

Neuartige π -Organyle der schweren Alkalimetalle und des Magnesiums

Synthese und Festkörperstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

von

Joachim Paap

Hamburg 2004

UHH



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Dezember 2003 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens unter Mitbetreuung von Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Mitgutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Meiner Familie

A Allgemeiner Teil	1
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	4
3 Stand der Forschung	5
4 Synthese und Festkörperstrukturen von heterobimetallischen Komplexen der Alkalimetalle	16
4.1 Allgemeines	16
4.2 Synthese und Eigenschaften	18
4.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen	23
4.3.1 Komplexe vom Typ $[M_2M'_2Cp_4(18\text{-Krone-6})_2]$ (M = K, Rb; M' = Rb, Cs)	23
4.3.2 Komplexe vom Typ $[MM'Cp_2(18\text{-Krone-6})]_n$ (M = Rb, Cs; M' = Cs)	38
5 Synthese und Festkörperstrukturen von Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexen	48
5.1 Allgemeines	48
5.2 Synthese und Eigenschaften	49
5.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen	53
6 Kronenetheraddukte des Magnesiums mit „nackten“ Carbanionen und reine Basenaddukte des Magnesocens	65
6.1 Allgemeines	65
6.2 Synthese und Eigenschaften	68
6.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen	76
6.3.1 Magnesiumverbindungen mit „nackten“ Carbanionen vom Typ $[Mg(15\text{-Krone-5})L_2]^{2+} 2 R^-$ (L = THF, Pyridin; R = Cp, Ind, Fl)	76
6.3.2 Alkylmagnesiumverbindungen mit „nackten“ Carbanionen vom Typ $[MeMg(15\text{-Krone-5})L]^+ R^-$ (L = THF, ohne Ligand; R = Cp)	97

6.4	Basenaddukte des Magnesocens	105
7	Zusammenfassung	111
8	Summary	117
B	Experimenteller Teil	123
1	Allgemeine Arbeitstechniken	123
1.1	Präparative Methoden	123
1.2	Ausgangsverbindungen	123
1.2.1	Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung	123
1.2.2	Literaturbekannte Ausgangsverbindungen	124
1.3	Elementaranalysen	124
1.4	Schmelzpunktbestimmungen	124
1.5	IR-Spektroskopie	124
1.6	NMR-Spektroskopie	124
1.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse	125
1.7.1	Präparation	125
1.7.2	Datensammlung	125
1.7.3	Auswertung	126
1.8	Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen und Entsorgung	128
2	Darstellung der Verbindungen	130
2.1	Darstellung von KCp (1)	130
2.2	Darstellung von RbCp (2)	130
2.3	Darstellung von RbCp* (3)	131
2.4	Darstellung von CsCp (4)	132
2.5	Darstellung von CsCp* (5)	133
2.6	Darstellung von KFI (6)	133
2.7	Darstellung von [KCp(18-Krone-6)RbCp] (7)	135

2.8	Darstellung von [KCp(18-Krone-6)CsCp] (8)	136
2.9	Darstellung von [(RbCp) ₄ (18-Krone-6) ₂] (9)	137
2.10	Darstellung von [RbCp(18-Krone-6)CsCp] _n (10)	138
2.11	Darstellung von [(CsCp) ₂ (18-Krone-6)] _n (11)	139
2.12	Darstellung von [Cs ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂][Cs ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂] (12)	140
2.13	Darstellung von [Rb ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂][Rb ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂] (13)	141
2.14	Darstellung von [K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]FI (14)	142
2.15	Darstellung von MgCp ₂ (15)	143
2.16	Darstellung von MgInd ₂ (16)	144
2.17	Darstellung von MgFl ₂ (17)	145
2.18	Darstellung von MeMgCp (18)	146
2.19	Darstellung von [Mg(15-Krone-5)]Cp ₂ (20a)	147
2.20	Darstellung von [Mg(15-Krone-5)(py) ₂]Cp ₂ (20b)	148
2.21	Bildungsreaktion von [Mg(15-Krone-5)(py) ₂]Cp ₂ aus [Mg(15-Krone-5)]Cp ₂ (20c)	149
2.22	Bildungsreaktion von [Mg(15-Krone-5)(thf) ₂]Cp ₂ (20d)	149
2.23	Darstellung von [Mg(15-Krone-5)(py) ₂]Fl ₂ (21)	150
2.24	Darstellung von [Mg(15-Krone-5)(py) ₂]Ind ₂ (22)	151
2.25	Bildungsreaktion von [MgO(CH ₂) ₄ C ₅ Me ₅ (Cp*)(thf)] ₂ (23)	152
2.26	Darstellung von [MeMg(15-Krone-5)]Cp (24a)	152
2.27	Bildungsreaktion von [MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp (24b)	153
2.28	Bildungsreaktion von MgCp ₂ (thf) ₂ (25)	154
2.29	Bildungsreaktion von MgCp ₂ (py) ₂ (26)	154

C Röntgenographischer Teil 155

1 Verbindungsübersicht 155

2 Kristallographische Daten aller Verbindungen sowie ihre Strukturmodelle und Zellzeichnungen 156

2.1	[{KCp(18-Krone-6)} ₂ (thf){RbCp} ₂] ₂ ·THF (7a)	156
-----	--	-----

2.2	$[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\text{THF}$ (8a)	158
2.3	$[(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (9a)	160
2.4	$[(\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp})\cdot 2.5\text{THF}]_n$ (10a)	162
2.5	$[(\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp})\cdot 2.75\text{THF}]_n$ (11a)	164
2.6	$[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (12a)	166
2.7	$[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (13a)	168
2.8	$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}\cdot 2\text{THF}$ (14a)	170
2.9	$[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c)	172
2.10	$[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (20d)	174
2.11	$[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (21)	176
2.12	$[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22)	178
2.13	$[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23)	180
2.14	$[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$ (24a)	183
2.15	$[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (24b)	185
2.16	$\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25)	187
2.17	$\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26)	189
D	Literaturverzeichnis	191
	Publikationsliste	199
	Curriculum Vitae	200
	Dank	201

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
ATI	Aminotroponiminat
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
Bz	Benzyl
KZ	Koordinationszahl
C _{5Z}	Zentrum des C ₅ -Ringes
Cp ⁻	Cyclopentadienid-Anion
Cp* ⁻	Pentamethylcyclopentadienid-Anion
CSD	Crystallographic Structure Database
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
Dioxan	1,4-Dioxan
DPPE	Diphenylphosphinoethan
DMPE	Dimethylphosphinoethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDA	Ethylendiamin
Et	Ethyl
Fl ⁻	Fluorenid-Anion
HMDS	Hexamethyldisilazan
Ind ⁻	Indenid-Anion
IsodiCp	4,5,6,7-Tetrahydro-4,7-methanoindenyl
Me	Methyl
Mes*	2,4,6- ^t Bu ₃ C ₆ H ₂
n. b.	nicht bestimmt
Ph	Phenyl
PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
Py	Pyridin
Solv	Solvens
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die große Anzahl und Vielfalt der Cyclopentadienyl-Komplexe macht den Cyclopentadienyl-Liganden zum bedeutendsten Liganden der Metallorganischen Chemie.¹⁻⁴ Alkalimetallorganyle standen dabei bereits früh im Mittelpunkt der Bemühungen um neue Erkenntnisse auf diesem Forschungsgebiet und sind auch nach über 100 Jahren noch Gegenstand der aktuellen Forschung.⁵⁻¹² Schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts gelang die Synthese von Cyclopentadienylkalium durch J. Thiele.¹³ Allerdings erfolgte die Bestimmung der Kristallstruktur sehr viel später. Erst 1997 konnte die Festkörperstruktur von Cyclopentadienylkalium¹⁴ von Olbrich et al. aufgeklärt werden. In Abbildung 1.1 ist ein Ausschnitt aus der polymeren Festkörperstruktur dieser Verbindung dargestellt.

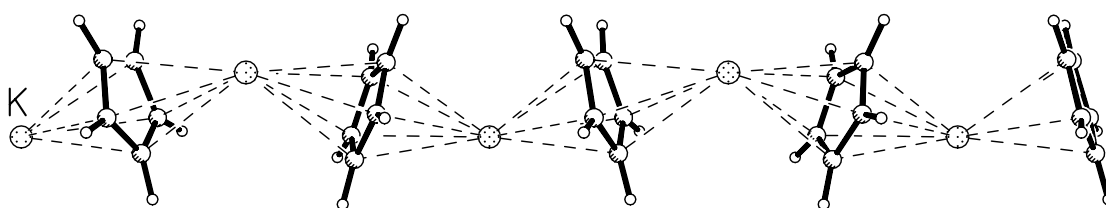


Abb. 1.1: Ausschnitt aus der polymeren Festkörperstruktur von KCp^{14} .

Bis vor einigen Jahren gab es nur wenige Organometallverbindungen der schweren Alkalimetalle, insbesondere war die Anzahl bekannter Kristallstrukturen von Organyle des Rubidiums und Cäsiums noch sehr gering.^{15,16} Die schlechte Löslichkeit der

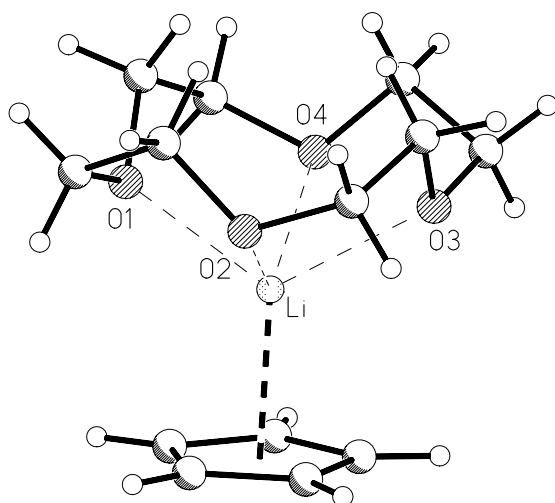


Abb. 1.2: Strukturmodell von $[\text{LiCp}(12\text{-Krone-4})]^{17}$.

Metallorganyle und die schwierige Züchtung von Einkristallen erschwerten die Aufklärung neuer Strukturen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse auf diesem Gebiet. Diese Umstände und die interessanten Ergebnisse von Jutzi et al. zu $[\text{LiCp}(12\text{-Krone-4})]^{17}$ (Abb. 1.2) führten bei Olbrich und Behrens et al. zum Einsatz von Kronenethern als Komplexliganden.¹⁸ Eine ganze Reihe neuer Kronenetheraddukte von Alkalimetallorganyle konnte so durch

Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, wobei sich eine außergewöhnliche Strukturvielfalt ergab (siehe z. B. die Struktur von $[\{\text{RbFl}(18\text{-Krone-6})\}_2\text{dioxan}]^{19}$, Abb. 1.3).

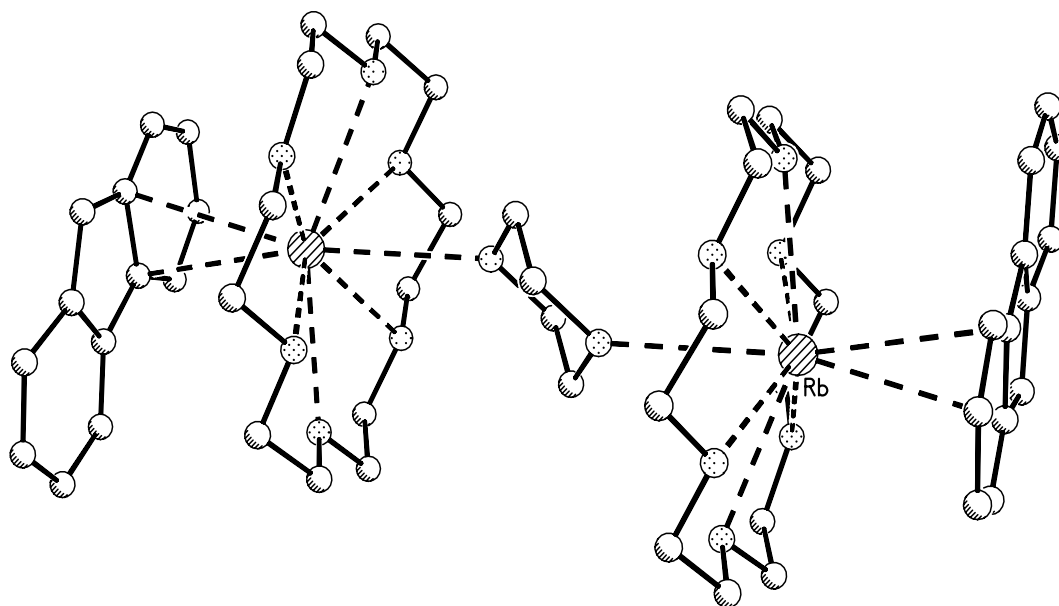


Abb. 1.3: Strukturmodell des dimeren $[\{\text{RbFl}(18\text{-Krone-6})\}_2\text{dioxan}]^{19}$.

Bei den Organylen der Erdalkalimetalle sind insbesondere die Organomagnesiumverbindungen von überragender Bedeutung.²⁰ Die Erforschung von Magnesium-

organylen hat wie bei den Alkalimetallorganylen schon früh begonnen.²¹ Seitdem konnte eine enorme Anzahl von Verbindungen synthetisiert werden. Ein bedeutendes Beispiel dieser Bemühungen ist das Magnesocen (Abb. 1.4).²²⁻²⁵

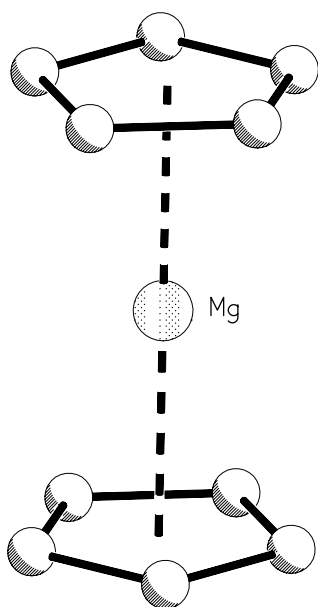


Abb. 1.4: Strukturmodell von $\text{MgCp}_2^{22,23}$.

Anmerkung: Beginnend mit Abb. 1.3 wird die η^5 -Koordination eines Cp-Ringes zugunsten einer besseren Übersicht durch eine gestrichelte Linie zum Cp-Zentrum dargestellt. Außerdem werden die Wasserstoffatome, unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle und Fehlorderungen nicht gezeigt.

Die Kristallstruktur von MgCp_2 konnte 1975 von Weiss et al. aufgeklärt werden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen der Alkalimetalle liegt MgCp_2 auch im festen Zustand als Monomer vor. Es ist leicht zu synthetisieren und ein nützliches Übertragungs-Reagenz für den Cyclopentadienyl-Rest.

Trotz der großen Anzahl von Magnesiumorganylen wurden kaum Untersuchungen bezüglich der Koordinations-Chemie mit makrocyclischen Polyethern durchgeführt. So gibt es nur wenige Organomagnesiumkomplexe mit Kronenethern als Liganden und bisher keine Magnesium-Kronenetherkomplexe mit den aromatischen Carbanionen Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid (Cp^- , Cp^{*-} , Ind^- und Fl^-).²⁶ Deshalb erschien es lohnenswert, die zuvor auf dem Gebiet der Alkalimetallorganylen erzielten Ergebnisse auf Verbindungen des Magnesiums zu übertragen.

2 Zielsetzung

Mit der vorliegenden Arbeit wird angestrebt, neuartige Metallorganyle der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium sowie des Erdalkalimetalls Magnesium zu erforschen. Es soll sich dabei insbesondere um Metallorganyle handeln, die π -delokalisierte, mesomeriestabilisierte Carbanionen und monocyclische Polyether vom Kronenethertyp enthalten. Ziel dabei ist es, geeignete Synthesewege zur Darstellung neuartiger Komplexe dieser Substanzklasse zu finden, die erhaltenen Verbindungen spektroskopisch zu charakterisieren sowie geeignete Einkristalle zu züchten, um mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturuntersuchung deren Festkörperstrukturen eindeutig aufzuklären.

In Abb. 2.1 ist exemplarisch ein möglicher Syntheseweg zur Darstellung neuartiger Alkali- und Erdalkalimetallorganyle gezeigt. Es werden x Mol Cs^+ , Cp^- und 18-Krone-6 in verschiedenen Verhältnissen in einem geeigneten Lösungsmittel in der Siedehitze umgesetzt und die gebildeten Komplexe auskristallisiert.

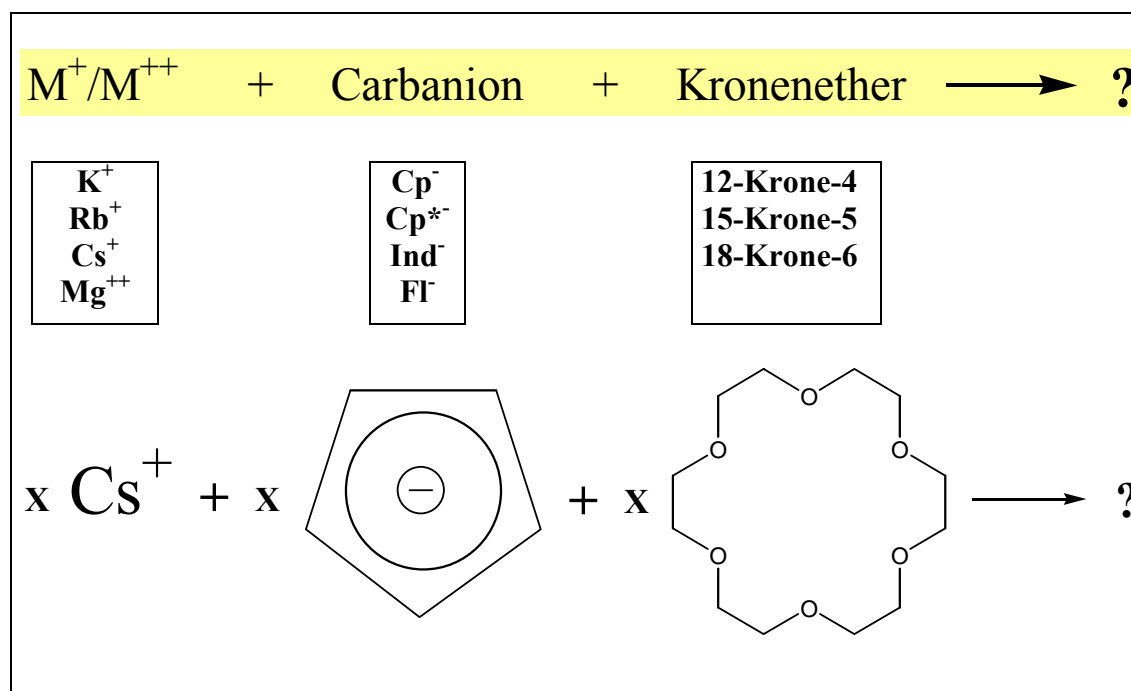


Abb. 2.1: Beispiel für einen Syntheseweg zur Darstellung neuartiger Metallorganyle.

3 Stand der Forschung

Bereits im Kapitel 1 wurde darauf hingewiesen, dass es bis vor einigen Jahren nur wenig Information über die Kristallstrukturen von Verbindungen der schweren Alkalimetalle mit π -delokalisierten Anionen gab.^{15,16,27} Dies gilt nicht nur für Verbindungen des in der Metallorganischen Chemie so bedeutenden Anions Cyclopentadienid (Cp^-), sondern auch für Komplexe seiner benzokondensierten Derivate Indenid (Ind^-) und Fluorenid (Fl^-) sowie für das ebenfalls mesomeriestabilisierte carbocyclische Anion Pentamethylcyclopentadienid (Cp^{*-}), (Abb. 3.1).

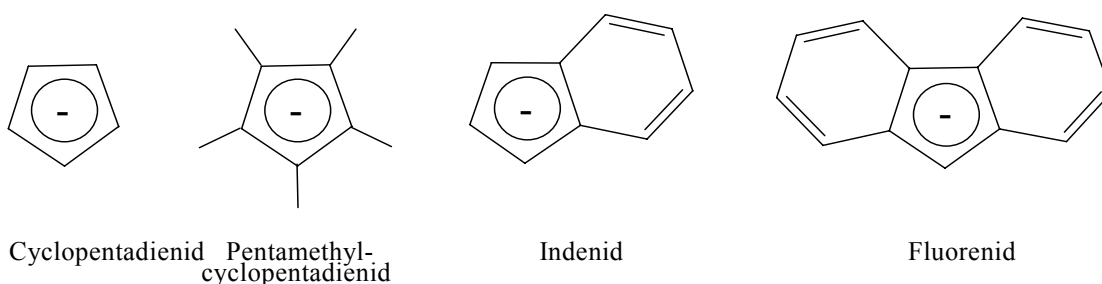


Abb. 3.1: Aromatische Carbanionen mit cyclischem C_5 -Grundgerüst.

Aufgrund ihrer großen Bedeutung bei der organischen Synthese standen bisher Lithium- und Natriumorganyle im Mittelpunkt der Forschung und außerdem erschwert die starke Steigerung der Reaktivität hin zu den schwereren Homologen gegenüber polaren Lösungsmitteln sowie Donorliganden die Synthese schwerer Alkalimetall-organyle.^{28,29} Des Weiteren sind die Organometallverbindungen des Rubidiums und Cäsiums häufig extrem wasser- und sauerstoffempfindlich und teilweise sogar pyrophor.¹⁵

Oftmals weisen Alkalimetallorganyle mit π -delokalisierten Carbanionen eine polymere, kettenartige Struktur auf, wie die folgenden Beispiele zeigen. In den Festkörperstrukturen des KCp^{14} (Abb. 1.1), RbCp^{30} und CsCp^{31} (Abb. 3.2) liegen zickzackförmige sandwichartige Multideckerstrukturen vor, in denen die Metallionen von zwei η^5 -koordinierten Cp-Ringen umgeben sind.

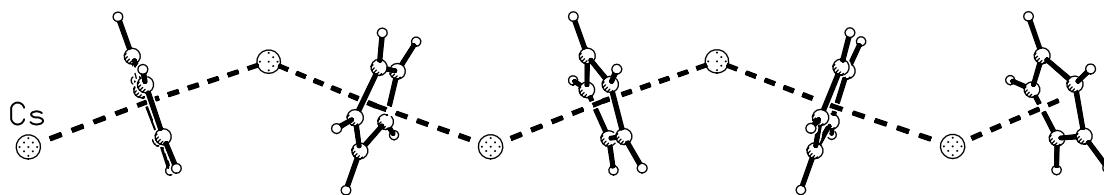


Abb. 3.2: Ausschnitt aus der polymeren Festkörperstruktur von CsCp^{31} (mit Wasserstoffatomen dargestellt).

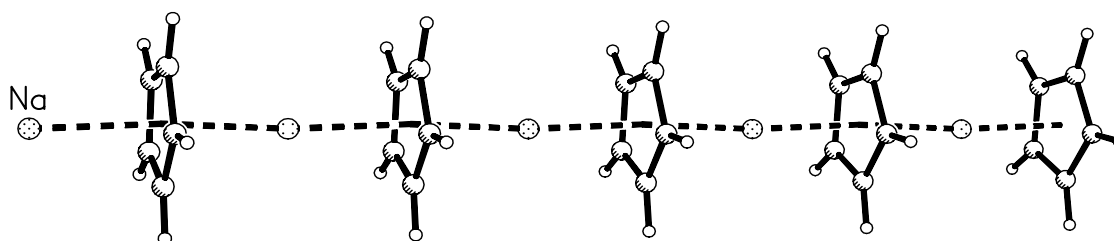


Abb. 3.3: Ausschnitt aus der polymeren Festkörperstruktur von NaCp^{14} (mit Wasserstoffatomen dargestellt).

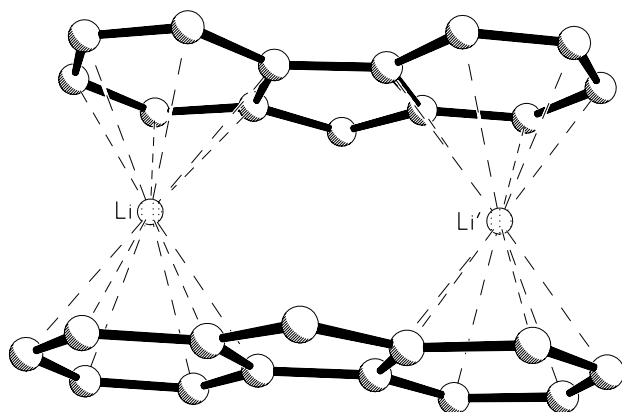


Abb. 3.4: Strukturmodell von $[\text{LiFl}]_2^{34}$.

Die Verbindungen LiCp^{14} , LiCp^{*32} , LiInd^{33} und NaCp^{14} (Abb. 3.3) bilden dagegen lineare Multi-deckerstrukturen aus. Bei der Festkörperstruktur von LiFl^{34} findet man zweikernige molekulare Einheiten des Typs $[\text{LiFl}]_2$ (Abb. 3.4) und die Struktur von NaFl^{33} (Abb. 3.5) ist beispielhaft für eine polymere Schichtstruktur eines Alkalimetallorganyls mit π -delokalisierten Carbanionen.

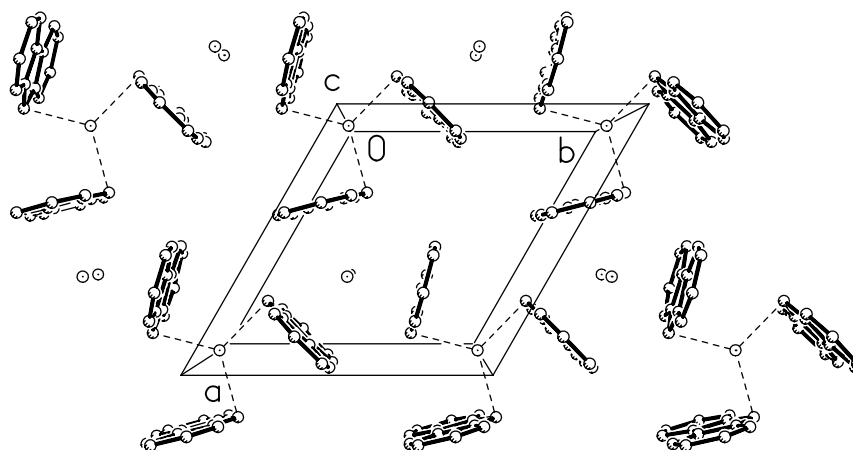


Abb. 3.5: Elementarzelle von NaF³³.

Diese salzartig aufgebauten polymeren Festkörper können durch gezielte Solvation des Alkalimetallions aufgebrochen werden. Durch die Verwendung von makrocyclischen Polyethern, wie z. B. 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 (Abb. 3.6) gelang in den letzten Jahren die Synthese und Kristallstrukturaufklärung einer Vielzahl neuer Alkalimetall- und Erdalkalimetallorganyl-Komplexe der genannten Carbanionen.

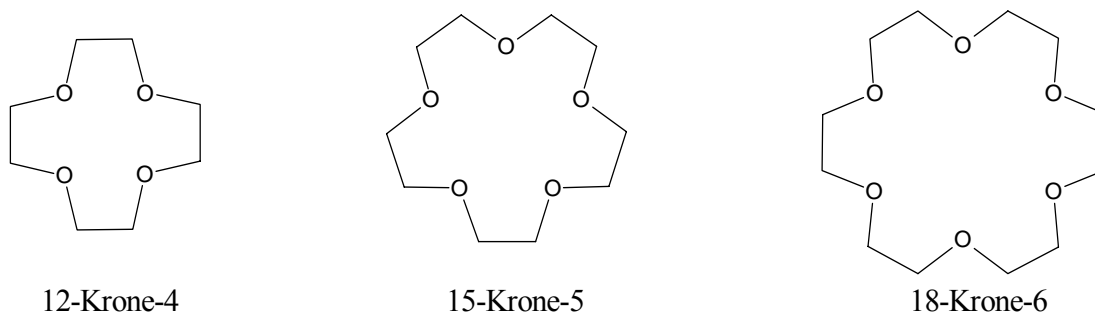


Abb. 3.6: Im Rahmen dieser Arbeit als Komplexligenanden eingesetzte makrocyclische Kronenether.

Es konnten Kronenetherkomplexe erhalten werden, in denen monomere Kontaktionenpaare (z. B. RbCp(18-Krone-6)¹⁹, Abb. 3.7 auf S. 8), solvens-separierte Ionenpaare mit freien, „nackten“ Carbanionen (z. B. [Rb(15-Krone-5)₂]Cp³⁵, Abb. 3.8 auf S. 8 und [Rb₂Cp(18-Krone-6)₂]Cp³⁶, Abb. 3.16 auf S. 12) oder komplexe sandwichartige Metallocen-Anionen (z. B. [Na(18-Krone-6)][NaCp₂]³⁷, Abb. 3.9 auf S. 8) vorlagen (siehe hierzu auch Tab. 3.2 auf S. 13).

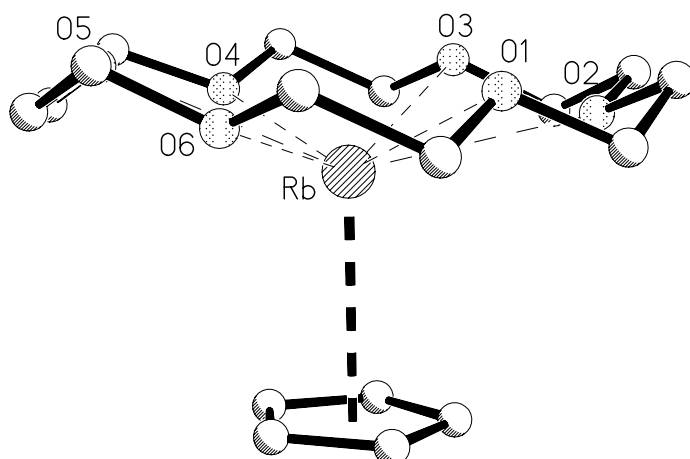


Abb. 3.7: Strukturmodell von $\text{RbCp(18-Krone-6)}^{19}$.

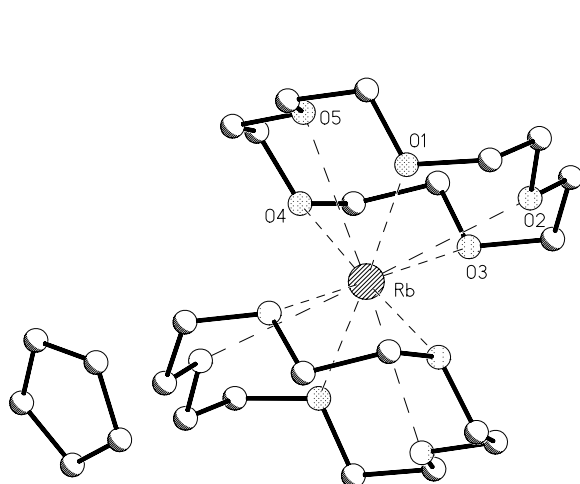


Abb. 3.8: Strukturmodell von $[\text{Rb(15-Krone-5)}_2]\text{Cp}^{35}$.

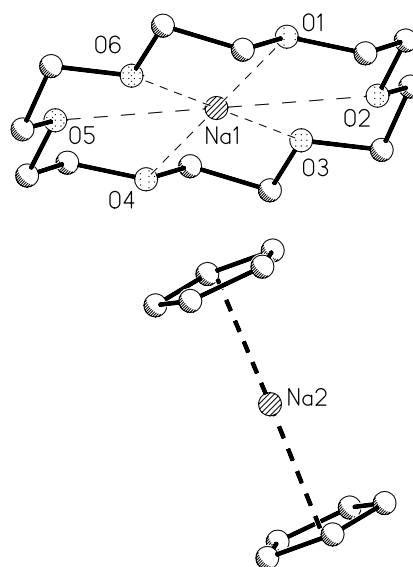


Abb. 3.9: Strukturmodell von $[\text{Na(18-Krone-6)}][\text{NaCp}_2]^{37}$.

Bei der Synthese von Kronenetheraddukten ist es wichtig, geeignete Kronenether für die jeweils verwendeten Metallionen einzusetzen oder wenigstens ihr Zusammenspiel zu beachten. Während das Mg^{2+} -Ion mit einem Ionendurchmesser von 1.72 Å sehr gut in den Kronenether 15-Krone-5 passt, ist die Ringöffnung von 18-Krone-6 bei weitem zu groß.

Dies kann die Ausbildung von Fehlordnungen des Mg^{2+} -Kations bzw. des Kronenethers zur Folge haben und somit diesen Teil einer möglichen Kristallstruktur für eine

Diskussion der Winkel und Abstände ungeeignet werden lassen. Ein gutes Beispiel dafür, wie wichtig das Zusammenspiel zwischen Ringöffnung der unterschiedlichen Kronenether mit dem Ionendurchmesser der Metallionen ist, sind die Festkörperstrukturen von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$ (Abb. 3.17, auf S. 15) und $\text{Et}_2\text{Mg}(18\text{-Krone-6})^{39}$ (Abb. 3.18, auf S. 15). In der Molekülstruktur von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]$ weist das $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]$ -Kation keine Fehlordnung des Kronenethers 15-Krone-5 auf. Im Gegensatz dazu ist der für das Mg^{2+} -Ion deutlich zu große Kronenether 18-Krone-6 in der Verbindung $\text{Et}_2\text{Mg}(18\text{-Krone-6})$ fehlgeordnet.

