

Basenaddukte des Magnesocens

Darstellung und Strukturuntersuchung von Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenyl-Metallocenen des Magnesiums

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades des Departments

Chemie der Universität Hamburg

Vorgelegt von

Anja Jaenschke

Hamburg 2006



Universität Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2002 bis Juli 2006 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hamburg, Juli 2006

(Anja Jaenschke)

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Behrens
Mitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Kopf

Letzte mündliche Prüfung: 4. Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis		
	Abkürzungsverzeichnis	
A	Einführung	1
1.	Einleitung	1
2.	Zielsetzung	4
B	Ergebnisse und Diskussion	6
1.	Synthese, Struktur und Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums	6
1.1	Einleitung	6
1.2	Synthesen und Eigenschaften von Bis(cyclopentadienyl)magnesium und seinen Basenaddukten	9
1.3	Röntgenstrukturanalyse von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1)	13
1.4	Röntgenstrukturanalyse von Acetonitril-bis(cyclopentadienyl)magnesium (2)	15
1.5	Röntgenstrukturanalyse von Bis(cyclopentadienyl)(dimethoxyethan)magnesium (3)	17
1.6	Röntgenstrukturanalyse von Bis($\eta^2:\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diglyme)-magnesium (4)	18
1.7	Röntgenstrukturanalyse von Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(tetrahydrofuran)magnesium (5)	21
1.8	Röntgenstrukturanalyse von <i>catena</i> -Bis($\eta^2:\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(dioxan)magnesium (6)	24
1.9	Röntgenstrukturanalyse von Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylen-diamin)magnesium (7)	26
1.10	Strukturuntersuchungen an Basenaddukten des Bis(cyclopentadienyl)magnesiums mit unkoordinierten Cyclopentadienyl-Ringen (8-10)	29
2.	Synthese, Struktur und Eigenschaften von Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums	41
2.1	Einleitung	41
2.2	Synthese und Eigenschaften von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium und seinen Basenaddukten	44
2.3	Röntgenstrukturanalysen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11) und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (12)	47
2.4	Röntgenstrukturanalyse von Bis- μ_2 (methoxy)bis-pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (13)	52
2.5	Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis-pentamethylcyclopentadienylbutanolato)bis(tetrahydrofuran)-dimagnesium (14)	54
2.6	Röntgenstrukturanalysen von (15-Krone-5)-(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (15) und Butyl(15-Krone-5)-(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (16)	56
2.7	Röntgenstrukturanalyse von (Pentamethylcyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienylperoxo)(<i>N,N,N',N'</i> -pentamethylethylen-diamin)magnesium (17)	60

2.8	Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-pentamethylcyclopentadienid)-tetrahydrofuran (18)	63
3.	Synthese, Struktur und Eigenschaften von Indenyl-Verbindungen des Magnesiums	65
3.1	Einleitung	65
3.2	Synthese von Bis(indenyl)magnesium und seinen Basenaddukten	65
3.3	Röntgenstrukturanalyse von Bis(dioxan)bis(η^1 : η^5 -indenyl)magnesium-bis(dioxan) (20)	69
3.4	Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^1 : η^5 -indenyl)-(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)magnesium (21)	72
3.5	Strukturuntersuchungen an Basenaddukten des Bis(Indenyl)magnesiums mit unkoordinierten Indenyl-Ringen (22-26)	75
4.	Unterschiedliches Koordinationsverhalten einzelner Lewis-Basen gegenüber verschiedenen Magnesocen-Varianten	88
4.1	Einleitung	88
4.2	Vergleich der Acetonitril-Addukte	88
4.3	Vergleich der DME-Addukte	89
4.4	Vergleich der Diglyme-Addukte	90
4.5	Vergleich der THF-Addukte	91
4.6	Vergleich der Dioxan-Addukte	92
4.7	Vergleich der TMEDA-Addukte	94
4.8	Vergleich der PMDTA-Addukte	95
4.9	Vergleich der Pyridin-Addukte	96
4.10	Vergleich der DMSO-Addukte	97
5.	Zusammenfassung	98
6.	Summary	102
C	Experimenteller Teil	106
1.	Allgemeine Arbeitstechniken	106
1.1	Präparative Methoden	106
1.2	Käuflich erworbene Chemikalien und deren Trocknung	106
2.	Untersuchungsmethoden	107
2.1	Schmelzpunktbestimmungen	107
2.2	IR-Spektroskopie	107
2.3	NMR-Spektroskopie	107
2.4	Elementaranalysen	108
2.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse	108
2.6	DFT-Rechnungen	109
3.	Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien	110
3.1	Entsorgung	110
3.2	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien	110
4.	Darstellungen	111
4.1	Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1)	111
4.2	Darstellung von Acetonitril-bis(cyclopentadienyl)magnesium (2)	112
4.3	Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)(dimethoxyethan)magnesium (3)	113
4.4	Darstellung von Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(diglyme)magnesium (4)	114
4.5	Darstellung von Bis(η^1 : η^5 -cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)-magnesium (5)	115

4.6	Darstellung von <i>catena</i> -Bis($\eta^2:\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dioxan)magnesium (6)	116
4.7	Darstellung von Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethyldiamin)magnesium (7)	117
4.8	Darstellung von Cyclopentadienyl(<i>N,N,N',N'',N''</i> -pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (8)	118
4.9	Darstellung von (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (9)	119
4.10	Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (10)	120
4.11	Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11)	121
4.12	Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (12)	122
4.13	Darstellung von Bis- μ_2 (methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis-tetrahydrofuran)dimagnesium (13)	123
4.14	Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(pentamethylcyclopentadienylbutanolato)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (14)	124
4.15	Darstellung von (15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (15)	125
4.16	Darstellung von Butyl(15-Krone-5)-(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (16)	126
4.17	Pentamethylcyclopentadienyl)(pentacyclopentadienylperoxy)-(<i>N,N,N',N'</i> -pentamethylethylenendiamin)magnesium (17)	127
4.18	Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(pentamethylcyclopentadienid)-tetrahydrofuran (18)	128
4.19	Darstellung von Bis(indenyl)magnesium (19)	129
4.20	Darstellung von Bis(dioxan)bis($\eta^1:\eta^5$ -indenyl)magnesium-bis(dioxan) (20)	130
4.21	Darstellung von Bis($\eta^1:\eta^5$ -indenyl)(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethyldiamin)-magnesium (21)	131
4.22	Darstellung von Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (22)	132
4.23	Darstellung von (Diglyme- <i>O, O'</i>)(diglyme)(tetrahydrofuran)-magnesium-bis(indenid)bis(tetrahydrofuran) (23)	133
4.24	Darstellung von Hexakis(pyridin)magnesium-bis(indenid)-bis(pyridin) (24)	134
4.25	Darstellung von Indenyl(<i>N,N,N',N'',N''</i> -pentamethyldiethylentriamin)-magnesium-indenid (25)	135
4.26	Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-indenid (26)	136
D	Röntgenographischer Teil	137
E	Literaturverzeichnis	189
F	Anhang	193
1.	Danksagung	193
2.	Lebenslauf	194
3.	Veröffentlichungen	195

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	<u>Abbildung</u>
Ar	<u>Aromat</u>
Bu	<u>Butyl</u> (-C ₄ H ₉)
C₅H₅⁻ / Cp⁻	<u>Cyclopentadienid</u> -Anion
C₅Me₅⁻ / Cp^{*-}	Pentamethyl <u>cyclopentadienid</u> -Anion
C₉H₇⁻ / Ind⁻	<u>Indenid</u> -Anion
DFT	<u>Dichtefunktional</u> theorie
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether (C ₆ H ₁₄ O ₂)
DME	1,2- <u>Dimethoxy</u> ethan (C ₄ H ₁₀ O ₂)
DMSO	<u>Dimethylsulfoxid</u> (C ₂ H ₆ OS)
Dioxan	1,4-Diethylendioxid (C ₄ H ₈ O ₂)
Et	<u>Ethyl</u> (-C ₂ H ₅)
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (C ₁₀ H ₂₀ O ₅)
<i>i</i>-Pr	<u>iso-Propyl</u> (-C ₃ H ₇)
IR	<u>Infrarot</u>
M	<u>Metall</u>
Me	<u>Methyl</u> (-CH ₃)
Mg(C₅H₅)₂ / MgCp₂	Bis(cyclopentadienyl)magnesium (C ₁₀ H ₁₀ Mg)
Mg(C₅Me₅)₂ / MgCp[*]₂	Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (C ₂₀ H ₃₀ Mg)
Mg(C₇H₉)₂ / MgInd₂	Bis(indenyl)magnesium (C ₁₄ H ₁₈ Mg)
Mg(Bu)₂	Dibutylmagnesium (C ₈ H ₁₈ Mg)
n.b.	<u>nicht bestimmt</u>
NMR	<u>Nuclear Magnetic Resonanz</u>
Solv	<u>Solvens</u>
Smp.	<u>Schmelzpunkt</u>
PMDTA	<u>N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin</u> (C ₉ H ₂₃ N ₃)
Py	<u>Pyridin</u> (C ₅ H ₅ N)
Tab.	<u>Tabelle</u>
THF	<u>Tetrahydrofuran</u> (C ₄ H ₈ O)
TMEDA	<u>N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin</u> (C ₆ H ₁₆ N ₂)
TMS	<u>Tetramethylsilan</u>
X	Zentrum des C ₅ -Rings

A Einführung

1. Einleitung

Der Cyclopentadienyl-Ligand entwickelte sich seit der Entdeckung des Ferrocens^[1] in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts zu einem der wichtigsten Liganden in der metallorganischen Chemie.^[2] Insbesondere in der Organometallchemie der Übergangsmetalle hat der Cyclopentadienyl-Ligand bis heute eine enorme Bedeutung: Über 80 % aller metallorganischen Übergangsmetallkomplexe sind Cyclopentadienyl-Verbindungen!^[3]

Hauptgruppenelement-Organyle mit Cyclopentadienyl-Liganden sind bereits früher bekannt gewesen. So gelang J. THIELE schon im Jahre 1901 die Synthese von Kaliumcyclopentadienid.^[4] Die Festkörperstruktur des Kaliumcyclopentadienids konnte jedoch erst 1997 von F. OLBRICH et al. mit Hilfe der hochauflösenden Synchrotron-Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden (gewinkelte, polymere Multi-deckerkettenstruktur).^[5]

Innerhalb der zweiten Hauptgruppe ist die strukturelle Vielfaltigkeit der Metallocenverbindungen besonders groß und reicht von einer „Slipped-Koordination“ beim Beryllocen^[6] über eine klassische Sandwich-Geometrie^[7] (Magnesocen) bis zum polymeren Aufbau beim Calcocen^[8] und Barocen^[9].

Cyclopentadienyl-Verbindungen der Erdalkalimetalle sind vor allem deshalb so interessant, weil die bereits erwähnten Strukturvarianten scheinbar nur aufgrund der einfachen elektrostatischen Bindung zwischen dem Metallkation und den Liganden in Erscheinung treten.^[2] Durch die Ausweitung der Forschung auf dem Gebiet der Organometallchemie der zweiten Hauptgruppe konnten manche Fragen, die sich auf den Ursprung dieser strukturellen Unterschiede und die Vielfaltigkeit in der chemischen Reaktivität beziehen, beantwortet werden. Neben der Untersuchung der basenfreien Erdalkalimetall-Metallocen-Verbindungen, wurde das Forschungsgebiet durch die Kombination mit Neutralbasen (L) erweitert, wobei Komplexe des Typs $(C_5H_5)_nAeL_n$ (Ae= Erdalkalimetall) gebildet werden. Hierdurch ergibt sich eine Fülle von Möglichkeiten, die noch lange nicht ausgeschöpft sind.

Die ersten Organomagnesium-Verbindungen waren die im Jahre 1900 von P. BARBIER und V. GRIGNARD dargestellten Grignard-Verbindungen^[10-10a], welche bis heute im großen Umfang sowohl in der präparativen organischen Chemie als auch bei der Synthese von Alkyl- und Arylverbindungen anderer Elemente eingesetzt werden.^[11-13]

Bedingt durch die leichte Zugänglichkeit und vielseitigen Möglichkeiten der Grignard-Reaktionen, zählen Organomagnesium-Verbindungen zu den am häufigsten eingesetzten Organometall-Verbindungen überhaupt.^[11-13]

Über die Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium wurde erstmals von E.O FISCHER und G. WILKINSON im Jahre 1954 berichtet.^[14-14a] Die im Jahre 1975 von A. HAALAND mittels Elektronenbeugung in der Gasphase durchgeführte Struktur- aufklärung erbrachte eine ekliptische Konformation der beiden parallel angeordneten C₅H₅-Ringe im Magnesocen.^[15] Demgegenüber führte die von E. WEIß ebenfalls im Jahre 1975 durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse zu dem Ergebnis, dass die Cp-Ringe im festen Zustand gestaffelt angeordnet sind.^[7]

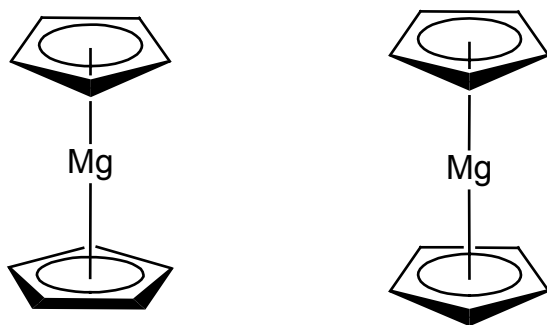
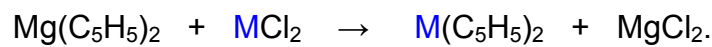


Abb.1.1: Struktur von Magnesocen im Festkörper (links) und in der Gasphase (rechts).

Es ist seit langem bekannt, dass Organyle der Erdalkalimetalle, mit sauerstoff-, stickstoff- und phosphorhaltigen Lewisbasen Donor-Akzeptor-Komplexe ausbilden.^[17] Die Neigung zur Anlagerung derartiger Neutralbasen findet man nicht nur bei Organylen der schweren Elemente Calcium, Strontium und Barium, sondern auch beim Magnesium. Einen ersten Hinweis darauf, dass Magnesocen Neutralbasen anlagert, erlangte man durch elektrochemische Untersuchungen^[16-16a]: So ist ein starker Anstieg des Dipolmoments zu beobachten, wenn Magnesocen statt in Benzol in Dioxan gelöst vorliegt. Zudem zeigte sich, dass Magnesocen in flüssigem Ammoniak eine elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Basen-Koordination am Magnesocen stammen von H. LEHMKUHL^[17], der in

den achtziger Jahren einige Magnesocen-Basenaddukte erfolgreich synthetisieren konnte. Eine systematische Untersuchung von Basenaddukten, insbesondere im Hinblick auf strukturelle Veränderungen am Magnesocen-Grundgerüst, wurden jedoch nicht durchgeführt. Es liegen also bis jetzt kaum Untersuchungen zu den Festkörperstrukturen von Magnesocen-Basenaddukten vor. Die Forschung auf diesem Gebiet ist aber von großer Bedeutung, da Magnesocen bzw. Basenaddukte des Magnesocens ein recht breites Anwendungsspektrum besitzen. So hat sich Magnesocen z.B. als nützliches Reagenz für die Einführung von $C_5H_5^-$ -Resten erwiesen. Hierbei werden Metallchloride mit Magnesocen zu Metall-Cyclopentadienyl-Verbindungen und Magnesiumchlorid umgesetzt^[18]:



Die katalytische Aktivität von Magnesocen-Derivaten spielt bis heute eine untergeordnete Rolle. Dennoch wurde vor kurzem über einige erfolgreiche Polymerisationsversuche mit Magnesocen-Derivaten als Katalysatoren berichtet.^[19] Der Einsatz von nichttoxischen Magnesocen-Derivaten als Katalysatoren ist sinnvoll, wenn das Polymerisationsprodukt medizinischen oder pharmazeutischen Zwecken dienen soll, und eine restlose Entfernung des Katalysators bzw. Katalysatorabbauprodukts nicht garantiert werden kann.

Aufgrund der leichten Sublimierbarkeit von Magnesocen und mancher Basenaddukte finden diese Verbindungen im großen Umfang als Ausgangssubstanzen (Precursoren) bei chemischen Gasabscheidungsverfahren, z.B. dem MOCVD-Verfahren (Metalorganic chemical vapor deposition) bzw. dem ALE-Verfahren (atomic layer epitaxy) Verwendung. Hierbei können dünne Schichten magnesiumhaltiger Materialien auf verschiedenste Oberflächen (Substrate) aufgebracht werden. Mithilfe dieser Methoden können z.B. Magnesium-dotierte Nitrid-Filme von Metallen der 3. Hauptgruppe (überwiegend Gallium) erzeugt werden, aus denen blaue und grüne LEDs hergestellt werden^[20-22].

2. Zielsetzung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gibt es seit längerer Zeit Erkenntnisse darüber, dass Magnesocen in der Lage ist, Lewis-Basen anzulagern. Eine zielgerichtete und umfangreiche Untersuchung gab es zu diesem Thema jedoch bisher nicht. Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun aus den basenfreien Ausgangsverbindungen Bis(cyclopentadienyl)magnesium, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium und Bis(indenyl)magnesium Basenaddukte dargestellt und strukturell untersucht werden. Die besondere Überlegung war hierbei, ein breites Spektrum unterschiedlicher Lewisbasen zum Einsatz zu bringen, um etwaige Tendenzen im Koordinationsverhalten sichtbar zu machen, bzw. Veränderungen bezüglich der Haptizität der carbocyclischen Liganden aufzudecken.

Da dem Element Magnesium eine hohe Oxophilie zugesprochen wird, sollten zunächst sauerstoffhaltige Lewisbasen eingesetzt werden. Erste Versuche sollten mit dem cyclischen Ether Tetrahydrofuran als Ligand vorgenommen werden. Danach sollten sowohl mehrzählige, offenkettige Ether (z.B. Dimethoxyethan und Diglyme) als auch der cyclische Kronenether 15-Krone-5 auf ihr Koordinationsverhalten untersucht werden.

Da es sich bei diesen Lewisbasen von der Funktionalität ausschließlich um Ether handelt, sollte ebenfalls getestet werden, wie sich Magnesocen gegenüber Liganden mit sehr polaren funktionellen Gruppen verhält. Hierfür sollte die Lewis-Base Dimethylsulfoxid zum Einsatz gebracht werden.

In Analogie zu den sauerstoffhaltigen Lewisbasen, sollten auch Untersuchungen mit stickstoffhaltigen Basen durchgeführt werden. Insbesondere der direkte Vergleich mit den Stickstoffanaloga Tetramethylethylendiamin (Analogon zum Dimethoxyethan) und Pentamethyldiethylentriamin (Analogon zum Diglyme) schien sehr lohnenswert. Eine Zusammenstellung aller zum Einsatz gekommenen Lewis-Basen ist auf der nächsten Seite in Abb. 2.1 dargestellt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit sollte neben der Synthese in der strukturellen Aufklärung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse liegen. Parallel zu dieser speziellen Methode der Strukturaufklärung sollten die Verbindungen auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und der Elementaranalytik charakterisiert werden.

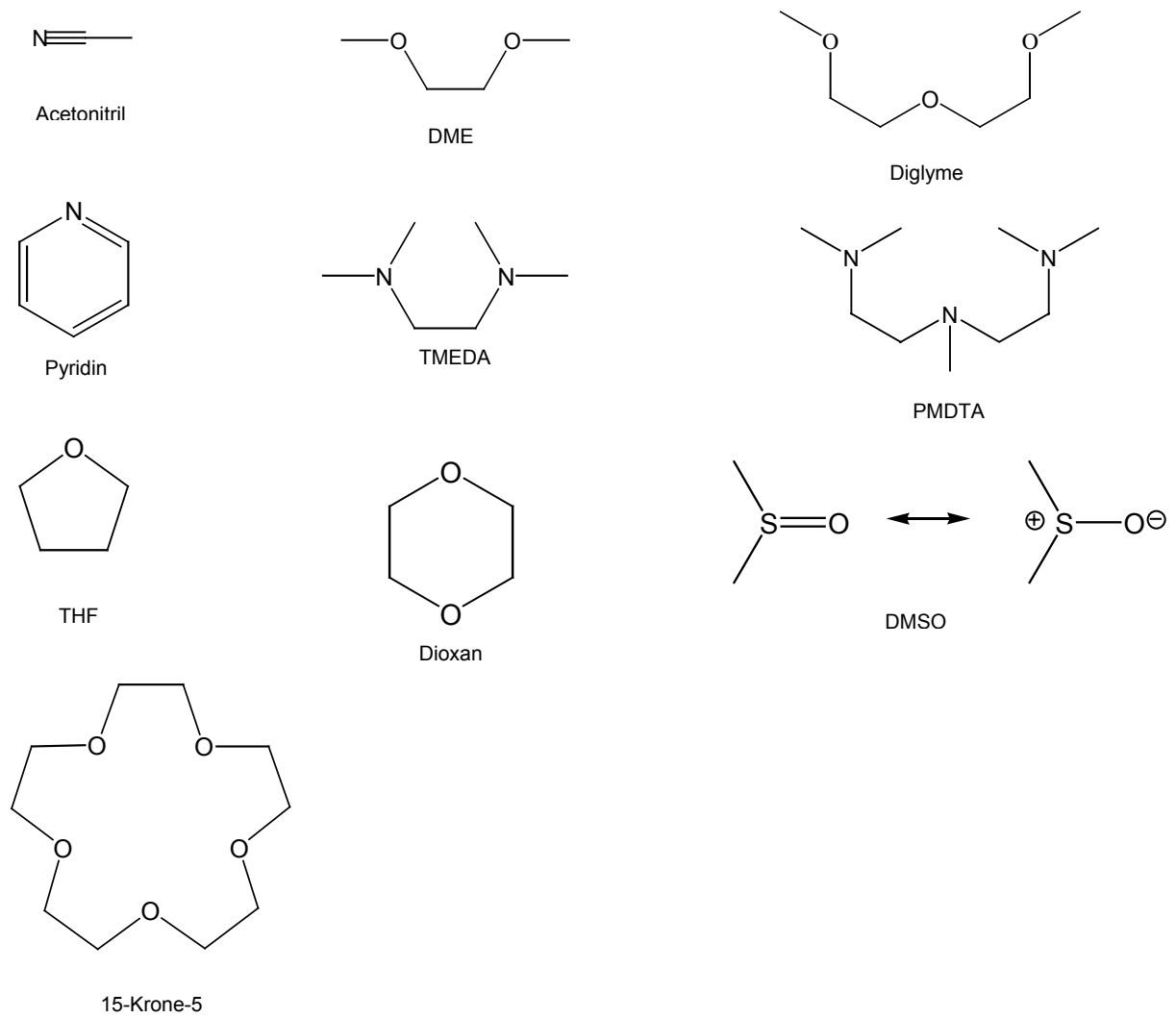


Abb. 2.1: Zusammenstellung aller verwendeten Lewis-Basen.

B Ergebnisse und Diskussion

1. Synthese, Struktur und Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums

1.1 Einleitung

Cyclopentadien ist eine farblose Flüssigkeit, die als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Steinkohlenteer anfällt. Bei Raumtemperatur aufbewahrtes Cyclopentadien cyclodimerisiert nach einiger Zeit über eine Diels-Alder-Reaktion zu Dicyclopentadien.^{[3][23]} Cyclopentadien kann leicht in das Cyclopentadienid-Anion überführt werden, welches nach Hückel Aromatizität aufweist (Abb. 1.1).

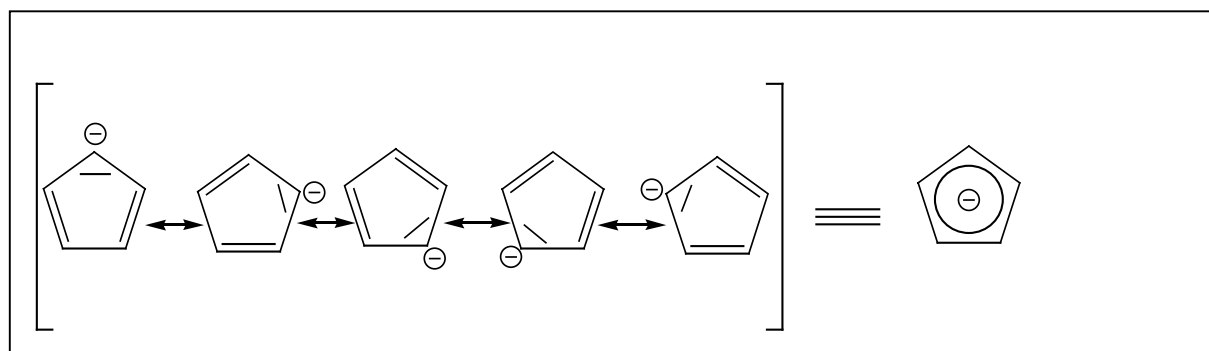


Abb. 1.1: Mesomere Grenzstrukturen des Cyclopentadienid-Anions.

Üblicherweise wird der Cyclopentadienyl-Ligand mit der metallorganischen Chemie der Nebengruppenelemente assoziiert.^[24] So ist die wohl bekannteste Cyclopentadienyl-Verbindung das im Jahre 1951 von P. PAUSON und S.A. MILLER dargestellte Bis-(cyclopentadienyl)eisen^{[1][25]}, welches als Ferrocen bekannt wurde. Trotz der chemischen Variabilität weisen fast alle Cyclopentadienyl-Komplexe mit Metallen der Nebengruppenelemente kovalente, η^5 -artige Bindungen auf. Im Vergleich dazu ist die strukturelle Vielfältigkeit bei Cyclopentadienyl-Komplexen der Hauptgruppenmetalle sehr viel größer.

In der Reihe der Alkalimetalle sind mittlerweile die Festkörperstrukturen von allen basenfreien Cyclopentadienyl-Verbindungen durch Röntgendiffraktionsmethoden aufgeklärt worden.^{[5][26-28]} LiC_5H_5 und NaC_5H_5 liegen im festen Zustand in Form von polymeren Multidecker-Sandwichstrukturen vor, bei denen die Cyclopentadienyl-Ringe parallel zueinander ausgerichtet sind. KC_5H_5 , RbC_5H_5 und CsC_5H_5 hingegen weisen abgewinkelte Kettenstrukturen auf.

Eine noch größere strukturelle Mannigfaltigkeit findet man bei den Erdalkali-metallcyclopentadienyl-Verbindungen. So zeigt das Beryllocen, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, in seiner Festkörperstruktur eine monomere „Slipped-Sandwich-Anordnung“, in der ein C_5H_5 -Ring über eine η^5 - und der zweite über eine η^1 -Wechselwirkung mit dem Zentralatom verbunden ist. Diese strukturellen Besonderheiten resultieren aus der Tatsache, dass der optimale η^5 - C_5H_5 -Be Bindungsabstand kleiner ist als der halbe Van-der-Waals-Abstand zwischen den C_5H_5 -Ringen.^[29] Beryllocen, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, wurde erstmals 1959 von E.O. FISCHER dargestellt. Die Aufklärung der Festkörperstruktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgte 1969 durch C. WONG.^[30-31]

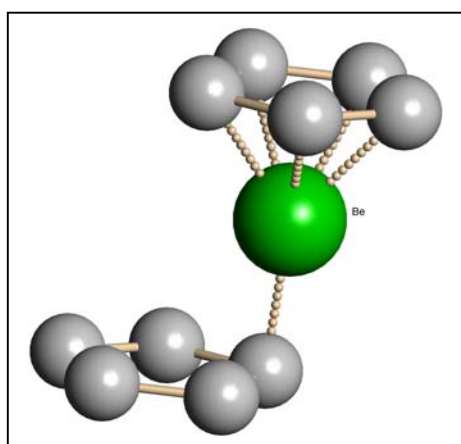


Abb. 1.2: Molekülstruktur von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

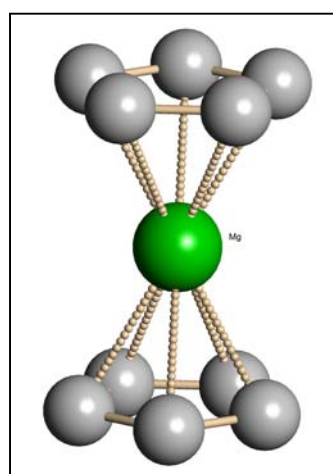


Abb. 1.3: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Magnesocen, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde, wie in der Einführung erwähnt, als erstes Erdalkali-Metalocen von E.O. FISCHER und G.W. WILKINSON im Jahre 1954 dargestellt.^[32-33] Die Festkörperstruktur von Magnesocen konnte jedoch erst 1974 durch E. WEIß mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[7] In diesem Metalocen sind die beiden parallelen, η^5 -koordinierenden C_5H_5 -Ringe antiprismatisch (gestaffelt) angeordnet, analog zur Ferrocen-Struktur.

Calcocen, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, hingegen kristallisiert in Form einer polymeren Netzwerkstruktur. Das zentrale Calciumatom ist von vier C_5H_5 -Ringen umgeben. Die Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden ist jedoch recht unsymmetrisch: Zwei C_5H_5 -Ringe sind über eine η^5 -Wechselwirkung an das Calciumatom gebunden, ein Ring koordiniert über eine η^3 -Bindung und der vierte Ring, welcher sich senkrecht zur Ebene der übrigen C_5H_5 -Ringe ausrichtet, verfügt über eine η^1 -Wechselwirkung zum Zentralatom.^[8] Die Festkörperstruktur von Calcocen konnte von G. STUCKY^[8] im Jahre 1974 aufgeklärt werden.

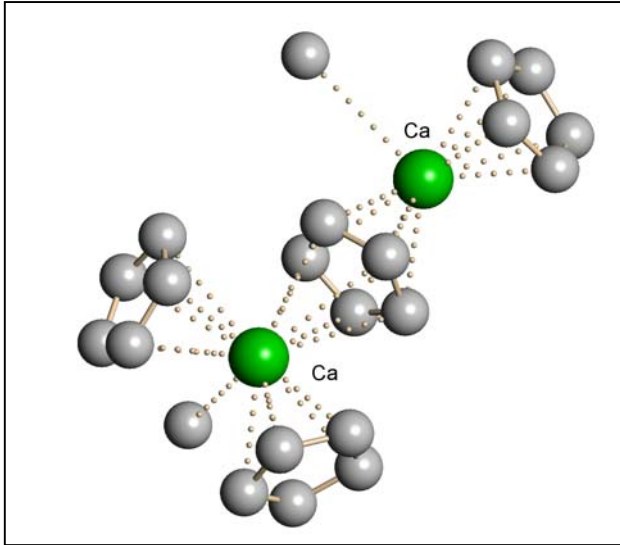


Abb. 1.4: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Innerhalb der Reihe der Erdalkalicyclopentadienyl-Verbindungen nehmen Strontocen, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Barocen, $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, aufgrund ihrer sehr großen Sensibilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit eine besondere Stellung ein. Informationen über die Festkörperstruktur von Strontocen konnten der Literatur bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht entnommen werden. Demgegenüber konnte die polymere Struktur von Barocen 2004 durch K. FICHTEL und U. BEHRENS aufgeklärt werden.^[9] Das Bariumatom ist hierbei von vier η^5 -koordinierten C_5H_5 -Ringen in einer tetraedrischer Anordnung umgeben, gleichsam der Aufstellung in der β -Cristoballit-Struktur, bei der die Sauerstoffatome das Silizium umschließen.

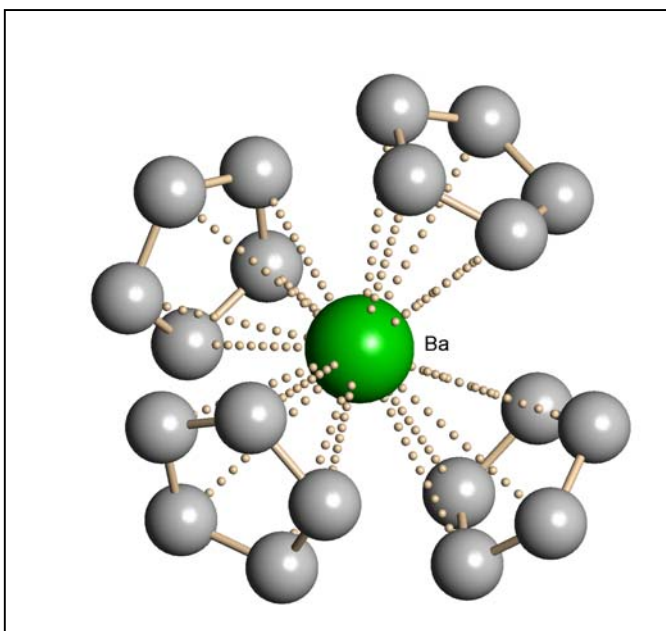


Abb. 1.5: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

1.2 Synthese und Eigenschaften von Bis(cyclopentadienyl)magnesium und seinen Basenaddukten

Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich mit der Darstellung und Strukturuntersuchung von Basenaddukten des Magnesocens. Einleitend wird jedoch das „basenfreie“ Magnesocen näher vorgestellt.

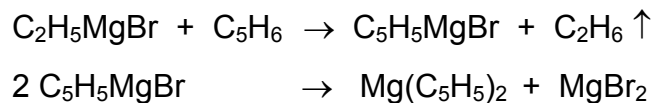
Bis(cyclopentadienyl)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, liegt als weißer, pyrophorer, leicht sublimierbarer ($50^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar) Feststoff vor, der sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln löslich ist.^[29]

Magnesocen wurde erstmals von E.O. FISCHER und G.W. WILKINSON im Jahre 1954 synthetisiert.^[32-33] Drei Möglichkeiten zur Darstellung sind bekannt:

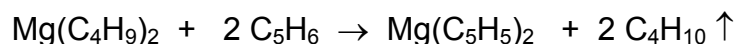
1. **Direktsynthese:** Elementares Magnesium wird bei einer Temperatur von 500°C mit Cyclopentadien umgesetzt.^[29]



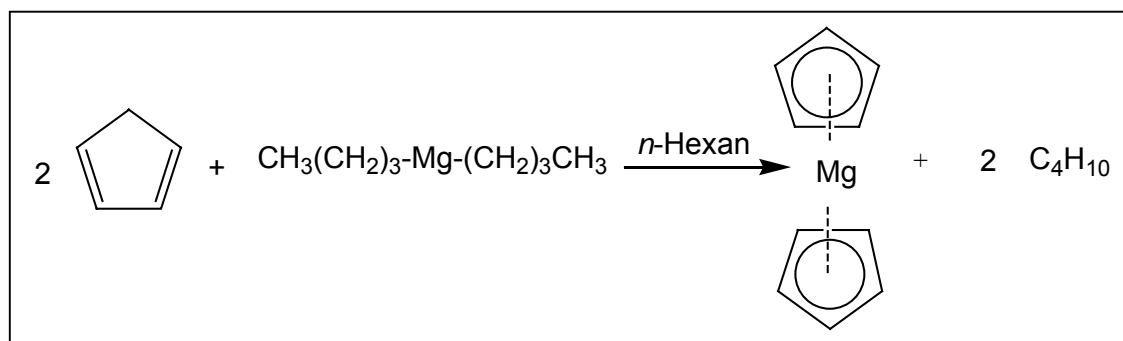
2. **Grignard-Reaktion:** Die Grignard-Verbindung Ethylmagnesiumbromid wird mit Cyclopentadien zum Cyclopentadienyl-Magnesiumbromid umgesetzt. Bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 10^{-4} mbar bilden sich in einer Ligandendisproportionierung Magnesocen und Magnesiumbromid.^[29]



3. **Säure-Base-Reaktion:** Dibutylmagnesium wird mit Cyclopentadien umgesetzt.^[34-35]



Für die Darstellung im Labormaßstab hat sich die Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Cyclopentadien am besten bewährt.



Reaktionsschema 1.1: Darstellung von Magnesocen.

Hierzu wurde kommerziell erhältliches Dibutylmagnesium (1 molare Lösung (butyl/isobutyl) in *n*-Hexan) mit zwei Teilen frisch destilliertem Cyclopentadien bei einer Temperatur von 0 °C umgesetzt. Dabei erhielt man ein Produkt mit einer Ausbeute von 84 %. Das so dargestellte $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegt als sehr luftempfindlicher, weißer Feststoff vor, der sich bei Sauerstoffkontakt zunächst rosa färbt und anschließend eine schwarzbraune Farbe annimmt.

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist sowohl in unpolaren Lösungsmitteln z.B. Benzol oder Toluol, als auch in polaren aprotischen Lösungsmitteln z.B. THF, Dioxan, DME oder Diglyme sehr gut löslich. Das IR-Spektrum zeigt bei 2926 cm^{-1} eine Bande für aromatische C-H-Valenzschwingungen. Bei 1630 cm^{-1} ist eine sehr schwach ausgeprägte Bande für die aromatische Ringschwingung zu beobachten, während sich die Bande für die C-H-Deformationsschwingung bei 773 cm^{-1} als sehr ausgeprägt abzeichnet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des C_5H_5 -Liganden als Singulett bei 6.00 ppm, während im ^{13}C -Spektrum eine Resonanz bei 107.8 ppm zu beobachten ist (Lösungsmittel: Benzol- d_6).

Es ist bekannt, dass Magnesocen mit sauerstoff-, stickstoff- und phosphorhaltigen Lewis-Basen Donor-Akzeptor-Komplexe bildet, von denen einige bereits in der Literatur beschrieben wurden.^{[17][36-37]} Die Festkörperstrukturen der folgenden Magnesocen-Basenaddukte konnten nun aufgeklärt werden:

Acetonitril-Addukt (2)

DME-Addukt (3)

Diglyme-Addukt (4)

THF-Addukt (5)*

Dioxan-Addukt (6)

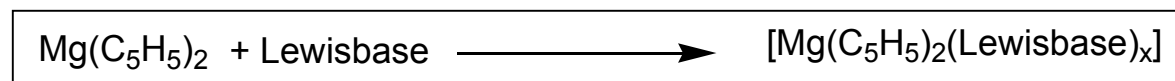
TMEDA-Addukt (7)

PMDTA-Addukt (8)

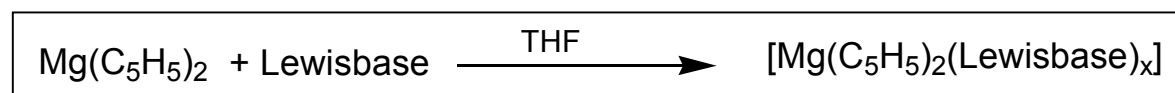
15-Krone-5-/Pyridin-Addukt (9)*

DMSO-Addukt (10)*

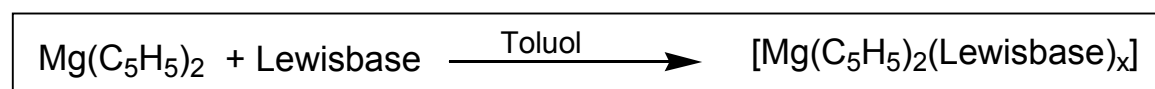
Die Magnesocen-Basenaddukte konnten zum Teil durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Lewis-Basen gewonnen werden (Reaktionsschema 1.2). In einigen Fällen musste das Magnesocen vor der Umsetzung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden (Reaktionsschema 1.3 und 1.4).



Reaktionsschema 1.2: Darstellung der Basenaddukte 5, 6, 7 und 9.



Reaktionsschema 1.3: Darstellung der Basenaddukte 3, 4 und 10.



Reaktionsschema 1.4: Darstellung der Basenaddukte 2 und 8.

* Die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen konnten bereits vor geraumer Zeit von uns aufgeklärt werden, und wurden mit dem Ziel, bessere röntgensgraphische Daten zu erlangen, erneut unter veränderten Bedingungen vermessen.

Die Kristallzüchtung der Basenaddukte gelang in den meisten Fällen durch langsames Abkühlen übersättigter Lösungen, teilweise auch durch Übersichten mit *n*-Hexan. Nachdem geeignete Kristalle für die röntgenographischen Untersuchungen aus dem Reaktionsansatz entnommen wurden, wurde ein Teil der jeweiligen Basenaddukte für

die Routineanalytik mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Da die Koordination der Basen in den meisten Fällen (**2**, **3**, **4** und **5**) eine ausgeprägte Reversibilität aufweist, wurde immer eine sehr kurze Trocknungszeit gewählt. Dies führte teilweise zu unvollständigen Trocknungen und spiegelt sich sowohl bei der Bestimmung der Ausbeuten, als auch bei der CHN-Analytik wieder. Die zu erwartenden Banden für die Cyclopentadienyl- und Basen-Liganden sind in den IR-Spektren vorhanden.^[38-39] Ebenso bestätigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren das Vorhandensein der jeweiligen Lewis-Basen und Cyclopentadienyl-Liganden.^[39-40] Weiterreichende Aussagen (z.B. über die Strukturen der Verbindungen) konnten den NMR-Spektren leider nicht entnommen werden, da es zum einen nicht möglich war, alle Basenaddukte in einem einheitlichen NMR-Lösungsmittel zu vermessen, zum anderen die meisten der verwendeten NMR-Lösungsmittel (THF-d₈, Acetonitril-d₃, Pyridin-d₅) selber Lewisbasen sind, und so in Konkurrenz zu den ursprünglich koordinierten Basen stehen.

Zusätzlich wurde basenfreies Magnesocen in unterschiedlichen NMR-Lösungsmitteln vermessen. Wie in *Tab. 1.1* zu erkennen ist, liegen die Cp-Signale je nach verwendetem Lösungsmittel zwischen 5.63 ppm (Acetonitril-d₃) und 6.37 ppm (Pyridin-d₅). Diese Differenzen resultieren einerseits aus Verschiebungseffekten der jeweiligen NMR-Lösungsmittel, zum anderen entstehen beim Lösen des Magnesocens in diesen NMR-Lösungsmitteln Basenaddukte, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur zu unterschiedlichen NMR-Signallagen führen.

Tab. 1.1: Cp-Signallagen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

NMR-Lösungsmittel	¹ H-NMR (Cp-Signale) [ppm]
Benzol-d ₆	6.00
Acetonitril-d ₃	5.63
THF-d ₈	5.86
Pyridin-d ₅	6.37

1.3 Röntgenstrukturanalyse von Bis(cyclopentadienyl)magnesium

Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, erfolgte die strukturelle Aufklärung von „basenfreiem“ Magnesocen bereits 1975 durch E. WEIß^[7]. Aufgrund der großen geräte-technischen Fortschritte auf dem Gebiet der Einkristalldiffraktometrie (Flächenzähler, Tieftemperaturanlagen), schien es jedoch lohnenswert, eine erneute Messung durchzuführen.

Einkristalle der Verbindung $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**1**) wurden aus einer übersättigten Lösung von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Toluol erhalten, welche mehrere Stunden bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle verwendet, die direkt aus der Mutterlauge entnommen wurden.

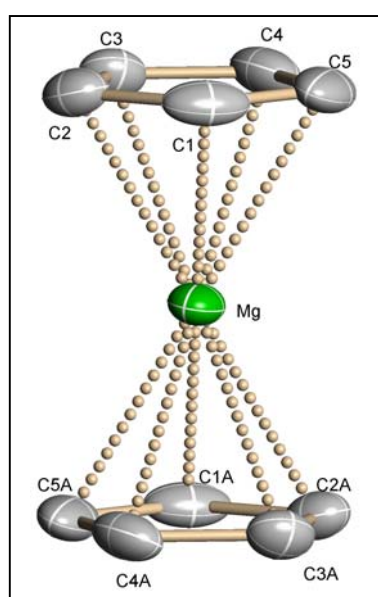


Abb. 1.6: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**1**).

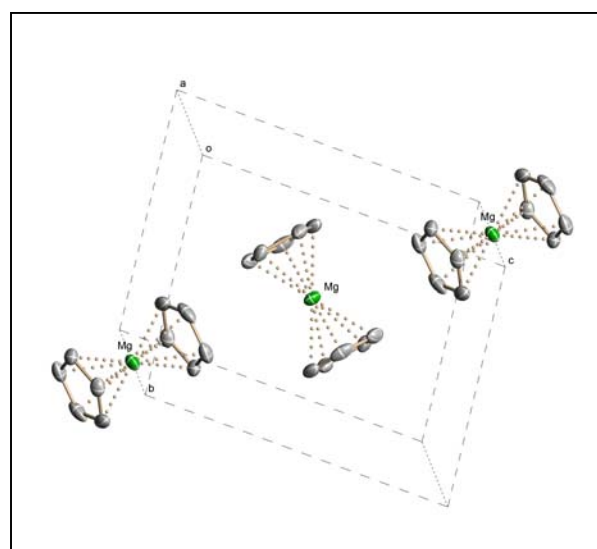


Abb. 1.7: Zellzeichnung von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**1**).

Magnesocen kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei das Magnesiumatom auf einem Symmetriezentrum liegt. In der Elementarzelle dieser Verbindung befinden sich zwei Formeleinheiten. Beide exakt parallel angeordneten Cyclopentadienyl-Liganden sind über eine symmetrische η^5 -Wechselwirkung an das zentrale Magnesiumatom gebunden, wobei der Winkel zwischen den beiden Ringen symmetriebedingt bei genau 180° liegt. Die Ausrichtung der Ringe zueinander ist antiprismatisch. Die Abstände zwischen dem zentralen Magnesiumatom und den C-Atomen der Cyclopentadienyl-Ringe liegen zwischen 230.7 pm und 234.0 pm. Die C-C-Bindungslängen variieren zwischen 140.1 pm und 142.0 pm, wobei die einzelnen C-Atome nur minimal außerhalb der „besten Ebene“ (max. 0.11 pm) zu finden sind.

Tab. 1.2: Mg-C-Abstände [pm] des Magnesocens (1).

	Mg-C-Abstände [pm]	Mg-C-Abstände [pm] (E.Weiß; 1975) ^[7]	DFT-Rechnung ^[104]
Mg-X	199.1(1)		
Mg-C(1)	230.7(1)	228.3(7)	
Mg-C(2)	231.5(1)	230.0(7)	
Mg-C(3)	233.2(1)	229.3(8)	
Mg-C(4)	234.0(1)	232.4(7)	
Mg-C(5)	232.3(1)	232.0(9)	
Mittelwert	232.3(1)	230.4(8)	234.9

X= Mittelpunkt des Cp-Rings

Tab. 1.3: C-C-Abstände [pm] des Magnesocens (1).

	C-C-Abstände [pm] (2003)	C-C-Abstände [pm] (E.Weiß; 1975) ^[7]	DFT-Rechnung ^[104]
C(1)-C(2)	140.4(2)	138(2)	
C(2)-C(3)	140.3(2)	137(1)	
C(3)-C(4)	140.1(2)	135(2)	
C(4)-C(5)	140.9(2)	141(2)	
C(5)-C(1)	142.0(2)	141(1)	
Mittelwert	140.7(2)	139(2)	142.1

Vergleicht man die Abstände und Winkel im Magnesocen-Molekül mit den 30 Jahre älteren Daten von E. WEIß, so sind nicht unerhebliche Differenzen festzustellen. Zum Einen sind die neuen Daten aufgrund einer sehr viel kleineren Standardabweichung genauer, zum Anderen findet man deutlich unterschiedliche Werte. So sind die Mg-C-Abstände bei der neueren Messung um durchschnittlich 1.9 pm länger. Noch eklatanter ist der Unterschied bei den C-C-Bindungslängen. Durchschnittlich findet man um 1.7 pm längere Bindungsabstände, im direkten Vergleich treten Differenzen von bis zu 5.1 pm auf. Zudem findet man bei den älteren Daten C-C-Abstände die sehr stark variieren (135 pm - 141 pm). Eine erneute röntgenographische Untersuchung war insbesondere für vergleichende Diskussionen sehr wichtig.

Die von M. PROSENC^[104-104a] durchgeführten DFT-Rechnungen erbrachten sowohl für die Mg-C- (234.88 pm) als auch für die C-C-Bindungslängen (142.14 pm) etwas größere Abstände. Allerdings beziehen sich die theoretischen Daten auf den gasförmigen Zustand.

1.4 Röntgenstrukturanalyse von Acetonitril-bis(cyclopentadienyl)magnesium (**2**)

Bei der Umsetzung von Magnesocen mit Acetonitril in Toluol kristallisiert Magnesocen in Form eines Mono(acetonitril)-Solvats (**2**) aus.

Die Strukturbestimmung der gelben Kristalle ergibt für die Verbindung **2** eine tetragonale Einheitszelle und die Raumgruppe $P4_12_12$. Bei dieser Verbindung sind beide Cyclopentadienyl-Ringe über eine η^5 -Bindung an das zentrale Magnesiumatom gebunden. Weiterhin ist ein Acetonitrilmolekül über sein Stickstoffatom an das Magnesiumatom koordiniert, was insgesamt zu einer trigonal-planaren Molekülgestalt führt.

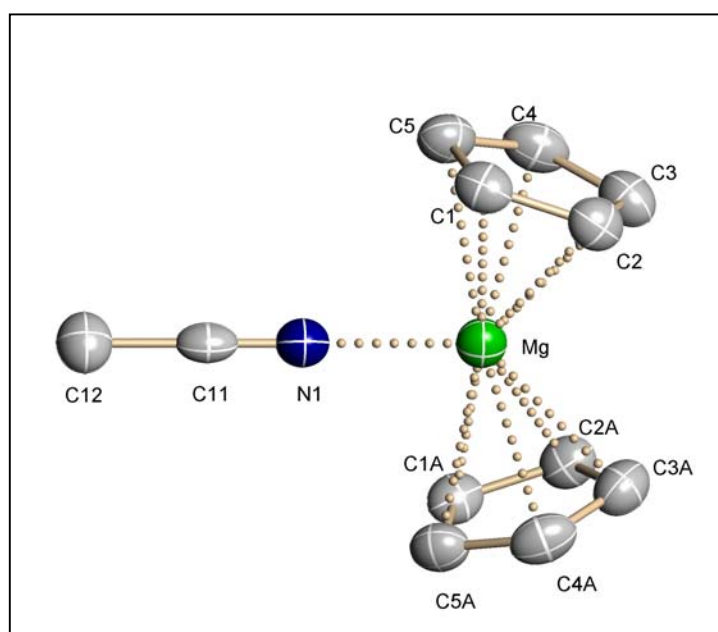


Abb. 1.8: Molekülstruktur von **2**.

Die Abstände zwischen dem Magnesiumatom und den Ring-C-Atomen variieren zwischen 240.6 pm und 246.8 pm und sind damit deutlich länger als im Magnesocen (230.7 - 234.0 pm). Innerhalb der Ringsysteme haben die C-C-Bindungen Längen von 138.2 pm bis 140.0 pm. Die Abweichungen von der „besten Ebene“ liegen bei bis zu 0.47 pm, die Ringe sind somit annähernd planar. Der Abstand vom Magnesiumatom zu einem fiktiven Mittelpunkt X im Zentrum des Rings beträgt 212.2 pm. Der Mg-N-Abstand ist 211.2(5) pm.

Der Winkel zwischen den fiktiven Mittelpunkten (X; X') der C_5H_5 -Ringe und dem Mg-Atom beträgt 147.6° und weicht damit um 32.4° von dem ursprünglichen 180° -Winkel im basenfreien Magnesocen ab. Bildet man einen Winkel zwischen dem Zentrum der C_5H_5 -Ringe, dem Magnesiumatom und dem N-Atom des Acetonitrils, ergibt sich ein Wert von jeweils 106.2° .

Tab. 1.4: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Acetonitril-Addukts (**2**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	243.2(4)	C(1)-C(2)	139.3(5)	X-Mg-X'	147.6(3)
Mg-C(2)	240.6(4)	C(2)-C(3)	139.5(4)	X-Mg-N	106.2(3)
Mg-C(3)	240.7(4)	C(3)-C(4)	138.2(5)	X'-Mg-N	106.2(3)
Mg-C(4)	243.9(3)	C(4)-C(5)	139.7(6)	X-Mg-X'	147.6(3)
Mg-C(5)	246.8(4)	C(5)-C(1)	140.0(4)		
Mg-N(1)	211.2(5)	C(1)-C(2)	139.3(5)		

In der Literatur sind mittlerweile einige acetonitrilhaltige Magnesiumverbindungen in Erscheinung getreten.^[41-45] Diese Verbindungen liegen als salzartig aufgebaute Komplexe vor, wobei immer das Kation Acetonitril als Liganden beinhaltet. Bei den Kationen der o.g. Verbindungen gibt es nur zwei strukturelle Varianten. Im ersten Fall sind sechs Acetonitrilmoleküle in einer oktaedrischen Anordnung an das Magnesiumzentrum koordiniert. Die Mg-N-Bindungslängen variieren zwischen 215.3 und 223.4 pm. Bei der zweiten Strukturvariante koordinieren nur zwei Acetonitrilmoleküle. Zusätzlich ist ein Kronenetherligand (15-Krone-5) an das Magnesiumatom gebunden. Hier liegen die Mg-N-Bindungslängen zwischen 210.6 und 217.6 pm. Im Vergleich dazu ist die Mg-N-Distanz bei Verbindung **2** mit 211.2(5) recht kurz.

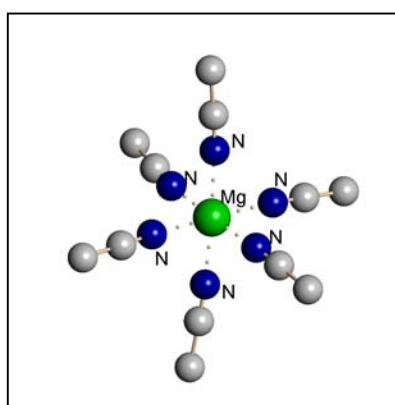


Abb. 1.9: Struktur vom Hexakis(acetonitril)magnesium-Kation(**a**)^[45].

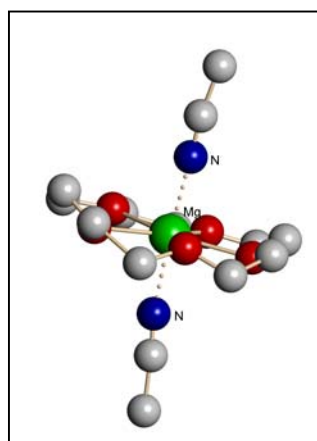


Abb. 1.10: Struktur vom Bis(acetonitril)(15-Krone-5)magnesium-Kation(**b**)^[44].

1.5 Röntgenstrukturanalyse von Bis(cyclopentadienyl)(dimethoxyethan-O,O')magnesium (3)

Bei der Umsetzung von Magnesocen mit Dimethoxyethan (DME) in THF konnten Kristalle des DME-Addukts (**3**) erhalten werden. Erstaunlicherweise kristallisiert diese monomere Verbindung in der gleichen tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$, wie das zuvor vorgestellte Acetonitril-Addukt (**2**). Beide Cyclopentadienyl-Ringe sind über eine unsymmetrische η^5 -Bindung an das zentrale Magnesiumatom gebunden. Des Weiteren koordiniert ein DME Molekül über seine beiden Sauerstoffatome an das Magnesiumatom, so dass sich insgesamt eine verzerrt tetraedrische Molekülgestalt ergibt. Bedingt durch eine starke Abwinklung der Cp-Ringe zueinander, variieren die Mg-C-Bindungsabstände zwischen 234.4 pm und 269.3 pm. Die Abstände vom Magnesiumatom zu den Mittelpunkten (X_1 und X_2) der Cp-Ringe liegen bei 228.8 pm (X_1) und 228.6 pm (X_2). Der Winkel zwischen den Mittelpunkten der beiden Cp-Ringe und dem Magnesiumatom beträgt 140.0° , und weicht somit um 40° von dem 180° -Winkel des basenfreien Magnesocens ab. Der Mg-O-Abstand beträgt 205.9 pm, der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und dem Magnesiumatom liegt bei 76.1° . Aufgrund einer Fehlordnung der Cp-Ringe wurden die C-C-Bindungslängen auf 140.0 pm fixiert und die Ringe als ideale Fünfecke verfeinert.

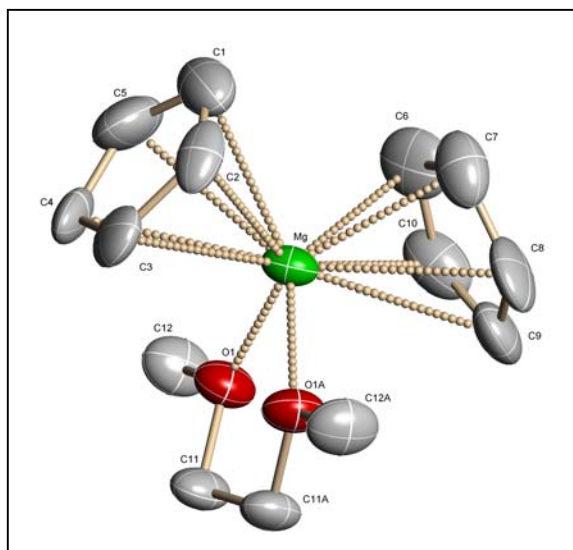


Abb. 1.11: Molekülstruktur von **3**.

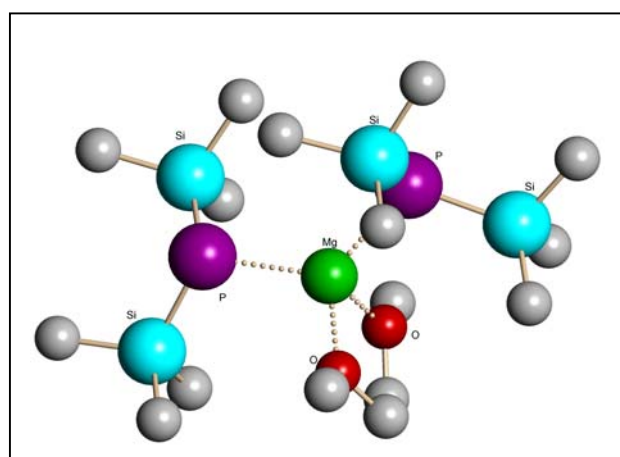


Abb. 1.12: Molekülstruktur von (Dimethoxyethan)-bis(bis(trimethylsilyl)phosphido)magnesium (**c**)^[46].

Tab. 1.5: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des DME-Addukts **(3)**.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	247.5(11)	Mg-C(6)	234.4(10)	X ₁ -Mg-X ₂	140.0(3)
Mg-C(2)	249.4(10)	Mg-C(7)	236.7(9)	O(1)-Mg-O(1A)	76.1(3)
Mg-C(3)	262.9(9)	Mg-C(8)	264.0(10)	O(1)-Mg-X ₁	107.9(3)
Mg-C(4)	269.3(8)	Mg-C(9)	267.4(11)	O(1)-Mg-X ₂	102.1(3)
Mg-C(5)	260.0(9)	Mg-C(10)	269.3(11)	O(1A)-Mg-X ₁	105.6(3)
Mg-O(1)	205.9(5)	C-C	140 (festgelegt)	O(1A)-Mg-X ₂	106.8(3)

Einkristallstrukturen carbocyclischer Magnesiumorganyle mit koordinierenden DME-Liganden sind in der Literatur nicht beschrieben. Andere Magnesiumverbindungen mit einem oder zwei koordinierenden DME-Molekülen sind jedoch bekannt und röntgenographisch untersucht.

Bei der Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)phosphido](dimethoxyethan)magnesium (**c**)^[46] findet man mit 204.6 pm recht ähnliche Mg-O-Bindungslängen (205.9 pm (**3**)), sowie einen vergleichbaren O-Mg-O-Winkel von 77.5 ° (76.1 ° (**3**)). Alle anderen literaturbekannten DME-haltigen Magnesiumorganyle besitzen wesentlich größere Mg-O-Bindungsabstände (210.5- 227.7 pm).^[47-49]

1.6 Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(diglyme-O,O')magnesium (**4**)

Einkristalle des monomeren Diglyme-Addukts (**4**) konnten durch Umsetzung von Magnesocen mit Diglyme unter Verwendung von THF als Lösungsmittel gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Ein Cyclopentadienyl-Ligand koordiniert mit Mg-C-Bindungsabständen zwischen 243.7 pm und 250.5 pm η^5 -artig an das Magnesiumatom, der andere Ring zeigt eine deutlich unsymmetrischere η^2 -Wechselwirkung mit Mg-C-Bindungslängen von 231.7 pm und 250.9 pm. Die anderen Mg-C-Abstände sind größer als 290 pm und wurden als nichtbindend bewertet. Neben den beiden Cp-Liganden koordiniert ein Diglymemolekül an das Magnesiumatom. Erstaunlicherweise koordiniert das Diglymemolekül mit nur zwei seiner drei Sauerstoffatome. Obwohl somit Sauerstoffkoordinations-

verhältnisse wie bei dem DME-Addukt (**3**) vorliegen, findet man wider Erwarten einen deutlich anderen Aufbau, besonders in Bezug auf die Haptizitäten der Cp-Ringe. Beim DME-Addukt (**3**) sind beide Cp-Liganden η^5 -artig gebunden, während beim Diglyme-Addukt ein Ring eine Haptizität von zwei aufweist und der andere Ring mit allen fünf Kohlenstoffatomen an das Magnesiumzentrum koordiniert ist. Der Winkel zwischen den Mittelpunkten der beiden Cyclopentadienyl-Liganden (X) und dem Magnesiumatom liegt bei 139.0° , und weicht somit um nur 1° von dem $X_1\text{-Mg-}X_2$ -Winkel des DME-Addukts, bzw. um 41° von dem $X\text{-Mg-X'}$ -Winkel des basenfreien Magnesocens ab. Die Mg-O-Bindungsabstände sind mit 205.5 pm und 210.5 pm recht unterschiedlich. Der Winkel zwischen den koordinierten Sauerstoffatomen und dem Magnesiumzentrum liegt bei 77.1° . Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Winkel im DME-Addukt (76.1°).

