. Ellern, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 460 (1993), 39.
- [99] CSD-Recherche vom Juni 1999 nach K(diglyme)-Fragmenten.
- [100] D. Hoffmann, P. v. Ragué Schleyer, unveröffentliche Ergebnisse.

- [101] J. H. Noordik, H. M. L. Degens, J. J. Mooij, *Acta Cryst.* **B31**, (1975), 2144.
- [102] J. H. Noordik, T. E. M. van den Hark, J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, *Acta Cryst.* B30 (1974), 833.
- [103] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **11** (1972), 3030.
- [104] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, Organometallics 10 (1991), 1922.
- [105] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, C. A. Harmon, D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974), 1348.
- [106] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, *Organometallics* **15** (1996), 1527.
- [107] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Kristallogr. **213** (1998), 174.
- [108] CSD-Recherche vom Juni 1999 nach Rb(diglyme)- und Cs(diglyme)-Fragmenten
- [109] R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, D. Osella, M. Ravera, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997), 10104.
- [110] CSD-Recherche vom Juni 1999 nach  $[M(diglyme)_2]^+$ -Kationen für M = K, Rb, Cs.
- [111] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **15**, (1996), 4702.
- [112] G. Lin, W. -T. Wong, *Polyhedron* **13** (1994), 3027.
- [113] S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton,A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava,*J. Organomet. Chem.* 328 (1993), C1.
- [114] F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier,
   B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette,
   *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), 6466.
- [115] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* 10 (1991), 1282.
- [116] J. D. Smith, Adv. Organomet. Chem. 43 (1998), 267.
- [117] R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch,
   D. W. Macomber, W. P. Hart,
   J. Organomet. Chem. 238 (1982), 79.

- J. C. Gallucci, O. Gobley, F. Zaegel, P. Meunier, B. Gautheron, H. Lange, R. Gleiter, N. Kozmina, L. A. Paquette, *Organometallics* 17 (1998), 111.
- [119a] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **109** (1997), 650.
- [119b] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36** (1997), 638.
- [120] R. H. Huang, J. L. Eglin, S. Z. Huang,
  L. E. H. McMills, J. L. Dye,
  J. Am. Chem. Soc. 115 (1993), 9542.
- [121] R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989), 5707.
- [122] N. Korber, M. Jansen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990), 1654.
- [123] I. A. Kahwa, D. Miller, M. Mitchel, F. R. Fronczek, R. G. Goodrich, D. J. Williams, C. A. O'Mahoney, A. M. Z. Slawin, S. V. Ley, C. J. Groombridge, *Inorg. Chem.* **31** (1992), 3963.
- [124] D. Fenske, S. Magull, K. Dehnicke, Z. Naturforsch., **B46** (1991), 1011.
- [125] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **B30** (1974), 2746.
- [126] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **B30** (1974), 2733.
- [127] M. C. Grossel, F. A. Evans, J. A. Hriljac, J. R. Morton, Y. LePage, K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, A. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990), 439.
- [128] C. M. Means, N. C. Means, S. G. Bott, J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984), 7627.
- [129] S. B. Dawes, D. L. Ward, Rui He Huang, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986), 3534.
- [130] S. B. Dawes, D. L. Ward, O. Fussa-Rydel, Rui-H. Huang, J. L. Dye, *Inorg. Chem.* 28 (1989), 2132.
- [131] R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 5561.
- [132] N. E. Brese, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **27** (1988), 940.
- [133] J. Pickardt, P. Wischlinsky, Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996), 1125.