In Tab. 3.1 sind der Metallionendurchmesser für die Koordinationszahl 6 sowie der maximale Ringdurchmesser der hier erwähnten Kronenether dargestellt.

Tab. 3.1 Ionendurchmesser in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (KZ) 6 und der maximale Ringdurchmesser verschiedener Kronenether.

Kronenether	max. Durchmesser der Ringöffnung ^{40,41,42}	Ion	Ionendurchmesser ⁴³	KZ
	[Å]	[Å]	[Å]	
12-Krone-4	1.5	Be^{2+}	1.18	6
15-Krone-5	2.2	Mg^{2+}	1.72	6
		Li^+	1.80	6
18-Krone-6	3.2	Ca^{2+}	2.28	6
		Na^+	2.32	6
		Sr^{2+}	2.64	6
		Ba^{2+}	2.98	6
		K^+	3.04	6
		Rb^+	3.32	6
		Cs^+	3.62	6

Das Zusammenspiel zwischen Ringöffnung der unterschiedlichen Kronenether mit dem Ionendurchmesser der einzelnen Alkali-/Erdalkalimetallionen (Tab. 3.1) führt zu einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungstypen. Der überwiegende Teil literaturbekannter Kristallstrukturen von Alkalimetallorganyleten mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid lässt sich in die folgenden Typen von Aggregaten einordnen:

Monomere (z. B.: $[\text{CsFl}(18\text{-Krone-6})]^{19}$ Abb. 3.11 auf S. 11, $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})^{19}$ Abb. 3.7 oder $[\text{LiCp}(12\text{-Krone-4})]^{17}$ Abb. 1.2).

Dimere (z. B.: $[\{KFl(18\text{-Krone-6})\}_2dme]^{44}$ Abb. 3.12 auf S. 11, $[\{RbFl(18\text{-Krone-6})\}_2dioxan]^{19}$ Abb. 1.3 oder $[\{Li(C_5Bz_5)\}_2(C_6D_6)]^{45}$).

Polymere mit Neutralbasenligand (z. B.: $[NaFl(tmeda)]_n^{46}$ Abb. 3.13 auf S. 11).

Polymere ohne Neutralbasenligand (z. B.: MCp (M = Li - Cs) u.a. Abb. 3.2).

Salzartige Verbindungen mit separierten Kationen und Anionen. Hier lassen sich die drei verschiedenen Varianten A, B und C unterscheiden (Abb. 3.10).

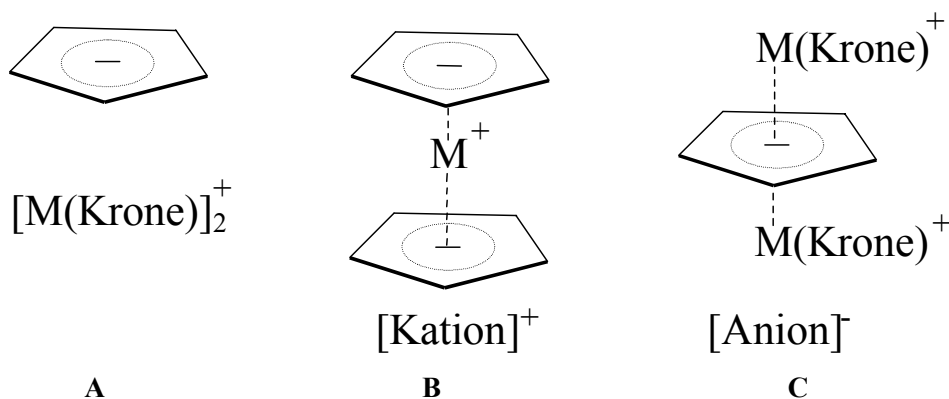


Abb. 3.10: Salzartige MCp-Komplexe (M = Alkalimetallion).

A: solvens-separierte Ionenpaare.

B: Komplexe mit sandwichartigem Alkalimetalocen-Anion.

C: Komplexe mit invers-sandwichartigem Kation.

A: *Solvens-separierte Ionenpaar-Komplexe* mit „nacktem“ Anion der allgemeinen Zusammensetzung $[M(Krone)_2]^+[R]^-$ (z. B.: $[K(15\text{-Krone-5})_2]Cp^{47}$ Abb. 3.14 auf S. 12, $[Rb(15\text{-Krone-5})_2]Cp^{36}$ Abb. 3.8 auf S. 8 oder $[Li(12\text{-Krone-4})_2][C_5H_2(SiMe_3)_3]^{17}$).

B: *Komplexe mit sandwichartigem Alkalimetalocen-Anion* mit der allgemeinen Zusammensetzung $[Kation]^+[MR_2]^-$ (z. B.: $[S(NMe_2)_3][LiCp_2]^{48}$ Abb. 3.15 auf S. 12 oder $[PPh_4][LiCp_2]^{49}$).

C: *Komplexe mit invers-sandwichartigem Kation* der allgemeinen Zusammensetzung: $[M(Krone)RM(Krone)]^+[Anion]^-$ (z. B.: oder $[Rb_2Cp(18\text{-Krone-6})_2]Cp^{36}$ Abb. 3.16 auf S. 12).

Viele der im Nachfolgenden exemplarisch genannten Festkörperstrukturen sind auch in einer Übersicht in Tab. 3.2 auf S. 13 aufgeführt.

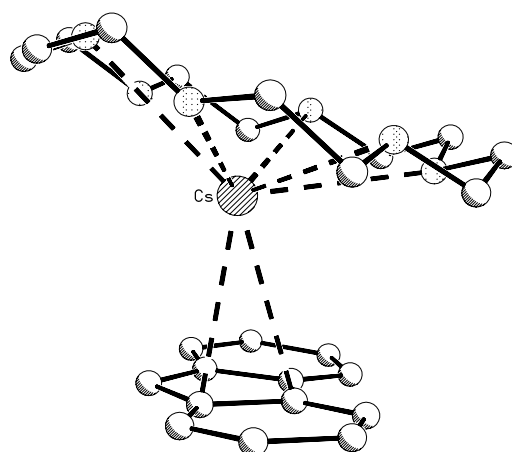


Abb. 3.11: Struktur der monomeren Verbindung $[\text{CsFI}(18\text{-Krone-6})]^{19}$.

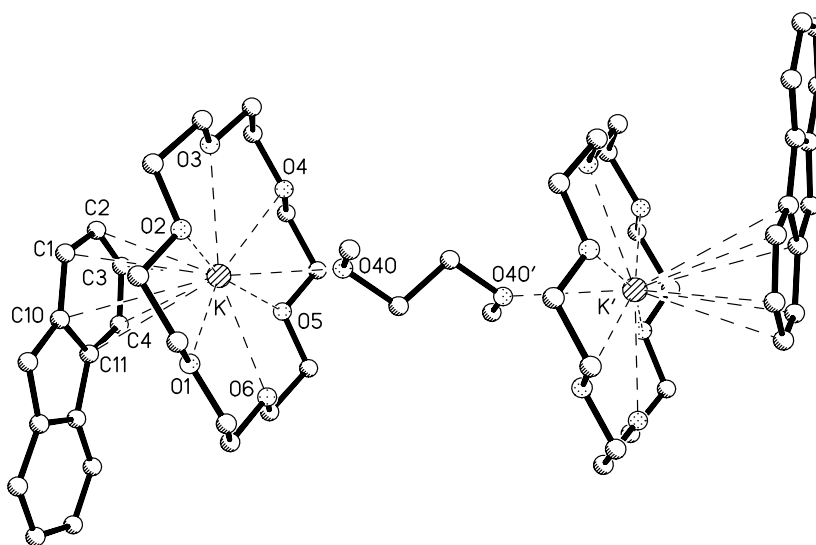


Abb. 3.12: Struktur der zweikernigen Verbindung $[\{\text{KFI}(18\text{-Krone-6})\}_2\text{dme}]^{44}$.

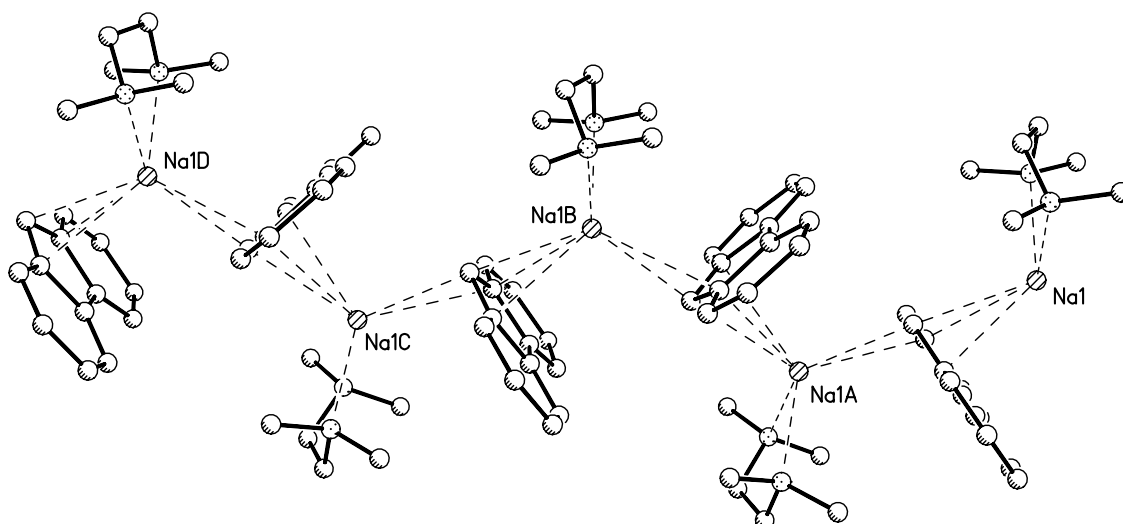


Abb. 3.13: Ausschnitt aus der polymeren Festkörperstruktur von $[\text{NaFI}(\text{tmeda})]_n^{46}$.

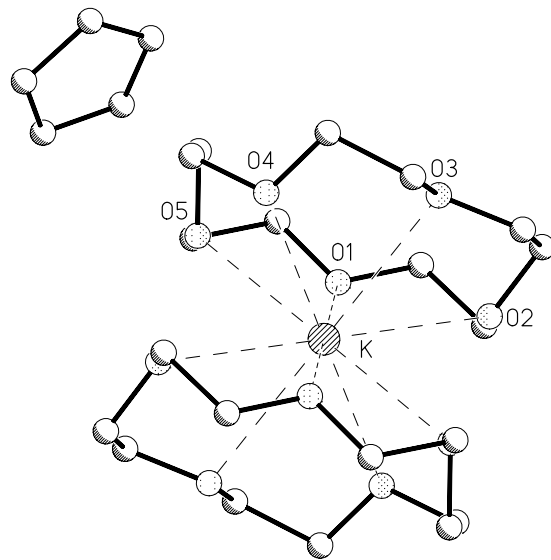


Abb. 3.14: Strukturmodell von $[K(15\text{-Krone-}5)_2]Cp^{47}$.

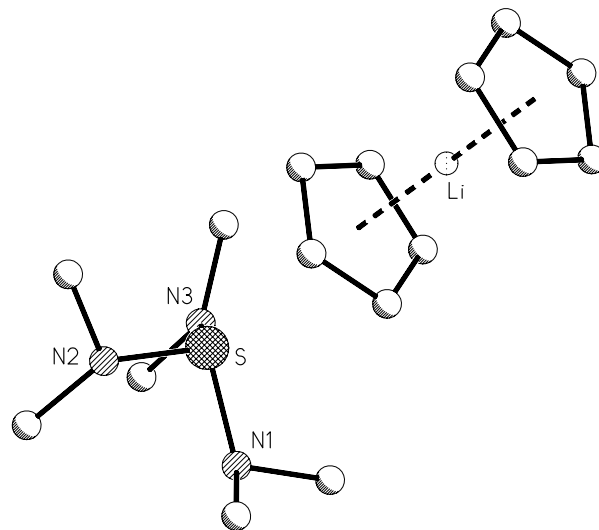


Abb. 3.15: Strukturmodell von $[S(NMe_2)_3][LiCp_2]^{48}$.

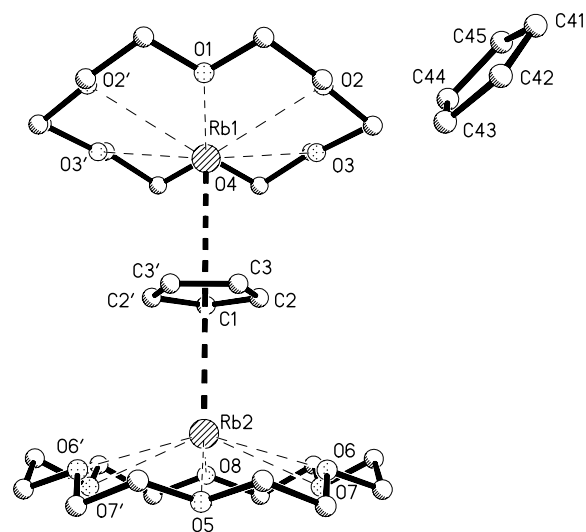


Abb. 3.16: Strukturmodell von $[Rb_2Cp(18\text{-Krone-}6)_2]Cp^{36}$.

Tab. 3.2 Übersicht literaturbekannter Festkörperstrukturen der schweren Alkalimetallorganyle MR (M = K, Rb, Cs; R = Cp, Ind, Fl, Cp*) mit den makrocyclischen Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6.

Verbindung/Aggregation	Abbildung	Jahr	Literatur
<i>einkernig</i>			
[K _{Cp} (18-Krone-6)]		1999	[44]
[K _{Cp} [*] (18-Krone-6)]*(Solv)		1999	[44]
[K _{Ind} (18-Krone-6)]		1999	[44]
[K _{Fl} (18-Krone-6)]*(Solv)		1999	[44]
[Rb _{Cp} (18-Krone-6)]*(Solv)	Abb. 3.7	2000	[19]
[Rb _{Cp} [*] (18-Krone-6)]*(Solv)		2000	[19]
[Rb _{Ind} (18-Krone-6)]		2000	[19]
[Rb _{Fl} (18-Krone-6)]*(Solv)		2000	[19]
[Cs _{Cp} (18-Krone-6)]*(Solv)		2000	[19]
[Cs _{Cp} [*] (18-Krone-6)]*(Solv)		2000	[19]
[Cs _{Ind} (18-Krone-6)]		2000	[19]
[Cs _{Fl} (18-Krone-6)]	Abb. 3.11	2000	[19]
<i>zweikernig</i>			
[{K _{Fl} (18-Krone-6)} ₂ dme]	Abb. 3.12	1999	[44]
[{Rb _{Fl} (18-Krone-6)} ₂ dme]		2000	[19]
[{Rb _{Fl} (18-Krone-6)} ₂ dioxan]	Abb. 1.3	2000	[19]
<i>salzartig</i>			
[K(15-Krone-5) ₂]Cp	Abb. 3.14	2002	[47]
[Rb(15-Krone-5) ₂]Cp	Abb. 3.8	2002	[35]
[Rb(15-Krone-5) ₂][Rb ₂ (Cp [*]) ₃ (thf) ₄]		2002	[35]
[Rb ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Cp(Solv)	Abb. 3.16	2002	[36]

^{*}(Solv) entspricht Solvens

Bereits in Kapitel 1 wurde auf die große Anzahl und außergewöhnliche Bedeutung der Organomagnesiumverbindungen hingewiesen. Trotzdem wurde der Koordinations-Chemie bisher kaum Aufmerksamkeit geschenkt. Bisher kennt man nur dreiundzwanzig Festkörperstrukturen von Magnesiumorganyle mit den Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6, wie z. B. $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$ (Abb. 3.17), $\text{Et}_2\text{Mg}(18\text{-Krone-6})^{39}$ (Abb. 3.18).⁵⁰ und $[\text{Mg}(12\text{-Krone-4})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]_2 \cdot 2\text{THF}^{51}$. Die Tab. 3.3 zeigt eine Auswahl bekannter Magnesium-Kronenetherverbindungen. Besonders interessant für die Ziele dieser Arbeit: Es gibt keine Magnesium-Kronenetherkomplexe mit den aromatischen Carbanionen Cp^- , Cp^{*-} , Ind^- und Fl^- . Ferner sind bisher nur zwei Festkörperstrukturen von Magnesiumverbindungen mit unkoordinierten Carbanionen ($\text{R} = \text{Cp}$, Ind , Fl , Cp^*) bekannt.

Aufgrund dieser geringen Anzahl von Verbindungen auf diesem Forschungsgebiet schien es ein lohnenswertes Ziel zu sein, die Synthese-Erfolge auf dem Gebiet der Alkalimetallorganyle auch auf Organomagnesiumverbindungen zu übertragen. Das Ergebnis dieser Bemühungen sind eine ganze Reihe neuer Alkalimetallorganyl- und Magnesiumorganyl-Komplexe, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden.

Tab. 3.3 Auswahl literaturbekannter⁵⁰ Festkörperstrukturen von Magnesiumorganyle mit den makrocyclischen Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6.

Verbindung		Aggregation	Jahr	Literatur
$[\text{Mg}(12\text{-Krone-4})_2]$		salzartig	1999	[51]
$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]_2 \cdot 2\text{THF}^{51}$				
$[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]$	(Abb. 3.17)	salzartig	1988	[38]
$\text{Et}_2\text{Mg}(18\text{-Krone-6})$	(Abb. 3.18)	einkernig	1988	[39]
$[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2^{52}$	(Abb. 3.19)	salzartig	1999	[52]
$\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{SCPh}_3)_2^{52}$		einkernig	1999	[52]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-Krone-5})][\text{NO}_3]_2^{53}$	(Abb. 6.20)	salzartig	1998	[53]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}^{53}$		salzartig	1998	[53]

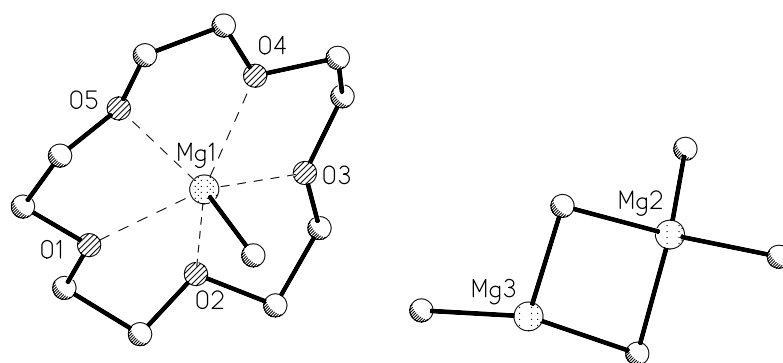


Abb. 3.17: Strukturmodell von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$.

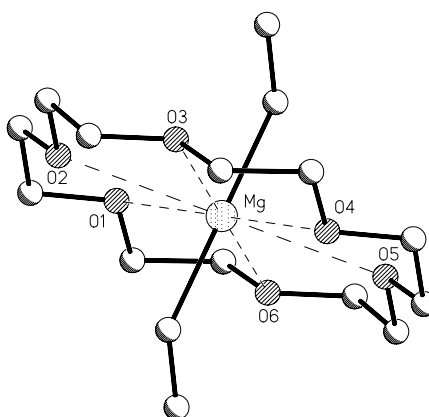


Abb. 3.18: Strukturmodell von $\text{Et}_2\text{Mg}(18\text{-Krone-6})^{39}$.

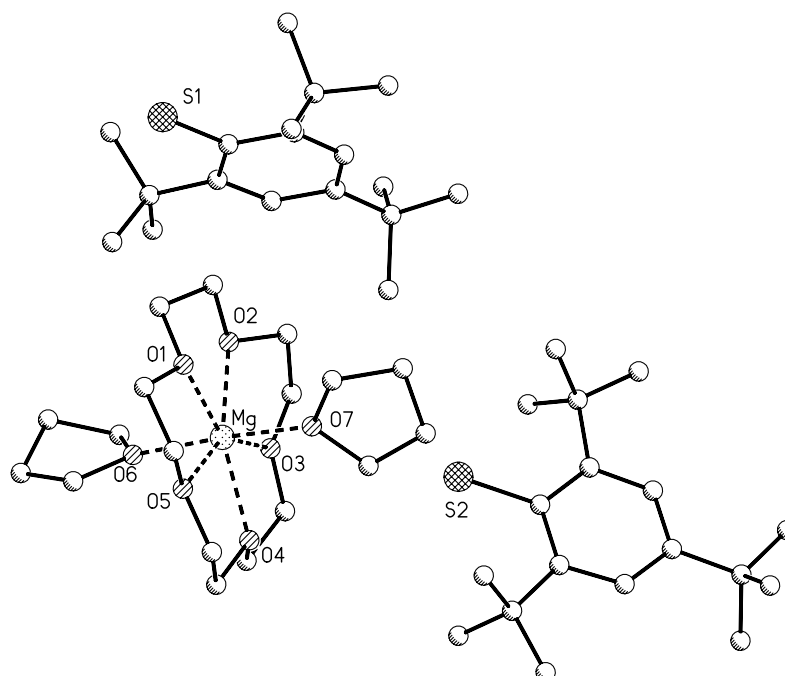


Abb. 3.19: Strukturmodell von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2^{52}$.

4 Synthese und Festkörperstrukturen von heterobimetallischen Komplexen der Alkalimetalle

4.1 Allgemeines

Bereits im Kapitel 3 dieser Arbeit wurde auf die große Anzahl neuer Alkalimetallcyclopentadienid-, -pentamethylcyclopentadienid-, -indenid- und fluorenid-Komplexe mit dem Kronenether 18-Krone-6 hingewiesen, die von Olbrich und Behrens et al. synthetisiert und deren Strukturen im Festkörper bestimmt wurden. Aufbauend auf diese vielversprechenden Ergebnisse zeigen die hier vorgestellten Verbindungen welche Strukturvielfalt noch immer in der Chemie der Alkalimetallorganyle steckt.

Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse waren die salzartige Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ (Abb. 4.1) und der eher zufällig entstandene zweikernige Komplex $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}^{36}$ (Abb. 4.2). Es wurde nun versucht das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation aus der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]$ durch das Invers-Sandwich-Kation $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ zu ersetzen, um die bisher unbekannte Verbindung „ $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]$ “ zu isolieren. Dazu wurden ein Mol $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ und ein Mol CsCp in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Dabei kristallisierte völlig unerwartet ein neuartiger Typ eines Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplexes aus, nämlich die Verbindung $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ (**10a**) – (Abb. 4.3, auf S. 19). Zielverbindung und die tatsächlich isolierte Verbindung **10a** weisen die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung auf, und zwar ein MCp- zu 18-Krone-6-Verhältnis von 2 : 1 (M = Rb, Cs).

Dieser erste heterobimetallische Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplex **10a** führte nun zur systematischen Untersuchung weiterer Reaktionen dieser Art mit den schweren Alkalimetallen K, Rb und Cs. Die Ergebnisse hierzu werden im folgenden Kapitel 4.3 beschrieben.

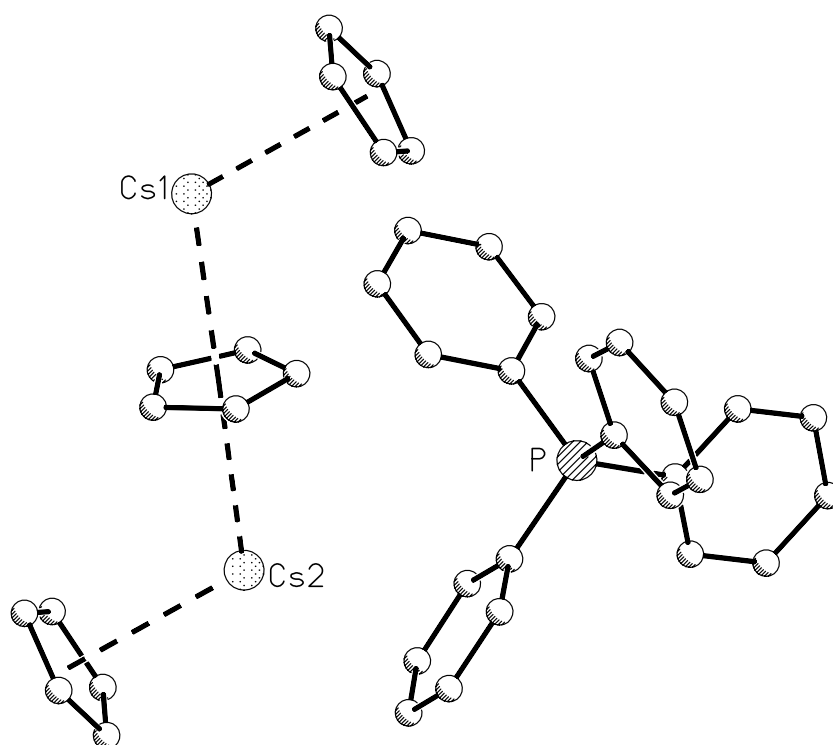


Abb. 4.1: Strukturmodell von $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$.

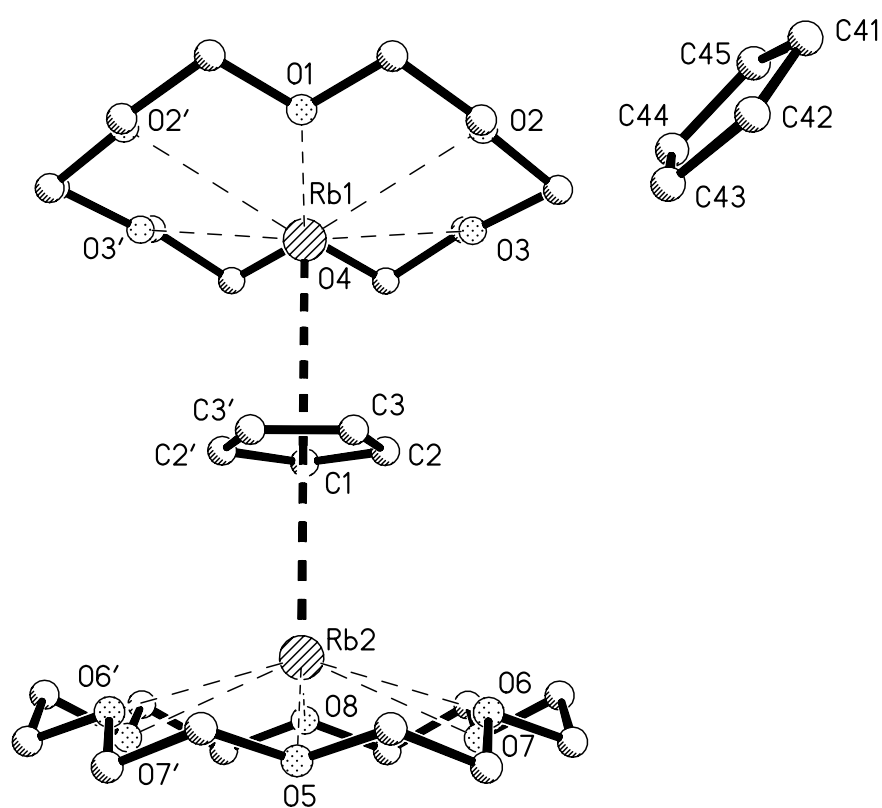
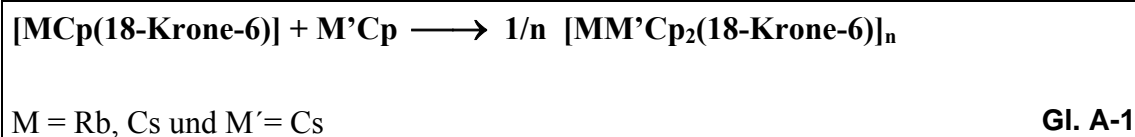
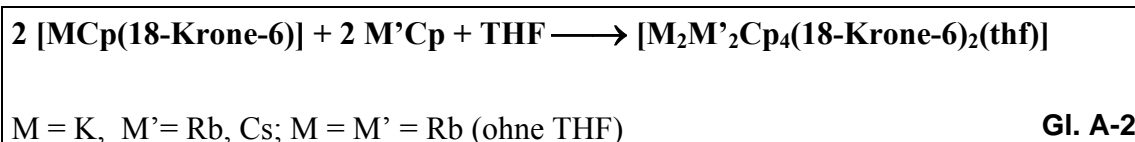
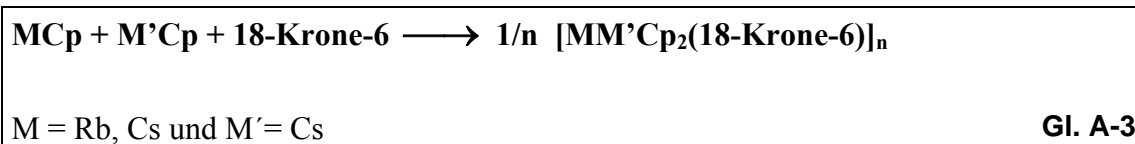
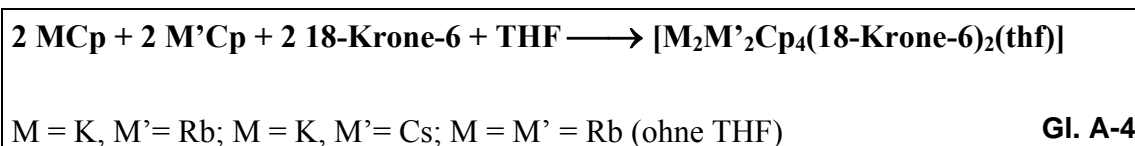


Abb. 4.2: Strukturmodell von $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Cp}^{36}$.

4.2 Synthese und Eigenschaften

Die Synthese heterobimetallischer Komplexe der schweren Alkalimetal-cyclopentadienide kann auf zwei Wegen erfolgen. Die erste Variante besteht darin die Basenaddukte [MCp(18-Krone-6)] (M = K, Rb, Cs) mit den basenfreien Verbindungen M'Cp (M' = K, Rb, Cs) in Tetrahydrofuran umzusetzen (**Variante A**). Bei der zweiten Variante handelt es sich um den direkten Weg, wobei in einem Schritt MCp, M'Cp und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran zu dem gewünschten Produkt reagieren (**Variante B**). In beiden Fällen entstehen polymere Verbindungen des allgemeinen Typs [MM'Cp₂(18-Krone-6)]_n (M und M' = Rb, Cs) sowie diskrete vierkernige Moleküle der Zusammensetzung [M₂M'₂Cp₄(18-Krone-6)₂(thf)] (für M = M' = Rb ohne thf, **9a**, Abb. 4.16). Für den polymeren (Abb. 4.3) und vierkernigen (Abb. 4.4) Typ ist nebenstehend jeweils ein Beispiel gezeigt.

Variante A - polymer

Variante A - vierkernig

Variante B - polymer

Variante B - vierkernig


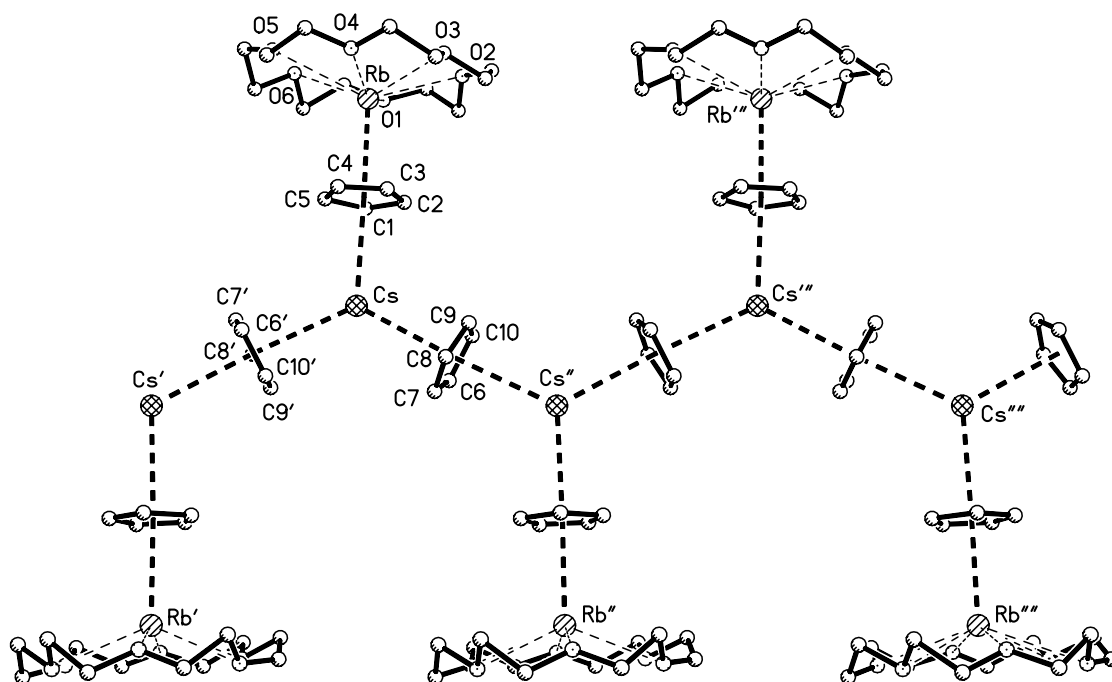


Abb. 4.3: Beispiel für den polymeren Typ:
 $[(\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}) \cdot 2.5\text{THF}]_n$ (10a).