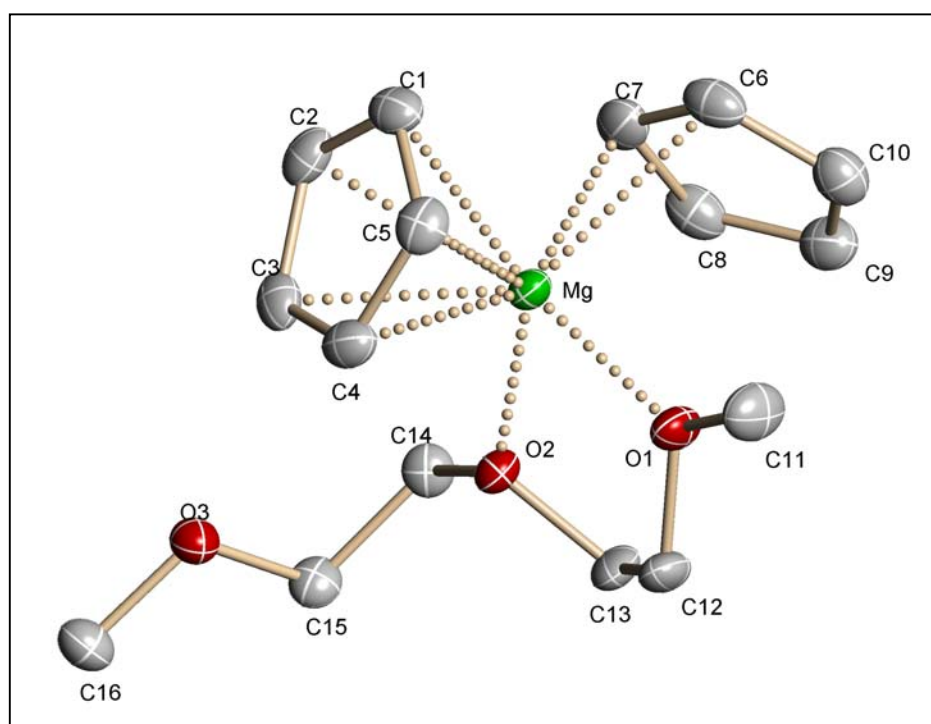


Abb. 1.13: Molekülstruktur von **4**.

Tab. 1.6: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Diglyme-Addukts (**4**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	250.5(1)	C(1)-C(2)	140.8(1)	X ₁ -Mg-X ₂	139.0(2)
Mg-C(2)	246.3(1)	C(2)-C(3)	141.4(1)	O(1)-Mg-O(2)	77.1(3)
Mg-C(3)	241.8(1)	C(3)-C(4)	140.9(1)	O(1)-Mg-X ₁	119.6(2)
Mg-C(4)	243.7(1)	C(4)-C(5)	141.7(1)	O(1)-Mg-X ₂	87.3(2)
Mg-C(5)	248.7(1)	C(5)-C(1)	140.8(1)	O(2)- Mg-X ₁	114.8(2)
Mg-C(6)	250.9(1)	C(6)-C(7)	142.5(1)	O(2)- Mg-X ₂	100.3(2)
Mg-C(7)	231.7(1)	C(7)-C(8)	141.5(1)		
Mg-C(8)	294.2(1)*	C(8)-C(9)	139.7(1)		
Mg-C(9)	339.2(1)*	C(9)-C(10)	140.2(1)		
Mg-C(10)	318.0(1)*	C(10)-C(6)	139.9(1)		
Mg-O(1)	205.5(1)	Mg-O(2)	210.5(1)		

*Die gekennzeichneten Abstände wurden als „nicht bindend“ angesehen.

Die Synthese von Verbindung **4** ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Fünf Magnesiumverbindungen mit koordinierenden Diglyme konnten bisher strukturell aufgeklärt werden.^[50-53] Übereinstimmend koordinieren immer drei Sauerstoffatome mit Bindungslängen von 205.2 pm bis 215.8 pm an das Magnesiumzentrum. Im Vergleich dazu findet man bei Verbindung **4** nur zwei Koordinationsstellen zum Magnesiumatom und Bindungslängen von 205.5 und 210.5 pm. Beispielhaft ist in Abb. 1.14 Molekülstruktur von Bis(phenylethynyl)(diglyme)magnesium (**d**)^[50] abgebildet.

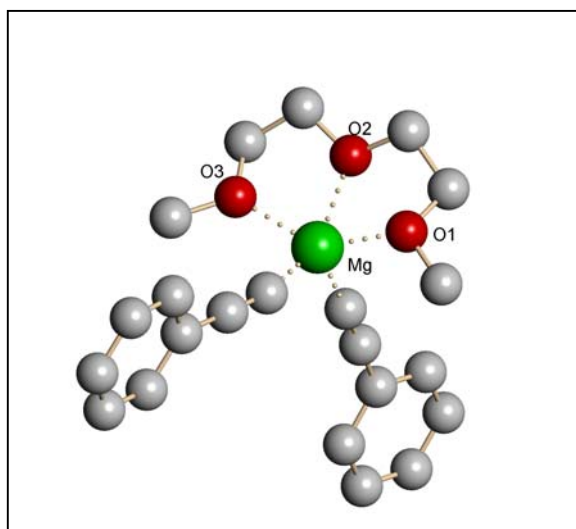


Abb. 1.14: Molekülstruktur von Bis(phenylethynyl)(diglyme)magnesium (**d**)^[50].

1.7 Röntgenstrukturanalyse von Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(tetrahydrofuran)magnesium (**5**)

Das THF-Addukt konnte durch Umkristallisieren von Magnesocen aus purem Tetrahydrofuran erhalten werden.

Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (**5**) kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeln pro Elementarzelle. Einer der beiden Cyclopentadienyl-Liganden ist über eine η^5 -Wechselwirkung mit dem Magnesiumatom verbunden, während der andere nur noch über einen η^1 -Kontakt an das Magnesiumatom koordiniert. Des Weiteren sind zwei THF-Moleküle über ihre Sauerstoffatome an das Zentralatom gebunden. Die Molekülgestalt lässt sich als verzerrter Tetraeder beschreiben. Der Winkel zwischen dem Mittelpunkt des ersten Cyclopentadienyl-Rings (X_1), dem Magnesiumatom und dem Mittelpunkt des zweiten η^1 -koordinierenden Cyclopentadienyl-Rings (X_2) beträgt 112.2° . Die Mg-C(η^5 -C₅H₅) Bindungsabstände liegen zwischen 241.0 pm und 247.6 pm. Demgegenüber ist die Mg-C₈(η^1 -C₅H₅) Bindungslänge mit 227.9 pm deutlich kürzer. Die Mg-C-Abstände zu den übrigen C-Atomen des η^1 -koordinierenden C₅H₅-Rings liegen über 270 pm und wurden als nicht bindend bewertet. Innerhalb des η^5 -koordinierten C₅H₅-Rings variieren die C-C-Bindungsabstände zwischen 139.1 pm und 140.7 pm. Im η^1 -koordinierten C₅H₅-Ring findet man C-C-Bindungsabstände, die mit Werten zwischen 138.7 pm und 142.2 pm etwas stärker voneinander abweichen. Bei differenzierter

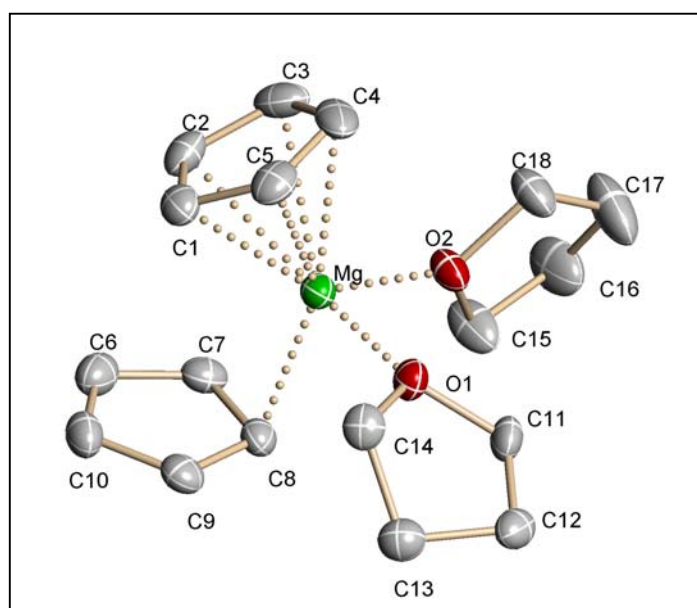


Abb. 1.15: Molekülstruktur von **5**.

Betrachtung des η^1 -koordinierten Cp-Rings findet man zwischen dem Kohlenstoffatom, das dem Magnesiumatom zugewendet ist (C8) und den angrenzenden C-Atomen C7 und C9 größere C-C-Bindungsabstände (142.2 pm und 141.4 pm) als im übrigen Ring, wo die C-C-Abstände bei durchschnittlich 139.0 pm liegen.

Tab. 1.7: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des THF-Addukts (5).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	241.0(3)	C(1)-C(2)	139.6(4)	X ₁ -Mg-X ₂	112.2(1)
Mg-C(2)	241.5(3)	C(2)-C(3)	139.3(4)	O(1)-Mg-O(2)	90.1(1)
Mg-C(3)	245.6(3)	C(3)-C(4)	140.7(5)	O(1)-Mg-X ₁	113.8(1)
Mg-C(4)	247.6(3)	C(4)-C(5)	139.1(4)	O(1)-Mg-X ₂	109.5(1)
Mg-C(5)	245.5(3)	C(5)-C(1)	139.6(4)	O(2)-Mg-X ₁	116.8(1)
Mg-C(6)	343.5(3)*	C(6)-C(7)	139.5(4)	O(2)-Mg-X ₂	112.4(1)
Mg-C(7)	273.3(3)*	C(7)-C(8)	142.2(5)		
Mg-C(8)	227.9(3)	C(8)-C(9)	141.4(4)		
Mg-C(9)	287.5(3)*	C(9)-C(10)	138.7(4)		
Mg-C(10)	350.0(3)*	C(10)-C(6)	138.9(5)		
Mg-O(1)	208.3(2)	Mg-O(2)	209.6(2)		

*Die gekennzeichneten Abstände wurden als „nicht bindend“ angesehen.

Vergleicht man das THF-Addukt (5) mit den DME- (3) bzw. und Diglyme-Addukten (4), so sind zwischen Verbindung 4 und 5 recht ähnliche Koordinationsverhältnisse der Cp-Ringe mit Haptizitäten von fünf und zwei (Vergleich 5: fünf und eins) festzustellen. Eine große Übereinstimmung ist auch bei den Mg-O-Bindungslängen zu finden. Diese liegen in Verbindung 4 bei durchschnittlich 208.0 pm und in Verbindung 5 bei 208.9 pm. Demgegenüber ist der durchschnittliche C-C-Bindungsabstand bei dem THF-Addukt mit 139.9 pm um genau 1 pm kürzer als beim Diglyme-Addukt. Die Abwinklung der Ringe zueinander ist bei den Verbindungen 3 und 4 mit 140.0 ° (3) und 139.0 ° (4) recht ähnlich, während diese Abwinklung beim THF-Addukt mit 112.2 ° wesentlich stärker ausgeprägt ist. Erwartungsgemäß ist der Winkel zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen und dem Magnesiumatom durch den größeren sterischen Anspruch der THF-Moleküle, mit 90.1 ° um etwa 13 ° größer als bei den DME- bzw. Diglyme-Addukten. Eine Zusammenfassung der gemittelten Abstände und Winkel befindet sich in *Tabelle 1.8*.

Tab. 1.8: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen und Winkeln.

Verbindung	DME-Addukt (3)	Diglyme-Addukt (4)	THF-Addukt (5)
Haptizität Ring 1	5	5	5
Haptizität Ring 2	5	2	1
Anzahl der koo. Lewis-B.	1	1	2
Mg-C- Abstände η^5 Ring	257.8(9) pm	246.2(1) pm	244.2(3) pm
Mg-C- Abstände η^x Ring	254.3(9) pm	241.3(1) pm	227.9(3) pm
Mg-O- Abstände	205.9(3) pm	208.0(1) pm	208.9(2) pm
C-C-Abstände	140 pm*	140.9(1) pm	139.9(5) pm
X ₁ -Mg-X ₂ - Winkel	140.0 °	139.0 °	112.2 °
O-Mg-O- Winkel	76.1 °	77.1 °	90.1 °

* wegen einer Fehlordnung auf 140 pm fixiert.

Neben Verbindung **5** sind zahlreiche andere Magnesiumverbindungen mit koordinierenden THF-Liganden literaturbekannt^[54-58]. Die Anzahl der THF-Liganden variiert zwischen eins und sechs. Häufig sind, wie bei Verbindung **5**, zwei THF-Moleküle koordiniert. Ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei **5** findet man z.B. bei den Verbindungen Bis[bis(dimethylphosphanyl)(trimethylsilyl)methyl]bis(tetrahydrofuran)-magnesium (**e**)^[54] und Bis(tetrahydrofuran)bis(trimethylsilyl)magnesium (**f**)^[55].

Bei Verbindung **e** findet man Mg-O-Bindungslängen um 212.4 pm (gemittelt). Deutlich kürzere Bindungsverhältnisse sind hingegen bei Verbindung **f** zu finden (205.9 pm). Mit 208.9 pm (gemittelt) liegt der Mg-O-Bindungsabstand von Verbindung **5** genau zwischen den beiden extrem unterschiedlichen Bindungslängen der Verbindungen **e** und **f**.

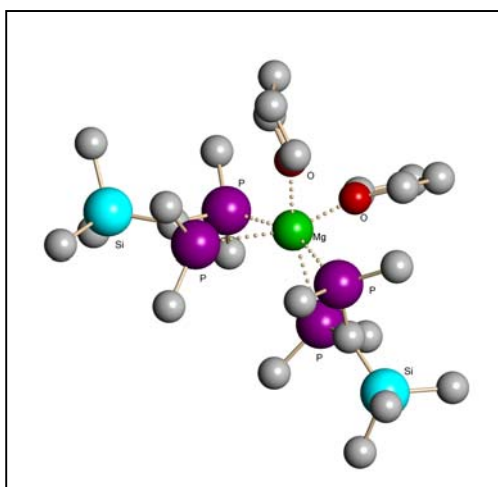


Abb. 1.16: Molekülstruktur von Bis[bis(dimethylphosphanyl)(trimethylsilyl)methyl]bis(tetrahydrofuran)-magnesium (**e**)^[54].

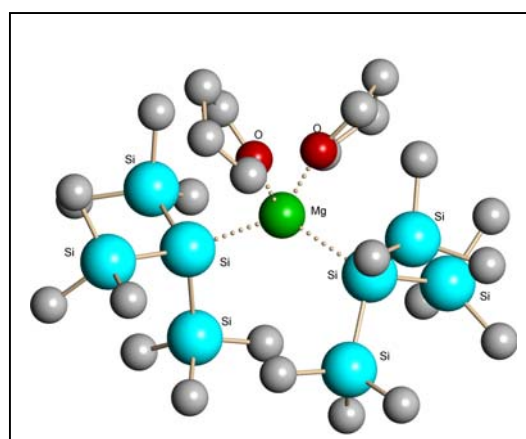


Abb. 1.17: Molekülstruktur von Bis(tetrahydrofuran)bis(trimethylsilyl)-magnesium (**f**)^[55].

1.8 Röntgenstrukturanalyse von *catena*-Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl) (μ_2 -1,4-dioxan)magnesium (6)

Die direkte Umsetzung von Magnesocen mit Dioxan führte zu der polymer aufgebauten Verbindung *catena*-Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(μ_2 -1,4-dioxan)magnesium (6). Die Strukturbestimmung ergab eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Obwohl die Koordinationssphäre des Magnesiums in dieser Verbindung eine starke Ähnlichkeit zu der des THF-Addukts (5) aufweist, fungieren die Dioxanmoleküle mit ihren zwei Sauerstoffatomen als Brückenligand zwischen zwei Magnesocen-einheiten. Ein Cp-Ring ist mit Mg-C-Bindungslängen zwischen 238.9 pm und 245.3 pm relativ symmetrisch η^5 -artig koordiniert. Beim zweiten Ring findet man eine η^2 -Koordination mit Mg-C-Abständen von 230.8 pm und 267.7 pm (alle anderen Mg-C-Abstände liegen oberhalb von 290 pm). Die Mg-O-Abstände variieren zwischen 212.35 pm und 213.7 pm. Der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und dem Magnesiumatom beträgt 85.8° . Bei den Mg-O-Abständen findet man recht gute Übereinstimmungen zum THF-Addukt (209 pm). Sehr ähnlich ist auch die Abwinklung der Cp-Ringe zueinander, so findet man beim Dioxan-Addukt mit 110.1° einen Wert, der gut mit dem des THF-Addukts übereinstimmt (112.2°). Etwas unterschiedliche Werte sind hingegen beim Vergleich der O-Mg-O-Winkel zu finden. Dieser Winkel ist beim THF-Addukt mit 90.1° um 4.3° größer als beim Dioxan-Addukt.

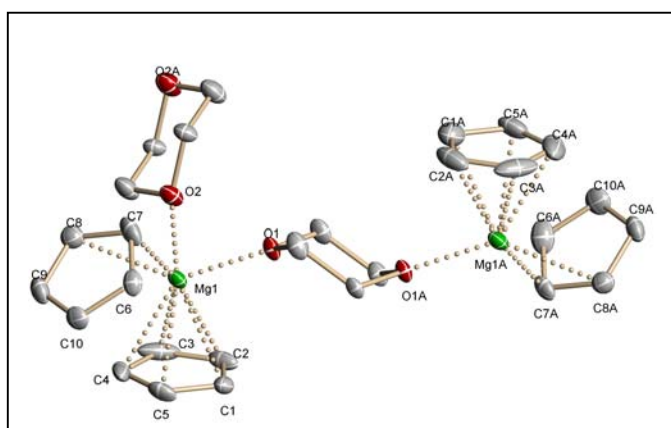


Abb. 1.18: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von (6).

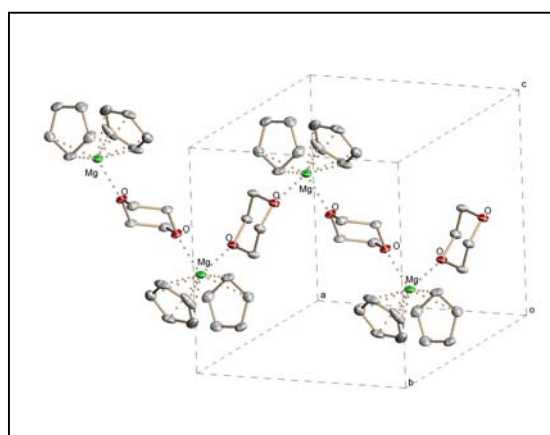


Abb. 1.19: Zellzeichnung von (6).

Tab. 1.9: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Dioxan-Addukts (6).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	243.4(2)	C(1)-C(2)	139.3(3)	X ₁ -Mg-X ₂	110.1(1)
Mg-C(2)	245.9(2)	C(2)-C(3)	138.9(3)	O(1)-Mg-O(2)	85.8(1)
Mg-C(3)	243.3(2)	C(3)-C(4)	138.5(3)	O(1)-Mg- X ₁	117.3(1)
Mg-C(4)	239.1(2)	C(4)-C(5)	140.8(3)	O(1)-Mg- X ₂	110.5(1)
Mg-C(5)	238.9(2)	C(5)-C(1)	141.9(3)	O(2)- Mg- X ₁	110.0(1)
Mg-C(6)	230.8(2)	C(6)-C(7)	138.3(3)	O(2)- Mg- X ₂	121.6(1)
Mg-C(7)	267.7(2)	C(7)-C(8)	139.9(3)		
Mg-C(8)	330.7(2)*	C(8)-C(9)	141.3(3)		
Mg-C(9)	344.9(2)*	C(9)-C(10)	137.6(3)		
Mg-C(10)	291.2(2)*	C(10)-C(6)	137.2(3)		
Mg-O(1)	212.3(1)	Mg-O(2)	213.7(1)		

*Die gekennzeichneten Abstände wurden als „nicht bindend“ angesehen.

Bislang sind nur drei^[59-61] dioxanhaltige Magnesiumorganyle röntgenographisch aufgeklärt worden, wovon zwei eine große Ähnlichkeit zu Verbindung **6** aufweisen. Statt Cyclopentadienyl- besitzen diese Verbindungen Neopentyl- (**g**)^[59] bzw. Ethyl- (**h**)^[60] Gruppen. Beide Verbindungen zeigen einen polymeren Aufbau, wobei das Dioxanmolekül die Brücke zwischen zwei Mg-Atomen bildet. Beim Vergleich der Winkel und Bindungsabstände sind starke Parallelen zwischen Verbindung **g** und dem Dioxan-Addukt **6** festzustellen: So ist der Mg-O-Abstand in Verbindung **g** um nur 0.3 pm länger als in Verbindung **6** (213.0 pm). Darüber hinaus findet man mit 89.5 ° (**g**) und 85.8 ° (**6**) ähnliche O-Mg-O-Winkel.

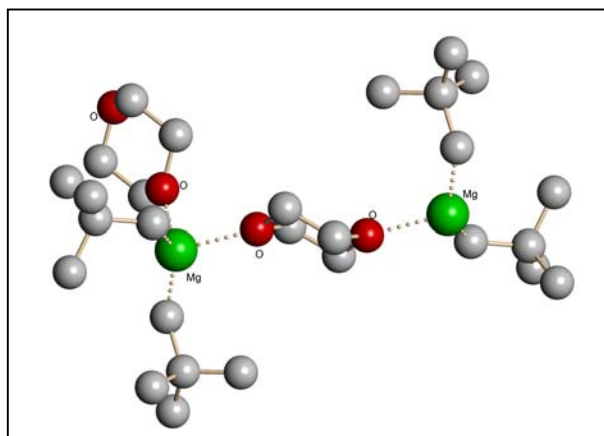


Abb. 1.20 Ausschnitt aus der polymeren Struktur von catena-(μ_2 -1,4-Dioxan)-dineopentyl-magnesium (**g**)^[59].

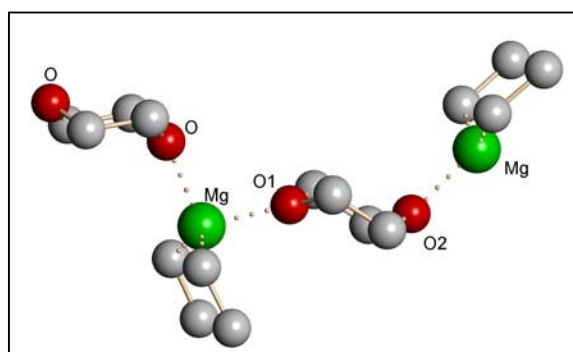


Abb. 1.21 Ausschnitt aus der polymeren Struktur von catena-(μ_2 -1,4-Dioxan)-diethyl-magnesium (**h**)^[60].

Tab. 1.10: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

Verbindung	Verbindung g	Verbindung h	Dioxan-Addukt (6)
Mg-C- Abstände [pm]	213.4	214.2	242.1 (η^5 -Ring)
Mg-C- Abstände [pm]	213.4	214.2	249.3 (η^2 -Ring)
Mg-O- Abstände [pm]	213.3	208.1	213.0
X ₁ -Mg-X ₂ - Winkel [°]	139.9	129.0	110.1
O(1)-Mg-O(2)- Winkel [°]	89.5	102.3	85.8

1.9 Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^1 : η^5 -cyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)magnesium (**7**)

Beim Umkristallisieren von Magnesocen aus Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhält man das TMEDA-Addukt (**7**) des Magnesocens, welches als Monomer vorliegt. Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle ergibt eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $P2_1/n$.

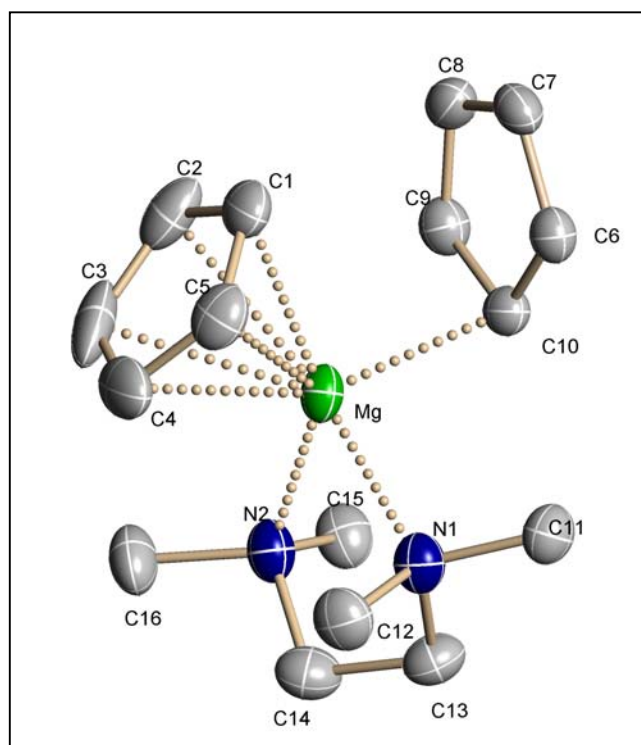


Abb. 1.22: Molekülstruktur von Verbindung **7**.

Ein C_5H_5 -Ring ist mit einer durchschnittlichen Mg-C-Bindungslänge von 245.9 pm η^5 -koordiniert, der andere Ring ist nur über eine η^1 -Wechselwirkung mit einer Bindungslänge von 233.3 pm an das Magnesiumatom gebunden (alle anderen Mg-C-Abstände liegen über 280 pm). Innerhalb des η^5 -koordinierten Rings variieren die C-C-

Abstände zwischen 138.6 pm und 140.2 pm. Demgegenüber zeigt der η^1 -koordinierte Ring eine etwas stärkere Variabilität bezüglich der C-C-Bindungslängen (138.6 pm-142.3 pm). Hierbei ist erkennbar, dass die Bindungen, die vom koordinierenden C10-Atom ausgehen länger sind (ca. 142 pm) als die übrigen C-C-Abstände innerhalb des Rings (ca. 139 pm).

Obwohl TMEDA das Stickstoffanalogon des DME ist, weist diese Struktur große Unterschiede zum DME-Addukt auf. So sind die N-Mg-Bindungsabstände in dieser Verbindung mit 227.4 und 229.5 pm wesentlich länger als die O-Mg-Abstände in Verbindung **3** (205.9 pm). Ursache für diese ungewöhnlich stark ausgeprägten Bindungslängendifferenzen sind zum Einen der größere Stickstoff-Atomradius, zum Anderen spiegelt sich beim Vergleich mit einer sauerstoffhaltigen Lewisbase (DME) die stärker ausgeprägte Oxophilie des Elements Magnesium in Form einer kürzeren Mg-O-Bindungslänge wieder. Des Weiteren könnte der höhere sterische Anspruch der Methylgruppen des Tetramethylethyldiamins einen Einfluss auf die Länge der Mg-N-Bindung haben. Betrachtet man die Haptizitäten der Cyclopentadienyl-Liganden, so findet man beim DME-Addukt zwei η^5 -Wechselwirkungen, während beim TMEDA-Addukt ein Cp-Ring η^1 -artig gebunden ist und der andere Cp-Ring mit allen fünf Kohlenstoffatomen an das Magnesiumzentrum koordiniert. Auch die Abwinkelung der Ringe zueinander ist beim TMEDA-Addukt mit 103.9 ° deutlich stärker ausgeprägt als beim DME-Addukt (140.0 °). Sehr ähnlich ist die Größe der Winkel zwischen dem Mg-Atom und den jeweiligen Heteroatomen. Im Falle des DME-Addukts liegt dieser Winkel bei 76.1 °. Bei dem TMEDA-Addukt ist ein Winkel von 80.2 ° zu finden.

Tab. 1.11: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des TMEDA-Addukts (**7**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	244.1(2)	C(1)-C(2)	138.6(3)	X ₁ -Mg- X ₂	103.9(1)
Mg-C(2)	245.3(2)	C(2)-C(3)	140.2(4)	N(1)-Mg-N(2)	80.2(1)
Mg-C(3)	248.1(2)	C(3)-C(4)	140.1(4)	N(1)-Mg-X ₁	120.4(1)
Mg-C(4)	247.3(2)	C(4)-C(5)	138.9(3)	N(1)-Mg-X ₂	114.8(1)
Mg-C(5)	244.6(2)	C(5)-C(1)	139.3(3)	N(2)-Mg-X ₁	120.2(1)
Mg-C(6)	291.3(2)*	C(6)-C(7)	138.6(3)	N(2)-Mg-X ₂	117.0(1)
Mg-C(7)	360.7(2)*	C(7)-C(8)	140.3(3)		
Mg-C(8)	359.6(2)*	C(8)-C(9)	139.0(3)		
Mg-C(9)	289.4(2)*	C(9)-C(10)	142.3(3)		
Mg-C(10)	233.3(2)	C(10)-C(6)	141.8(3)		
Mg-N(1)	227.4(2)	Mg-N(2)	229.5(2)		

* nicht bindend

Folgende TMEDA-Addukte carbocyclischer Magnesiumorganyle konnten bereits von anderen Arbeitsgruppen strukturell aufgeklärt werden:

- (η^3 -Cyclopentadienyl)-methyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin) magnesium (**i**)^[62]
- (η^3 -Indenyl)-methyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)magnesium (**j**)^[62]
- Fluorenyl-methyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)magnesium (**k**)^[62]
- *exo*(η^5 -Isodicyclopentadienyl)-*n*-butyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin) magnesium (**l**)^[63]

Neben den oben aufgeführten carbocyclischen Magnesiumorganyle sind diverse Magnesiumverbindungen mit koordinierendem TMEDA bekannt, z.B. Dimethyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)magnesium (**m**)^[64] oder Methylmagnesiumbromid(tetrahydrofuran)(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin) (**n**)^[65].

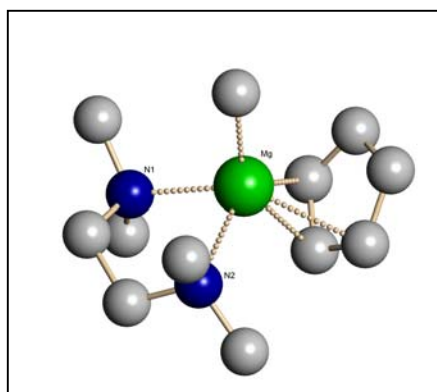


Abb. 1.23: Molekülstruktur von (η^3 -Cyclopentadienyl)-methyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)-magnesium (**i**)^[62].

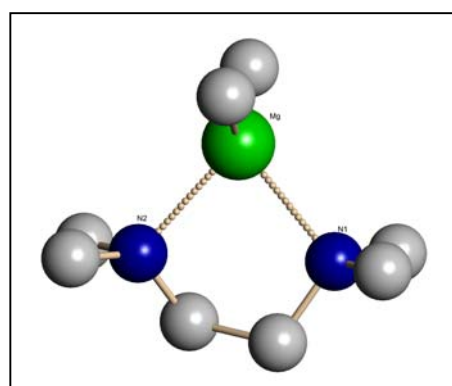


Abb. 1.24: Molekülstruktur von Dimethyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)-magnesium (**m**)^[64].

Tab. 1.12: Übersichtstabelle mit gemittelten Werten.

	Verbindung i	Verbindung j	Verbindung k	Verbindung l	Verbindung m	TMEDA- Addukt (7)
Mg-N- Abstände [pm]	227.3	224.1	219.1	228.7	224.2	228.5
Mg-C- Abstände [pm]	242.2	246.2	227.3	249.14	216.6	239.6
N(1)-Mg-N(2)- Winkel	80.8 °	80.7 °	83.6 °	79.9 °	81.5 °	80.2 °
Lit.	[62]	[62]	[62]	[63]	[64]	[65]

In Übereinstimmung mit Verbindung **7** koordiniert immer ein TMEDA-Molekül an das zentrale Magnesiumatom.

Die Haptizität der carbocyclischen Liganden ist in jedem Fall kleiner als fünf, wobei die Mg-C-Bindungslängen zwischen 216.6 pm (**m**) (σ -Bindung) und 249.1 pm (**l**) liegen. Die Bindungsabstände zwischen den Stickstoffatomen und dem zentralen Magnesiumatom liegen in einem enger begrenzten Bereich zwischen 219.1 pm (**k**) und 228.7 pm (**l**). Eine große Übereinstimmung ist bei den Stickstoff-Magnesium-Stickstoff-Winkeln zu finden. Hierbei variieren die Werte zwischen 79.9 ° und 83.6 °.

1.10 Strukturuntersuchungen an Basenaddukten des Bis(cyclopentadienyl)magnesiums mit unkoordinierten Cyclopentadienyl-Ringen

Bei salzartig aufgebauten Verbindungen können Anionen und Kationen unterschiedlich angeordnet sein: Zum Einen als lösungsmittelseparierte Ionenpaare (SSIPs) und zum anderen als Kontaktionenpaare (CIP).^[66-67]

Lösungsmittelseparierte Ionenpaar-Komplexe (SSIPs), die das Cyclopentadienid-Anion beinhalten, sind in der Organometallchemie der Erdalkalimetalle weitestgehend unbekannt.

Auf dem Gebiet der Magnesiumorganyle konnten von der Arbeitsgruppe Behrens mittlerweile fünf Verbindungen synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden, die derart „nackte“ Cyclopentadienid-Anionen beinhalten.^[36-37]

- Methyl(15-Krone-5)magnesium-cyclopentadienid^[36]
- Methyl(15-Krone-5)(tetrahydrofuran)magnesium-cyclopentadienid^[36]
- (15-Krone-5)bis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(cyclopentadienid)^[36]
- (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid)^[36]
- Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid)^[37]

Nachfolgend werden drei Verbindungen vorgestellt, von denen zwei bereits bekannt sind. Diese bereits bekannten Verbindungen wurden mit dem Ziel, bessere röntgenographische Daten zu erlangen, erneut unter veränderten Bedingungen vermessen. Dabei wurde einerseits versucht Einkristalle zu züchten, die für die

röntgenographische Untersuchung besser geeignet waren, andererseits wurde die Messtemperatur erniedrigt. Die drei Verbindungen sind:

- Cyclopentadienyl(*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (**8**)
- (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**9**)^[36]
- Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**10**)^[37]

In der Reihe der cyclopentadienidhaltigen, salzartig aufgebauten Magnesiumverbindungen gibt es strukturell große Unterschiede, so dass die Verbindungen zunächst separat vorgestellt werden.

(a) *Röntgenstrukturanalyse von Cyclopentadienyl(*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (**8**)*

Die Umsetzung von Magnesocen mit *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin in Toluol führte zum PMDTA-Addukt (**8**) des Magnesocens. Einkristalle der hellgelben Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{pmdta})]$ konnten durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur direkt aus der Mutterlauge erhalten werden. Die Struktur von **8** konnte in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ gelöst und verfeinert werden. Verbindung **8** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{pmdta})]^+$ und einem nicht koordinierenden Cyclopentadienid-Anion besteht. Betrachtet man das komplexe, einfach positiv geladene Kation, so ist festzustellen, dass der Cp-Ring mit Mg-C-Bindungslängen zwischen 237.5 pm und 246.4 pm η^5 -artig an das Magnesiumatom koordiniert. Des Weiteren findet man einen PMDTA-Liganden, der über alle drei Stickstoffatome mit Bindungslängen zwischen 218.1 pm und 222.2 pm an das zentrale Magnesiumatom koordiniert ist. Die Winkel zwischen den beiden außenständigen Stickstoffatomen, dem Magnesiumatom und dem mittleren N-Atom liegen übereinstimmend bei 83.5 °. Die Winkel zwischen den außenständigen Stickstoffatomen und dem Mittelpunkt des Cp-Rings liegen bei 121.0 ° bzw. 122.6 °.

Zwischen dem Mittelpunkt des „nackten“ Cp-Rings (X) und dem Mg-Atom findet man eine recht große Distanz von 601.3 pm. Innerhalb des nicht fehlgeordneten „nackten“

Rings liegen die C-C-Bindungslängen zwischen 139.6 und 140.9 pm. Zieht man eine mittlere Ebene durch den Ring so liegen die einzelnen C-Atome um maximal 3.1 pm außerhalb dieser Ebene. Hinsichtlich der C-C-Bindungslängen sind zwischen dem gebundenen und dem freien Cp-Ringen kaum Unterschiede zu verzeichnen (Mittelwert (gebunden): 140.5 pm; Mittelwert (frei): 140.4 pm).

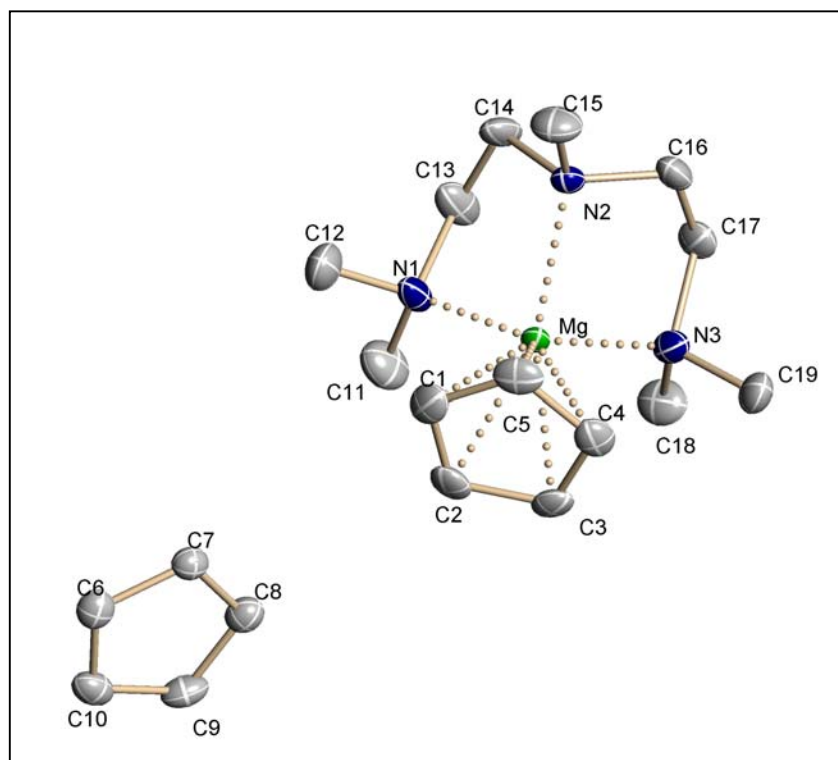


Abb. 1.25: Struktur von Verbindung 8.

Tab. 1.13: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des PMDTA-Addukts (8).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	242.7(3)	C(1)-C(2)	141.4(4)	N(1)-Mg-N(2)	83.5(1)
Mg-C(2)	237.5(3)	C(2)-C(3)	139.8(4)	N(2)-Mg-N(3)	83.5(1)
Mg-C(3)	237.9(3)	C(3)-C(4)	141.1(4)	N(1)-Mg-N(3)	105.5(1)
Mg-C(4)	243.0(3)	C(4)-C(5)	140.4(4)	X ₁ -Mg-N(1)	121.0(1)
Mg-C(5)	246.4(3)	C(5)-C(1)	139.9(4)	X ₁ -Mg-N(2)	130.2(1)
Mg-N(1)	219.0(2)	C(6)-C(7)	140.9(4)	X ₁ -Mg-N(3)	122.6(1)
Mg-N(2)	218.1(2)	C(7)-C(8)	140.6(4)		
Mg-N(3)	222.2(2)	C(8)-C(9)	139.6(4)		
		C(9)-C(10)	140.4(4)		
		C(10)-C(6)	140.3(4)		

Da *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) das Stickstoffanalogon des Diethylenglycoldimethylethers (Diglyme) ist, würde man beim Vergleich der jeweiligen Magnesocen-Basenaddukte einen ähnlichen strukturellen Aufbau erwarten. Es zeigen sich jedoch große Unterschiede, sowohl bei der Koordination der Heteroatome (O bzw. N) an das Magnesiumatom, als auch bei der Bindung der C₅H₅-Ringe. Beim Diglyme-Addukt (**4**) koordinieren nur zwei der drei Sauerstoffatome, dafür bleiben beide Cp-Ringe am Magnesiumatom gebunden, während beim PMDTA-Addukt (**8**) drei Stickstoffatome an das Magnesiumzentrum koordinieren. Dieses unterschiedliche Koordinationsverhalten ist bemerkenswert, da dem Element Magnesium eine höhere Oxophilie zugesprochen wird. Die Koordination des dritten Heteroatoms führt offensichtlich dazu, dass sich ein Cp-Ligand völlig vom Magnesiumatom ablöst, und als unkoordiniertes, nacktes Cyclopentadienid-Anion vorliegt. Die gemittelten N-Mg bzw. O-Mg-Bindungslängen liegen beim PMDTA-Addukt (**8**) bei 219.8 pm, während man beim Diglyme-Addukt (**4**) mit 208.8 pm einen wesentlich kürzeren Bindungsabstand findet. Hier zeigt sich in der Tat die große Oxophilie des Magnesiumatoms.

(b) Röntgenstrukturanalyse von (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (9)

Für die Darstellung der Verbindung (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**9**) wurde Magnesocen, unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel, mit dem Kronenether 15-Krone-5 umgesetzt. Die Kristallzüchtung gelang durch Lagerung einer gesättigten Lösung bei einer Temperatur von -22 °C und erbrachte Kristalle von oranger Farbe. Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die ionisch aufgebaute Magnesiumverbindung besteht aus einem komplexen Kation, [Mg(15-Krone-5)(py)₂]²⁺ und zwei freien Cyclopentadienid-Anionen. Das Magnesiumatom liegt annähernd in der O₅-Ebene des Kronenethers und wird zusätzlich von den Stickstoffatomen der beiden axialen Pyridin-Ringe koordiniert. Insgesamt ergibt sich so eine Koordinationszahl von sieben am Magnesiumatom. Die Molekülgestalt ist somit pentagonal-bipyramidal.

Die Koordination der Kronenethersauerstoffatome ist nicht symmetrisch, so variieren die Mg-O-Abstände zwischen 210.8 pm und 218.8 pm. Innerhalb der O₅-Ebene sind

Abweichungen von bis zu 11.0 pm zu verzeichnen. Die O_x -Mg- O_y Winkel liegen zwischen 70.6° und 73.2° . Zwischen den Stickstoffatomen der Pyridinliganden und dem Magnesiumatom findet man Abstände von 222.6 und 223.4 pm, der N(1)-Mg-N(2)-Winkel beträgt 178.9° . Entlang der N(1)-Mg-N(2)-Achse stehen die Pyridinliganden gegeneinander verdreht. Innerhalb der freien Cyclopentadienid-Anionen findet man gemittelte C-C-Bindungslängen von 139.4 pm (Ring 1) und 137.4 pm (Ring 2). Die Aussagekraft der C-C-Bindungsabstände ist jedoch durch eine leichte Fehlordnung des zweiten Cp-Rings eingeschränkt.

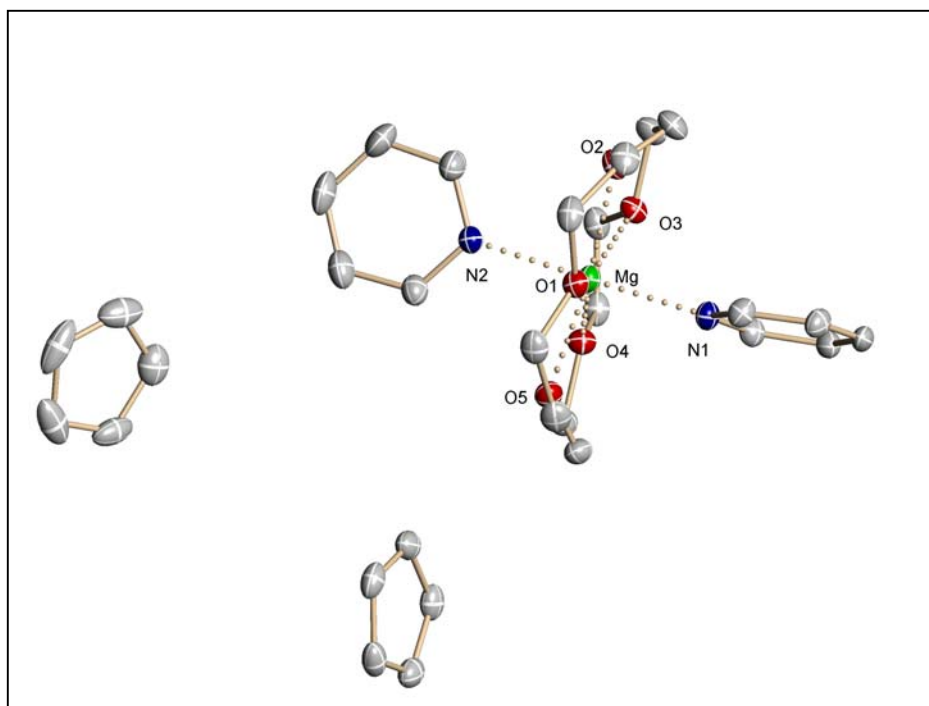


Abb. 1.26: Struktur von Verbindung 9.

Tab. 1.14: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Pyridin/Kronenether-Addukts (9).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-O(1)	210.8(1)	C(1)-C(2)	139.7(3)	O(1)-Mg-O(2)	73.2(1)
Mg-O(2)	218.8(1)	C(2)-C(3)	138.9(2)	O(2)-Mg-O(3)	71.9(1)
Mg-O(3)	218.0(1)	C(3)-C(4)	139.8(3)	O(3)-Mg-O(4)	70.6(1)
Mg-O(4)	211.8(1)	C(4)-C(5)	139.3(3)	O(4)-Mg-O(5)	71.6(1)
Mg-O(5)	218.3(1)	C(5)-C(1)	139.1(3)	O(5)-Mg-O(1)	73.2(1)
Mg-N(1)	222.6(2)	C(6)-C(7)	136.9(3)	N(1)-Mg-N(2)	178.9(1)
Mg-N(2)	223.4(2)	C(7)-C(8)	138.8(3)		
		C(8)-C(9)	139.1(3)		
		C(9)-C(10)	137.7(3)		
		C(10)-C(6)	136.2(3)		

(c) Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**10**)

Die Darstellung der Verbindung Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**10**) erfolgte durch Umsetzung von Magnesocen mit Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Verwendung von THF als Lösungsmittel. Kristalle konnten durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung erhalten werden. $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5)^{-}_2$ (**10**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$, wobei das Magnesiumatom auf einem Inversionszentrum liegt. Verbindung **10** liegt im festen Zustand als Salz vor, in der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit.

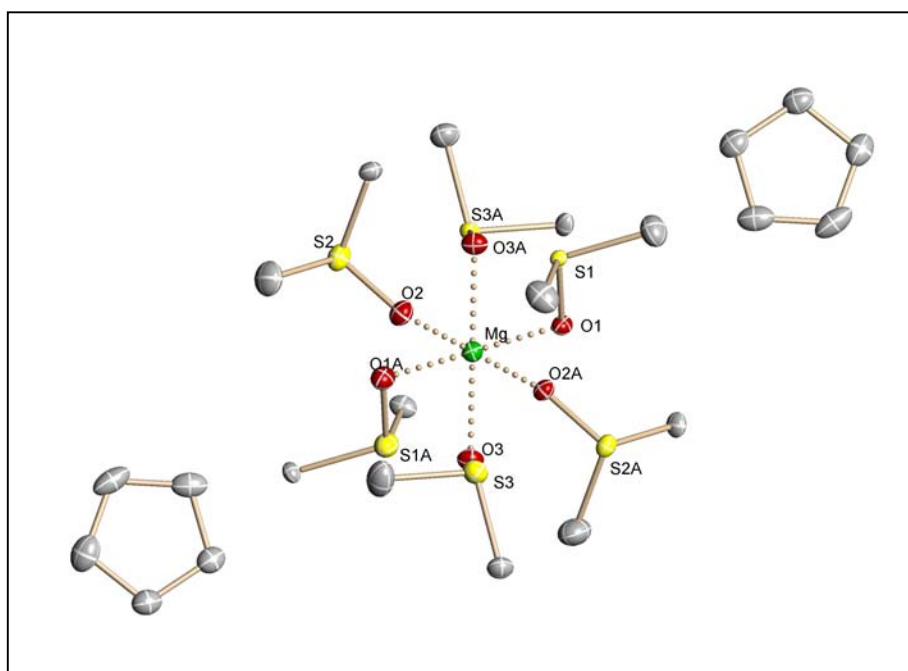


Abb. 1.27: Struktur von Verbindung **10**.

Bei dem kationischen Teil der Verbindung ($[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}$) wird das Mg-Atom von sechs DMSO-Liganden mit Mg-O-Bindungslängen zwischen 206.8 pm und 209.1 pm oktaedrisch umgeben. Die O-Mg-O-Winkel liegen zwischen 88.8° und 90.9° bzw. symmetriebedingt bei 180° . Innerhalb der „nackten“, nicht fehlgeordneten Cp-Ringe findet man Bindungslängen zwischen 140.2 pm und 140.9 pm (Mittelwert: 140.6 pm), wobei die einzelnen C-Atome nur minimal (0.08 pm) aus der Ebene des Rings herausragen. Die Tatsache, dass die nackten Cyclopentadienid-Anionen dieser Verbindung nicht fehlgeordnet sind, könnte dadurch begründet sein, dass innerhalb des Festkörpers starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den C-Atomen des Cp-Rings und Wasserstoffatomen der DMSO-Methylgruppen vorliegen. Besonders kurze Abstände findet man zwischen dem Wasserstoffatom H6c

(Methylgruppe) und den Ring-C-Atomen C1 (287.9 pm) und C5 (264.6 pm). Die C-H-Bindungsabstände wurden bei dieser Verbindung auf 108 pm fixiert.

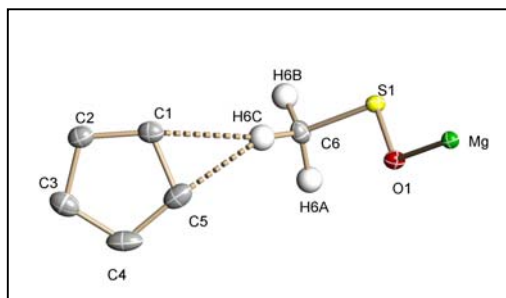


Abb. 1.28: Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **10**; Darstellung intermolekularer Wechselwirkungen.

Tab. 1.15: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des DMSO-Addukts (**10**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-O(1)	206.8(1)	C(1)-C(2)	140.7(1)	O(1)-Mg-O(2)	88.8(1)
Mg-O(2)	207.1(1)	C(2)-C(3)	140.7(1)	O(1)-Mg-O(3)	89.5(1)
Mg-O(3)	209.1(1)	C(3)-C(4)	140.6(1)	O(2)-Mg-O(3)	90.8(1)
		C(4)-C(5)	140.9(2)		
		C(5)-C(1)	140.2(1)		

Aufgrund der besonders hohen Qualität des aufgenommenen Datensatzes (2 Theta-Messbereich $>78^\circ$) und der Tatsache, dass die unkoordinierten Cp-Ringe keinerlei erkennbare Fehlordnung aufweisen, sollte versucht werden, sehr präzise C-C-Abstände innerhalb des nackten Cp-Rings zu ermitteln. Zwei grundlegende Probleme stehen einer genauen Angabe von Bindungsabständen gegenüber: Zum einen temperaturbedingte Atom- und Molekülbewegungen (z.B. Libration), zum anderen können minimale Fehlordnungserscheinungen dazu beitragen, dass Angaben zu den Bindungslängen mit einem mehr oder weniger großen Fehler behaftet sind. Um den Einfluss der Molekülbewegungen zu eliminieren (bis auf Restbewegungen durch Nullpunktsenergie), müsste der Kristall bei einer Temperatur von -273°C vermessen werden. Da dies praktisch nicht umsetzbar ist, bedient man sich der temperaturabhängigen TLS-Analyse, einem Verfahren, bei dem die gemessenen Daten auf den Nullpunkt extrapoliert werden. Die hierfür notwendigen theoretischen Berechnungen sollten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.B. Bürgi durchgeführt werden.^[114] Um eine Grundlage für die theoretische Berechnung zu schaffen, wurde der Kristall zunächst bei drei unterschiedlichen Temperaturen vermessen (-60°C , -100°C , -150°C). Leider stellte sich heraus, dass für die Durchführung der Berechnungen außerdem ein Datensatz benötigt wurde, der bei

noch tieferen Temperaturen erstellt werden müsste (ca. -200 °C). Da die Kühlung des Kristalls mittels Helium nicht möglich war, konnten die Berechnungen nicht durchgeführt werden.

Aufgrund der sehr kleinen Temperaturfaktoren des bei -150 °C aufgenommen Datensatzes kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei dieser Struktur keinerlei Fehlorderungen vorliegen. Die röntgenographisch ermittelten C-C-Bindungsabstände innerhalb des nackten Cyclopentadienid-Anions liegen bei 140.62 pm . Eine von M. PROSENC^[104-104a] durchgeführte DFT-Rechnung ergab einen etwas größeren Bindungsabstand (141.08 pm), was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich diese theoretische Berechnung auf den gasförmigen Zustand bezieht.

Untersuchung der Elektronendichteverteilung mithilfe der X-X-Methode

Eine Möglichkeit, genaue Aussagen über die Elektronendichteverteilung machen zu können, ist die röntgenographische X-X-Methode.

Grundvoraussetzung ist auch bei dieser Methode ein Datensatz mit sehr hohen Beugungswinkeln. Im ersten Schritt wird nur mit Reflexen höherer Beugungswinkel ein Strukturmodell verfeinert. Wegen der starken räumlichen „Verschmierung“ der Valenzelektronen tragen diese nur bei niedrigen Beugungswinkeln zur Streuung bei. Man erhält eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung, weil nur die kernnahen Elektronen zur Streuung beitragen. Hierdurch werden die Lagen der Atomkerne optimal beschrieben. Dann werden mit den Atomfaktoren, die ja nur die kugelsymmetrische Elektronenverteilung um ein Atom erfassen, die F_c -Werte für dieses Modell berechnet. Wird nun eine Differenz-Fouriersynthese mit allen Daten angeschlossen, so treten Abweichungen von einer solchen kugelsymmetrischen Elektronenverteilung in Form der sogenannten Deformationsdichte zu Tage, die z.B. im Bereich von Doppelbindungen bis zu einigen zehntel Elektronen pro Å^3 ausmachen können.^[68] In der folgenden Graphik ist der „nackte“ Cp-Ring der Verbindung Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**10**) mit Elektronendichteverteilung dargestellt:

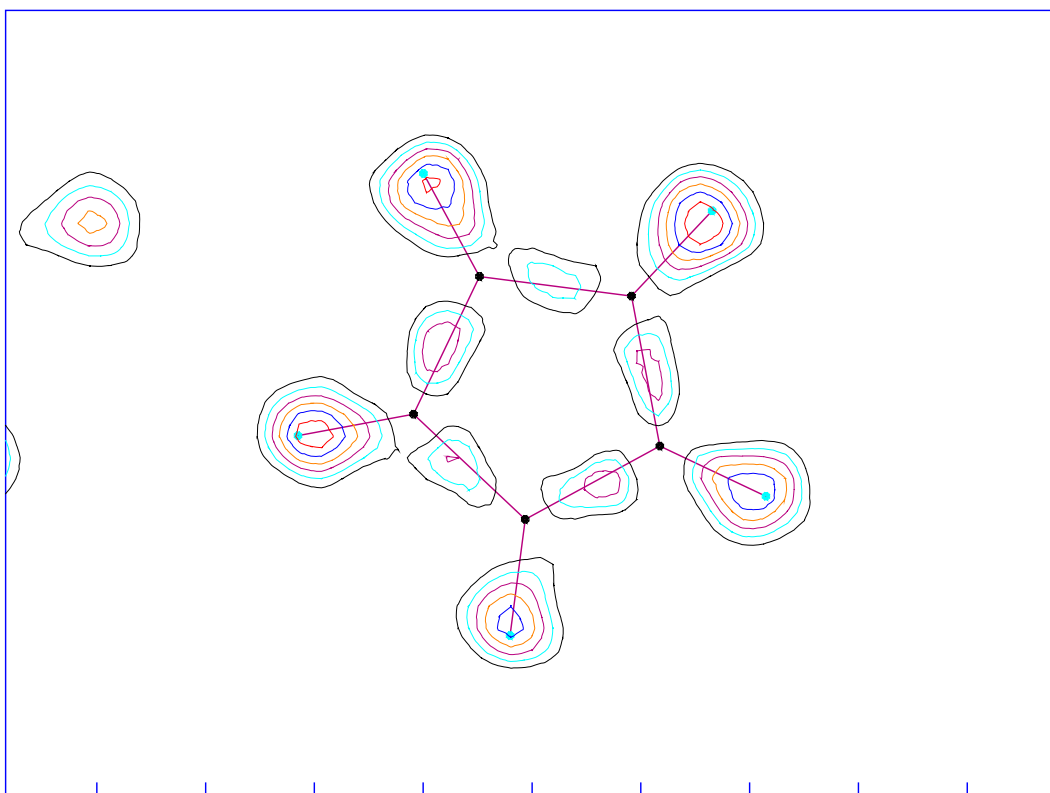


Abb. 1.29: Darstellung der Elektronendichteverteilung innerhalb des „nackten“ Cp-Rings mit Darstellung der Wasserstoffatome.

In dieser Graphik ist gut erkennbar, dass die Elektronendichten um die Kerne der Wasserstoffatome herum nicht kugelsymmetrisch verteilt sind, sondern auf die C-Atome zugerichtet sind. Darüber hinaus sind zwischen den C-Atomen des Rings Regionen mit erhöhter Elektronendichte erkennbar, die die Bereiche der C-C-Bindung widerspiegeln.

(d) Vergleichende Diskussion

Während bei den Addukten der Basen Acetonitril, DME, Diglyme, THF, Dioxan und TMEDA (**2-7**) noch strukturelle Übereinstimmungen mit der Ausgangsverbindung Magnesocen zu erkennen sind, findet man bei den Verbindungen **8-10** Strukturen, die stark von der des basenfreien Magnesocens abweichen.

Vergleicht man den strukturellen Aufbau der drei vorgestellten salzartigen Basenaddukte miteinander, sind auch hier große Unterschiede zu verzeichnen: So findet man tetraedrisch (**8**), pentagonal-bipyramidal (**9**) und oktaedrisch (**10**) aufgebaute Strukturen. Den kürzesten Mg-Heteroatom-Abstand findet man beim DMSO-Addukt (**10**) mit 207.1 pm, während die Mg-Stickstoff-Abstände mit 219.8 pm (**8**) bzw. 223.0 pm (**9**) wesentlich größer sind. Die Winkel zwischen den Heteroatomen und dem Magnesiumatom liegen zwischen 71.9 °(**9**) und 89.7 °(**10**). Bei den Verbindungen **8** und **10** findet man eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der C-C-Abstände innerhalb der freien Cp-Liganden (140.4 pm (**8**), 140.6 pm (**10**)). Die C-C-Abstände der Cp-Ringe sind in Verbindung **9** wesentlich kürzer (138.5 pm gemittelt), zudem scheint es innerhalb der Verbindung zwei unterschiedlich große Cp-Ringe zu geben. Diese Tatsache beruht auf einer geringfügigen Fehlordnung der Cp-Ringe, zu sehen an den ausgeprägteren Schwingungsellipsoiden (siehe S. 33, Abb. 1.26). Eine präzise Aussage über C-C-Abstände in Verbindung **9** ist demnach nicht möglich. Die Distanzen zwischen den Mittelpunkten (X) der freien Cyclopentadienid-Anionen und den Magnesiumzentren ist übereinstimmend recht groß, und liegt zwischen 566.0 pm (**9**) und 621.1 pm (**10**).

Tab. 1.16: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen und Winkeln.

	PMDTA-Addukt (8)	(15-K-5)(Py)-Addukt (9)	DMSO-Addukt (10)
KZ am Magnesiumzentrum	4	7	6
Mg-X- Abstände [pm] unkoord. Ring)	601.3	566.0	621.1
C-C-Bindungslängen [pm]	140.4	139.4 (Ring 1) 137.6 (Ring 2) *	140.6
Mg-O(N)- Abstände [pm]	219.8	215.5 (O) 223.0 (N)	207.7
O(N)-Mg-O(N)- Winkel [°]	83.5	71.9	89.7

* leicht fehlgeordnet

Wie eingangs erwähnt, gibt es drei weitere Magnesiumverbindungen mit „nackten“ Cp-Ringen, die übereinstimmend durch den Kronenether 15-Krone-5 koordiniert werden. Die Verbindungen Methyl(15-Krone-5)magnesium-cyclopentadienid (**o**)^[36] und Methyl(15-Krone-5)(tetrahydrofuran)magnesium-cyclopentadienid (**p**)^[36] sind Basenaddukte des (Cyclopentadienyl)(methyl)magnesiums. (15-Krone-5)bis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(cyclopentadienid) **q**^[36] ist ein Basenaddukt des Magnesiums und weist strukturell eine große Ähnlichkeit zu Verbindung **9** auf. So findet man bei Vergleichsverbindung **q** einen gemittelten Mg-O_(Kronenether)-Abstand von 215.0 pm, welcher sehr gut mit dem gemittelten Mg-O_(Kronenether)-Abstand der Verbindung **9** (215.5 pm) übereinstimmt. Bei den Verbindungen **o** und **p** findet man eine unsymmetrischere Koordination der Sauerstoffatome des Kronenethers an das Magnesiumzentrum, wodurch man für die gemittelten Mg-O_(Kronenether)-Abstände höhere Werte erhält (221.7 pm **o**, 220.4 pm **p**).

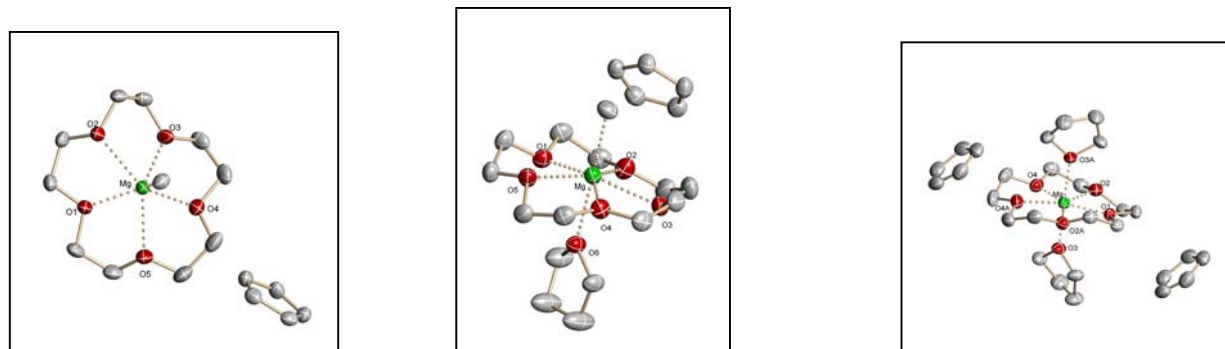


Abb. 1.30 Strukturen von Methyl(15-Krone-5)magnesium-cyclopentadienid (**o**; links), Methyl(15-Krone-5)(tetrahydrofuran)magnesium-cyclopentadienid (**p**; Mitte) und (15-Krone-5)bis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(cyclopentadienid) (**q**; rechts).