- [134] M. Clark, C. J. Kellen-Yuen, K. D. Robinson,
  H. Zhang, Z. -Y. Yang, K. V. Madappat,
  J. W. Fuller, L. Atwood, J. S. Thrasher, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992), 809.
- [135] V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993), 1247.
- [136] K. -F. Tebbe, M. El Essawi, S. Abd El Khalik, *Z. Naturforsch.* **B50** (1995), 1429.
- [137] M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher,
  M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby,
  C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* 18 (1999), 1148.
- [138] CSD-Recherche vom Juni 1999 nach Verbindungen mit Cs-C-Wechselwirkungen.
- [139] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988), 456.
- [140] CSD-Recherche vom 10.7.1999 nach Uasgesuchten Organoalkalimetall-Verbindungen.
- [141a] J.Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **107** (1995), 2565.
- [141b] J.Wessel, E. Lork, R. Mews, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **34** (1995), 2376.
- [142a] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **106** (1994), 1830.
- [142b] S. Harder, M. H. Prosenc, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **33** (1994), 1744.
- [143] S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **15** (1996), 118.
- [144] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1976), 164.
- [145] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, J. Organomet. Chem., 175 (1979), 21.
- [146] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain, Jr., J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **31** (1992), 2492.
- [147] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J.Organomet. Chem.*, **517** (1996), 81.
- [148] P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **118** (1985), 1959.

- [149] P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **122** (1989), 1449.
- [150] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989), 4507.
- [151] W. -K. Wong, L. Zhang, W. -T. Wong,
   F. Xue, T. C. W. Mak,
   *Polyhedron*, 15 (1996), 4593.
- [152] W. -P. Leung, F. -Q. Song, F. Xue, T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1997), 4307.
- [153] A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993), 1144.
- [154] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke,
   F. Pauer, G. M. Sheldrick,
   *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991), 11.
- [155] Z. Bin, J. Zhongsheng, W. Yuling,W. Gecheng, C. Wengi,*Chem. Res. Chin. Univ.* 8 (1992), 15.
- [156] R. Zerger, G. Stucky, J. Organomet. Chem., **80** (1974), 7.
- [157] J. -C. Berthet, C. Villiers, J. -F. Le Mar∂chal,
  B. Delavaux-Nicot, M. Lance, M. Nierlich,
  J. Vigner, M. Ephritikhine,
  J. Organomet. Chem., 440 (1992), 53.
- [158a] J. Lorberth, S-H. Shin, S. Wocadlo, W. Massa, *Angew. Chem.* **101** (1989), 793.
- [158b] J. Lorberth, S-H. Shin, S. Wocadlo, W. Massa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989), 735.
- [159] W. E. Rhine, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975), 737.
- [160a] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **107** (1995), 2328.
- [160b] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,
- [161] C. Schade, P. von Rague Schleyer,P. Gregory, H. Dietrich, W. Mahdi,J. Organomet. Chem., 341 (1988), 19.
- [162] F. E. Tio, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1996
- [163a] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **108** (1996), 101.
- [163b] S. Harder, M. H. Prosenc, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **35** (1996), 97.

- [164] M. D. Butts, R. G. Bergmann, Organometallics **13** (1994), 1899.
- [165a] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.*, **107** (1995), 516.
- [165b] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1995), 443.
- [166] M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **40** (1996), 117.
- [167] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Cryst.* **C46** (1990), 2337.
- [168] M. F. Lappert, A. Singh,
   L. M. Engelhardt, A. H. White,
   J. Organomet. Chem., 262 (1984), 271.
- [169a] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, Angew. Chem. 95 (1983), 1015.
- [169b] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **22** (1983), 994.
- [170] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988), 1045.
- [171] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, Organometallics **9** (1990), 1128.
- [172] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980), 99.
- [173] J. Okuda, Nachr. Chem. Tech. Lab. **41** (1993), 9.
- [174] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek,G. Huttner, H. H. Brintzinger,J. Organomet. Chem. 288 (1985), 63.
- [175] E. Müller (Hrsg.) in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1970, Bd. 1/2
- [176] D. F. Shriver, M. A. Drezdzon, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1986
- [177] EXPRESS, Steuerungsprogramm für das CAD4
- [178] H. C. Rübcke, J. Kopf, CADSHEL, Program for data reduction of Enraf-Nonius CAD4 data, unveröffentliches Programm, Universität Hamburg, 1987
- [179a] J. Kopf, D. Abeln, Steuerungsprogramm Y290, unveröffentliches Programm, Universität Hamburg, 1992