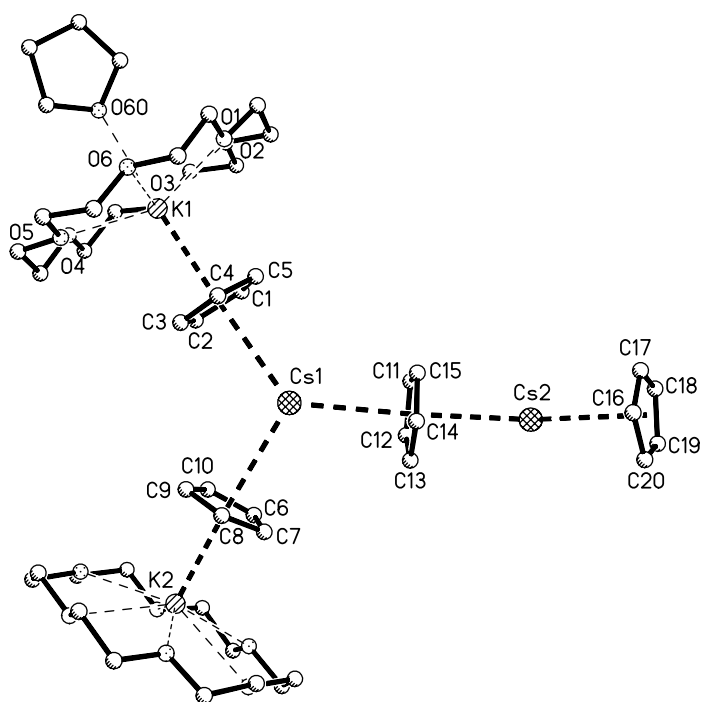


Abb. 4.4: Beispiel für den vierkernigen Typ:
 $[(\text{KCp}(\text{18-Krone-6}))_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (8a).

Stets wird in den isolierten Komplexen zwischen Alkalimetallion und Kronenether ein Verhältnis von 2 : 1 gefunden.

Durch die leichte Abwandlung der Reaktionspartner in Variante A und Variante B konnten nicht nur zwei mögliche Reaktionswege aufgezeigt werden, sondern es konnte so auch getestet werden, ob die Metalle frei austauschbar sind.

Aus den acht unterschiedlichen vorgenommenen Kombinationen (Abb. 4.5) der Alkalimetallcyclopentadienylverbindungen ergaben sich sechs kristalline Verbindungen, deren Strukturen auch röntgenographisch bestimmt werden konnten. Sie lassen sich in zwei Strukturtypen unterteilen: Zum einen in den bereits erwähnten polymeren Typ, zum anderen in einen diskreten vierkernigen Typ.

Acht Kombinationen
2 MCp : 1 (18-Krone-6)
2 KCp + 18-Krone-6
2 RbCp + 18-Krone-6
2 CsCp + 18-Krone-6
RbCp + KCp + 18-Krone-6
CsCp + KCp + 18-Krone-6
CsCp + RbCp + 18-Krone-6
2/3 CsCp + 2/3 RbCp + 2/3 KCp + 18-Krone-6
1/2 KCp + 1/2 RbCp + CsCp + 18-Krone-6

Abb. 4.5: Acht verschiedene Umsetzungen von KCp, RbCp und CsCp mit 18-Krone-6 (MCp : Krone = 2 : 1).

Die Kombination KCp/KCp führte nur zur schon bekannten Verbindung KCp(18-Krone-6). Komplexe mit drei unterschiedlichen Metallen auf entsprechende Weise zu synthetisieren hat für die Kombination 2/3 KCp : 2/3 RbCp : 2/3 CsCp : 1 Krone (MCp : Krone = 2 : 1) in ersten orientierenden Versuchen einen diskreten vierkernigen Typ ergeben (Abb. 4.6), wobei die Positionen der Metallatome allerdings

fehlgeordnet sind. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob M1, M2, M3 und M4 innerhalb einer asymmetrischen Einheit fehlgeordnet sind, oder ob eine Mischung der drei bereits bekannten vierkernigen Strukturen vorliegt. Die Analytik bestätigt in jedem Fall den Einbau der Edukte in dem angegebenen Verhältnis. Diese Ergebnisse warfen unter anderem die Frage auf, ob es möglich ist, eine CsCp-Kette vorzubilden, an die KCp(18-Krone-6)- und RbCp(18-Krone-6)-Einheiten gemischt „andocken“. Die bevorzugte Ausprägung einer CsCp-Kette zeigte sich bereits in den polymeren Verbindungen **10a** und **11a**. Aufgrund dessen bestand ein weiterer Versuch darin, Komplexe mit drei unterschiedlichen Metallen diesen Typs zu erhalten und zwar in der Kombination $\frac{1}{2}$ KCp : $\frac{1}{2}$ RbCp : 1 CsCp : 1 Krone (MCp : Krone = 2 : 1). Aus diesem Versuch konnten nur bereits bekannte Kristalle der Zusammensetzung CsCp(18-Krone-6) erhalten werden. Eine ausführlichere Diskussion hierzu erfolgt im Kapitel 4.3.

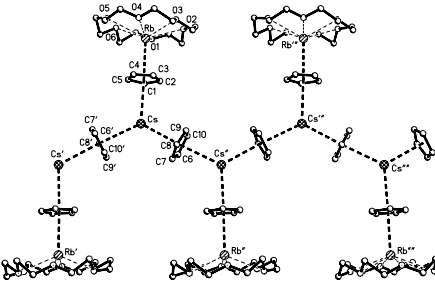
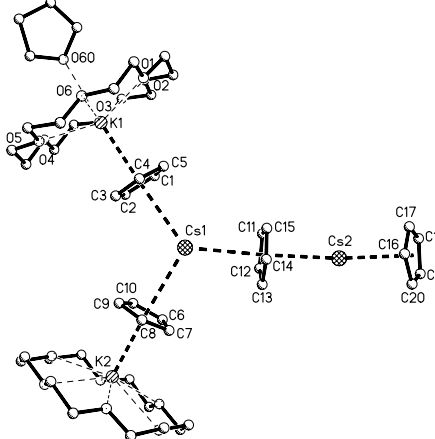
<p style="text-align: center;">Polymere</p> <p style="text-align: center;">2 CsCp + 18-Krone-6</p> <p style="text-align: center;">CsCp + RbCp + 18-Krone-6</p>	
<p style="text-align: center;">Vierkernige Einheiten</p> <p style="text-align: center;">2 RbCp + 18-Krone-6</p> <p style="text-align: center;">RbCp + KCp + 18-Krone-6</p> <p style="text-align: center;">CsCp + KCp + 18-Krone-6</p> <p style="text-align: center;">$\frac{2}{3}$ CsCp + $\frac{2}{3}$ RbCp + $\frac{2}{3}$ KCp + 18-Krone-6</p>	
<p style="text-align: center;">2 KCp + 18-Krone-6</p> <p style="text-align: center;">$\frac{1}{2}$ KCp + $\frac{1}{2}$ RbCp + CsCp + 18-Krone-6</p>	<p style="text-align: center;">KCp(18-Krone-6)</p> <p style="text-align: center;">CsCp(18-Krone-6)</p>

Abb. 4.6: Ergebnisse der acht verschiedenen Umsetzungen.

Die dargestellten Verbindungen sind als Feststoff sowie auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Sämtliche Arbeiten an diesen Präparaten wurden deshalb unter Luftausschluss durchgeführt.

Alle Ansätze lieferten kristalline Produkte, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Die Verbindungen sind farblos und besitzen keine genauen Schmelzpunkte, sondern Zersetzungsbereiche. Die Komplexe vom vierkernigen Typ zersetzen sich ab 145 °C und vom polymeren Typ ab 150 °C. Sie sind gut in Tetrahydrofuran und Pyridin aber nur schwer in Toluol, Diethylether und *n*-Hexan löslich.

IR-Spektren dieser Verbindungstypen zeigen die C–O-Valenzschwingungen des Kronenethers als scharfe Bande im Bereich von 1108 bis 1114 cm⁻¹ und um 1249 cm⁻¹. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen der Carbanionen werden Absorptionsbanden bei Wellenzahlen um 3050 cm⁻¹ gefunden. Des Weiteren zeigen die aromatischen C=C-Ringschwingungen zwei schwächere Banden im Bereich von 1552 – 1601 cm⁻¹. Die Absorptionen der Deformationsschwingungen (out of plane) beobachtet man bei den Cyclopentadienyl-Komplexen zwischen 683 und 693 cm⁻¹.

Für die in THF-d₈ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen treten die Resonanzen der Methylenprotonen der Kronenether als Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von 3.53 bis 3.59 ppm auf. Während der Wert für die Resonanzsignale der Cyclopentadienid-Anionen zwischen 5.56 und 5.63 ppm liegt. In den in THF-d₈ aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren liegen die Resonanzsignale für die Methylprotonen der Kronenether bei 70.03 bis 70.87 ppm und für die Cyclopentadienid-Anionen bei 103.71 bis 106.23 ppm.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen und spektroskopischen Charakterisierung aller Alkalimetall-Verbindungen sind eingehend im Experimentellen Teil dieser Arbeit dokumentiert.

4.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen

4.3.1 Komplexe vom Typ $[M_2M'_2Cp_4(18\text{-Krone-6})_2](M = K, Rb; M' = Rb, Cs)$

Bei den drei Komplexen $[\{KcP(18\text{-Krone-6})\}_2(thf)\{RbCp\}_2] \cdot THF$ (**7a**, Abb. 4.15 auf S. 33), $[\{KcP(18\text{-Krone-6})\}_2(thf)\{CsCp\}_2] \cdot THF$ (**8a**, Abb. 4.7 auf S. 23) und $[(RbCp)_4(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2THF$ (**9a**, Abb. 4.16 auf S. 34) handelt es sich um vierkernige diskrete Moleküle, mit einem Verhältnis von Alkalimetalcyclopentadienid zu Kronenether von 2 : 1. Es sind im Wesentlichen isostrukturelle Festkörperstrukturen, sieht man einmal von den Tetrahydrofuran-Liganden der Verbindungen **7a** (O60 koordiniert an K3 in Abb. 4.15) und **8a** (O60 koordiniert an K1 in Abb. 4.7) ab. Der Tetrahydrofuran-Ligand von **9a** befindet sich dennoch an gleicher Position, ist aber zu weit (O60-Rb3: 382.3 pm) vom Rb entfernt. Somit kann nicht von einer Koordination ausgegangen werden.

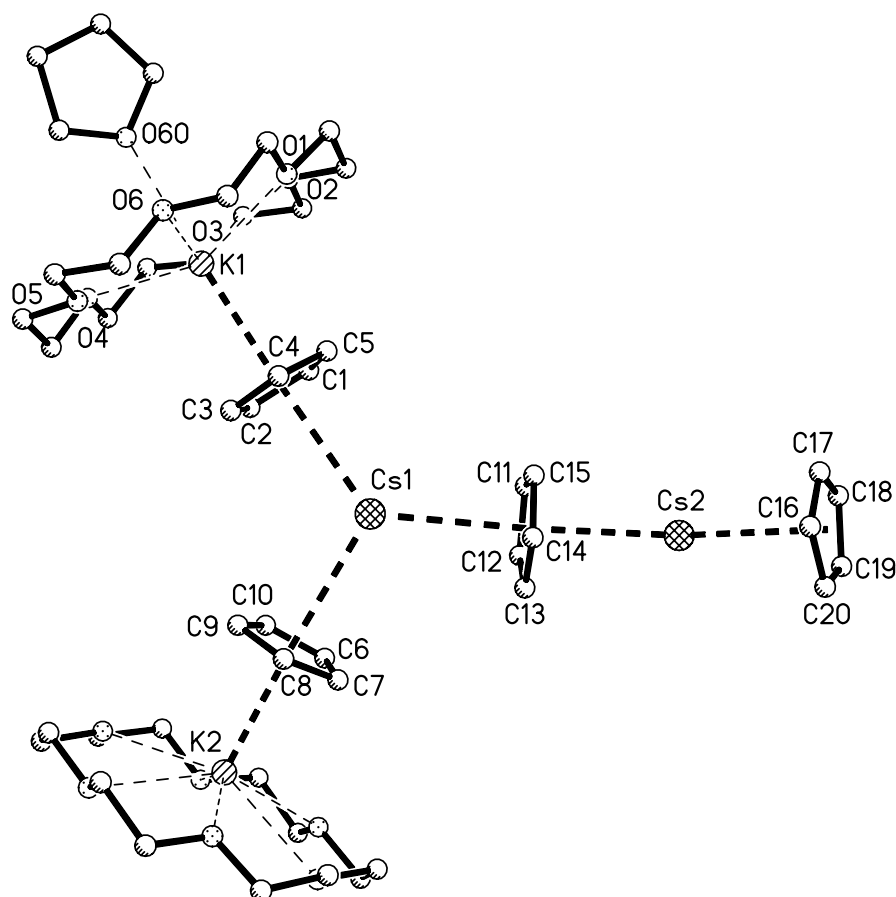


Abb. 4.7: Strukturmodell von $[\{KcP(18\text{-Krone-6})\}_2(thf)\{CsCp\}_2] \cdot THF$ (**8a**).

In Abb. 4.7 ist das Strukturmodell von $[\{KcP(18\text{-Krone-6})\}_2(thf)\{CsCp\}_2] \cdot THF$ (**8a**) dargestellt und in Tab. 4.1 sind ausgewählte Abstände und Winkel dieser Struktur

4 Heterobimetallische Komplexe der Alkalimetalle

aufgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und es konnte für diesen Datensatz ein Gütefaktor $R1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0486 erhalten werden. Das koordinierende und das freie Tetrahydrofuran-Molekül sind fehlgeordnet, ansonsten sind keine Fehlordnungen zu erkennen.

Tab. 4.1 Ausgewählte Abstände [pm] von **8a**.

K1-Umgebung		K2-Umgebung		Cs1-Umgebung		Cs2-Umgebung	
K1-C1	309.5(6)	K2-C6	308.3(6)	Cs1-C1	339.8(6)	Cs2-C11	329.1(6)
K1-C2	308.8(7)	K2-C7	304.4(7)	Cs1-C2	345.3(6)	Cs2-C12	332.1(6)
K1-C3	310.8(7)	K2-C8	303.6(7)	Cs1-C3	344.9(6)	Cs2-C13	332.0(7)
K1-C4	316.4(7)	K2-C9	305.3(7)	Cs1-C4	337.8(6)	Cs2-C14	331.3 (6)
K1-C5	314.4(6)	K2-C10	309.6(7)	Cs1-C5	334.5(6)	Cs2-C15	328.1(6)
K1-O1	278.9(5)	K2-O7	285.7(5)	Cs1-C6	333.6(6)	Cs2-C16	329.3(9)
K1-O2	289.7(5)	K2-O8	287.2(5)	Cs1-C7	334.7(7)	Cs2-C17	326.9(9)
K1-O3	286.8(4)	K2-O9	285.4(5)	Cs1-C8	339.5(6)	Cs2-C18	327.1(8)
K1-O4	291.4(5)	K2-O10	292.1(5)	Cs1-C9	343.5(6)	Cs2-C19	328.7(7)
K1-O5	280.8(4)	K2-O11	282.4(5)	Cs1-C10	338.1(7)	Cs2-C20	330.8(7)
K1-O6	291.8(5)	K2-O12	301.7(5)	Cs1-C11	336.2(5)		
K1-O60 (THF)	305.4(10)			Cs1-C12	339.4(6)		
K1-(C1-C5) _Z	288.4	K2-(C6-C10) _Z	282.3	Cs1-C13	342.4 (6)		
K1-(O1-O6)	61.5	K2-(O1-O6)	75.9	Cs1-C14	337.8(7)		
K1(O1-O6)-	286.6	K2(O1-O6)-	289.1	Cs1-C15	336.5(6)		
Mittelwert		Mittelwert					

Z = Zentrum

Es fällt auf, dass alle vier Metallatome dieser Verbindung jeweils eine andere Koordinationssphäre besitzen. Im Zentrum dieses vierkernigen Moleküls befindet sich ein Cs^+ -Ion Cs1, dass von drei η^5 -gebundenen Cp-Ringen koordiniert wird. Einer dieser Cp-Ringe gehört zu einem angelagerten [KCp(18-Krone-6)]-Molekül, der zweite Cp-Ring ist Teil einer [KCp(18-Krone-6)(thf)]-Einheit und der dritte Cp-Ring verbrückt zu dem Cs^+ -Ion Cs2, an dem ein weiterer Cp-Ring η^5 -gebunden ist. Betrachtet man eine Ebene, die aus den Mittelpunkten der drei η^5 -gebundenen Cp-Ringe gebildet wird, so wird anschaulich, dass das Cs^+ -Ion Cs1 mit 23 pm deutlich oberhalb dieser gedachten Ebene liegt. Sehr interessant sind die Umgebungen der beiden Cs^+ -Ionen, insbesondere bei Einbeziehung der schwächeren η^2 -Wechselwirkungen mit benachbarten diskreten vierkernigen Molekülen dieser Verbindung (Abb. 4.8). Die Ausschnitte aus diesem Bereich verdeutlichen dies (Abb. 4.9 und Abb. 4.10 auf S. 26 bzw. 27).

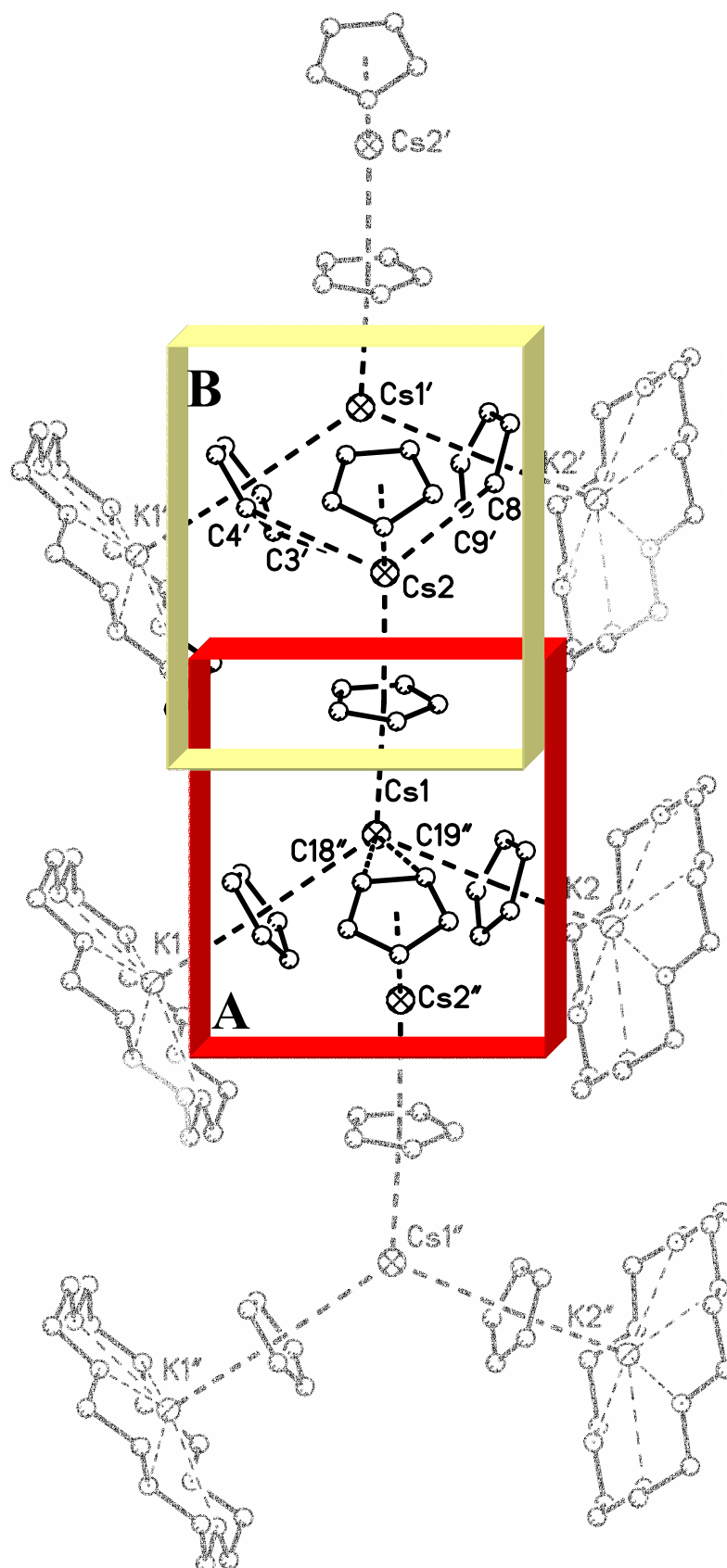


Abb. 4.8: Strukturmodell dreier benachbarter Einheiten von $[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]^+\text{THF}$ (8a), ohne koordinierendes THF am K1-Atom.

Betrachtet man die Umgebung des Cs^+ -Ions, so erkennt man, dass alle drei „Spitzen“ der Cp-Ringe gleich ausgerichtet sind (C4, C8 und C14). Die schwächere η^2 -Wechselwirkung mit den längeren Bindungen lässt die Koordinationssphäre am Cs^+ -Ion zu einer pseudo-trigonalen Pyramide werden (Abb. 4.9). Die drei η^5 -gebundenen Cp-Ringe am Cs^+ -Ion weisen Abstände von 316.3 bis 319.0 pm auf und die unsymmetrisch ausgebildeten $\text{Cs}1\text{-C}18''$ - und $\text{Cs}1\text{-C}19''$ -Bindungen des η^2 -gebundenen Cp-Liganden betragen 365.3 bzw. 375.1 pm (Tab. 4.2). Aufgrund ihrer unterschiedlichen Koordinationssphären weichen alle Winkel zwischen den η^5 -gebundenen Cp-Ringen leicht von denen einer idealen trigonalen Anordnung ab. Der Winkel $(\text{C}1\text{-C}5)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}6\text{-C}10)_Z$ beträgt 113.5° , für $(\text{C}1\text{-C}5)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}11\text{-C}15)_Z$ findet man 129.9° und für $(\text{C}6\text{-C}10)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}11\text{-C}15)_Z$ 115° .

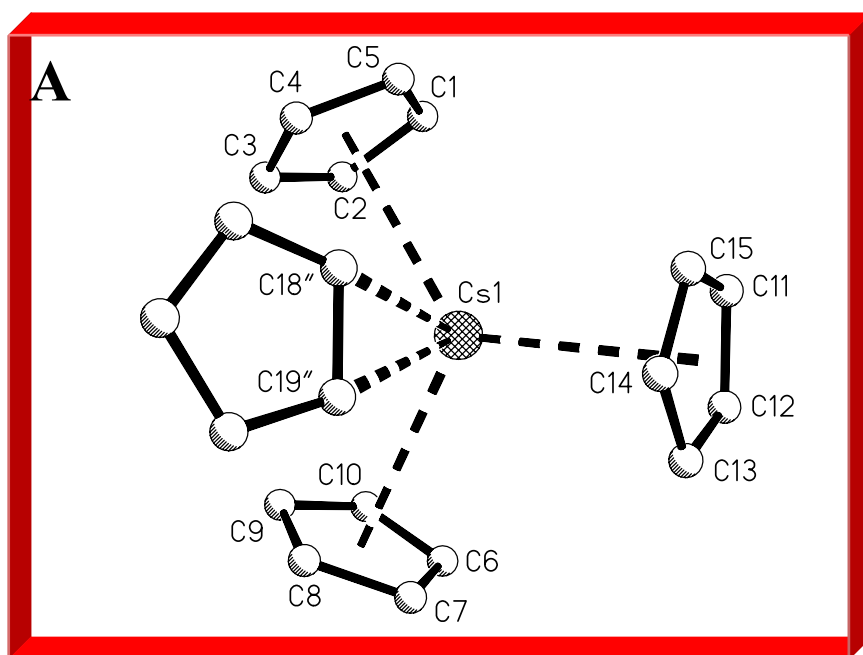


Abb. 4.9: Pseudo-trigonal-pyramidale Koordination von vier Cp-Liganden am Cs^+ -Ion im Komplex $[\{\text{KCp}(18\text{-Krone-}6)\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]^+\text{THF}$ (8a).

Tab. 4.2 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in der Cs^+ -Ion-Umgebung von 8a.

Cs1-Abstände		Winkel am Cs^+ -Ion	
$\text{Cs}1\text{-(C}1\text{-C}5)_Z$	319.0	$(\text{C}1\text{-C}5)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}6\text{-C}10)_Z$	113.5
$\text{Cs}1\text{-(C}5\text{-C}10)_Z$	316.3	$(\text{C}1\text{-C}5)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}11\text{-C}15)_Z$	129.9
$\text{Cs}1\text{-(C}11\text{-C}15)_Z$	316.9	$(\text{C}6\text{-C}10)_Z\text{-Cs}1\text{-(C}11\text{-C}15)_Z$	115.0
$\text{Cs}1\text{-C}18''$	365.3(8)		
$\text{Cs}1\text{-C}19''$	375.1(7)		

Die $\text{Cs}1^+$ -Umgebung findet sich mit sehr ähnlichen Abständen und Winkeln in der polymeren Struktur aus Kapitel 4.3.2 wieder (siehe hierzu auch Tab. 4.6 auf S. 40 und Übersichtstabelle Tab. 4.7 auf S. 46).

Von vier Cp-Liganden ist das $\text{Cs}2^+$ -Ion umgeben (Abb. 4.10). Zwei Cp-Liganden sind η^5 -artig gebunden und zwei weitere eines benachbarten Moleküls haben schwächere η^2 -Wechselwirkungen ausgebildet. Sie umgeben das $\text{Cs}2^+$ -Ion verzerrt tetraedrisch. Beide η^5 -gebundenen Cp-Ringe am $\text{Cs}2^+$ -Ion weisen relativ kurze Cs-C_{5Z}-Abstände von 308.4 und 306.5 pm auf und stehen auf Deckung. Im Vergleich dazu sind die Cs-C_{5Z}-Abstände in den literaturbekannten Verbindungen CsCp, CsCp(18-Krone-6) und im Cs_2Cp_3^- -Anion (Abb. 4.11) der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ ausnahmslos länger; sie reichen von 310 bis 316.6 pm (s. a. nachfolgende Ausführungen). Die η^2 -gebundenen Cp-Liganden sind zwischen 361.3 und 373.7 pm vom $\text{Cs}2^+$ -Ion entfernt, wobei die Abstände Cs2-C8' und Cs2-C9' ähnlich unsymmetrisch ausgebildet sind wie beim η^2 -gebundenen Cp-Liganden des $\text{Cs}1^+$ -Ions. Der Winkel (C11-C15)_Z-Cs2-(C16-C20)_Z ist nicht etwa linear - wie es die vorherigen Abbildungen vermuten lassen -, sondern beträgt 150.5° (Tab. 4.3). Dieser Winkel ist besser in Abb. 4.12 zu erkennen, welche eine Seitenansicht dreier benachbarter Einheiten des vierkernigen Typs $\{[\text{KCp}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2\}^+\text{THF}$ (**8a**) zeigt.

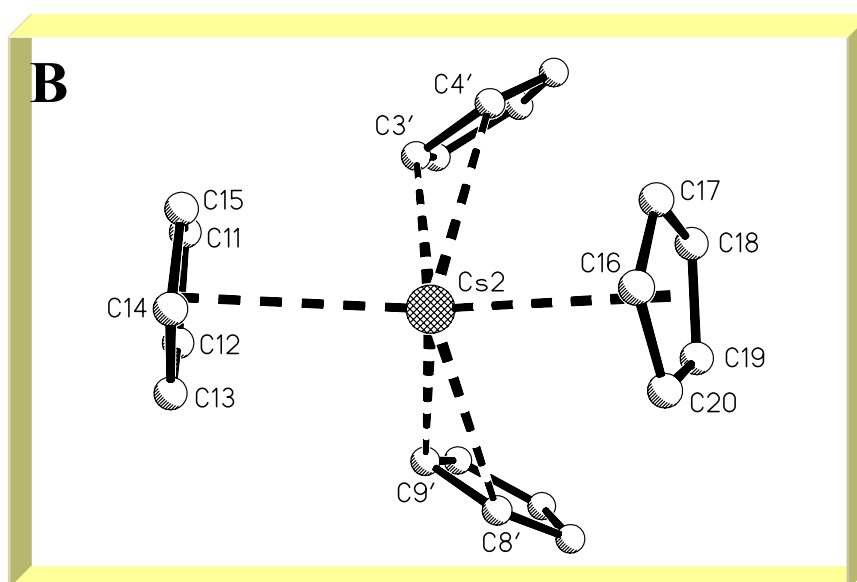


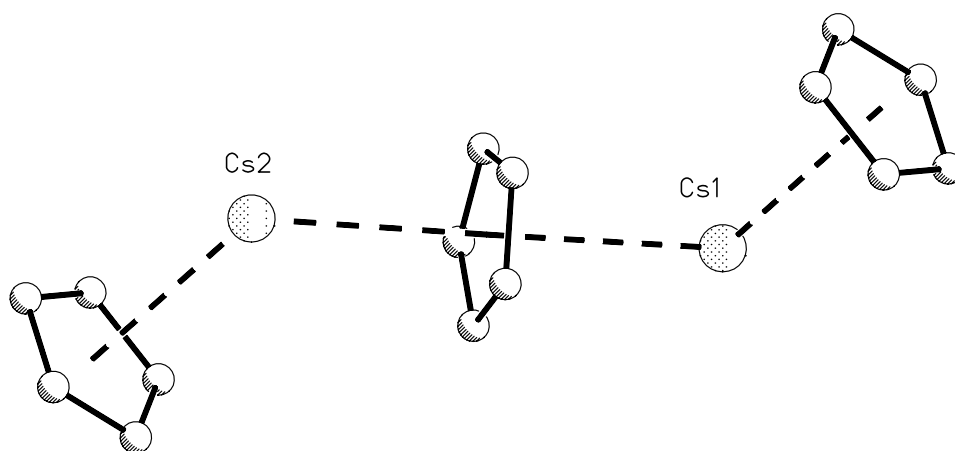
Abb. 4.10: Verzerrt pseudo-tetraedrische Koordination von vier Cp-Liganden am $\text{Cs}2^+$ -Ion im Komplex $[\{\text{KCp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]^+\text{THF}$ (**8a**).

Tab. 4.3 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in der Cs²⁺-Ion-Umgebung von **8a**.

Cs ₂ -Abstände		Winkel am Cs ²⁺ -Ion	
Cs ₂ -(C11-C15) _Z	308.4	(C11-C15) _Z -Cs ₂ -(C16-C20) _Z	150.5
Cs ₂ -(C16-C20) _Z	306.5	Cs ₁ -(C11-C15) _Z -Cs ₂	177.4
Cs ₂ -C3'	361.3(7)		
Cs ₂ -C4'	363.6(7)		
Cs ₂ -C8'	364.2(7)		
Cs ₂ -C9'	373.7(7)		

Z = Zentrum

Bereits im basenfreien CsCp konnte diese Umgebung eines Cs⁺-Ions gefunden werden. Betrachtet man die Verbindung **8a** als ein zickzackförmiges zweikerniges Cs₂Cp₂-Strukturfragment, an welches zwei KCp(18-Krone-6)-Einheiten angelagert sind, so lässt sich deutlich das Teilstück einer CsCp-Kette erkennen. Bezieht man den Cp-Ring einer KCp(18-Krone-6)-Einheit mit in das zweikernige Cs₂Cp₂-Strukturfragment ein - betrachtet man also eine Cs₂Cp₃⁻-Einheit - so ist eine CsCp-Kette noch offensichtlicher. Der Cp_Z-Cs-Cp_Z-Winkel in der CsCp-Kette beträgt 129.7° und ist damit um 20.8° kleiner als der Winkel (C11-C15)_Z-Cs₂-(C16-C20)_Z mit 150.5° und um 14.7° kleiner als der Winkel (C6-C10)_Z-Cs₁-(C11-C15)_Z mit 115° beziehungsweise fast identisch mit dem Winkel (C1-C5)_Z-Cs₁-(C11-C15)_Z mit 129.9° in **8a**. Die CsC_{5Z}-Abstände in der CsCp-Kette betragen 312.3 und 315.7 pm. Diese sind damit immerhin gut 6 pm größer als in **8a**. Auch andere literaturbekannte Verbindungen weisen längere CsC_{5Z}-Abstände auf, wie z. B. CsCp(18-Krone-6)¹⁹ mit 316.6 pm sowie das Cs₂Cp₃⁻-Anion (Abb. 4.11) der Verbindung [PPh₄][Cs₂Cp₃]⁵⁴ mit 310 und 313 pm.

Abb. 4.11: Strukturmodell des Cs₂Cp₃⁻-Anions von [PPh₄][Cs₂Cp₃]⁵⁴.