Tab. 1.17: Übersichtstabelle der Vergleichsverbindungen mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

	[MeMg(15-Krone-5)]Cp (o)	[MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp (p)	[Mg(15-Krone-5)(thf) ₂]Cp ₂ (q)
KZ am Magnesium	6	6	7
Mg-C-Abstände [pm]	573.6	583.5	583.9
C-C-Bindungslängen [pm]	140.1	140.1	139.2
Mg-O(N)- Abstände [pm]	221.7	220.4 (Krone) 227.5 (THF)	215.0 (Krone) 211.7 (THF)

Der strukturelle Aufbau des komplexen Magnesiumkations aus Verbindung **10** ist in der Literatur bei zwei weiteren Magnesiumverbindungen beschrieben.

Hierbei handelt es sich um die Verbindungen Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(perchlorat) **r**^[69] und Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(tetrahydridoborat) **s**^[70].

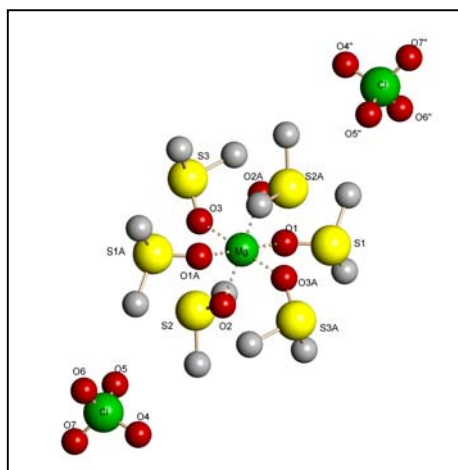


Abb. 1.31: Struktur von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(perchlorat) **r**^[69].

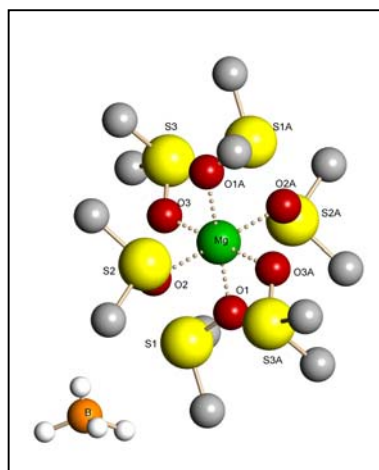


Abb. 1.32: Struktur von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(tetrahydridoborat) **s**^[70].

Bei beiden Vergleichsverbindungen sind sehr große Übereinstimmungen in Bezug auf Mg-O-Bindungsängen und Winkel zu finden.

Tab. 1.18: Übersichtstabelle der Vergleichsverbindungen mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

Verbindung	$[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$ (r)	$[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}(\text{BH}_4^-)_2$ (s)	$[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5^-)_2$ (10)
Anion	Perchlorat	Tetrahydridoborat	Cyclopentadienid
Mg-O-Abstände [pm]	206.6	207.3	207.7
Winkel [°]	89.5	89.8	89.7

Für die oktaedrische Koordination von sechs DMSO-Liganden an ein Metallzentrum gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele. In der folgenden Tabelle sind die Metalle aufgeführt, die mit dem DMSO-Liganden oktaedrische Komplexe ausbilden.

Tab. 1.19: Übersichtstabelle der Vergleichsverbindungen mit gemittelten Abständen [pm].

Zentralatom	K.Z.	Metall-O-Abstand	Lit.
Hg ²⁺	6	234.7 pm	[71]
Ca ²⁺	6	231.4 pm	[72]
Cd ²⁺	6	228.2 pm	[73]
Mn ²⁺	6	214.0 pm	[74]
Fe ²⁺	6	210.3 pm	[75]
Co ²⁺	6	209.9 pm	[76]
Zn ²⁺	6	210.9 pm	[77]
Ni ²⁺	6	208.3 pm	[78]
Mg²⁺	6	207.7 pm	

2. Synthese, Struktur und Eigenschaften von Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums

2.1 Einleitung

Die permethylierte Variante des Cyclopentadiens ist das 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien, welches bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeit vorliegt und einen Siedepunkt von 50 °C besitzt.^[79] Anders als das Cyclopentadien, das aus dem Steinkohlenteer gewonnen werden kann, muss das 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien über eine aufwendige, vierstufige Syntheseroute dargestellt werden.^[80]

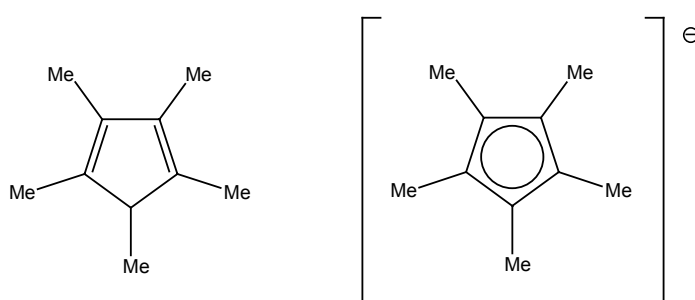


Abb. 2.1: Strukturformel von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (links) und des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (rechts).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien ist die Ausgangsverbindung für den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Abkürzung: Cp^{*}), der in der Metallorganischen Chemie häufig verwendet wird, um den Verbindungen eine größere Stabilität, bessere Löslichkeit und häufig auch andere Reaktivität zu verleihen. Daneben fördert die permethylierte Variante des Cyclopentadienyl-Liganden die Neigung zur Kristallisation.^[79] Verglichen mit dem Cyclopentadienyl-Liganden weist der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand folgende Besonderheiten auf:^[81]

- stärkerer π -Donator, schwächerer π -Akzeptor
- Zunahme des kovalenten und Abnahme des ionischen Bindungsanteils in Metallkomplexen
- Erhöhung der thermischen Komplexstabilität
- kinetische Stabilisierung durch sterische Abschirmung des Zentralmetalls
- Schwächung der intermolekularen Wechselwirkungen, Vermeidung polymerer Strukturen, Erhöhung des Dampfdrucks und der Löslichkeit

Bei den Metallocenverbindungen der Hauptgruppenelemente sind mittlerweile zahlreiche Verbindungen mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden strukturell aufgeklärt worden. In der Reihe der Alkalimetalle konnte die Strukturen von LiCp^* und NaCp^* röntgenographisch aufgeklärt werden. Hierbei handelt es sich um polymere Multidecker-Strukturen.^[82-83]

Die Festkörperstruktur der Beryllium-Verbindung $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ konnte im Jahre 2000 von E. CARMONA et al. aufgeklärt werden. Anders als beim "normalen" Beryllocen, $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, welches eine monomere "Slipped-Sandwich-Anordnung" besitzt^[6], findet man hier eine gestaffelte Anordnung zweier parallel zueinander ausgerichteter Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe^[84-85]. Eine ähnliche Festkörperstruktur findet man beim $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$. Diese konnte erstmals von H. SCHNÖCKEL im Jahre 2003 aufgeklärt werden^[86], und wurde im Rahmen dieser Arbeit erneut röntgenographisch untersucht.

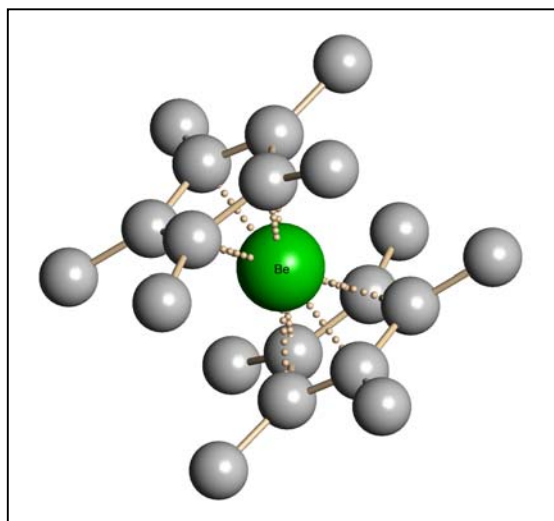


Abb. 2.2: Molekülstruktur von $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$.

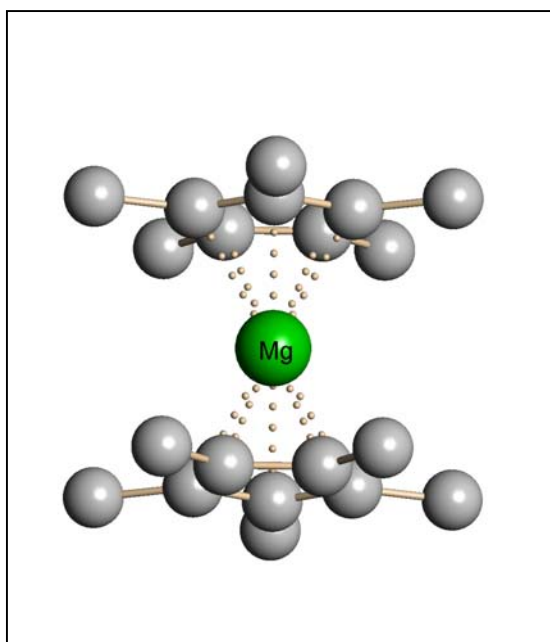


Abb. 2.3: Molekülstruktur von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$.

Bei den Festkörperstrukturen von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, (J. HUFFMAN; 1989) findet man eine Abwinklung der beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe zueinander.^[87] Begründet wird diese sterisch recht ungünstige Abwinklung der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden einerseits mit attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen^[88], ein anderer Erklärungsversuch ist das „Elektrostatische Modell“, wonach die negativ geladenen Liganden die Elektronenhülle des Zentralatoms polarisieren, und so deren Kugelsymmetrie stören.

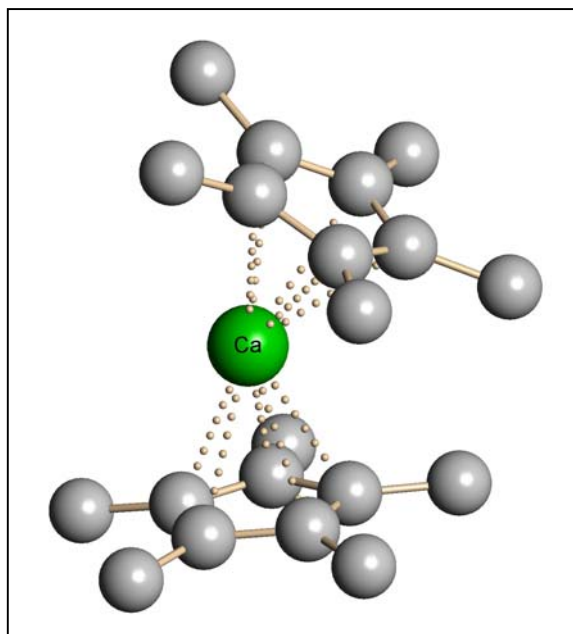


Abb. 2.4: Molekülstruktur von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$.

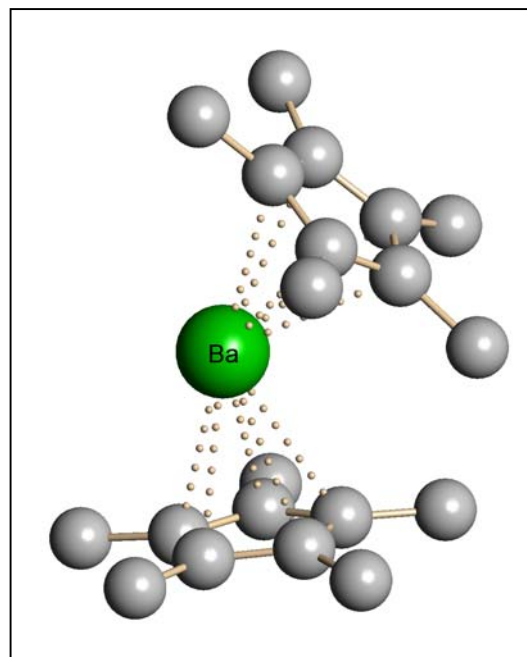


Abb. 2.5: Molekülstruktur von $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$.

Die Abstoßung zwischen den negativen Ligandenladungen und den durch sie erzeugten Dipolen wird minimiert, wenn das Molekül eine gewinkelte Struktur einnimmt.^[89]

Die Festkörperstruktur von $\text{Sr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, ist bis jetzt noch nicht bekannt. Strukturell aufgeklärt werden konnte bisher nur ein THF-Basenaddukt mit abgewinkelten Cp^* -Liganden.^[90] Eine Strukturermittlung des basenfreien SrCp^*_2 mittels Elektronenbeugung in der Gasphase erbrachte jedoch ebenfalls eine abgewinkelte Struktur.^[91]

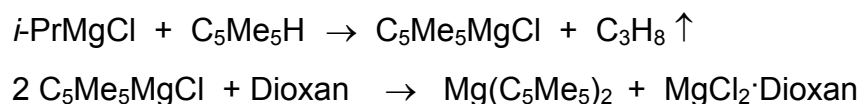
2.2 Synthese und Eigenschaften von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-magnesium und seinen Basenaddukten

In den folgenden Kapiteln werden Basenaddukte des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums vorgestellt. Zunächst soll jedoch das „basenfreie“ MgCp^*_2 näher beschrieben werden.

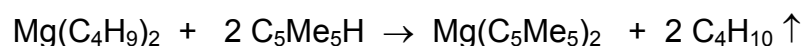
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$, liegt als weißer, pyrophorer Feststoff vor, dessen Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr viel höher ist, als die Empfindlichkeit des „normalen“ Magnesocens. Luftkontakt führt zu einer sofortigen, intensiven Gelbfärbung.

Mehrere Möglichkeiten zur Darstellung sind bekannt:

1. **Grignard-Reaktion:** Die Grignard-Verbindung Isopropylmagnesiumchlorid wird mit Pentamethylcyclopentadien umgesetzt. Nach Zugabe von Dioxan fällt $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ als Feststoff aus und wird abfiltriert. Nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden bei einer Temperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ fällt das Produkt Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium aus der Reaktionslösung aus.^[92]



2. **Säure-Base-Reaktion:** Dibutylmagnesium wird mit Pentamethylcyclopentadien umgesetzt.^[34-35]



Für die Darstellung im Labormaßstab wurde die Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Pentamethylcyclopentadien mehrfach durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass die Umsetzung nie quantitativ verlief, und als Nebenprodukt stets (Butyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium gebildet wurde. Im weiteren Verlauf wurde

daher auf kommerziell erhältliches Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (*Strem*) zurückgegriffen.

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ist sowohl in unpolaren Lösungsmitteln z.B. Benzol oder Toluol, als auch in polaren aprotischen Lösungsmitteln z.B. THF, Dioxan, DME oder Diglyme sehr gut löslich. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt bei 2907 cm^{-1} eine Bande für CH_3 -Valenzschwingungen. Bei 1667 cm^{-1} ist eine sehr schwach ausgeprägte Bande für die aromatische Ringschwingung zu beobachten, während sich die Bande für die C-H-Deformationsschwingung bei 723 cm^{-1} als sehr ausgeprägt abzeichnet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des C_5Me_5 -Liganden als Singulett bei 1.93 ppm, während im ^{13}C -Spektrum zwei Resonanzen zu beobachten sind. Das Signal für die C-Atome der Methylgruppen erscheint bei 9.9 ppm, für die Ring-C-Atome erhält man bei 110.2 ppm eine Resonanz (Lösungsmittel: Benzol- d_6).

Die Strukturaufklärung von MgCp_2^* wurde im Jahre 1987 von R. BLOM^[91] mittels Elektronenbeugung in der Gasphase durchgeführt und erbrachte eine ekliptische Konformation der beiden parallel angeordneten C_5Me_5 -Ringe. Im Jahre 2003 konnte erstmals die Festkörperstruktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (H. SCHNÖCKEL)^[86]. Es ist bekannt, dass Magnesocen mit sauerstoff-, stickstoff- und phosphorhaltigen Lewis-Basen Donor-Akzeptor-Komplexe bildet.^[17] Bei der permethylierten Variante des Magnesocens sind derartige Basenaddukte bisher nicht bekannt.

In Analogie zu den in Kapitel 1 beschriebenen Synthesen wurde Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Lewisbasen umgesetzt. Die Festkörperstrukturen der folgenden Basenaddukte konnten nun aufgeklärt werden:

Dioxan-Addukt (**12**)

DME-Reaktionsprodukt (**13**)

THF-Reaktionsprodukt (**14**)

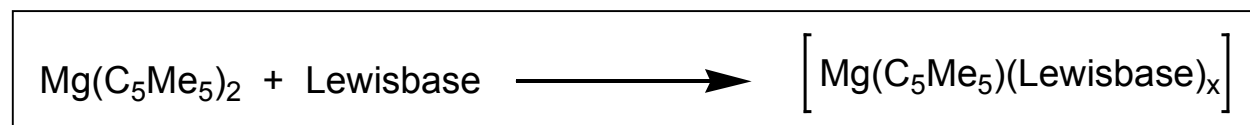
15-Krone-5-Addukt (**15**)

TMEDA-Addukt (**17**)

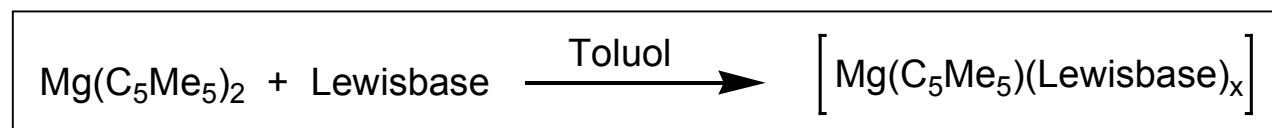
DMSO-Addukt (**18**)

Daneben wurde versucht Acetonitril-, Diglyme-, Pyridin- und PMDTA-Basenaddukte zu synthetisieren. Der Einsatz von Acetonitril, Pyridin und PMDTA führte zur sofortigen Zersetzung des Edukts. Die Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit Diglyme führte zu keinerlei Veränderungen am Edukt.

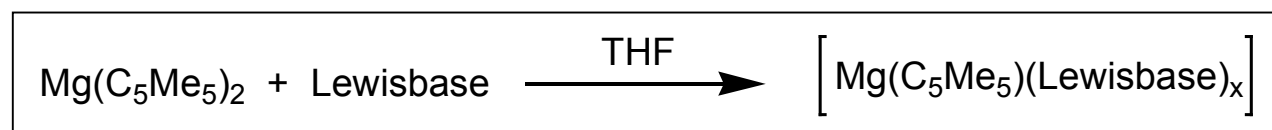
Die Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-Basenaddukte konnten zum Teil durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Lewis-Basen gewonnen werden (Reaktionsschema 2.1). Häufig musste das MgCp^*_2 vor der Umsetzung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden (Reaktionsschema 2.2 und 2.3).



Reaktionsschema 2.1: Darstellung der Basenaddukte **12**, **14** und **17**.



Reaktionsschema 2.2: Darstellung der Basenaddukte **15** und **16**.



Reaktionsschema 2.3: Darstellung der Basenaddukte **13** und **18**.

Die Züchtung geeigneter Kristalle gelang durch langsames Abkühlen übersättigter Lösungen auf Raumtemperatur, teilweise auch durch mehrtägige Lagerung der Reaktionsansätze bei einer Temperatur von $-22\text{ }^\circ\text{C}$.

Für die Routineanalytik (IR, NMR, CHN), wurde ein Teil der jeweiligen Basenaddukte mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpen-Vakuum getrocknet. Aufgrund der extremen Sensibilität der Verbindungen gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, gestalteten sich die analytischen Untersuchungen als sehr problematisch. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen zwar das Vorhandensein der jeweiligen Lewis-Basen, der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand hydrolysierte jedoch während der Messung teilweise zum Pentamethylcyclopentadien. Angaben über die Strukturen bzw. das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Cp^* -Liganden konnten mithilfe der

erhaltenen NMR-Spektren nicht gemacht werden. Ein anders Problem stellte die Wahl eines geeigneten NMR-Lösungsmittels dar. Um eine Koordination des NMR-Lösungsmittels zu verhindern, wurde ausschließlich deuteriertes Benzol verwendet. Aufgrund der geringen Polarität dieses Lösungsmittels konnten jedoch teilweise nur unzureichende Mengen der jeweiligen Basenaddukte in Lösung gebracht werden. Bei der Elementaranalyse der Basenaddukte traten ebenfalls Probleme auf, die mit der extrem schnellen Zersetzung der Basenaddukte zusammenhängen.

2.3 Röntgenstrukturanalysen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11) und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (12)

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, erfolgte die kristallographische Strukturaufklärung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium 2003 durch H. SCHNÖCKEL^[86]. Nun wurde eine erneute einkristallröntgenographische Untersuchung durchgeführt, um festzustellen, ob die bei Schnöckel aufgetauchten Fehlordnungerscheinungen auch auftreten, wenn eine noch niedrigere Messtemperatur gewählt wird. Einkristalle der Verbindung $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (**11**) konnten durch Umkristallisieren von kommerziell erworbenen $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ aus Diglyme erhalten werden. Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle ergab eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die Messung bei einer Temperatur von $-120\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Verbindung **11** ist bei dieser Temperatur nicht fehlgeordnet und konnte bis zu einem R-Wert von 5.6 % verfeinert werden. Im Vergleich dazu erbrachte die von Schnöckel bei $-73\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführte Messung eine fehlgeordnete Struktur der Verbindung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium. Obwohl die publizierte Struktur des MgCp^*_2 in der gleichen monoklinen Raumgruppe kristallisiert, weichen die Zellparameter in nicht unerheblicher Weiser voneinander ab. Insbesondere das Zellvolumen ist bei der von Schnöckel durchgeführten Messung mit 2916.5 \AA^3 um etwa 100 \AA^3 größer. Eine tiefere Messtemperatur trägt hierbei im besonderen Maße zu einer höheren Packungsdichte bei. Diese kompaktere Anordnung der Moleküle im Kristall scheint demnach Fehlordnungerscheinungen dieser Verbindung vorzubeugen.

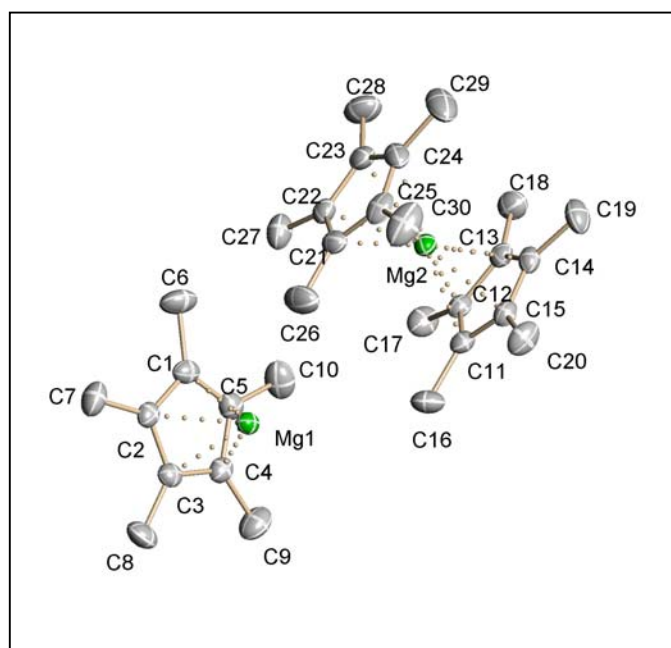


Abb. 2.6: Asymmetrische Einheit von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**11**).

Die asymmetrische Einheit der Verbindung **11** besteht aus zwei unabhängigen $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Molekülen, wobei eines der Moleküle symmetriebedingt nur zur Hälfte abgebildet ist. Beim ersten MgCp^*_2 -Molekül findet man symmetriebedingt eine gestaffelte Anordnung der beiden Cp^* -Ringe, wohingegen beim zweiten Molekül eine fast verdeckte Anordnung vorliegt.

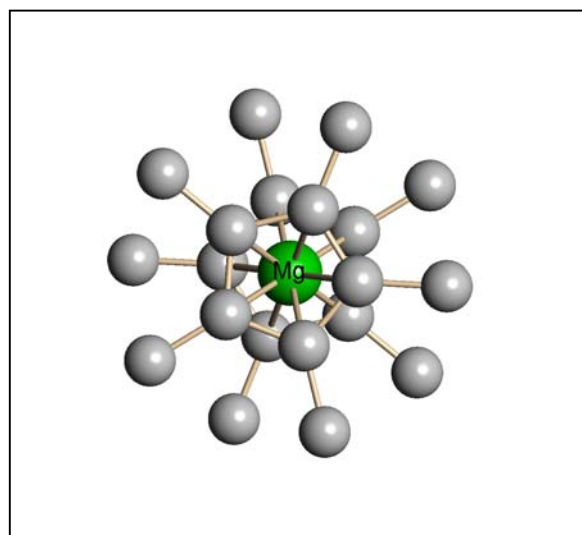


Abb. 2.7: gestaffelte Konformation des ersten MgCp^*_2 -Moleküls (**11**).

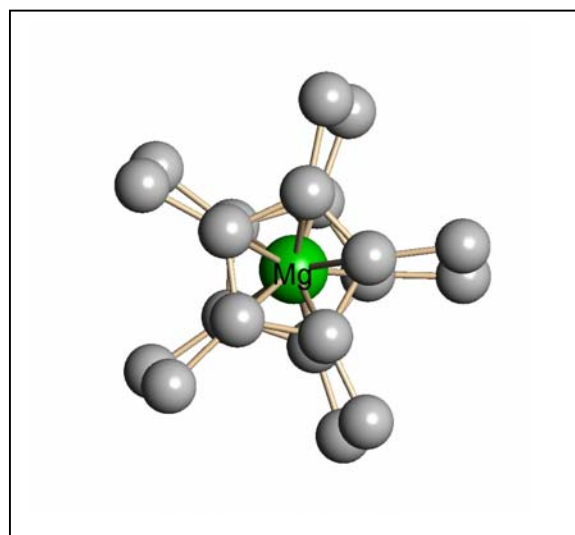


Abb. 2.8: fast verdeckte Konformation des zweiten MgCp^*_2 -Moleküls (**11**).

Tab. 2.1: Wichtige Abstände [pm] des MgCp^*_2 (11).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Abstände [pm]
Mg(1)-C(1)	229.8(2)	C(1)-C(2)	141.9(3)	C(1)-C(6)	150.8(3)
Mg(1)-C(2)	229.5(2)	C(2)-C(3)	141.2(3)	C(2)-C(7)	151.0(3)
Mg(1)-C(3)	229.3(2)	C(3)-C(4)	141.9(3)	C(3)-C(8)	150.8(3)
Mg(1)-C(4)	230.1(2)	C(4)-C(5)	141.9(3)	C(4)-C(9)	149.9(3)
Mg(1)-C(5)	230.2(2)	C(5)-C(1)	141.4(3)	C(5)-C(10)	150.2(3)
Mg(2)-C(11)	230.7(2)	C(11)-C(12)	142.2(3)	C(11)-C(16)	150.2(3)
Mg(2)-C(12)	232.2(2)	C(12)-C(13)	142.1(3)	C(12)-C(17)	149.8(3)
Mg(2)-C(13)	230.3(2)	C(13)-C(14)	142.3(3)	C(13)-C(18)	151.0(3)
Mg(2)-C(14)	228.9(2)	C(14)-C(15)	141.6(3)	C(14)-C(19)	150.9(3)
Mg(2)-C(15)	229.0(2)	C(15)-C(11)	141.6(3)	C(15)-C(20)	150.8(3)
Mg(2)-C(21)	229.1(2)	C(21)-C(22)	141.2(3)	C(21)-C(26)	149.9(3)
Mg(2)-C(22)	229.7(2)	C(22)-C(23)	140.9(3)	C(22)-C(27)	150.9(3)
Mg(2)-C(23)	231.7(2)	C(23)-C(24)	140.3(3)	C(23)-C(28)	151.4(3)
Mg(2)-C(24)	231.2(2)	C(24)-C(25)	143.3(3)	C(24)-C(29)	150.9(3)
Mg(2)-C(25)	229.8(2)	C(25)-C(21)	142.2(3)	C(25)-C(30)	150.2(3)

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand ist mit Mg-C-Bindungsabständen zwischen 228.9 pm und 232.2 pm η^5 -artig an das Magnesiumatom koordiniert. Bei differenzierter Betrachtung der beiden unabhängigen MgCp^*_2 -Moleküle schwanken die Mg-C-Abstände im zweiten Molekül stärker (228.9 - 232.2 pm) als im ersten Molekül (229.3 - 230.2 pm). Die Mittelpunkte (X) der beide Cp^* -Liganden bilden mit den Magnesiumatomen Winkel von 180.0 ° (Mg1), bzw. 178.6 ° (Mg2). Auch bei den C-C-Bindungslängen findet man zwischen dem ersten und dem zweiten Molekül unterschiedliche Varianzen: So liegen die C-C-Abstände im ersten Molekül zwischen 141.2 pm und 141.9 pm. Im zweiten Molekül hingegen findet man C-C-Abstände, die stärker voneinander abweichen (140.3-143.3 pm). Übereinstimmend sind die einzelnen Ring-C-Atome nur minimal außerhalb der „besten Ebene“ (max. 0.22 pm) zu finden. Der Abstand zwischen den Ring-C-Atomen und den C-Atomen der Methyl-Gruppen liegt zwischen 149.8 und 151.4 pm.

Auch für diese Verbindung wurden mithilfe unterschiedlicher Basissätze DFT-Rechnungen durchgeführt. Gemittelt ergab sich für die Mg-C-Abstände ein Wert von 234.50 pm, während für die C-C-Abstände der Ringatome ein Wert von 143.02 pm ermittelt wurde. ^[104-104a] Diese kalkulierten Werte fallen deutlich größer aus als die röntgenographisch bestimmten (Mg-C: 230.1 pm, C-C: 141.7 pm), vermutlich weil sich

derartige Rechnungen prinzipiell auf den gasförmigen Zustand der Verbindung beziehen.

Beim Umkristallisieren von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium aus Dioxan erhält man ein Dioxan-Solvat (**12**) des $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$. Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle ergibt für die Verbindung **12** eine monokline Einheitszelle und die Raumgruppe $P2_1/n$.

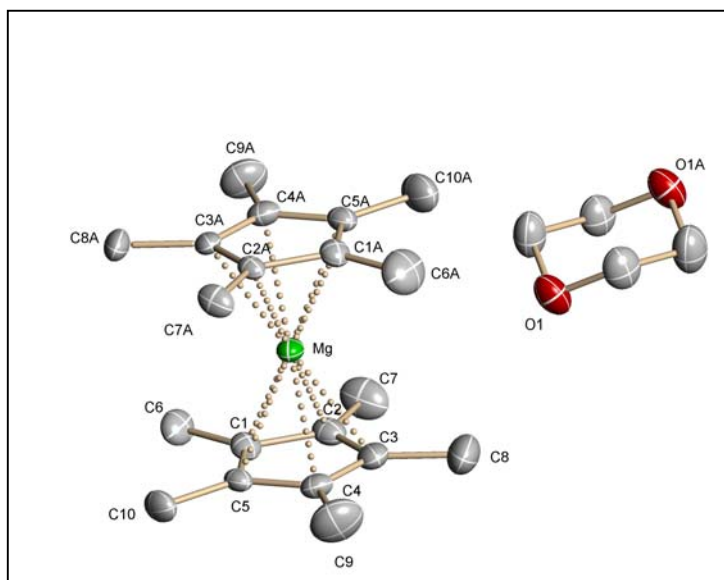


Abb. 2.9: Struktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (**12**).

Ungewöhnlicherweise ist der Dioxanligand in dieser Verbindung nicht an das Magnesiumatom koordiniert, sondern liegt als freies Solvat-Molekül vor. Somit handelt es sich bei dieser Verbindung nicht um ein Basenaddukt des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums, sondern um eine Variante des basenfreien Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums. Bei Verbindung **12** findet man eine gestaffelte Anordnung der beiden Cp^* -Liganden die symmetriebedingt einen exakten 180° -Winkel zueinander bilden. Der Abstand zwischen dem Magnesiumatom und den Ring-C-Atomen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden liegt zwischen 229.2 pm und 230.6 pm. Innerhalb des Cp^* -Rings findet man C-C-Abstände zwischen 141.7 pm und 142.6 pm. Der Abstand zwischen den Ring-C-Atomen und den C-Atomen der Methylgruppen liegt bei 150.8 pm.

Tab. 2.2: Wichtige Abstände [pm] des Dioxan-Solvats (**12**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Abstände [pm]
Mg-C(1)	230.2(2)	C(1)-C(2)	142.6(3)	C(1)-C(6)	150.4(4)
Mg-C(2)	229.8(2)	C(2)-C(3)	142.3(3)	C(2)-C(7)	150.6(3)
Mg-C(3)	229.2(2)	C(3)-C(4)	141.9(3)	C(3)-C(8)	151.5(3)
Mg-C(4)	229.6(2)	C(4)-C(5)	142.0(3)	C(4)-C(9)	150.9(4)
Mg-C(5)	230.6(2)	C(5)-C(1)	141.7(3)	C(5)-C(10)	150.7(3)

Beim Vergleich der unterschiedlichen Magnesocenvarianten Magnesocen (**1**), Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**11**) und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (**12**) findet man generell einen recht ähnlichen strukturellen Aufbau. Die Stellung der carbocyclischen Liganden zueinander ist parallel, bzw. nahezu parallel und die Ring-C-Atome sind symmetrisch, η^5 -artig an die Magnesiumatome koordiniert. Die Ausrichtung der carbocyclischen Liganden zueinander ist überwiegend antiprismatisch (**1** und **12**). Eine Besonderheit bildet die Struktur des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums (**11**). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen MgCp_2^* -Molekülen. Beim ersten MgCp_2^* -Molekül stehen die Cp^* -Ringe gestaffelt zueinander, das zweite Molekül zeigt eine verdeckte Anordnung der Cp^* -Ringe. Der Energieunterschied zwischen den beiden Konformeren scheint in diesem Fall sehr gering zu sein, so dass letztlich die Packung konformationsbestimmend ist. Der längste gemittelte Mg-C-Abstand (232.3 pm) ist beim Bis(cyclopentadienyl)magnesium (**1**) zu finden. Etwas kürzer sind die gemittelten Mg-C-Abstände den Verbindungen **11** und **12** (230.1 pm und 229.9 pm). Den kürzesten gemittelten C-C-Abstand innerhalb der carbocyclischen Liganden findet man bei Verbindung **1**. Bei der permethylierten Variante, MgCp_2^* , sind die C-C-Abstände um durchschnittlich 1 pm länger. Die kürzeren Mg-C- und die längeren C-C-Abstände bei Verbindung **11** lassen sich durch das Vorhandensein der Methylgruppen erklären: Bedingt durch Methylgruppen ist die Elektronendichte im Ring größer und die Basizität stärker, wodurch es zu intensiveren Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Magnesiumatom und den Cp^* -Liganden kommt, die sich in kürzeren Mg-C-Bindungsabständen widerspiegeln. Auch die etwas aufgedehnten C-C-Abstände bei Verbindung **11** sind auf den Einfluss der Methylgruppen zurückzuführen. Hier scheint der erhöhte sterische Anspruch der Methylgruppen und die größere Basizität die C-C-Bindungen aufzuweiten.

Tab. 2.3: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

Verbindung	Magnesocen (1)	MgCp ₂ (11)	MgCp ₂ ·Dioxan (12)
Mg-C- Abstände	232.3(1)	230.1(2)	229.9(2)
C-C-Abstände	140.7(2)	141.7(3)	142.1(3)
X ₁ -Mg-X ₂ - Winkel	180(1)	180(1)/ 178.6(1)	180(1)

2.4 Röntgenstrukturanalyse von Bis-μ₂(methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (13)

Setzt man Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit absolutierten Dimethoxyethan um, so findet keinerlei Koordination des Dimethoxyethans an das MgCp₂^{*} statt. Die Umsetzung von MgCp₂^{*} mit Dimethoxyethan in Tetrahydrofuran führte unerwartet zu der Verbindung Bis-μ₂(methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (13). Es konnte eine geringe Menge der farblosen Kristalle gewonnen werden, die in der triklinen Raumgruppe *P*-1 kristallisieren.

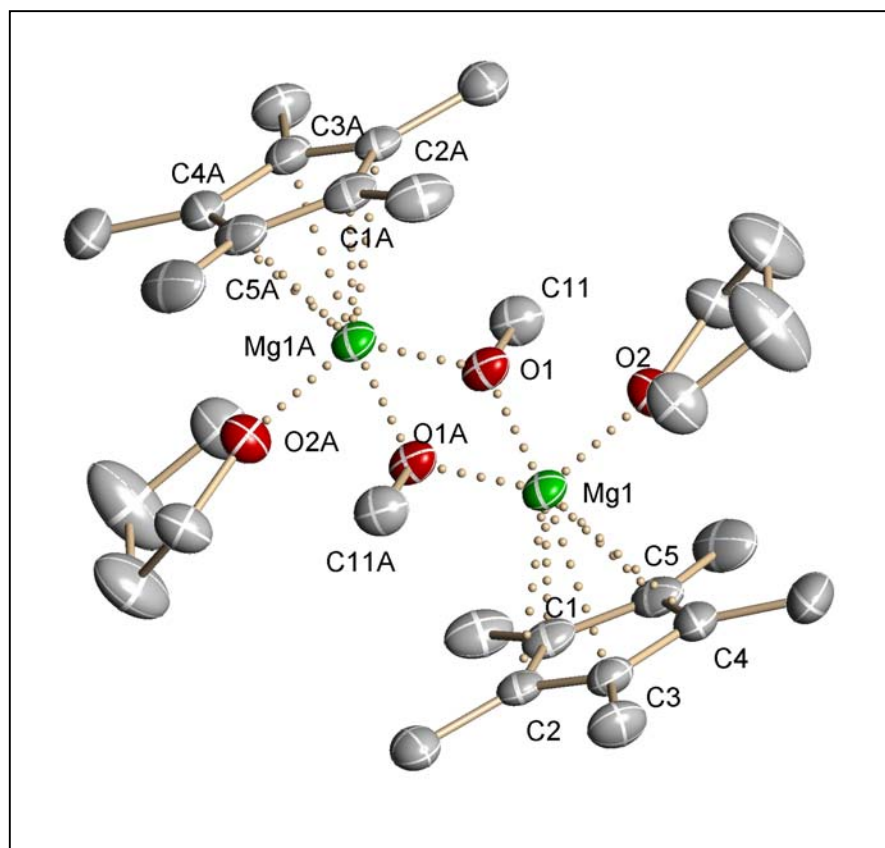


Abb. 2.10: Struktur von Verbindung 13.

An den Magnesiumatomen dieses zweikernigen Komplexes ist jeweils ein Cp^{*}-Ligand η^5 -artig gebunden. Weiterhin koordiniert an jedes Magnesiumatom ein Tetrahydrofuranmolekül. Ungewöhnlich sind die Methoxo-Liganden, die eine verbrückende Funktion zwischen den beiden Mg-Zentren haben. Ursprung des Methoxo-Liganden scheint das Dimethoxyethan zu sein, welches während einer Etherspaltungsreaktion zum Methoxid-Anion umgewandelt wurde.

Tab. 2.4: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] von Verbindung 13.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	242.2(4)	C(1)-C(2)	140.7(5)	Mg(1)-O(1)-Mg(1A)	41.8(2)
Mg-C(2)	243.8(4)	C(2)-C(3)	140.1(5)	Mg(1)-O(1A)-Mg(1A)	41.5(2)
Mg-C(3)	243.3(4)	C(3)-C(4)	141.2(5)	X ₁ -Mg(1)-O(2)	116.2(2)
Mg-C(4)	242.8(4)	C(4)-C(5)	140.9(5)		
Mg-C(5)	240.8(4)	C(5)-C(1)	141.6(5)		
Mg-O(1)	195.4(3)	Mg-O(2)	207.9(3)		
Mg-O(1A)	196.4(3)	Mg-X ₁	210.9(3)		

Mit Abständen zwischen 240.8 pm und 243.8 pm findet man bei der vorliegenden Verbindung eine sehr symmetrische Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Der verbrückende Methoxo-Ligand weist mit 195.4 pm einen deutlich kürzeren Bindungsabstand zum Magnesiumatom auf, als das koordinierende THF-Molekül (207.9 pm). Die Winkel zwischen den beiden Magnesiumatomen und den Sauerstoffatomen der Methoxo-Liganden differieren nur minimal und liegen bei 41.8 ° und 41.5 °. Der Winkel zwischen dem Mittelpunkt des Cp^{*}-Rings (X), dem Magnesiumatom und dem Sauerstoffatom des THF-Liganden liegt bei 116.2 °.

2.5 Röntgenstrukturanalysen von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis-(pentamethylcyclopentadienylbutanolato)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (**14**)

Einkristalle der Verbindung Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(pentamethylcyclopentamethylbutanolato)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (**14**) wurden durch Umkristallisieren von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium aus einer gesättigten, heißen Lösung von THF nach einigen Stunden erhalten. Verbindung **14** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1. Es konnte eine Ausbeute von 27 % erhalten werden.

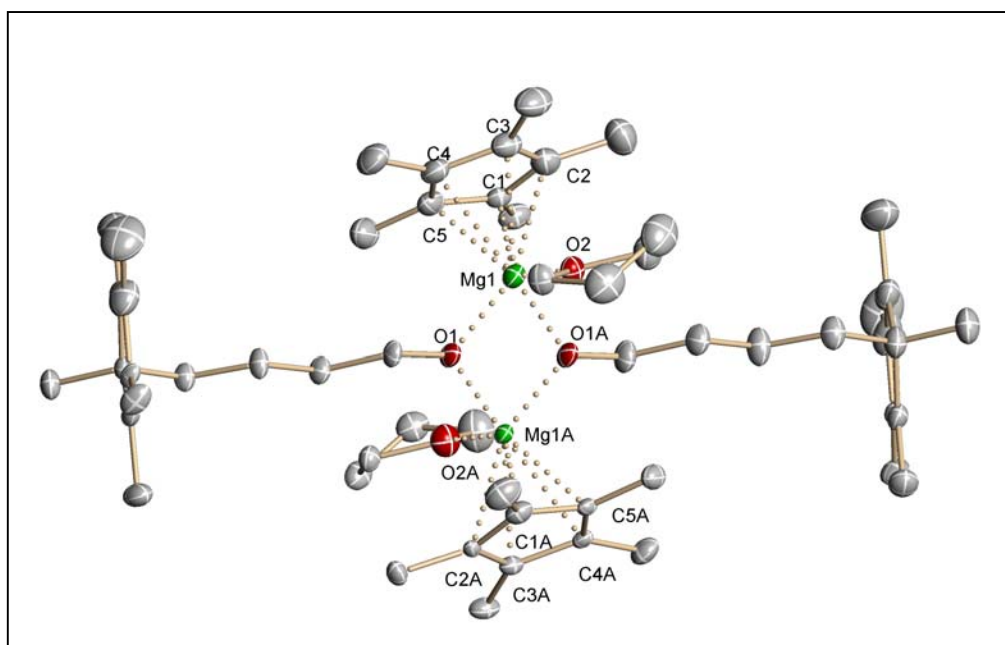


Abb. 2.11: Dimere Struktur von Verbindung **14**.

Bei der dimeren Verbindung **14** koordiniert an jedes Magnesiumatom ein Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand η^5 -artig, des Weiteren ist je ein THF-Molekül über sein Sauerstoffatom gebunden. Sonderbar ist der verbrückende Pentamethylcyclopentadienylbutanolato-Ligand, der offensichtlich bei der Reaktion des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden mit THF entstanden ist.

Tab. 2.5: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] von Verbindung **14**.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	244.2(2)	C(1)-C(2)	141.4(3)	Mg(1)-O(1)-Mg(1A)	41.2(2)
Mg-C(2)	244.7(2)	C(2)-C(3)	141.2(3)	Mg(1)-O(1A)-Mg(1A)	41.4(2)
Mg-C(3)	245.6(2)	C(3)-C(4)	141.1(3)	X ₁ -Mg(1)-O(2)	115.1(2)
Mg-C(4)	244.4(2)	C(4)-C(5)	141.7(3)		
Mg-C(5)	244.0(2)	C(5)-C(1)	140.9(3)		
Mg-O(1)	196.7(1)	Mg-O(2)	212.5(1)		
Mg-O(1)	196.0(1)	Mg-X ₁	212.9(1)		

X₁=Mittelpunkt des koordinierenden Cp^{*}-Liganden.

Die Bindungslängen zwischen dem Magnesiumatom und den η⁵-koordinierten Cp^{*}-Ringen liegen zwischen 244.0 pm und 245.6 pm. Innerhalb der Cp^{*}-Ringe findet man C-C-Abstände von 140.9 pm bis zu 141.7 pm. Im Vergleich zum THF-Liganden (212.5 pm) ist der Mg-O-Bindungsabstand beim verbrückenden Pentamethylcyclopentadienylbutanolato-Liganden mit 196.7 pm sehr viel kürzer. Die Winkel zwischen den beiden Magnesiumatomen und den Sauerstoffatomen der verbrückenden Liganden weichen nur minimal voneinander ab (0.2 °) und liegen bei 41.2 ° bzw. 41.4 °. Der Winkel zwischen dem Mittelpunkt des Cp^{*}-Rings (X) dem Magnesiumatom und dem Sauerstoffatom des THF-Liganden liegt bei 115.1 °.

Strukturell besteht eine große Ähnlichkeit zu Verbindung **13**, dies zeigt sich insbesondere bei den Bindungsabständen und Winkeln. Die durchschnittlichen Mg-C-Bindungslängen sind bei Verbindung **14** um nur 2 pm länger als bei Verbindung **13**.

Die C-C-Abstände innerhalb des Rings sind bei Verbindung **14** (141.3 pm) ebenfalls etwas länger als bei **13** (140.9 pm). Eine sehr gute Übereinstimmung findet man beim Vergleich der verbrückenden Liganden, hier liegen die Mg-O-Abstände bei 195.4 pm (**13**) bzw. 196.7 pm (**14**). Leichte Differenzen findet man bei den Mg-O-Abständen des koordinierenden THF-Liganden (207.9 pm (**13**), 212.5 pm (**14**)). Die Winkel zwischen zwei Magnesiumzentren und einem verbrückenden Liganden sind bei beiden Verbindungen sehr ähnlich (41.8 ° (**13**); 41.2 ° (**14**)), weiterhin findet man bei den Winkeln zwischen den Mittelpunkten des Cp^{*}-Liganden (X₁), den Magnesiumatomen und den THF-Sauerstoffatomen mit 116.2 ° und 115.1 ° recht ähnliche Werte.

Tab. 2.6: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

	Verbindung (13)	Verbindung (14)
Mg-C-Abstände	242.6(4)	244.6(2)
C-C-Abstände	140.9(5)	141.3(3)
Mg-O _(verb. Ligand)	195.4(3)	196.7(1)
Mg-O _(THF)	207.9(3)	212.5(1)
Mg-O _(verb. Ligand) -Mg(A)-Winkel	41.8(2)	41.2(2)
Mg-O(A) _(verb. Ligand) -Mg(A)-Winkel	41.5(2)	41.4(2)
X ₁ -Mg-O(2)-O _(THF) - Winkel	116.2(2)	115.1(2)

2.6 Röntgenstrukturanalysen von (15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)-magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (15) und Butyl(15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (16)

Die Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit dem Kronenether 15-Krone-5 in Toluol führt zu der Verbindung (15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (**15**). Einkristalle konnten nach mehrtägiger Lagerung bei -22 °C erhalten werden. Die farblosen Kristalle der Verbindung **15** kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Diese ionisch aufgebaute Verbindung besteht aus einem komplexen Kation $[Mg(C_5Me_5)(15-K-5)]^+$ und einem nicht koordinierenden Pentamethylcyclopentadienid-Anion. Weiterhin sind der Kronenether 15-Krone-5 und das Toluol als völlig unkoordinierte Solvat-Moleküle zu finden. Betrachtet man das komplexe, einfach positiv geladene Kation, so ist festzustellen, dass der Cp^{*}-Ring mit Mg-C-

Bindungslängen zwischen 241.9 pm und 245.2 pm η^5 -artig an das Magnesiumatom koordiniert. Innerhalb des koordinierten Cp^{*}-Rings findet man Bindungslängen zwischen 138.8 pm und 142.8 pm. Der Abstand zwischen den vier koordinierenden Sauerstoffatomen (O1- O4) des Kronenethers variiert zwischen 210.6 pm und 216.5 pm. Der Abstand vom fünften Sauerstoffatom zum Magnesiumatom beträgt 391.4 pm und wurde als nicht bindend bewertet.

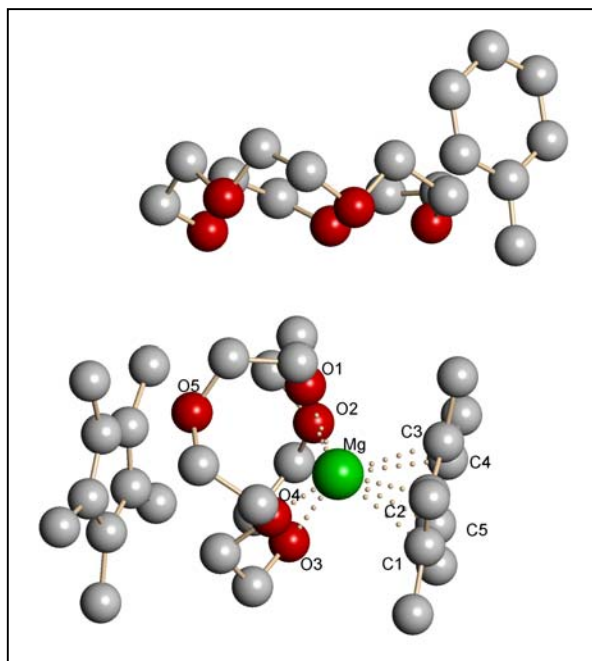


Abb. 2.12: Struktur von **15**, ohne Fehlordnungen dargestellt.

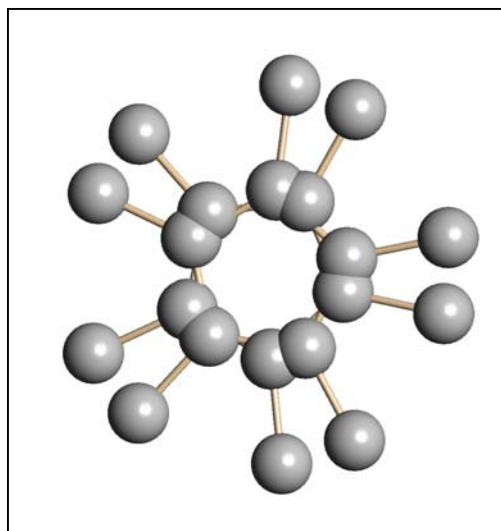


Abb. 2.13: Lagefehlordnung des „nackten“ Cp^{*}-Rings.

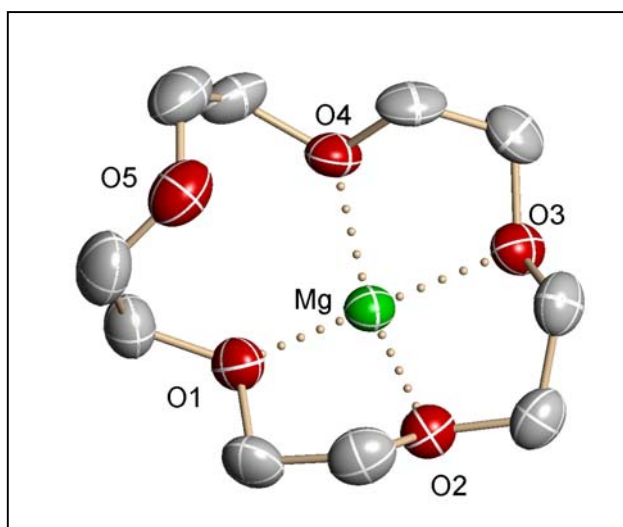


Abb. 2.14 Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **15** (Koordination des Kronenethers).

Bei dem Komplex $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(15\text{-Krone-5})]^+\text{Cp}^*$ (**15**) handelt es sich um die erste Kristallstruktur mit einem freien, „nackten“ Pentamethylcyclopentadienid-Anion. Leider liegt eine Fehlordnung des Cp^{*}-Rings vor (Abb. 2.13), so dass die Abstände für eine Diskussion nicht zur Verfügung stehen. Das Kronenether-Solvat-Molekül ist ebenfalls schwer fehlgeordnet, so dass Abstände und Winkel nicht diskutiert werden können. Im Vergleich zum basenfreien MgCp_2^* findet man bei dieser Verbindung Mg-C-

Bindungslängen, die um etwa 13.5 pm länger sind. Diese Tatsache ist möglicherweise auf die höhere Koordinationszahl von Verbindung **15** (KZ: 5) zurückzuführen.

Tab. 2.7: Wichtige Abstände [pm] von Verbindung **15**.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Abstände [pm]
Mg-C(1)	244.5(6)	C(1)-C(2)	139.2(8)	Mg-O(1)	210.7(4)
Mg-C(2)	242.7(6)	C(2)-C(3)	138.8(8)	Mg-O(2)	214.1(4)
Mg-C(3)	241.9(6)	C(3)-C(4)	139.5(8)	Mg-O(3)	216.5(4)
Mg-C(4)	243.9(6)	C(4)-C(5)	140.8(8)	Mg-O(4)	210.6(4)
Mg-C(5)	245.2(6)	C(5)-C(1)	142.1(8)	Mg-O(5)	391.4(4)*

*Abstand wurde als nicht bindend bewertet.

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, trat bei der Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium das Problem auf, dass Butyl(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium als Nebenprodukt gebildet wurde, welches nicht vom Produkt abgetrennt werden konnte. Bei dem Versuch Verbindung **15** darzustellen, reagierte das in geringem Umfang im Edukt (MgCp^*_2) enthaltenen Butyl(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit dem Kronenether 15-Krone-5 zum Butyl(15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**16**). Einkristalle konnten in geringer Ausbeute durch mehrtägige Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Verbindung **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

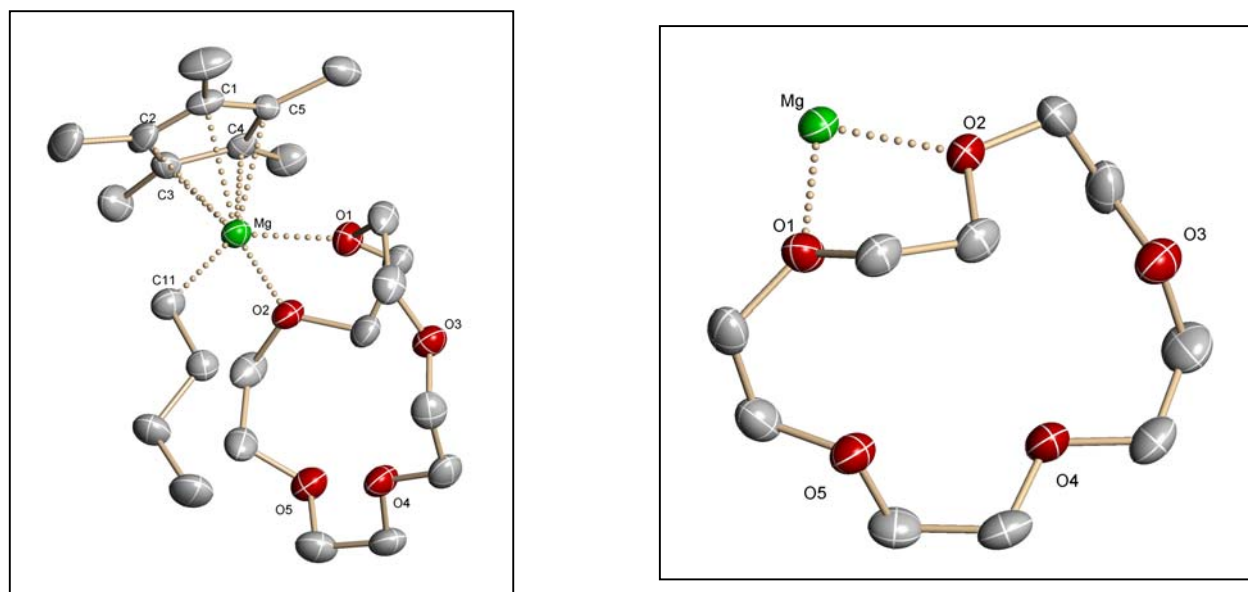


Abb. 2.15: Struktur der Verbindung **16** (links). Ausschnitt aus der Struktur von **16** (rechts).

Bei Verbindung **16** sind die C-Atome des Cp^{*}-Liganden über eine η^5 -Wechselwirkung an das Magnesiumzentrum koordiniert. Die Abstände liegen zwischen 242.5 pm und 245.8 pm. Der Butyl-Rest ist mit einem Abstand von 213.1 pm an das Magnesiumatom gebunden. Der Kronenetherligand 15-Krone-5 ist nur über zwei seiner fünf Sauerstoffatome exocyclisch an das Magnesiumatom koordiniert, wobei der Bindungsabstand bei 211.0 pm bzw. 213.1 pm liegt. Das Magnesiumatom hat in dieser Verbindung somit die Koordinationszahl vier.

Tab. 2.8: Wichtige Abstände [pm] von Verbindung **16**.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Abstände [pm]
Mg-C(1)	242.5(4)	C(1)-C(2)	141.4(4)	Mg-O(1)	211.0(3)
Mg-C(2)	244.4(4)	C(2)-C(3)	139.3(4)	Mg-O(2)	213.1(3)
Mg-C(3)	244.3(4)	C(3)-C(4)	141.2(4)	Mg-O(3)	
Mg-C(4)	245.8(3)	C(4)-C(5)	141.2(4)	Mg-O(4)	
Mg-C(5)	244.6(3)	C(5)-C(1)	141.5(4)	Mg-O(5)	
Mg-C(11)	213.1(3)				

Beim Vergleich der Verbindungen **15** und **16** ist festzustellen, dass sowohl die gemittelten Mg-C-Abstände als auch die C-C-Bindungsabstände sehr geringe Differenzen zueinander aufweisen. So liegen die Mg-C-Abstände bei Verbindung **15** bei durchschnittlich 243.0 pm, während dieser Wert bei Verbindung **16** mit 244.3 pm etwas länger ausfällt. Dennoch gibt es strukturell große Unterschiede: Bei Verbindung **15** handelt es sich um einen salzartig aufgebauten Komplex, während Verbindung **16**, bedingt durch die Koordination der Butylgruppe, als Neutralkomplex vorliegt. Übereinstimmend ist bei beiden Verbindungen ein Cp^{*}-Ring η^5 -artig koordiniert. Der Kronenetherligand 15-Krone-5 zeigt bei Verbindung **15** eine Koordination von vier seiner fünf Sauerstoffatome an das Magnesium-Zentrum. Überraschenderweise findet bei Verbindung **16** nur eine Koordination von zwei Sauerstoffatomen statt. Somit liegt bei Verbindung **15** eine Koordinationszahl von fünf vor, während Verbindung **16** eine Koordinationszahl von vier besitzt.

Tab. 2.9: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

Verbindung	Verbindung 15	Verbindung 16
Mg-C-Abstände	243.6(6)	244.3(4)
Mg-O-Abstände	212.9(4)	212.1(3)
C-C-Abstände	140.1(8)	140.9(4)

2.7 Röntgenstrukturanalyse von (Pentamethylcyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienylperoxo)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium (**17**)

Eine geringe Menge farbloser Kristalle der Verbindung **17** konnte durch Umkristallisation von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium aus purem Tetramethylethylendiamin nach mehrtägiger Lagerung bei -22 °C gewonnen werden. Die Struktur von Verbindung **17** konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und verfeinert werden.

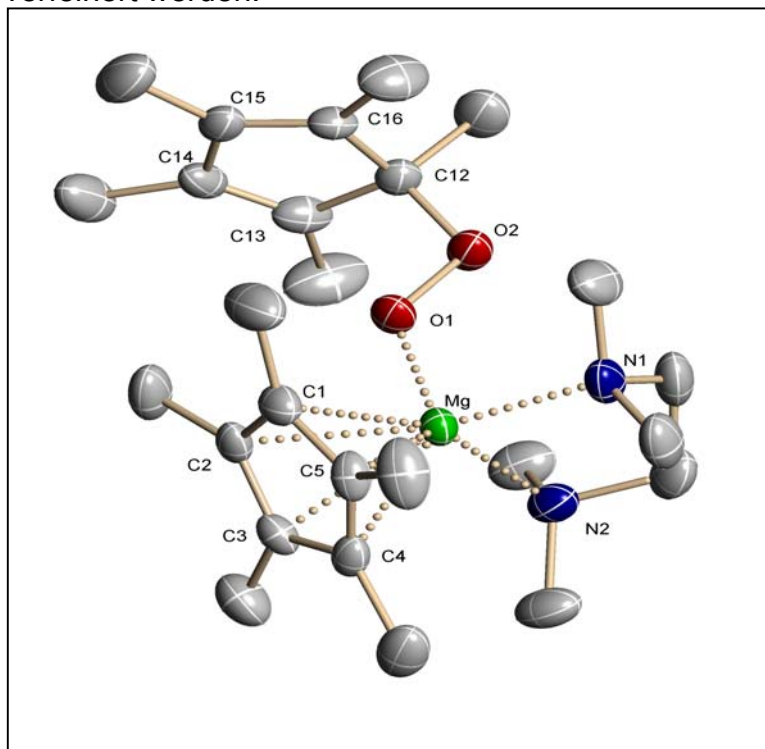


Abb. 2.16: Struktur von Verbindung **17**.

Einer der beiden Cp^* -Ringe ist über alle fünf Ring-Kohlenstoffatome an das Magnesiumzentrum mit Bindungslängen zwischen 241.3 pm und 244.6 pm gebunden. Die C-C-Abstände innerhalb des Rings liegen hier zwischen 139.8 pm und 141.3 pm. Erstaunlicherweise erfolgte zwischen dem zweiten Cp^* -Ring und dem Mg-Atom die Insertion eines Sauerstoffmoleküls. Da für die Darstellung der Verbindung **17** nur MgCp^*_2 und absolutes Tetramethylethylendiamin zum Einsatz kamen und zusätzlich unter Schutzgas gearbeitet wurde, ist der Einschub eines Sauerstoffmoleküls umso verwunderlicher. Beim ersten Versuch Verbindung **17** darzustellen, wurde auf TMEDA zurückgegriffen, welches nicht frisch absoluiert war. Bei Reproduktion der Verbindung wurde frisch absoluiertes TMEDA eingesetzt. Der Einschub des Sauerstoffmoleküls konnte dennoch beobachtet werden. Nachdem TMEDA als „Sauerstoffquelle“ ausscheidet, wurde nach anderen Gründen für den Sauerstoff-einschub in dieser Verbindung gesucht. Ursache könnte auch das

verwendete Schliiffett *Triboflon* sein, welches unter Umständen sauerstoffdurchlässig ist. So könnte während der Lagerung im Gefrierschrank eine geringe Menge Sauerstoff durch die gefetteten Schriffe hindurch diffundiert sein.