- [179b] D. Abeln, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.
- [180] J. Kopf, WATSHEL, Program for data reduction of Hilger & Watts Y290 data, unveröffentliches Programm, Universität Hamburg,1992.
- [181] Siemens Industrial Automation, SAINT, Program for data reduction, 1995.
- [182] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [183] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- [184] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.
- [185] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* C44 (1988), 272.
- [186] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [187] ChemCAT1, Ausgabe 3/98, Merck KGaA, Darmstadt.
- [188] R. E. Dinnebier, L. W. Finger, Z. Krist. Supplement Issue No. 15, 1998.
- [189] J. Rodriguez-Carvajal, Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France 1990, 127.
- [190] G. Cascarano, L. Favia, C. J. Giacovazzo, *Appl. Cryst.* **25** (1992), 310.
- [191] A. C. Larson, R. B. Von Dreele,
   GSAS; Los Alamos National Laboratory Report 1990,
   LAUR 86-748, benutzte Version: August 1997

## Dank

Meinen beiden Doktorvätern Prof. Dr. Ulrich Behrens und Dr. Falk Olbrich danke ich sehr herzlich für die Überlassung eines spannenden und sehr ergiebigen Themas. Für die Förderung meiner Arbeit durch viele hilfreiche fachliche Diskussionen und Ratschläge sowie für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen eines DFG-Projektes bedanke ich mich bei beiden. Insbesondere die bezahlten Aufenthalte in Grenoble, Bayreuth, Magdeburg, der Lüneburger Heide und Ebsdorf sowie der dritte Platz beim Millennium-Fußball-Turnier werden nicht so schnell in Vergessenheit geraten.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Behrens möchte ich mich ganz besonders herzlich für die wissenschaftliche und freundschaftliche Unterstützung in all den Jahren bedanken.

Herrn "fast Studienrat" Ulf Baumann, der stimm- und wortgewaltigen Unterstützung der Behrenschen Puppenkiste "… eine Insel mit zwei Bergen …" danke ich für seine unvergessenen Schilderungen menschlicher Tragödien. Besonders die Montagmorgen-Reportagen werden mir in Erinnerung bleiben.

Der zweit-potentesten Kraft des Arbeitskreises - Gunther Gröger - meinem Berater in allen Lebenslagen, danke ich für ALLES !

Thomas Panther, dem Lebenskünstler und der kreativen Kraft des Arbeitskreises, der ewig unvergessen bleiben wird, danke ich für die vielen gemeinsamen Aktivitäten sowie für sein großes Interesse und Vertrauen beim Sorgenaustausch.

Falk danke ich für seine steten "Motivations-Aktionen", für seine große Geduld im Umgang mit einem ständig widersprechenden Doktoranden und für seine Freundschaft zu meiner kleinen Familie. Joachim Paap, meinem "Aufpasser" aus alten gemeinsamen Afrika-Expeditions-Zeiten, danke ich für die reibungslose und sehr <u>unterhaltsame</u> Zusammenarbeit.

Mark Matzas gebührt mein Dank für die Fortführung und "Veredelung" angeforschter Themen im Rahmen zweier Praktika sowie für die Beschaffung und Einarbeitung in multimediale Software.

Torsten ohne "h" und Ingo wünsche ich, daß sie eine ähnlich schöne und interessante Zeit im AK Behrens erleben werden wie ich sie hatte.

Dr. Jan Körnich, einem Verbündeten in der schwierigen "Diglyme-Krise" danke ich für den Gedankenaustausch sowie für die lustigen Nachmittage beim Mobbing.

Jan Hanss danke ich für den unermüdlichen Einsatz bei Einkristall-Messungen.

Harald Kelm gebührt Dank für genaue Zuspiele und zahlreiche Doppelpässe am Kaffetisch.

Den zwei Doktoren Hugo und Hauke, die es vorgemacht haben, danke ich für die ständigen Anfeuerungen während des Studiums.