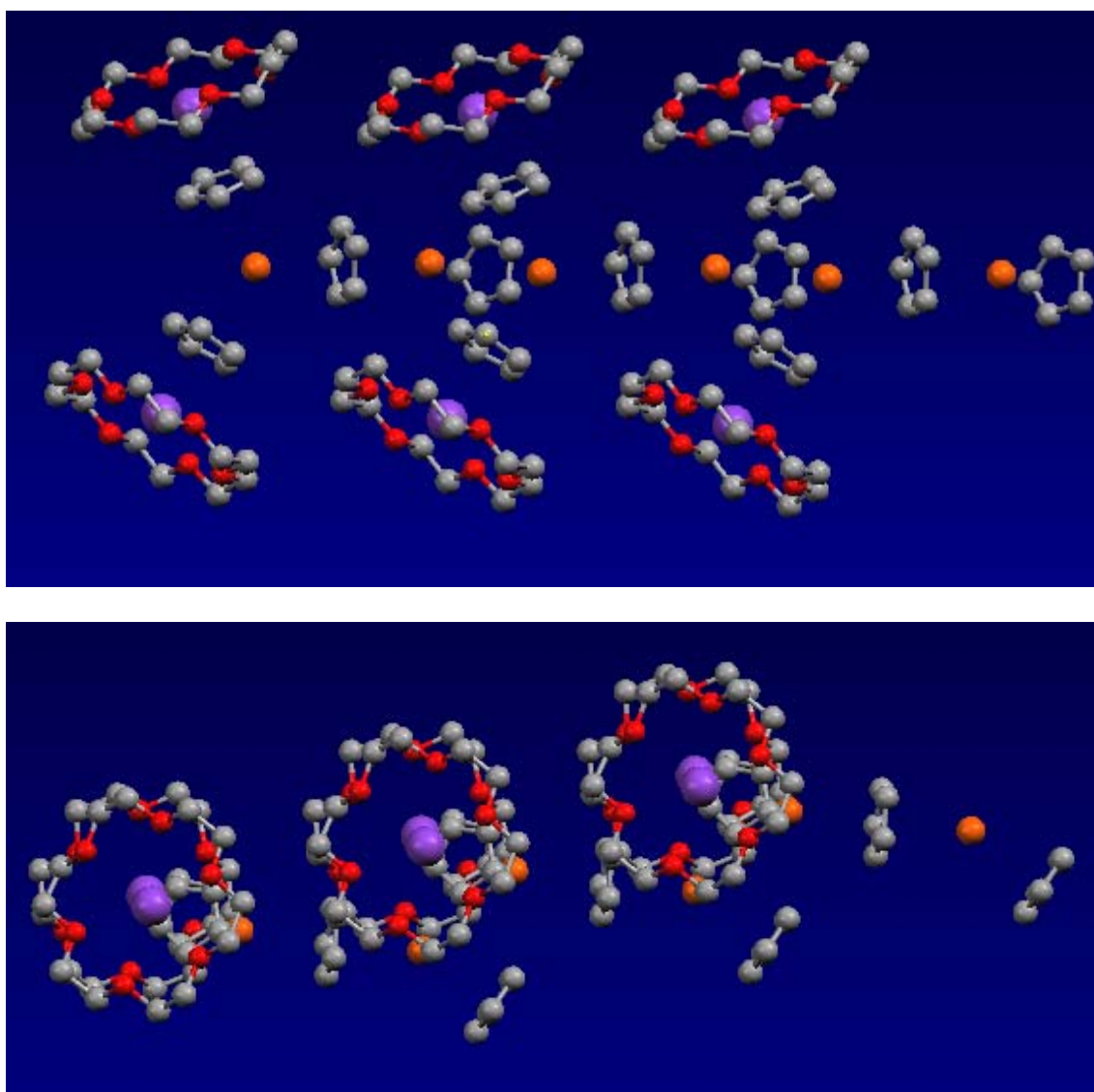


Abb. 4.12: Aufsicht (entsprechend Abb. 4.8 auf S. 25) und Seitenansicht dreier benachbarter Einheiten von $[\{KcP(18\text{-Krone-}6)\}_2(thf)\{CsCp\}_2]^+THF$ (8a), ohne koordinierendes THF am K1-Atom dargestellt.

Das Cs_2Cp_3^- -Anion der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ und die zuvor betrachtete Cs_2Cp_3^- -Einheit aus **8a** sind isostruktuell. Allerdings liegt der verbrückende Cp-Ring auf einem Inversionszentrum, wodurch man hier eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 50 : 50 erhält. Es handelt sich um einen stark gewinkelten Trippeldecker mit einem $\text{Cp}_Z\text{-Cs-Cp}_Z$ -Winkel von 115.6° ($\text{Cp}_Z\text{-Cs-Cp}_Z$ -Winkel aus **8a**: 115° , 129.9° und 150.5°). Der Intramolekulare $\text{Cs}^+\cdots\text{Cs}^+$ -Abstand beträgt 623.6 pm (625.3 pm in **8a**). Weitere Verbindungen, die ein Cs_2Cp_3^- -Strukturfragment enthalten sind das Polymer $([\text{RbCp}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})\text{CsCp}]\cdot\mathbf{2.5THF})_n$ (**10a**) und das Anion aus dem Invers-Sandwich-Komplex $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(\mathbf{18\text{-Krone-6}})]_2[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\mathbf{18\text{-Krone-6}})]\cdot\mathbf{2THF}$ (**12a**) - beide Komplexe sind Ergebnisse dieser Arbeit (Kapitel 4.3.2 und 5.3). Ihre Abstände und Winkel innerhalb des betrachteten Teilstücks sind denen der bislang genannten Literaturbeispiele sehr ähnlich (Abstände von 317.1 bis 320.1 pm und Winkel zwischen 114.8 und 126.8° ; siehe auch Übersichtstabelle Tab. 4.7 auf S. 46). Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion dieser Verbindungen erfolgt in Kapitel 4.3.2 und 5.3. Neben diesen sehr ähnlichen Strukturbeispielen findet man noch andere Komplexe in der Literatur, die in ihrem übergeordneten Aufbau der Verbindung **8a** teilweise gleichen. In der Regel unterscheiden sie sich durch andere Metallionen. Hierzu gehören u. a. die Anionen der Kristallstrukturen von $[\text{Cs}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})_2][\text{MnCp}_3]^{55}$, $[\text{Mg}(\text{thf})_6][\text{MnCp}_3]^{56}$ $[\text{Mg}(\text{thf})_6][\text{MCp}_3]$ ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$)⁵⁷ und $[\text{Li}(\mathbf{12\text{-Krone-4}})_2][\text{Ti}_2\text{Cp}_3]^{58}$ sowie die Komplexe $[\text{NaYbCp}_3]^{59}$ und $[\text{Na}(\mathbf{15\text{-Krone-5}})\text{PbCp}_3]^{60}$. Diese Komplexe enthalten Metallionen, die von drei η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen koordiniert sind und $\text{Cp}_Z\text{-M-Cp}_Z$ -Winkel zwischen 110 bis 130° aufweisen. In der Verbindung $[\text{Na}(\mathbf{15\text{-Krone-5}})\text{PbCp}_3]$ (Abb. 4.13) koordiniert sogar eine Alkalimetall-Kronenether-Einheit $\text{Na}(\mathbf{15\text{-Krone-5}})$ an einen der am Bleiion η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe und ähnelt in seinem globalen Aufbau durchaus der Struktur von $[\{\text{KCp}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\mathbf{THF}$ (**8a**). In dem Komplex $[\text{Cs}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})\text{Pb}_2\text{Cp}_5]^{60}$ (Abb. 4.14) und der salzartigen Verbindung von $[\text{K}(\mathbf{15\text{-Krone-5}})_2][\text{Pb}_2\text{Cp}_5]^{61}$ sind zwei Metallionen von insgesamt fünf η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen umgeben, wobei sich jeweils eines in der Koordinationssphäre von drei η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen befindet (Abb. 4.14). Betrachtet man das Strukturmodell von $[\text{Cs}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})\text{Pb}_2\text{Cp}_5]$, so sind die Entsprechungen zu der hier diskutierten Verbindung **8a** im übergeordneten Aufbau offensichtlich. An einem der Cyclopentadienyl-Ringe der Pb_2Cp_5 -Einheit koordiniert eine $\text{Cs}(\mathbf{18\text{-Krone-6}})$ -

Einheit; man kann die Struktur aber auch als eine $\text{Cp}_Z\text{-M-Cp}_Z\text{-M-Cp}_Z$ -Kette ansehen, an die eine Cs(18-Krone-6) -Einheit andockt (dabei wird ein Cp-Ring vernachlässigt).

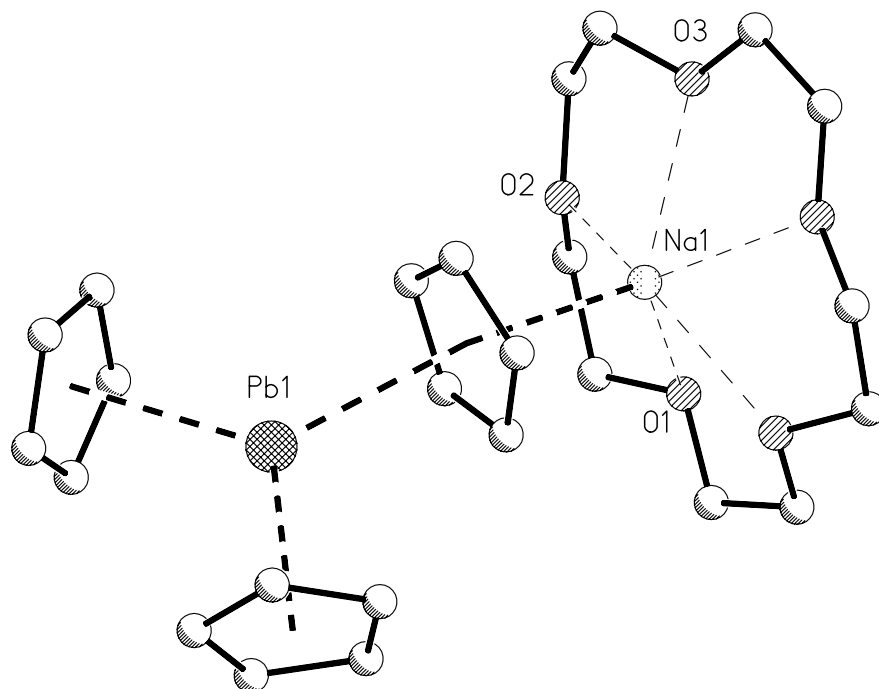


Abb. 4.13: Strukturmodell von $[\text{Na(15-Krone-5)PbCp}_3]^{60}$.

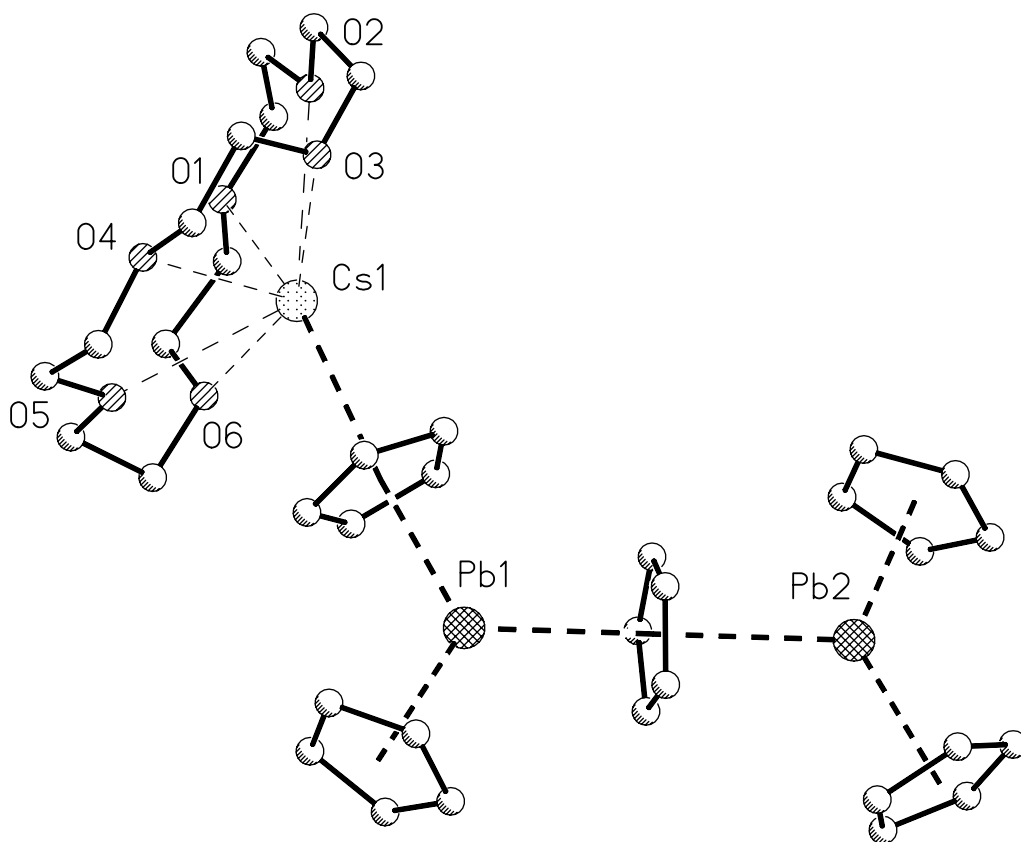


Abb. 4.14: Strukturmodell von $[\text{Cs(18-Krone-6)Pb}_2\text{Cp}_5]^{60}$.

Siehe hierzu auch die vergleichende Übersicht ähnlicher Ergebnisse dieser Arbeit und literaturbekannter Beispiele in Tab. 4.7 (Kapitel 4.3.2) auf Seite 46 dieser Arbeit.

Die KCp(18-Krone-6)-Einheit in Verbindung **8a** hat einen K-C_{5Z}-Abstand von 282.3 pm sowie einen mittleren K2-O-Bindungsabstand von 289.1 pm. Sie sind damit annähernd identisch mit den Werten in dem Komplex KCp(18-Krone-6)¹⁹ (281.9 bzw. 290.1 pm); so ähnelt auch sein K-O₆-Ebene-Abstand von 77.0 pm sehr dem entsprechenden Abstand in der hier diskutierten Verbindung **8a** (75.9 pm). Koordiniert ein Tetrahydrofuran-Ligand an einer solchen Einheit, so bewirkt dies eine Verlängerung des K-C_{5Z}-Abstandes um knapp 6 pm auf 288.4 pm und eine geringe Verkürzung des Mittelwertes für die K1-O-Bindungen auf 286.6 pm (Tab. 4.1). Durch die leichte Aufweitung der K-O-Abstände kann das K⁺-Ion etwas stärker in die äquatoriale Ebene des 18-Krone-6-Liganden gezogen werden und zwar um ungefähr 14 pm (K1-(O1-O6)_Z: 61.5 pm und K2-(O7-O12)_Z: 75.9 pm). Bedenkt man, dass die Abstände der beiden besten Ebenen der ringförmigen Liganden (O₆-Ebene und C₅-Ebene) um etwa 8 pm differieren, so ergibt sich eine reale Verkürzung des K-O₆-Ebene-Abstandes um knapp 6 pm. Für eine Koordination des THF-Liganden an K1 spricht gerade auch der mit 288.4 pm etwas längere K1-Cp_Z-Abstand im Vergleich zum K2-Cp_Z-Abstand von 282.3 pm. Des Weiteren befindet sich mit 305.4 pm das Sauerstoffatom O60 so nah an K1 in **8a**, dass man eine Koordination des allerdings fehlgeordneten Tetrahydrofuran-Liganden annehmen muss. Die Kalium-Cp_Z-Abstände sind erwartungsgemäß kürzer als die Cäsium-Cp_Z-Abstände, dadurch befindet sich der Cyclopentadienyl-Ring nicht in der Mitte beider Metallionen. Es fällt auf, dass Entsprechendes auch für den Fünfring zwischen den Ionen Cs¹⁺ und Cs²⁺ gilt, denn die beiden Cäsium-Ionen mit einem Abstand von 625.3 pm zueinander sind unterschiedlich weit von (C11-C15)_Z entfernt (316.9 bzw. 308.4 pm).

Der Komplex $[\{\text{KCp(18-Krone-6)}\}_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2]^*\text{THF}$ (**7a**, Abb. 4.15) gleicht in seinem übergeordneten Aufbau der zuvor beschriebenen Verbindung **8a** und kristallisiert ebenso in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine vergleichende Diskussion der Winkel und Abstände verbietet sich aber, da die Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes eine Fehlordnung der Positionen der Metallatome ergab. Dennoch konnte der Datensatz bis zu einem R1-Wert von 0.0513 verfeinert werden.

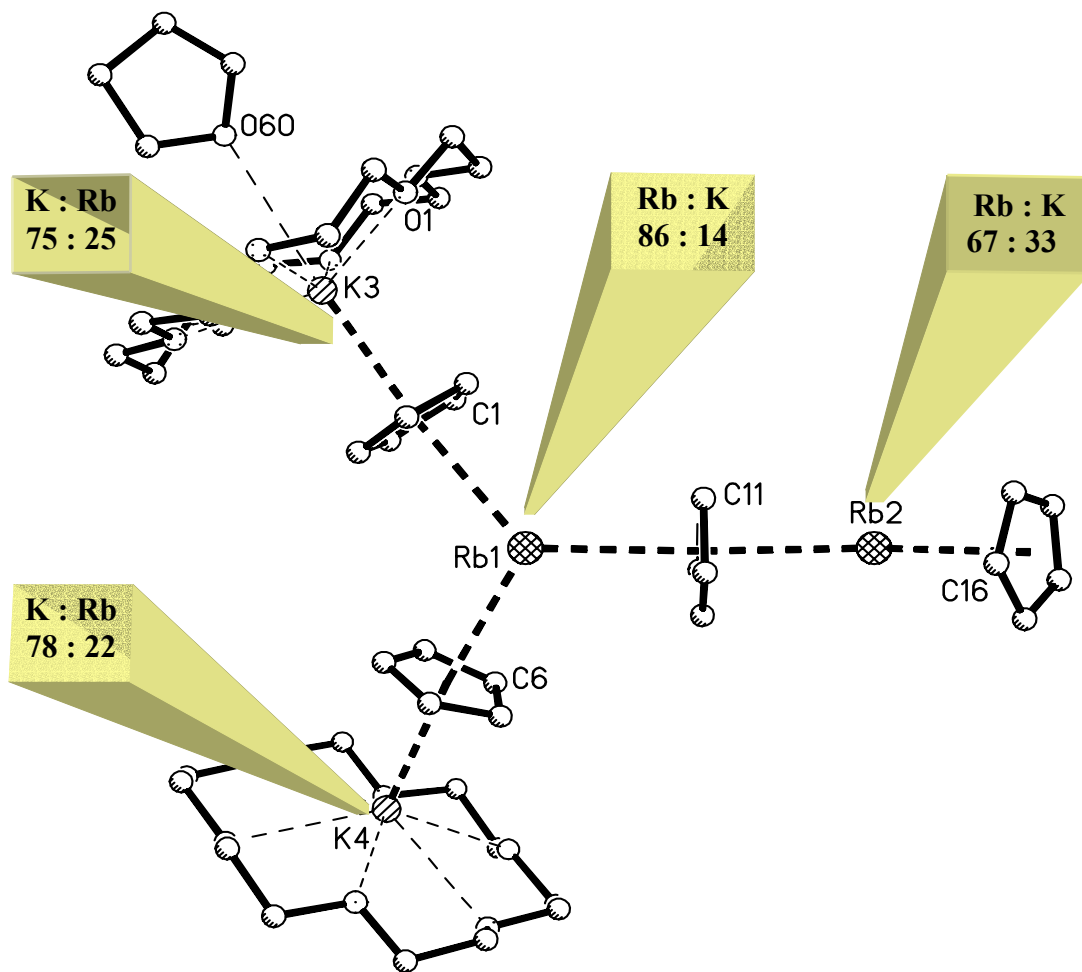


Abb. 4.15: Strukturmodell von $[\{KCp(18\text{-Krone-}6)\}_2(\text{thf})\{RbCp\}_2]^+\text{THF}$ (7a).

Dabei wurden folgende Besetzungsverhältnisse für die Metallionen gefunden: Die Position K3 ist mit 25% Rubidium, die Position K4 mit 22% Rubidium, die Position Rb1 mit 14% Kalium und die Position Rb2 mit 33% Kalium fehlgeordnet. Diese Festlegung erfolgte röntgenographisch durch die richtige Interpretation des Datensatzes. Dazu mussten bei der Verfeinerung des Datensatzes die zu großen bzw. zu kleinen Temperaturfaktoren der Rubidium- und Kalium-Ionen berücksichtigt werden. Die zuvor genannte Besetzung ist optimal für diesen Datensatz, d. h. die Verfeinerung führt zu einem besseren R1-Wert. Das Verhältnis der beiden Metalle (Kalium zu Rubidium) im Molekül insgesamt beträgt 1 : 1. Diese Zusammensetzung wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Außerdem sind das koordinierende und das freie Tetrahydrofuran-Molekül fehlgeordnet.

Der strukturelle Aufbau der Verbindung $[(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**9a**, Abb. 4.16) entspricht im Wesentlichen dem der Komplexe **7a** und **8a**. Allerdings wird keine der $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]$ -Einheiten durch einen Tetrahydrofuran-Liganden koordiniert. Dennoch befindet sich das Tetrahydrofuran an gleicher Position, ist mit 382.3 pm aber zu weit vom Rubidium entfernt. Somit kann nicht wie in **7a** von einer Koordination ausgegangen werden. Das K^+ -Ion sitzt sehr viel besser in der besten O_6 -Ebene des Kronenethers als das Rb^+ -Ion. Somit wird die Koordination eines Tetrahydrofuran-Moleküls an eine $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheit gegenüber einer $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheit begünstigt.

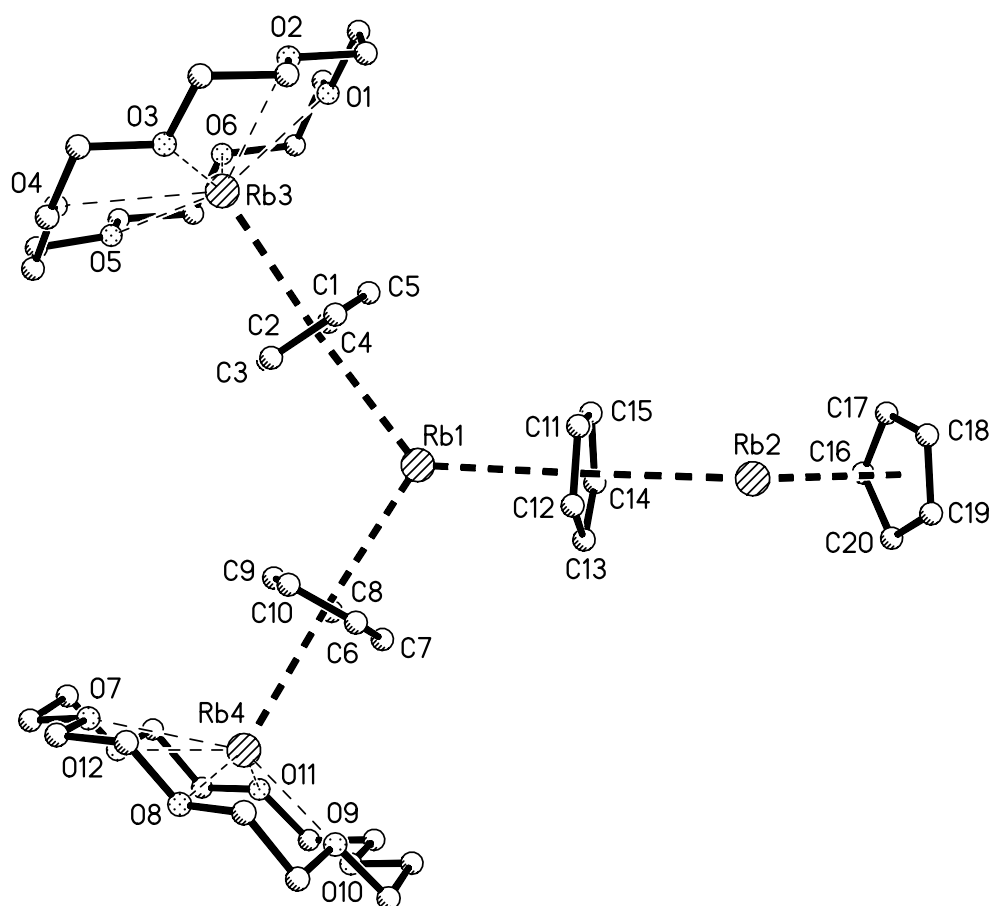


Abb. 4.16: Strukturmodell von $[(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**9a**).

Auch diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Datensatz konnte bis zu einem Gütefaktor $R1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0479 verfeinert werden. Beide unkoordinierten Tetrahydrofuran-Moleküle sind fehlgeordnet, des Weiteren ist eine leichte Fehlordnung des am Rubidiumion Rb4^+ koordinierenden Kronenethers zu erkennen.

Tab. 4.4 Ausgewählte Abstände [pm] von 9a.

Rb1-Umgebung		Rb2-Umgebung		Rb3-Umgebung		Rb4-Umgebung	
Rb1-C1	324.6(8)	Rb2-C11	321.3(7)	Rb3-C1	318.1(7)	Rb4-C6	319.4(7)
Rb1-C2	332.5(8)	Rb2-C12	323.4(7)	Rb3-C2	318.9(7)	Rb4-C7	317.0(7)
Rb1-C3	337.0(6)	Rb2-C13	322.3(6)	Rb3-C3	319.3(7)	Rb4-C8	315.0(7)
Rb1-C4	326.9(7)	Rb2-C14	321.4(7)	Rb3-C4	322.3(7)	Rb4-C9	315.1(7)
Rb1-C5	322.4(7)	Rb2-C15	320.8(7)	Rb3-C5	318.3(7)	Rb4-C10	318.4(7)
Rb1-C6	319.0(7)	Rb2-C16	315.1(11)	Rb3-O1	287.7(5)	Rb4-O7	287.3(8)
Rb1-C7	321.2(7)	Rb2-C17	314.0(10)	Rb3-O2	297.2(5)	Rb4-O8	293.9(8)
Rb1-C8	329.5(7)	Rb2-C18	319.5(8)	Rb3-O3	293.9(6)	Rb4-O9	289.4(7)
Rb1-C9	332.7(7)	Rb2-C19	324.6(7)	Rb3-O4	301.7(5)	Rb4-O10	300.2(8)
Rb1-C10	326.7(7)	Rb2-C20	320.9(9)	Rb3-O5	286.7(5)	Rb4-O11	289.8 (8)
Rb1-C11	326.0(7)			Rb3-O6	300.7(6)	Rb4-O12	306.6(10)
Rb1-C12	326.5(7)			Rb3-O	294.7	Rb4-O	294.5
				Mittelwert		Mittelwert	
Rb1-C13	328.7(7)						
Rb1-C14	327.4(7)						
Rb1-C15	325.0(7)						
Rb1-	306.5	Rb2-		Rb3-		Rb4-	
(C1-C5) _Z		(C11-C15) _Z	298.9	(C1-C5) _Z	296.5	(C6-C10) _Z	293.9
Rb1-	303.4	Rb2-		Rb3-		Rb4-	
(C6-C10) _Z		(C16-C20) _Z	296.3	(O1-O6) _Z	88.9	(O7-O12) _Z	88.1
Rb1-	304.2						
(C11-C15) _Z							

Z = Zentrum

Das Rb1⁺-Ion ist aus einer berechneten Ebene, bestehend aus den Mittelpunkten der drei η⁵-gebundenen Cp-Ringe, hervorgehoben (entsprechend dem Cs1⁺-Ion in dem Komplex $[\{\text{KCp}(\mathbf{18}\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (**8a**)). Mit 34.2 pm noch um einiges deutlicher als das Cs1⁺-Ion in **8a** mit 23.0 pm (Tab. 4.5). Bisher gab es noch keine Rubidiumverbindung, in der das Rubidiumion von drei η⁵-gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen koordiniert wird.⁶² Nur das Anion der erst kürzlich synthetisierten polymeren Verbindung $\{[\text{Rb}(\mathbf{15}\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n$ ⁶³ – ein noch unveröffentlichtes Ergebnis von B. Wilde – enthält eine derartige Umgebung für ein Rubidium-Ion. Im Vergleich zu **8a** bestehen dort sehr ähnliche Abstände und Winkel. Für die Rb-C₅-Abstände reichen die Werte von 297.9 bis 301.7 pm und die Winkel von 114.5 bis 130.6°. Auf die Gestalt dieser Festkörperstruktur wird näher in Kapitel 4.3.2 eingegangen. Im basenfreien RbCp liegen die Rb-C₅-Abstände zwischen 294.4 und 299.4 pm. Dieses ist auch annähernd der Bereich, in dem die entsprechenden Abstände für $[(\text{RbCp})_4(\mathbf{18}\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**9a**) zu finden sind (303.4 bis 306.5 pm). Die

RbCp(18-Krone-6)-Einheiten in Verbindung **9a** haben einen Rb-Cp_Z-Abstand von 296.5 und 293.9 pm sowie einen mittleren Rb-O-Bindungsabstand von 294.7 und 294.5 pm. Sie sind damit annähernd identisch mit den Werten in dem Komplex RbCp(18-Krone-6)¹⁹ (Rb-C_{5Z}: 295.4 und Rb-O: 296.4 pm). Eine weitere Übereinstimmung besteht für die Rb-O₆-Ebene-Abstände von 88.9 und 88.1 pm in dem Komplex **9a** im Vergleich zu RbCp(18-Krone-6)¹⁹ mit 92.5 pm (s. a. Tab. 4.4 und Tab. 4.5). Es fällt auf, dass die beiden Rb-O₆-Ebene-Abstände annähernd gleich sind, während die entsprechenden Abstände in [**K**Cp(18-Krone-6)]₂(thf){CsCp}₂*THF (**8a**) unterschiedlich sind. Dieser Sachverhalt untermauert die Annahme, dass kein Tetrahydrofuran-Molekül an einem Rubidiumion in [(RbCp)₄(18-Krone-6)]₂*2THF (**9a**) zusätzlich koordiniert ist.

Tab. 4.5 zeigt eine vergleichende Übersicht wichtiger ausgewählter Winkel und Abstände der vierkernigen Komplexe **8a** und **9a**. Der Komplex **7a** wird auf Grund der fehlbesetzten Metallionen nicht berücksichtigt.

Tab. 4.5 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von **8a und **9a** im Vergleich.**

Abstände	8a (M1, M2 = Cs; M3, M4 = K)	9a (M1-M4 = Rb)
M1-(C1-C5) _Z	319.0	306.5
M1-(C6-C10) _Z	316.3	303.4
M1-(C11-C15) _Z	316.9	304.2
M1-C18 [“]	365.3	350.9
M1-C19 [“]	375.1	357.0
M2-(C11-C15) _Z	308.4	298.9
M2-(C16-C20) _Z	306.5	296.3
M2-C3 [’]	361.3	335.7
M2-C4 [’]	363.6	351.3
M2-C8 [’]	364.2	352.0
M2-C9 [’]	373.7	354.5
M3-(C1-C5) _Z	288.4	296.5
M4-(C6-C10) _Z	282.3	293.9
M3-(O6-Ebene)	61.5	88.9
M4-(O6-Ebene)	75.9	88.1
Beste-Ebene dreier Cp-Ringe	23.0	34.2

Winkel	8a	9a
(C1-C5) _Z -M1-(C6-C10) _Z	113.5	109.8
(C1-C5) _Z -M1-(C11-C15) _Z	129.9	128.3
(C6-C10) _Z -M1-(C11-C15) _Z	115.0	118.2
(C11-C15) _Z -M2-(C16-C20) _Z	150.5	146.8
M1-(C11-C15) _Z -M2	177.4	178.8
(O6-Ebene)-M3-(C1-C5) _Z	178.5	174.3
(O6-Ebene)-M4-(C6-C10) _Z	176.1	175.4

Z = Zentrum

Alle Rb-C-Abstände in **9a** sind erwartungsgemäß kürzer als die Cs-C-Abstände bzw. länger als die K-C-Abstände in **8a**. Dagegen liegen ihre Winkel in sehr ähnlichen Bereichen. Die Abstände des Rb1-Ions zu seinen drei Metallion-Nachbarn liegen ausnahmslos bei etwa 603 pm. Dennoch befinden sich die jeweiligen Cyclopentadienyl-Ringe nicht in der Mitte beider Metall-Ionen, sondern einige pm weiter vom zentralen Rb1⁺-Ion entfernt. Dies ist offensichtlich auf sterische Effekte zurückzuführen.

4.3.2 Komplexe vom Typ $[\text{MM}'\text{Cp}_2(18\text{-Krone-6})]_n$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}; M' = \text{Cs}$)

Der Komplex $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ (**10a**) kristallisiert als polymeres Band aus (Abb. 4.17). Auch hier liegt ein Verhältnis von Alkalimetalcyclopentadienid zu Kronenether von 2 : 1 vor. Das Strukturmodell von **10a** ist in Abb. 4.17 dargestellt und in Tab. 4.6 sind ausgewählte Abstände und Winkel dieser Verbindung zusammengestellt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für diesen Datensatz konnte ein Gütefaktor $R1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0557 erhalten werden. Der Kronenether-Ligand 18-Krone-6 und die freien Tetrahydrofuran-Moleküle sind fehlgeordnet.