Der Abstand zwischen dem Magnesiumatom und dem koordinierenden Sauerstoffatom beträgt 190.7 pm. Der O(1)-O(2)-Abstand beträgt 146.9 pm, während der Abstand vom Sauerstoff zum benachbarten C(12)-Atom bei 142.6 pm liegt.

Anhand der alternierenden Bindungsabstände (dreimal lang: 151.9, 151.4 und 146.7 pm; zweimal kurz: 132.4 und 132.7 pm) ist deutlich zu erkennen, dass die Aromatizität des zweiten Cp*-Rings nicht mehr vorhanden ist, sondern ein cyclisches Dien vorliegt. Weiterhin koordiniert die Lewisbase Tetramethylethylendiamin (TMEDA) über die beiden vorhandenen Stickstoffatome zum Magnesiumatom. Hierbei konnten Bindungsabstände von 219.1 pm (N1) bzw. 225.0 pm (N2) ermittelt werden. Die Winkel zwischen dem Mittelpunkt des koordinierenden Cp*-Rings (X₁) und den Stickstoffatomen weisen sehr geringe Differenzen zueinander auf und liegen bei 127.1 ° bzw. 127.8 °. Der Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Magnesiumatom beträgt 81.4 °.

Tab. 2.10: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] von Verbindung **17**.

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	242.6(3)	C(1)-C(2)	140.5(3)	X ₁ -Mg-O(1)	110.5(2)
Mg-C(2)	241.6(3)	C(2)-C(3)	139.8(3)	X ₁ -Mg-N(1)	127.1(2)
Mg-C(3)	241.3(3)	C(3)-C(4)	141.3(3)	X ₁ -Mg-N(2)	127.8(2)
Mg-C(4)	243.5(3)	C(4)-C(5)	140.5(3)	N(1)-Mg-N(2)	81.4(2)
Mg-C(5)	244.6(3)	C(5)-C(1)	141.3(3)		
Mg-O(1)	190.7(2)	C(12)-C(13)	151.9(3)		
Mg-N(1)	219.1(2)	C(13)-C(14)	132.4(3)		
Mg-N(2)	225.0(2)	C(14)-C(15)	146.7(3)		
O(1)-O(2)	146.9(2)	C(15)-C(16)	132.7(3)		
O(2)-C(12)	142.6(3)	C(16)-C(12)	151.4(3)		

Eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit ist zu der Verbindung Bis(cyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium (**7**) festzustellen.

Unterschiedlich ist lediglich die Koordination des zweiten carbocyclischen Liganden. Bei Verbindung **7** liegt eine η^1 -Wechselwirkung vor, während bei Verbindung **17** ein Pentamethylcyclopentadienylperoxo-Ligand über sein Sauerstoffatom an das

Magnesiumzentrum gebunden ist. Die gemittelten Mg-N-Abstände sind bei Verbindung **17** mit 222.1 pm deutlich kürzer als bei Verbindung **7** mit 228.0 pm. Sehr ähnlich sind hingegen die Winkel zwischen den Stickstoffatomen und dem Magnesiumatom (80.2 °(**7**); 81.4 °(**17**)).

Tab. 2.11: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [°].

	TMEDA-Addukt (7)	TMEDA-Addukt (17)
Mg-N-Abstände [pm]	228.5	222.1
Mg-C-Abstände [pm]	245.8	242.7
N(1)-Mg-N(2)- Winkel	80.2 °	81.4 °

Die gefundenen O-O bzw. O-C-Abstände des Pentamethylcyclopentadienylperoxo-Liganden treten auch in anderen Verbindungen auf, die Peroxid bzw. einen Peroxoliganden beinhalten. In Abbildung 2.17 ist die Struktur eines Harnstoffmoleküls abgebildet, welches ein Wasserstoffperoxid Solvat-Molekül beinhaltet.^[93] Innerhalb des Wasserstoffperoxidmoleküls liegt der O-O-Abstand bei 145.7 pm (146.9 pm bei **17**). Abbildung 2.18 zeigt einen Hafniumkomplex^[94], an dem ein *tert*-Butylperoxo-Ligand koordiniert. Die O-O-Bindungslänge beträgt 148.7 pm und der Abstand zum benachbarten C-Atom der *tert*-Butyl-Gruppe beträgt 143.6 pm (142.6 pm bei **17**).

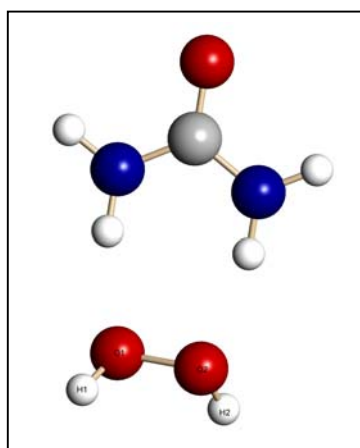


Abb. 2.17 : Festkörperstruktur von Harnstoff mit Wasserstoffperoxid als Solvatmolekül.^[93]

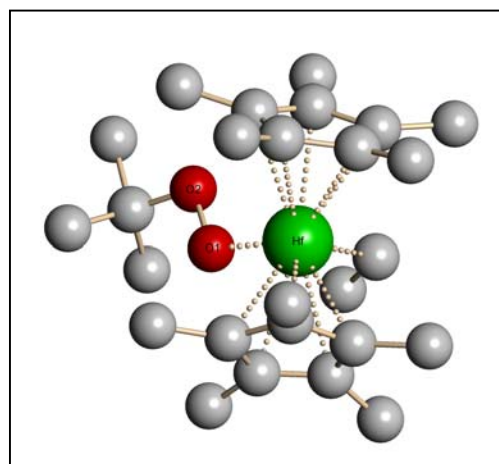


Abb. 2.18 Struktur von (*t*-Butylperoxid)-ethyl-bis(pentamethylcyclopentadienyl)-hafnium.^[94]

2.8 Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(pentamethylcyclopentadienid)-tetrahydrofuran (**18**)

Die Darstellung der Verbindung **18** erfolgte durch Umsetzung von MgCp^*_2 mit Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Verwendung von THF als Lösungsmittel. Kristalle konnten durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließender Lagerung bei -22 °C aus einer gesättigten Lösung erhalten werden. $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}(\text{C}_5\text{Me}_5)^-_2$ (**18**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$. Hierbei handelt es sich um eine salzartig aufgebaute Verbindung. Der kationische Teil besteht aus einem Magnesiumzentrum, welches von sechs DMSO-Liganden oktaedrisch umgeben wird. Die Besonderheit dieser Verbindung sind die beiden völlig freien Pentamethylcyclopentadienid-Anionen, die leider fehlgeordnet sind, und somit für eine genaue Diskussion der Bindungsparameter nicht zur Verfügung stehen. Weiterhin findet man bei dieser Verbindung ein unkoordiniertes THF-Solvat-Molekül.

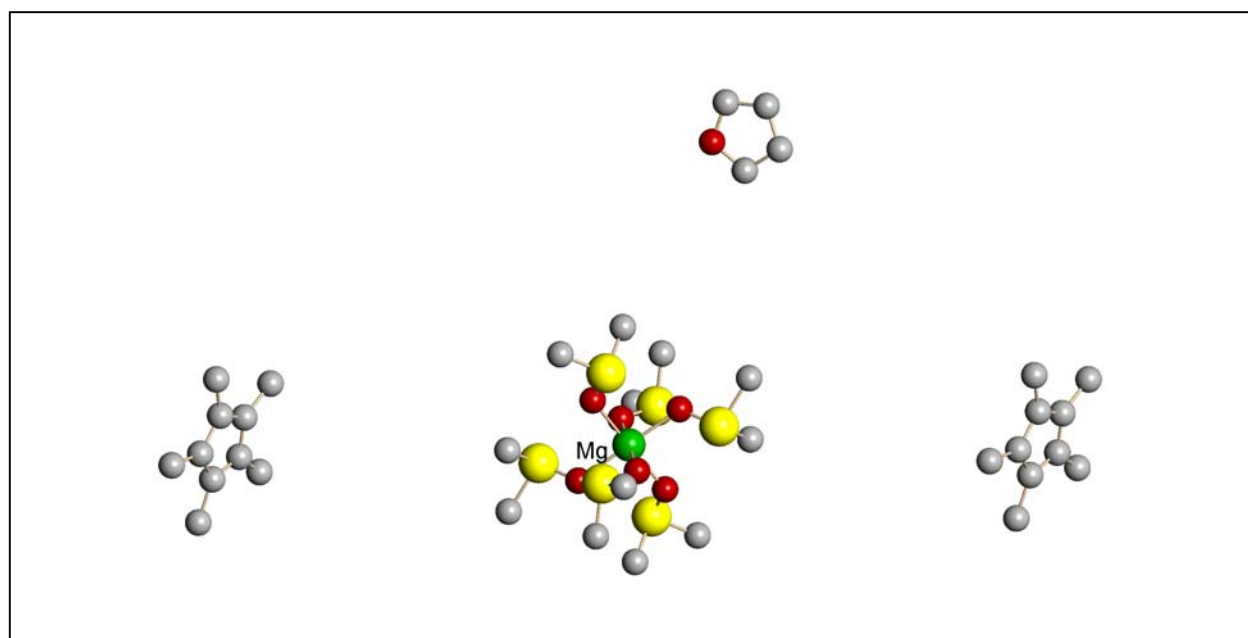


Abb.2.19: Struktur von Verbindung **18**, dargestellt ohne Fehlordnung der Cp^* -Ringe.

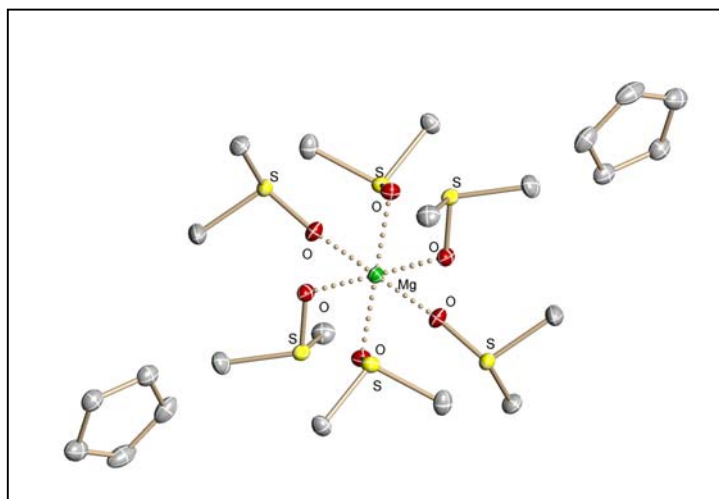


Abb. 2.20: Struktur von **10**.

Das Kation dieser Verbindung zeigt im Aufbau eine sehr große Ähnlichkeit zu der Verbindung Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) **10**. Die Mg-O-Abstände sind bei Verbindung **18** um etwa 2.5 pm kürzer als bei der Vergleichsverbindung, während die Winkel zwischen den koordinierenden DMSO-Liganden mit durchschnittlich 90.3° (**18**) und 89.7° (**10**) bei beiden Verbindungen recht ähnlich sind. Verbindung **18** ist neben Verbindung **15** das zweite Beispiel für das Auftreten von unkoordinierten Pentamethylcyclopentadienid-Anionen in Festkörperstrukturen.

Tab. 2.12: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen [pm] und Winkeln [$^\circ$].

	MgCp ₂ -DMSO-Addukt (18)	MgCp ₂ -DMSO-Addukt (10)
Mg-O Abstände [pm]	205.2	207.7
O-Mg-O- Winkel [$^\circ$]	90.3	89.7

3. Synthese, Struktur und Eigenschaften von Indenyl-Verbindungen des Magnesiums

3.1 Einleitung

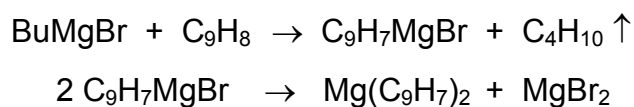
Die benzokondensierte Variante des Cyclopentadiens ist das Inden, welches bei Raumtemperatur als farblose, recht viskose Flüssigkeit vorliegt und einen Siedepunkt von 182 °C besitzt.^[95] Unter Einfluss von Licht und Sauerstoff polymerisiert Inden. Es lässt sich aus dem Steinkohlenteer gewinnen und durch Erhitzen mit metallischem Natrium und anschließender Hydrolyse besonders rein darstellen.^[96]



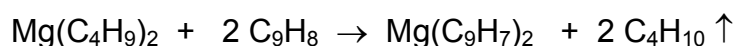
Abb. 3.1: Strukturformel des Indens und des Indenid-Anions.

3.2 Synthese und von Bis(indenyl)magnesium und seinen Basenaddukten

Die Darstellung und Aufklärung der Festkörperstruktur von Bis(indenyl)magnesium erfolgte schon 1974 durch J.L. ATWOOD und K.D. SMITH.^[97] Als Darstellungsmethode wurde damals die thermische Zersetzung von Indenylmagnesiumbromid verwendet.



Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Bis(indenyl)magnesium besteht in der Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Inden. Dieser Syntheseweg hat sich für die Darstellung im Labormaßstab bewährt.^[35]



Bis(indenyl)magnesium, $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, liegt als hellgelber, sehr luftempfindlicher und äußerst pyrophorer Feststoff vor. Bedingt durch den polymeren Aufbau von Bis(indenyl)magnesium (Abb. 3.3) ist die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Toluol oder Benzol schlecht. In polaren, aprotischen Lösungsmitteln (THF, DME, Pyridin) ist Bis(indenyl)magnesium im geringen Umfang löslich. Das IR-Spektrum zeigt bei 2976 cm^{-1} eine Bande für die aromatische C-H-Valenzschwingung. Bei 1601 cm^{-1} ist eine sehr schwach ausgeprägte Bande für die aromatische Ringschwingung zu beobachten, während sich die Bande für die C-H-Deformationsschwingung bei 765 cm^{-1} als sehr ausgeprägt abzeichnet. Im Vergleich zu den in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Liganden (Cp und Cp^*) zeigt der Indenyl-Ligand ein komplexes Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum. Hier treten vier Signale auf. Bei 7.93 ppm erscheint das Resonanzsignal der Protonen H4 und H7 in Form eines Multipletts. Bei 7.40 ppm befindet sich ein Triplett, das dem Proton H2 zuzuordnen ist. Ein weiteres Multiplett ist bei 6.97 ppm zu finden. Dieses Signal repräsentiert die Protonen H5 und H6. Das Dublett bei 6.75 ppm spiegelt das Vorhandensein der Protonen H1 und H3 wieder. Das NMR-Spektrum wurde in Pyridin- d_5 aufgenommen. Da die Lewisbase Pyridin dazu neigt, an das Magnesiumatom zu koordinieren, spiegelt das vorliegende Spektrum ein Pyridin-Basenaddukt des Bis(indenyl)magnesiums wieder.

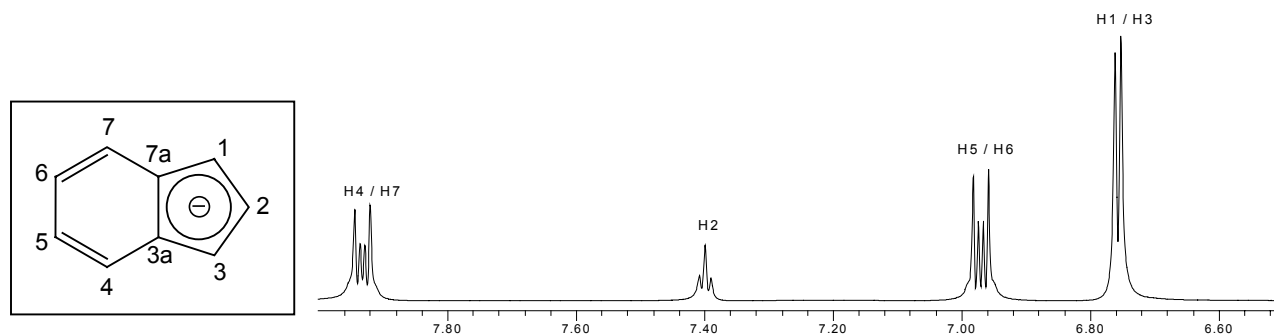


Abb. 3.2: Ausschnitt aus dem in Pyridin- d_5 /TMS aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Mg}(\text{Ind})_2$ (ohne Pyridinsignale dargestellt).

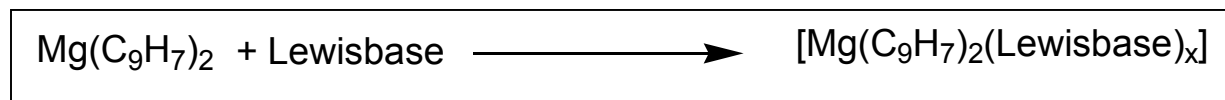
Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte das ^{13}C -NMR-Spektrum nicht direkt aufgenommen werden. Die Zuordnung der Signale erfolgte über ein zweidimensionales HSQC-Experiment (Heteronuclear Single Quantum Coherence). Es ergeben sich folgende Signallagen: C2: 124 ppm ; C4/C7: 120 ppm ; C5/C6: 115 ppm ; C1/C3: 92 ppm . Werte für die quartären C-Atome C3a und C7a können mithilfe dieser Methode nicht erhalten werden.

In Analogie zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Umsetzungen sollte auch mit dem Edukt Bis(indenyl)magnesium versucht werden, Basenaddukte zu erhalten. Die Festkörperstrukturen der folgenden Bis(indenyl)magnesium-Basenaddukte konnten nun röntgenographisch aufgeklärt werden:

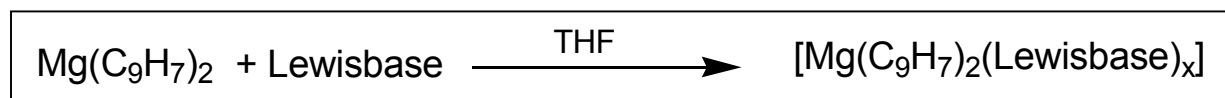
- Dioxan-Addukt (**20**)
- TMEDA-Addukt (**21**)
- THF-Addukt (**22**)
- Diglyme/THF-Addukt (**23**)
- Pyridin-Addukt (**24**)
- PMDTA-Addukt (**25**)
- DMSO-Addukt (**26**)

Daneben wurde versucht Bis(indenyl)magnesium mit Acetonitril und DME umzusetzen, um geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Die Darstellung von Acetonitril- und DME-Basenadduken misslang jedoch.

Die Bis(indenyl)magnesium-Basenaddukte konnten zum Teil durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Lewis-Basen gewonnen werden (Reaktionsschema 3.1). In einigen Fällen musste das Bis(indenyl)magnesium vor der Umsetzung in Tetrahydrofuran gelöst werden (Reaktionsschema 3.2).



Reaktionsschema 3.1: Darstellung der Basenaddukte **20**, **21**, **22**, **24** und **25**.



Reaktionsschema 3.2: Darstellung der Basenaddukte **23** und **26**.

Einkristalle konnten durch mehrtägige Lagerung der Reaktionsansätze bei einer Temperatur von -22 °C gezüchtet werden. Teilweise konnten Kristalle durch langsames Abkühlen übersättigter Lösungen auf Raumtemperatur gewonnen werden.

Für die Routineanalytik (IR, NMR, CHN), wurde ein Teil der jeweiligen Basenaddukte mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpen-Vakuum getrocknet. Da Bis(indenyl)magnesium und seine Basenaddukte eine große Sensibilität gegenüber

Sauerstoff und Feuchtigkeit aufweisen, war die Durchführung der analytischen Methoden problematisch. Da die Verbindungen die größte Löslichkeit in Pyridin zeigten, wurden die NMR-Spektren aller Basenaddukte in deuteriertem Pyridin aufgenommen. Für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren waren die Konzentrationen der Lösungen teilweise dennoch zu gering, so dass auf eine zweidimensionale NMR-Methode (HSQC) zurückgegriffen werden musste, um die Signallagen der C-Atome zu erhalten. Hierbei werden die Kohlenstoffkerne mit ihren direkt gebundenen Wasserstoffen korreliert.

Vergleicht man die NMR-Spektren der verschiedenen MgInd_2 -Basenaddukte miteinander, so sind bei den Indenyl-Signallagen keine merklichen Differenzen festzustellen, obwohl bei den Festkörperstrukturen starke Unterschiede im Koordinationsverhalten auftreten (Haptizitäten von fünf bis null). Der Einsatz von Pyridin als NMR-Lösungsmittel scheint generell zur Ausbildung des Pyridin-Basenaddukts (Abb. 3.20; S. 82) zu führen, so dass mithilfe dieser analytischen Methode keine Rückschlüsse auf das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Indenyl-Liganden gezogen werden können.

Es wurde ebenfalls angestrebt, eine erneute einkristallröntgenographische Untersuchung des Edukts Bis(indenyl)magnesium durchzuführen, da die vorliegende Strukturbestimmung so ungenau ist, dass z.B. die C-C-Bindungslängen im Indenyl-Liganden für eine vergleichende Diskussion unbrauchbar sind. Leider war weder der Versuch, aus einer Toluollösung geeignete Einkristalle zu züchten, noch der Versuch durch eine Sublimation Kristalle zu gewinnen, erfolgreich. Für die graphische Darstellung der Struktur wurde auf den alten Datensatz von J.L. ATWOOD und K.D. SMITH^[97] zurückgegriffen.

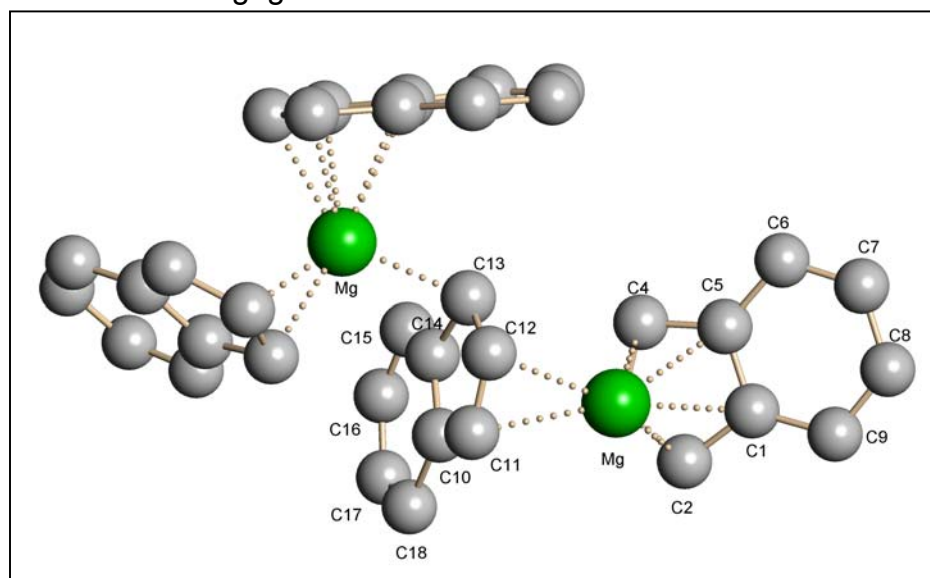


Abb. 3.3: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von Bis(indenyl)magnesium (**19**).

Im festen Zustand zeigt Bis(indenyl)magnesium einen polymeren Aufbau, wobei in der direkten Umgebung jedes Magnesiumatoms drei unterschiedlich koordinierte Indenyl-Liganden zu finden sind. Beim ersten Liganden findet eine pentahapto-Wechselwirkung mit dem Magnesiumatom statt. Der zweite Indenyl-Ring ist η^2 -artig am Magnesiumzentrum koordiniert, während der dritte Ligand nur eine η^1 -Wechselwirkung ausbildet. Die η^1 - und η^2 -koordinierten Liganden fungieren gleichzeitig als Brückenliganden zum jeweils nächsten Magnesiumzentrum. Insgesamt ergibt sich für Bis(indenyl)magnesium eine polymere Struktur, wobei der Polymerstrang aus η^1 -Indenyl-Magnesium- η^2 -Indenyl-Einheiten besteht. Die η^5 -artig koordinierten Indenyl-Liganden treten als Seitengruppen auf.

Tab. 3.1 : Mg-C-Abstände der unterschiedlich koordinierten Indenyl-Liganden im Bis(indenyl)magnesium

Mg-C-Abstände [pm] (η^5)	Mg-C-Abstände [pm] (η^2)	Mg-C-Abstände [pm] (η^1)
Mg-C(1) 260(1)	Mg-C(11) 244(1)	Mg-C(13) 226(1)
Mg-C(2) 243(1)	Mg-C(12) 240(1)	
Mg-C(3) 226(1)		
Mg-C(4) 234(1)		
Mg-C(5) 256(1)		

3.3 Röntgenstrukturanalyse von Bis(dioxan)bis(η^1 : η^5 -indenyl)magnesium-bis(dioxan) (**20**)

Die Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit Dioxan führt zu der farblosen Verbindung Bis(1,4-dioxan)bis(indenyl)magnesium-bis(dioxan) (**20**).

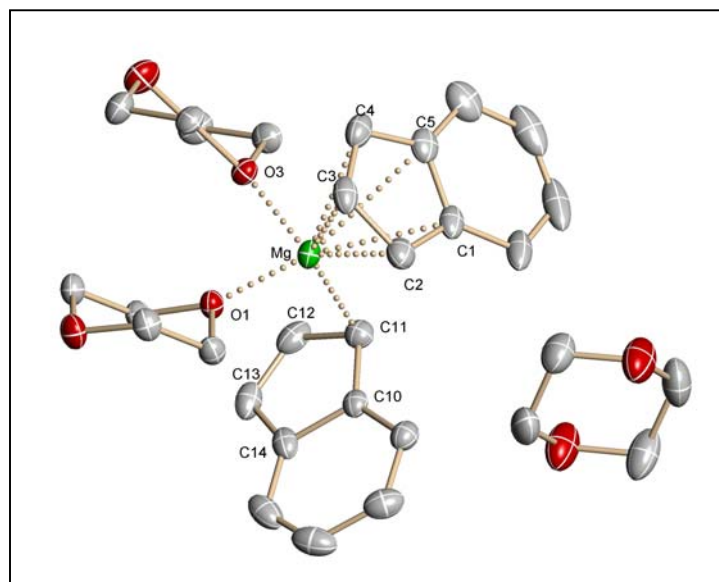


Abb. 3.4: Struktur von Verbindung **20** (nur ein unkoordiniertes Dioxan-Solvat abgebildet).

Mehrtägige Lagerung einer gesättigten Lösung bei $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbrachte Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Für die Verbindung **20** wurde eine monokline Zelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Bis(1,4-dioxan)bis(indenyl)magnesium-Komplex und zwei freien Dioxan-Solvat-Molekülen.

Die Verbindung liegt im festen Zustand als Monomer vor, wobei das zentrale Magnesiumatom von zwei Dioxanliganden komplexiert wird. Die Magnesium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen 204.2 pm (O1) und 205.7 pm (O3). Ein Indenyl-Ligand ist η^5 -artig koordiniert, wobei die Bindungsabstände sehr große Schwankungen aufweisen und zwischen 239.7 pm und 278.5 pm liegen. Der zweite Indenyl-Ligand koordiniert mit nur einem Kohlenstoffatom an das Magnesiumzentrum. Hier findet man eine relativ kurze Bindungslänge von 224.9 pm. Bei den anderen Kohlenstoffatomen des Fünfrings findet man weitaus längere Mg-C-Abstände (>280.5 pm), so dass diese als nicht bindend bewertet wurden. Innerhalb des aromatischen Systems des ersten (η^5 -Koordination) Indenyl-Liganden liegen die C-C-Abstände zwischen 138.9 pm und 144.2 pm. Beim zweiten Ring (η^1 -Koordination) findet man C-C-Bindungslängen zwischen 137.4 pm und 144.6 pm. Derartige Schwankungen sind für ein aromatisches System ungewöhnlich groß. Besonders auffallend ist der sehr große Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen C10 und C11 (C11 koordiniert an das Magnesiumatom) von 144.6 pm. Dieser Abstand entspricht größenordnungsmäßig dem Abstand, den man im Inden-Molekül^[115] findet (145.8 pm). Auch bei der Betrachtung der Wasserstoffatome ist auffallend, dass das Wasserstoffatom, welches an das koordinierende Kohlenstoffatom gebunden ist (H11), etwas aus der Ebene des Rings herausragt. Diese Tatsachen sprechen für einen erhöhten σ -Bindungsanteil in der Mg-C₁₁-Bindung.

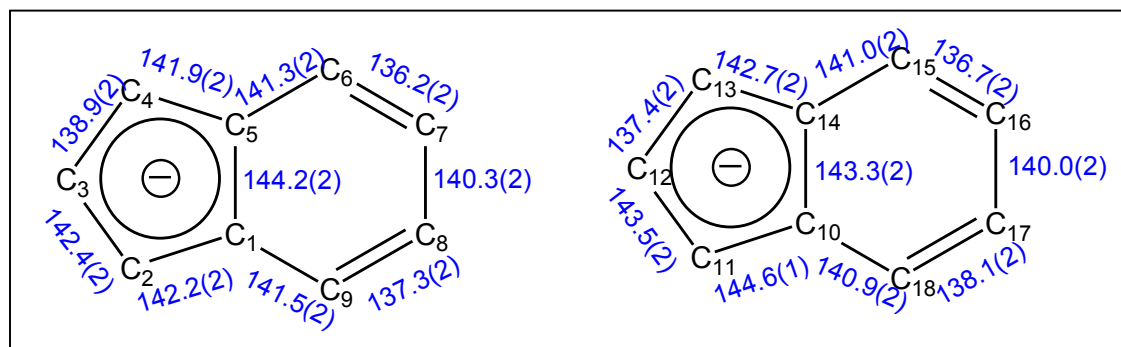


Abb. 3.5: schematische Darstellung der Indenyl-Ringe mit Bindungsabständen [pm]; links η^5 -koordinierender Ring, rechts η^1 -koordinierender Ring.

Tab. 3.2: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Dioxan-Addukts (**20**).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	265.1(1)	C(1)-C(2)	142.2(2)	X ₁ -Mg-X ₂	137.1(1)
Mg-C(2)	239.7(1)	C(2)-C(3)	142.4(2)	O(1)-Mg-O(3)	91.8(1)
Mg-C(3)	243.2(1)	C(3)-C(4)	138.9(2)	O(1)-Mg-X ₁	121.8(1)
Mg-C(4)	265.7(1)	C(4)-C(5)	141.9(2)	O(1)-Mg-X ₂	76.6(1)
Mg-C(5)	278.5(1)	C(5)-C(1)	144.2(2)	O(3)-Mg-X ₁	106.4(1)
Mg-C(10)	280.5(1)*	C(10)-C(11)	144.6(1)	O(3)-Mg-X ₂	111.6(1)
Mg-C(11)	224.9(1)	C(11)-C(12)	143.5(2)		
Mg-C(12)	284.1(1)*	C(12)-C(13)	137.4(2)		
Mg-C(13)	348.5(1)*	C(13)-C(14)	142.7(2)		
Mg-C(14)	347.8(1)*	C(14)-C(10)	143.3(1)		
Mg-O(1)	204.2(1)	Mg-O(3)	205.7(1)		

*Abstände wurden als nicht bindend bewertet.

Beim Vergleich dieser Verbindung (**20**) mit dem im Kapitel 1.8 vorgestellten MgCp₂-Dioxan-Addukt (**6**) sind große Unterschiede festzustellen. Obwohl beide Verbindungen einen tetraedrischen Aufbau zeigen, findet man bei Verbindung **6** eine polymere Struktur, während Verbindung **20** als Monomer vorliegt.

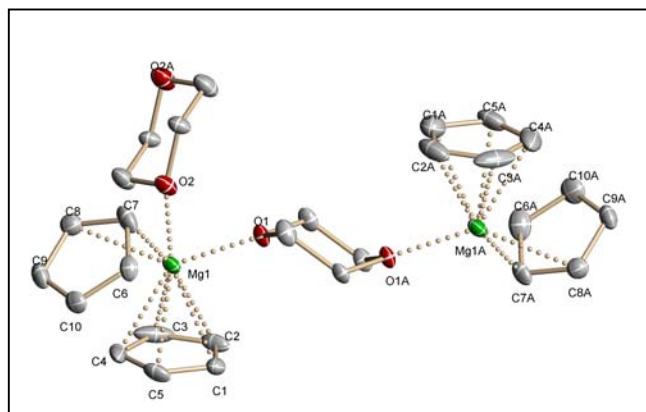


Abb. 3.6: Ausschnitt aus der polymeren Struktur des MgCp₂-Dioxan-Addukts (**6**).

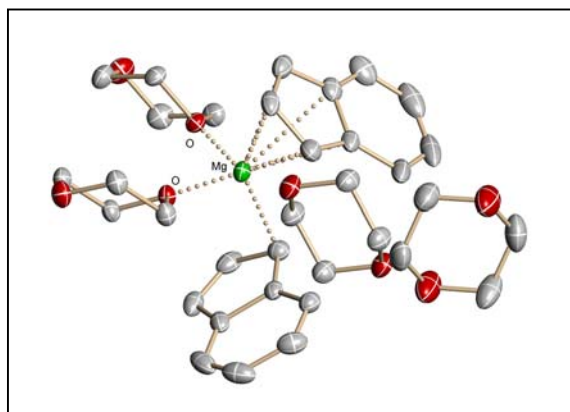


Abb. 3.7: Struktur des MgInd₂-Dioxan-Addukts (**20**).

Auch bei der stöchiometrischen Zusammensetzung entdeckt man große Unterschiede. Bei Verbindung **6** findet man pro Magnesocen-Einheit genau eine Dioxan-Einheit vor, wohingegen Verbindung **20** ein Magnesocen zu Dioxan-Verhältnis von 1:4 besitzt. Vergleichbarkeiten findet man bei der Koordination der carbocyclischen Liganden: So ist bei beiden Strukturen jeweils ein carbocyclischer Ligand η^5 -artig an das Magnesiumzentrum gebunden. Dennoch ist der gemittelte Mg-C-Bindungsabstand bei dem Cp-Liganden mit 242.1 pm weitaus kürzer als der gemittelte Mg-C-Bindungsabstand des Indenyl-Liganden (258.4 pm). Darüber hinaus ist die

Koordination des η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden mit Bindungsabständen zwischen 238.9 pm und 245.9 pm sehr viel symmetrischer als die Koordination des η^5 -Indenyl-Liganden (239.7 - 278.5 pm). Der zweite carbocyclische Ligand ist bei Verbindung **6** über eine η^2 -Wechselwirkung (230.8 pm und 267.7 pm) an das Magnesiumatom gebunden, während man bei Verbindung **20** eine η^1 -Wechselwirkung mit einer Mg-C-Bindungslänge von 224.9 pm findet. Erhebliche Differenzen sind auch bei den Mg-O-Abständen zu verzeichnen. Bei Verbindung **6** findet man Mg-O-Bindungslängen von 212.3 und 213.7 pm. Diese Abstände sind bei Verbindung **20** mit 204.2 pm und 205.7 pm sehr viel kürzer. Der Winkel, den die beiden Sauerstoffatome mit dem Magnesiumzentrum bilden liegt bei Verbindung **6** bei 85.8 ° und ist somit um etwa 6 ° kleiner als bei Verbindung **20** (91.8 °).

In der Literatur sind keine weiteren Dioxan-Addukte des Bis(indenyl)magnesiums zu finden.

3.4 Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^1 : η^5 -indenyl)- (*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium (**21**)

Kristallisiert man Bis(indenyl)magnesium aus Tetramethylethylendiamin (TMEDA) um, so erhält man nach mehrtägiger Lagerung bei einer Temperatur von -22 °C rote Einkristalle eines TMEDA-Addukts des Bis(indenyl)magnesiums. Diese Verbindung kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe Cc.

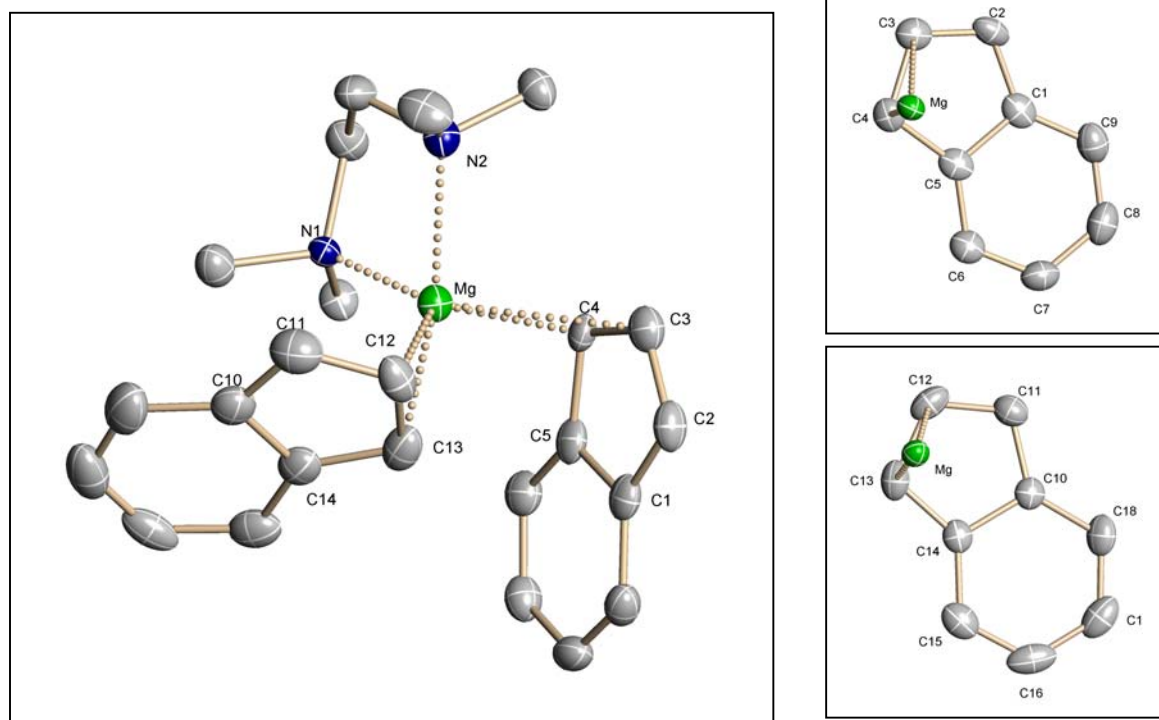


Abb. 3.8: Struktur von Verbindung **21** (links); Koordination der Indenyl-Ringe an das Magnesiumzentrum (rechts).

Beide Indenyl-Liganden sind über eine η^2 -Wechselwirkung mit dem Magnesiumzentrum verknüpft. Die Mg-C-Abstände der koordinierenden Kohlenstoffatome weisen extreme Schwankungen zueinander auf: So liegen diese Abstände für den ersten Ring bei 230.5 pm bzw. 277.6 pm und im zweiten Ring bei 227.0 pm bzw. 254.8 pm. Die übrigen Kohlenstoffatome des Fünfrings liegen sehr weit vom Magnesiumatom entfernt (286.8-357.9 pm), und wurden als nicht bindend angesehen. Zwischen den Kohlenstoffatomen des Fünfrings variieren die Bindungslängen recht stark. Innerhalb des ersten Indenyl-Liganden liegen die C-C-Bindungsabstände zwischen 136.7 pm und 145.4 pm, während im zweiten Indenyl-Liganden die Werte zwischen 138.3 pm und 143.2 pm schwanken. Darüber hinaus koordiniert ein TMEDA-Ligand mit seinen beiden Stickstoffatomen an das Magnesiumzentrum. Die Mg-N-Bindungsabstände liegen bei 217.9 pm (N1) und 223.4 pm (N2). Beide Stickstoffatome bilden zusammen mit dem Magnesiumatom einen Winkel von 83.7 °, die Mittelpunkte der Indenyl-Fünfringe bilden mit dem Magnesiumzentrum einen Winkel von 110.6 °.

Tab. 3.3: Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des TMEDA-Addukts (21).

	Abstände [pm]		Abstände [pm]		Winkel [°]
Mg-C(1)	357.9(4)*	C(1)-C(2)	141.9(5)	X ₁ -Mg-X ₂	110.6(1)
Mg-C(2)	347.7(4)*	C(2)-C(3)	136.7(5)	N(1)-Mg-N(2)	83.7(1)
Mg-C(3)	277.6(4)	C(3)-C(4)	143.8(5)	N(1)-Mg-X ₁	124.6(1)
Mg-C(4)	230.5(4)	C(4)-C(5)	145.4(5)	N(1)-Mg-X ₂	104.1(1)
Mg-C(5)	296.0(4)*	C(5)-C(1)	143.6(5)	N(2)- Mg-X ₁	118.5(1)
Mg-C(10)	335.9(4)*	C(10)-C(11)	142.3(5)	N(2)- Mg-X ₂	112.5(1)
Mg-C(11)	317.2(4)*	C(11)-C(12)	138.3(5)		
Mg-C(12)	254.8(4)	C(12)-C(13)	142.9(5)		
Mg-C(13)	227.0(4)	C(13)-C(14)	142.1(5)		
Mg-C(14)	286.8(4)*	C(14)-C(10)	143.2(5)		
Mg-N(1)	217.9(3)	Mg-N(2)	223.4(3)		

*Abstände wurden als nicht bindend bewertet; X: Mittelpunkt des Indenylfünfrings.

Vergleicht man das hier vorgestellte $\text{MgInd}_2\text{-TMEDA}$ -Addukt mit dem TMEDA -Addukt des Bis(cyclopentadienyl)magnesiums (**7**), so findet man beim strukturellen Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit.

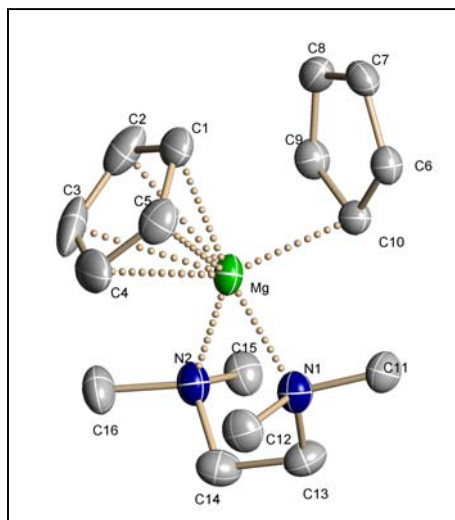


Abb. 3.9: Struktur des $\text{MgCp}_2\text{-TMEDA}$ -Addukts (**7**).

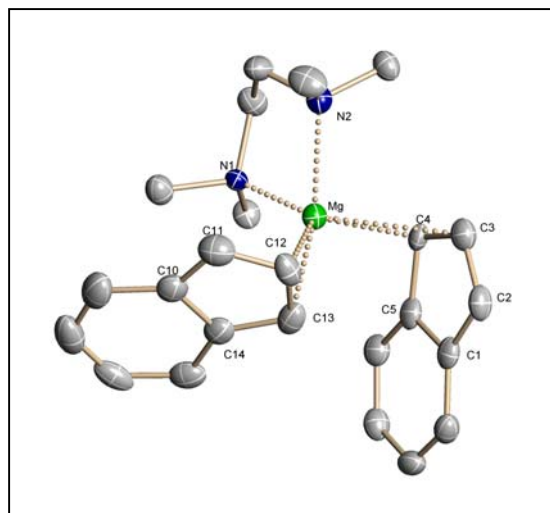


Abb. 3.10: Struktur des $\text{MgInd}_2\text{-TMEDA}$ -Addukts (**21**).

Der Aufbau ist in beiden Fällen tetraedrisch und der TMEDA -Ligand koordiniert jeweils mit beiden Stickstoffatomen an die Magnesiumzentren. Bei genauer Betrachtung der Mg-N -Abstände ist festzustellen, dass diese bei Verbindung **7** mit 227.4 und 229.5 pm länger sind als bei Verbindung **21** (217.9 pm und 223.4 pm). Außerdem ist der TMEDA -Ligand bei Verbindung **21** sehr viel ungleichmäßiger gebunden. Der Winkel zwischen dem Magnesiumzentrum und den beiden Stickstoffatomen des TMEDA -Liganden liegt für Verbindung **21** bei 83.7° und ist somit gut vergleichbar mit dem N-Mg-N -Winkel der Verbindung **7** (80.2°). Bei der Koordination der carbocyclischen Liganden gibt es erhebliche Unterschiede: Die Cyclopentadienyl-Liganden sind über eine η^5 - (durchschnittliche Bindungslänge: 241.8 pm) und eine η^1 -Wechselwirkung (233.3 pm) an das Magnesiumatom koordiniert, während beide Indenyl-Liganden in Verbindung **21** jeweils über zwei Kohlenstoffatome an das Magnesiumzentrum gebunden sind (230.5 pm und 277.6 pm (Ring 1); 227.0 pm und 254.8 pm (Ring 2)).

In der Literatur ist noch eine weitere Magnesium-Indenyl-Verbindung mit koordinierenden TMEDA -Liganden zu finden. Hierbei handelt es sich um das (η^3 -Indenyl)methyl(N,N,N',N' -tetramethylethylendiamin)magnesium (**t**)^[98], einem Basenaddukt des Methyl(indenyl)magnesiums.

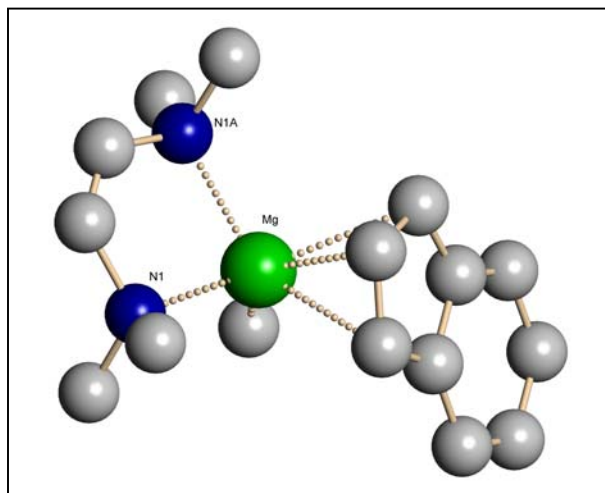


Abb. 3.11: Struktur des (η^3 -Indenyl)-methyl-
(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamin)magnesium
(**t**)^[98].

Hier liegen die Mg-C-Abstände zwischen 234.1 pm und 252.3 pm. Symmetriebedingt haben beide Stickstoffatome einen Bindungsabstand von 224.1 pm zum Magnesiumatom. Der N-Mg-N-Winkel liegt bei 80.7 °.

3.5 Strukturuntersuchungen an Basenaddukten des Bis(indenyl)magnesiums mit unkoordinierten Indenyl-Ringen

Das Auftreten von nackten Indenid-Anionen ist in der gesamten metallorganischen Chemie äußerst selten. Bisher sind erst vier Verbindungen mit unkoordinierten Indenid-Anionen röntgenographisch aufgeklärt worden, wobei nur eine Verbindung ein Basenaddukt des Bis(indenyl)magnesiums darstellt und von U. BEHRENS und J. PAAP^[36] synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden konnte.

Die folgenden Verbindungen enthalten unkoordinierte Indenid-Anionen:

- (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(indenid)^[36]
- Bis(15-Krone-5)rubidium-indenid^[99]
- Bis(*N,N,N*-Trimethylethylenediamin)lithium-indenid^[100]
- Bis(bis-dimethylphosphidoethan)rhodium-indenid^[101]

Nun ist es gelungen fünf weitere Verbindungen mit nackten Indenid-Anionen zu synthetisieren und röntgenographisch aufzuklären:

- Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (**22**)
- (Diglyme-*O, O'*)(diglyme-*O, O', O''*)(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-bis(tetrahydrofuran) (**23**)
- Hexakis(pyridin)magnesium-bis(indenid)-bis(pyridin) (**24**)
- Indenyl(*N, N, N', N'', N'''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-indenid (**25**)
- Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(indenid) (**26**)

(a) Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (22**)**

Einkristalle der Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (**22**) wurden durch Umkristallisation von Bis(indenyl)magnesium aus THF nach drei Tagen bei -22 °C erhalten. Die Strukturbestimmung ergab eine triklone Einheitszelle mit der Raumgruppe *P*-1, wobei das Magnesiumatom auf einem Inversionszentrum liegt.

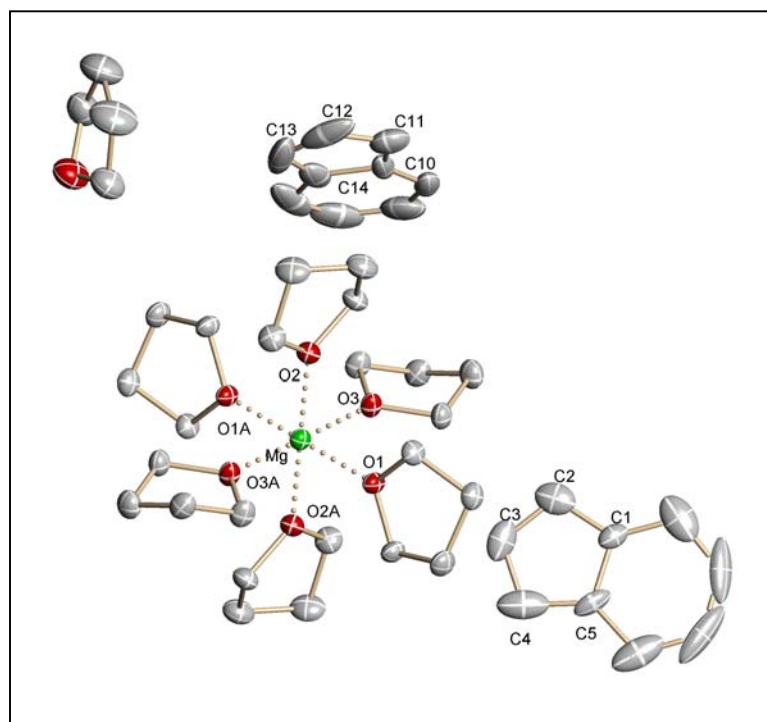


Abb. 3.12: Struktur von Verbindung **22** ; Fehlordnung der Indenid-Anionen nicht dargestellt.

Verbindung **22** liegt im festen Zustand als Salz vor. Bei dem kationischen Teil der Verbindung ($[\text{Mg}(\text{THF})_6]^{2+}$) wird das Mg-Atom von sechs THF-Liganden mit Mg-O-Bindungslängen zwischen 208.7 pm und 209.7 pm oktaedrisch umgeben. Die O-Mg-O-Winkel liegen zwischen 89.4 ° und 90.6 ° bzw. symmetriebedingt bei 180 °. Somit ist der kationische Teil der Verbindung nahezu exakt oktaedrisch gebaut. Die „nackten“ Indenid-Ringe sind stark fehlgeordnet und stehen so für eine Diskussion der C-C-Bindungslängen nicht zur Verfügung.

Tab. 3.4 : Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des THF-Addukts (**22**).

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Mg-O(1)	208.7(1)	O(1)-Mg-O(2)	90.5(1)
Mg-O(2)	209.7(1)	O(1)-Mg-O(3)	89.4(1)
Mg-O(3)	209.0(1)	O(2)-Mg-O(3)	90.3(1)
		O(2)-Mg-O(3A)	89.7(1)
		O(1)-Mg-O(2A)	89.5(1)
		O(1)-Mg-O(2A)	90.6(1)

Strukturell besteht zwischen der Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (**22**) und dem MgCp_2 -THF-Basenaddukt, Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (**5**) (Kapitel 1.7), keine Übereinstimmung.

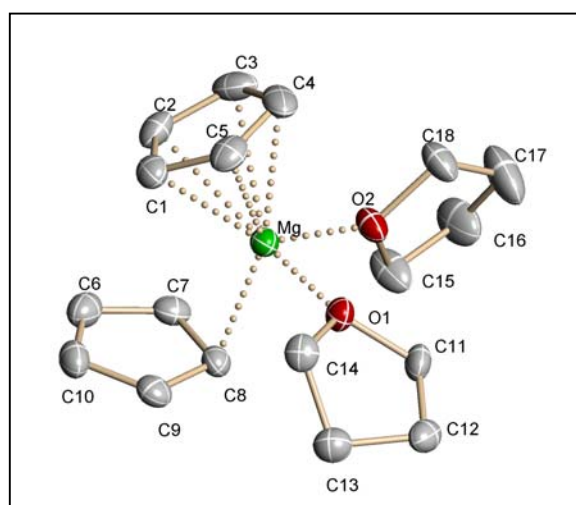


Abb. 3.13: Struktur von Verbindung **5**.

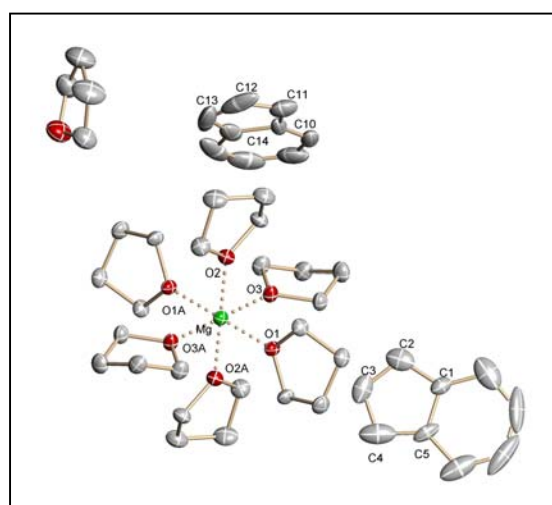


Abb. 3.14: Struktur von Verbindung **22**.

Eine weitaus größere Ähnlichkeit findet man zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(9-trimethylsilylfluorenid) (**u**)^[102]. Obwohl mit Trimethylsilylfluorenid ein anderes Anion zum Einsatz gekommen ist, zeigt das in dieser Struktur auftretende Kation den gleichen oktaedrischen Aufbau wie das Kation aus Verbindung **22**. Die Mg-O-Bindungslängen liegen zwischen 208.2 und 210.9 pm und sind somit sehr gut vergleichbar mit den Mg-O-Bindungslängen der Verbindung **22** (208.7-209.7 pm). Eine große Übereinstimmung ist auch bei den Oktaederwinkeln festzustellen (89.1 °- 90.6 °(**u**), 89.4 °- 90.6 °) (**22**).

In der Literatur ist noch ein weiteres THF-Basenaddukt des Bis(indenyl)magnesiums in Erscheinung getreten. Hierbei handelt es sich um die Verbindung Bis(η^3 -indenyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium^[103] (**v**). Erstaunlicherweise zeigt das publizierte MgInd₂-THF-Basenaddukt einen gänzlich anderen strukturellen Aufbau. Anstatt „nackter“ Indenid-Anionen findet man hier zwei η^3 -artig koordinierende Indenyl-Liganden. Des Weiteren sind nur zwei THF-Liganden an das Magnesiumzentrum koordiniert, wobei die Mg-O-Bindungsabstände mit 199.3 pm deutlich kürzer sind als bei Verbindung **22** (208.7 pm und 209.7 pm). Strukturell besteht bei der Vergleichsverbindung **v** eine viel größere Ähnlichkeit zu dem in *Kapitel 3.3* vorgestellten Dioxan-Addukt Bis(1,4-dioxan)bis(indenyl)magnesium-bis(dioxan) (**20**).

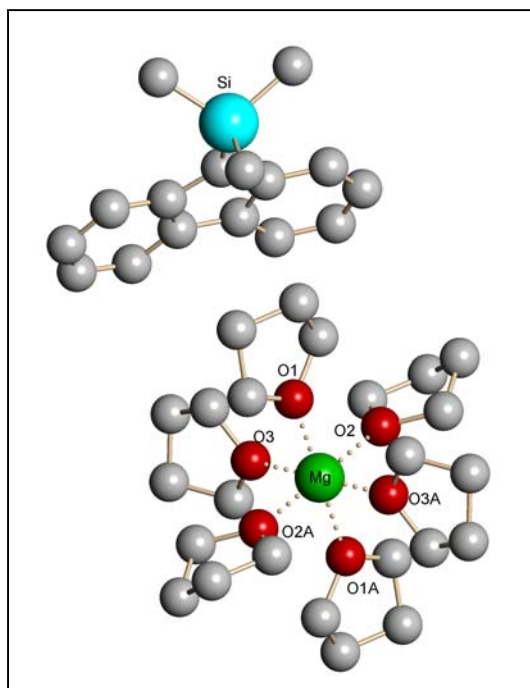


Abb. 3.15: Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(9-trimethylsilylfluorenid) (**u**)^[102].

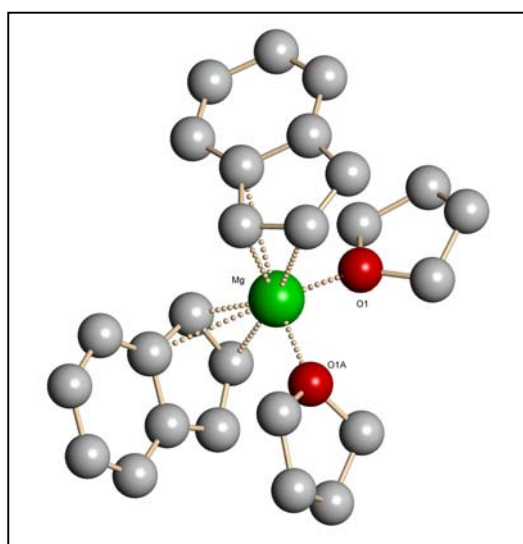


Abb. 3.16: Struktur der Verbindung Bis(η^3 -indenyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (**v**)^[103].

Vergleicht man die Darstellungsmethoden der Verbindungen Bis(η^3 -indenyl)bis-(tetrahydrofuran)magnesium(v) und Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis-(indenid)-tetrahydrofuran (**22**) miteinander, so ist festzustellen, dass bei unterschiedlichen Temperaturen gearbeitet wurde. Bei der Synthese von Verbindung **22** wurde in einem Temperaturbereich von etwa 90 °C gearbeitet, im Gegensatz dazu wurde Verbindung **v** bei Raumtemperatur synthetisiert. Wahrscheinlich ist die Reaktionstemperatur ein wichtiger Parameter für die Bildung der unterschiedlichen THF-Basenaddukte.

(b) Röntgenstrukturanalyse von (Diglyme-O,O')(diglyme-O,O',O'')(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-bis(tetrahydrofuran) (23**)**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Bis(indenyl)magnesium in purem Diglyme wurde das Edukt zunächst in heißem Tetrahydrofuran gelöst, und anschließend mit Diglyme versetzt. Nach mehrtägiger Lagerung bei einer Temperatur von -22 °C bildeten sich sehr kleine, rote Kristalle. Die Struktur der Verbindung konnten in der triklinen Raumgruppe *P*-1 gelöst und verfeinert werden.

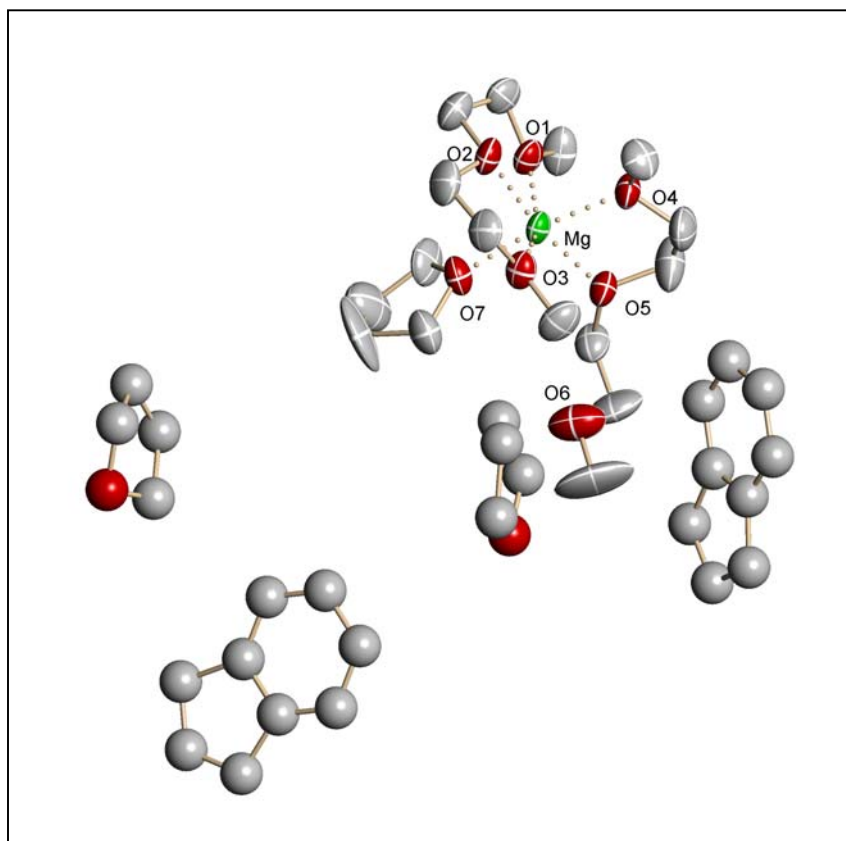


Abb. 3.17: Struktur von Verbindung **23**, Fehlordnung der Indenid-Ringe nicht dargestellt.

Verbindung **23** zeigt einen salzartigen Aufbau, in dem die Indenyl-Liganden, vom Magnesiumzentrum abgelöst, als nackte Indenid-Anionen vorliegen. Da die freien Indenid-Ringe fehlgeordnet sind, können zu Abständen und Winkeln keinerlei exakte Angaben gemacht werden.

Der kationische Teil der Verbindung besteht aus einem Magnesiumzentrum, welches von zwei Diglyme- und einem THF-Liganden komplexiert wird. Interessanterweise zeigen die beiden Diglyme-Liganden ein unterschiedliches Koordinationsverhalten. Der erste Ligand koordiniert über alle drei Sauerstoffatome an das Magnesiumzentrum, während der zweite Ligand mit nur zwei Sauerstoffatomen an das Magnesiumzentrum gebunden ist. Statt des dritten Diglyme-Sauerstoffatoms ist ein THF-Ligand an das Magnesiumzentrum koordiniert. Somit ergibt sich für diese Verbindung insgesamt eine Koordinationszahl von sechs. Des Weiteren beinhaltet die Struktur dieser Verbindung zwei freie THF-Solvat-Moleküle.

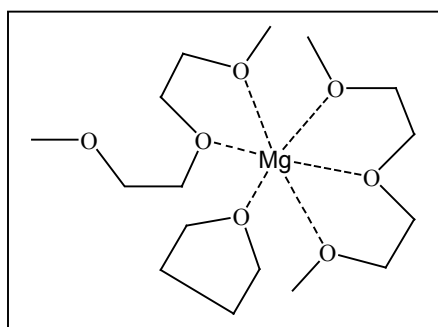


Abb. 3.18: Schematische Darstellung des Kations der Verbindung **23**.