Den gestandenen Kollegen (Olli, Ronald und Maik) vom alten AC-F Praktikum, den "Neuen" vom ISP (Marian und Joachim) sowie dem "Chef" (Andreas) danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Der ungemein engagierten Familie Gräske (Heinz und Gabi) danke ich für ihre hervorragende Unterstützung meiner Arbeit sowie für ihr Interesse an meiner Person.

Ich danke Thorsten und Jens, dem "Blasorchester" aus dem zweiten Stock für die schnelle Erledigung von Glasreparaturen und Anfertigung von Spezialgeräten.

Dr. Robert Dinnebier danke ich für die Auswertung der pulverdiffraktometrischen Messungen sowie für das bequeme Plätzchen auf seinem Sofa.

Bei Gisela bedanke ich mich für die kritischen Anmerkungen zu meiner Beta-Version.

Meinen lieben Eltern danke ich sowohl für die jahrelange finanzielle Unterstützung als auch für ihre schnelle Hilfe bei akuten privaten Problemen. Endlich ist es soweit ! Bei Lydia bedanke mich für mehr als ich hier schreiben könnte. Ihrem großen Einsatz verdanke ich, daß ich mein Studium in dieser Form beenden konnte.

## Curriculum Vitae

Zur Person	
Geburt	18.07.1967 in Otterndorf als Sohn von
Familienstand	Verheiratet seit dem 30.12.1994 mit der Indonesierin Lydia Neander, geb. Budiman Seit dem 10.3.1999 Vater von Lenard Prawira
Schulbildung	
August 1974 – Juni 1980 August 1980 – Juni 1987 <b>Juni 1987</b>	Volksschule Fuchsbergredder in Hamburg Lohmühlen-Gymnasium in Hamburg <b>Abitur</b>
Hochschulausbildung	
Oktober 1987 – Dezember 199 Dezember 1990 Januar 1991 – Juni 1996 Oktober 1993 – Juli 1994 Oktober 1995 Oktober 1995 – Juni 1996 Juni 1996 April 1997 Oktober 1996 – November 199 Voraussichtlich Dezember 199 Berufliche Tätigkeiten	<ul> <li>Grundstudium "Chemie" an der Universität Hamburg Mündliche Vordiplomsprüfungen Hauptstudium "Chemie" an der Universität Hamburg Grundstudium "Bahasa Indonesia" an der Universität Hamburg Mündliche Diplomprüfungen Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens Zuerkennung des akad. Grades "Diplom-Chemiker" Bestandene Sachkundeprüfung nach § 5 Chemikalien Verbotsverordnung</li> <li>Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens Mündliche Doktorprüfungen</li> </ul>
Dezember 1987 – Februar 199 April 1997 – März 1998 April 1998 – März 2000 Seit Oktober 1999	<ul> <li>Tägliche Teilzeitbeschäftigung bei der Deutsche Post AG</li> <li>Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem DFG-Projekt von Prof. Behrens</li> <li>Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie</li> <li>Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem DFG-Projekt von Prof. Behrens</li> </ul>

## Publikationsliste von Swen Neander

1. Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl, and Pentamethylcyclopentadienyl Complexes of Potassium with 18-crown-6;

S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich,

J. Organomet. Chem. 582 (1999), 58.

2. Solid-State Structures of Base-Free Indenyllithium and Fluorenylsodium;
R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* 18 (1999), 2915.

3. Kristall- und Molekülstruktur der solvatfreien Hexamethyldisilazide des Rubidiums und Caesiums und die Kristallstruktur eines Toluolsolvates;

S. Neander, U. Behrens;

Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999), 1429.

4. Novel 18-Crown-6 Organometallic Rubidium and Cesium Complexes Containing Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl, and Pentamethylcyclopentadienyl as Carbanions;

S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich;

J. Organomet. Chem.; eingereicht.

5. Novel Fluorenyl Alkali-Metal-Diglyme Complexes: Synthesis and Solid-State Structures;S. Neander, J. Körnich, F. Olbrich;*Organometallics*; in Vorbereitung.

6. Cyclopentadienyl Inverse Sandwich Complexes of the Alkali MetalsJ. Paap, S. Neander, F. Olbrich;*Organometallics*, in Vorbereitung.