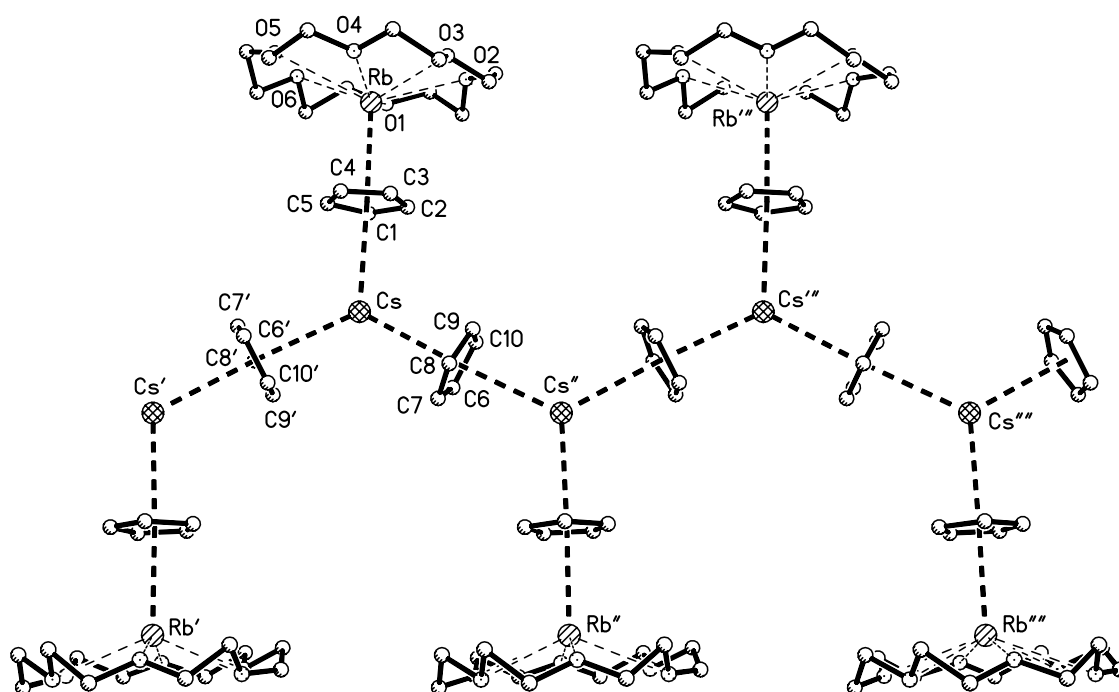


Abb. 4.17: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ (**10a**).

Bei genauer Betrachtung des Polymers **10a** lassen sich zwei bekannte Strukturfragmente deutlich erkennen (Abb. 4.18). Dabei handelt es sich um eine $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheit und um eine CsCp -Zick-Zack-Kette wie im basenfreien CsCp^{31} . Man kann die Polymergestalt von **10a** demnach als eine polymere CsCp -Zick-Zack-Kette mit alternierend „angedockten“ $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheiten ober- und unterhalb dieser Kette beschreiben. Offensichtlich ist der Winkel $\text{Cs}'\text{-Cs}\text{-Cs}''$ von 125.2° am Cs^+ -Ion ausreichend groß, um eine Anlagerung der $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ -

Einheiten zu ermöglichen ($\text{Cs}'\text{-Cs-Cs}''$ -Winkel im CsCp : 129.7°). Die Cs-Cp_Z -Abstände in der Kette betragen 317.1 und 319.6 pm und sind damit kaum länger als im basenfreien CsCp (312.3 und 315.7 pm). Bei Betrachtung des $\text{Cs-Cs}'$ -Abstandes findet man mit 636.7 pm eine relativ große Entfernung beider Metallatome, in deren Mitte sich ziemlich genau der Cyclopentadienyl-Ring befindet. In Verbindung **8a** beträgt der Cs-Cs -Abstand 625.3 pm und im Anion von $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ sind es 623.6 pm. Dagegen ist der Fünfring zwischen dem Cs^+ -Ion und dem Rb^+ -Ion wie zu erwarten nicht mittig platziert und weicht um mehr als 10 pm von einem fiktiven Mittelpunkt in Richtung des Rubidiums ab. Aufgrund der Fehlordnung des Kronenethers können die Rb-O -Abstände der RbCp(18-Krone-6) -Einheit nicht näher diskutiert werden; dennoch gleicht der Aufbau dieser Einheit dem Monomer RbCp(18-Krone-6) ¹⁹. Der Abstand Rb-Cp_Z beträgt 297.3 pm und ist damit nahezu identisch mit den Abständen in RbCp(18-Krone-6) und Verbindung **9a** (295.4 bzw. 296.5 und 293.9 pm).

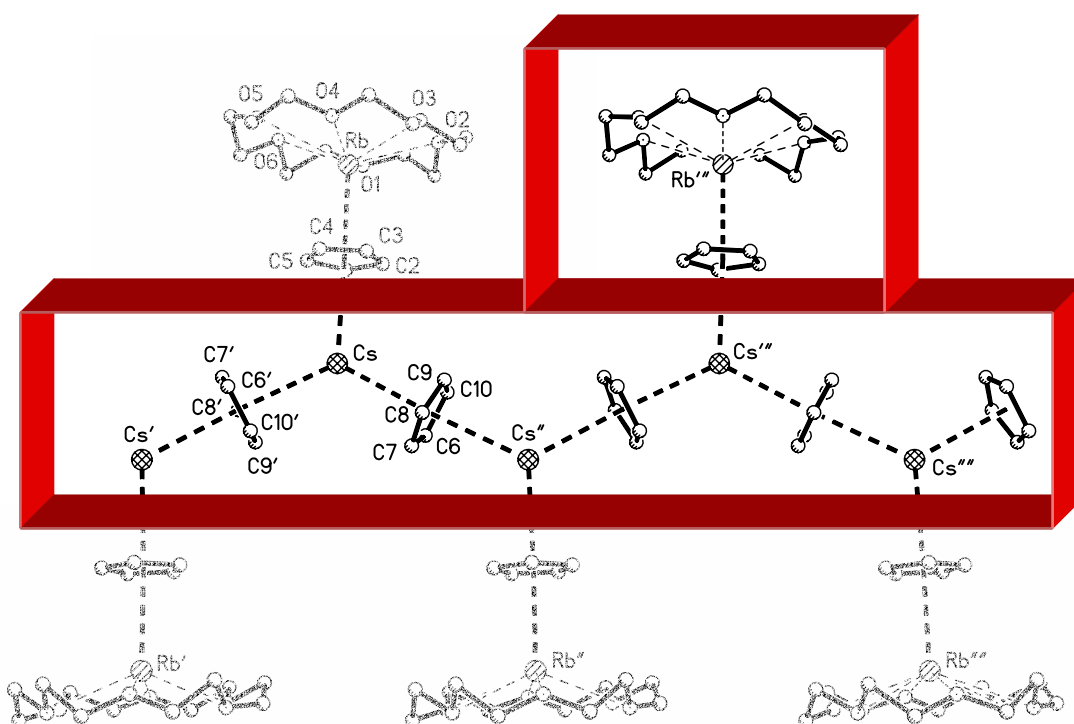


Abb. 4.18: Ausschnitt aus der Polymeren Struktur von $([\text{RbCp(18-Krone-6)CsCp}] \cdot 2.5\text{THF})_n$ (10a**) mit markierter RbCp(18-Krone-6) -Einheit und CsCp -Zick-Zack-Kette.**

In Tab. 4.6 sind ausgewählte Abstände und Winkel der polymeren Verbindung $([\text{RbCp(18-Krone-6)CsCp}] \cdot 2.5\text{THF})_n$ zusammengestellt.

Tab. 4.6 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von 10a.

Rb-Umgebung		Cs-Umgebung	
Rb-C1	319.2(7)	Cs-C1	339.1(7)
Rb-C2	321.2(6)	Cs-C2	342.5(6)
Rb-C3	321.6(6)	Cs-C3	343.5(6)
Rb-C4	319.9(6)	Cs-C4	342.5(6)
Rb-C5	318.7(6)	Cs-C5	339.3(6)
Rb-(C1-C5) _Z	297.3	Cs-(C1-C5) _Z	320.1
Rb-(C1-C5) _Z -Cs	177.8	Cs-C6	339.3(7)
		Cs-C7	338.8(7)
		Cs-C8	336.5(8)
		Cs-C9	336.8(8)
		Cs-C10	338.0(8)
		Cs-(C6-C10) _Z	317.1
		Cs-C6'	337.9(7)
		Cs-C7'	343.3(8)
		Cs-C8'	338.5(8)
		Cs-C9'	346.0(8)
		Cs-C10'	335.2(8)
		Cs-(C6'-C10') _Z	319.6
		(C1-C5) _Z -Cs1-(C6-C10) _Z	116.1
		(C1-C5) _Z -Cs1-(C6'-C10') _Z	118.5
		(C6-C10) _Z -Cs1-(C6'-C10') _Z	125.2

Z = Zentrum

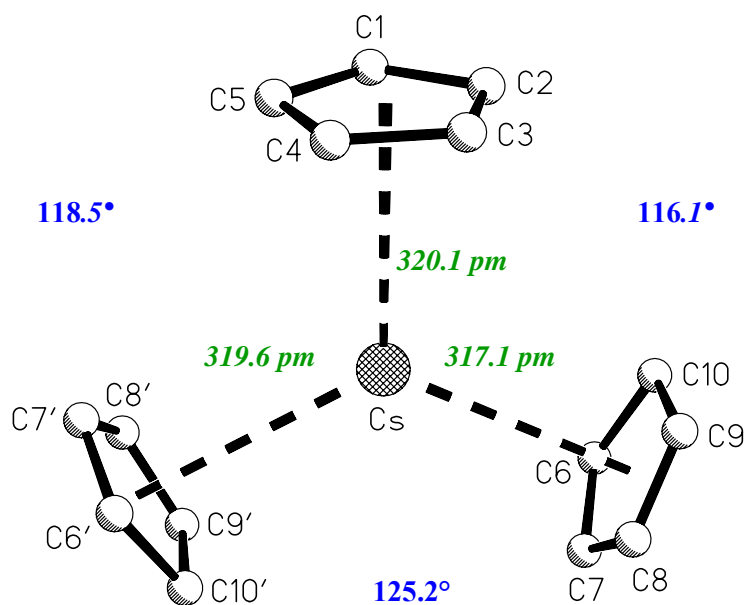


Abb. 4.19: Cs⁺-Umgebung im Komplex 10a mit Angabe ausgewählter Abstände und Winkel.

Bemerkenswert ist – wie schon in Verbindung **8a** – die Umgebung des Cäsiumions mit seinen drei Cyclopentadienyl-Ringen, die ebenfalls η^5 an das Cs^+ -Ion gebunden sind (Abb. 4.19). Für die Cp-Zentren findet man eine verzerrt trigonal-planare Anordnung um das Metallion, wobei sich das Cs^+ -Ion 6 pm (**8a**: 23pm) oberhalb der Ebene aus den drei Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden befindet. Die drei Cs-Cpz-Abstände liegen bei 317.1, 319.6 bzw. 320.1 pm und die Cp-Cs-Cp-Winkel betragen 116.1, 118.5 und 125.2°. Für die Verbindung **8a** findet man sehr ähnliche Abstände und Winkel zwischen 316.3 und 319.0 pm bzw. 113.5 und 129.9°. Eine derartige Umgebung ist für ein Cs^+ -Ion vollkommen neuartig, obgleich Harder et. al. einen entsprechenden Aufbau als denkbar angenommen haben.⁶⁴ Allerdings gibt es eine ganze Reihe literaturbekannter Verbindungen, bei denen eine vergleichbare Anordnung der Cp-Ringe um ein anderes Metallion herum zu finden ist. Einige Beispiele wurden bereits in Kapitel 4.3.1 genannt: u. a. $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{MnCp}_3]^{55}$, $[\text{Mg}(\text{thf})_6][\text{MnCp}_3]^{56}$ und $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})\text{PbCp}_3]^{60}$. Derzeit gibt es nur einen Cs-Komplex, der in seiner übergeordneten Struktur dem Polymer **10a** sehr ähnelt. Es ist die erst kürzlich synthetisierte Verbindung $[(\text{CsCpMe})_2 18\text{-Krone-6}]^{55}$, deren Kette sich allerdings aus Cäsium-Methylcyclopentadienyl-Einheiten zusammensetzt. Ihr Aufbau wird in der Literatur als eine zweidimensionale Netzstruktur bestehend aus einer unendlichen Anzahl von Cs1-CpMe-Cs2-CpMe-Cs3a-CpMe-Cs4-Kettengliedern, die an beiden Enden durch jeweils ein 18-Krone-6-Molekül abgesättigt werden, beschrieben. Diese annähernd parallel verlaufenden Ketten wiederum sind durch einen CpMe-Ring untereinander verbunden, wodurch die nicht-endständigen Cs^+ -Ionen eine $\mu^3:\eta^5$ -Umgebung erhalten. In Analogie zu Verbindung **10a** lässt sie sich aber auch als eine zweidimensionale Netzstruktur beschreiben, die aus einer (CsCpMe)-Zick-Zack-Kette mit „angedockten“ CsCp(18-Krone-6)-Einheiten besteht. Ein wesentlicher Unterschied dieser Struktur zu **10a** ist die Methylgruppe am Cyclopentadienyl-Ring, die – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – zu größeren Winkeln in der (CsCpMe)-Zick-Zack-Kette führt. Dadurch erfolgt das „Andocken“ der CsCp(18-Krone-6)-Einheiten an die polymere Zick-Zack-Kette in einer Sequenz: 2-Einheiten-obenhalb ... 2-Einheiten-unterhalb... Ganz im Gegensatz zu **10a**; dort findet man die Einheiten im regelmäßigen Wechsel oberhalb und unterhalb der Kette. Die Cs-CpMe-Abstände liegen zwischen 329.1 und 339.6 pm und weichen damit gut 5 pm von dem Wertebereich in **10a** (von 335.2 bis 346.0 pm) ab. Entsprechendes gilt für den Cs-Cs-Abstand von 629.9 pm (**10a**: 636.7 pm).

Nennenswert ist an dieser Stelle auch noch das Anion der bereits erwähnten Festkörperstruktur von $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n$ ⁶³, da es in seiner Globalstruktur dem hier diskutierten Polymer **10a** sehr ähnelt (Abb. 4.20, markierter Bereich). Es besteht aus polymeren RbCp-Zick-Zack-Ketten, die sich zweidimensional entlang der a/c-Diagonalen parallel zueinander ausbreiten. Dabei erfolgt eine Verknüpfung benachbarter Ketten über die Rubidium-Ionen durch $[\text{LiCp}_2]^-$ -Anionen. Somit wird jedes Rb^+ -Ion von drei Cyclopentadienyl-Ringen koordiniert. Im Vergleich zum Polymer $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ lässt sich dieses Anion auch als aus RbCp-Zick-Zack-Ketten bestehend beschreiben, die durch $[\text{LiCp}_2]^-$ -Anionen abgesättigt werden und dabei untereinander eine Verknüpfung zu einer polymeren Blattstruktur erfahren. Ganz im Gegensatz zu Verbindung **10a**; dort werden CsCp-Zick-Zack-Ketten durch RbCp(18-Krone-6)-Einheiten abgesättigt, wobei keine Verknüpfung dieser Stränge untereinander erfolgt. Ein Vergleich der Abstände und Winkel ist allerdings nicht sinnvoll, da es sich um unterschiedliche Metallionen handelt.

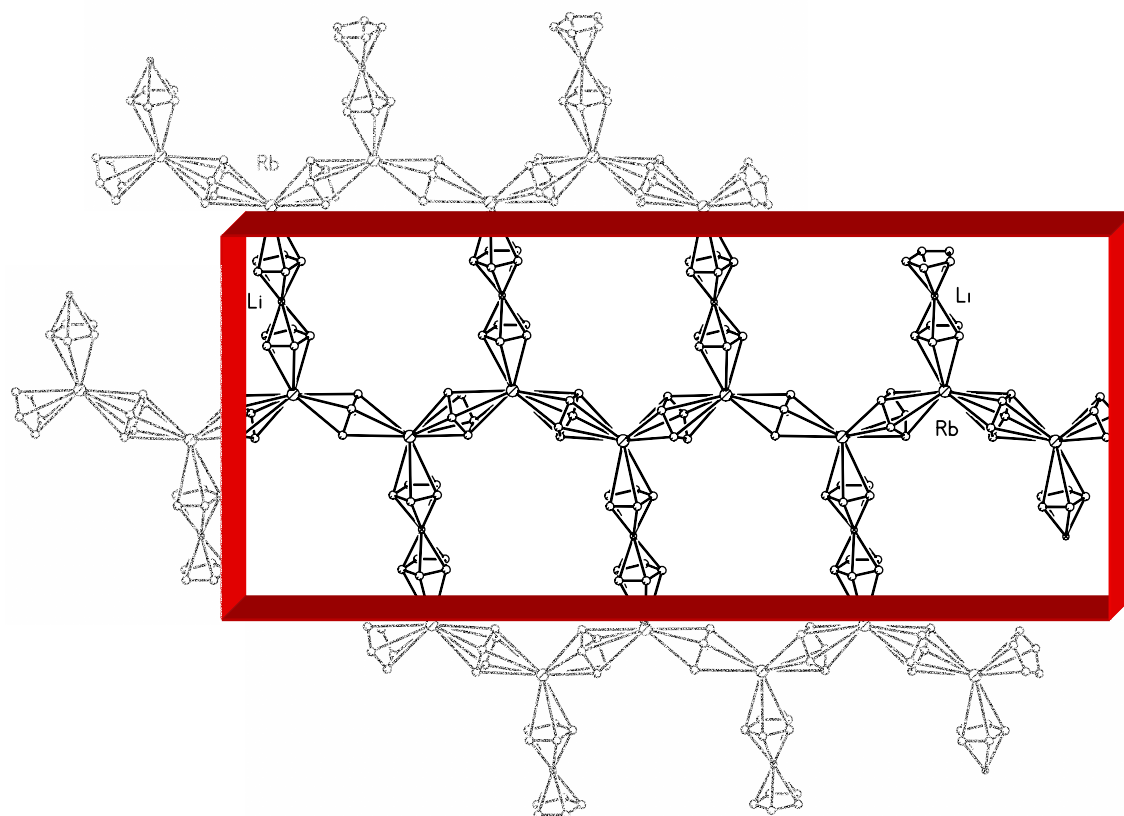
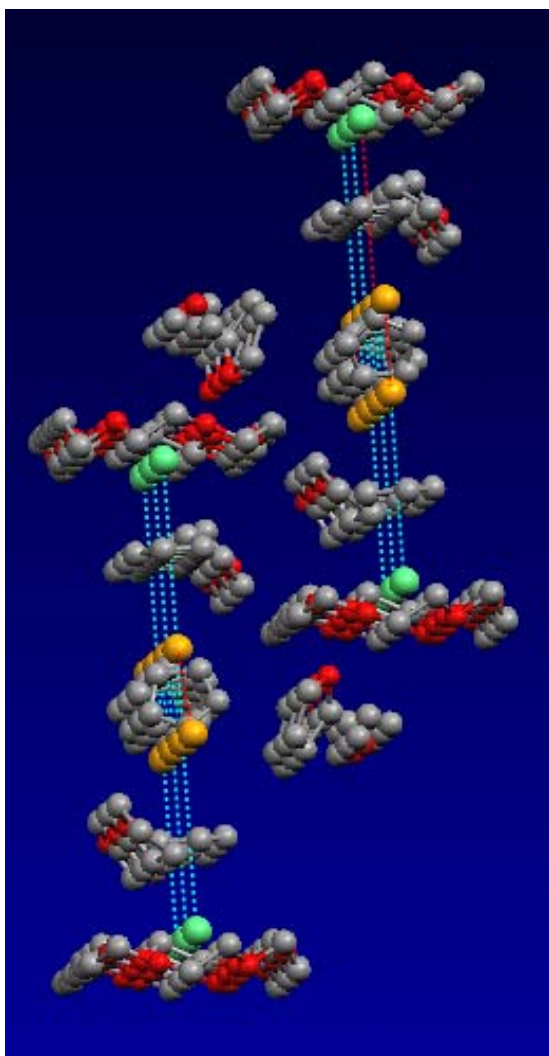


Abb. 4.20: Ausschnitt aus der polymeren Struktur des Anions von $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n$ ⁶³.



Bei Betrachtung der näheren Umgebung von **10a** im Festkörper erkennt man polymere zweidimensionale Ketten, ohne eine nennenswerte Wechselwirkung mit benachbarten Strängen (Abb. 4.22). Diese Ketten sind regelrecht miteinander „verzahnt“. Dadurch sind die sterisch anspruchsvollen Kronenether-Reihen derart versetzt angeordnet, dass eine dichteste Packung gebildet werden kann. Diese Stränge haben jeweils eine Breite von mindestens 1750 pm. Zwischen ihnen befinden sich benachbarte Tetrahydrofuran-Liganden, deren kürzester Kontakt eine O^{•••}H-Brücke zum Kronenether ist (O70A^{•••}H441: 262.8 pm). Außerdem befindet sich ein Kohlenstoffatom des Lösungsmittel-Moleküls in der Nähe des Cäsium-Ions (C72A-Cs1: 369.9 pm).

Abb. 4.21: Zwei benachbarte polymere Stränge von [RbCp(18-Krone-6)CsCp]·2.5THF_n (**10a**).

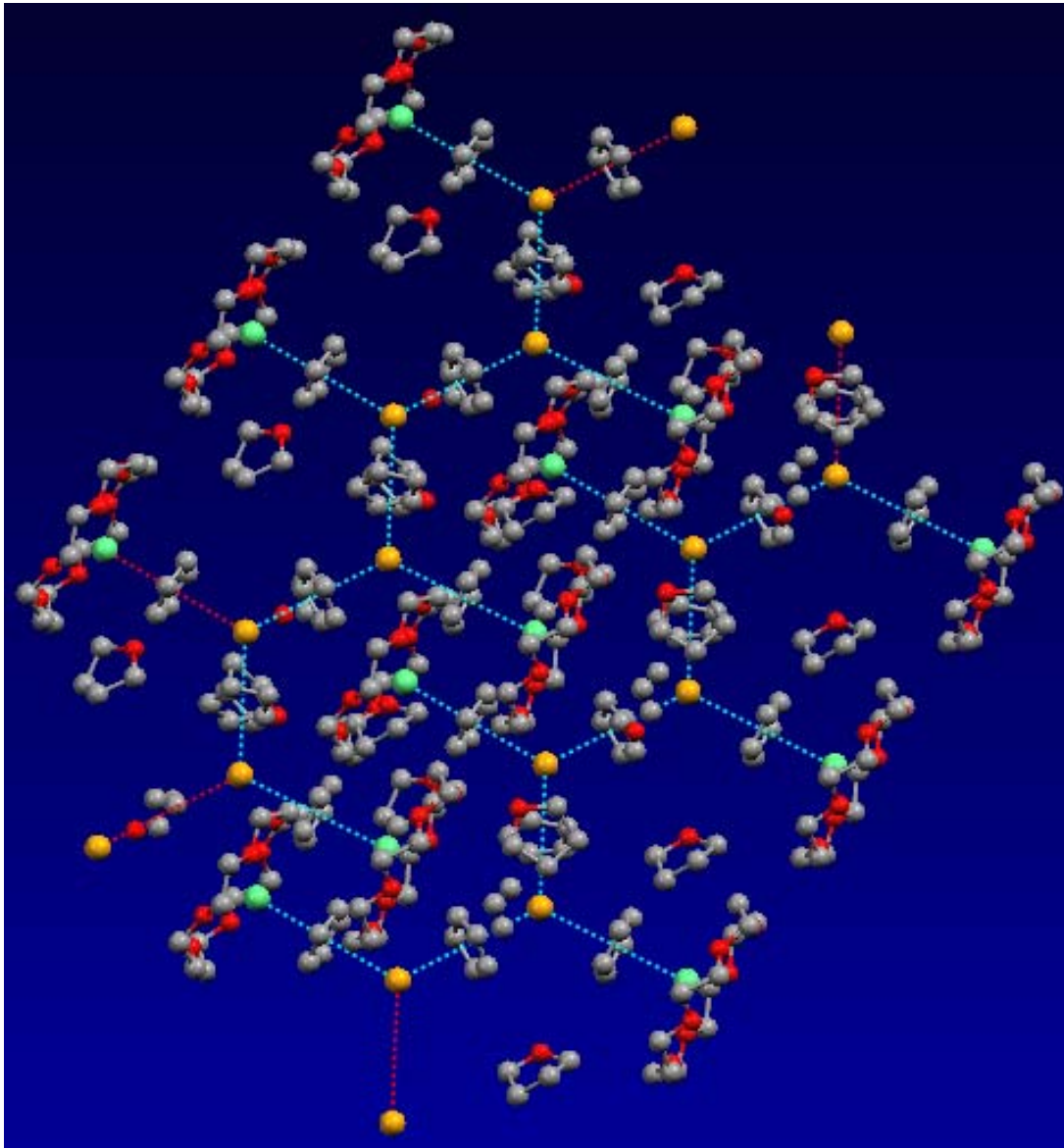


Abb. 4.22: Ausschnitt aus der Umgebung der polymeren Struktur von $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ (**10a**), mit Lösungsmittel-Molekülen dargestellt (zwei benachbarte Stränge übereinander).

Auch die Verbindung $([\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.75\text{THF})_n$ (**11a**) kristallisiert als polymeres Band aus und gleicht in ihrer übergeordneten Struktur dem Komplex **10a**. Diese besteht aus einer polymeren CsCp-Zick-Zack-Kette mit alternierend „angedockten“ CsCp(18-Krone-6)-Einheiten. Bei genauerer Betrachtung lassen sich allerdings einige Abweichungen zu **10a** feststellen. Eine ausführliche Diskussion der Winkel und Abstände verbietet sich aber, da die Struktur insgesamt stark fehlgeordnet ist.

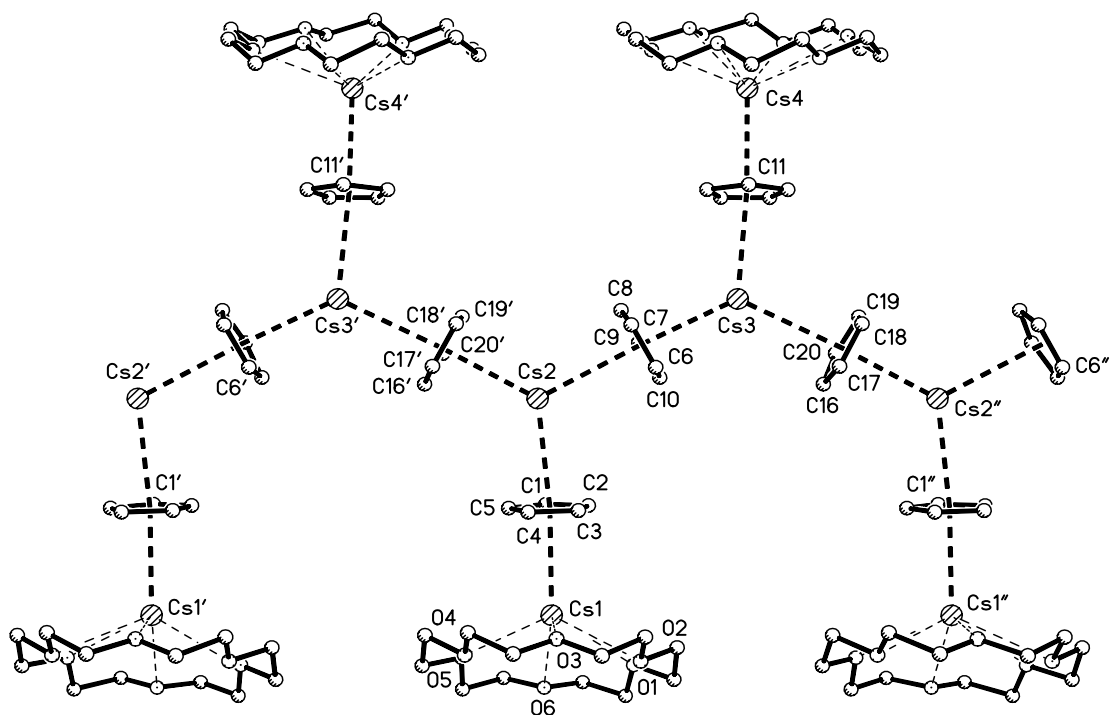


Abb. 4.23: Ausschnitt aus der Polymeren Struktur von $[(\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp})^* \cdot 2.75\text{THF}]_n$ (11a).

Trotz der starken Fehlorderungen ist deutlich zu erkennen, dass die Kronenether und ihre gegenüberliegenden Cyclopentadienyl-Ringe nicht parallel zueinander stehen. Mit 159.5° ist der Winkel zwischen der O_6 -Ebene und der Cp-Ebene annähernd so groß wie in der monomeren Verbindung $\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})^{19}$ (154.4°). Die polymeren Stränge der Cäsium-Verbindung sind erwartungsgemäß etwas breiter als die der heterobimetallischen Struktur **10a** (mindestens 2000 pm).

Das aktuelle Beispiel von B. Wilde⁶³ (Abb. 4.20) zeigt welche Möglichkeiten für die Strukturvielfalt in der Reaktion gemischter Alkalimetallorganyle mit Kronenethern in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen auch in Zukunft besteht. Vergleichbares ist für andere Carbanionen als Cyclopentadienid vorstellbar und des Weiteren könnten Erdalkalimetallorganyle in entsprechenden Verhältnissen mit Kronenethern umgesetzt werden. Auf die Ergebnisse von Versuchsreihen mit den organischen Anionen Indenid, Fluorenid und Pentamethylcyclopentadienid wird im folgenden Kapitel eingegangen. Im *Röntgenographischen Teil* dieser Arbeit sind die Ellipsoidenmodelle und Zellzeichnungen aller Kristallstrukturen abgebildet.