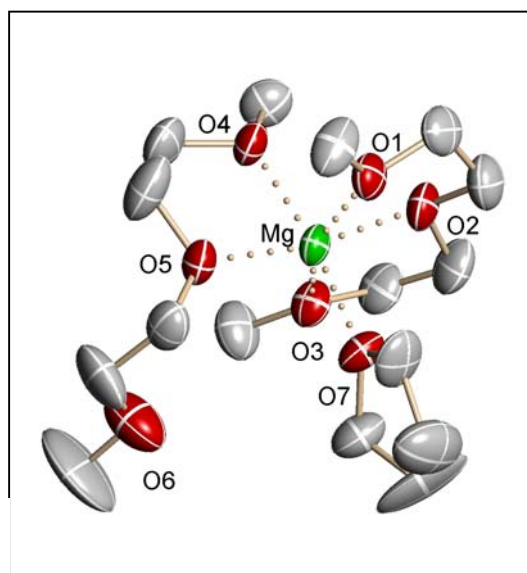


Abb. 3.19: Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **23** (Darstellung des Kations).

Die Mg-O-Abstände liegen für den ersten Diglyme-Liganden (O1-O3) zwischen 204.6 pm und 205.9 pm. Beim zweiten Diglyme-Liganden (O4-O5) variieren diese Bindungslängen zwischen 204.4 pm und 208.4 pm. Das dritte, nicht bindende Sauerstoffatom (O6) weist einen Abstand von 405.7 pm zum Magnesiumatom auf. Das Sauerstoffatom des THF-Liganden (O7) ist 204.3 pm von dem Magnesiumzentrum entfernt. Die Winkel zwischen den koordinierenden O-Atomen und dem Mg-Atom liegen zwischen 77.2° und 105.1° . Demnach handelt es sich hierbei um eine oktaedrische Struktur, die eine starke Verzerrung aufweist.

Tab. 3.5 : Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Diglyme-Addukts (**23**).

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Mg-O(1)	205.9(7)	O(1)-Mg-O(2)	78.1(3)
Mg-O(2)	204.6(7)	O(2)-Mg-O(3)	77.2(3)
Mg-O(3)	205.2(7)	O(3)-Mg-O(5)	105.1(3)
Mg-O(4)	208.4(7)	O(5)-Mg-O(1)	99.8(3)
Mg-O(5)	204.4(7)	O(4)-Mg-O(5)	78.3(3)
Mg-O(6)	405.7(7)*	O(4)-Mg-O(7)	171.7(3)
Mg-O(7)	204.3(7)	O(2)-Mg-O(5)	169.4(3)
		O(1)-Mg-O(3)	155.1(3)

*nicht bindend

(c) Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(pyridin)magnesium-bis(indenid)-bis(pyridin) (**24**)

Die Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit purem Pyridin führte zum Pyridin-Addukt (**24**) des MgInd_2 . Einkristalle der dunkelroten Verbindung konnten durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur direkt aus der Mutterlauge erhalten werden. Die Struktur von **24** konnte in der triklinen Raumgruppe *P*-1 gelöst und verfeinert werden.

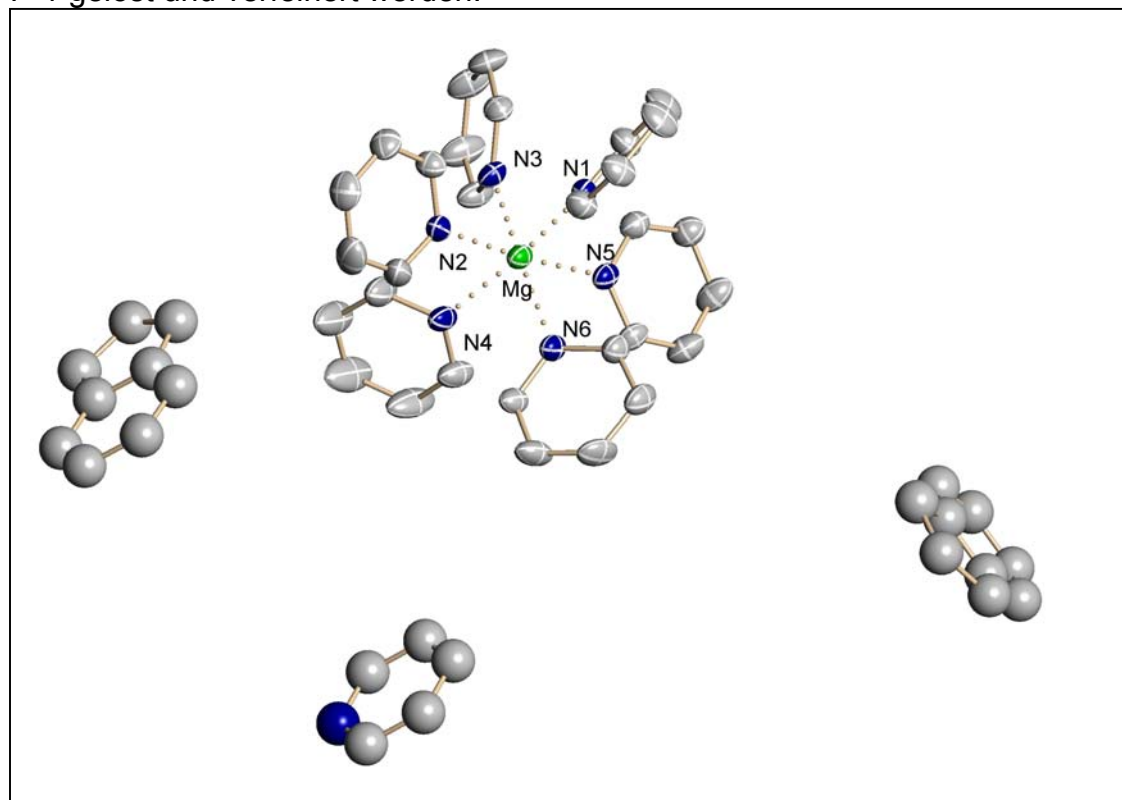


Abb. 3.20: Struktur von Verbindung **24**, dargestellt ohne Fehlordnung der Indenid-Ringe. Es wurde nur ein Pyridin-Solvat-Molekül dargestellt.

Verbindung **24** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation $[\text{Mg}(\text{Pyridin})_6]^{2+}$ und zwei nicht koordinierenden Indenid-Anionen besteht. Weiterhin treten in der Festkörperstruktur dieser Verbindung zwei freie Pyridin-Solvat-Moleküle auf. Betrachtet man das komplexe, zweifach positiv geladene Kation, so ist festzustellen, dass sechs Pyridin-Liganden das Magnesiumzentrum mit Mg-N-Bindungslängen zwischen 223.5 pm und 228.6 pm umgeben. Die N-Mg-N-Winkel liegen zwischen 83.2 ° und 96.8 ° (bzw. 169.6 ° - 174.9 ° für die jeweils gegenüberliegenden Liganden). Der Aufbau dieses Kations ist demnach verzerrt oktaedrisch. Eine Besonderheit der Verbindung sind die beiden völlig freien Indenid-Anionen, die leider fehlgeordnet sind, und somit für eine genaue Diskussion der Bindungsparameter nicht zur Verfügung stehen. Interessanterweise treten bei den Indenid-Anionen unterschiedliche Lagefehlordnungen auf (Abb. 3.21).

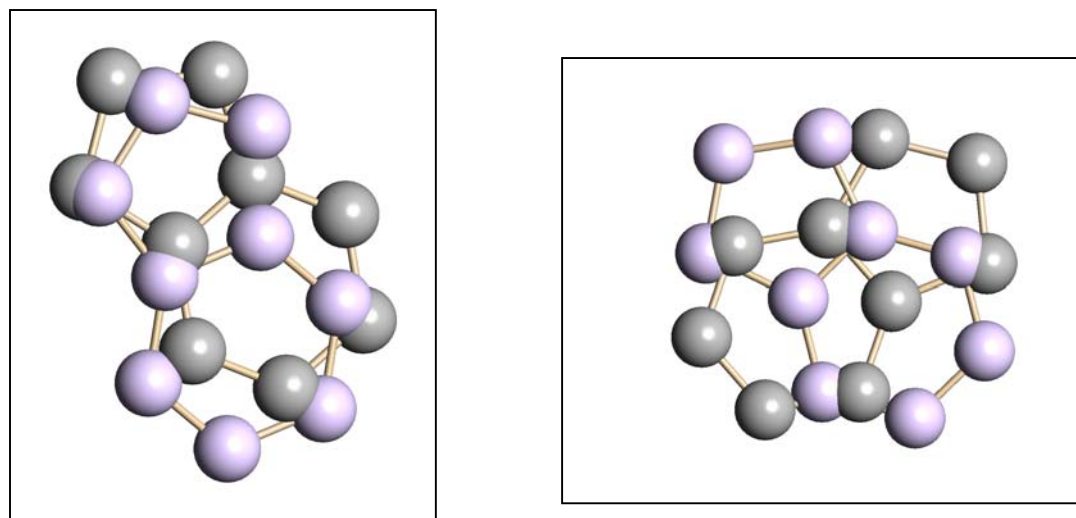


Abb. 3.21: Unterschiedliche Lagefehlordnung der Indenid-Anionen.

Tab. 3.6 : Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des Pyridin-Addukts (**24**).

	Abstände [pm]		Winkel [°]		Winkel [°]
Mg-N(1)	225.7(3)	N(1)-Mg-N(2)	83.2(1)	N(2)-Mg-N(5)	174.9 (1)
Mg-N(2)	225.7(3)	N(1)-Mg-N(3)	96.2(1)	N(2)-Mg-N(6)	94.9 (1)
Mg-N(3)	228.1(3)	N(1)-Mg-N(4)	170.6(1)	N(3)-Mg-N(4)	85.4(1)
Mg-N(4)	224.1(3)	N(1)-Mg-N(5)	92.6(1)	N(3)-Mg-N(5)	83.4(1)
Mg-N(5)	228.6(3)	N(1)-Mg-N(6)	90.1(1)	N(3)-Mg-N(6)	169.6(1)
Mg-N(6)	223.5(3)	N(2)-Mg-N(3)	94.1(1)	N(4)-Mg-N(5)	96.8(1)
		N(2)-Mg-N(4)	87.4(1)	N(4)-Mg-N(6)	89.8(1)
				N(5)-Mg-N(6)	88.0(1)

Der strukturelle Aufbau von Verbindung **24** weist eine große Analogie zu dem Aufbau der Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (**22**) auf. In beiden Fällen liegen die Indenyl-Liganden als freie Anionen vor und die dazugehörigen Kationen bestehen aus Magnesiumionen, die von jeweils sechs cyclischen Lewis-Basen (THF und Pyridin) komplexiert werden. Bedingt durch die stärkere Oxophilie des Magnesiums findet man bei Verbindung **22** wesentlich kürzere Mg-Heteroatom-Abstände (Mg-O: 208.7- 209.0 pm) als bei Verbindung **24**, wo die Mg-N-Abstände zwischen 223.5 pm und 228.6 pm liegen. Die Winkel zwischen den Heteroatomen und dem Magnesiumzentrum variieren bei dem Pyridin-Addukt (**24**) recht stark zwischen 83.2 ° und 96.8 °, während man beim THF-Addukt (**22**) ein sehr viel bessere Übereinstimmung mit den idealen Oktaederwinkeln findet (O-Mg-O: 89.4 ° - 90.6 °, bzw. 169.6 ° - 174.9 °).

(d) Indenyl(*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-indenid (25**)**

Kristalle der Verbindung Indenyl(*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-indenid (**25**) konnten durch direkte Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit PMDTA (Pentamethyldiethylentriamin) und anschließender Lagerung bei einer Temperatur von -22 °C gewonnen werden. Die weinroten Kristalle dieser Verbindung kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$.

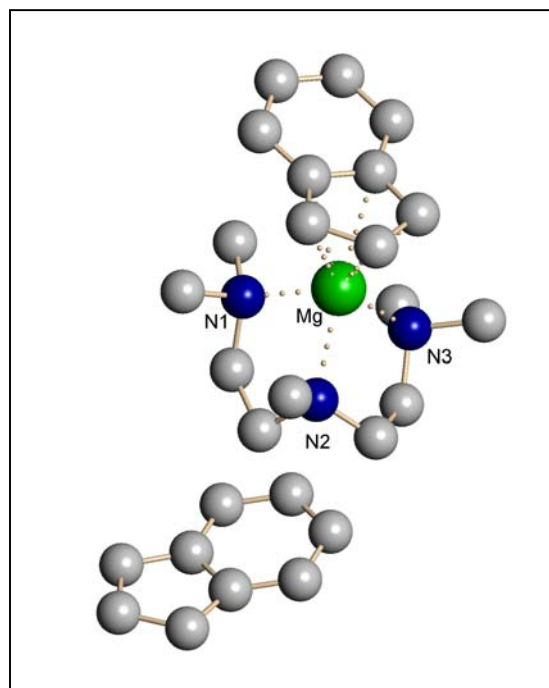


Abb. 3.22: Struktur von Verbindung **25**, ohne Fehlordnung des Indenid-Anions dargestellt.

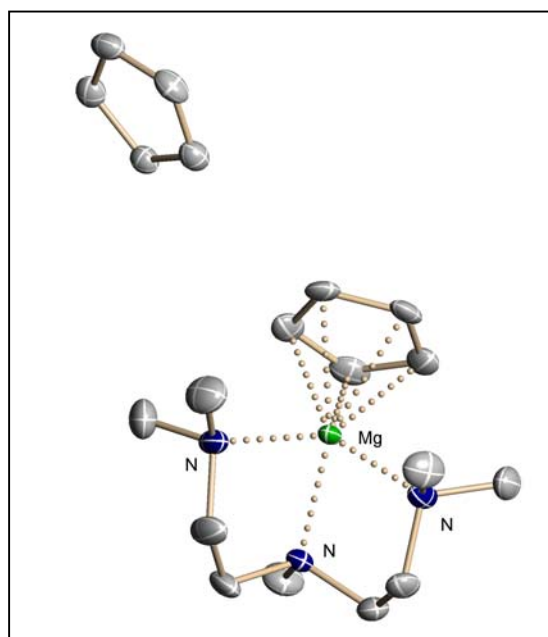


Abb. 3.23: Struktur von Verbindung **8**.

Leider war die Qualität des vermessenen Kristalls so schlecht, dass der erhaltene Datensatz von entsprechend geringer Güte war. Über den Aufbau der Verbindung können dennoch Angaben gemacht werden.

Verbindung **25** besitzt einen salzartigen Aufbau, wobei das einfach positiv geladene Kation aus einem Magnesiumzentrum besteht, welches von einem Indenyl-Liganden und einem PMDTA-Liganden koordiniert wird. Der zweite nicht koordinierende Indenyl-Ligand liegt als freies Indenid-Anion vor. Strukturell besteht eine sehr große Ähnlichkeit zu dem MgCp_2 -PMDTA-Basenaddukt (Verbindung **8**).

(e) Röntgenstrukturanalyse von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(indenid) (**26**)

Die Umsetzung von Bis(Indenyl)magnesium mit Dimethylsulfoxid unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel führt zu der Verbindung Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(indenid) (**26**). Einkristalle konnten durch Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung auf Raumtemperatur erhalten werden.

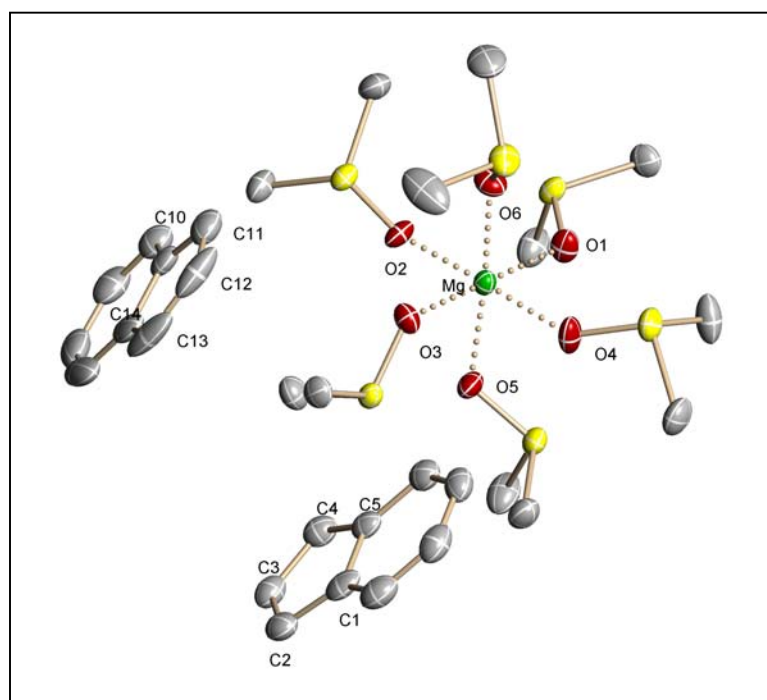


Abb. 3.24: Struktur von **26**.

Die violetten Kristalle der Verbindung **26** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Diese ionisch aufgebaute Verbindung besteht aus einem komplexen Kation $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}$ und zwei nicht koordinierenden Indenid-Anionen.

Das komplexe, zweifach positiv geladene Kation ist aus einem Magnesiumzentrum, dass von sechs DMSO-Liganden mit Mg-O-Bindungslängen zwischen 205.0 pm und

207.4 pm umgeben ist, aufgebaut. Die Winkel dieses oktaedrisch gebauten Kations liegen zwischen 86.8° und 94.7° (bzw. 177.5° und 178.3°).

Innerhalb des Fünfrings der „nackten“, nicht fehlgeordneten Indenid-Ringe findet man Bindungslängen zwischen 138.9 und 146.0 pm, wobei die einzelnen C-Atome nur minimal (0.13 pm) aus der Ebene des Fünfrings herausragen.

In Abbildung 3.25 sind die gemittelten C-C-Abstände der Indenid-Anionen dieser Verbindung abgebildet (links). Zum Vergleich wurden die C-C-Abstände des Indenid-Anions der Verbindung Bis(15-Krone-5)rubidium-indenid^[99] (Mitte) und die über eine DFT-Rechnung (B3LYP/cc-pVQZ)^[104-104a] ermittelten Abstände (rechts) dargestellt. Tendenziell sind alle Werte ähnlich, wobei bei den theoretisch berechneten Abständen generell etwas größere Werte zu finden sind, vermutlich weil sie sich auf den gasförmigen Zustand beziehen. Sowohl bei dem berechneten als auch bei den gemessenen Indenid-Anionen ist eine Dienstruktur innerhalb des Sechsrings erkennbar.

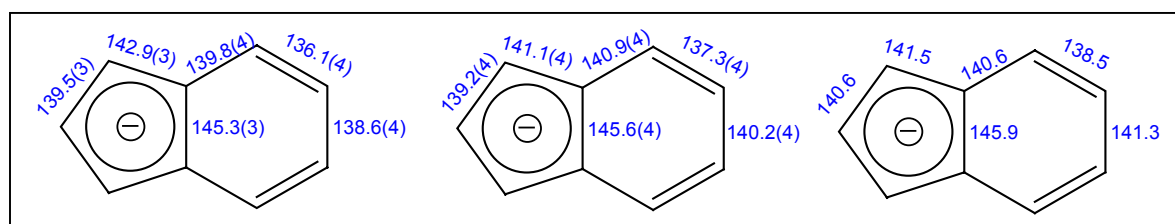


Abb. 3.25: schematische Darstellung nackter Indenid-Anionen mit Bindungsabständen [pm]; links Verbindung **26**, Mitte Vergleichsverbindung^[99], DFT-Rechnung^[104-104a] (rechts).

Bei Verbindungen, die ein unkoordiniertes Indenid-Anion besitzen, treten Fehlordnungen regelhaft auf. Die nicht fehlgeordneten Indenid-Anionen der Verbindungen **26** und Bis(15-Krone-5)rubidium-indenid^[99] stellen eine Ausnahme dar. Ein Motiv dafür, dass die Indenid-Anionen dieser Verbindung nicht fehlgeordnet sind, könnten stärkere Wasserstoff-Brückenbindungen sein.

So sind zwischen dem Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Dimethylsulfoxids (H23A) und dem Ringkohlenstoffatomen C10 und C11 relativ kurze Abstände von 253.6 pm (C10-H23a) und 265.8 pm (C11-H23a) zu finden. Sehr ähnliche Wechselwirkungen findet man auch bei dem MgCp₂-Analogon (Verbindung **10**). Hier findet man mit 264.6 pm (C5-H6c) und 287.9 pm (C1-H6c) vergleichbare Werte. Ähnliche Wechselwirkungen konnten auch von S. HARDER bei der Verbindung

$[\text{Ph}_2\text{PMe}]^{2+}[\text{Cp}]^-$ beobachtet werden (263 pm - 278 pm). ^[116] Die C-H-Bindungsabstände aller drei Verbindungen wurden auf 108 pm fixiert, um eine bessere Vergleichbarkeit hervorzurufen.

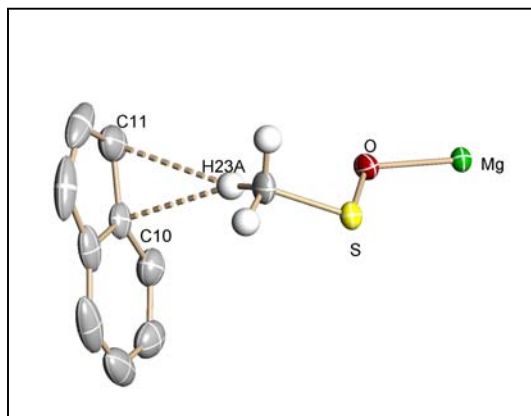


Abb. 3.26: Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **26**; Darstellung intermolekularer Wechselwirkungen.

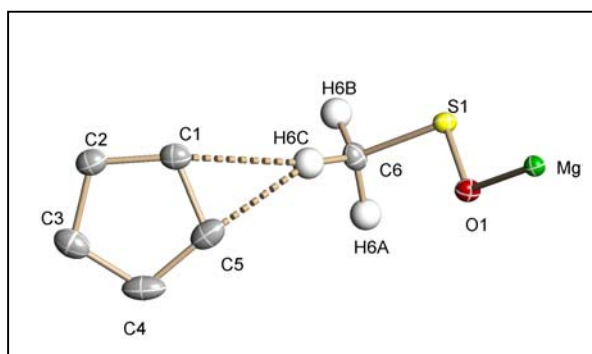


Abb. 3.27: Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **10**; Darstellung intermolekularer Wechselwirkungen.

Tab. 3.7 : Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] des DMSO-Addukts (**26**).

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Mg-O(1)	205.0(1)	O(1)-Mg-O(2)	91.0(1)
Mg-O(2)	206.4(1)	O(1)-Mg-O(3)	178.3(1)
Mg-O(3)	205.5(1)	O(1)-Mg-O(4)	88.6(1)
Mg-O(4)	205.4(1)	O(1)-Mg-O(5)	92.7(1)
Mg-O(5)	207.3(1)	O(1)-Mg-O(6)	92.1(1)
Mg-O(6)	207.4(1)	O(2)-Mg-O(3)	90.3(1)
C(1)-C(2)	145.2(3)	O(2)-Mg-O(4)	177.5(1)
C(2)-C(3)	140.1(3)	O(2)-Mg-O(5)	90.7(1)
C(3)-C(4)	139.2(3)	O(2)-Mg-O(6)	87.8(1)
C(4)-C(5)	141.3(3)	O(3)-Mg-O(4)	90.1(1)
C(5)-C(1)	146.0(3)	O(3)-Mg-O(5)	88.4(1)
C(10)-C(11)	142.7(3)	O(3)-Mg-O(6)	86.8(1)
C(11)-C(12)	138.9(3)	O(4)-Mg-O(5)	86.8(1)
C(12)-C(13)	139.6(3)	O(4)-Mg-O(6)	94.7(1)
C(13)-C(14)	142.4(3)	O(5)-Mg-O(6)	174.9(1)
C(14)-C(10)	144.6(2)		

Diese Verbindung zeigt im Aufbau sehr große Analogien zu den Verbindungen Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) **10** und Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(pentamethylcyclopentadienid) **18**. In allen drei Fällen sind sechs Dimethylsulfoxid-Liganden über ihre Sauerstoffatome an ein Magnesiumzentrum gebunden. Der gemittelte Mg-O-Abstand beträgt bei Verbindung **26** 206.2 pm und liegt damit genau zwischen den beiden recht unterschiedlich Mg-O-Abständen der Verbindungen **10** (207.7 pm) und **18** (205.2 pm). Die Oktaederwinkel schwanken bei Verbindung 25 zwischen 86.8 °- 94.7 °. Eine etwas kleine Variabilität findet man bei den Oktaederwinkeln der Verbindungen **10** (88.8 °-90.8°) und **18** (89.1 °- 90.9 °).

Tab. 3.8: Übersichtstabelle mit gemittelten Abständen und Winkeln.

	MgInd ₂ -DMSO-Addukt (26)	MgCp ₂ -DMSO-Addukt (18)	MgCp ₂ -DMSO-Addukt (10)
Mg-O Abstände [pm]	206.2	205.2	207.7
O-Mg-O-Winkel [°]	89.9	90.3	89.7

4. Unterschiedliches Koordinationsverhalten einzelner Lewis-Basen gegenüber verschiedenen Magnesocen-Varianten

4.1 Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden einzelne Magnesocen-Varianten, an denen unterschiedliche Lewisbasen koordinieren, näher beschrieben. In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Koordination einzelner Lewisbasen an die drei Edukte Bis(cyclopentadienyl)magnesium (**1**), Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (**11**) und Bis(indenyl)magnesium (**19**) gegeben werden.

4.2 Vergleich der Acetonitril-Addukte

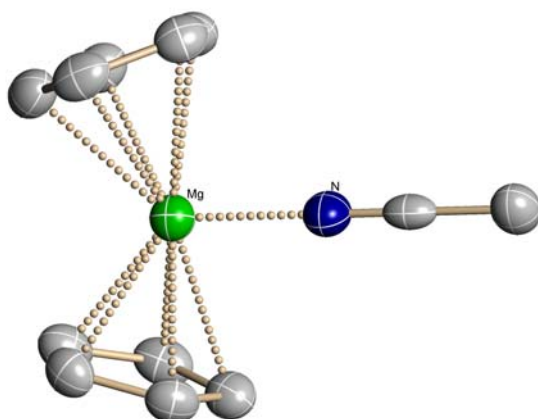


Abb. 4.1: Struktur des MgCp₂-Acetonitril-Addukts (**2**).

Die Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium mit Acetonitril führt zu einer Magnesocen-Verbindung mit einem koordinierenden Acetonitril-Liganden. Setzt man Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium bzw. Bis(indenyl)magnesium mit Acetonitril um, tritt eine sofortige Zersetzung der Edukte ein. Genauere Erkenntnisse zur Zersetzungsreaktion konnten nicht gewonnen werden. Es wäre jedoch denkbar, dass Acetonitril während der Reaktion zum β -Iminobutyronitril (bzw. β -Aminocrotonsäurenitril) dimerisiert*.

*In Analogie zur Aldoladdition des Acetaldehyds werden auch Nitrile mit α -ständigem aciden H-Atom unter Einwirkung von Basen (z.B. Cp⁻ oder Ind⁻) zu den oben genannten Verbindungen umgesetzt^[105].

4.3 Vergleich der DME-Addukte

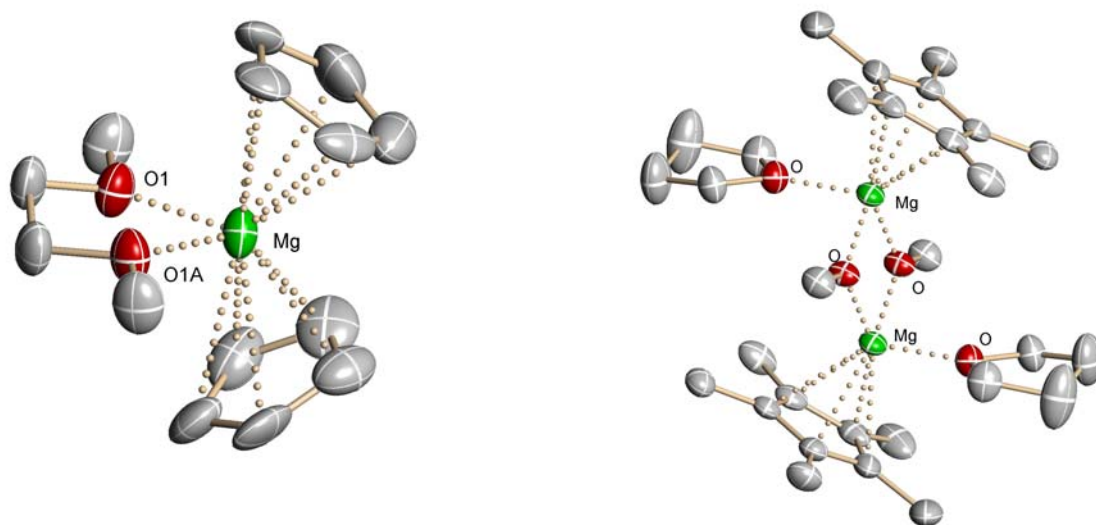


Abb. 4.2: Strukturen des MgCp_2 -DME-Addukts (**3**) (links) und des MgCp^*_2 -DME-Reaktionsprodukt (**13**) (rechts).

Für die Darstellung der DME-Basenaddukte wurden die Edukte zunächst in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Dimethoxyethan versetzt. Wird Bis(cyclopentadienyl)magnesium als Edukt verwendet, bildet sich die Verbindung Bis(cyclopentadienyl)(dimethoxyethan-O,O')magnesium (**3**), bei der eine DME-Einheit an das Magnesiumzentrum koordiniert. Die beiden Cp-Liganden sind weiterhin η^5 -artig, wenn auch unsymmetrisch, koordiniert.

Im Gegensatz dazu tritt bei der Reaktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit DME eine völlig unerwartete Reaktion auf: Der Ether Dimethoxyethan wird während einer Etherspaltungsreaktion in zwei Fragmente geteilt, von denen ein Fragment als Methoxo-Ligand in der Struktur der Verbindung Bis- μ_2 (methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (**13**) wiederzufinden ist. Des Weiteren koordiniert ein THF-Ligand an das Magnesiumatom, da THF als Lösungsmittel verwendet wurde. Insgesamt entsteht eine dimere Struktur, bei der der Methoxo-Ligand eine verbrückende Funktion zwischen zwei Magnesiumzentren einnimmt.

Es wurde ebenfalls versucht, Bis(indenyl)magnesium mit DME umzusetzen. Es gelang jedoch nicht, eine definierte Verbindung in Form eines Pulvers oder in Form von Kristallen darzustellen.

4. 4 Vergleich der Diglyme-Addukte

Setzt man Bis(cyclopentadienyl)-magnesium mit Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) um, so bildet sich die Verbindung Bis($\eta^2:\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diglyme- O,O')-magnesium (**4**). Hierbei koordiniert ein Diglyme-Ligand mit zwei seiner drei Sauerstoffatome an des Magnesiumzentrum.

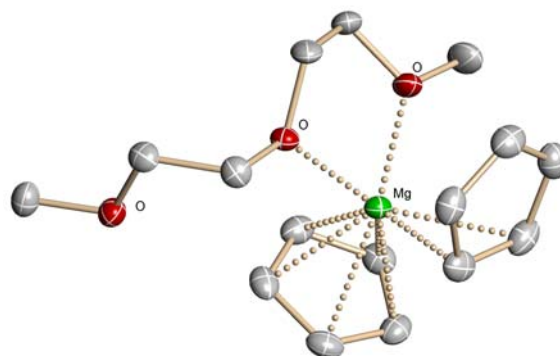


Abb. 4.3: Struktur des $MgCp_2$ -Diglyme-Addukts (**4**).

Die Haptizität eines Cp-Liganden verringert sich von fünf auf zwei. Der zweite Cp-Ligand ist lediglich etwas unsymmetrischer η^5 -artig an das Magnesiumatom gebunden.

Überraschenderweise führte die Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-magnesium mit Diglyme zu keiner Veränderung am Edukt.

Ein völlig anderes Ergebnis erbrachte die Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit Diglyme unter Verwendung von THF als Lösungsmittel. Hierbei koordinieren zwei Diglyme-Liganden an das Magnesiumatom, wobei ein Diglyme-Ligand über alle drei Sauerstoffatome mit dem Magnesiumzentrum verbunden ist, während der andere Diglyme-Ligand nur zwei Bindungen zum Magnesiumzentrum ausbildet. Statt des dritten Sauerstoffatoms des Diglyme-Liganden wird das Magnesiumatom von einem Molekül THF komplexiert, so dass sich insgesamt eine oktaedrische Molekülgestalt ergibt.

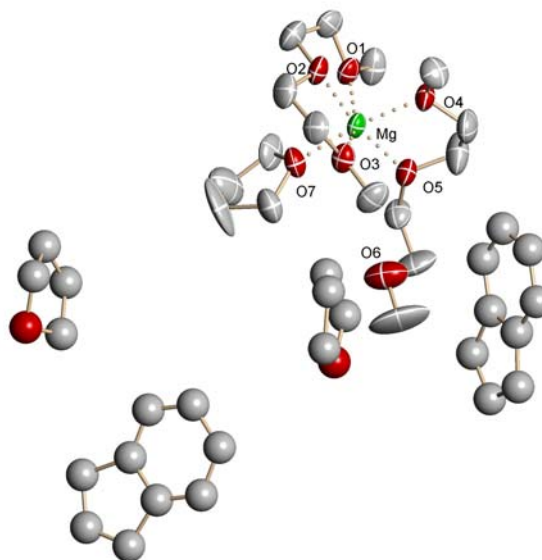


Abb. 4.4: Struktur des $MgInd_2$ -Diglyme-Addukts (**23**).

Die Indenyl-Liganden liegen bei dieser ionisch aufgebauten Verbindung als völlig freie, „nackte“ Indenid-Anionen vor.

4.5 Vergleich der THF-Addukte

Kristallisiert man Bis(cyclopentadienyl)-magnesium aus Tetrahydrofuran um, so erhält man die Verbindung Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(tetrahydrofuran)magnesium (**5**). Hier koordinieren zwei THF-Liganden an das Magnesiumatom, was zu Folge hat, dass sich die Haptizität eines Cp-Liganden von fünf auf eins verringert.

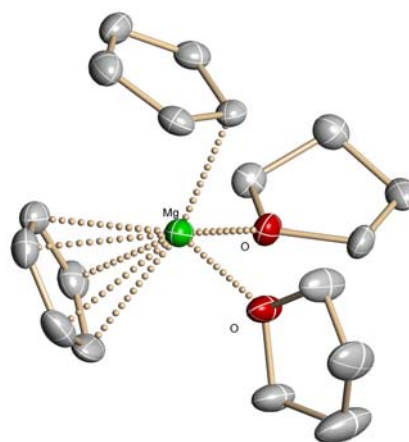


Abb.4.5: Struktur des MgCp_2 -THF-Addukts (**5**).

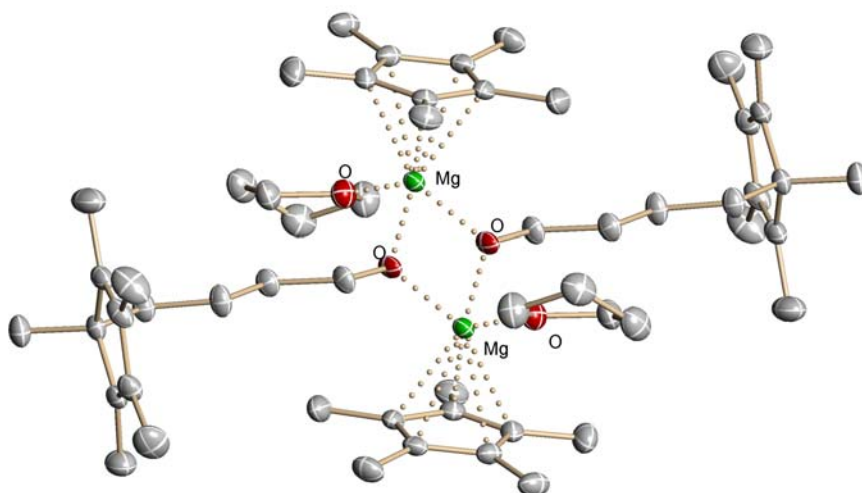


Abb. 4.6: Struktur des MgCp^* -THF-Reaktionsprodukts (**14**).

Eine völlig unerwartete Reaktion tritt ein, wenn Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-magnesium aus THF umkristallisiert wird. In Folge eines nucleophilen Angriffs eines Cp-Liganden auf ein THF-Molekül entsteht eine Pentamethylcyclopentadienylbutanolato-Einheit. Dieser verbrückende Ligand bildet zusammen mit einem koordinierenden THF-Molekül die dimere Verbindung Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(pentamethylcyclopentamethylbutanolato)bis-(tetrahydrofuran)-dimagnesium (**14**).

Eine Umkristallisation von Bis(indenyl)magnesium aus THF führt zu der salzartig aufgebauten Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (**23**). Hierbei sind sechs THF-Moleküle über ihre Sauerstoffatome an

das Magnesiumatom gebunden, während die Indenyl-Liganden als „nackte“ Indenid-Anionen vorliegen.

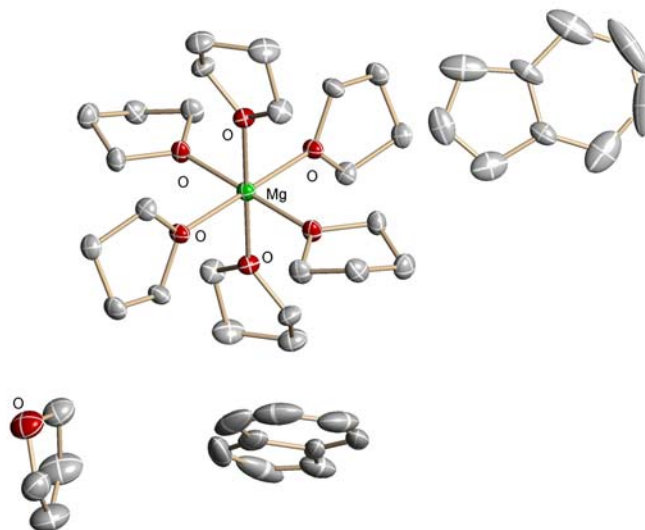


Abb. 4.7: Struktur des MgInd₂-THF-Addukts (22).

4.6 Vergleich der Dioxan-Addukte

Das 1,4-Dioxan-Molekül bietet mit seinen beiden Sauerstoffatomen in Parastellung die ideale Voraussetzung, um die Funktion eines Brückenliganden zwischen zwei Metallzentren zu übernehmen. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Festkörperstruktur des MgCp₂-Dioxan-Addukts, wo das Dioxanmolekül als Brückenligand zwischen zwei Magnesiumzentren auftritt. Insgesamt liegt die Verbindung *catena*-Bis(η²:η⁵-(cyclopentadienyl))(μ₂-1,4-dioxan)magnesium (6) in Form einer polymeren Kette vor.

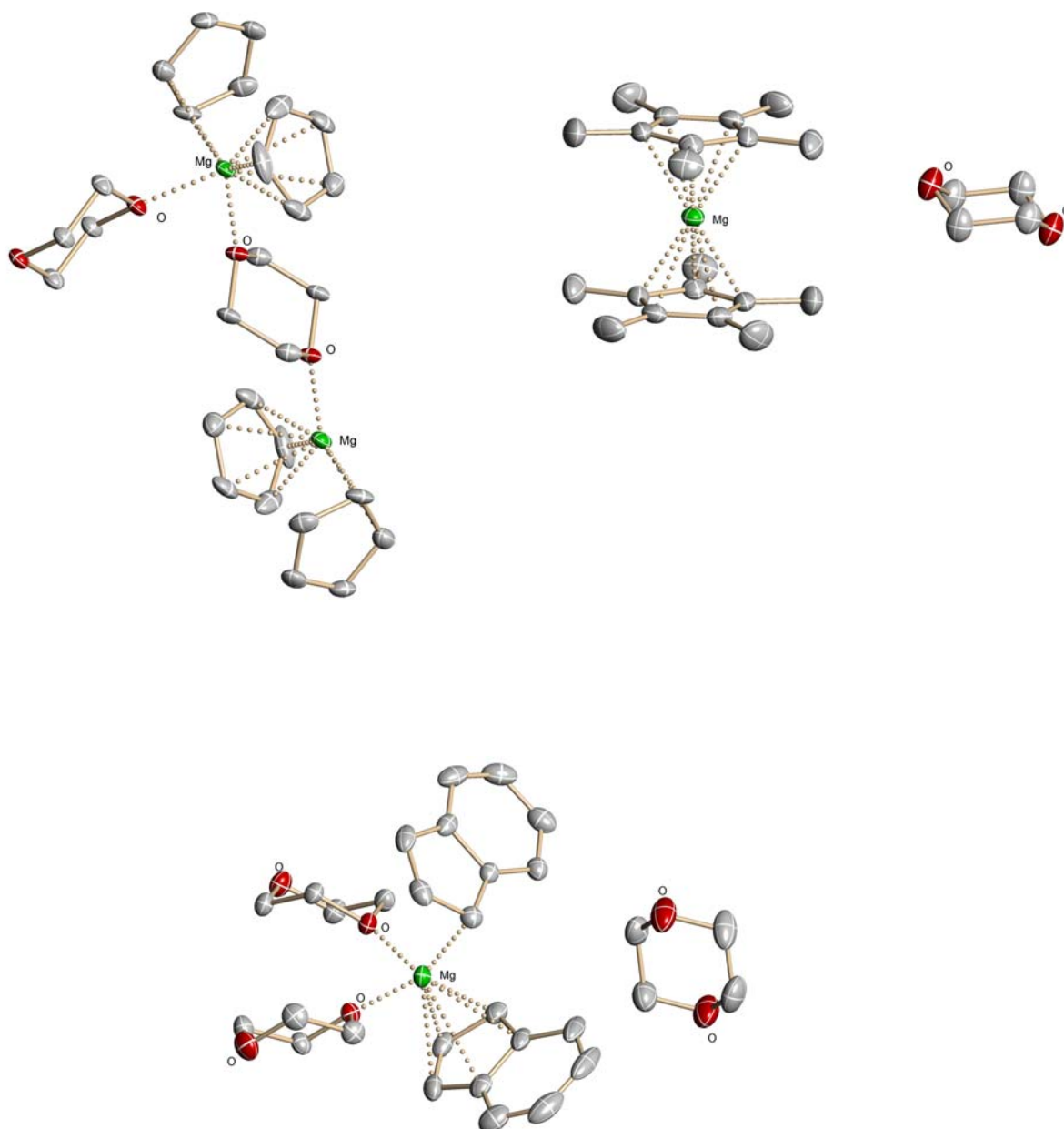


Abb. 4.8: Ausschnitt aus der polymeren Kettestruktur des MgCp_2 -Dioxan-Addukts (**6**) (links), Strukturen des MgCp^* -Dioxan-Addukts (**12**) (rechts) und des MgInd_2 -Dioxan-Addukts (**20**)

Kristallisiert man Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium aus Dioxan um, so erhält man lediglich ein Dioxan-Solvat des MgCp^*_2 , wobei keine Koordination des Dioxans an das Magnesiumzentrum stattfindet.

Im Gegensatz dazu koordinieren bei der Festkörperstruktur des MgInd_2 -Dioxan-Addukts zwei Dioxan-Liganden an das Magnesiumzentrum, wobei diese keine Brückenfunktion einnehmen, und der Komplex insgesamt als Monomer vorliegt. Die Indenyl-Liganden sind hier über eine η^5 bzw. η^1 -Wechselwirkung an das Magnesiumatom gebunden.

4.7 Vergleich der TMEDA-Addukte

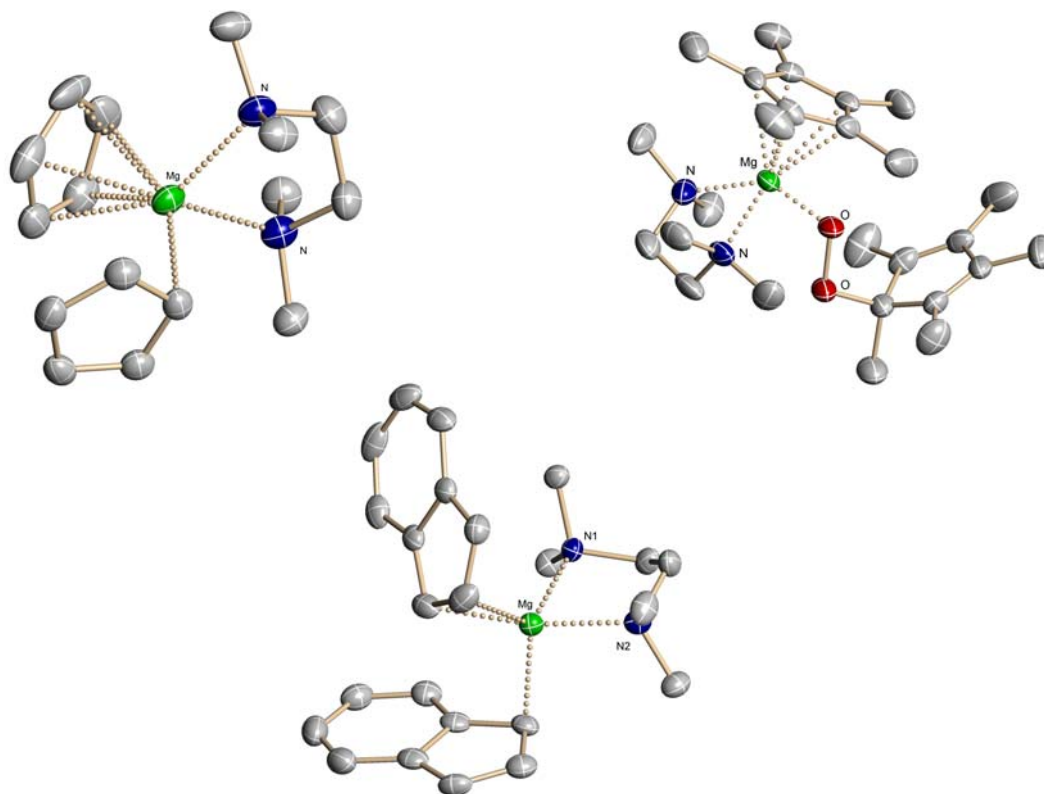


Abb. 4.9: Strukturen des MgCp_2 -TMEDA-Addukts (**7**) (links), des MgCp^* -TMEDA-Addukts (**17**) (rechts) und des MgInd_2 -TMEDA-Addukts (**21**) (unten).

Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bildet mit Bis(cyclopentadienyl)magnesium die Verbindung Bis(η^1 : η^5 -cyclopentadienyl)(N,N,N',N' -tetramethylethyldiamin)magnesium (**7**). In diesem Fall ist ein TMEDA-Ligand über zwei Stickstoffatome an das Magnesiumzentrum gebunden. Ein Cp-Ligand ist η^5 -artig an das Magnesiumatom koordiniert, während der zweite Cp-Ligand eine η^1 -Wechselwirkung zum Magnesiumzentrum ausbildet.

Recht ähnliche Koordinationsverhältnisse findet man beim MgCp^*_2 -TMEDA-Addukt. Bemerkenswert ist allerdings die Insertion eines Sauerstoffmoleküls zwischen dem Magnesiumatom und einem Cp^* -Liganden, wobei die Ursache für diesen Einschub noch nicht endgültig geklärt werden konnte. Hierbei konnte eine verhältnismäßig hohe Ausbeute von 40 % erzielt werden.

Auch die Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit TMEDA führt zu einem Basenaddukt. Hierbei koordiniert ebenfalls ein TMEDA-Ligand an das Magnesiumatom, während die Indenyl-Liganden über eine η^2 bzw. η^1 -Bindung mit dem Magnesiumatom verbunden sind.

4.8 Vergleich der PMDTA-Addukte

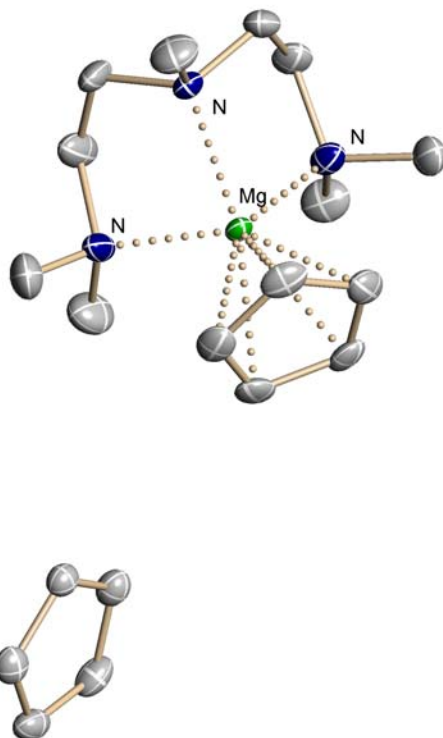


Abb. 4.10: Struktur des MgCp_2 -PMDTA-Addukts (**8**).

Die Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) führt zu der salzartig aufgebauten Verbindung Cyclopentadienyl- $(N,N,N',N'',N''$ -pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (**8**). Der PMDTA-Ligand koordiniert mit drei Stickstoffatomen an das Magnesiumzentrum. Weiterhin ist ein Cp-Ligand η^5 -artig an das Zentrum gebunden, so dass der kationische Teil des Komplexes einfach positiv geladen ist. Als Gegenanion tritt ein völlig freies Cyclopentadienid-Anion auf.

Wird Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit PMDTA umgesetzt, tritt eine sofortige Zersetzung des Edukts ein.

Es wurde ebenfalls Bis(indenyl)magnesium mit PMDTA umgesetzt. Hierbei wurde auch eine kristalline Substanz erhalten und röntgenographisch untersucht. Leider war die Güte des erhaltenen Datensatzes so schlecht, dass nur eine Aussage über den groben Aufbau der Struktur gemacht werden kann. Demnach ist die Verbindung ähnlich aufgebaut wie das MgCp_2 -PMDTA-Addukts (**8**). Es koordiniert ein PMDTA-

Ligand an das Magnesiumatom. Ein Indenyl-Ligand ist an das Zentrum gebunden, während der andere Indenyl-Ligand ungebunden vorliegt.

4.9 Vergleich der Pyridin-Addukte

Kristallisiert man Bis(cyclopentadienyl)magnesium aus Pyridin um, so erhält man die Verbindung Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)bis-(pyridin)magnesium. Das Magnesiumzentrum ist hierbei von zwei Pyridin-Liganden umgeben. Daneben koordinieren zwei Cp-Liganden η^5 - bzw. η^2 -artig an das Magnesiumatom.

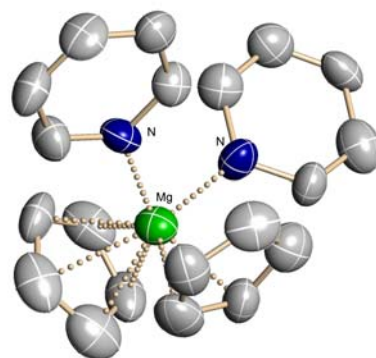


Abb. 4.11: Strukturen des MgCp_2 -Pyridin-Addukts (links) und des MgInd_2 -Pyridin-Addukts (**24**) (rechts).

Die Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium mit Pyridin führt zu einer sofortigen Zersetzung des Edukts.

Ein völlig anderes Ergebnis erlangt man bei der Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit Pyridin. Hierbei entsteht eine salzartig aufgebaute Verbindung, wobei das Kation aus einem Magnesiumzentrum besteht, welches von sechs Pyridin-Liganden in oktaedrischer Anordnung umgeben wird. Die Indenyl-Liganden liegen als freie Indenid-Anionen vor.

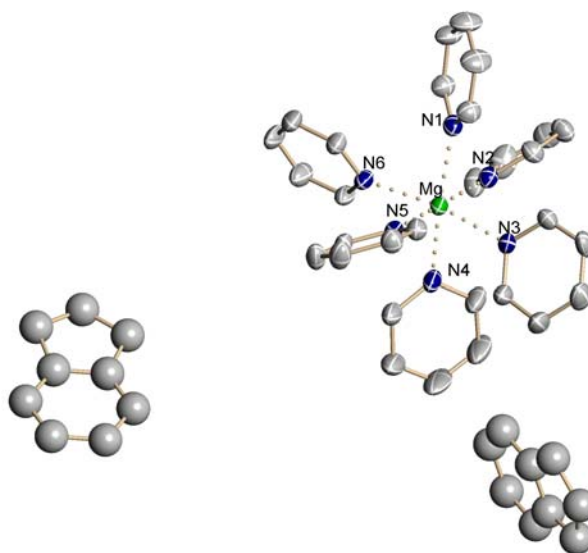


Abb. 4.12: Struktur des MgInd_2 -Pyridin-Addukts (**24**).

4.10 Vergleich der DMSO-Addukte

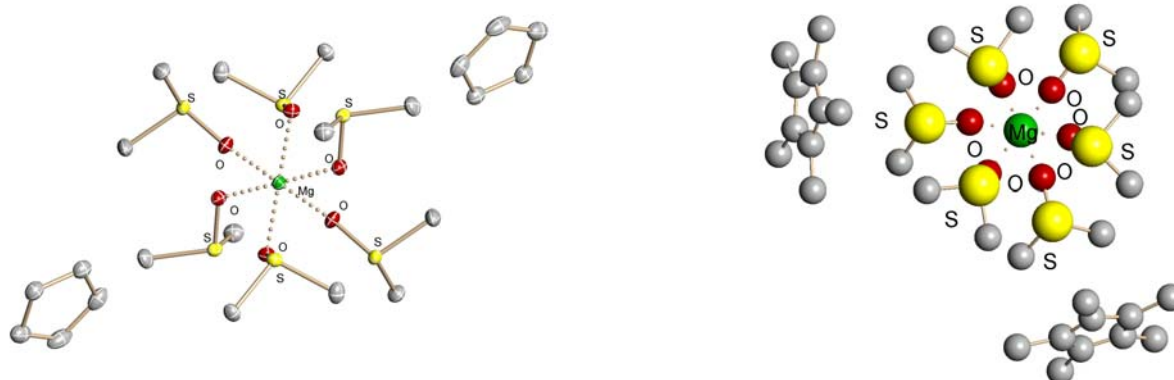
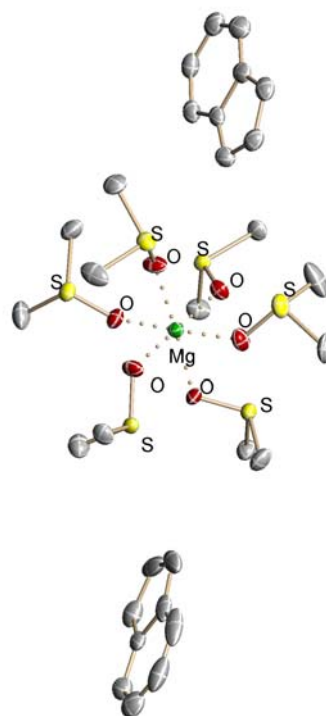


Abb. 4.13: Strukturen des MgCp_2 -DMSO-Addukts (**10**) (links), des MgCp^* -DMSO-Addukts (**18**) (rechts) und des MgInd_2 -DMSO-Addukts (**26**) (unten).

Die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Ligand nimmt eine Sonderstellung ein, da er bei allen drei Edukten gleichartig koordiniert. Es bilden sich stets ionisch aufgebaute Verbindungen, die aus einem komplexen kationischen Teil und zwei „nackten“ carbocyclischen Liganden bestehen. Der kationische Komplex besteht aus einem Magnesiumzentrum, welches von sechs DMSO-Liganden in oktaedrischer Anordnung umgeben ist.



5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Metallocenverbindungen des Magnesiums. Durch die Umsetzung mit verschiedenen sauerstoff- bzw. stickstoffhaltigen Lewis-Basen konnten Basenaddukte synthetisiert werden. Viele Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Ausgehend von den eingesetzten Edukten Bis(cyclopentadienyl)magnesium, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium und Bis(indenyl)magnesium, gliedert sich die Arbeit in drei Teilbereiche.

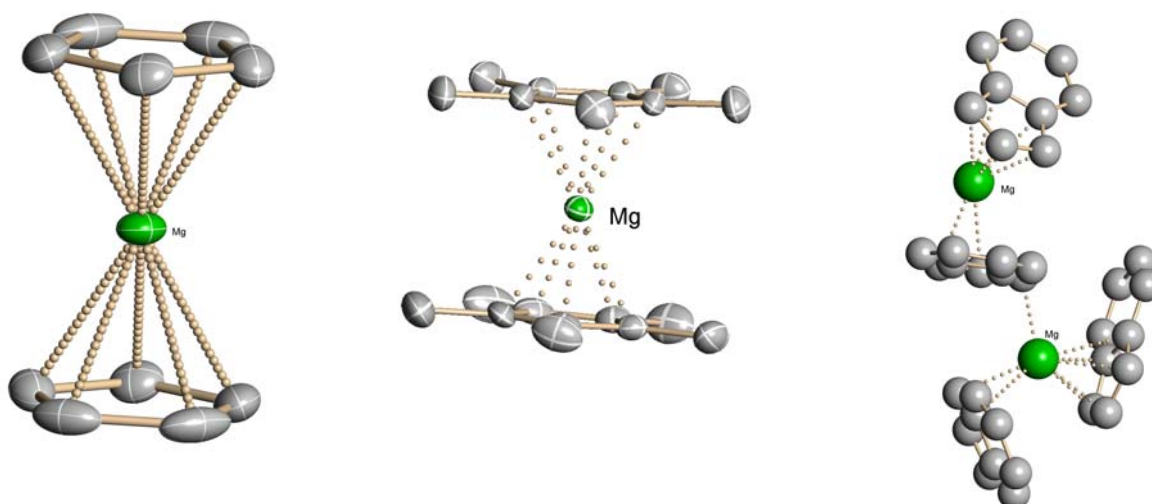


Abb. 5.1: Strukturen der Ausgangsverbindungen Bis(cyclopentadienyl)magnesium, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium und Bis(indenyl)magnesium.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Basenaddukten des Bis(cyclopentadienyl)magnesiums. Hierbei zeigte sich zum einen, dass alle eingesetzten Lewis-Basen an das Magnesiumzentrum koordinieren, zum anderen ist festzustellen, dass die Koordination einer Lewis-Base immer mit einer Veränderung im Koordinationsverhaltens der Cyclopentadienyl-Liganden einhergeht. Die Tragweite der Veränderung reicht von einer leichten Abwinklung über eine Änderung der Haptizität bis zum völligen Ablösen der Cyclopentadienyl-Liganden vom Magnesiumzentrum (siehe Abb. 5.2).

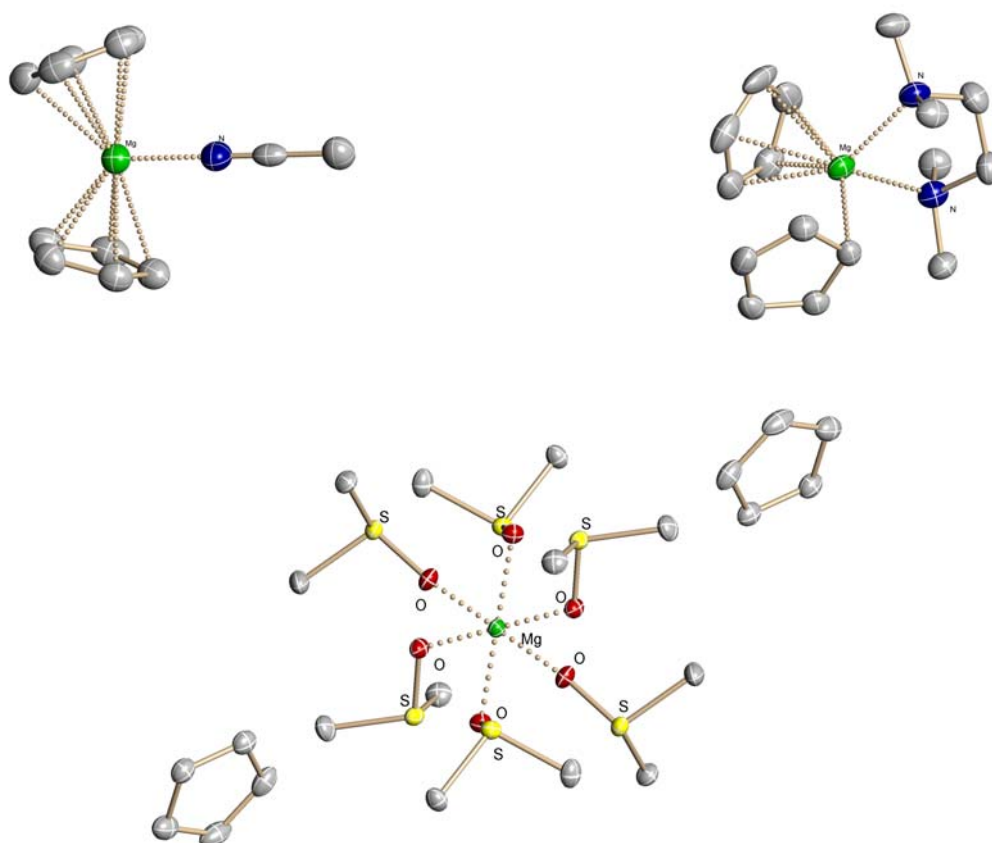


Abb. 5.2: Strukturbeispiele unterschiedlicher MgCp_2 -Basenaddukte.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Strukturuntersuchung von Basenaddukten des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums. Obwohl die selben Lewis-Basen verwendet wurden wie im ersten Teil, entstanden fast immer vollkommen andere Strukturen. Überraschenderweise zeigten die Lewis-Basen Diglyme und Dioxan keinerlei Koordination an das Magnesiumzentrum dieser Magnesocen-Variante. Besonders auffallend ist das Auftreten von Etherspaltungsreaktionen: Die Strukturen der resultierenden Verbindungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

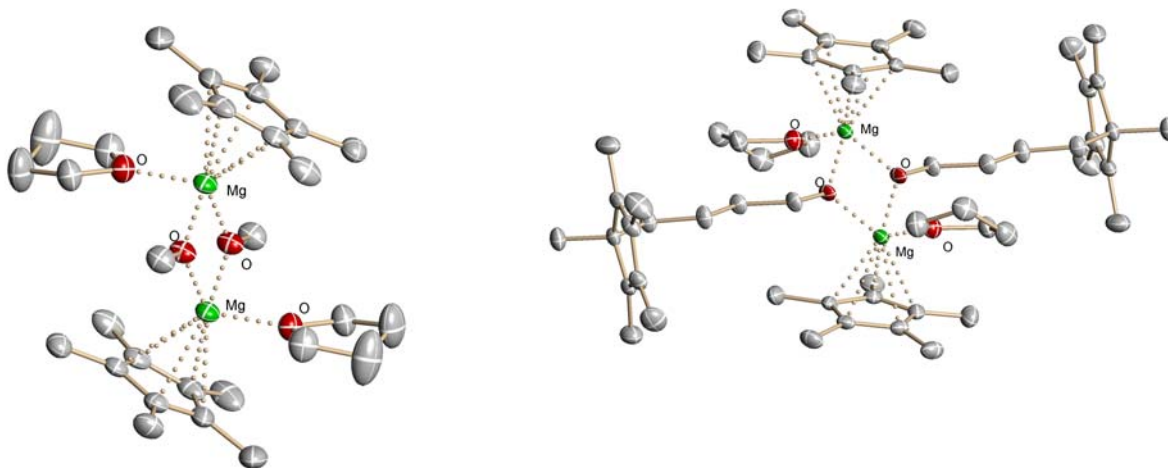


Abb. 5.3: Beispiele für das Auftreten von Etherspaltungsreaktionen.

Von besonderem Interesse war die Darstellung von MgCp^*_2 -Basenaddukten mit unkoordinierten Pentamethylcyclopentadienid-Anionen, da diese bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmalig gelungen zwei MgCp^*_2 -Basenaddukte mit derart unkoordinierten Pentamethylcyclopentadienid-Anionen darzustellen und die Strukturen der Verbindungen röntgenographisch aufzuklären (Abb. 5.4).

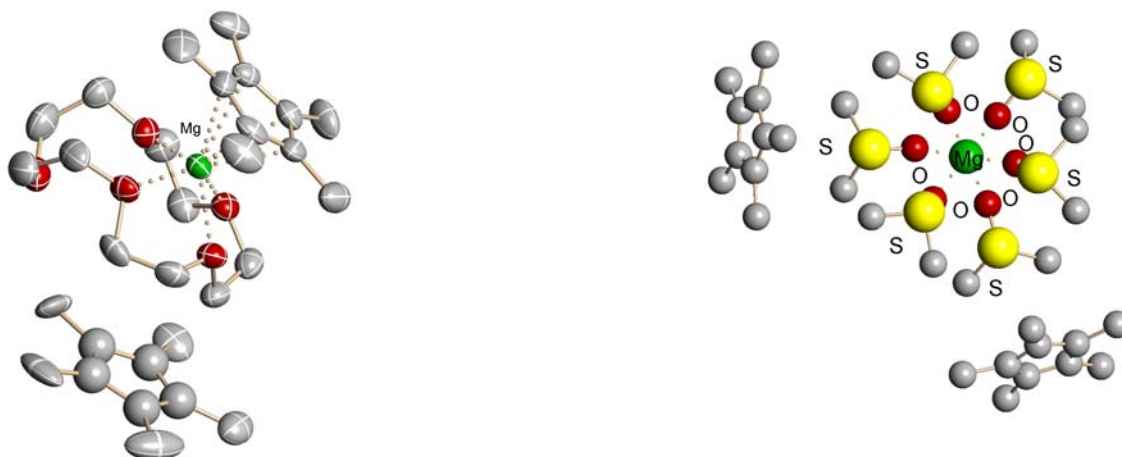


Abb. 5.4: Beispiele für das Auftreten von unkoordinierten Pentamethylcyclopentadienid-Anionen.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von Basenaddukten des Bis(indenyl)magnesiums näher untersucht. Auch hier kamen die gleichen Lewis-Basen zum Einsatz wie bei den beiden vorangegangenen Teilbereichen. Dennoch zeigte sich, dass die verwendeten Basen, bei der Umsetzung mit Bis(indenyl)magnesium, Basenaddukte mit gänzlich anderen Strukturen hervorrufen.

Die Koordination einer Lewis-Base bei gleichzeitiger Koordination der Indenyl-Liganden konnte nur in zwei Fällen beobachtet werden (Abb. 5.5).

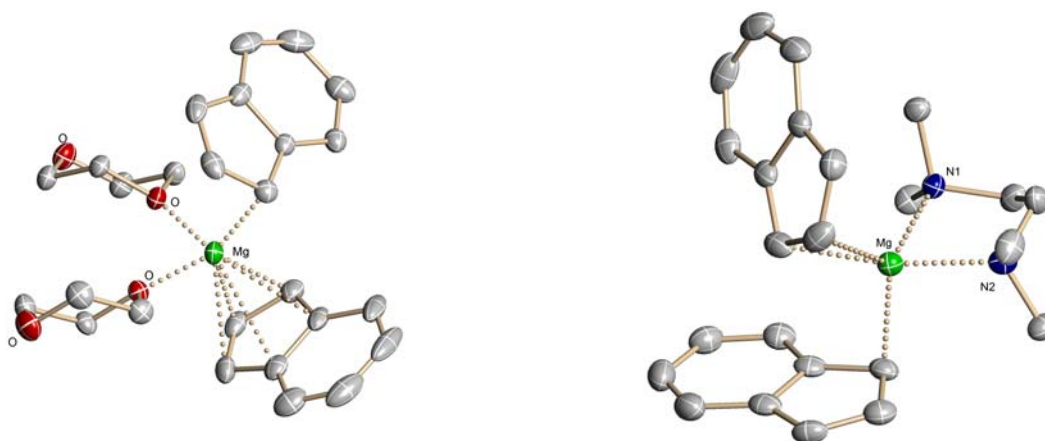
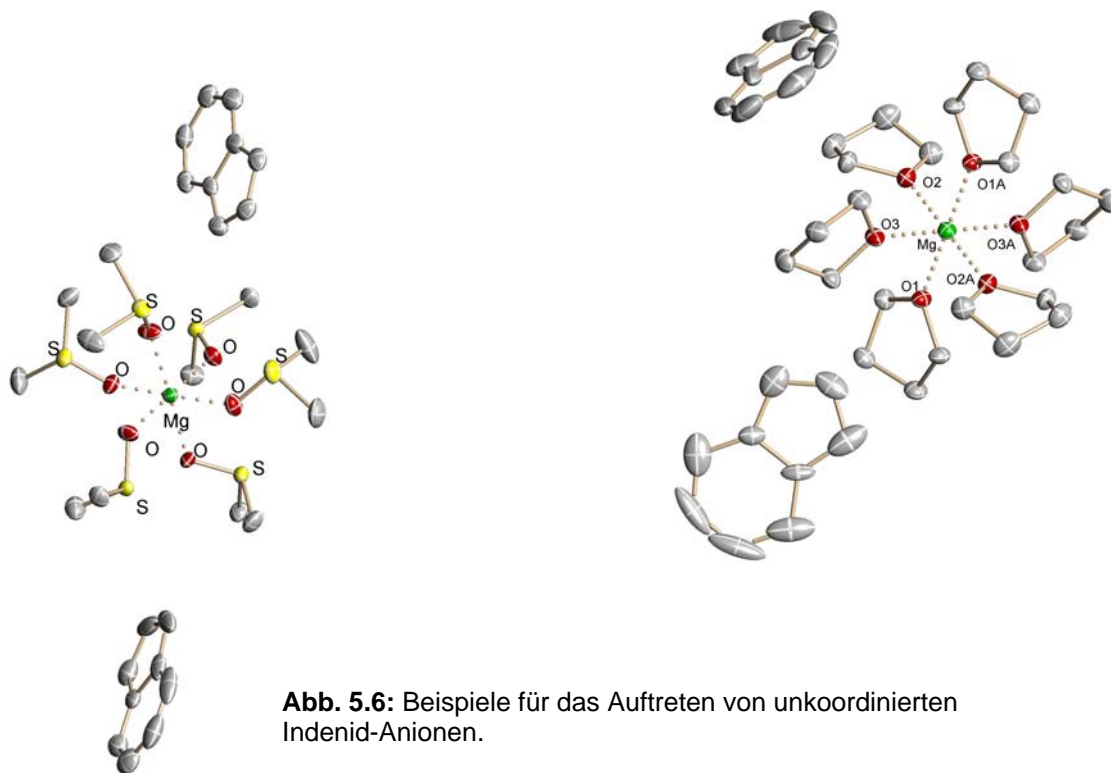


Abb. 5.5: Strukturen von MgInd_2 -Basenaddukten.

Die Umsetzung von Bis(indenyl)magnesium mit Lewis-Base führte in fünf Fällen zur Bildung von salzartig aufgebauten Verbindungen mit unkoordinierten Indenid-Anionen. Dieser Umstand ist bemerkenswert, da bis jetzt in der gesamten metallorganischen Chemie nur vier Strukturen von Verbindungen mit „nackten“ Indenid-Anionen bekannt sind.



Prinzipiell scheint die Erzeugung „nackter“ Indenid-Anionen leichter möglich zu sein, als die Gewinnung „nackter“ Cyclopentadienid- und Pentamethylcyclopentadienid-Anionen.

6. Summary

The results presented in this thesis concern with the synthesis and characterization of magnesium metallocene compounds. Base adducts could be synthesized by the reaction with different oxygen as well as nitrogen containing Lewis bases. Many structures of the compounds obtained have been determined by x-ray structure analysis.

The following educts were used: bis(cyclopentadienyl)magnesium, bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium and bis(indenyl)magnesium. The work is thus arranged in three parts.

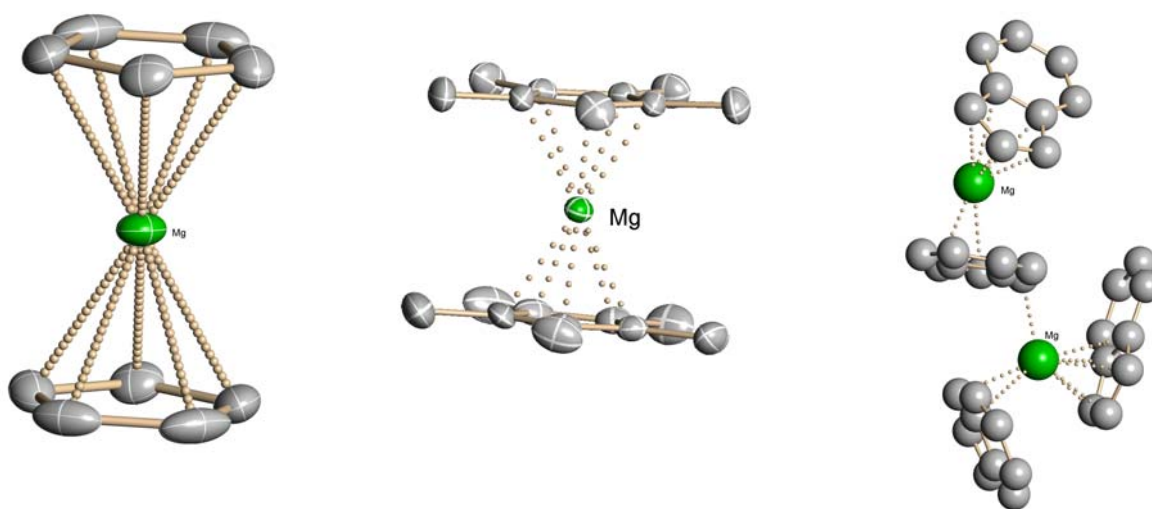


Fig. 6.1: Structures of the educts bis(cyclopentadienyl)magnesium, bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium and bis(indenyl)magnesium.

The first part of this work is about the investigation of base adducts of bis(cyclopentadienyl)magnesium. It became apparent that all applied Lewis bases coordinate at the magnesium centre. Furthermore the coordination of the Lewis bases is always accompanied by a change in the coordination mode of the cyclopentadienyl ligands. The range of coordination extends from a slight bending over a change of the hapticity to the total separating of the cyclopentadienyl ligands from the magnesium centre (see fig. 6.2).

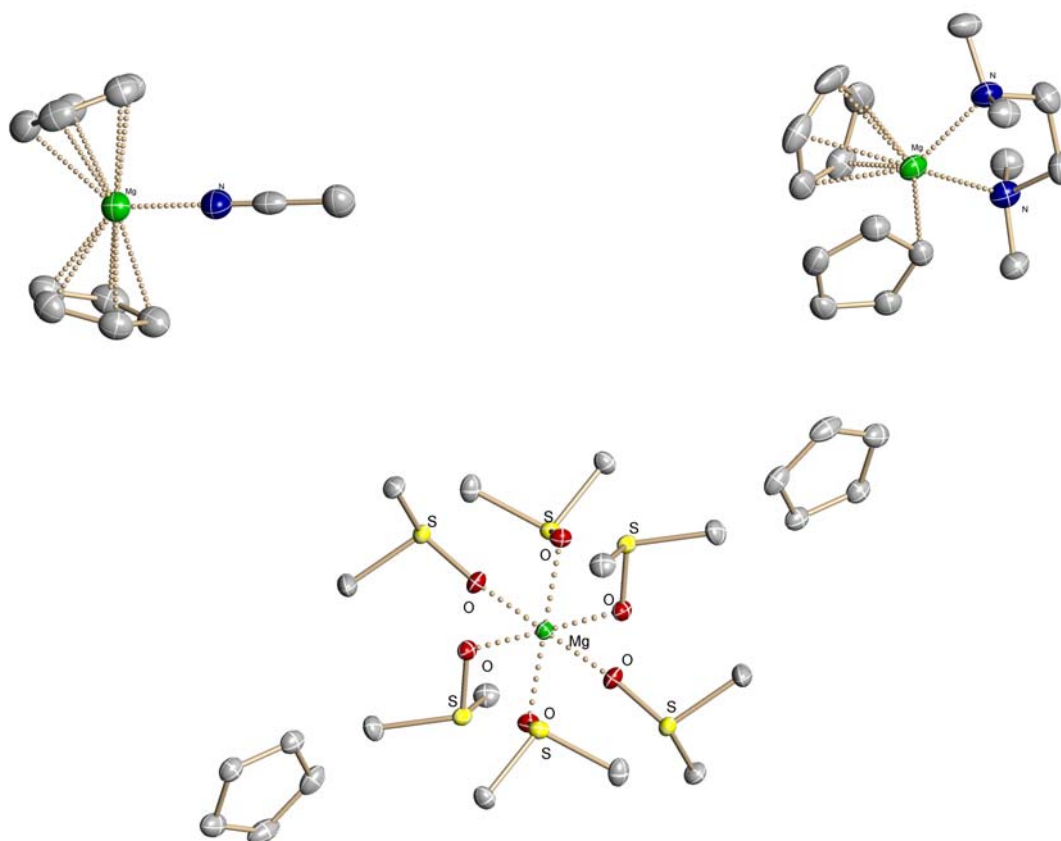


Fig. 6.2: Structure examples of different MgCp_2 base adducts.

The second part of the present work is about the synthesis and structure investigation of base adducts of bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium. Although the same bases were used as in part one, completely different structures were created in most cases. Surprisingly the Lewis bases diglyme and dioxan showed no coordination to the magnesium centre of this magnesocene type. Cleavage reactions of ethers are especially striking: Structures of the products are mapped in illustration 6.3.

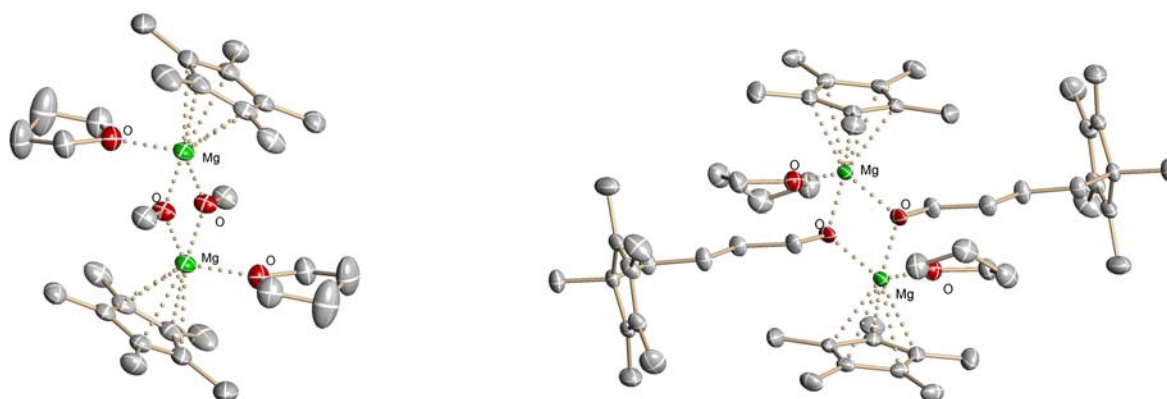


Fig. 6.3: Examples for the appearance of cleavage reactions of ethers.

From particular interest was the creation of MgCp^*_2 base adducts with uncoordinated pentamethylcyclopentadienyl anions because these were not described in the literature so far. Now, such compounds could be created for the first time. The structures of these substances could be clarified by x-ray diffraction (see fig. 6.4).

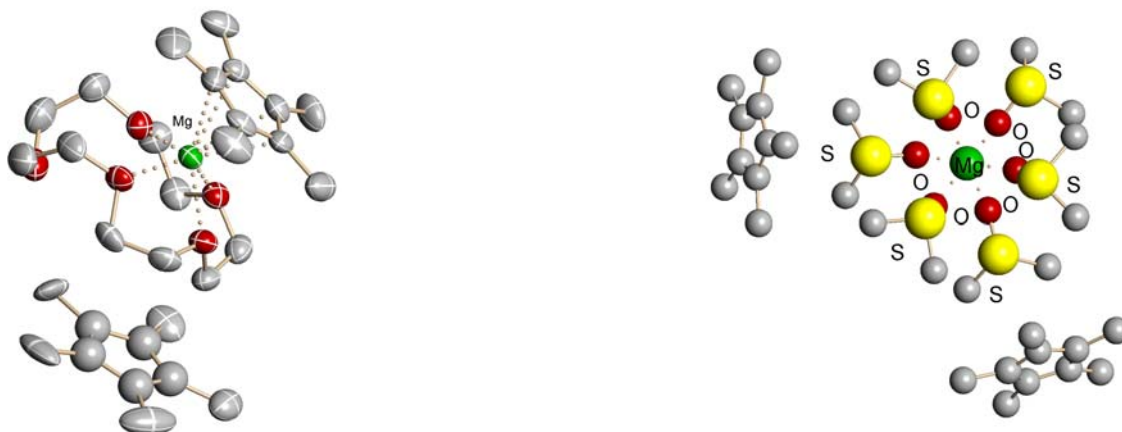


Fig. 6.4: Examples for the appearance of uncoordinated pentamethylcyclopentadienyl anions.

In the last chapter of this work the synthesis, properties and structures of base adducts of bis(indenyl)magnesium are examined more closely. Although the same bases were used as in part one and two, completely different structures were found. The coordination of a Lewis base with simultaneous coordination of the indenyl ligands could be observed only in two cases (see fig. 6.5).

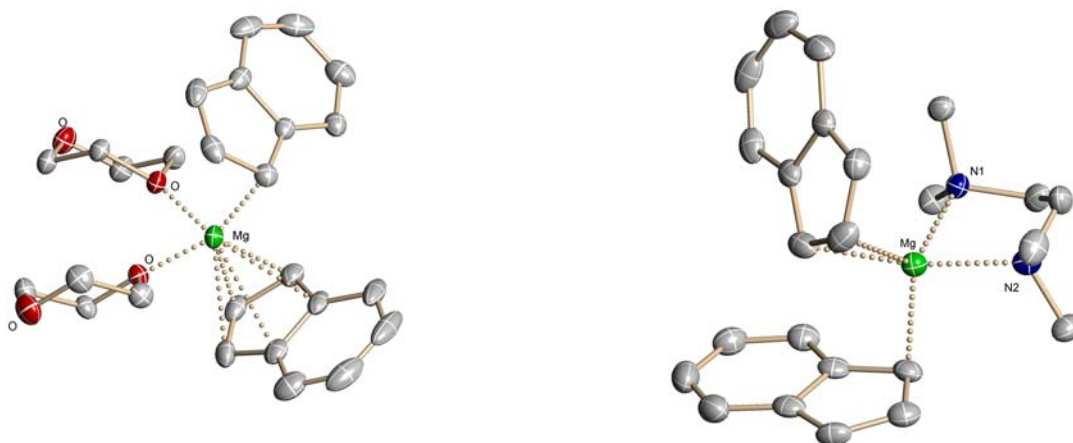


Fig. 6.5: Structures of MgInd_2 base adducts.

The reaction of bis(indenyl)magnesium with bases leads in five cases to the formation of ionic compounds with uncoordinated anions. This fact is remarkable because only four structures of compounds with naked indenyl anions were known in the entire organometallic literature so far.

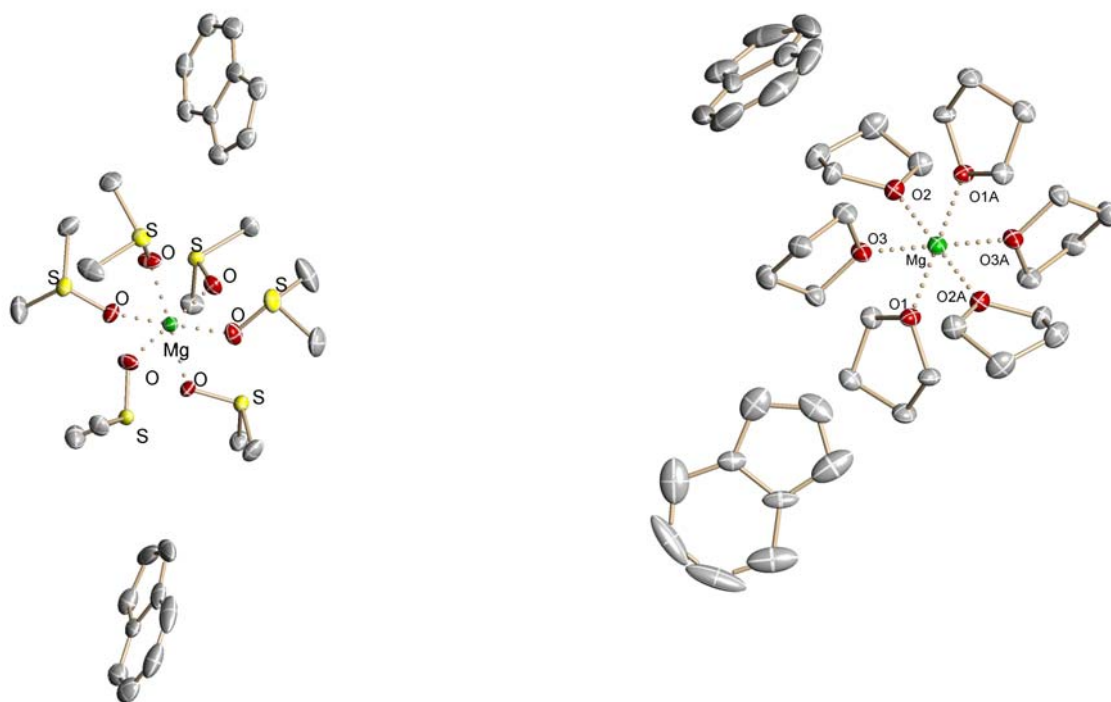


Fig. 6.6: Examples for the appearance of uncoordinated indenyl anions.

In principle, the production of naked indenyl anions seems to be easier than the preparation of naked cyclopentadienyl or pentamethylcyclopentadienyl anions.

C 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^[106] in geschlossenen Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventilen und nachgereinigtem Argon (Oxisorp Anlage, *Firma Messer Griessheim*) als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden mehrmals im Ölpumpenvakuum mit einem LötKolben ausgeheizt.

1.2 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Die Befreiung der verwendeten Lösungsmittel von Wasser- und Sauerstoffspuren geschah in den üblichen Umlaufdestillationsapparaturen. Als Trockenmittel wurde entweder Kalium (THF, Dioxan, *n*-Hexan), Natrium (Toluol) oder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether, DME) eingesetzt.

Acetonitril wurde mehrere Tage über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert.

TMEDA und PMDTA wurden zunächst mit Kaliumhydroxid versetzt, anschließend unter Zugabe von Natrium mehrere Stunden refluxiert, danach abdestilliert.

Pyridin wurde mehrere Tage über KOH gelagert, im Anschluß daran filtriert und unter Zugabe von Natriumhydrid mehrere Tage refluxiert, danach abdestilliert.

DMSO wurde über Calciumhydrid getrocknet, anschließend erfolgte eine Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Der Kronenether 15-Krone-5 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.

Bis(cyclopentadienyl)magnesium und Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium wurde von der *Firma Strem Chemicals* bezogen. Dibuthylmagnesium wurde von der *Firma Fluka* bezogen. Alle verwendeten NMR-Lösungsmittel stammen von der *Firma Deutero GmbH*. Argon wurde über die *Firma Linde* bezogen. Die übrigen verwendeten Chemikalien (Acetonitril, Dioxan, THF, TMEDA, DMSO, Diglyme, DME, Pyridin) stammen von der *Firma Merck KGaA*, Darmstadt.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Schmelzpunktbestimmungen

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

2.2 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem FT-IR-Gerät (FT-IR PE 1720 der *Firma Perkin-Elmer*). Die festen Substanzen wurden als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreiem Nujol zwischen KBr-Platten aufgenommen. Die Nujolbanden (2953, 2924, 2854, 1461 und 1377 cm^{-1}) wurden bei der Beschreibung, bzw. Diskussion nicht berücksichtigt.

2.3 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren wurde an unterschiedlichen Geräten vorgenommen.

- *Varian (Gemini 200 BB)* bei 200 MHz (^1H -NMR), bzw. 50.3 MHz (^{13}C -NMR)
- *Bruker (Avance 400)* bei 400 MHz (^1H -NMR), bzw. 100 MHz (^{13}C -NMR)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger Verbindungen wurde teilweise statt eines normalen ^{13}C -NMR-Spektrums ein zweidimensionales HSQC-Spektrum (Heteronuclear Single Quantum Coherence) aufgenommen. Im HSQC-Spektrum ist auf der x-Achse die ^1H -chemische Verschiebung aufgetragen, auf der y-Achse die ^{13}C -chemische Verschiebung. Das Spektrum setzt sich also prinzipiell aus einem ^1H -NMR- und einem breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum zusammen.

Die Messungen erfolgten bei 25 °C gegen Tetramethylsilan als internen Standard in getrockneten NMR-Lösungsmitteln (Benzol, Pyridin, THF). Die Signale der Lösungsmittels und des internen Standards (TMS) wurden bei der Beschreibung und Diskussion der Spektren nicht berücksichtigt.

2.4 Elementaranalysen

Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch eine Mikroverbrennungsanalyse bestimmt. (*Elementaranalysator vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH*). Der Analysator arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr bei hohen Temperaturen. Die jeweils gewünschten Messkomponenten werden mit Hilfe von spezifischen Adsorptionssäulen von einander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Als Spül- und Trägergas dient Helium. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Stickstoff als Schutzgas.

2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die zu vermessenen Kristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, zähflüssiges Paraffinöl (*Firma Burmah Oil*) gegeben und unter Schutzgas aufbewahrt. Nach Aufhebung der Schutzgasbedingung zeigten die extrem luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle im Öl eine Haltbarkeit von 5 bis 30 Minuten. In dieser Zeit konnten unter dem Polarisationsmikroskop die Kristallauswahl und die Kristallpräparation geschehen. Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls wurde dieser auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet und 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. Für die Messungen wurde ein Diffraktometer mit Flächenzähler der *Firma Bruker* (Bezeichnung: SMART-CCD), betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda=71.073$ pm), verwendet.

Nach der Zentrierung des Kristalls im Röntgenstrahl wurde zunächst seine Streufähigkeit durch die Aufnahme eines Rotationsbildes ermittelt. Nach der Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensität der Reflexe nach der ω -Scan-Technik. Nach der Messung wurden die aufgenommenen Frames mit dem Programm SAINT^[107] ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS^[108].

Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund von systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP^[109] vorgenommen. Anschließend

konnte das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS^[110] gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL^[111] herangezogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden in idealen Positionen berechnet (Reiter-Modell). Strukturzeichnungen wurden mit dem Programm XSHELL^[112] angefertigt. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen, sowie Strukturzeichnungen mit Zellzeichnungen befinden sich im röntgenographischen Anhang.

Die im röntgenographischen Anhang angegebenen Gütefaktoren R und wR_2 sind wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{Gl. 0-1}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^4}} \quad \text{Gl. 0-2}$$

2.6 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03^[104] vorgenommen, wobei zum Vergleich unterschiedliche Basissätze verwendet wurden.

	C₅H₅	C₅(CH₃)₅	Cp₂Mg	Cp[*]₂Mg
		d(C-C)/pm	d(M-C)/pm/ d(C-C)/pm	d(M-C)/pm d(C-C)/pm
BP86/LANL2DZ	143.74	144.0	-	-
BP86/6-311++G(2p,2d)	142.10	142.5	-	-
BP86/cc-pVQZ	141.91	142.33	235.0/142.53	234.5/143.5
BP86/aug-cc-pVQZ	141.95	142.29	234.8/142.5	234.25/143.5
B3LYP/6-311++G(2p,2d)	141.29	141.67	235.0/141.9	234.7/142.8
B3LYP/cc-pVQZ	141.08	141.51	234.8/141.8	234.5/142.65
B3LYP/aug-cc-pVQZ	141.16	141.53	234.9/141.8	234.5/142.65
MP2/6-311++G(2p,2d)	141.67	141.98	234.8/142.3	-
MP2/cc-pVQZ	141.13	-	-	-

3. Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien^[112]

3.1 Entsorgung

Die Entsorgung der dargestellten Erdalkalimetallorganyle geschah durch vorsichtige Hydrolyse durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wurden mit *n*-Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösungsmittel gegeben. Die wäßrige Phase wurde nach dem Neutralisieren in den Ausguß gegeben. Verwendete Lösungsmittel wurden in den entsprechenden Sammelbehältern für halogenhaltige bzw. halogenfreie Lösungsmittel entsorgt.

3.2 Sicherheitsdaten^[113]

	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetonitril	F, T	11,23/24/25	16,27,45
Argon	-	-	3,7
Benzophenon	N	50,53	61
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Dibutylmagnesium	F, C	11,14/15,34	7/8,16,26,36/37/39,43.11,45
Dicyclopentadien	T	10,36/37/38,22	26,28
Diethylether	F ⁺	12,19	9,16,29
Diglyme	T	60,61	36/37/39,45,53
Dioxan	F, X _n	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
DME	X _n	10, 19,20	24/25
DMSO	X _i	36/37/38	26,36
Ethanol	F	11	7,16
<i>n</i> -Hexan	F, X _n	11,20,48	9,16,24/25
Inden	-	-	-
Kalium	F,C	14/15,34	5,8,12,43,45
Kaliumhydrid	F, C	15,34	7/8,26,36
15-Krone-5	X _n	22,37/38	22,28
Natrium	F, C	14/15,34	5.3,8,43.7
Natriumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Pentamethyl- cyclopentadien	-	10	
PMDTA	T	22-24-34	26-36/37/39
Phosphorpentoxid	C	35	22,26
Pyridin	F,X _n	11,20/21/22	26,28
Tetrahydrofuran	F, X _i	11,19,36/37	16,29,33
TMEDA	F, C	11-20/22-34	16-26-36/37/39-45
TMS	F ⁺	12	9,16,29,43.3
Toluol	F, X _n	47,11,20	53,16,25

4. Darstellung der Verbindungen

4.1 Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1)

Zu 20.0 g (302 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien wurden bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 151 mL (151 mmol) Dibutylmagnesium (1 molare Lösung in Pentan) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und der Reaktionsansatz für weitere acht Stunden gerührt. Zum vollständigen Auskristallisieren wurde das Rohprodukt 10 Stunden bei $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei farblose Kristalle ausfielen. Das Produkt wurde über eine G4 Fritte filtriert, zweimal mit insgesamt 30 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 19.5 g (127 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 84 %.

Charakterisierung:

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegt in Form von quaderförmigen, farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt zunächst rosa verfärben, anschließend eine schwarzbraune Farbe annehmen.

Summenformel:

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Mg}$

Molare Masse:

154.5 g/mol

Schmelzpunkt:

176 $^{\circ}\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF, Toluol und Benzol, schlecht löslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet

C: 77.7 %

H: 6.5 %

gefunden

C: 75.7 %

H: 6.6 %

IR (Nujol): ν [cm^{-1}] 2926, 1630, 773.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 6.00 (s, Cp-Ring).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 107.8 (s, Cp-Ring).

4.2 Darstellung von Acetonitril-bis(η^5 : η^5 -cyclopentadienyl)magnesium (2)

Zu einer Lösung aus 300 mg (1.94 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 15 mL Toluol wurden tropfenweise 0.5 mL (9.5 mmol) Acetonitril gegeben. Hierbei fiel ein hellgelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Durch vorsichtiges Erwärmen konnte eine klare Lösung erhalten werden, aus der nach anschließender Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle gewonnen werden konnten. Das Rohprodukt wurde zweimal mit jeweils 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend für 10 Minuten im Ölpumpen-vakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 124 mg (0.63 mol) Acetonitril-bis(cyclopentadienyl)magnesium (2) erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 32 %.

Charakterisierung:

Verbindung **2** liegt in Form von gelbe, nadelförmigen Kristallen vor, die sich bei Sauerstoffkontakt rasch dunkelbraun verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NMg}$

Molare Masse:

195.5 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab $122\text{ }^\circ\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF, Pyridin, mäßig in Toluol und schlecht löslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 73.7 %	H: 6.7 %	N: 7.1 %
gefunden	C: 71.9 %	H: 7.3 %	N: 7.9 %

IR (Nujol): ν [cm^{-1}] 3079, 2968, 2310, 2281, 1537, 769.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, THF-d_5 , TMS): δ [ppm] 5.82 (s, Cp-Ring); 1.90 (s, Acetonitril).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, THF-d_5 , TMS): δ [ppm] 116.43 (Acetonitril - CH_3); 104.27 (Cp-Ring); 1.03 (Acetonitril -CN).

4.3 Darstellung von Bis(η^5 : η^5 -cyclopentadienyl)(dimethoxyethan-*O,O'*)-magnesium (3)

200 mg (1.30 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 3 mL THF gelöst und mit 1.0 mL (9.6 mmol) Dimethoxyethan versetzt. Der entstandene feine, weiße Niederschlag wurde unter Erwärmen gelöst. Aus der klaren, hellgelben Reaktionslösung bildeten sich nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur farblose, quaderförmige Kristalle. Die Mutterlauge wurden abdekantiert und die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine kurzzeitige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 174 mg (0.71 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{dme})]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 55 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{dme})]$ liegt in Form von farblosen, quaderförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch violett verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

244.4 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 154 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF, mäßig in Toluol und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 68.2 %	H: 8.24 %	O: 13.1 %
gefunden	C: 68.4 %	H: 8.24 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3078, 1592, 1248, 1193, 1106, 1006, 751.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm]: 5.78 (s, Cp-Ring); 3.45 (s, CH_2 -DME); 3.29 (s, CH_3 -DME).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm]: 105.52 (Cp-Ring); 68.8 (CH_2 -DME); 58.6 (CH_3 -DME).

4.4 Darstellung von Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(diglyme-O,O')-magnesium (4)

Zu einer Lösung aus 200 mg (1.30 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 3 mL THF wurde 1.0 mL (7.0 mmol) Diglyme gegeben. Aus der klaren, leicht gelben Reaktionslösung bildeten sich nach wenigen Stunden bei einer Temperatur von $-22\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, nadelförmige Kristalle. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend einige Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 217 mg (0.75 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{diglyme})]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 58 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{diglyme})]$ liegt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt recht schnell violett verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Mg}$

Molare Masse:

288.6 g/mol

Schmelzpunkt:

118 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF, mäßig in Toluol und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 66.6 %	H: 8.38 %	O: 16.6 %
gefunden	C: 64.4 %	H: 8.55 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3070, 1614, 1303, 1273, 1209, 1092, 928, 754.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 6.22 (s, Cp-Ring); 3.08 (s, CH_2 -Diglyme); 2.78 (s, CH_3 -Diglyme).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 105.70 (Cp-Ring); 70.57 (CH_2 -Diglyme); 69.56 (CH_2 -Diglyme); 58.66 (CH_3 -Diglyme).

4.5 Darstellung von Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (5)

200 mg (1.29 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 10.0 mL (124 mmol) THF gelöst. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf die Hälfte reduziert und anschließend mit 1 mL *n*-Hexan überschichtet. Der hierbei entstandene gelbe, pulverförmige Niederschlag wurde unter Erwärmen gelöst. Bei einer Temperatur von $-22\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich nach einem Tag gelbe, nadelförmige Kristalle. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend einige Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 240 mg (0.80 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})_2]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 62 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})_2]$ liegt in Form von gelben, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch dunkelbraun verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

298.7 g/mol

Schmelzpunkt:

107 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit: gut in THF und Acetonitril mäßig in Toluol und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 72.4 %	H: 8.77 %	O: %
gefunden	C: 73.2 %	H: 7.35 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3064, 2922, 1602, 1062, 1005, 725.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Acetonitril- d_3 , TMS): δ [ppm] 5.86 (s, Cp-Ring); 3.65 (t, THF); 1.83 (t, THF).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Acetonitril- d_3 , TMS): δ [ppm] 103.7 (Cp-Ring); 66.7 (THF); 24.3 (THF).

4.6 Darstellung von *catena*-Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(μ_2 -1,4-dioxan)-magnesium (6)

200 mg (1.29 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden mit 5.0 mL (58 mmol) Dioxan versetzt. Die Suspension wurde zum Sieden erhitzt, wobei das Edukt langsam in Lösung ging. Die klare, farblose Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, infolge dessen sich kleine, farblose Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zweimal mit insgesamt 10 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 205 mg (0.84 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{dioxan})]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 65 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{dioxan})]_x$ liegt in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch hellbraun verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

242.6 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 175 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF, gut in Toluol und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 69.3 %	H: 7.47 %	O: 13.2 %
gefunden	C: 72.8 %	H: 6.82 %	O: n.b.

Spektroskopie:

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3077, 2907, 1255, 1092, 1092, 1062, 1011, 726.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 6.00 (s, Cp-Ring); 3.34 (s, Dioxan).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 107.2 (Cp-Ring); 66.6 (Dioxan).

4.7 Darstellung von Bis(η^1 : η^5 -cyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethylendiamin)magnesium (7)

700 mg (4.53 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden mit 20.0 mL (134 mmol) TMEDA versetzt. Die Suspension wurde erwärmt, wobei sich das Edukt weitestgehend löste. Die leicht trübe Reaktionslösung wurde über eine G4 Fritte filtriert. Durch Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ wuchsen aus dem klarem, gelben Filtrat hellgelbe Kristalle. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und das Rohprodukt zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehnmünütige Trocknung im Ölpumpen-vakuum.

Ausbeute:

Es wurden 507 mg (1.87 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{tmeda}]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 41 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{tmeda}]$ liegt in Form von quaderförmigen, gelben Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt schwarzbraune verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

270.7 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab $164\text{ }^\circ\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF, mäßig in Toluol und schlecht in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet C: 70.9 % H: 9.68 % N: 10.3 %

gefunden C: 67.8 % H: 9.49 % N: 9.54 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2926, 1633, 1258, 1007, 773.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d_8 , TMS) : δ [ppm] 5.84 (Cp-Ring); 2.31 (CH_2 -TMEDA); 2.14 (CH_3 -TMEDA).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d_8 , TMS) : δ [ppm] 105.8 (Cp-Ring); 58.75 (CH_2 -TMEDA); 46.17 (CH_3 -TMEDA).

4.8 Darstellung von Cyclopentadienyl(*N,N,N',N''N''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (8)

400 mg (2.59 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 20 mL Toluol gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung wurden vorsichtig 1.0 mL (4.8 mmol) PMDTA gegeben, wobei das Rohprodukt in Form eines Pulvers ausfiel. Anschließend wurde dieses durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich aus der farblosen Reaktionslösung hellgelbe Kristalle. Das Rohprodukt wurde zweimal mit insgesamt 10 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 174 mg (0.53 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{pmdta}]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 21 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{pmdta}]$ liegt in Form von nadelförmigen, gelben Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt schwarzbraune verfärben

Summenformel:

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Mg}$

Molare Masse:

327.8 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 180 °C

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht löslich in Toluol und Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 69.6 %	H: 10.2 %	N: 12.8 %
gefunden	C: 71.6 %	H: 8.54 %	N: 9.37 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3052, 2936, 1601, 1283, 1154, 1129, 1039, 786.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetonitril- d_3 , TMS) : δ [ppm] 5.82 (s, Cp-Ring); 2.41 (m, CH_2 -PMDTA); 2.30 (m, CH_3 -Gruppe PMDTA); 2.15 (m, CH_3 -PMDTA).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- d_6 , TMS) : δ [ppm] 102.8 (Cp-Ring); 56.03 (N- CH_2 PMDTA); 54.58 (N- CH_2 PMDTA) ; 39.86(CH_3 -PMDTA) ; 38.75(CH_3 -PMDTA).

4.9 Darstellung von (15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (9)

150 mg (0.97 mmol) MgCp₂ wurden in 20 mL Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.2 mL (1.0 mmol) 15-Krone-5 fiel eine hellorange Substanz aus, die in der Siedehitze wieder in Lösung ging. Die leicht trübe Lösung wurde noch handwarm über eine G4-Fritte filtriert, wobei aus der Lösung schon nach kurzer Zeit orange Kristalle bei Raumtemperatur auskristallisierten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und die Kristalle für einen kurzen Zeitraum im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 450 mg (0.84 mmol) [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 87 %.

Charakterisierung:

[Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂ liegt in Form von quaderförmigen, orangen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt schwarz verfärben.

Summenformel:

C₃₀H₄₀N₂O₅Mg

Molare Masse:

532.9 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 150 °C

Löslichkeit: schlecht löslich in Acetonitril, THF, Pyridin, Benzol und Toluol, unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 67.6 %	H: 7.56 %	N: 5.25 %
gefunden	C: 67.1 %	H: 7.49 %	N: 5.06 %

IR (Nujol) ν [cm⁻¹]: 2926, 1600, 1091, 1078, 702.

¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-d₃, TMS) : δ [ppm] 8.53 (Pyridin); 7.75 (Pyridin); 7.34 (Pyridin); 5.52 (s, Cp-Ring); 3.58 (15-Krone-5).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈, TMS) : δ [ppm] 71.73 (15-Krone-5); Signale für das Pyridin und den Cp-Liganden liegen im Untergrund.

4.10 Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) (10)

150 mg (0.97 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 2 mL THF gelöst und mit 4.0 mL (56 mmol) DMSO versetzt. Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde unter Erwärmen gelöst. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose, nadelförmige Kristalle. Diese wurden zweimal mit jeweils 2 mL Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 480 mg (0.77 mmol) $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6](\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 79 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{dmsO})_6](\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch schwarz verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{S}_6\text{Mg}$

Molare Masse:

623.0 g/mol

Schmelzpunkt:

133 °C

Löslichkeit: sehr gut in DMSO, mäßig löslich in Acetonitril, THF und Pyridin, unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 42.4 %	H: 7.44 %	O: 15.4 %
gefunden	C: 41.5 %	H: 6.53 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 3047, 1631, 1311, 942, 713.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetonitril- d_3 , TMS): δ [ppm] 5.65 (s, Cp-Ring); 2.54 (s, DMSO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8 , TMS): δ [ppm] 102.67 (Cp-Ring); 35.62 (DMSO).

4.11 Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11)

Zu 5.0 mL (28 mmol) reinem Pentamethylcyclopentadien wurden bei -40 °C 14.0 mL (13.9 mmol) Dibutylmagnesium (1 molare Lösung in Pentan) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Eiskühlung entfernt und der Reaktionsansatz für weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt bis das erste Produkt begann auszufallen, anschließend wurde das Rohprodukt zum vollständigen Auskristallisieren bei -22 °C 10 Stunden gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Das Produkt wurde über eine G4 Fritte filtriert, zwei mal mit insgesamt 10 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 3.80 g (12.9 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 93 %.

Charakterisierung:

$\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ liegt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mg}$

Molare Masse:

294.8 g/mol

Schmelzpunkt:

295 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF und Toluol, mäßig in Hexan.

<u>Elementaranalyse:</u> berechnet	C: 81.5 %	H: 10.3 %
gefunden	C: 80.7 %	H: 10.1 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2905, 1667, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 1.93 (s, Cp* Me-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 110.24 (Cp* Ar); 9.91 (Cp* Me).

4.12 Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-dioxan (**12**)

180 mg (0.61 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ wurden mit 5.0 mL (58 mmol) Dioxan versetzt. Die Suspension wurde zum Sieden erhitzt und, wobei das Edukt langsam in Lösung ging. Die noch warme Reaktionslösung wurde über eine G4 Fritte filtriert. Aus dem klare, sehr leicht gelblichen Filtrat wuchsen beim Abkühlen auf Raumtemperatur farblose Kristalle. Das Rohprodukt wurde zweimal mit jeweils 2 mL Toluol gewaschen. Anschließend erfolgt eine fünfminütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 150 mg (0.39 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -dioxan erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 64 %.

Charakterisierung:

Verbindung **12** liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt sehr rasch intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

382.88 g/mol

Schmelzpunkt:

275 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 75.3 %	H: 10.0 %	O: 8.35 %
gefunden	C: 80.1 %	H: 10.1 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2926, 1661, 1288, 1253, 1083, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 3.37 (s, Dioxan), 1.94 (s, Cp* Me-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 110.25 (Cp* Ar.), 9.89 (Cp* Me).

4.13 Bis- μ_2 (methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)di-magnesium (13)

170 mg (0.57 mmol) MgCp^*_2 wurden in 2 mL THF gelöst. Zu der klaren, hellgelben Reaktionslösung wurde 1.0 mL (9.6 mmol) DME vorsichtig hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde mehrere Tage bei einer Temperatur von $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Hierbei bildeten sich sehr kleine, farblose Kristalle. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und die Kristalle für einen kurzen Zeitraum im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 70 mg (0.13 mmol) der dimeren Verbindung erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 46 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{OCH}_3(\text{Cp}^*)(\text{thf}))_2]$ liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt sehr rasch intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Mg}_2$

Molare Masse:

525.3 g/mol

Schmelzpunkt:

287 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 68.6 %	H: 10.0 %	O: 12.2 %
gefunden	C: 80.1 %	H: 10.2 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2904, 2929, 1667, 1194, 1114, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 3.61 (s, O- CH_2 -THF); 1.96 (s, Cp^* Me-H); 1.53 (s, C- CH_2 -THF). (Signal für den Methoxo-Liganden im Spektrum nicht vorhanden).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS) : δ [ppm] 110.29 (Cp^* Ar.); 67.82 (O- CH_2 -THF); 25.81 (C- CH_2 -THF); 9.93 (Cp^* Me). (Signal für den Methoxo-Liganden im Spektrum nicht vorhanden).

4.14 Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis-(pentamethylcyclopentadienylbutanolato)bis(tetrahydrofuran)dimagnesium (14)

363 mg (1.23 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ wurden mit 10 mL THF versetzt. Das Volumen der klaren, farblosen Lösung wurde im Ölpumpenvakuum auf 2 mL reduziert, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde erwärmt, bis eine klare Lösung entstand und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Stunden bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die Kristalle für einen kurzen Zeitraum im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 146 mg (0.16 mmol) des Dimers $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{thf})]_2$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 27 %.

Charakterisierung:

$[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{thf})]_2$ liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{O}_4\text{Mg}_2$

Molare Masse:

877.9 g/mol

Schmelzpunkt:

197 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 76.6 %	H: 10.5 %	O: 7.28 %
gefunden	C: 79.9 %	H: 10.3 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2918, 1667, 1024, 880, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 3.60 (s, O- CH_2 -THF); 1.97 (s, Cp* Me-H); 1.52 (s, C- CH_2 -THF).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 110.2 (Cp* Ar.); 67.7 (O- CH_2 -THF); 25.7 (C- CH_2 -THF); 9.77 (Cp* Me).

4.15 Darstellung von (15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (**15**)

200 mg (0.61 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ wurden in 2 mL Toluol gelöst und anschließend mit 0.50 mL (2.61 mmol) 15-Krone-5 versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch vorsichtiges Erwärmen konnte eine klare Lösung erhalten werden, aus der nach anschließender Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle gewonnen werden konnten. Das Rohprodukt wurde zweimal mit jeweils 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend für 10 Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 240 mg (0.29 mmol) der Verbindung erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 48 %.

Charakterisierung:

Verbindung **15** liegt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt sehr schnell intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{47}\text{H}_{78}\text{O}_{10}\text{Mg}$

Molare Masse:

827.4 g/mol

Schmelzpunkt:

202 °C

Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 68.2 %	H: 9.50 %	O: 19.3 %
gefunden	C: 60.1 %	H: 8.17 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2900, 1661, 1293, 1252, 1122, 941, 856, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 3.52 (Krone); 1.93 (Cp*-Me-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 110.2 (Cp* Ar.); 71.2 (15-Krone-5); 9.82 (Cp* Me).

4.16 Darstellung von Butyl(15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)-magnesium (16)

Zu 2.5 mL (14 mmol) reinem Pentamethylcyclopentadien wurden bei -40 °C 14.0 mL (13.9 mmol) Dibutylmagnesium (1 molare Lösung in Pentan) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Eiskühlung entfernt und der Reaktionsansatz für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine G4 Fritte filtriert und der weiße Rückstand mit zwei mal je 5 mL *n*-Hexan gewaschen.

200 mg (0.92 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ wurden in 2 mL Toluol gelöst und mit 0.5 mL (2.6 mmol) 15-Krone-5 versetzt. Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht wurde. Aus der klaren, farblosen Lösung bildeten sich nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur farblose Kristalle. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung mit insgesamt 2 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 70 mg (0.2 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 22 %.

Charakterisierung:

Verbindung **16** liegt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt sofort intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{Mg}$

Molare Masse:

436.9 g/mol

Schmelzpunkt:

198 °C

Löslichkeit: gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 65.9 %	H: 10.2 %	O: 18.3 %
gefunden	C: 62.2 %	H: 9.20 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2908, 1666, 1381, 1131, 1092, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 3.52 (15-Krone-5), 1.93 (Cp* Me-H), Butyl-Signal nicht vorhanden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] nicht bestimmbar, da die Löslichkeit zu gering und die Sensibilität der Verbindung zu groß.

4.17 Darstellung von (Pentamethylcyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienylperoxo)(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)magnesium (17)

200 mg (0.68 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ wurden mit 5.0 mL (34 mmol) TMEDA versetzt. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde eine klare Lösung erhalten, aus der nach mehrtägiger Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, quaderförmige Kristalle wuchsen. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung mit insgesamt 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Anschluss wenige Minuten im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 120 mg (0.27 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 40 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{OOC}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{tmeda})]$ liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt rasch intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{N}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

443.0 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab $150\text{ }^\circ\text{C}$

Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 70.5 %	H: 10.4 %	N: 6.32 %
gefunden	C: 62.6 %	H: 8.85 %	N: 9.10 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2910, 2728, 1667, 1066, 1026, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 2.37 (s, CH_2 -TMEDA); 2.13 (s, CH_3 -TMEDA); 1.94 (Cp^* Me-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 110.2 (Cp^* Ar.); 58.7 (CH_2 -TMEDA); 46.0 (CH_3 -TMEDA); 9.90 (Cp^* Me).

4.18 Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(pentamethylcyclopentadienid)-tetrahydrofuran (18)

200 mg (0.68 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ wurden in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wurde bei einer Temperatur von 0 °C mit 0.4 mL (5.6 mmol) DMSO versetzt, wobei sich an den Eintropfstellen sofort weiße Schlieren bildeten. Nach beendeter Zugabe wurde eine klare, farblose Lösung erhalten, aus der nach mehreren Tagen bei einer Temperatur von -22 °C sehr kleine, farblose Kristalle auskristallisierten. Das überschüssige Lösungsmittel wurde vorsichtig abdekantiert, und die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 150 mg (0.16 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 24 %.

Charakterisierung:

Die Verbindung **18** liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt extrem schnell intensiv gelb verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{43}\text{H}_{87}\text{O}_8\text{S}_6\text{Mg}$

Molare Masse:

945.1 g/mol

Schmelzpunkt:

nicht bestimmbar

Löslichkeit: gut in DMSO, schlecht löslich in THF, Benzol und Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 54.4 %	H: 9.24 %	O: 13.5 %
gefunden	C: 45.4 %	H: 7.44 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2992, 1663, 1010, 960, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] 2.51(s, DMSO), 1.85 (s, Cp* Me-H hydrolysiert), 1.76 (s, Cp*Me-H hydrolysiert).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6 , TMS): δ [ppm] nicht bestimmbar, da die Löslichkeit zu gering und die Sensibilität der Verbindung zu groß.

4.19 Darstellung von Bis(indenyl)magnesium (19)

Zu 11.7 mL (11.6 g; 100 mmol) Inden wurden 48.0 mL (48.0 mmol) einer 1 molaren Lösung von Dibutylmagnesium in *n*-Hexan innerhalb von drei Stunden zugetropft. Die Suspension wurde sieben Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde die Suspension über eine G4-Fritte filtriert und das gelbe Pulver mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:

es wurden 10.3 g (40.5 mmol) Bis(indenyl)magnesium erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 84 %.

Charakterisierung:

Bis(indenyl)magnesium liegt in Form eines sehr feinen, gelben Pulvers vor, welches bei Luftkontakt zu brennen beginnt.

Summenformel:

C₁₈H₁₄Mg

Molare Masse:

254.2 g/mol

Schmelzpunkt:

220 °C

Löslichkeit: gut in Pyridin, mäßig in THF und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet

C: 84.9 %

H: 5.54 %

gefunden

C: 80.2 %

H: 7.12 %

IR (Nujol) ν [cm⁻¹]: 2976, 1601, 765.

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅, TMS): δ [ppm] 7.9-7.6 (m, H4, H7); 7.5-7.4 (t, H2); 7.2- 6.9(m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3).

¹³C-NMR (über HSQC ermittelt) δ [ppm] 124 (C2); 120 (C4, C7); 115 (C5, C6); 92 (C1,C3).

4.20 Darstellung von Bis(1,4-dioxan)bis(η^1 : η^5 -indenyl)magnesium-bis(dioxan) (20)

300 mg (1.18 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden mit 5.0 mL (57 mmol) Dioxan versetzt und in der Siedehitze gelöst. Anschließend wurde die hellrote Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei farblose Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehnmünütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 350 mg (0.58 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 49 %.

Charakterisierung:

Die Verbindung **20** liegt in Form von farblosen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt schnell grün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Mg}$

Molare Masse:

597.6 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 231 °C

Löslichkeit: mäßig in Pyridin, Benzol, Toluol und THF, unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 69.4 %	H: 7.38 %	O: 18.5 %
gefunden	C: 72.2 %	H: 6.96 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2976, 2853, 1601, 1266, 1121, 765.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 7.9-7.6 (m, H4, H7); 7.5-7.4 (t, H2); 7.2- 6.9(m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3); 3.62 (s, Dioxan).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 132.1(C3a,C7a); 123.9 (C2); 119.2 (C4,C7); 112.9 (C5, C6); 93.4 (H1,H3); 67.2 (Dioxan).

4.21 Darstellung von Bis(η^2 : η^2 -indenyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)-magnesium (21)

250 mg (0.98 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden in 10.0 mL (67.0 mmol) TMEDA gelöst, wobei sich die Lösung orange-rot verfärbte. Durch Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ wuchsen rote Kristalle. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehnmünütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 180 mg (0.48 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 49 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{tmeda}]$ liegt in Form von quaderförmigen, orangen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Mg}$

Molare Masse:

370.8 g/mol

Schmelzpunkt:

226-230 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit: mäßig in Pyridin und THF, unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 73.5 %	H: 10.5 %	N: 8.52 %
gefunden	C: 73.9 %	H: 8.19 %	N: 7.44 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2926, 2764, 1465, 1593, 1018, 765.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 7.9 (m, H4, H7); 7.5-7.4 (t, H2); 7.2-6.9 (m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3); 2.42 (s, CH_2 -TMEDA); 2.15 (s, CH_3 -TMEDA).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 132.3 (C3a, C7a); 123.9 (C2) 119.1 (C4, C7); 112.8 (C5, C6); 93.3 (C1, C3); 58.2 (CH_2 -TMEDA); 47.5 (CH_3 -TMEDA) .

4.22 Darstellung von Hexakis(tetrahydrofuran)magnesiumbis(indenid)-tetrahydrofuran (22)

300 mg (1.18 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden mit 5.0 mL THF (62 mmol) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Die rote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend drei Tage bei einer Temperatur von $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich rote Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehninminütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 450 mg (0.59 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 50 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{thf})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$ liegt in Form von plättchenförmigen, rot-orangen Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{O}_7\text{Mg}$

Molare Masse:

759.4 g/mol

Schmelzpunkt:

125 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit: mäßig in Pyridin und THF, unlöslich in Hexan und Benzol.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 72.7 %	H: 9.29 %	O: 14.7 %
gefunden	C: 75.1 %	H: 8.11 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2993, 1596, 1073, 914, 765.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 7.9 (m, H4, H7); 7.4 (t, H2); 6.9 (m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3); 3.7 (s, O- CH_2 -THF); 1.6 (s, CH_2 - CH_2 -THF).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 132.3 (C3a, C7a); 123.8 (C2); 119.5 (C4, C7); 113.2 (C5, C6); 93.7 (C1, C3); 67.9 (O- CH_2 -THF); 25.8 (CH_2 - CH_2 -THF).

4.23 Darstellung von (Diglyme-*O,O'*)(diglyme-*O,O',O''*)- (tetrahydrofuran)magnesiumbis(indenid)-bis(tetrahydrofuran) (**23**)

300 mg (1.18 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden in 10 mL heißem THF gelöst und mit 2.0 mL (14 mmol) Diglyme versetzt, wobei ein hellroter Niederschlag ausfiel, welcher anschließend in der Siedehitze gelöst werden konnte. Die klare, rote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich hellrot Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehnmünütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 190 mg (0.28 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 24 %.

Charakterisierung:

Verbindung **23** liegt in Form von plättchenförmigen, roten Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{Mg}$

Molare Masse:

666.7 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 225 °C

Löslichkeit: mäßig in Pyridin, Benzol und THF und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 69.5 %	H: 9.95 %	O: 16.3 %
gefunden	C: 66.9 %	H: 8.38 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2953, 2855, 1596, 1119, 723.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 7.9 (m, H4, H7); 7.6 (t, H2); 7.1 (m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3); 3.65 (s, CH_2 -Diglyme); 3.52 (s, CH_2 -Diglyme); 3.31 (s, CH_3 -Diglyme).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 72.3 (CH_2 -Diglyme); 70.7 (CH_2 -Diglyme); 58.6 (CH_3 -Diglyme). (Indenylsignale liegen im Untergrund).

4.24 Darstellung von Hexakis(pyridin)magnesium-bis(indenid)-di(pyridin) (24)

300 mg (1.18 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden mit 5.0 mL (62 mmol) Pyridin versetzt und in der Siedehitze gelöst. Anschließend wurde die hellrote Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich dunkelrot Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine zehnmünütige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 620 mg (0.69 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 58 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{pyridin})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$ liegt in Form von quaderförmigen, dunkelroten Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Mg}$

Molare Masse:

887.0 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab 172 °C

Löslichkeit: mäßig in Pyridin, unlöslich in Benzol, THF und Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 78.5 %	H: 6.13 %	N: 12.7 %
gefunden	C: 77.4 %	H: 6.08 %	N: 4.21 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2922, 1598, 1580, 1460, 765, 702.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 8.7 (s, H1/H5-Pyridin); 7.9 (m, H4, H7); 7.6 (s, H3-Pyridin); 7.4 (t, H2); 7.2 (s, H2/H4-Pyridin); 6.9 (m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 149.9 (C1/C5-Pyridin); 135.5 (C3-Pyridin); 132.3 (C2-Indenid); 124.1 (C2/C4-Pyridin); 119.6 (C4/C7-Indenid); 113.2 (C5/C6-Indenid); 94.1 (C1/C3-Indenid).

4.25 Darstellung von Indenyl(*N,N,N',N''N'''*-pentamethyldiethylen-triamin)magnesium-indenid (25)

400 mg (1.57 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 20.0 mL (95.6 mmol) purem PMDTA suspensiert. Unter Erwärmung auf Siedetemperatur löste sich das Edukt, und es konnte eine klare, violette Lösung erhalten werden. Die Lösung wurde zunächst langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend erfolgte eine mehrstündige Lagerung bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$. Hierbei bildeten sich rot-violette Kristalle. Das Rohprodukt wurde zweimal mit insgesamt 10 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden getrocknet.

Ausbeute:

Es wurden 208 mg (0.67 mmol) $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{pmdta}]$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 43 %.

Charakterisierung:

$[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{pmdta}]$ liegt in Form von nadelförmigen, violetten Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Mg}$

Molare Masse:

427.9 g/mol

Schmelzpunkt:

Zersetzung ab $190\text{ }^\circ\text{C}$

Löslichkeit: mäßig in Pyridin, unlöslich in Benzol, THF und Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 69.6 %	H: 10.2 %	N: 12.8 %
gefunden	C: 71.6 %	H: 8.54 %	N: 9.37 %

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2931, 1255, 1149, 1124, 1031, 765.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 7.9 (m, H4, H7); 7.4 (t, H2); 7.0 (m, H5, H6); 6.7 (d, H1, H3) 2.40 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-pmdta}$); 2.30 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-Gruppe PMDTA}$); 2.15 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{-PMDTA}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (über HSQC ermittelt) δ [ppm] 124 (C2); 120 (C4, C7); 115 (C5, C6); 92 (C1,C3).

4.26 Darstellung von Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(indenid) (26)

250 mg (0.98 mmol) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ wurden mit 5 mL THF versetzt und in der Siedehitze gelöst. Zu der klaren, roten Lösung wurde langsam 1.0 mL (14 mmol) DMSO hinzugegeben, wobei die Reaktionslösung eine violett-rote Farbe annahm. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich hellrot Kristalle bildeten. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zweimal mit jeweils 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend erfolgte eine mehrstündige Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:

Es wurden 590 mg (0.82 mmol) des Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 84 %.

Charakterisierung:

Verbindung **26** liegt in Form von violetten Kristallen vor, welche sich bei Sauerstoffkontakt dunkelgrün verfärben.