Tab. 4.7 Übersicht ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°] aller neuartigen Alkalimetallorganyle aus Kapitel 4 und 5 dieser Arbeit sowie ähnlicher literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung*	M	M-O(η^6)	M-C(η^5)	M-Cp _Z	O _{6Z} -M	Cp _Z -M-Cp _Z	Abb.	Lit.
[{KCp(18-Krone6)} ₂ (thf){RbCp} ₂] ^A	_B		_B	_B	_B	_B	Abb. 4.15	7a
[KCp(18-Krone6) ₂ (thf){CsCp} ₂] ^A	<i>K1</i>	278.9-291.8	308.8-316.4	288.4	61.5	-	Abb. 4.7	8a
	<i>K2</i>	282.4-301.7	303.6-309.6	282.3	75.9	-		
	<i>Cs1</i>	-	333.6-343.5, 336.2-342.4, 334.5-345.3	316.3 316.9, 319.0,	-	113.5, 115.0, 129.9		
	<i>Cs2</i>	-	326.9-330.8, 328.1-332.1	306.5, 308.4	-	150.5		
[(RbCp) ₄ (18-Krone-6) ₂] ^A	<i>Rb1</i>	-	319.0-332.7, 325.0-328.7, 322.4-337.0	303.4, 304.2, 306.5	-	109.8, 118.2, 128.3	Abb. 4.16	9a
	<i>Rb2</i>	-	314.0-324.6, 320.8-323.4	296.3, 298.9	-	146.8		
	<i>Rb3</i>	286.7-301.7	318.1-322.3	296.5	88.9	-		
	<i>Rb4</i>	287.3-306.6	315.0-319.4	293.9	88.1	-		
[RbCp(18-Krone-6)CsCp] _n ^A	<i>Rb</i>	^C	318.7-321.6	297.3	94.0	-	Abb. 4.17	10a
	<i>Cs</i>	-	336.5-339.3, 335.2-346.0, 339.1-343.5	317.1, 319.6, 320.1	-	116.1, 118.5, 125.2		
[CsCp(18-Krone-6)CsCp] _n ^A	^C	^C	^C	^C	^C	^C	Abb. 4.23	11a
KCp	<i>K</i>	-	303.3-308.0	281.6	-	138.0	Abb. 1.1	[14]
α -RbCp	<i>Rb1</i>	-	317.3-326.3	299.4	-	123.5	-	[14]
	<i>Rb2</i>	-	312.1-320.4, 308.6-330.1	294.4, 296.2	-	136.5		
β -RbCp	<i>Rb</i>	-	315.9-319.6, 313.9-322.8	295.7, 296.7	-	131.3	-	[14]
CsCp	<i>Cs</i>	-	329.6-338.6, 336.4-338.9	312.3, 315.7	-	129.7	Abb. 3.2	[14]
KCp(18-Krone-6)	<i>K</i>	278.7-298.3	296.9-313.1	281.9	77.0	-	-	[44]
RbCp(18-Krone-6) ^A	<i>Rb</i>	288.1-304.1	311.6-325.9	295.4	92.5	-	Abb. 3.7	[19]
CsCp(18-Krone-6) ^A	<i>Cs1</i>	309.1-330.9	330.5-344.7	316.6	149.1	-	-	[19]
	<i>Cs2</i>	311.4-331.1	329.8-349.5	318.1				

[Rb ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Cp ^A	<i>Rb1</i>	288.4-302.2	317.5-320.5	296.1	91.3	-	Abb. 3.16	[36]
	<i>Rb2</i>	288.8-303.4	317.7-325.3	297.6	97.3	-		
[PPh ₄][Cs ₂ Cp ₃]	<i>Cs</i>	-	331.3-338.5, 330-336, 331-338	313.4, 310, 313	-	115.6	Abb. 4.1	[54]
[Cs(18-Krone-6)Pb ₂ Cp ₅]	<i>Cs</i>	301-319	329.8-371.2	330	137.4	-	Abb. 4.14	[60]
[(CsCpMe) ₂ 18-Krone-6]	<i>Cs</i>	301.8-324.9	329.1-339.6	-	n. v.	n. v.	-	[55]
{[Rb(15-Krone-5) ₂][LiRb ₂ Cp ₄]} _n ^A	<i>Rb</i>	-	316.3-328.0, 319.1-327.8, 319.7-328.7	297.4, 300.0, 301.7	-	114.5, 114.8, 130.6	Abb. 4.20	[63]
[Cs ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂] [Cs ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂] ^A	<i>Cs1</i>	302.3-314.9	317.2-330.1	301.7	125.5	-	Abb. 5.1	12a
	<i>Cs1'</i>	-	321.7-332.8	304.8	-	-		
	<i>Cs2</i>	303.9-326.3	321.4-328.7	302.7	135.4	-		
	<i>Cs3</i>	-	328.1-349.6, 338.0-341.6, 337.6-344.9	317.0, 317.6, 319.0	-	126.8, 117.0, 114.8		
[Rb ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂] [Rb ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂] ^A	<i>Rb1</i>	292.7-302.2	314.0-323.7	293.8	104.3	-	Abb. 5.4	13a
	<i>Rb1'</i>	-	311.0-327.3	296.0	-	-		
	<i>Rb2</i>	289.2-315.2	311.7-318.8	292.1	115.7	-		
	<i>Rb3</i>	-	313.5-341.4, 312.8-320.5, 324.3-328.3	306.0, 293.1, 303.0	-	126.5, 122.1, 109.7		
[K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Fl ^A	<i>K1</i>	283.8-303.8	306.3-314.4	286.5	87.6	-	Abb. 5.5	14a
	<i>K1'</i>	-	302.9-315.6	285.0	-	-		
CsCp*(18-Krone-6) ^A	<i>Cs</i>	308.6-322.6	325.3-329.0	304.0	136.4	-	-	[19]
RbCp*(18-Krone-6) ^A	<i>Rb</i>	293.4-307.6	315.4-319.3	293.7	110.6	-	-	[19]
[Rb(15-Krone-5) ₂][Rb ₂ (Cp*) ₃ (thf) ₄]	<i>Rb</i>	-	309.1-313.2, 309.5-319.3	287.2, 291.4	-	136.5	-	[35]
[K ₂ Cp(18-Krone-6)][BPh ₄] ^A	<i>K1, K1'</i>	-	-	281.1, 289.5	83.7, 68.8	-	-	[65]
	<i>K2, K2'</i>	-	-	284.3, 294.3	72.7, 74.9	-	-	

^AOhne Solvens

^BKeine Angaben wegen gemischter Besetzung der Metallzentren

^CKeine Angaben wegen Fehlordnungen

n. v.: nicht verfügbar

Verbindungen dieser Arbeit

Ähnliche literaturbekannte Verbindungen

5 Synthese und Festkörperstrukturen von Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexen

5.1 Allgemeines

Bereits in Kapitel 4 wurde berichtet wie durch diverse Kombinationen der Alkalimetall-Cyclopentadienyl-Verbindungen KCp , RbCp und CsCp mit dem Kronenether 18-Krone-6 im stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 (Alkalimetalle : Krone) eine ganze Reihe neuer heterobimetallischer Komplexe der Alkalimetalle in Tetrahydrofuran synthetisiert werden konnten. Es ist nun nahe liegend ebenfalls die aromatischen Carbanionen zu variieren und in einem 2 : 1-Verhältnis von $\text{MR} + \text{MR}'$: Krone ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Fl}$) umzusetzen. Hierzu wurden CsCp , CsCp^* und 18-Krone-6 im Verhältnis 1 : 1 : 1 (also in einem Verhältnis von Alkalimetallorganyl zu Krone von 2 : 1) miteinander zur Reaktion gebracht, in der Erwartung Verbindungen vom Typ „ $[\text{Rb}_2\text{Cp}_2\text{Rb}_2\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$ “ oder „ $[\text{CsCpCsCp}^*(18\text{-Krone-6})]_n$ “ zu erhalten. Dies entspricht der Stöchiometrie der heterobimetallischen Verbindungen des vierkernigen bzw. polymeren Typs, in denen allerdings ein Cyclopentadienyl-Ring durch einen Pentamethylcyclopentadienyl-Ring substituiert werden sollte. Es wurde angenommen, dass die zu den Metallionen der Kronenether verbrückenden Cp-Anionen durch Cp^* -Anionen ersetzt werden und die MCp -Ketten ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) erhalten bleiben. Überraschenderweise entstand aber die salzartige Verbindung $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**12a**) mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 3 : 3 : 4 ($\text{MR} : \text{MR}' : \text{Krone}$, $\text{M} = \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$). Demnach handelt es sich um eine Verbindung mit einem komplexen Invers-Sandwich-Kation ($[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]^+$) und einem komplexen Cäsar-Anion ($[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$).

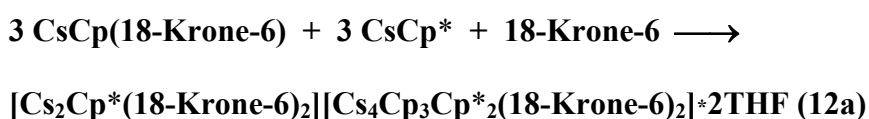
Auf diesen eher zufällig entstandenen Ergebnissen basierend konnte nun eine gezielte Synthese derartiger Verbindungen erfolgen. Bisher waren nur vier salzartige Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexe – teilweise mit substituierten Cp-Liganden – bekannt. Es handelt sich dabei um folgende Verbindungen: $[\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{thf})_6][(\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)_3(\text{OMe})_2\text{O}]^{66}$, $[\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{tmeda})_2][(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_6\text{U}_2\text{Me}]^{67}$ und $[\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}(18\text{-Krone-6})_2][\text{UH}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3]^{68}$ sowie $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})]\text{Cp}^{36}$. Erfreulicherweise waren die Bemühungen weitere Komplexe diesen Typs darzustellen,

Einkristalle zu züchten und mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen sehr erfolgreich. Dadurch hat sich die Anzahl an Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexen vervielfacht (siehe hierzu Kapitel 5.3).

5.2 Synthese und Eigenschaften

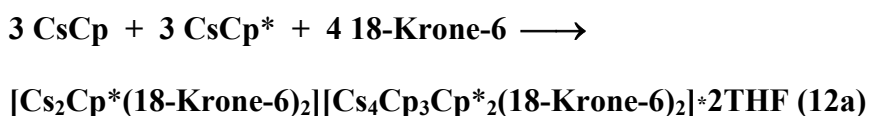
Für die Darstellung von Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexen mit gemischten Carbanionen spielt es keine Rolle, ob die Basenaddukte MR(18-Krone-6) (M = K, Rb, Cs; R = Cp, Cp*, Fl) mit den basenfreien Verbindungen in Tetrahydrofuran umgesetzt werden, oder ob in einem Schritt MR, MR' und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran zum gewünschten Komplex reagieren (s. a. Kapitel 4.2). Demzufolge ergeben sich, wie auch schon bei den Heterobimetallischen Verbindungen, zwei mögliche Synthesevarianten.

Setzt man die Reaktionspartner CsCp, CsCp* und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran gemäß Reaktionsgleichung Gl. A-5 oder Gl. A-6 um, so kann der Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplex $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (12a) isoliert werden. Hierbei wurden MR und MR' sowie 18-Krone-6 in einem Verhältnis von 3 : 3 : 4 eingesetzt.



Gl. A-5

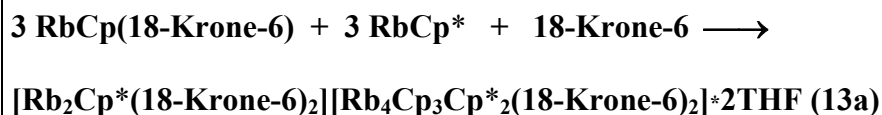
oder



Gl. A-6

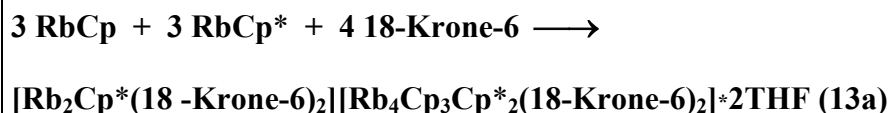
5 Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexe

Der in seiner übergeordneten Struktur zu **12a** identische Komplex $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]*2\text{THF}$ (**13a**) konnte erhalten werden, indem die Reaktionspartner RbCp , RbCp^* und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran gemäß Reaktionsgleichung Gl. A-7 bzw. Gl. A-8 umgesetzt wurden.



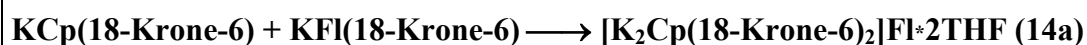
Gl. A-7

oder



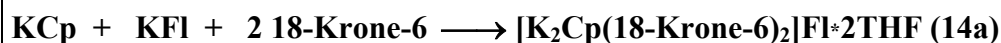
Gl. A-8

Der Invers-Sandwich-Komplex $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}^*2\text{THF}$ (**14a**) konnte entsprechend der Reaktionsgleichung Gl. A-9 bzw. Gl. A-10 erhalten werden. Dabei wurden MR , MR' und 18-Krone-6 in einem Verhältnis von 1 : 1 ($\text{MR} + \text{MR}' : \text{Krone}$) in Tetrahydrofuran umgesetzt.



Gl. A-9

oder



Gl. A-10

Alle dargestellten Verbindungen sind als Feststoff sowie auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Sämtliche Arbeiten an diesen Präparaten wurden deshalb unter Luftausschluss durchgeführt. Es entstanden kristalline Produkte, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Die Verbindungen **12a** und **13a** sind leicht rosa gefärbt und besitzen keine genauen Schmelzpunkte, sondern Zersetzungsbereiche, sie zersetzen sich ab 140 °C. Sie sind gut in Tetrahydrofuran und Pyridin aber nur schwer in Diethylether und *n*-Hexan löslich. Der orangefarbene Komplex **14a** zersetzt sich ab 130 °C und ist ebenfalls gut in Tetrahydrofuran und Pyridin aber nur schwer in Diethylether und *n*-Hexan löslich.

IR-Spektren dieser Verbindungstypen zeigen die C–O-Valenzschwingungen des Kronenethers als scharfe Bande im Bereich von 1108 bis 1114 cm^{-1} und um 1249 cm^{-1} . Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen der Carbanionen werden Absorptionsbanden bei Wellenzahlen um 3050 cm^{-1} und für die aromatischen C=C-Valenzschwingungen zwei schwächere Banden im Bereich von 1550 bis 1600 cm^{-1} beobachtet. Die Absorptionen der Deformationsschwingungen (out of plane) beobachtet man bei den Cyclopentadienyl-Komplexen zwischen 683 - 693 cm^{-1} . In den Pentamethylcyclopentadienid-Anionen treten um 2700 cm^{-1} die charakteristischen CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen auf.

Für die in THF- d_8 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen treten die Resonanzen der Methylenprotonen der Kronenether als Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von 3.53 bis 3.59 ppm auf. Während der Wert für die Resonanzsignale der Cyclopentadienid-Anionen zwischen 5.56 und 5.63 ppm liegt. Auch bei den Signalen für die Methylprotonen der Pentamethylcyclopentadienid-Anionen findet man Singulettssignale und zwar bei einer chemischen Verschiebung zwischen 1.95 und 2.00 ppm. Für die ^{13}C -NMR-Signale liegen die Methylenprotonen der Kronenether bei 70.03 bis 70.87 ppm und für die Cyclopentadienid-Anionen bei 103.71 bis 106.23 ppm sowie für die Methylprotonen der Pentamethylcyclopentadienid-Anionen zwischen 12.51 und 12.74 ppm.

In allen untersuchten Proben wurde auch Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien bzw. Fluoren gefunden. Dabei handelt es sich zum einen um unumgesetztes Edukt und zum anderen sind diese Substanzen äußerst hydrolyseempfindlich. Trotz äußerster Sorgfalt bei der Präparation der NMR-Proben (alle NMR-Röhrchen wurden im

5 Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexe

Argonstrom abgeschmolzen), hydrolisierten insbesondere die Pentamethylcyclopentadienid- und Fluorenid-Verbindungen sehr leicht.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen und spektroskopischen Charakterisierung aller Alkalimetall-Verbindungen sind eingehend im *Experimentellen Teil B* dieser Arbeit dokumentiert.

5.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen

Bei den Komplexen $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**12a**) und $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**13a**) handelt es sich um salzartige Verbindungen bestehend aus einem $[\text{M}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kation und einem $[\text{M}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ -Anion ($\text{M} = \text{Rb}$ oder Cs). Die übergeordnete Struktur beider Verbindungen ist identisch, sie unterscheiden sich nur durch ihre Zentralatome (Abb. 5.1 und Abb. 5.4 auf S. 59).

Die ionische Verbindung $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**12a**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Für den Datensatz konnte ein Gütefaktor $R_1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0271 erhalten werden.

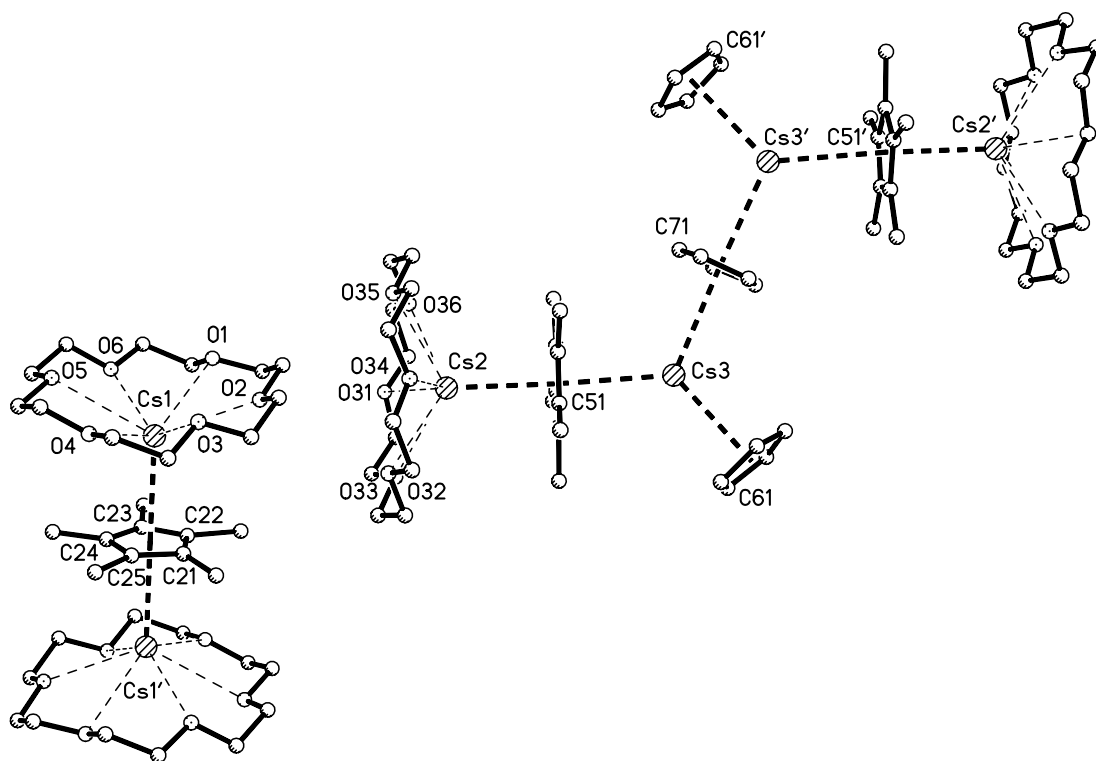


Abb. 5.1: Strukturmodell von $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**12a**).

Die Molekülgestalt des $[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ -Anions von **12a** kann als ein Cs_2Cp_3^- -Anion, an dessen Cs-Atome jeweils eine $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ -Einheit koordiniert, beschrieben werden. Der Komplex $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ ¹⁹ ist derzeit das einzige literaturbekannte CsCp^* -Derivat. Das Cs_2Cp_3^- -Fragment des Anions von **12a** und das Anion aus $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ sind isostruktuell. In beiden findet man zwei endständige η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Ringe und einen verbrückenden

$\mu^2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$ -Fünfring. Dieser ist fehlgeordnet, da er sich nahe am Inversionszentrum der Raumgruppe *P*-1 befindet. Ein derartiges Strukturfragment als Gegenion ist völlig neu. In Tab. 5.1 sind ausgewählte Abstände und Winkel des Anions aufgeführt, des Weiteren sind in Tab. 4.7 (Kapitel 4.3 auf S. 46) Winkel und Abstände ähnlicher literaturbekannter Komplexe zusammengestellt.

Tab. 5.1 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Cs₂-, Cs₃- und Cs₃'-Umgebung im Komplex 12a.

Cs ₂ -Umgebung		Cs ₃ -Umgebung		Cs ₃ '-Umgebung	
Cs2-C51	321.4(2)	Cs3-C51	332.7(2)		
Cs2-C52	324.5(2)	Cs3-C52	328.1(2)		
Cs2-C53	328.7(2)	Cs3-C53	338.4(2)		
Cs2-C54	328.3(3)	Cs3-C54	349.6(3)		
Cs2-C55	325.0(3)	Cs3-C55	345.3(3)		
Cs2-O31	324.2(2)	Cs3-C61	340.9(2)		
Cs2-O32	303.9(2)	Cs3-C62	341.6(2)		
Cs2-O33	326.3(2)	Cs3-C63	339.8(2)		
Cs2-O34	307.2(2)	Cs3-C64	338.0(2)		
Cs2-O35	315.2(2)	Cs3-C65	338.7(2)		
Cs2-O36	304.5(2)	Cs3-C71	344.9(6)	Cs3'-C71	339.4(6)
		Cs3-C72	341.6(4)	Cs3'-C72	337.8(5)
		Cs3-C73	337.6(6)	Cs3'-C73	339.3(5)
		Cs3-C74	338.5(7)	Cs3'-C74	341.8(7)
		Cs3-C75	343.0(5)	Cs3'-C75	341.9(5)
Cs2-(C51-C55) _Z	302.7	Cs3-(C51-C55) _Z	317.0		
Cs2-(O31-O36)-Ebene	135.4	Cs3-(C61-C65) _Z	317.6		
		Cs3-(C71-C75) _Z	319.0	Cs3'-(C71'-C75') _Z	317.9
		(C51-C55) _Z -Cs3-(C61-C65) _Z	126.8		
		(C51-C55) _Z -Cs3-(C71-C75) _Z	117.0		
		(C61-C65) _Z -Cs3-(C71-C75) _Z	114.8		
(O31-O36)-Ebene–Cs2-(C51-C55) _Z	173.6				

Z = Zentrum

Die Cs-Cp_Z-Abstände im Cs₂Cp₃⁻-Anion von **12a** reichen von 317.6 bis 319.0 pm und liegen damit in sehr ähnlichen Wertebereichen wie sie z. B. in den entsprechenden Strukturfragmenten der Verbindungen [PPh₄][Cs₂Cp₃]⁵⁴, [{K Cp(18-Krone-6)}₂(thf){Cs Cp}₂]*THF (**8a**), und ([Rb Cp(18-Krone-6)Cs Cp]*2.5THF)_n (**10a**) zu finden sind (Tab. 4.7 auf S. 46). Der intramolekulare Cs⁺···Cs⁺-Abstand beträgt 636.9 pm und ist damit praktisch ebenso lang wie in der polymeren Verbindung **11a** (636.7 pm). Dagegen sind die Abstände im vierkernigen Komplex **8a** und in [PPh₄][Cs₂Cp₃] bis zu 13 pm kürzer (625.3 bzw. 623.6 pm). Der Cyclopentadienyl-Ring befindet sich ziemlich genau in der Mitte beider Metallatome.

Bei genauerer Betrachtung der unmittelbaren Umgebung des Cs³⁺-Ions, findet man eine trigonal planare Anordnung von zwei Cyclopentadienyl-Ringen und einem Pentamethylcyclopentadienyl-Ring (Abb. 5.2). Das Cs⁺-Ion liegt 20.5 pm oberhalb einer aus den drei Mittelpunkten der Fünfringe gebildeten Ebene. In Abb. 5.2 sind die Abstände und Winkel für die Umgebung des Cs³⁺-Ions in **12a** und die des entsprechenden Rb³⁺-Ions in **13a** zum Vergleich gezeigt. Naturgemäß sind die C-Abstände in der Cäsium-Verbindung durchweg größer als im Rubidium-Analogon. Sie reichen für **12a** von 317.0 bis 319.0 pm und **13a** von 293.1 bis 306.0 pm. Offensichtlich aus sterischen Gründen ist der Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen in der Rubidium-Verbindung mit 109.7° etwas kleiner als in **12a** (114.8°).

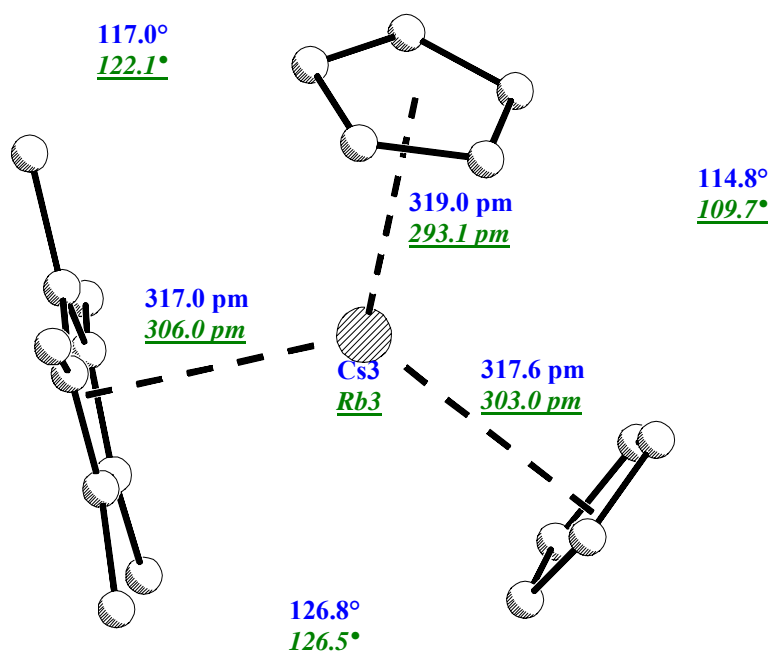


Abb. 5.2: Trigonal planare Umgebung vom Cs³⁺- bzw. Rb³⁺-Ion (**12a** bzw. **13a**) mit ausgewählten Winkeln und Abständen.

Innerhalb der „angedockten“ $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ -Einheiten liegen die Abstände und Winkel in der gleichen Größenordnung wie in dem molekularen Komplex $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ ¹⁹. Der $\text{Cs}_2\text{-Cp}^*_z$ -Abstand beträgt 302.7 pm und die Entfernung des Cs^+ -Ions zur besten O6-Ebene liegt bei 135.4 pm ($\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$: 304.0 bzw. 136.4 pm). Mit 173.6° stehen der Pentamethylcyclopentadienyl-Ring und die beste O6-Ebene annähernd parallel zueinander.

Das $[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ -Anion lässt sich auch als Teilstück der polymeren Verbindung $([\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]^* \cdot 2.75\text{THF})_n$ (11a) auffassen (siehe Abb. 5.3). Allerdings handelt es sich in Verbindung 12a um $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ -Einheiten, die an eine polymere CsCp -Zick-Zack-Kette „andocken“. Diese Anordnung entspricht demnach genau den in Kapitel 5.1 näher erläuterten Erwartungen, wenn auch nur als ein negativ geladenes abgeschnittenes Strukturfragment einer polymeren Kette.

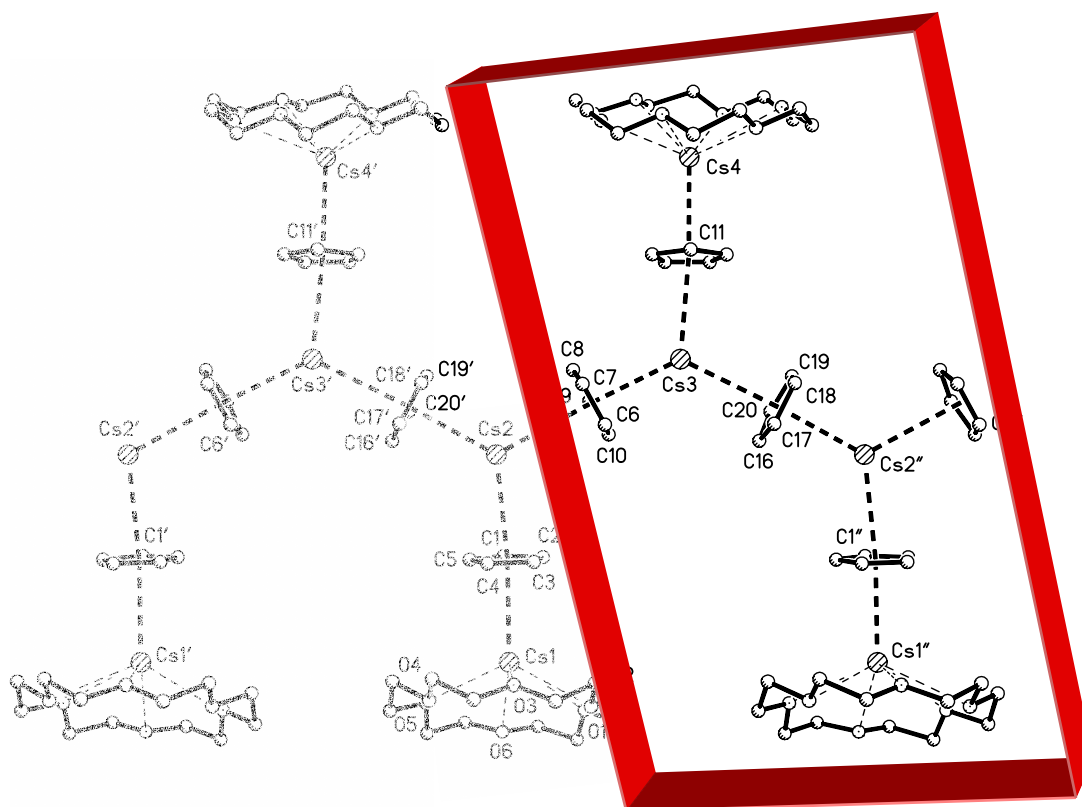


Abb. 5.3: Strukturmodell von $([\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]^* \cdot 2.75\text{THF})_n$ (11a) mit markiertem Teilstück, dass in seiner Globalstruktur dem Anion $[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ des Invers-Sandwich-Komplexes 12a entspricht.

Auch das komplexe Invers-Sandwich-Kation der Verbindung $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**12a**; Abb. 5.1) ist mit seinem verbrückenden Pentamethylcyclopentadienyl-Ring völlig neuartig. Bei Betrachtung des $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kations findet man ähnliche Cs-Cp*_Z-Abstände wie bereits im $[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ -Anion (301.7 und 304.8 pm), dagegen ist der Cs-O6-Ebene-Abstand im Kation mit 125.5 pm um etwa 10 pm kürzer als im Anion. Entsprechendes gilt für die einzige literaturbekannte Verbindung $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ ¹⁹. Eine mögliche Ursache kann die im Vergleich zum neutralen Komplex zusätzliche positive Ladung im $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kation sein, welche die Wechselwirkung zwischen Kronenether und Cs⁺-Ion verstärkt und somit für eine Verkürzung der Cs-O6-Ebene-Abstände verantwortlich ist. Die Cs-O6-Ebene und der Cp*-Fünfring stehen annähernd parallel zueinander (175.2°). Eine weitere vergleichbare

Tab. 5.2 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Cs1- und Cs1'-Umgebung im Komplex **12a**.

Cs1-Umgebung		Cs1'-Umgebung	
Cs1-C21	330.1(10)	Cs1'-C21	321.7(10)
Cs1-C22	321.6(10)	Cs1'-C22	328.6(9)
Cs1-C23	317.2(9)	Cs1'-C23	332.8(9)
Cs1-C24	322.1(9)	Cs1'-C24	328.6(9)
Cs1-C25	329.4(10)	Cs1'-C25	323.1(12)
Cs1-O1	313.1(2)		
Cs1-O2	303.5(2)		
Cs1-O3	313.9(2)		
Cs1-O4	302.3(2)		
Cs1-O5	314.9(2)		
Cs1-O6	303.8(2)		
Cs1-(C21-C25) _Z	301.7	Cs1'-(C21-C25) _Z	304.8
Cs1-(O1-O6) _Z	125.5		
(O1-O6)-Ebene/ (C21-C25)-Ebene	175.2		

Z = Zentrum

Verbindung ergab sich aus den systematischen Synthesen neuer Invers-Sandwich-Komplexe von Olbrich et al. Erst kürzlich konnte der Komplex $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ⁶⁵ isoliert werden, in dem zwei halbe Moleküle die asymmetrische Einheit bilden. Deshalb enthält diese Verbindung zwei $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kationen, die sich in ihren Abständen und Winkeln voneinander unterscheiden. Während in einem ähnliche Werte wie im Kation von **12a**

beobachtet werden (Cs-O6-Ebene/Cp*-Ring: 177.9°, Cs-Cp*-Ring: 301.2 bzw. 307.4 pm), findet man im anderen einen mit 169.9° etwas kleineren Winkel zwischen O6-Ebene und Cp*-Ring sowie einen längeren und einen kürzeren Cs-Cp*-Abstand (313.9 und 295.7 pm).

Besonders offensichtlich wird der Einfluss der Methylgruppen am Fünfring auf die Abstände und Winkel innerhalb der Struktur bei einem Vergleich der Kationen von **12a** und dem Invers-Sandwich-Komplex $[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]^{69}$, welche sich in ihrem Aufbau nur durch ihr verbrückendes Carbanion (Cp/Cp*) unterscheiden. Zum einen sind die Cs-Cp_Z-Abstände mit 313.2 und 323.7 pm im $[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Kation länger als in **12a**, da die Cp*-Anionen in **12a** stärker an die Metallionen gebunden werden als die Cp⁻-Anionen. Hervorgerufen wird die stärkere Koordination der Cp*-Liganden durch die größere elektrostatische Anziehung zwischen den Metallionen und der erhöhten Elektronendichte im Cp*-Ring, verursacht durch die fünf +I-Effekte der Methylgruppen. Außerdem beträgt der Cs-O6-Ebene-Abstand im $[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Kation 142.9 pm und ist damit um mehr als 17 pm länger als im $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Kation (**12a**: 125.5 pm). Des Weiteren stehen die besten O6-Ebenen im Kation von **12a** annähernd parallel zueinander, während der Winkel Fünfring-O6-Ebene im $[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Kation 154.5° beträgt.

Die zu **12a** isostrukturelle salzartige Verbindung $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**13a**, Abb. 5.4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Für den Datensatz konnte ein Gütefaktor $R_1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0689 erhalten werden. Der Komplex besteht aus dem ersten Rubidat-Anion überhaupt und dem bisher einzigen RbCp*-Invers-Sandwich-Kation. Bei Betrachtung dieses $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Kations findet man mit 293.8 bzw. 296.0 pm ähnliche Rb-Cp*_Z-Abstände wie im $[\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2]^-$ -Anion (292.1 pm), dagegen ist der Rb-O6-Ebene-Abstand im Kation mit 104.3 pm um etwa 11 pm kürzer (Anion: 115.7 pm). Die Rb(18-Krone-6)-Einheiten stehen annähernd parallel zueinander (177.7°) und der Abstand beider Metalle zueinander beträgt 589.7 pm. Ähnliche Abstände und Winkel werden für die einzige vergleichbare literaturbekannte Verbindung $\text{RbCp}^*(\text{18-Krone-6})^{19}$ gefunden. Des Weiteren ist in diesem Zusammenhang noch die erst kürzlich synthetisierte Verbindung $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{Rb}_2(\text{Cp}^*)_3(\text{thf})_4]^{35}$ zu nennen, dort beträgt der Rb-Cp*_Z-Abstand

287.2 bzw. 291.4 pm. In Tab. 5.3 sind ausgewählte Abstände und Winkel des Kations aus **13a** zusammengestellt.

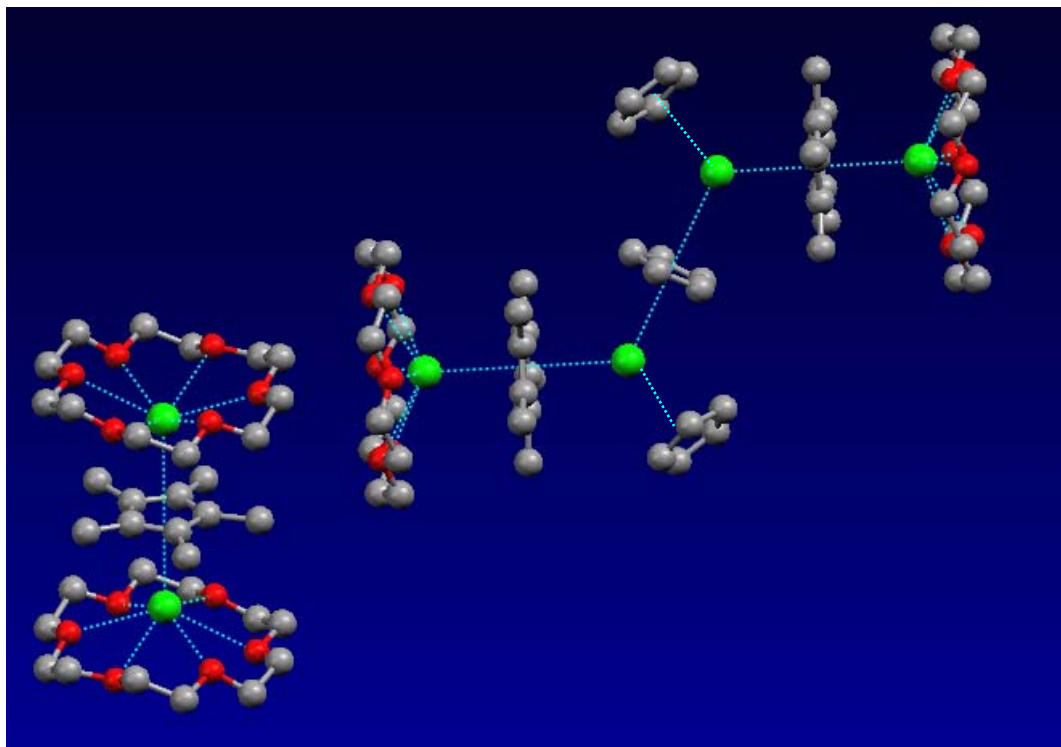


Abb. 5.4: Strukturmodell von $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**13a**).

Tab. 5.3 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Rb1- und Rb1'-Umgebung im Komplex **13a**.

Rb1-Umgebung		Rb1'-Umgebung	
Rb1-C21	317(3)	Rb1'-C21	316(4)
Rb1-C22	309(3)	Rb1'-C22	324(3)
Rb1-C23	312(2)	Rb1'-C23	322(2)
Rb1-C24	319(4)	Rb1'-C24	329(3)
Rb1-C25	316(3)	Rb1'-C25	319(3)
Rb1-O1	295.2(6)		
Rb1-O2	301.0(7)		
Rb1-O3	294.0(6)		
Rb1-O4	301.0(6)		
Rb1-O5	292.7(7)		
Rb1-O6	302.2(6)		
Rb1-(C21-C25) _Z	293.8	Rb1'-(C21-C25) _Z	296.0
Rb1-(O1-O6) _Z	104.3		
(O1-O6)-Ebene/ (C21-C25)-Ebene	177.7		

Z = Zentrum

Das $[\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]^-$ -Anion von **13a** enthält ein Rb_2Cp_3^- -Fragment, in dem die Rb-Cp_Z-Abstände von 296.3 bis 306.5 pm reichen und damit im Wertebereich der Abstände innerhalb des analogen Strukturfragmentes der Verbindung $([(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2]*2\text{THF})$ (**9a**, Tab. 4.7 auf S. 46) liegen. Der Intramolekulare $\text{Rb}^+\cdots\text{Rb}^+$ -Abstand beträgt 610.0 pm (**9a**: 603.1 pm), dabei befindet sich der Cyclopentadienyl-Ring ziemlich genau in der Mitte beider Metallatome. In Tab. 5.4 sind ausgewählte Abstände und Winkel der Rb2-, Rb3- und Rb3'-Umgebung zusammengestellt.

Tab. 5.4 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Rb2-, Rb3- und Rb3'-Umgebung im Komplex **13a**.

Rb2-Umgebung		Rb3-Umgebung		Rb3'-Umgebung	
Rb2-C51	318.8(9)	Rb3-C51	341.4(8)		
Rb2-C52	318.5(9)	Rb3-C52	338.2(8)		
Rb2-C53	312.8(8)	Rb3-C53	320.1(9)		
Rb2-C54	311.7(8)	Rb3-C54	313.5(9)		
Rb2-C55	314.4(9)	Rb3-C55	327.0(9)		
Rb2-O31	315.2(4)	Rb3-C61	325(2)		
Rb2-O32	303.5(4)	Rb3-C62	324(2)		
Rb2-O33	292.0(4)	Rb3-C63	326(2)		
Rb2-O34	303.8(4)	Rb3-C64	328(1)		
Rb2-O35	311.4(4)	Rb3-C65	327(1)		
Rb2-O36	289.2(4)	Rb3-C71	320(2)	Rb3'-C71'	342(3)
		Rb3-C72	316(2)	Rb3'-C72'	344(2)
		Rb3-C73	312(2)	Rb3'-C73'	339(2)
		Rb3-C74	315(2)	Rb3'-C74'	334(2)
		Rb3-C75	320(2)	Rb3'-C75'	336(2)
Rb2-(C51-C55) _Z	292.1	Rb3-(C51-C55) _Z	306.6		
		Rb3-(C61-C65) _Z	303.0		
		Rb3-(C71-C75) _Z	293.1	Rb3'-(C71'-C75') _Z	317.3
		(C51-C55) _Z -Rb3-	126.5		
		(C61-C65) _Z			
Rb2-(O31-O36) _Z	115.7	(C51-C55) _Z -Rb3-	122.1		
		(C71-C75) _Z			
(O31-O36)-Ebene/ (C51-C55)-Ebene	175.1	(C61-C65) _Z -Rb3-	109.7		
		(C71-C75) _Z			

Z = Zentrum

Entsprechend der Verbindung **12a** liegt eine trigonal planare Anordnung von zwei Cyclopentadienyl-Ringen und einem Pentamethylcyclopentadienyl-Ring vor, wobei das Rb^+ -Ion 23.6 pm oberhalb einer aus den drei Mittelpunkten der Fünfringe gebildeten Ebene liegt. In Abb. 5.2 auf Seite 55 sind die Abstände und Winkel für die Umgebung des Rb^{3+} -Ions in **13a** und die des Cs^{3+} -Ions in **12a** zum Vergleich gezeigt; für **13a** reichen sie von 293.1 bis 306.0 pm bzw. liegen bei 109.7, 122.1 und 126.5°.

Die ionische Verbindung $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl} \cdot 2\text{THF}$ (**14a**, Abb. 5.5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Für den Datensatz konnte ein Gütefaktor $R_1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0501 erhalten werden.

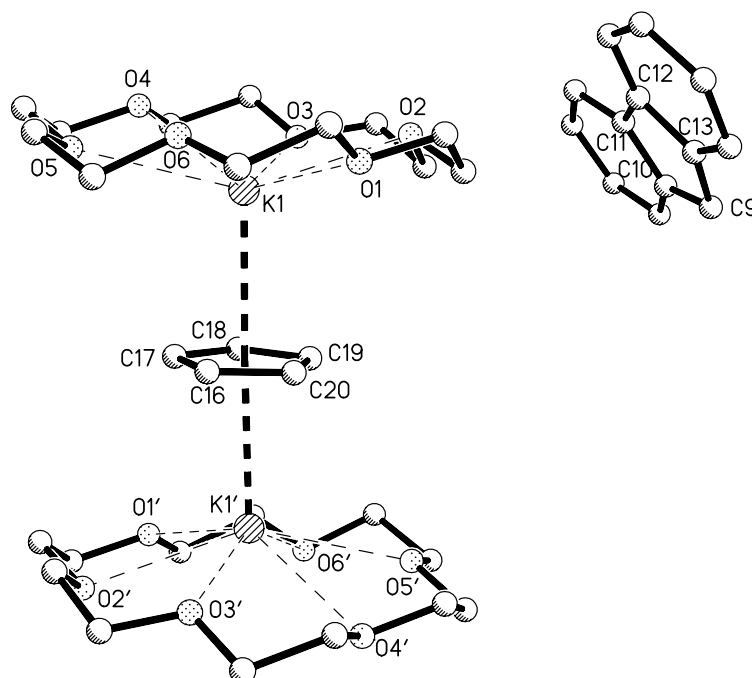


Abb. 5.5: Struktur von $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl} \cdot 2\text{THF}$ (**14a**).

Die Verbindung **14a** besteht aus einem Invers-Sandwich-Kation und einem „nackten“ Fluorenid-Anion. Es handelt sich um den ersten Kalium-Invers-Sandwich-Komplex mit einem unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ring als verbrückenden Liganden. Bisher waren nur vier Kristallstrukturen von Alkalimetallcyclopentadienid-Derivaten bekannt, die ein ähnliches komplexes Kation enthalten (Kapitel 5.1, auf S. 48). Die systematischen Untersuchungen in jüngster Zeit führten allerdings zu einer ganzen Reihe neuer analoger Invers-Sandwich-Komplexe. Dazu gehören die Verbindungen $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ⁷⁰ und $[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$ ⁶⁹ sowie $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$ ¹⁸ und $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{THF}$ ⁶⁵ mit jeweils

einem zum Kation in **14a** isostrukturellem $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kation (Tab. 5.6 auf S. 64). In diesem inversen $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kation finden sich zwei bereits bekannte Strukturfragmente wieder. Zum einen die $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheit und zum anderen ein K-Cp-K^+ -Fragment als Teilstück aus der polymeren Zickzack-Kette von KCp . Demnach werden zwei Kaliumionen durch einen $\mu^2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Ring verbrückt und zur koordinativen Absättigung durch ein 18-Krone-6-Molekül komplexiert.

In **14a** bilden zwei halbe Moleküle die asymmetrische Einheit. Deshalb enthält diese Verbindung zwei verschiedene $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Kationen, die sich aber kaum in ihren Abständen und Winkeln unterscheiden. Die Darstellung der Zelle von $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}\cdot 2\text{THF}$ (**14a**) in Abb. 5.6 verdeutlicht diesen Umstand. Entsprechendes gilt für die ausgezeichnet vergleichbare Verbindung $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$ ⁶⁵ ($[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$ ¹⁸ ist stark fehlgeordnet). In Tab. 5.5 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **14a** zusammengestellt. Während die K-Cp_Z -Abstände in **14a** mit Werten zwischen 284.8 und 286.5 pm denen im Kation von $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$ ähneln (zwischen 284.3 und 294.3 pm), werden größere Unterschiede bei den K-O6 -Ebene-Abständen beobachtet (**14a**: von 87.2 bis 87.6 pm; Lit.65: von 68.8 bis 83.7 pm). In **14a** sind die $\text{K}(18\text{-Krone-6})$ -Einheiten sowie die Cyclopentadienyl-Ringe annähernd parallel angeordnet und der Abstand beider Metalle zueinander beträgt 571.5 bzw. 570.7 pm, dabei befinden sich die Cyclopentadienyl-Ringe nahezu in der Mitte beider Metallionen. Ein Vergleich der Bindungslängen in der $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheit von **14a** mit denen der literaturbekannten Verbindung $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$ ⁴⁴ ergibt, dass die K-Cp_Z -Abstände in **14a** etwa 5 pm kürzer und die K-O6 -Ebene-Abstände mehr als 10 pm länger sind als in $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$. Dieser Unterschied konnte auch schon für die $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ -Einheit aus Verbindung **12a** im Vergleich zum Komplex $\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})$ ¹⁹ beobachtet werden (siehe S. 57).

Das „nackte“ Fluorenid-Anion liegt dicht am Inversionszentrum der Raumgruppe $P-1$ und ist deshalb fehlgeordnet. Eine Diskussion der Winkel und Abstände ist daher ausgeschlossen. Komplexe mit freien Carbanionen sind äußerst selten; es gibt derzeit nur 7 weitere Verbindungen mit einem „nackten“ Fluorenid-Anion (siehe hierzu Tab. 6.11 in Kapitel 6.3 auf S. 104). Der Komplex $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}\cdot 2\text{THF}$ ist daneben die erste Kalium-Verbindung mit einem „nackten“ Fluorenid-Anion.

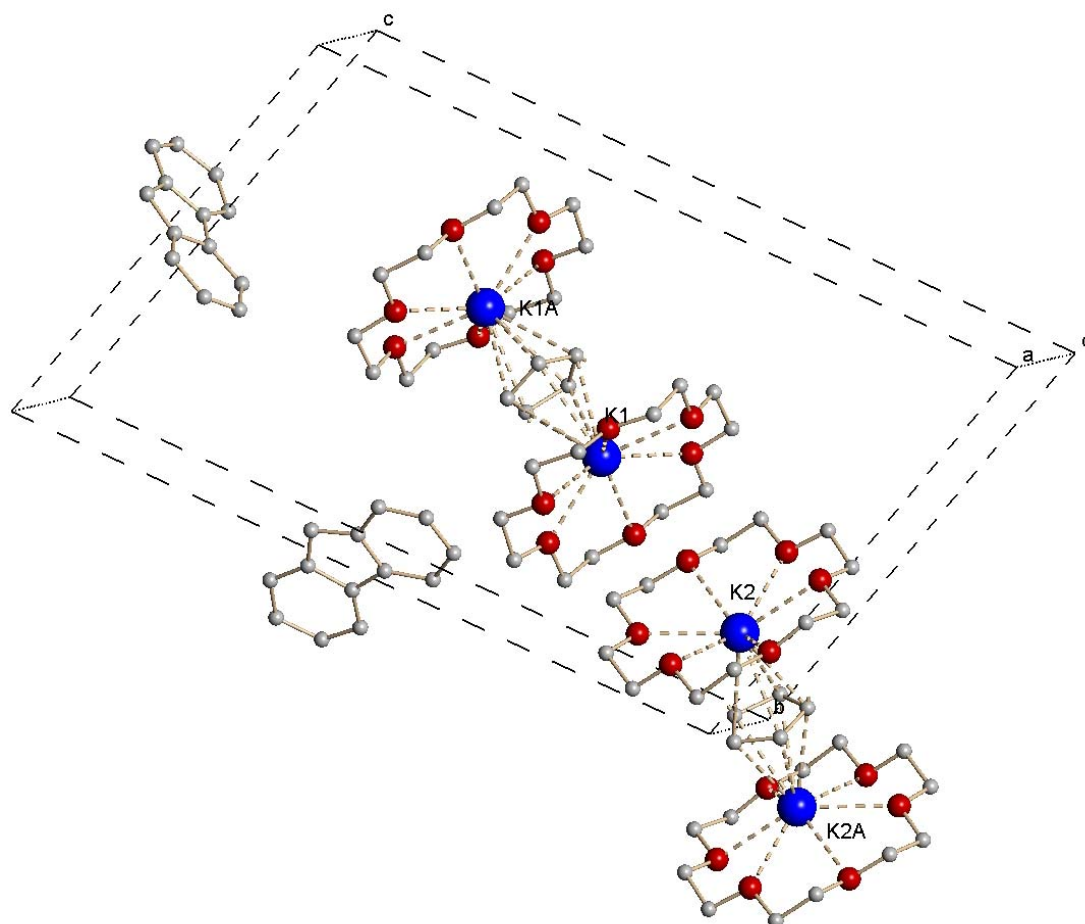


Abb. 5.6: Zellzeichnung von $[K_2Cp(18\text{-Krone-6})_2]Fl \cdot 2THF$ (14a).

Tab. 5.5 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 14a.

Abstände/ Winkel	K-Umgebung			
	K1	K1A	K2	K2A
K-C16	307.4(5)	310.2(5)	309.5(8)	310.7(8)
K-C17	306.3(4)	315.6(4)	307.5(10)	316.1(10)
K-C18	310.6(4)	311.8(4)	303.7(8)	310.8(8)
K-C19	314.4(5)	303.9(6)	301.7(7)	301.7(7)
K-C20	312.4(6)	302.9(4)	303.6(9)	303.6(9)
K-O1	286.4(1)		303.0(2)	
K-O2	292.4(1)		288.9(2)	
K-O3	283.8(1)		291.5(2)	
K-O4	303.8(1)		285.6(2)	
K-O5	289.2(1)		296.5(2)	
K-O6	296.9(1)		286.5(2)	
K-(C1-C5) _Z	286.5	285.0	285.9	284.8
K-(O1-O6) _Z	87.6		87.2	
(O1-O6)-Ebene/ (C16-C20)-Ebene	173.6		177.5	

Z = Zentrum

Tab. 5.6 Liste aller unsubstituierten Invers-Sandwich-Komplexe der schweren Alkalimetalle K, Rb und Cs mit Cp oder Cp* als Liganden.

Verbindung	Abbildung	Jahr	Literatur
[K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Fl*(Solv) (14a)	Abb. 5.5		Diese Arbeit
[K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂][BPh ₄]*(Solv)			65
[K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂][GaFl ₄]			18
[Rb ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Cp*(Solv)	Abb. 3.16		36
[Rb ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂][Rb ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂](Solv) (13a)	Abb. 5.1		Diese Arbeit
[Rb ₂ Cp(18-Krone-6) ₂][BPh ₄]			70
[Cs ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂][Cs ₄ Cp ₃ Cp* ₂ (18-Krone-6) ₂](Solv) (12a)	Abb. 5.4		Diese Arbeit
[Cs ₂ Cp*(18-Krone-6) ₂][BPh ₄]			65
[Cs ₂ Cp(18-Krone-6) ₂][GaFl ₄]			69

6 Kronenetheraddukte des Magnesiums mit „nackten“ Carbanionen und reine Basenaddukte des Magnesocens

6.1 Allgemeines

Bereits in Kapitel 1 und 3 wurde auf die große Anzahl und besondere Bedeutung von Organomagnesiumverbindungen hingewiesen. Dennoch wurden kaum Untersuchungen bezüglich der Koordinations-Chemie durchgeführt. So sind bisher nur wenige Magnesium-Kronenetheraddukte bekannt, und es gibt derzeit keine Magnesium-Kronenetherkomplexe mit den aromatischen Carbanionen Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid (Cp^- , $\text{Cp}^{* -}$, Ind^- und Fl^-).⁷¹ Dieser Umstand und die bisherigen Erfolge auf dem Forschungsgebiet der Alkalimetall-Organyle (u. a. Kapitel 4 und 5) waren Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse.

Es wurde versucht, neue Magnesium-Organyle mit den Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 als Komplexliganden herzustellen. Dabei lässt sich das Mg^{2+} -Ion gut mit 15-Krone-5 komplexieren, da der Ionenradius des Mg^{2+} -Kations und der Ringdurchmesser dieses Kronenetherliganden gut zueinander passen. Obwohl der „Hohlraum“ der Sauerstoffbasen 18-Krone-6 und 12-Krone-4 zu groß bzw. zu klein für das Mg^{2+} -Ion ist, wurden dennoch entsprechende Umsetzungen durchgeführt, da es durchaus (18-Krone-6)-Strukturbeispiele mit Mg^{2+} als Metallion gibt - allerdings häufig schwer fehlgeordnet - und man sich den Kronenether 12-Krone-4 auch als „Hutkrempe“, auf das Magnesium-Ion aufgesetzt, vorstellen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Organomagnesiumverbindungen des allgemeinen Typs $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{THF}$, Pyridin; $\text{R} = \text{Cp}$, Ind , Fl) sowie Alkylmagnesiumverbindungen vom Typ $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{THF}$, ohne Ligand und $\text{R} = \text{Cp}$) synthetisiert werden. Die Röntgenstrukturaufklärung geeigneter Kristalle ergab, dass die Cyclopentadienid-, Indenid- und Fluorenid-Anionen nicht am Mg^{2+} -Kation koordiniert bleiben, sondern im Festkörper als freie, „nackte“ Carbanionen vorliegen. Es kristallisieren demnach überwiegend andere Struktur-Typen als auf dem Forschungsgebiet der schweren Alkalimetall-Organyle aus. Des Weiteren wurden im Verlauf dieser Versuchsreihen eher zufällig einige Verbindungen mit außergewöhnlichen Strukturen isoliert, die an dieser Stelle mit beschrieben und diskutiert werden.

Bisher sind nur zwei Mg-Verbindungen mit „nackten“, unkoordinierten Carbanionen (Cp^- , Cp^{*-} , Ind^- , Fl^-) bekannt.⁷² Es handelt sich dabei um die Verbindungen $[(\text{pmdta})\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\text{Mg}(\text{pmdta})]\text{Fl}_2$ ⁷³ (Abb. 6.1) sowie $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]\text{Cp}_2$ ⁷⁴ (Abb. 6.2). In der Organometallchemie der zweiten Hauptgruppe insgesamt gibt es außerdem nur noch die Struktur $[\text{Mg}(\text{thf})_6][\text{Me}_3\text{Si}(\text{fluorenyl})]_2$ ⁷⁵ (Abb. 6.3) und die dazu analoge Calcium-Verbindung $[\text{Ca}(\text{thf})_6][\text{Me}_3\text{Si}(\text{fluorenyl})]_2$ ⁷⁵, allerdings mit substituierten Fluorenid-Anionen. Besonders bemerkenswert ist, dass es derzeit keine Magnesium-Kronenetherverbindungen mit einem „nackten“, unkoordinierten Carbanion (Cp^- , Cp^{*-} , Ind^- , Fl^-) gibt und nur sechs Kronenetherverbindungen mit unkoordinierten unsubstituierten Carbanionen überhaupt.⁷¹ Es handelt sich dabei um die Verbindungen $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Cp}$ ³⁶, $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$ ⁴⁷, $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$ ³⁵, $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl}$ ⁷⁶, $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{Cp}$ ⁷⁷ und $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})]\text{Fl}$ ⁷⁸.

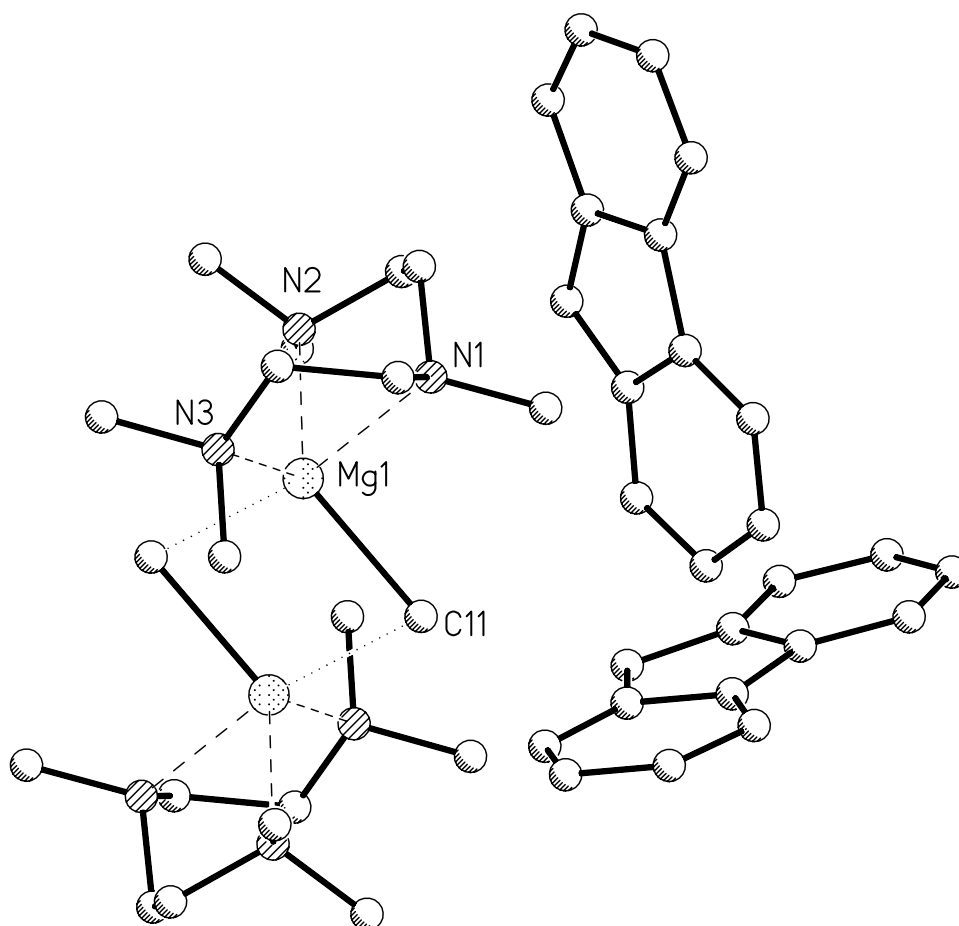


Abb. 6.1: Struktur von $[(\text{pmdta})\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\text{Mg}(\text{pmdta})]\text{Fl}_2$ ⁷³.

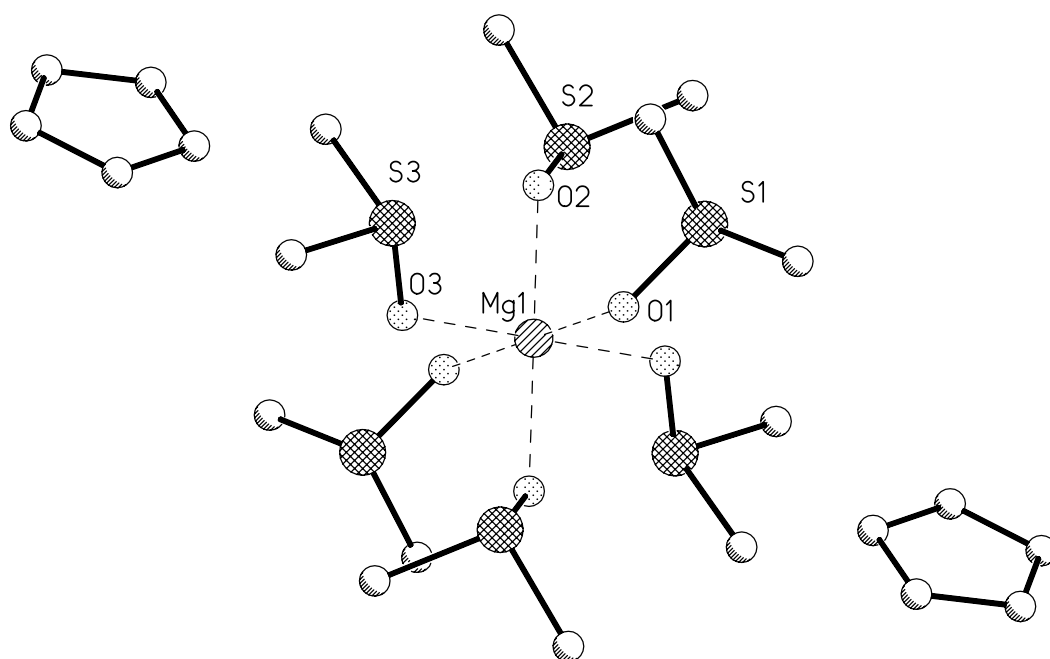


Abb. 6.2: Struktur von [Mg(dmsO)₆]Cp₂⁷⁴.

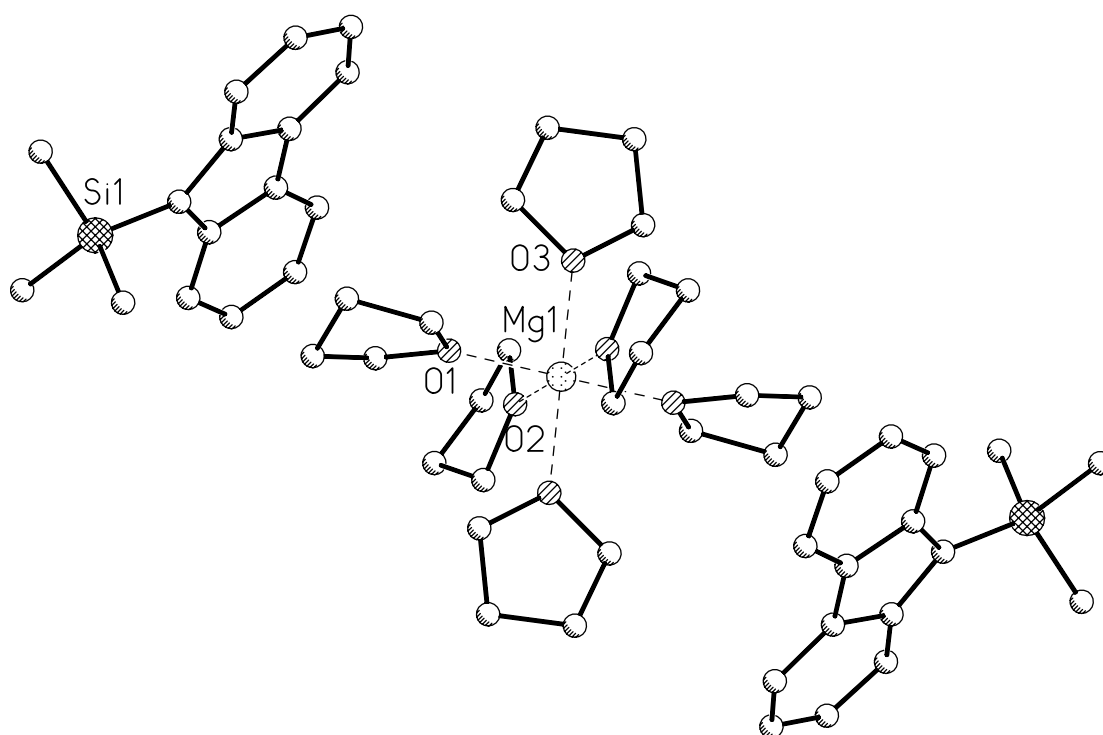


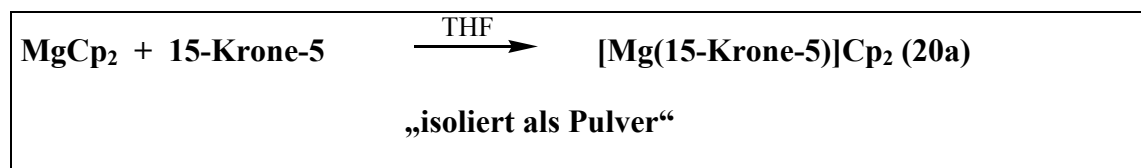
Abb. 6.3: Struktur von [Mg(thf)₆][Me₃Si(fluorenyl)]₂⁷⁵.

6.2 Synthese und Eigenschaften

Grundsätzlich wird zwischen der Darstellung der Pulver einer Verbindung und der Bildung von Einkristallen unterschieden; wobei der Züchtung von Kristallen eine besondere Bedeutung zukommt, da sie eine Grundvoraussetzung für die Strukturuntersuchung mittels der Röntgenstrukturanalyse darstellt.

Allgemein konnten Organomagnesiumverbindungen vom Typ $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ (L = THF, Pyridin und R = Cp, Ind, Fl) sowie vom Typ $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ (L = THF oder entfällt und R = Cp) mit freien, „nackten“ aromatischen Carbanionen erfolgreich synthetisiert werden, indem MgR_2 bzw. CH_3MgR (R = Cp, Ind, Fl) mit dem Kronenether 15-Krone-5 in Pyridin, THF oder Toluol in der Siedehitze zur Reaktion gebracht wurde. Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung in einem der zuvor genannten Lösungsmittel konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

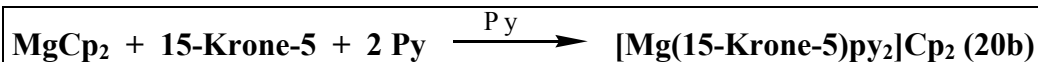
Zunächst wurde MgCp_2 mit dem Kronenether 15-Krone-5 in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt, dabei fiel bei Raumtemperatur $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}_2$ (**20a**) als leicht gelbliches Pulver aus der Lösung aus. Es war allerdings nicht möglich ausreichend große Kristalle aus Tetrahydrofuran direkt zu erhalten. Dieses gelang erst im Verlauf weiterer Versuchsreihen mit anderer Zielsetzung. Deshalb wurde zunächst nach einem alternativen Lösungsmittel gesucht, aus dem Einkristalle gezüchtet werden konnten.



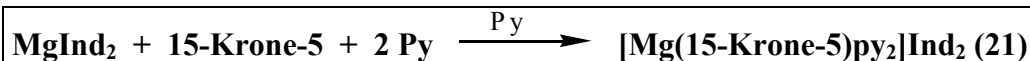
Gl. A-11

Es stellte sich heraus, dass Pyridin ein gut geeignetes Lösungsmittel für die Kristallzüchtung darstellte. Dabei konnten die Verbindungen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{py}_2]\text{Cp}_2$ (**20b**), $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{py}_2]\text{Ind}_2$ (**21**) und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{py}_2]\text{Fl}_2$ (**22**) mit Pyridin als Liganden ausnahmslos auf analogen Reaktionswegen erhalten werden. Es wurden MgCp_2 , MgInd_2 und MgFl_2 jeweils mit dem Kronenether 15-Krone-5 im molaren Verhältnis 1:1 in siedendem Pyridin umgesetzt, wobei $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{py}_2]\text{Cp}_2$,

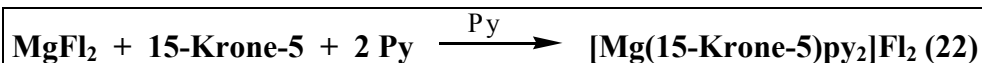
[Mg(15-Krone-5)py₂]Ind₂ und [Mg(15-Krone-5)py₂]Fl₂ bei Raumtemperatur als gelb-oranges Pulver ausfielen.