Summenformel:

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{S}_6\text{Mg}$

Molare Masse:

722.8 g/mol

Schmelzpunkt:

143 °C

Löslichkeit: mäßig in Pyridin, unlöslich in Benzol, THF und Hexan.

Elementaranalyse:

berechnet	C: 49.8 %	H: 6.97 %	O: 13.3 %
gefunden	C: 56.4 %	H: 4.90 %	O: n.b.

IR (Nujol) ν [cm^{-1}]: 2920, 1586, 1057, 955, 765.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5 , TMS): δ [ppm] 8.0 (m, H4, H7); 7.5 (t, H2); 7.0 (m, H5, H6); 6.8 (d, H1, H3); 2.6 (s, DMSO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (über HSQC ermittelt): δ [ppm] 120 (C2); 119 (C4, C7); 116 (C5, C6); 94 (C1, C3); 40 (DMSO).

D Röntgenographischer Teil

Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1)

Summenformel	$C_{10}H_{10}Mg$
Molare Masse	154.49 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 581.50(3)$ pm $b = 818.16(4)$ pm $\beta = 123.026(1)^\circ$ $c = 1079.52(5)$ pm
Zellvolumen	$0.43061(4)$ nm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.192 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.133 mm ⁻¹
F(000)	164
Kristallgröße	$0.50 \times 0.23 \times 0.23$ mm ³
Theta-Messbereich	3.36 to 30.00°
Indexbereiche	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	10310
Unabhängige Reflexe	1245 [R(int) = 0.0344]
Vollständigkeit bis theta = 30.00°	99.5 %
Max. und min. Transmission	0.9701 und 0.9365
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	1245 / 0 / 52
Goodness-of-fit on F^2	1.048
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1169
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1209
Restelektronendichte (max/min)	0.443 und -0.161 e.Å ⁻³

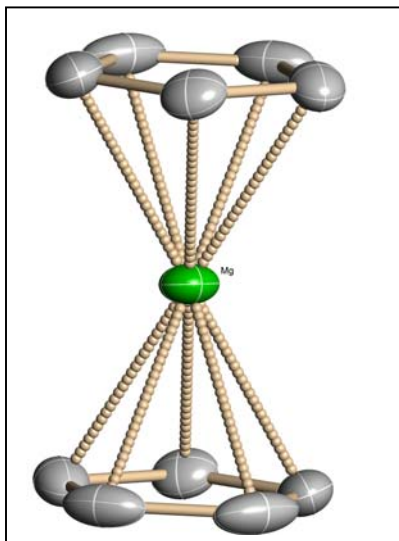


Abb. 1 : Molekülstruktur von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1).

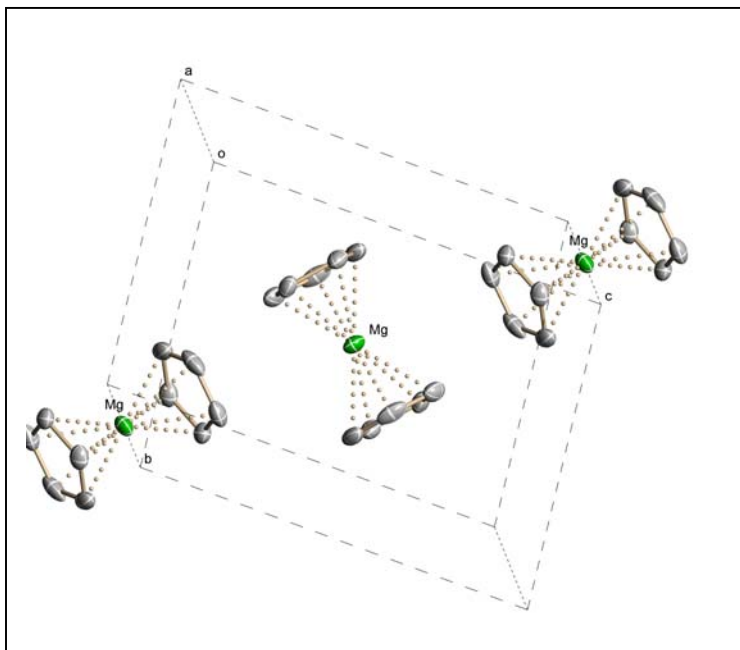


Abb. 2: Zellzeichnung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (1).

Acetonitril-bis(cyclopentadienyl)magnesium (2)

Summenformel	C ₁₂ H ₁₃ NMg
Molare Masse	195.54 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₁ 2 ₁ 2
Zellparameter	a = 785.4(2) pm b = 785.4(2) pm c = 1758.7(7) pm
Zellvolumen	1.0849(6) nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.197 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.122 mm ⁻¹
F(000)	416
Kristallgröße	0.24 x 0.17 x 0.12 mm ³
Theta-Messbereich	2.84 to 25.08 °
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	11046
Unabhängige Reflexe	619 [R(int) = 0.0745]
Vollständigkeit bis theta = 25.08 °	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.9855 und 0.9713
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	619 / 9 / 76
Goodness-of-fit on F ²	0.915
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0922
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0651, wR2 = 0.0974
Restelektronendichte (max/min)	0.302 und -0.252 e.Å ⁻³

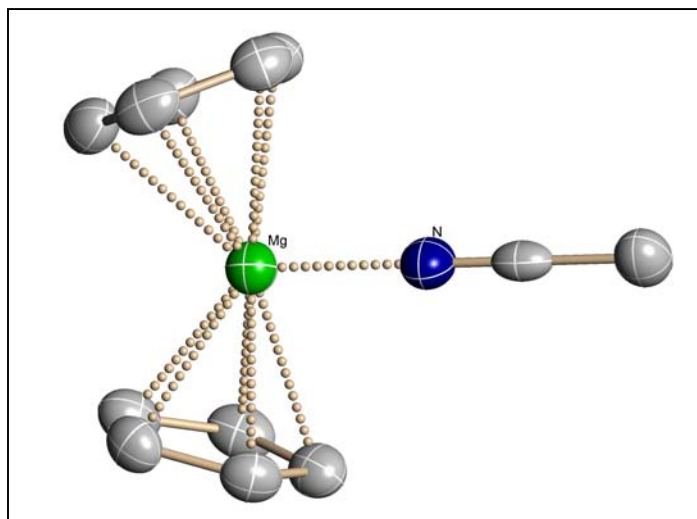


Abb. 3: Molekülstruktur von Verbindung 2.

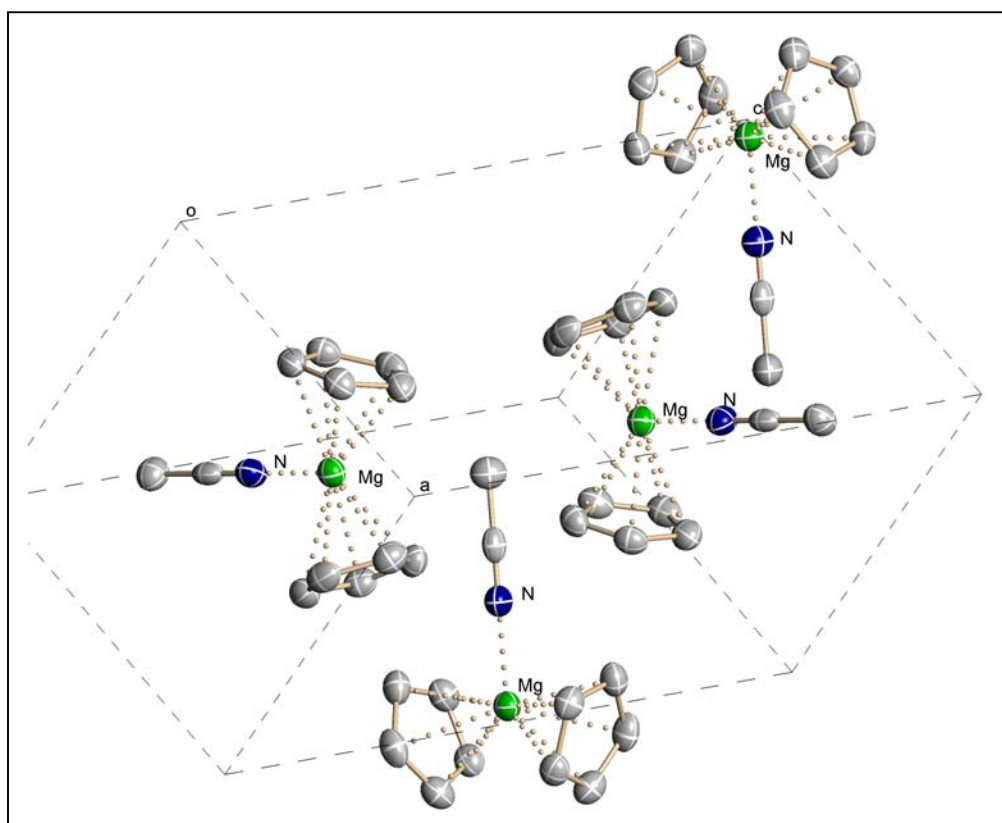


Abb. 4 : Zellzeichnung von Verbindung 2.

Bis(cyclopentadienyl)(dimethoxyethan-O,O')magnesium (3)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ Mg
Molare Masse	244.61 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2
Zellparameter	a = 759.16(6) pm b = 759.16(6) pm c = 2368.1(2) pm
Zellvolumen	1.3648(2) nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.190 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.118 mm ⁻¹
F(000)	528
Kristallgröße	0.80 x 0.80 x 0.36 mm ³
Theta-Messbereich	2.82 to 29.99 °
Indexbereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -33 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe	33092
Unabhängige Reflexe	1238 [R(int) = 0.0687]
Vollständigkeit bis theta = 29.99 °	99.9 %
Max. und min. Transmission	0.9587 und 0.9113
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	1238 / 0 / 106
Goodness-of-fit on F ²	1.155
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1688
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0826, wR2 = 0.1702
Restelektronendichte (max/min)	0.371 und -0.311 e.Å ⁻³

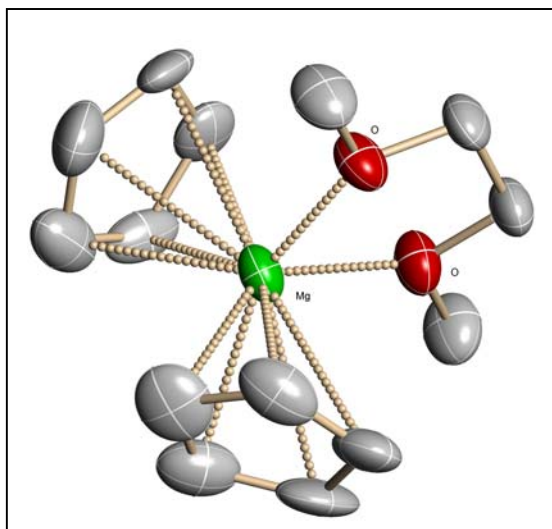


Abb. 5: Molekülstruktur von Verbindung 3.

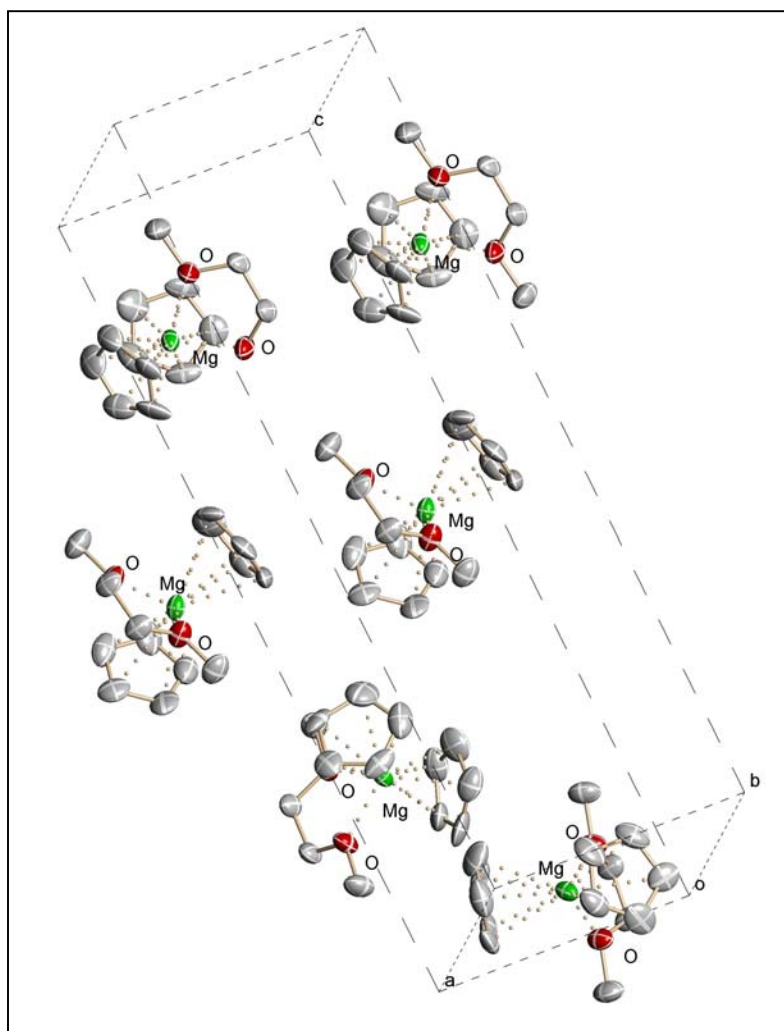


Abb. 6 : Zellzeichnung von Verbindung 3.

Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(diglyme-*O,O'*)magnesium (4)

Summenformel	$C_{16}H_{24}O_3Mg$
Molare Masse	288.66 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 816.30(6)$ pm $b = 1361.61(10)$ pm $\beta = 93.137(2)^\circ$ $c = 1431.18(11)$ pm
Zellvolumen	$1.5883(2)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.207 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.116 mm ⁻¹
F(000)	624
Kristallgröße	$0.80 \times 0.43 \times 0.36$ mm ³
Theta-Messbereich	2.07 to 32.50 °
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	42428
Unabhängige Reflexe	5666 [R(int) = 0.0569]
Vollständigkeit bis theta = 32.50 °	98.7 %
Max. und min. Transmission	0.9594 und 0.9128
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	5666 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F^2	1.039
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1106
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1144
Restelektronendichte (max/min)	0.474 und -0.261 e.Å ⁻³

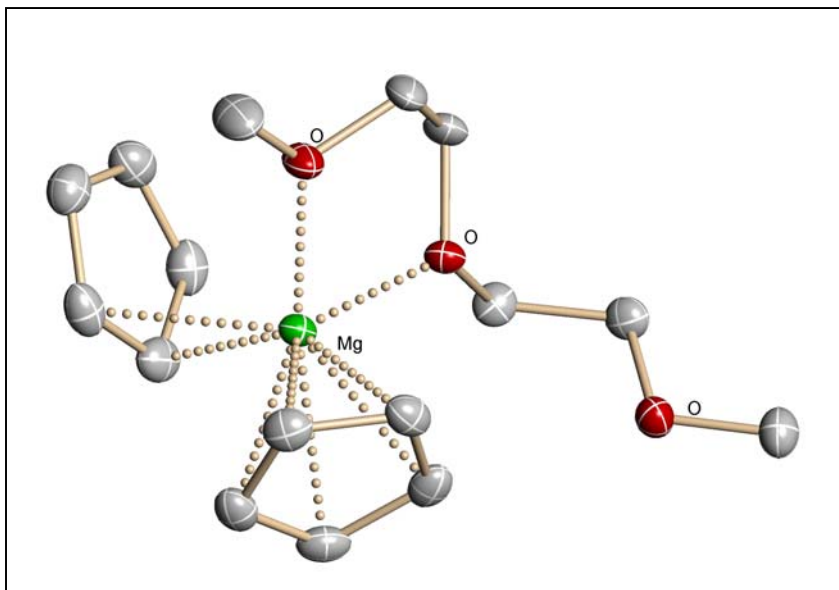


Abb. 7: Molekülstruktur von Verbindung 4.

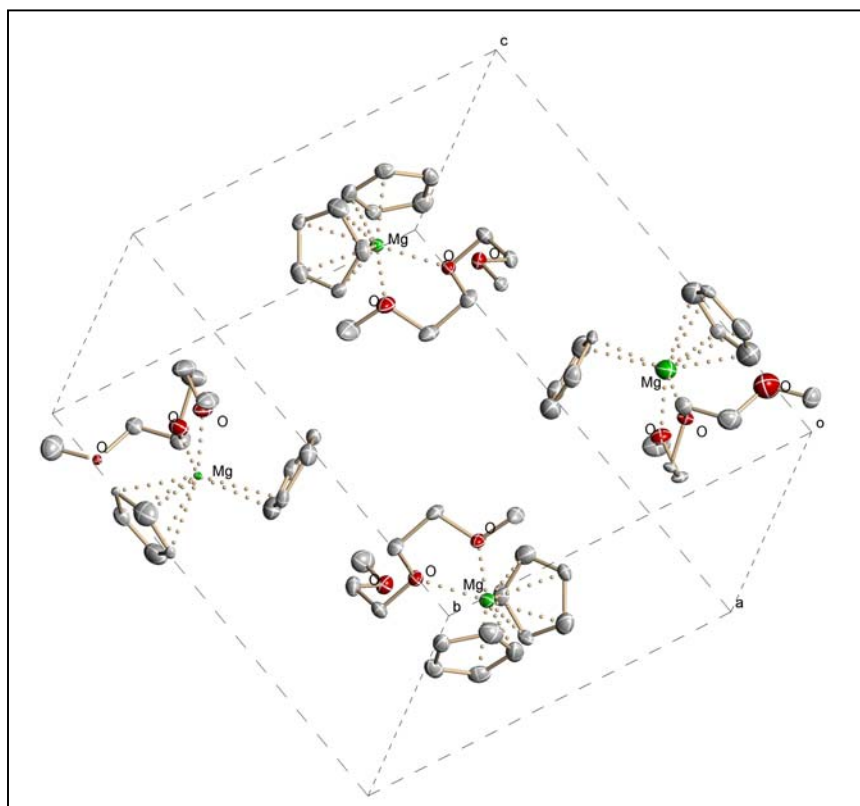


Abb. 8: Zellzeichnung von Verbindung 4.

Bis($\eta^1:\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)magnesium (5)

Summenformel	$C_{18}H_{26}O_2Mg$
Molare Masse	298.70 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter	$a = 902.45(12)$ pm $b = 885.42(12)$ pm $\beta = 105.734(2)^\circ$ $c = 1051.97(14)$ pm
Zellvolumen	$0.80908(19)$ nm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.226 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.112 mm ⁻¹
F(000)	324
Kristallgröße	$0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm ³
Theta-Messbereich	2.34 to 27.50°
Indexbereiche	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	9486
Unabhängige Reflexe	1961 [R(int) = 0.0544]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	98.9 %
Max. und min. Transmission	0.9779 und 0.9358
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	1961 / 1 / 190
Goodness-of-fit on F^2	1.033
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0959
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0536, wR2 = 0.0996
Restelektronendichte (max/min)	0.402 und -0.247 e.Å ⁻³

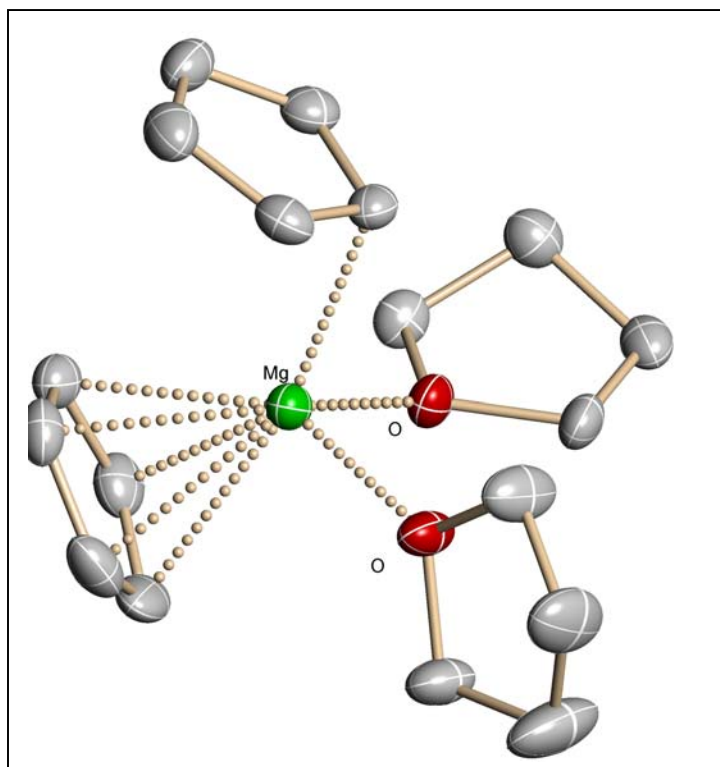


Abb. 9: Molekülstruktur von Verbindung 5.

Catena-Bis(η^2 : η^5 -cyclopentadienyl)(μ_2 -1,4-dioxan)magnesium (6)

Summenformel	$C_{14}H_{18}O_2Mg$
Molare Masse	242.59 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	a = 1023.91(17) pm b = 1170.4(2) pm $\beta = 92.359(3)^\circ$ c = 1031.18(17) pm
Zellvolumen	1.2347(4) nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.305 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.130 mm ⁻¹
F(000)	520
Kristallgröße	0.24 x 0.22 x 0.05 mm ³
Theta-Messbereich	1.99 to 27.50 °
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	14316
Unabhängige Reflexe	2821 [R(int) = 0.0842]
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	99.3 %
Max. und min. Transmission	0.9935 und 0.9694
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	2821 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F ²	0.811
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0828
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0890, wR2 = 0.0928
Restelektronendichte (max/min)	0.225 und -0.281 e.Å ⁻³

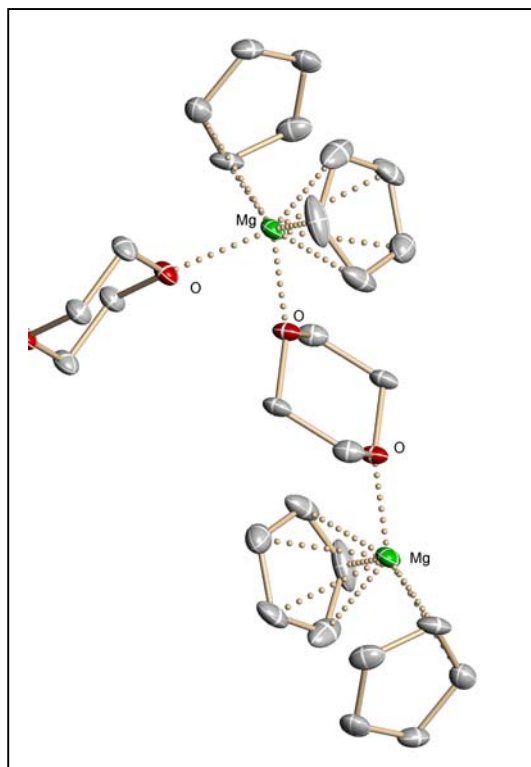


Abb. 10: Molekülstruktur von Verbindung 6.

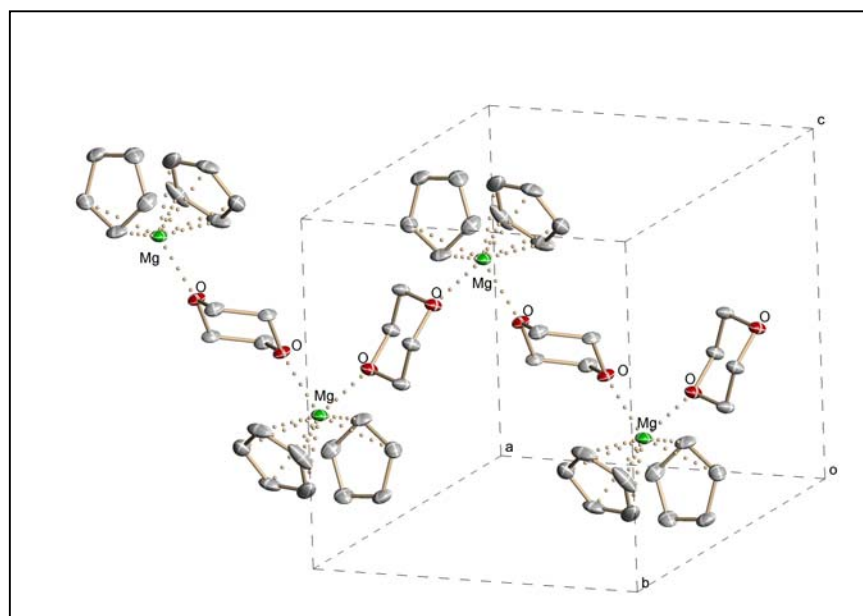


Abb. 11: Zellzeichnung von Verbindung 6.

Bis(η^1 : η^5 -cyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium (7)

Summenformel	$C_{16}H_{26}N_2Mg$
Molare Masse	270.70 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 1250.89(11)$ pm $b = 973.21(8)$ pm $\beta = 102.243(2)^\circ$ $c = 1331.40(11)$ pm
Zellvolumen	$1.5840(2)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.135 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.102 mm ⁻¹
F(000)	592
Kristallgröße	$0.34 \times 0.31 \times 0.22$ mm ³
Theta-Messbereich	2.03 to 27.50°
Indexbereiche	$-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	18327
Unabhängige Reflexe	3612 [R(int) = 0.0397]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.2 %
Max. und min. Transmission	0.9779 und 0.9661
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	3612 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F^2	1.061
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1616
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1723
Restelektronendichte (max/min)	0.680 und -0.241 e.Å ⁻³

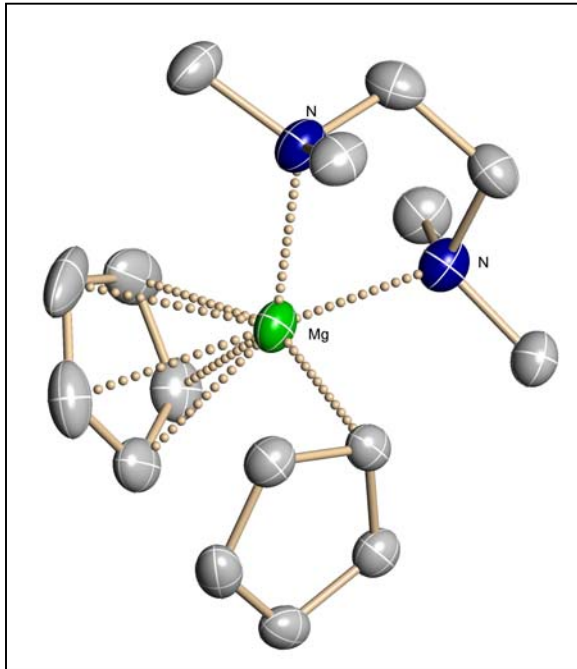


Abb. 12: Molekülstruktur von Verbindung 7.

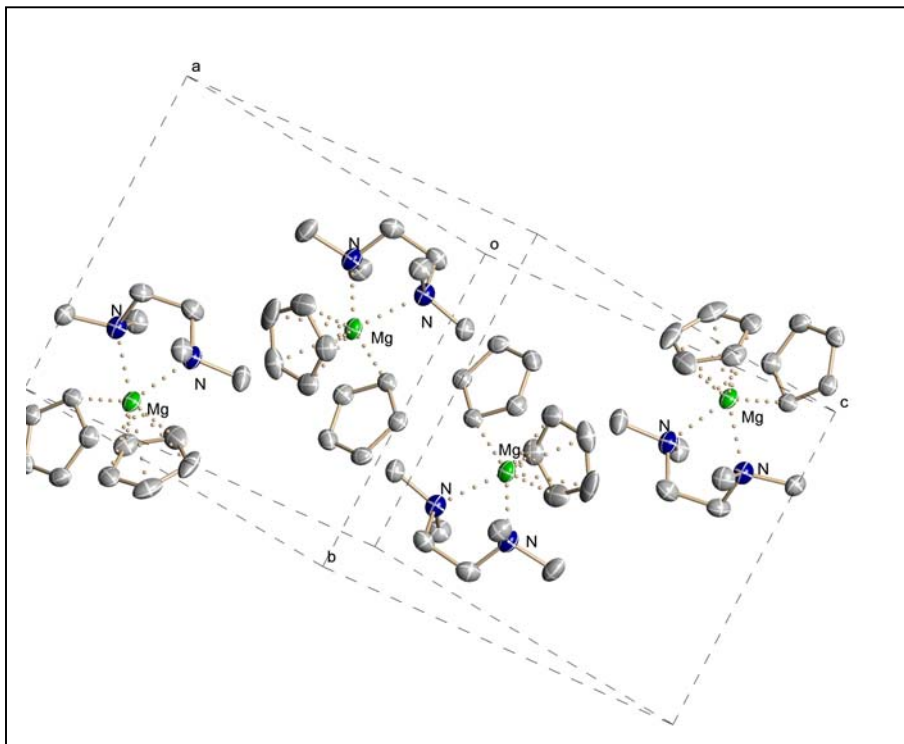


Abb. 13: Zellzeichnung von Verbindung

Cyclopentadienyl(*N,N,N',N''N''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-cyclopentadienid (8)

Summenformel	C ₁₉ H ₃₃ N ₃ Mg
Molare Masse	327.79 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Zellparameter	a = 1424.15(10) pm b = 1423.04(10) pm c = 945.81(7) pm
Zellvolumen	1.9168(2) nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.136 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.097 mm ⁻¹
F(000)	720
Kristallgröße	0.53 x 0.31 x 0.14 mm ³
Theta-Messbereich	2.02 to 27.50 °
Indexbereiche	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	22197
Unabhängige Reflexe	2336 [R(int) = 0.0712]
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.9866 und 0.9506
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	2336 / 1 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.027
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1250
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1279
Restelektronendichte (max/min)	0.467 und -0.200 e.Å ⁻³

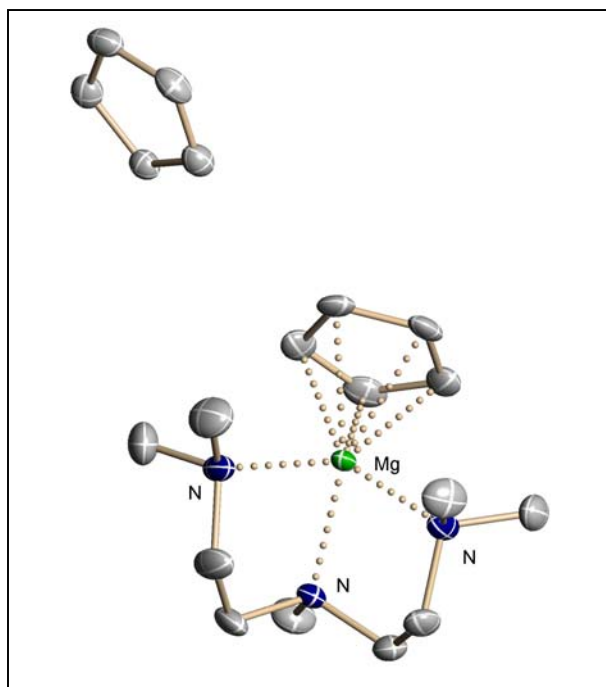


Abb. 14: Molekülstruktur von Verbindung 8.

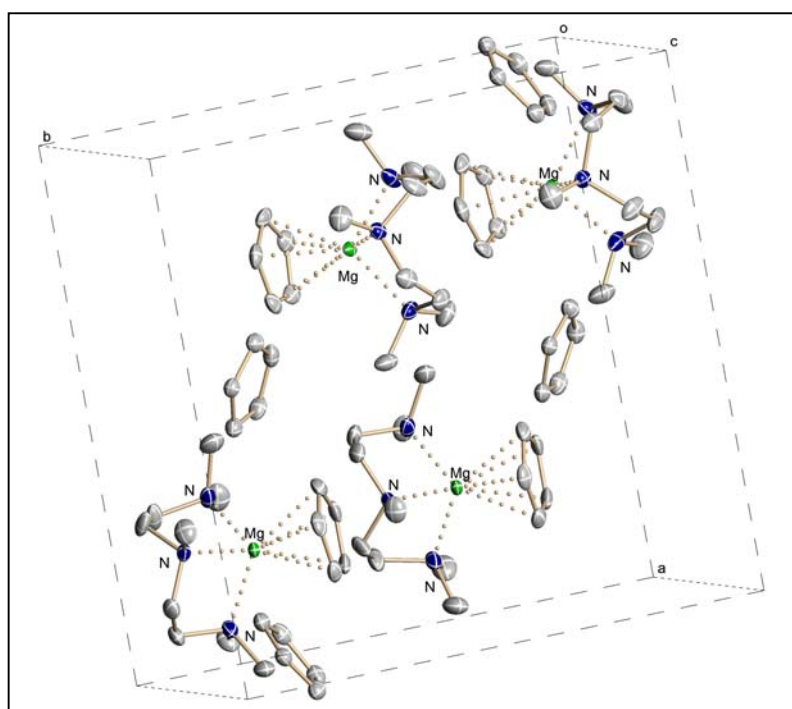


Abb. 15: Zellzeichnung von Verbindung 8.

(15-Krone-5)bis(pyridin)magnesium-bis(cyclopentadienid) (9)

Summenformel	$C_{30}H_{40}N_2O_5Mg$
Molare Masse	532.95 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 1303.18(6)$ pm $b = 1263.36(6)$ pm $\beta = 106.0990(10)^\circ$ $c = 1806.04(9)$ pm
Zellvolumen	$2.8568(2)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.239 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.103 mm ⁻¹
F(000)	1144
Kristallgröße	$0.26 \times 0.14 \times 0.12$ mm ³
Theta-Messbereich	1.99 to 27.50°
Indexbereiche	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	33488
Unabhängige Reflexe	6509 [R(int) = 0.0825]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.1 %
Max. und min. Transmission	0.9877 und 0.9737
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	6509 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F^2	0.774
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0588
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0973, wR2 = 0.0678
Restelektronendichte (max/min)	0.234 und -0.232 e.Å ⁻³

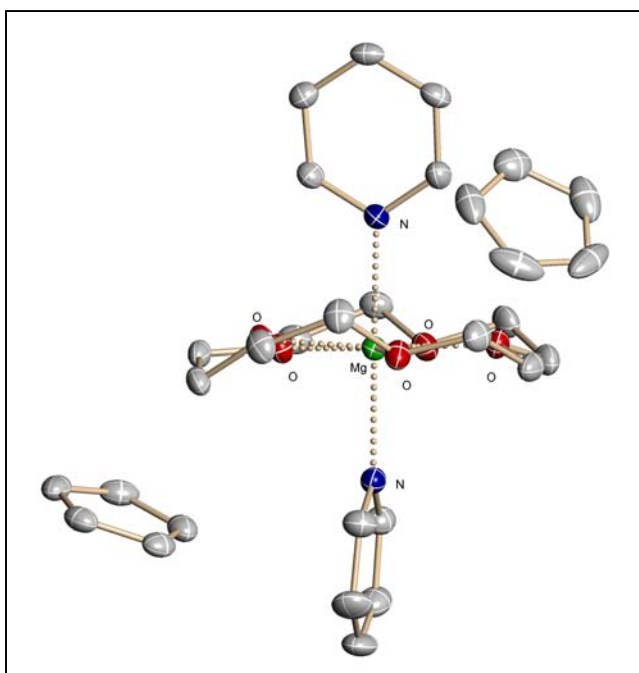


Abb. 16: Molekülstruktur von Verbindung 9.

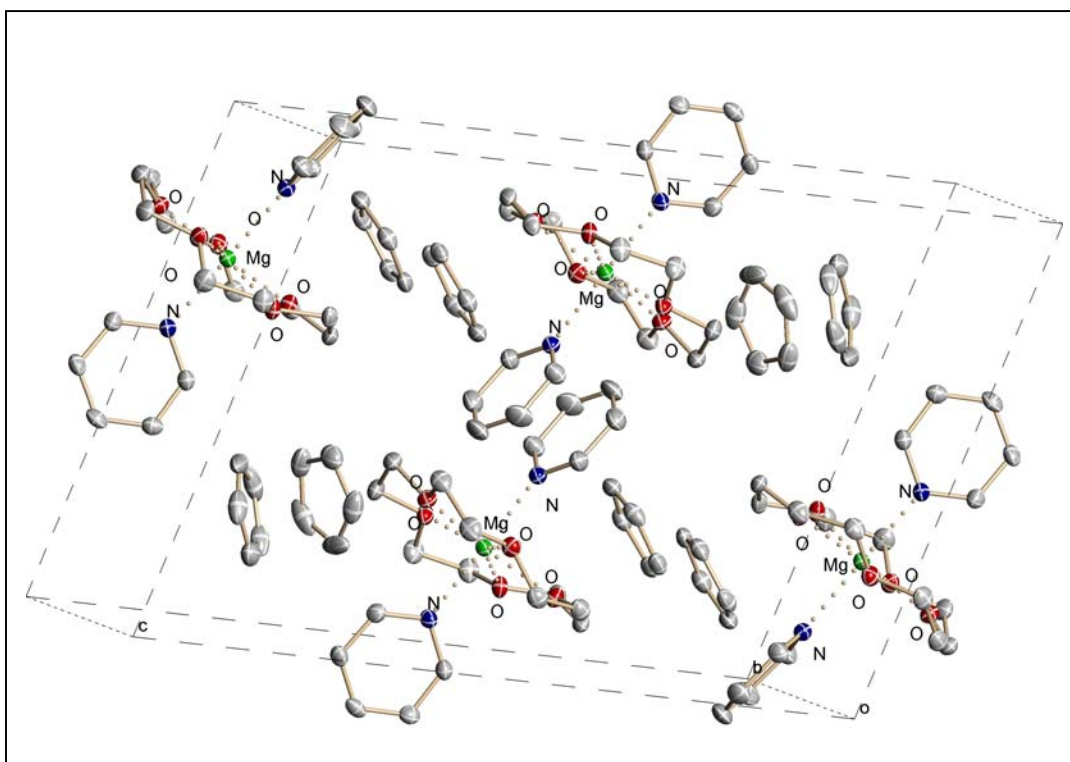


Abb. 17: Zellzeichnung von Verbindung 9.

Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) -150 °C (10a)

Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ O ₆ S ₆ Mg	
Molare Masse	623.26 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 836.64(2) pm	α = 74.1384(7) °
	b = 935.93(2) pm	β = 73.2940(7) °
	c = 1100.10(2) pm	γ = 88.7893(8) °
Zellvolumen	0.79210(3) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.307 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.484 mm ⁻¹	
F(000)	334	
Kristallgröße	0.65 x 0.48 x 0.26 mm ³	
Theta-Messbereich	2.27 to 37.50 °	
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	34424	
Unabhängige Reflexe	7937 [R(int) = 0.0297]	
Vollständigkeit bis theta = 37.50 °	95.1 %	
Max. und min. Transmission	0.8845 und 0.7438	
Strukturverfeinerung	An F ²	
Data / restraints / parameters	7937 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F ²	1.071	
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0855	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0870	
Restelektronendichte (max/min)	0.551 und -0.406 e.Å ⁻³	

Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) -100 °C (10c)

Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ O ₆ S ₆ Mg	
Molare Masse	623.26 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 838.95(2) pm	$\alpha = 73.9330(10)^\circ$
	b = 939.38(2) pm	$\beta = 73.2510(10)^\circ$
	c = 1104.22(2) pm	$\gamma = 88.6360(10)^\circ$
Zellvolumen	0.79928(3) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.295 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.480 mm ⁻¹	
F(000)	334	
Kristallgröße	0.65 x 0.48 x 0.29 mm ³	
Theta-Messbereich	2.26 to 37.50 °	
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	34734	
Unabhängige Reflexe	8007 [R(int) = 0.0290]	
Vollständigkeit bis theta = 37.50 °	95.1 %	
Max. und min. Transmission	0.8734 und 0.7457	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	8007 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
R-Werte für [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0938	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0957	
Restelektronendichte (max/min)	0.532 und -0.354 e.Å ⁻³	

Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(cyclopentadienid) -60 °C (10c)

Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ O ₆ S ₆ Mg	
Molare Masse	623.26 g/mol	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 840.75(3) pm	$\alpha = 73.7510(10)^\circ$
	b = 941.67(3) pm	$\beta = 73.1980(10)^\circ$
	c = 1107.26(4) pm	$\gamma = 88.5170(10)^\circ$
Zellvolumen	0.80424(5) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.287 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.477 mm ⁻¹	
F(000)	334	
Kristallgröße	0.65 x 0.48 x 0.29 mm ³	
Theta-Messbereich	2.26 to 37.50 °	
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	35038	
Unabhängige Reflexe	8063 [R(int) = 0.0308]	
Vollständigkeit bis theta = 37.50 °	95.2 %	
Max. und min. Transmission	0.8741 und 0.7469	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	8063 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
R-Werte für [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.1011	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1040	
Restelektronendichte (max/min)	0.477 und -0.296 e.Å ⁻³	

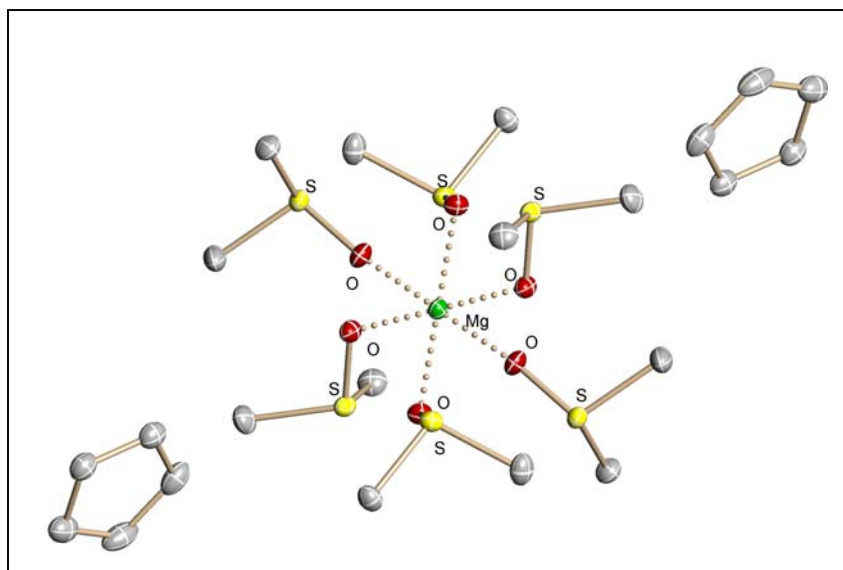


Abb. 18: Molekülstruktur von Verbindung 10.

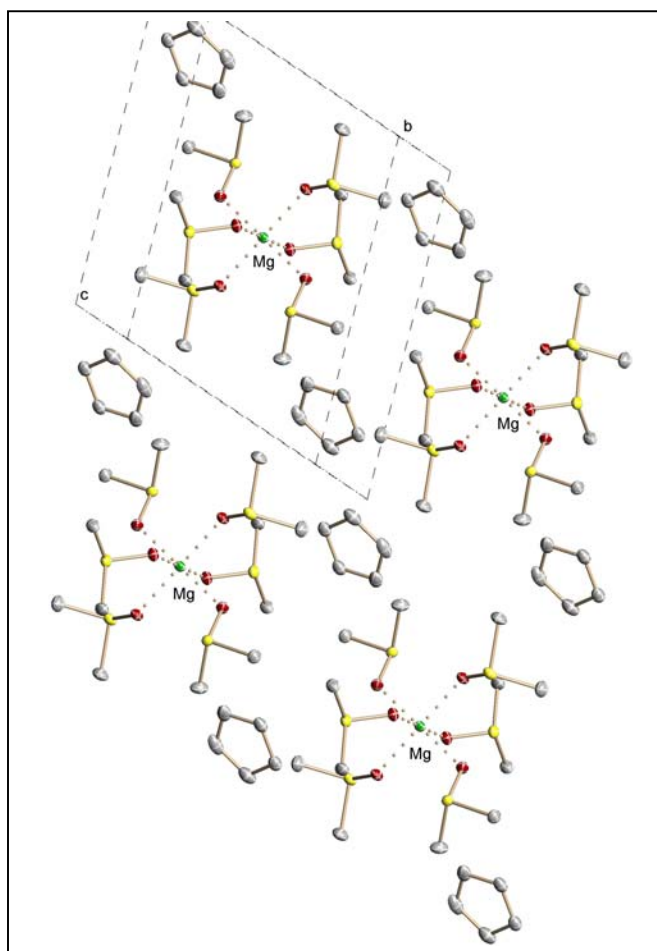


Abb. 19: Zellzeichnung von Verbindung 10.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11)

Summenformel	$C_{20}H_{30}Mg$
Molare Masse	294.75 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 991.28(5)$ pm $b = 1258.27(7)$ pm $\beta = 91.5930(10)^\circ$ $c = 2255.25(12)$ pm
Zellvolumen	$2.8119(3)$ nm ³
Z	6
Berechnete Dichte	1.044 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.088 mm ⁻¹
F(000)	972
Kristallgröße	$0.36 \times 0.34 \times 0.26$ mm ³
Theta-Messbereich	2.43 to 27.50°
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	33177
Unabhängige Reflexe	6407 [R(int) = 0.0544]
Vollständigkeit bis theta = 27.50°	99.2 %
Max. und min. Transmission	0.9774 und 0.9689
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	6407 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F^2	0.952
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1308
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0902, wR2 = 0.1448
Restelektronendichte (max/min)	0.321 und -0.179 e.Å ⁻³

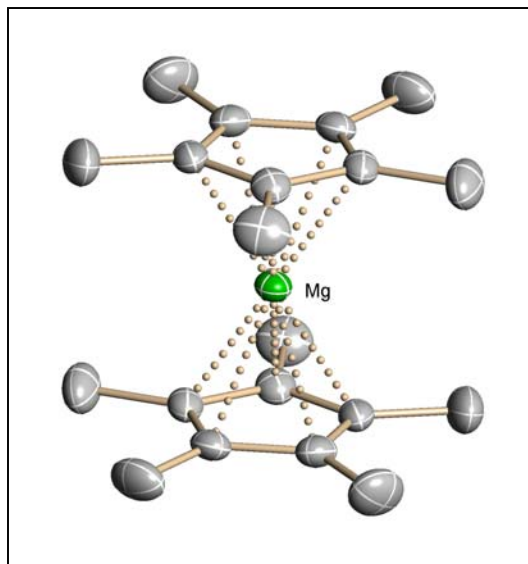


Abb. 20: Struktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11).

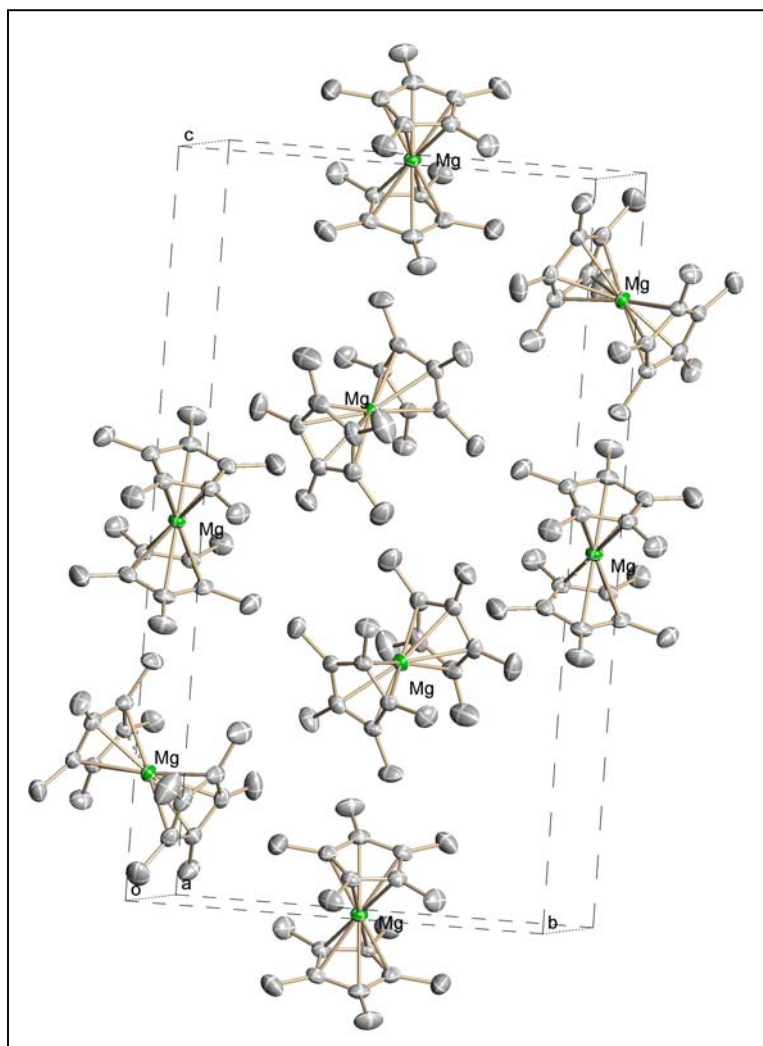


Abb. 21: Zellzeichnung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (11).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-Dioxan (12)

Summenformel	$C_{24}H_{38}O_2Mg$
Molare Masse	382.85 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	a = 978.08(9) pm b = 907.40(8) pm $\beta = 90.543(2)^\circ$ c = 1307.67(12) pm
Zellvolumen	1.16052(18) nm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.096 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.091 mm ⁻¹
F(000)	420
Kristallgröße	0.48 x 0.48 x 0.22 mm ³
Theta-Messbereich	2.59 to 27.50 °
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	13362
Unabhängige Reflexe	2642 [R(int) = 0.0320]
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	99.2 %
Max. und min. Transmission	0.9802 und 0.9575
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	2642 / 0 / 129
Goodness-of-fit on F ²	1.128
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1901
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1937
Restelektronendichte (max/min)	0.349 und -0.229 e.Å ⁻³

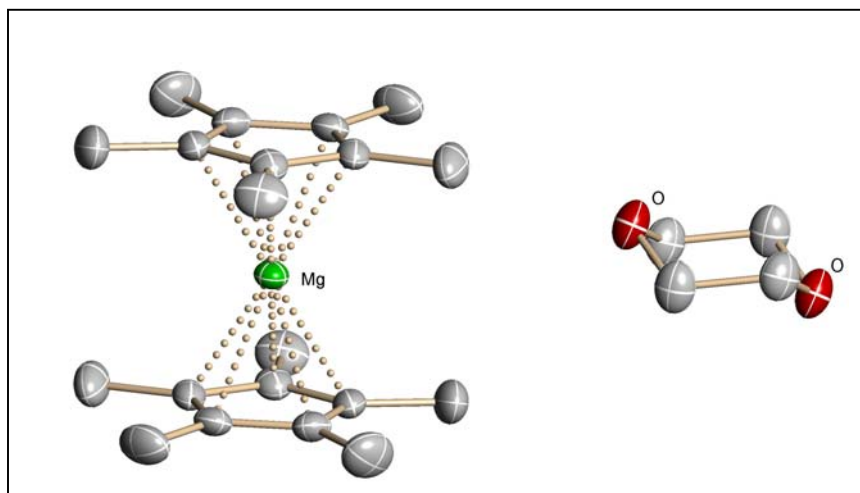


Abb. 22: Struktur von Verbindung 12.

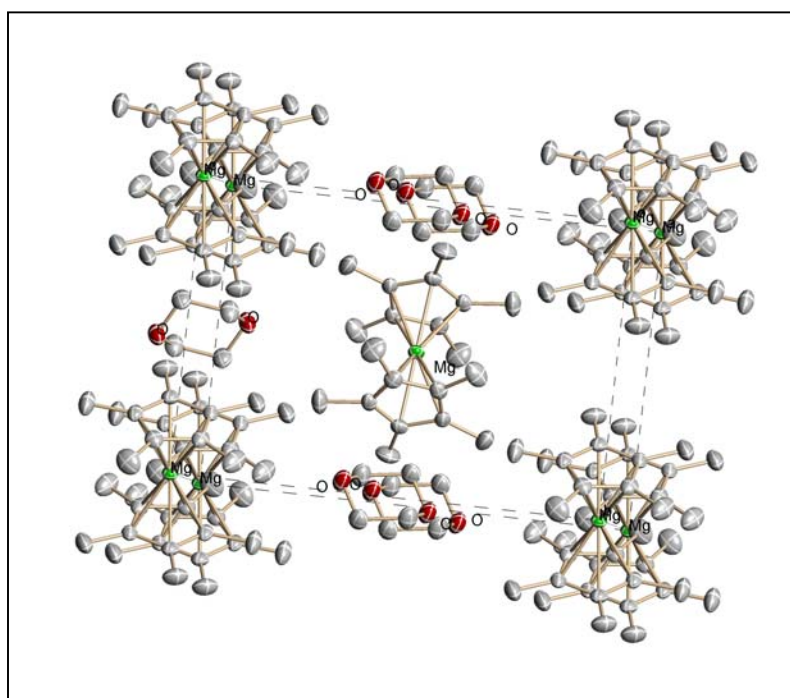


Abb. 23: Zellzeichnung von Verbindung 12.

Bis- μ_2 (methoxo)bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)bis-magnesium (13)

Summenformel	$C_{30}H_{52}O_4Mg_2$	
Molare Masse	525.34 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P-1$	
Zellparameter	$a = 871.4(2)$ pm	$\alpha = 94.938(4)^\circ$
	$b = 1197.9(3)$ pm	$\beta = 96.676(5)^\circ$
	$c = 1544.8(4)$ pm	$\gamma = 107.785(4)^\circ$
Zellvolumen	$1.5123(6)$ nm ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.154 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.111 mm ⁻¹	
F(000)	576	
Kristallgröße	$0.52 \times 0.24 \times 0.10$ mm ³	
Theta-Messbereich	2.10 to 26.00 °	
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	16641	
Unabhängige Reflexe	5902 [R(int) = 0.1196]	
Vollständigkeit bis theta = 26.00 °	99.4 %	
Max. und min. Transmission	0.9890 und 0.9447	
Strukturverfeinerung	an F^2	
Data / restraints / parameters	5902 / 0 / 337	
Goodness-of-fit on F^2	0.903	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0725, wR2 = 0.1751	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1239, wR2 = 0.1939	
Restelektronendichte (max/min)	0.850 und -0.461 e.Å ⁻³	

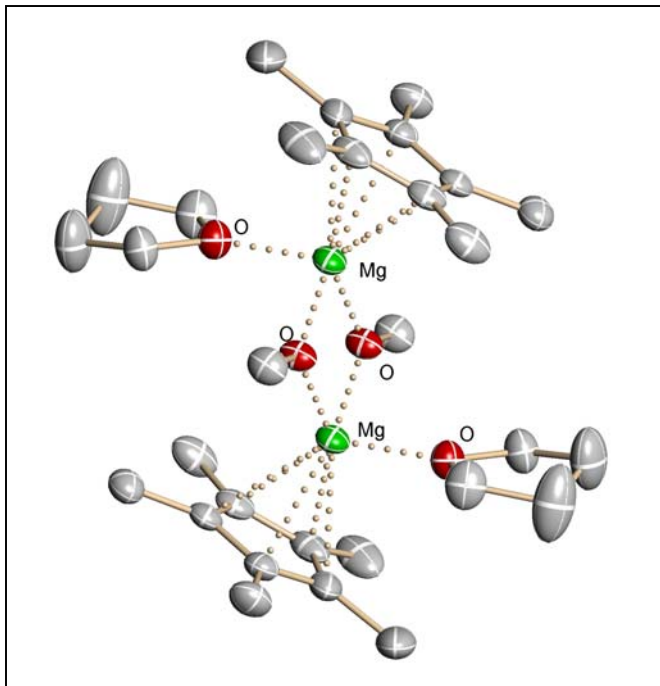


Abb. 24: Struktur von Verbindung 13.

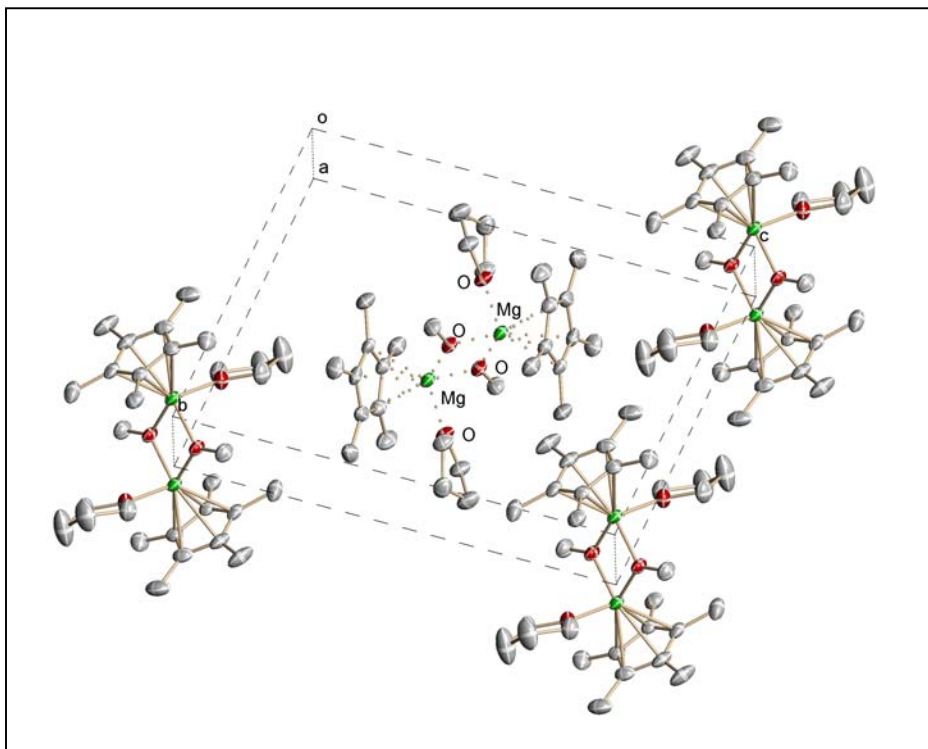


Abb. 25: Zellzeichnung von Verbindung 13.

**Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(butanolatopentamethyl-
cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)bis-magnesium (14)**

Summenformel	$C_{56}H_{92}O_4Mg_2$	
Molare Masse	877.92 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P-1$	
Zellparameter	$a = 1009.37(11)$ pm	$\alpha = 77.645(2)^\circ$
	$b = 1191.93(12)$ pm	$\beta = 68.443(2)^\circ$
	$c = 1218.41(13)$ pm	$\gamma = 82.618(2)^\circ$
Zellvolumen	$1.3298(2)$ nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.096 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.087 mm ⁻¹	
F(000)	484	
Kristallgröße	$0.72 \times 0.17 \times 0.14$ mm ³	
Theta-Messbereich	1.75 to 27.50 °	
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$	
Gemessene Reflexe	16038	
Unabhängige Reflexe	5943 [R(int) = 0.0436]	
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	97.2 %	
Max. und min. Transmission	0.9879 und 0.9398	
Strukturverfeinerung	an F^2	
Data / restraints / parameters	5943 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on F^2	0.950	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1061	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1346	
Restelektronendichte (max/min)	0.334 und -0.272 e.Å ⁻³	

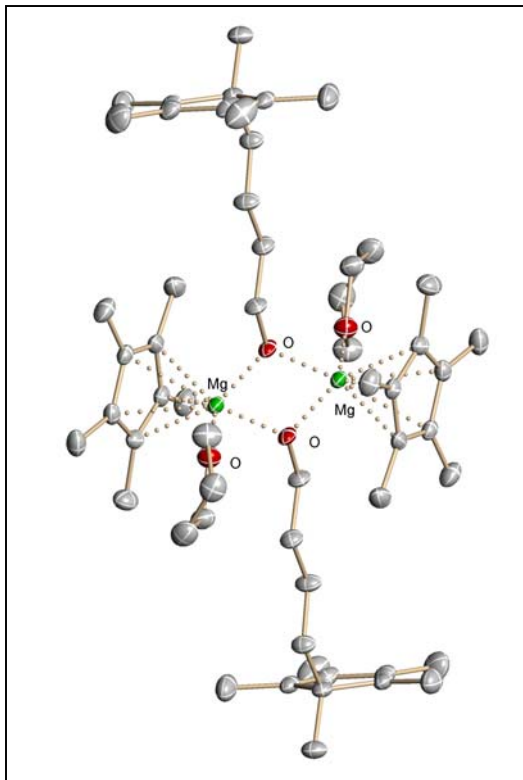


Abb. 26: Struktur von Verbindung 14.

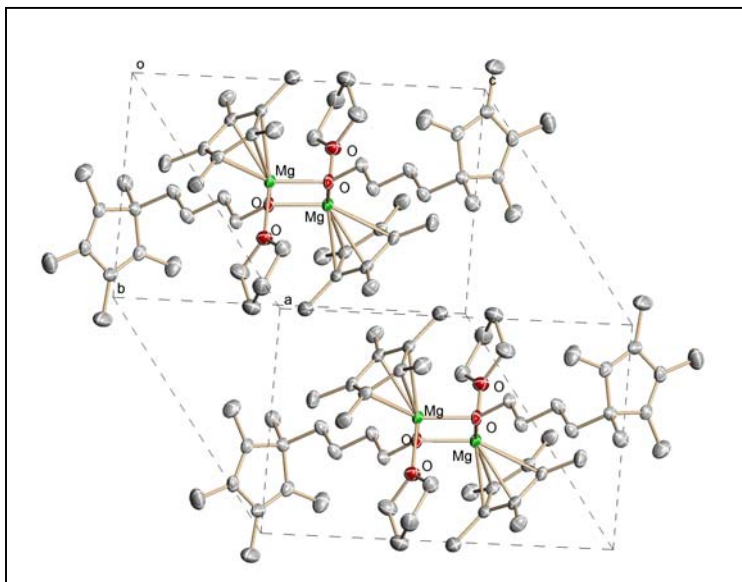


Abb. 27: Zellzeichnung von Verbindung 14.

(15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium-pentamethylcyclopentadienid-(15-Krone-5)-Toluol (1/1/1) (15)

Summenformel	$C_{47}H_{78}O_{10}Mg$
Molare Masse	827.40 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zellparameter	a = 1344.59(14) pm b = 1469.72(16) pm c = 2377.7(3) pm
Zellvolumen	4.6988(9) nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.170 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.092 mm ⁻¹
F(000)	1808
Kristallgröße	0.43 x 0.26 x 0.12 mm ³
Theta-Messbereich	2.05 to 25.00 °
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	48083
Unabhängige Reflexe	4600 [R(int) = 0.1191]
Vollständigkeit bis theta = 25.00 °	99.9 %
Max. und min. Transmission	0.9891 und 0.9616
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	4600 / 34 / 461
Goodness-of-fit on F ²	0.871
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1635
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1294, wR2 = 0.1860
Absolute structure parameter	0(10)
Restelektronendichte (max/min)	0.279 und -0.243 e.Å ⁻³

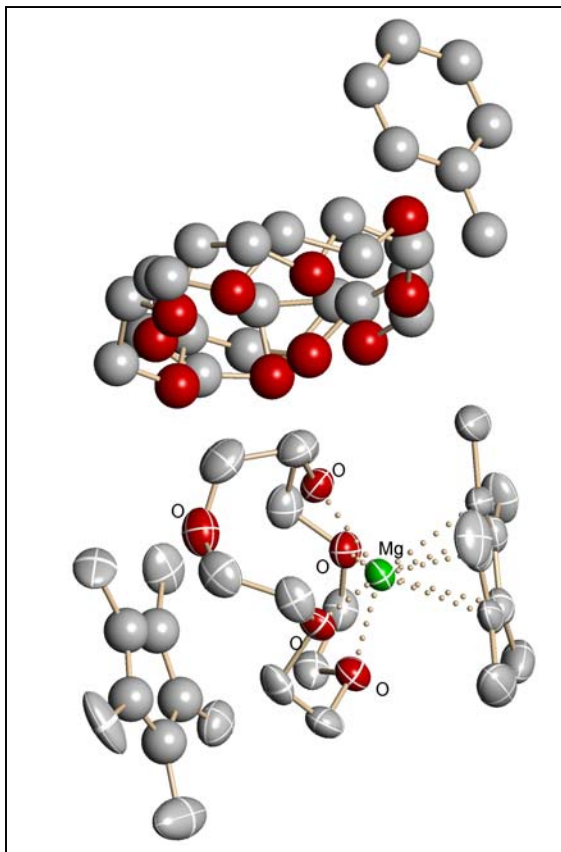


Abb. 28: Struktur von Verbindung 15.

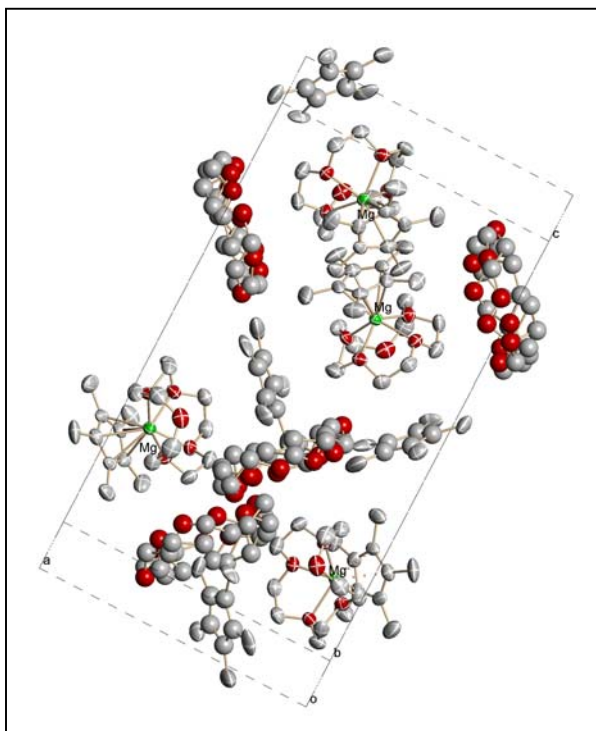


Abb. 29: Zellzeichnung von Verbindung 15.

Butyl(15-Krone-5)(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium (16)

Summenformel	$C_{24}H_{44}O_5Mg$
Molare Masse	436.90 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 1138.6(2)$ pm $b = 1338.3(3)$ pm $\beta = 103.396(3)^\circ$ $c = 1724.4(3)$ pm
Zellvolumen	$2.5562(8)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.135 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.099 mm ⁻¹
F(000)	960
Kristallgröße	$0.25 \times 0.20 \times 0.20$ mm ³
Theta-Messbereich	2.39 to 24.98°
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	25235
Unabhängige Reflexe	4481 [R(int) = 0.1282]
Vollständigkeit bis theta = 24.98°	99.9 %
Max. und min. Transmission	0.9805 und 0.9757
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	4481 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F^2	0.733
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1026
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1425, wR2 = 0.1190
Restelektronendichte (max/min)	0.265 und -0.260 e.Å ⁻³

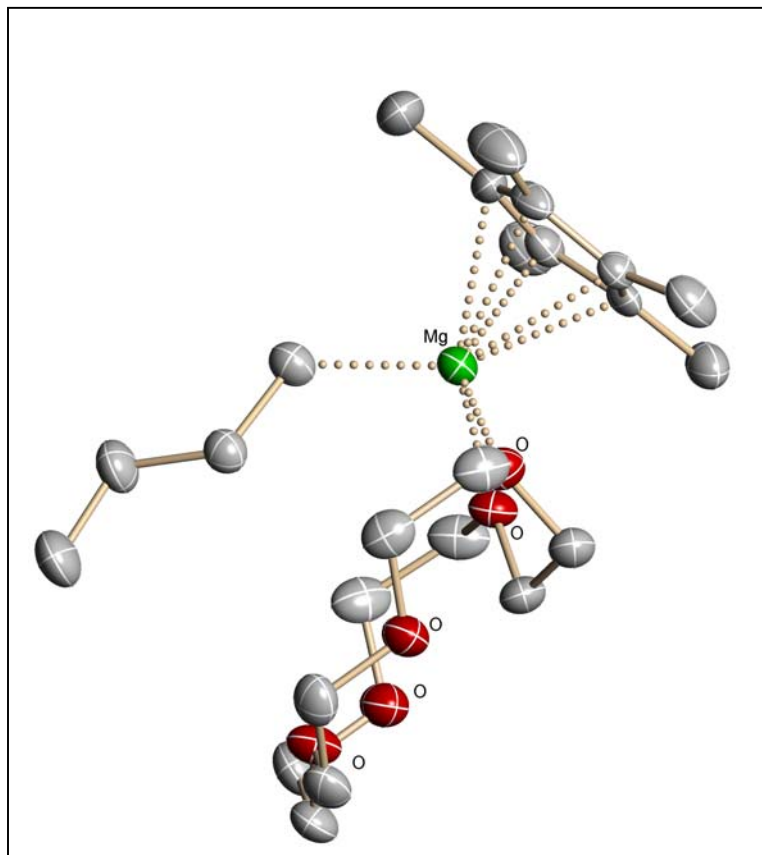


Abb. 30 : Struktur von Verbindung 16.

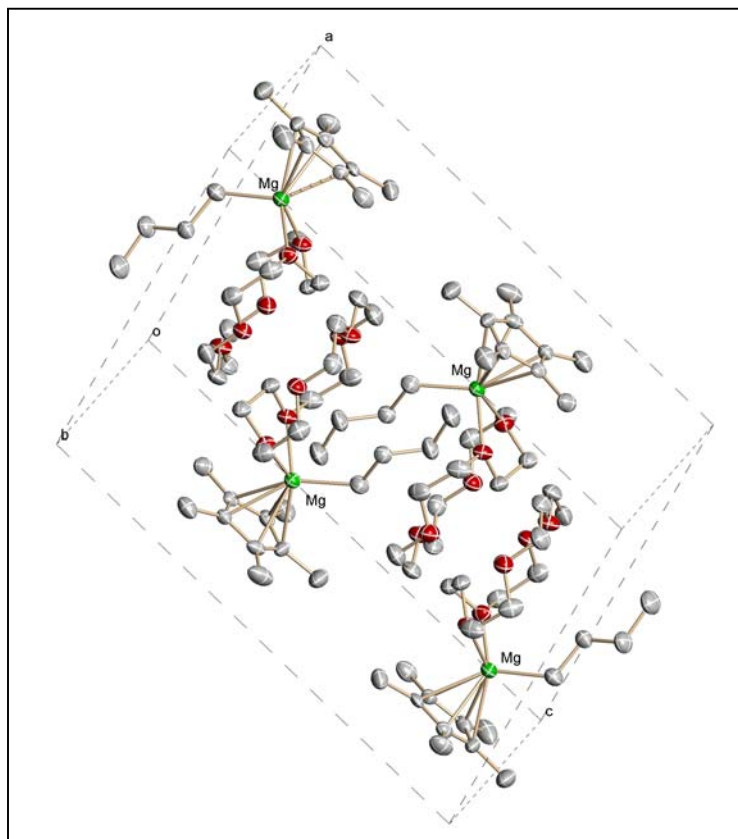


Abb. 31 : Zellzeichnung von Verbindung 16.

(Pentamethylcyclopentadienyl)(peroxopentamethylcyclopentadienyl)(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)magnesium (17)

Summenformel	C ₂₆ H ₄₆ N ₂ O ₂ Mg	
Molare Masse	442.96 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zellparameter	a = 821.23(17) pm	
	b = 2063.1(4) pm	β = 103.215(4) °
	c = 1640.9(3) pm	
Zellvolumen	2.7066(10) nm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.087 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	976	
Kristallgröße	0.46 x 0.17 x 0.14 mm ³	
Theta-Messbereich	1.97 to 25.00 °	
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	27261	
Unabhängige Reflexe	4776 [R(int) = 0.0925]	
Vollständigkeit bis theta = 25.00 °	100.0 %	
Max. und min. Transmission	0.9878 und 0.9605	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	4776 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F ²	0.767	
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0792	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1030, wR2 = 0.0902	
Restelektronendichte (max/min)	0.180 und -0.181 e.Å ⁻³	

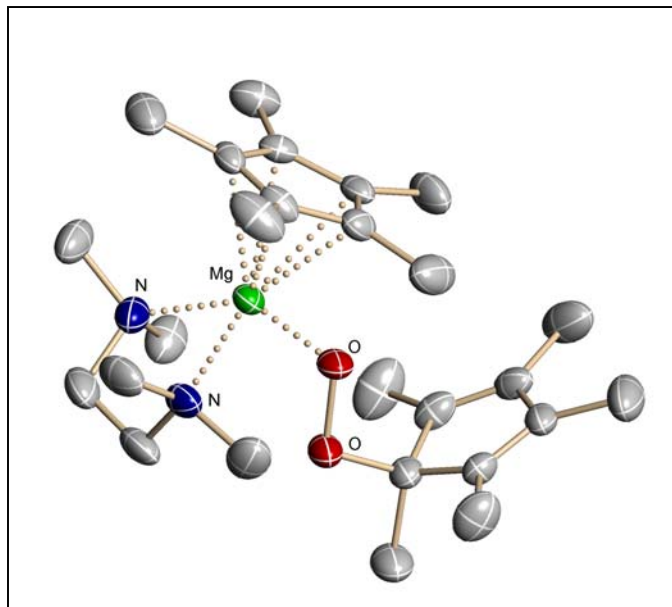


Abb. 32: Struktur Verbindung 17.

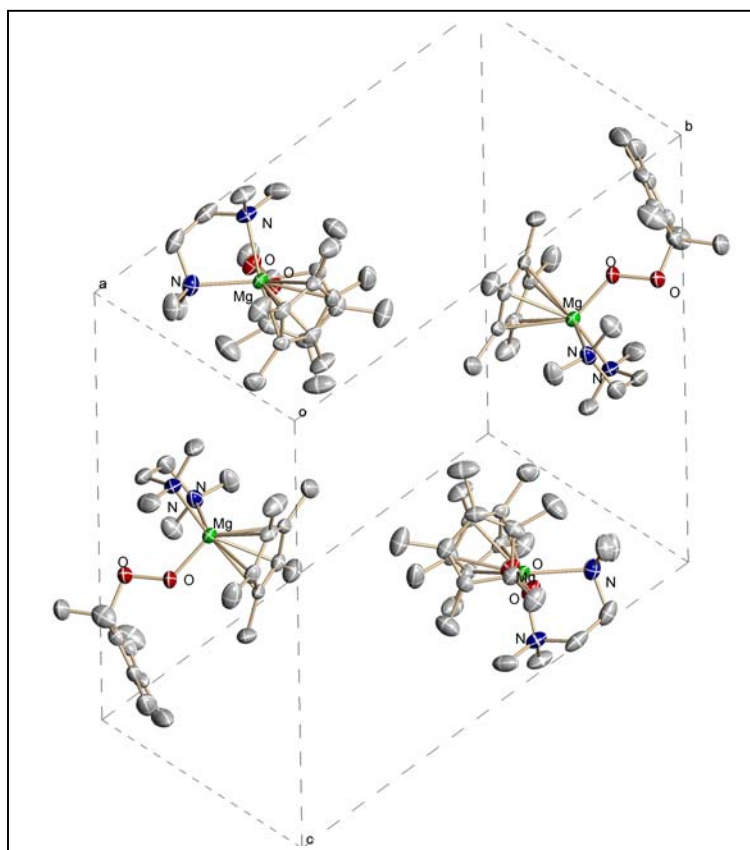


Abb. 33: Zellzeichnung von Verbindung 17.

Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(pentamethylcyclopentadienid) (18)

Summenformel	$C_{128}H_{262}O_{24}S_{18}Mg_3$
Molare Masse	2835.39 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Zellparameter	$a = 2438.36(15)$ pm $b = 2275.26(14)$ pm $\beta = 90.7730(10)^\circ$ $c = 1489.93(9)$ pm
Zellvolumen	$8.2652(9)$ nm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.139 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.302 mm ⁻¹
F(000)	3092
Kristallgröße	$0.20 \times 0.20 \times 0.15$ mm ³
Theta-Messbereich	1.79 to 20.00°
Indexbereiche	$-23 \leq h \leq 23, -21 \leq k \leq 21, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	25701
Unabhängige Reflexe	3986 [R(int) = 0.1517]
Vollständigkeit bis theta = 20.00 °	99.8 %
Max. und min. Transmission	0.9561 und 0.9420
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	3986 / 10 / 396
Goodness-of-fit on F^2	0.865
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1914
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1724, wR2 = 0.2264
Restelektronendichte (max/min)	0.361 und -0.361 e.Å ⁻³

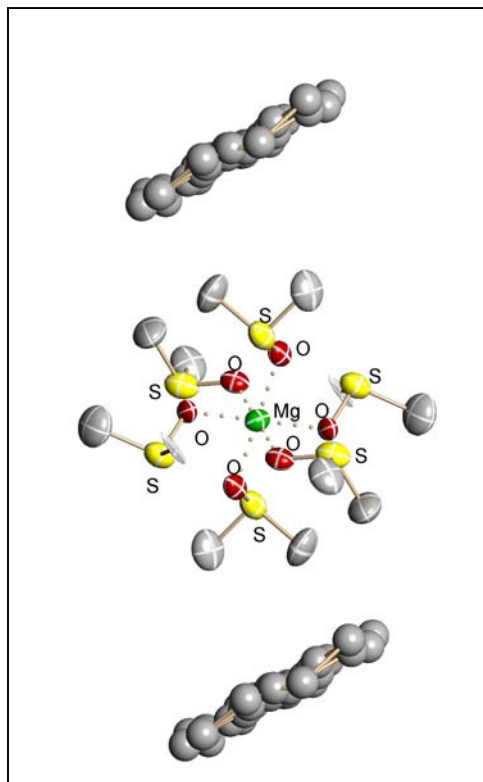


Abb. 34: Struktur von Verbindung **18**, (Darstellung mit fehlgeordneten Cp⁻-Anionen).

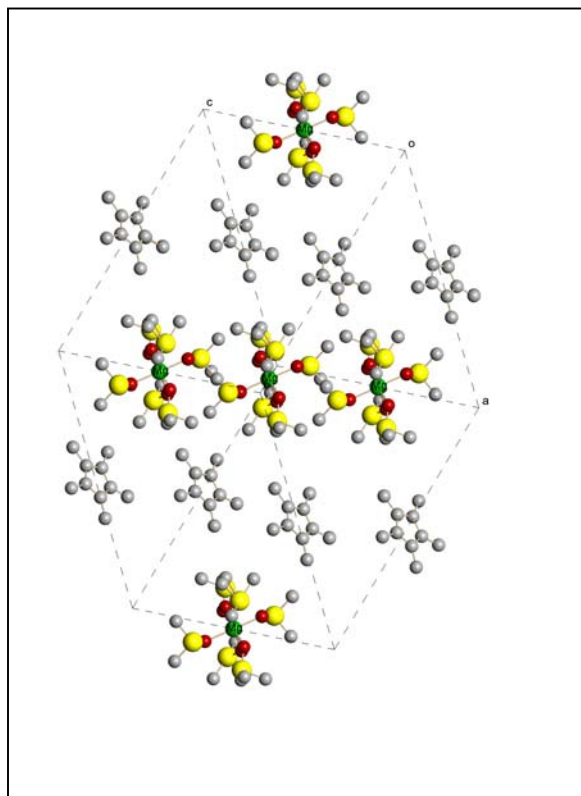


Abb. 35: Zellzeichnung von Verbindung **18**, (Fehlgeordnungen der Cp⁻-Anionen nicht dargestellt).

Bis(1,4-dioxan)bis(indenyl)magnesium-dioxan (20)

Summenformel	$C_{64}H_{84}O_{14}Mg_2$
Molare Masse	1125.93 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	a = 1139.55(4) pm b = 1329.70(5) pm $\beta = 101.7610(10)^\circ$ c = 1971.50(7) pm
Zellvolumen	2.92462(18) nm ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.279 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.108 mm ⁻¹
F(000)	1208
Kristallgröße	0.49 x 0.45 x 0.41 mm ³
Theta-Messbereich	2.38 to 32.49 °
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	78472
Unabhängige Reflexe	10483 [R(int) = 0.0371]
Vollständigkeit bis theta = 32.49 °	99.1 %
Max. und min. Transmission	0.9572 und 0.9492
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	10483 / 1 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.049
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1249
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1322
Restelektronendichte (max/min)	0.416 und -0.217 e.Å ⁻³

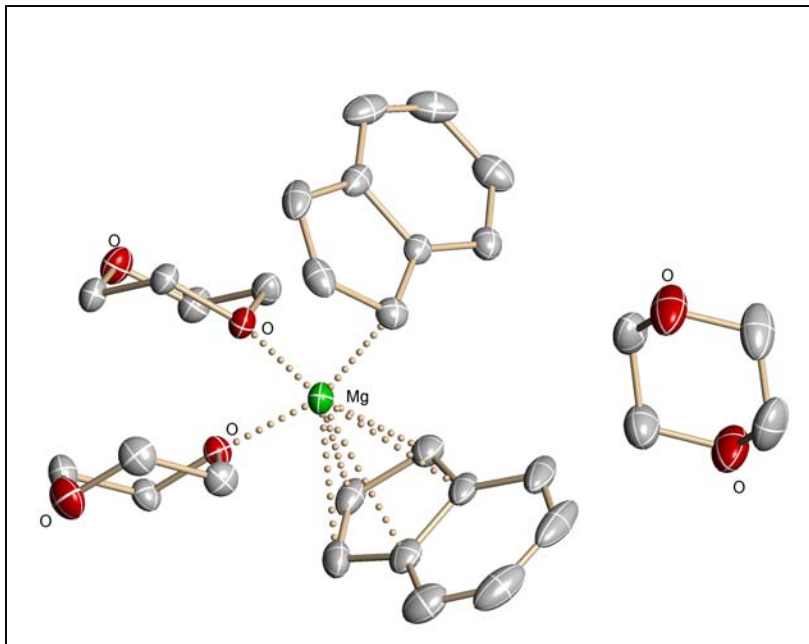


Abb. 36: Struktur von Verbindung 20.

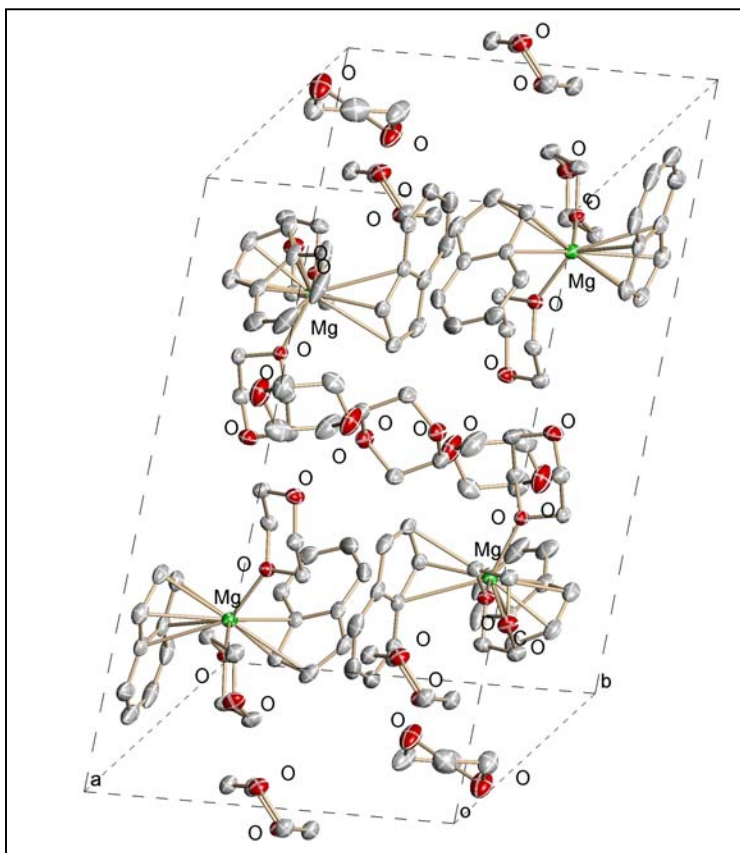


Abb. 37: Zellzeichnung von Verbindung 20.

Bis(indenyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)magnesium (21)

Summenformel	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ Mg	
Molare Masse	370.81	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristall System	monoklin	
Raum Gruppe	Cc	
Zellparameter	a = 846.59(17) pm	b = 101.34(3) °
	b = 2345.7(5) pm	
	c = 1060.7(2) pm	
Volume	2.0653(7) nm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.193 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.097 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta Messbereich	2.60 to 27.50 °	
Indexbereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -29 ≤ k ≤ 30, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	12190	
Unabhängige Reflexe	2354 [R(int) = 0.0567]	
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	99.2 %	
Max. und min. Transmission	0.9809 und 0.9716	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	2354 / 2 / 248	
Goodness-of-fit on F ²	0.970	
R-Werte für I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0913	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0588, wR2 = 0.0950	
Restelektronendichte (max/min)	0.266 und -0.201 e.Å ⁻³	

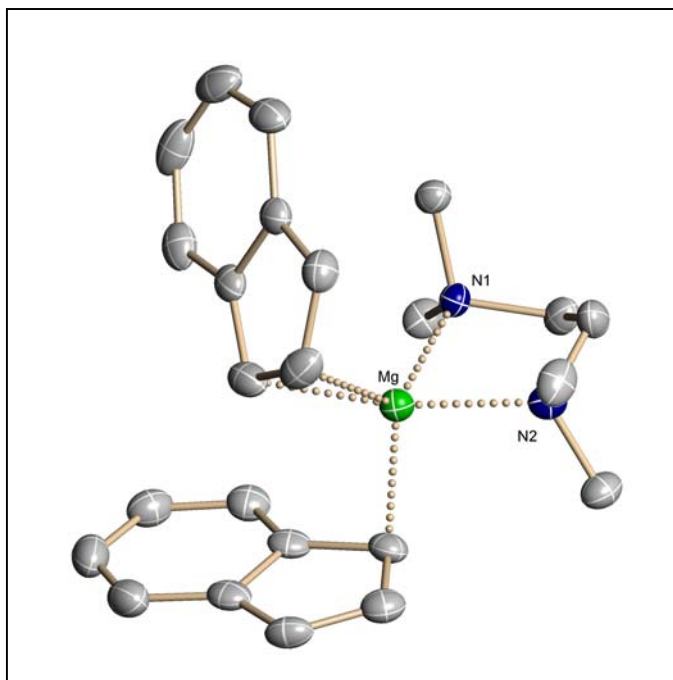


Abb. 38: Struktur von Verbindung 21.

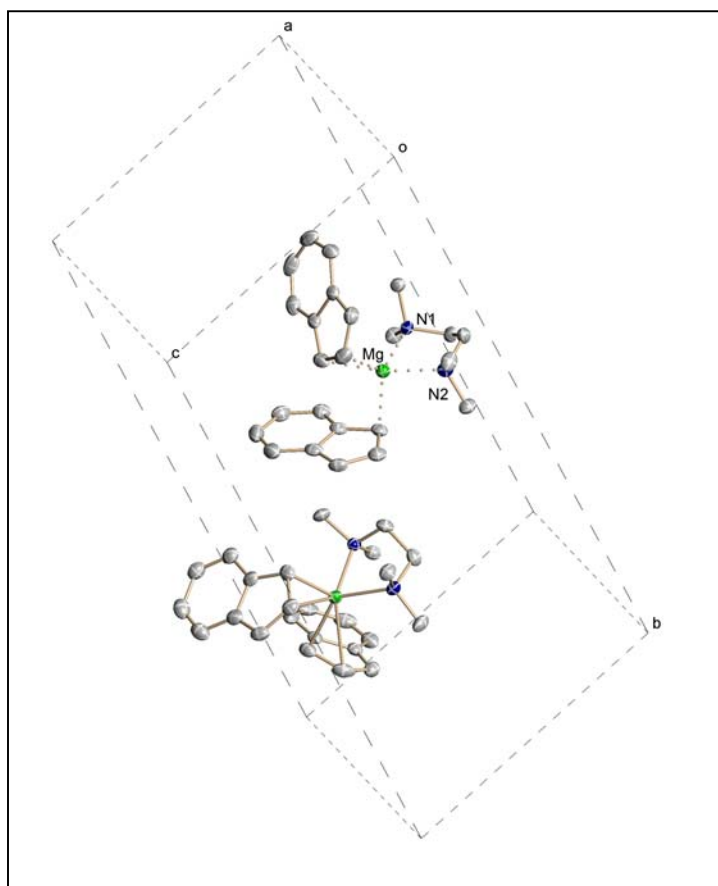


Abb. 39: Struktur von Verbindung 21.

Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid)-tetrahydrofuran (22)

Summenformel	C ₅₀ H ₇₈ O ₈ Mg	
Molare Masse	831.43 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 985.91(9) pm	α = 99.914(2) °
	b = 1091.88(10) pm	β = 101.064(2) °
	c = 1177.42(11) pm	γ = 105.321(2) °
Zellvolumen	1.16599(19) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.184 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	454	
Kristallgröße	0.34 x 0.19 x 0.19 mm ³	
Theta-Messbereich	2.21 to 27.00 °	
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	13724	
Unabhängige Reflexe	5033 [R(int) = 0.0373]	
Vollständigkeit bis theta = 27.00 °	98.8 %	
Max. und min. Transmission	0.9831 und 0.9701	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	5033 / 26 / 348	
Goodness-of-fit on F ²	0.877	
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0827	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0689, wR2 = 0.0900	
Restelektronendichte (max/min)	0.219 und -0.236 e.Å ⁻³	

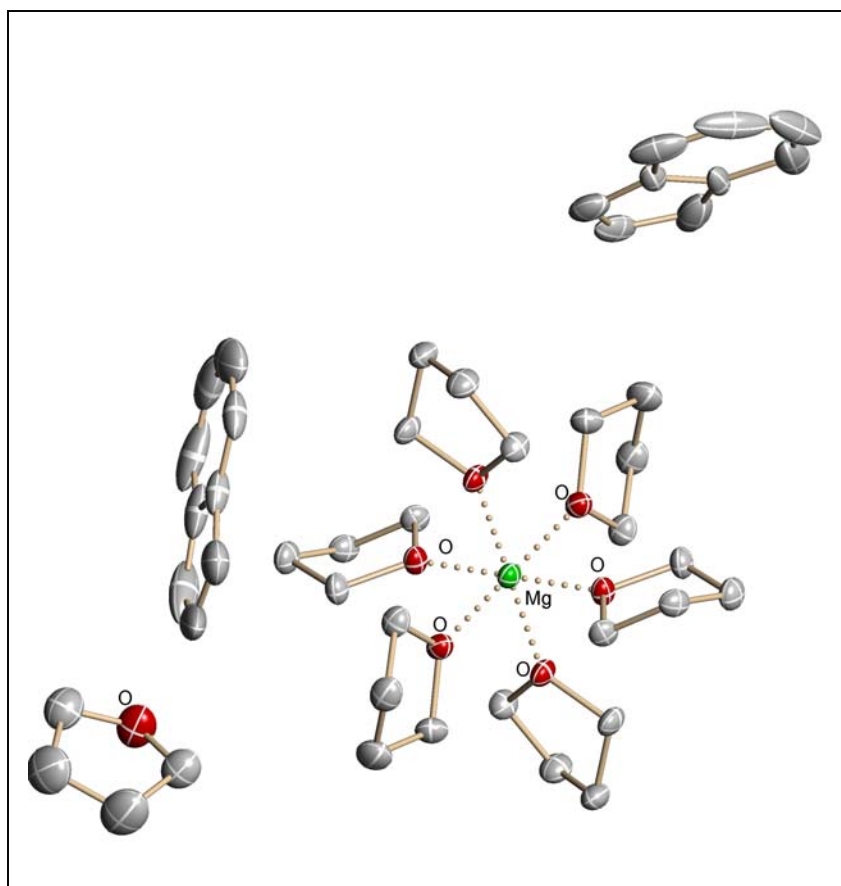


Abb. 40: Struktur von Verbindung **22**.

(Diglyme-*O,O'*)(diglyme-*O,O',O'*')(tetrahydrofuran)magnesium-bis(indenid) (23)

Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ O ₃ Mg	
Molare Masse	388.77 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellparameter	a = 1126.57(14) pm	α = 74.179(2) °
	b = 1203.01(15) pm	β = 82.707(2) °
	c = 1675.6(2) pm	γ = 74.006(2) °
Zellvolumen	2.0969(5) nm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.231 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.106 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15 mm ³	
Theta-Messbereich	2.21 to 20.00 °	
Indexbereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	13155	
Unabhängige Reflexe	3927 [R(int) = 0.0815]	
Vollständigkeit bis theta = 20.00 °	99.9 %	
Max. und min. Transmission		
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	3927 / 191 / 330	
Goodness-of-fit on F ²	1.115	
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1215, wR2 = 0.3353	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1983, wR2 = 0.3759	
Restelektronendichte (max/min)	0.775 und -0.465 e.Å ⁻³	

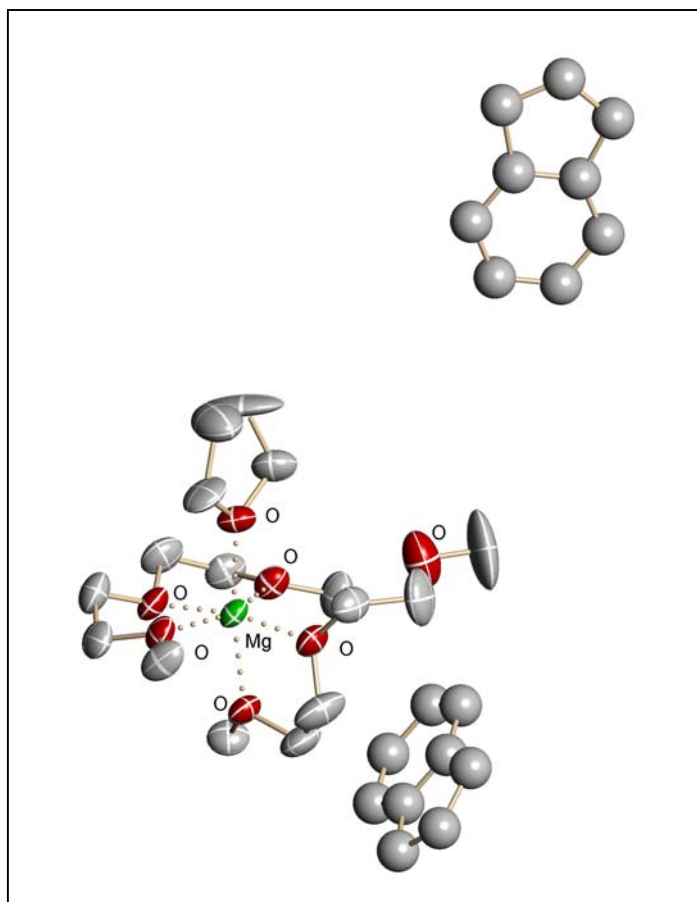


Abb. 41: Struktur von Verbindung 23.

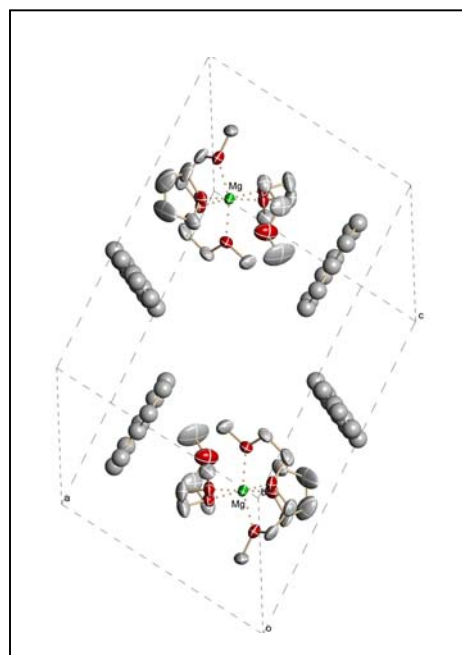


Abb. 42: Zellzeichnung von Verbindung 23.

Hexakis(pyridin)magnesium-bis(indenid)-bispyridin (24)

Summenformel	C ₅₈ H ₅₄ N ₈ Mg	
Molare Masse	887.44 g/mol	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	a = 1319.19(10) pm	α = 103.730(10) °
	b = 1342.80(10) pm	β = 105.875(10) °
	c = 1608.90(12) pm	γ = 104.361(10) °
Zellvolumen	2.5104(3) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.383 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	454	
Kristallgröße	0.34 x 0.19 x 0.19 mm ³	
Theta-Messbereich	2.21 to 27.00 °	
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	25642	
Unabhängige Reflexe	8799 [R(int) = 0.0484]	
Vollständigkeit bis theta = 25.00 °	99.7 %	
Max. und min. Transmission	0.9831 und 0.9701	
Strukturverfeinerung	an F ²	
Data / restraints / parameters	8799 / 219 / 537	
Goodness-of-fit on F ²	0.939	
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0822, wR2 = 0.2200	
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1294, wR2 = 0.2454	
Restelektronendichte (max/min)	0.654 und -0.370 e.Å ⁻³	

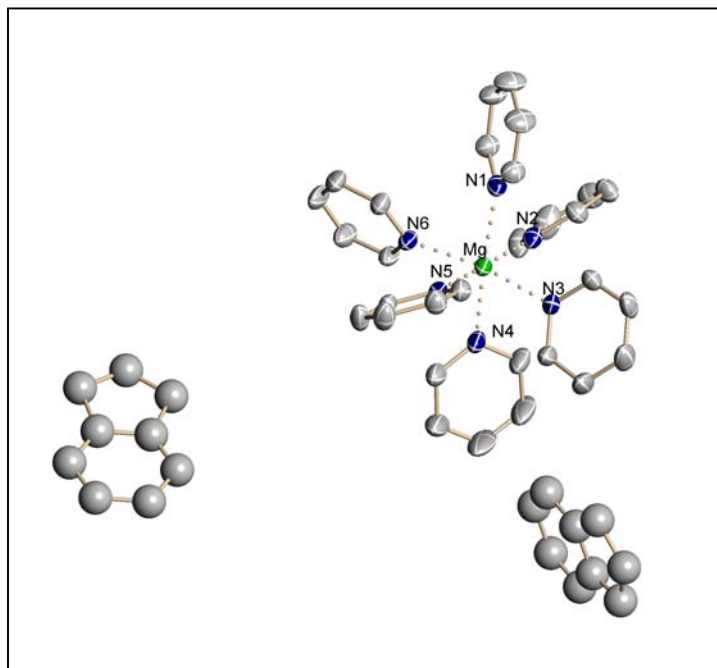


Abb. 43: Struktur von Verbindung 24.

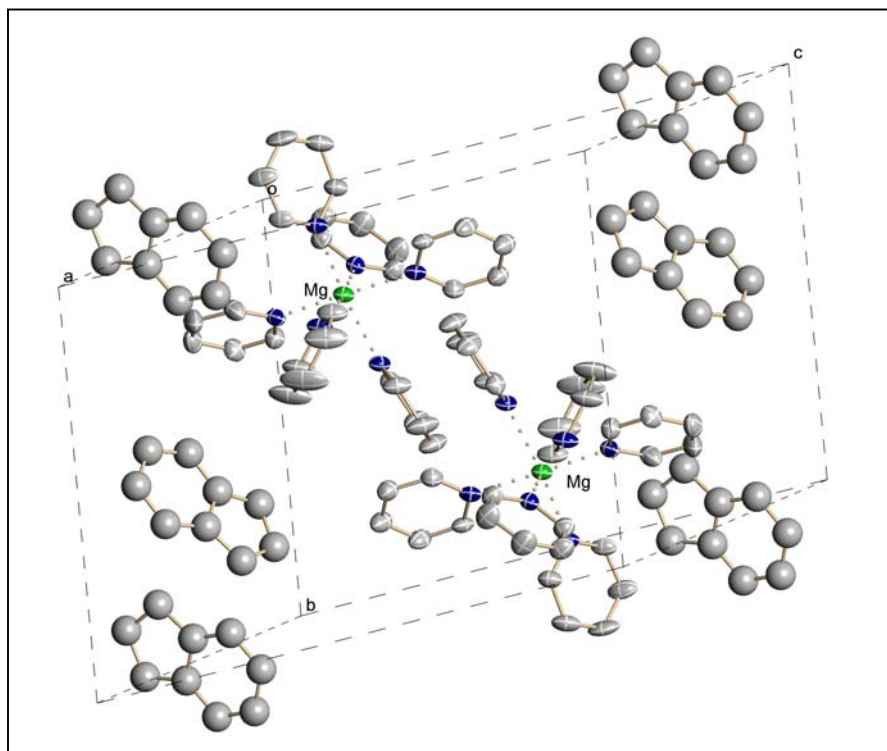


Abb. 44: Zellzeichnung von Verbindung 24.

Indenyl(*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylentriamin)magnesium-indenid (25)

Summenformel	$C_{27}H_{37}N_3Mg$
Molare Masse	427.91 g/mol g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 786.5(6)$ pm $b = 1752.7(13)$ pm $\beta = 91.291(14)^\circ$ $c = 3530.9(3)$ pm
Zellvolumen	$4.8659(6)$ nm ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.168 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.092 mm ⁻¹
F(000)	1856.0
Kristallgröße	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm ³
Theta-Messbereich	2.08 to 17.49 °
Indexbereiche	$-6 \leq h \leq 6, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	21431
Unabhängige Reflexe	3088 [R(int) = 0.3320]
Vollständigkeit bis theta = 17.49 °	99.7 %
Max. und min. Transmission	0.9831 und 0.9701
Strukturverfeinerung	an F^2
Data / restraints / parameters	3088 / 121/ 269
Goodness-of-fit on F^2	1.909
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.3100, wR2 = 0.6320
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.4117, wR2 = 0.6729
Restelektronendichte (max/min)	0.785 und -0.648 e.Å ⁻³

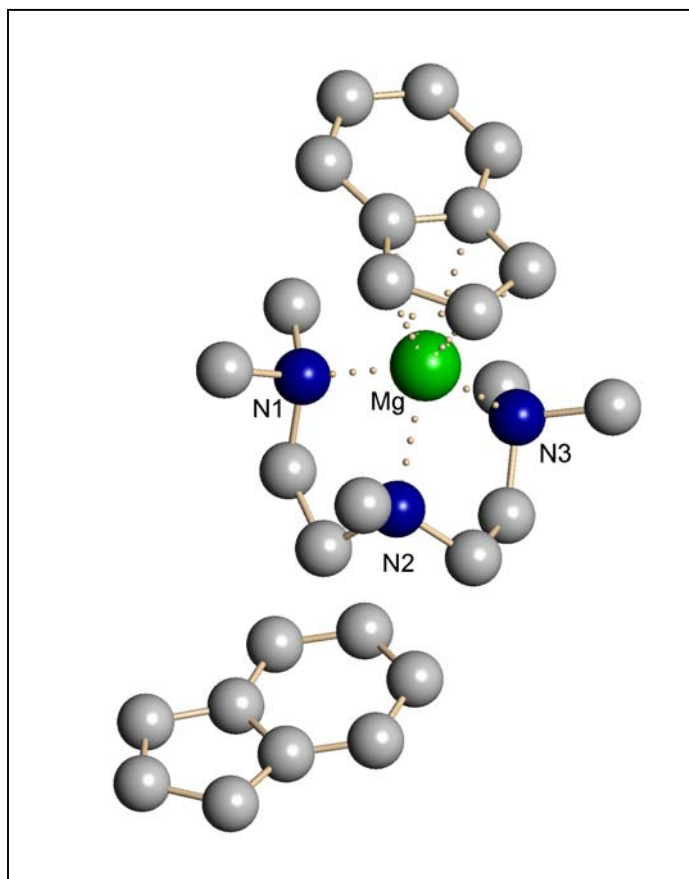


Abb. 45: Struktur von Verbindung 25.

Hexakis(dimethylsulfoxid)magnesium-bis(indenid) (26)

Summenformel	$C_{30}H_{50}O_6S_6Mg$
Molare Masse	723.37 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 1201.68(10)$ pm $b = 1563.54(13)$ pm $\beta = 90.2670(10)^\circ$ $c = 1984.17(16)$ pm
Zellvolumen	$3.7280(5)$ nm ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.289 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.421 mm ⁻¹
F(000)	1544
Kristallgröße	$0.60 \times 0.24 \times 0.17$ mm ³
Theta-Messbereich	1.66 to 27.50 °
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	43702
Unabhängige Reflexe	8485 [R(int) = 0.0541]
Vollständigkeit bis theta = 27.50 °	99.0 %
Max. und min. Transmission	0.9318 und 0.7861
Strukturverfeinerung	an F ²
Data / restraints / parameters	8485 / 0 / 409
Goodness-of-fit on F ²	0.953
R-Werte für [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0901
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0550, wR2 = 0.0950
Restelektronendichte (max/min)	0.636 und -0.287 e.Å ⁻³

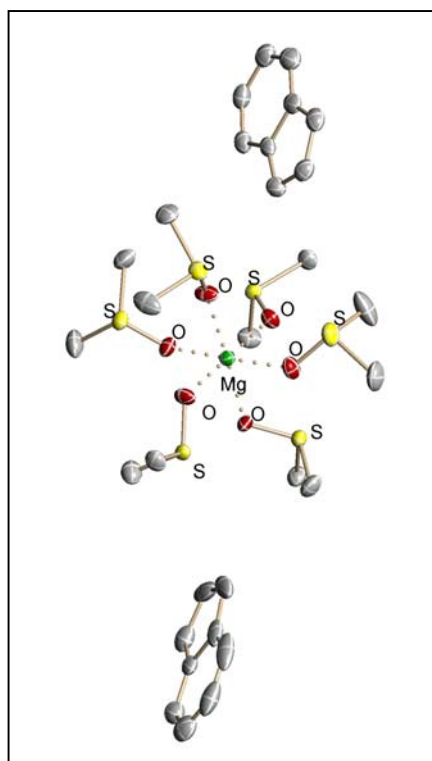


Abb. 46: Struktur Verbindung 26.

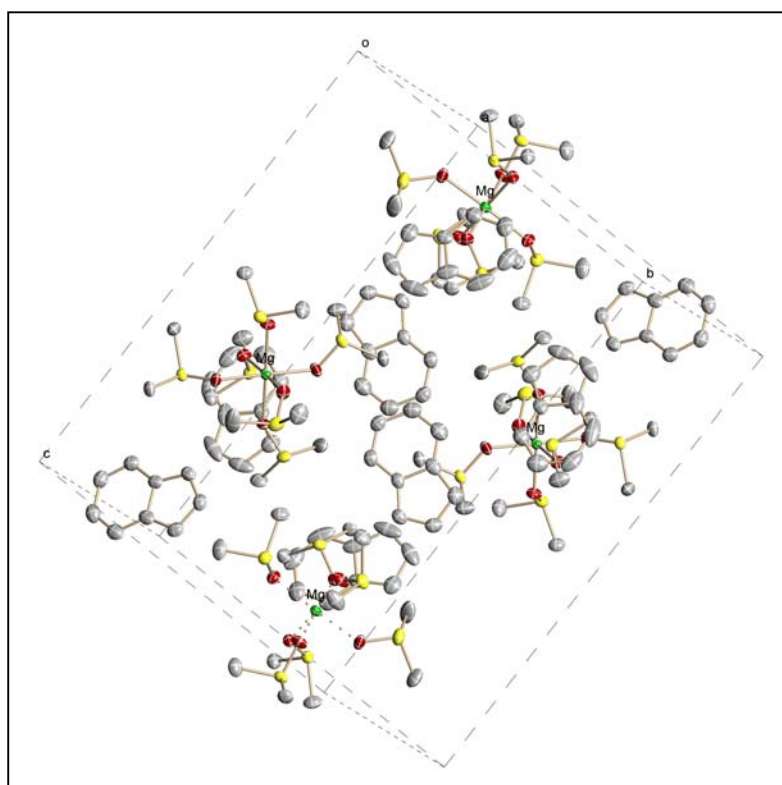


Abb. 47: Zellzeichnung von Verbindung 26.

E Literaturverzeichnis

[1]	T. J. Kaely, P. L. Paulson, <i>Nature (London)</i> 1951 , 168, 1039.
[2]	T. Hanusa, <i>Organometallics</i> 2002 , 21, 2559-2571.
[3]	Römp, <i>Lexikon Chemie</i> , 10. Auflage, Thieme Verlag 1998 , 851.
[4]	J. Thiele, <i>Ber. Dtsch. Chem. Ges.</i> 1901 , 34 , 68-71.
[5]	R. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, <i>Organometallics</i> 1997 , 16, 3855-3858.
[6]	K. Nugent, J. Beattie, T. Hambley, <i>Aust. J. Chem.</i> 1984 , 37(8), 1601-6.
[7]	W. Bünder, E. Weiß, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1975 , 92, 1-6.
[8]	R. Zerger, G. Stucky, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1974 , 80, 7.
[9]	K. Fichtel, <i>Dissertationsschrift</i> , Universität Hamburg 2004 .
[10]	V. Grignard, <i>C. R. Acad. Sci.</i> 1900 , 130, 1322-1324.
[10a]	V. Grignard, <i>Annal. de Chim.(Paris)</i> 1901 , 24, 433-490.
[11]	M. Westerhausen, <i>Angew. Chem.</i> 2001 , 113,3063-3065.
[12]	S. Komiya, <i>Synthese of Organometallic Compounds</i> , John Wiley & Sons New York 1997 , 333-343.
[13]	F. A. Cotton, G. Wilkinson, <i>Grundlagen der anorganischen Chemie</i> , VCH Weinheim 1990 , 653-654.
[14]	E.O. Fischer, W. Hafner, <i>Z. Naturforsch. B9</i> 1954 , 503.
[14a]	G. Wilkenson, F.A. Cotton, <i>Chem. Ind.(London)</i> 1954 , 307-308.
[15]	A. Haaland, J. Luszyk, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1975 , 85(3), 279-85.
[16]	W. Strohmeier, D. v. Hobe, <i>Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.</i> 1960 , 64, 945-51.
[16a]	G. Wilkenson, F.A. Cotton, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 1956 , 2, 95-113.
[17]	H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, <i>Chem. Ber.</i> 1986 , 119, 1054-1069.
[18]	Ch. Elschenbroich, <i>Organometallchemie</i> , 4. Aufl., Teubner Verlag 2003 , 65.
[19]	A. Steffens, H. Schumann, <i>Macromol. Symp.</i> 2006 , 236, 203-208.
[20]	A. Xia, M.J. Heeg, C. H. Winter, <i>Organometallics</i> 2002 , 21, 4718-4725.
[21]	A. Xia, M.J. Heeg, C. H. Winter, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2002 , 124, 11264-11265.
[22]	Diverse Patentschriften zum Thema LEDs
[23]	H. Beyer, W. Walter, <i>Lehrbuch der organischen Chemie</i> , 22. Auflage 1991 , S.Hirzel Verlag Stuttgart,399.
[24]	P. Budzelaar, <i>Organometallics</i> 2003 , 22, 1562-1576.
[25]	P. Jutzi, <i>Chem. unserer Zeit</i> 1999 , 6, 342.
[26]	F. Olbrich, <i>Habilitationsschrift</i> , Universität Magdeburg 2000 .
[27]	R. Dinnebier, F. Olbrich, G. Bendele, <i>Acta Crystallogr. C</i> 1997 , 699-701.
[28]	R. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, <i>Acta Crystallogr. B</i> 1997 , 153-158.
[29]	Ch. Elschenbroich, A. Salzer, <i>Organometallchemie</i> , 3. Aufl.,Teubner Verlag 1993 , 52-53.
[30]	E. O. Fischer, H.P. Hoffmann, <i>Chem. Ber.</i> 1959 , 92, 482.
[31]	C. H. Wong, K.J.Chao, C.Chih, T.-Y. Lee, <i>J. Chin. Chem. Soc.</i> 1969 , 16, 15.
[32]	G. Wilkinson, F.Cotton, <i>Chem. Ind.</i> 1954 ,307.
[33]	E. O. Fischer, W. Haffner, <i>Z. Naturforsch.</i> 1954 , 503.
[34]	Duft, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1985 , 293, 271-283.
[35]	R. Sanchez, J.Eisch, <i>Organomet. Synth.</i> 1986 , 2, 400.
[36]	J. Paap, <i>Dissertationsschrift</i> , Universität Hamburg 2004 .
[37]	A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, <i>Organometallics</i> 2003 , 22, 1167-1169.

[38]	H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, <i>Organikum</i> , 17. Auflage 1988 , Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin.
[39]	M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, <i>Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie</i> , 4. Auflage 1991 , Georg Thieme Verlag Stuttgart.
[40]	H. Friebolin, <i>Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy</i> , 4. Edition 2005 , Wiley-VCH Verlag.
[41]	S. Rabe, U. Müller, <i>Z. Naturforsch.</i> 2000 , 553.
[42]	M. G. B. Drew, P. P. K. Claire, G. R. Willey, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> 1988 , 215.
[43]	B. Stork-Blaisse, G. C. Verschoor, C. Romers, <i>Acta Crystallogr. B</i> 1972 , 2445-2453.
[44]	N. R. Strltsovo, V. K. Belskii, <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> 1992 , 37, 1815.
[45]	F. Waters, A. White, <i>Aust. J. Chem.</i> 1996 , 49(1), 27-34.
[46]	M. Westerhausen, W. Schwarz, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 1994 , 620, 304.
[47]	M. Vestergren, B. Gustafsson, <i>Angew. Chem., Int. Ed. Engl.</i> 2000 , 39, 3435.
[48]	B. Neumüller, G. Stieglitz, <i>Z. Naturforsch.</i> 1993 , 48, 1151.
[49]	M. Vestergren, J. Eriksson, <i>J. Organomet. Chem.</i> 2003 , 681, 215.
[50]	A. L. Spek, N. Feldman, <i>Private Communication</i> 1999 , HIJWEC.
[51]	P. R. Markies, F. Bickelhaupt, <i>Organometallics</i> 1994 , 13,2616.
[52]	E. B. Lobkovskii, L. V. Titov, <i>Zh. Strukt. Khim. (Russ.)</i> 1990 , 31, 147.
[53]	N. Metzler, H. Noth, <i>Z. Naturforsch.</i> 1994 , 49, 1448.
[54]	H.H.Karsch, M.Peisky, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 1998 , 905.
[55]	J. D. Darwell, M. F. Lappert, <i>J. Organomet. Chem.</i> 2000 , 603, 185.
[56]	R. Bau, D. M. Ho, S. G. Gibbins, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1981 , 103, 4960.
[57]	F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, <i>Chem. Commun.</i> 2003 , 2342.
[58]	Aibing Xia, H. M. El-Kaderi, C. H. Winter, <i>J. Organomet. Chem.</i> 2003 , 682,224.
[59]	M. Parvez, A. D.Pajerski, H. G. Richey, <i>Acta Crystallogr., C</i> 1988 , 44, 1212.
[60]	R. Fischer, D. Walter, P. Gebhardt, <i>Organometallics</i> 2000 , 19, 2532.
[61]	W. Clegg, D. A. Brown, K.Walde, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1987 , 39, 325.
[62]	H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiß, <i>Z. Naturforsch.</i> 1994 , 49, 89.
[63]	O. Gobley, S. Gentil, J. D. Schloss, <i>Organometallics</i> 1999 , 18, 2531.
[64]	T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiß, <i>J. Organomet. Chem.</i> 1990 , 191,1.
[65]	R. Yousef, B. Walfort, D. Steinborn, <i>J. Organomet. Chem.</i> 2005 , 690, 1178.
[66]	Y. Marcus, <i>Ion Solvation</i> , Wiley, New York 1985 , 218.
[67]	S. Buchenholz, K. Harms, G. Boche, <i>Angew. Chem.</i> 1989 , 101, 57-58.
[68]	W. Massa, <i>Kristallstrukturbestimmung</i> , 2.Aufl., Teubner Verlag 1996 , 218-220.
[69]	J. M. Harrowfield, W. R. Richmond, A. H. White, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2004 , 227.
[70]	M. Bremer, H. Noth, M. Warchhold, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2003 , 111-119.
[71]	J. M. Hook, P. A. W. Dean, <i>Acta Crystallogr.</i> 1995 , 51, 1547.
[72]	Q. Huang, X. Wu, J. Lu, <i>Inorg. Chem.</i> 1996 , 35, 7445-7447.
[73]	M. Sandström, <i>Acta Chem. Scand.</i> 1978 , A32, 519-525.
[74]	Chen Ming-Qin, Gu Yi-Dong, <i>Chin. J. Struct. Chem.</i> 1990 , 9, 26.
[75]	A. Müller, <i>Monatsh. Chem.</i> 1989 , 120, 367-391.
[76]	A. Ciccarese, D. A. Clemente, G. Valle, <i>J. Crystallogr. Spectrosc. Res.</i> 1993 , 23, 223.

[77]	I. Persson, <i>Acta Chem. Scand.</i> 1982 , A36, 7-13.
[78]	D. Bobicz, O. Kristiansson, I. Persson, <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> 2002 , 4201.
[79]	Römp, <i>Lexikon Chemie</i> , 10. Auflage, Thieme Verlag 1998 , 1365.
[80]	L. deVries, <i>Commun.</i> 1960 , 25, 1838.
[81]	Ch. Elschenbroich, A. Salzer, <i>Organometallchemie</i> , 3. Aufl., Teubner Verlag 1993 , 62-63.
[82]	C. Tedesco, R. Dinnebier, F. Olbrich, <i>Acta Crystallogr.</i> 2001 , B57, 673-679.
[83]	R. Dinnebier, F. Olbrich, U. Behrens, <i>Acta Crystallogr.</i> 1999 , B55, 35-44.
[84]	R. Fernandez, C. Ruiz, E. Camona, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2000 , 39, 1949-1951.
[85]	R. Fernandez, C. Ruiz, D. delRio, E. Camona, <i>Chem. Eur. J.</i> 2003 , 9, 4452-4461.
[86]	J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, <i>Organometallics</i> 2003 , 22, 2525-2527.
[87]	A. Williams, T. Hanusa, J. Huffman, <i>Organometallics</i> 1990 , 9, 1128-1134.
[88]	K. Hollis, J. Burdett, B. Bosnich, <i>Organometallics</i> 1993 , 12, 3385-3386.
[89]	Ch. Elschenbroich, <i>Organometallchemie</i> , 4. Aufl., Teubner Verlag 2003 , 71.
[90]	J. Ihanus, T. Hänninen, M. Laskela, <i>Chem. Mater.</i> 2002 , 14, 1937-1944.
[91]	R. Andersen, R. Blom, H. Volden, <i>Chem. Commun.</i> 1987 , 10, 768-769.
[92]	J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1982 , 104, 1882-1893.
[93]	C. S. Lu, E. W. Hughes, P. A. Gignere, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1941 , 507.
[94]	A. Van Asselt, B. Santarsiero, J. E. Bercaw, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1986 , 108(26), 8291-3.
[95]	Römp, <i>Lexikon Chemie</i> , 10. Auflage, Thieme Verlag 1998 , 1903.
[96]	H. Beyer, W. Walter, <i>Lehrbuch der organischen Chemie</i> , 22. Auflage 1991 , S. Hirzel Verlag Stuttgart, 625.
[97]	J. L. Atwood, K. D. Smith, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1974 , 96, 994-998.
[98]	H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiß, <i>Z. Naturforsch., B: Chemical Sciences</i> 1994 , 49(1), 89-99.
[99]	B. Wilde, <i>Dissertationsschrift</i> , nicht veröffentlicht.
[100]	G. Boche, B. Ledig, K. Harms, <i>Acta Crystallogr. E</i> 2001 , E57, m570-m572.
[101]	T. B. Marder, I. D. Williams, <i>J. Chem. Soc., Chem. Commun.</i> 1987 , 19, 1478-80.
[102]	S. Harder, F. Feil, T. Repo, <i>Chem. Eur. J.</i> 2002 , 8(9), 1991-9.
[103]	H. Gritzo, F. Schaper, H. Brinzingler, <i>Acta Crystallogr. E</i> 2004 , E60, m1108-m1110.
[104]	M.J. Frisch, H.B. Schlegel und weitere Autoren, <i>Gaussian 03</i> , Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003 .
[104a]	Dank an Herrn Prof. Dr. Marc Prosenc für die Durchführung der DFT Rechnungen.
[105]	H. Beyer, W. Walter, <i>Lehrbuch der organischen Chemie</i> , 22. Auflage 1991 , S. Hirzel Verlag Stuttgart, 268.
[106]	D.F. Shriver, M. A., Drezdson, <i>The manipulation of air-sensitive compounds</i> , John Wiley & Sons, New York 1986 .
[107]	Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, <i>Program for data reduction</i> 2000 .
[108]	SADABS, <i>Program for area detector absorption correction</i> , Siemens analytical x-ray instruments.
[109]	G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, <i>Bruker crystallographic research</i>

	systems, Bruker analytical x-ray instr. inc., Madison, Wisconsin, USA 1997 .
[110]	G. Sheldrick, SHELXS-97, <i>Program for crystal structure solution</i> , Universität Göttingen 1997 .
[111]	G. Sheldrick, SHELXL-97, <i>Program for crystal structure refinement</i> , Universität Göttingen 1997 .
[112]	Bruker AXS, XSHELL, V.4.01 2000 .
[113]	VWR International (Merck), <i>Chemikalien und Reagenzien</i> , 2005 .
[114]	H.B. Bürgi, S.C. Capelli, <i>Helv. Chim. Acta</i> 2003 , 86, 1625-1639.
[115]	M.P. Byrn, C.J. Curtis, I. Goldberg, T. Huang, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sec. A</i> 1992 , 211, 135-40.
[116]	S. Harder, <i>Chem. Eur. J.</i> 1999 , 6, 1852-1855.

F. Anhang

1. Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas sowie für seine große Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Betreuung.

Herrn PD Dr. Falk Olbrich danke ich für die vielen wertvollen Anregungen und seine Bereitschaft, mir jederzeit hilfreich beiseite zu stehen.

Den Arbeitskreismitgliedern Marc Bollmann, Hoda Esbak, Kai Fichtel, Ingo Heldt, Torsten Kähler, Silke Trzaska und Björn Wilde bin ich zu großem Dank verpflichtet, da sie mir jegliche Unterstützung zu kommen ließen und dafür gesorgt haben, dass mir diese Zeit immer in bester Erinnerung bleiben wird.

Einen besonderen Dank möchte ich an meinen früheren Laborkollegen Torsten Kähler richten, da er mir allzeit mit Rat und Tat zur Seite stand, und dazu beigetragen hat, dass immer eine sehr gute Atmosphäre herrschte. Ebenfalls hervorheben möchte ich Marc Bollmann für seine einzigartige Hilfsbereitschaft.

Ich danke den B-Teil Praktikanten Martin Hollinger, Hossein Esbak und Hauke Heller für ihren sehr motivierten Einsatz.

Herrn Prof. Dr. Marc Prosenc bin ich für seine Bemühungen bei den DFT-Rechnungen sehr dankbar.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der von mir in Anspruch genommenen Serviceeinrichtungen, insbesondere Isabelle Nevoigt, denn ohne ihre große Geduld wäre viele der hier vorgestellten Ergebnisse nicht zustande gekommen.

Zu besonderem Dank bin ich meinen Eltern verpflichtet, die mir mit ihrer Unterstützung all die Jahre dieses Studiums ermöglicht haben.

2. Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Anja Jaenschke
Geburtstag: 26.03.1973
Geburtsort: Hamburg

SCHULAUSBILDUNG

8/1979-6/1983 Gorch-Fock-Grundschule

8/1983-6/1990 Realschule Schenefeld

8/1991 – 6/1995 Doppeltqualifizierender Bildungsgang, Chemisch-Technische Assistenz in Verbindung mit Allgemeiner Hochschulreife, Staatliche Gewerbeschule Chemie, Pharmazie, Agrarwirtschaft (G13) in Kooperation mit Gesamtschule Hamburg-Bergedorf

22.6.1995 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

BERUFSAUSBILDUNG

8/1991 – 6/1995 Ausbildung zur Chemisch Technischen Assistentin

HOCHSCHULAUSBILDUNG

10/1996 - 9/1998 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg

27.10.1998 Vordiplom

10/1998 - 2/2002 Hauptstudium Schwerpunkt Anorganische Chemie

18.9.2002 Diplomprüfung

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

7/1995 - 9/1995 Chemisch Technische Assistentin in der mikrobiologischen Abteilung des allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Altona

10/1995 – 9/1996 Chemisch Technische Assistentin an der Universität Hamburg im Institut für Mikrobiologie

10/2002 – 3/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am IAAC (Zuständigkeit: Grundpraktikum)

4/2006 – 9/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am IAAC (Zuständigkeit: Integriertes Synthesepraktikum ISP)

4/2001 – 1/2006 Lehraufträge der Universität Hamburg (Chemiepraktikum für Studierende der Human- und Zahnmedizin)

2/2004 – 3/2005 Dozentin für die Fächer Chemie und Physik an der Krankenpflegeschule des Universitätskrankenhauses Eppendorf

3. Veröffentlichungen

Synthesis and Structure of $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]^{2+}[\text{C}_5\text{H}_5]^{-2}$ and $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})_2]$

Anja Jaenschke, Joachim Paap, Ulrich Behrens, *Organometallics*, **2003**, 22(5), 1167-1169.