Gl. A-12



Gl. A-13



Gl. A-14

Für die Pulver aller drei Produkte wurde festgestellt, dass nach mehreren Stunden im Ölpumpenvakuum das koordinierte Pyridin entfernt wurde. Einkristalle dieser Verbindungen konnten direkt aus den gesättigten Reaktionslösungen kristallisiert werden.

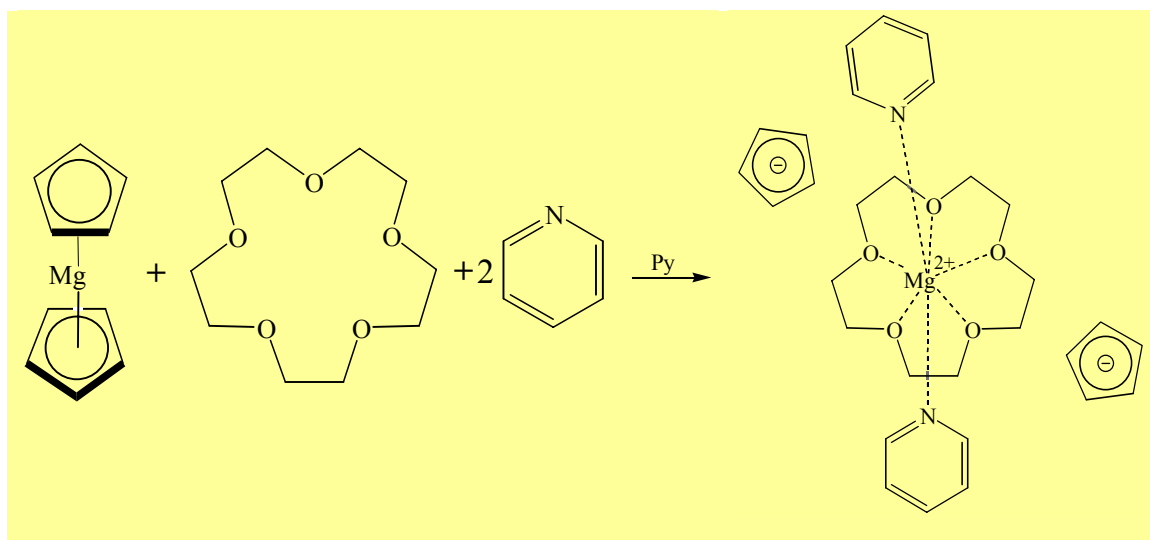
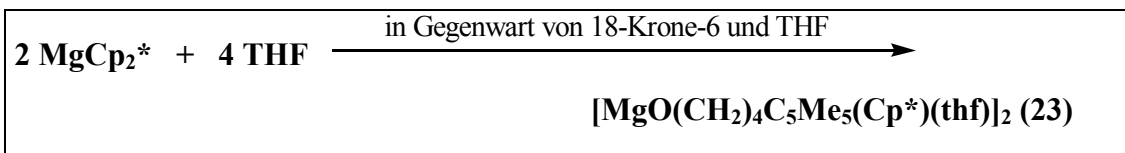


Abb. 6.4: Bildung von [Mg(15-Krone-5)py₂]Cp₂.

Für diesen Strukturtyp ist die Verbindung [Mg(15-Krone-5)py₂]Cp₂ exemplarisch in Abb. 6.4 dargestellt. Alle hier genannten Strukturen sind im *Röntgenographischen Teil* dieser Arbeit auch als Ellipsoidenmodell und als Zellzeichnung gezeigt.

Versuche mit MgCp_2^* eine Verbindung vom Typ $[\text{Mg}(\text{Krone})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{Cp}^{*-}$ zu synthetisieren blieben erfolglos. Dennoch kam es im Verlauf dieser Bemühungen zur Bildung weniger Einkristalle, die eine völlig unerwartete Struktur aufwiesen. Hier zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse, dass es sich dabei um den Butanolato-Komplex $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (**23**) handelte. Dieser Komplex ist demnach ein Zufallsprodukt, welches bei der Umsetzung von MgCp_2^* mit 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran entstand.



GI. A-15

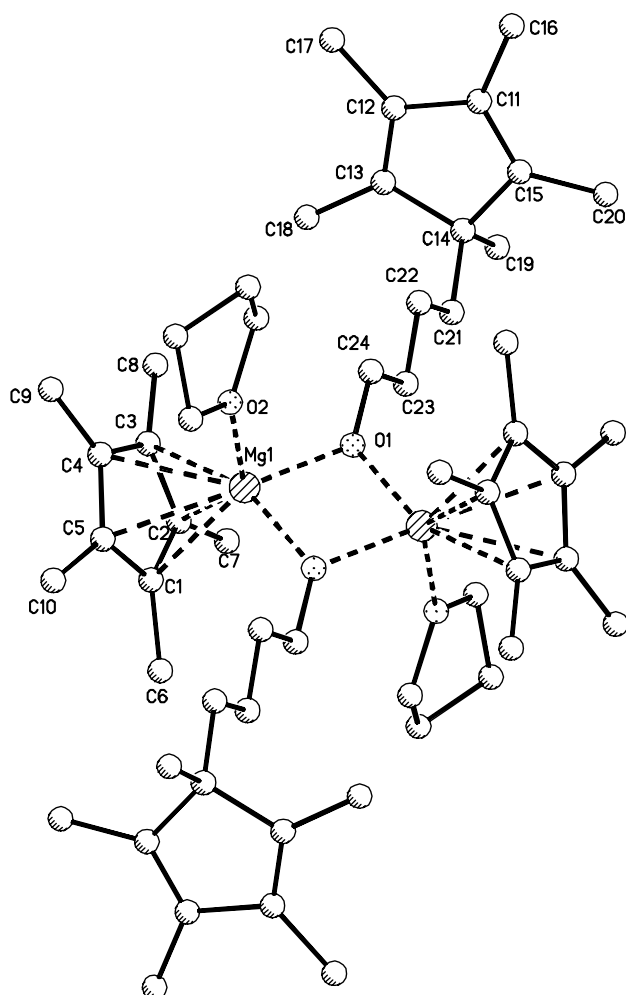


Abb. 6.5: Strukturmodell von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (**23**).

In Abb. 6.5 ist die Struktur von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (**23**) dargestellt. Offensichtlich haben Cp^{*-} -Ionen und THF-Moleküle miteinander reagiert. In Abb. 6.6 ist zu sehen wie das negativ geladene Cp^{*-} -Ion ein THF-Molekül an einem der C-Atome mit positiver Partialladung angreift und sich auf diesem Reaktionsweg ein Pentamethylcyclopentadienylbutanolato-Anion bildet.

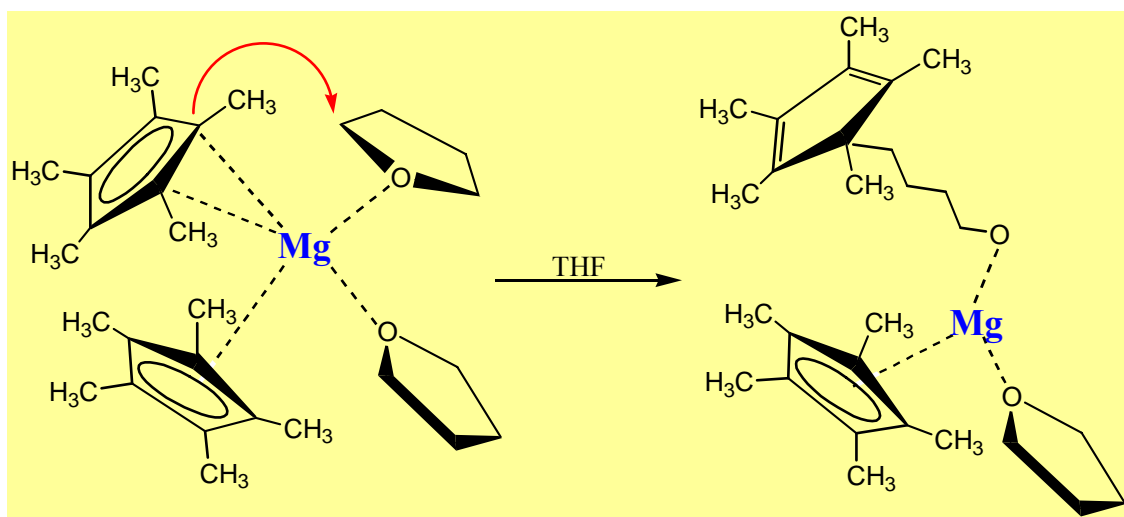
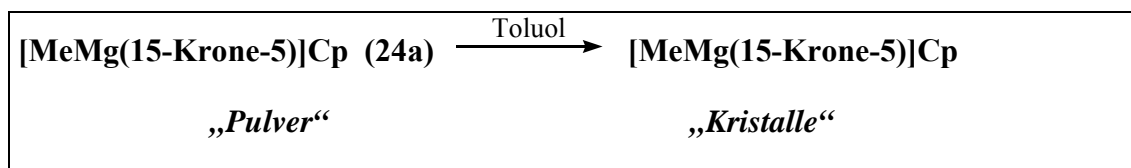
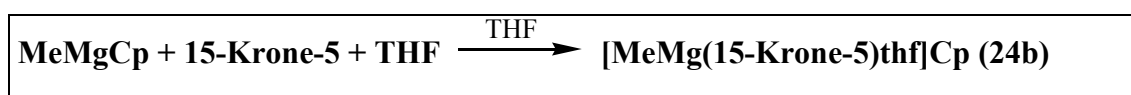


Abb. 6.6: Intramolekulare Reaktion eines $\text{MgCp}^*_2(\text{thf})_2$ -Moleküls zu einer monomeren $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]$ -Einheit.

Der Versuch Alkylmagnesium-Cyclopentadienyl-Verbindungen mit Kronenethern umzusetzen, führte zum Teil zu sehr ungewöhnlichen Ergebnissen. Bei der Umsetzung von MeMgCp mit dem Kronenether 15-Krone-5 in Diethylether fiel bei Raumtemperatur ein gelbliches Pulver aus der Reaktionslösung aus, bei dem es sich um $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$ (**24a**) handelte. Die Umkristallisation von **24a** aus Toluol lieferte bei Raumtemperatur Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$.



Gl. A-16



Gl. A-17

Eine entsprechende Kristallstruktur mit einem koordinierenden Tetrahydrofuran-Molekül konnte erhalten werden, indem MeMgCp und 15-Krone-5 in Tetrahydrofuran in der Siedehitze zur Reaktion gebracht wurden. Es bildeten sich innerhalb eines Tages Einkristalle der Zusammensetzung [MeMg(15-Krone-5)thf]Cp (**24b**). Die Struktur dieser Verbindung ist in Abb. 6.7 gezeigt.

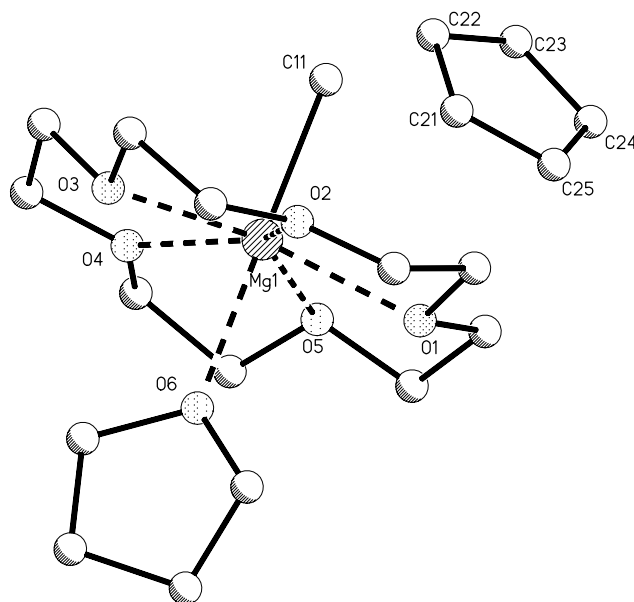
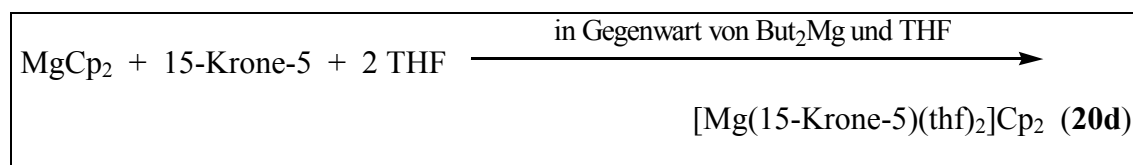


Abb. 6.7: Strukturmodell von [MeMg(15-Krone-5)thf]Cp (**24b**).

Im Rahmen dieser Syntheseversuche gelang die Bildung von [Mg(15-Krone-5)(thf)₂]Cp₂ (**20d**) eher zufällig (eine direkte Synthese aus Tetrahydrofuran verlief negativ). Es reagierten But₂Mg, MgCp₂ und 15-Krone-5 im Verhältnis 1 : 1 : 2 in Tetrahydrofuran und aus der gesättigten Lösung wuchsen kurioserweise Kristalle der Zusammensetzung **20d**. Die graphische Darstellung der Struktur dieser Verbindung ist in Abb. 6.8 zu sehen.



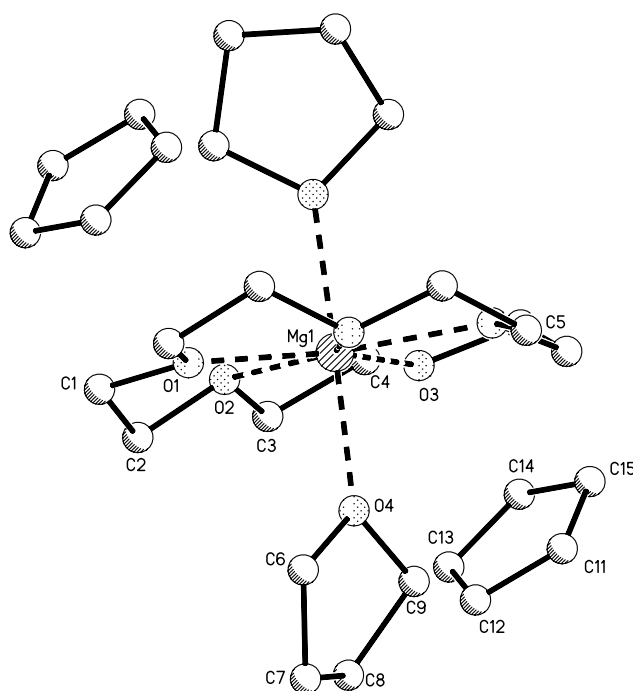
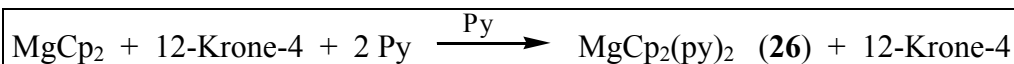


Abb. 6.8: Strukturmodell von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (**20 d**).

Bei dem Versuch Verbindungen vom Typ $[\text{Mg}(12\text{-Krone-4})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ und $[\text{Mg}(18\text{-Krone-6})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{THF}$, Pyridin und $\text{R} = \text{Cp}$) - also Substanzen mit anderen Kronenethern als 15-Krone-5 - zu bilden, konnten überraschend einige Kristalle der Verbindungen $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**) und $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (**26**) isoliert werden. Es wurden MgCp_2 und 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran in der Siedehitze umgesetzt und die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach zwei Tagen Lagerung bei -30°C wuchsen farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**). Die Bildung von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (**26**) erfolgte durch Umsetzung von MgCp_2 und 12-Krone-4 in siedendem Pyridin. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur isoliert werden. In Abb. 6.9 ist exemplarisch das Strukturmodell von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**) dargestellt.



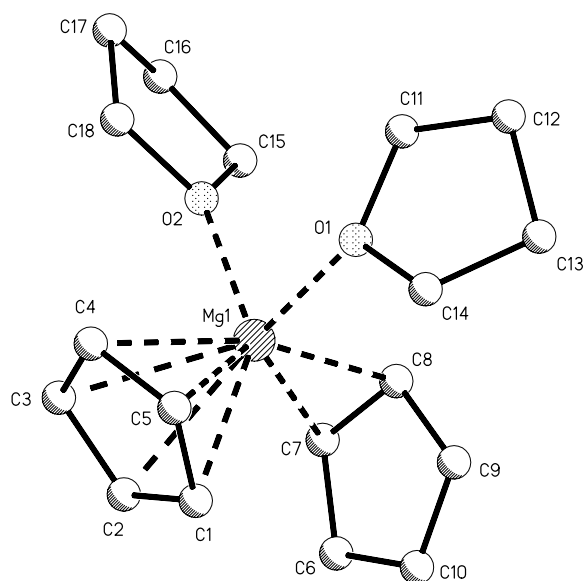


Abb. 6.9: Strukturmodell von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**).

Auch eine gezielte Synthese der Substanzen **25** und **26** konnte unter entsprechenden Kristallisationsbedingungen erfolgreich durchgeführt werden.⁷⁹ Außerdem konnten so die reinen Pulver für eine elementaranalytische und spektroskopische Charakterisierung erhalten werden. Alle dargestellten Organomagnesiumverbindungen sind als Feststoffe sowie insbesondere in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Alle Arbeiten an diesen Präparaten wurden deshalb unter Luftausschluss durchgeführt. Insgesamt wurden neun kristalline Produkte erhalten, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Die Verbindungen vom Typ $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ (L = THF, Pyridin und R = Cp, Ind, Fl) sind gelb bis orange gefärbt und besitzen keine genauen Schmelzpunkte, sondern Zersetzungsbereiche von 130 bis 160 °C. Sie sind gut in Pyridin aber nur schwer in Tetrahydrofuran, Toluol, Diethylether und *n*-Hexan löslich. Beide Verbindungen vom Typ $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ (L = THF, ohne Ligand; R = Cp) sind gelb und weisen ebenso keinen Schmelzpunkt, sondern einen Zersetzungspunkt von 125 °C auf. Sie sind gut in Pyridin, Tetrahydrofuran und Toluol aber nur schwer in Diethylether und *n*-Hexan löslich. Alle in Nujol aufgenommenen IR-Spektren dieser Verbindungstypen zeigen die C–O-Valenzschwingungen des Kronenethers als scharfe Bande im Bereich von 1092 bis 1126 cm^{-1} . Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen der Carbanionen werden Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 3045 - 3091 cm^{-1} und für die C=C-Valenzschwingungen bei

1597 - 1613 cm^{-1} gefunden. Die IR-Spektren der Verbindungen mit einer Methylgruppe am Magnesium zeigen charakteristische C-H-Valenzschwingungen bei 1343 cm^{-1} .

Für die in Pyridin- d_5 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen treten die Resonanzen der Methylenprotonen des Kronenethers als Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von 3.55 bis 3.63 ppm auf. In allen untersuchten Proben mit freien Carbanionen wurde auch Cyclopentadien, Inden bzw. Fluoren gefunden. Dabei handelt es sich zum einen um unumgesetztes Edukt und zum anderen sind diese Substanzen äußerst hydrolyseempfindlich. Trotz äußerster Sorgfalt bei der Präparation der NMR-Proben (alle NMR-Röhrchen wurden im Argonstrom abgeschmolzen), hydrolysierten insbesondere die Indenid- und Fluorenid-Verbindungen so leicht, dass keine geeigneten NMR-Spektren der freien, „nackten“ Indenid- und Fluorenid-Anionen aufgenommen werden konnten. Die Resonanzsignale für CpH in THF- d_8 liegen bei 2.90, 6.43 und 6.50 ppm. Neben den Signalen für CpH, die in Pyridin- d_5 etwa denen in THF- d_8 entsprechen, beobachtet man für Verbindung **20c** noch ein Singulettssignal bei 4.98 ppm. Ein in DMSO- d_6 aufgenommenes ^1H -NMR zeigt die Resonanzsignale für CpH (wie in THF- d_8) und ein Singulett bei 5.33 ppm. Es gibt kein Literaturbeispiel einer in Pyridin- d_5 aufgenommenen Verbindung mit einem „nackten“ Fluorenid- oder Indenid-Anion und nur ein einziges einer Metallorganischen Verbindung ($[\text{Rh}_2(\text{DMPE})_4(\text{DMPE})]\text{Cp}_2$ ⁸⁰), dort wird ein Singulettssignal bei 6.91 ppm beobachtet. In Acetonitril- d_3 liegt es bei 5.45 ppm⁷⁹ und in Dichlormethan- d_2 bei 6.4 ppm⁸¹. Offensichtlich werden die Resonanzen für das Cyclopentadienyl-Anion in verschiedenen Lösungsmitteln bei sehr unterschiedlichen Verschiebungen gefunden.

Die ^{13}C -NMR-Signale liegen für die Methylenprotonen des Kronenethers bei 70.71 bis 70.99 ppm. Die schlechte Löslichkeit dieser Verbindung führte zu einer geringen Probenkonzentration, wodurch keine ^{13}C -NMR-Signale für das Cyclopentadienid-Anion zu erkennen waren. Im ^1H -NMR-Spektrum der in Toluol- d_8 aufgenommenen Verbindung $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$ (**24a**) treten die Resonanzen der Methylenprotonen des Kronenethers bei 3.43 ppm und die des Cyclopentadienid-Anions bei 6.38 ppm auf. Außerdem findet man für die Methylgruppe Resonanzsignale bei Wellenzahlen von -1.45 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Substanz zeigt Resonanzsignale bei 69.73 ppm für die Methylenprotonen des Kronenethers, 103.65 ppm für das Cyclopentadienid-Anion und 12.98 ppm für die Methylgruppe am Magnesium. Alle Ergebnisse einer spektroskopischen Charakterisierung der Magnesium-Verbindungen sind eingehend im *Experimentellen Teil B* dieser Arbeit dokumentiert.

6.3 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperstrukturuntersuchungen

6.3.1 Magnesiumverbindungen mit „nackten“ Carbanionen vom Typ $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ (L= THF, Pyridin; R = Cp, Ind, Fl)

Die Verbindungen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c), $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22) und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (21) besitzen auffallend ähnliche Festkörperstrukturen; alle Kationen dieser Salze haben die gleiche Gestalt. Es sind ionische Magnesium-Verbindungen, die aus je einem $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]^{2+}$ -Kation und je zwei unkoordinierten, freien Carbanionen bestehen.

Bei dem Komplex $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c) handelt es sich um die erste Erdalkalimetall-Cyclopentadienyl-Kronenether-Kristallstruktur mit zwei freien, „nackten“ Cyclopentadienyl-Anionen (Abb. 6.10). Neben dieser Verbindung gibt es in der Organometallchemie der Erdalkalimetalle nur noch einen weiteren Komplex mit unkoordinierten Cyclopentadienylringen: $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]\text{Cp}_2$ ⁷⁴. Häufiger findet man unkoordinierte Cyclopentadienylringe seit kurzem in der Organometallchemie der Alkalimetalle, wie z. B. beim $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Cp}$ ³⁶, $[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$ ⁴⁷ und $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$ ³⁵ (siehe hierzu auch diese Arbeit Kapitel 3). Insgesamt gibt es derzeit laut CSD-Recherche⁷² nur 18 Strukturen mit unkoordinierten Cyclopentadienyl-Anionen, wovon nur 12 Organometallverbindungen sind (Tab. 6.11, auf S. 104).

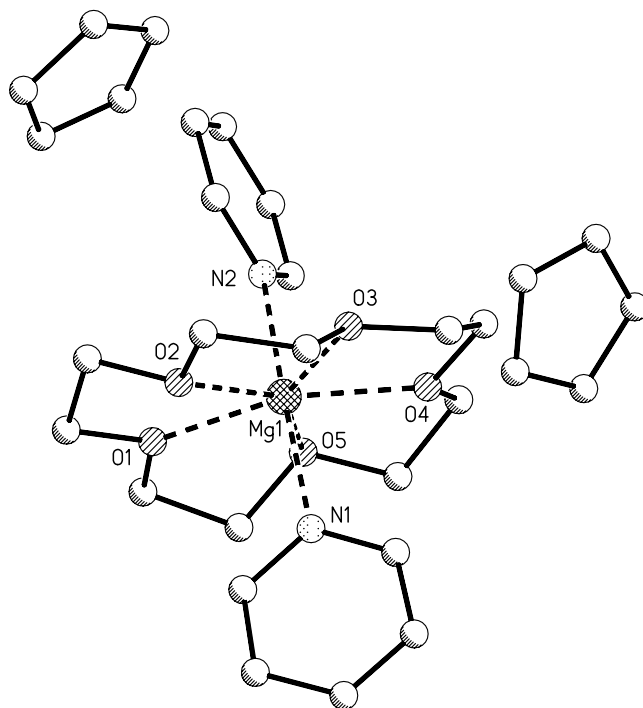


Abb. 6.10: Struktur von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c).

Die hier diskutierte ionische Magnesium-Verbindung besteht aus einem $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]^{2+}$ -Kation und zwei Cyclopentadienyl-Anionen. Das Magnesium-Kation liegt annähernd in der O_5 -Ebene des Kronenethers und wird durch die Stickstoffatome der beiden axialen Pyridin-Ringe η^1 -koordiniert. Damit besitzt das Kation eine pentagonal-bipyramidale Molekülgestalt und das Mg^{2+} -Ion die Koordinationszahl 7.

$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Obwohl die Kristallstruktur insgesamt schwer fehlgeordnet ist - alles außer dem Mg-Atom - konnte ein Gütefaktor $R1 [F_o > 2\sigma(F_o)]$ von 0.0519 erhalten werden. Es liegt eine leichte Fehlordnung des Kronenethers und der Pyridinringe sowie eine schwere für die Cyclopentadienyl-Ringe vor, somit sind die Abstände und Winkel in den unkoordinierten Cyclopentadienyl-Anionen nicht für eine Diskussion geeignet. In der Literatur findet man häufig Beispiele fehlgeordneter unkoordinierter Cyclopentadienylringe. Es finden sich nur wenige „nackte“ Cyclopentadienyl-Ringe ohne eine Fehlordnung, wie z. B. in der Verbindung $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]\text{Cp}_2$ oder in einigen Strukturen dieser Arbeit, auf die später noch eingegangen wird.

Obwohl der Kronenether und die Pyridin-Liganden fehlgeordnet sind, liegen ihre Abstände und Winkel dennoch im Bereich entsprechender Kationen ohne Fehlordnung (siehe nachfolgende Beispiele). Sie werden deshalb an dieser Stelle mit Hinweis auf ihre begrenzte Aussagekraft genannt. Die Abstände der Stickstoffatome der Pyridin-Liganden zum Magnesium betragen für Mg1-N1 222.2 pm und für Mg1-N2 224.2 pm. Dabei stehen die Ebenen der Pyridin-Liganden nicht ganz senkrecht auf der O_5 -Ebene des Kronenethers und sind längs der Achse N1-Mg1-N2 gegeneinander verdreht, wobei der Winkel N1-Mg1-N2 178.3° beträgt. Die Winkel der O_5 -Kronenetherebene zu den Pyridinebenen liegen für $\text{Py1-Ebene-O5-Ebene}$ bei 81.9° und für $\text{Py2-Ebene-O5-Ebene}$ bei 81.6° ; ferner stehen die Pyridinebenen Py1 und Py2 in einem Winkel von 85.4° zueinander. Die Mg-O-Abstände variieren von 211.0 bis 219.5 pm, wobei das Mg^{2+} -Kation leicht aus der besten O_5 -Ebene verschoben ist, und zwar um 2.0 pm.

Tab. 6.1 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 20c.

Abstände *		Winkel *	
Mg1-O1	217.8(2)	N1-Mg1-N2	178.3(1)
Mg1-O2	211.2(2)	Py1-Ebene-O ₅ -Ebene	81.9
Mg1-O3	218.8(3)	Py2-Ebene-O ₅ -Ebene	81.6
Mg1-O4	219.5(2)	Py1-Ebene-Py2-Ebene	85.4
Mg1-O5	211.0(2)		
Mg-O (Mittelwert)	215.7		
Mg1-O ₅ -Ebene	2.0(1)		
Mg1-N1	222.2(3)		
Mg1-N2	224.2(3)		

*Aufgrund der starken Fehlordnung von 20c sind diese Werte nur begrenzt aussagekräftig.

Für ein Magnesium-Kation war eine derartige Umgebung bisher noch unbekannt und ist am ehesten vergleichbar mit dem Kation in der Verbindung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$ und der Struktur von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$. Eine ausführliche Diskussion dieses Kations erfolgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels zusammen mit analogen Verbindungen.

Auch bei dem Komplex $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22) handelt es sich um eine ionische Magnesium-Verbindung bestehend aus einem $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]^{2+}$ -Kation und zwei freien, „nackten“ Indenyl-Anionen (Abb. 6.11). Das Mg^{2+} -Kation ist ebenfalls durch sieben Atome koordiniert und erhält dadurch sein pentagonal-bipyramidales Aussehen. In der Organometall-Chemie sind Verbindungen mit unkoordinierten Indenyl-Anionen äußerst selten. Zurzeit gibt es nur zwei weitere Kristallstrukturen mit einem „nackten“ Indenyl-Anion; zum einen die Rhodium-Verbindung $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Ind}^{84}$ und zum anderen eine Lithium-Verbindung $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})]\text{Ind}^{85, 72}$. Somit stellt $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ die erste Verbindung mit zwei unkoordinierten Indenyl-Anionen dar und ist damit gleichzeitig das erste Beispiel einer Erdalkalimetall-Kristallstruktur mit „nackten“ Indenyl-Anionen.

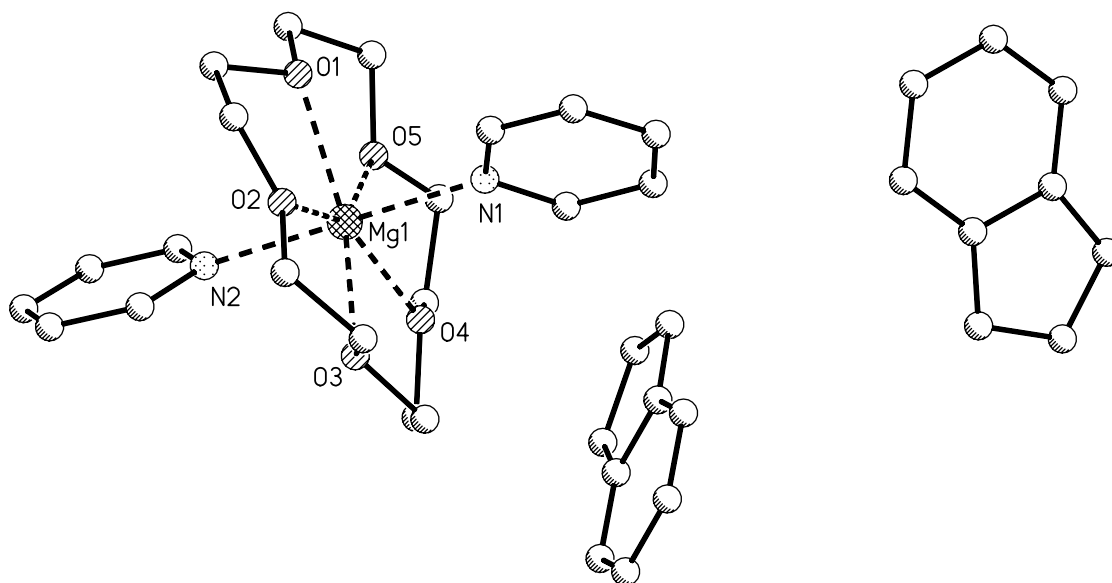


Abb. 6.11: Struktur von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22).

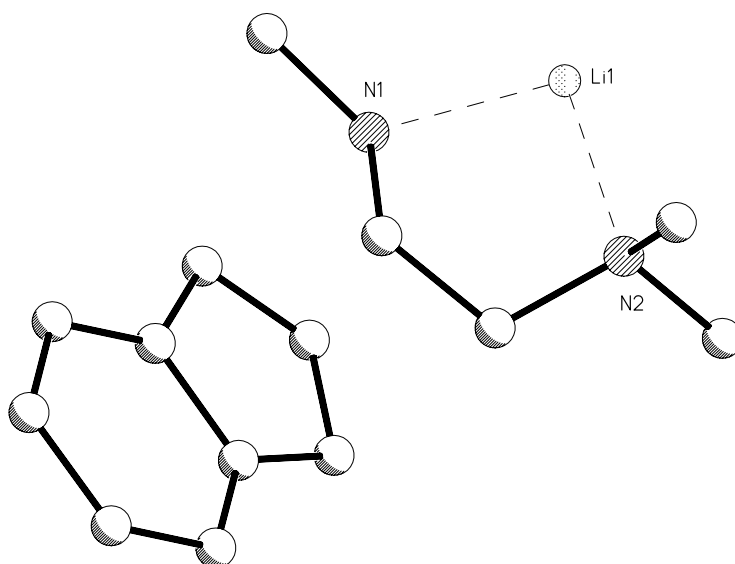


Abb. 6.12: Struktur von $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})]\text{Ind}^{85}$ als Literaturbeispiel.

$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]$ -Kation dieser Verbindung ist nicht fehlgeordnet, wohingegen eine schwere Fehlordnung für die Indenyl-Ringe vorliegt, da sie jeweils auf einem kristallographischen Inversionzentrum liegen. Dennoch konnte der Datensatz bis zu einem R1-Wert von 0.0670 verfeinert werden.

Mit 2.1 pm ist das Mg^{2+} -Ion kaum aus der besten Ebene verschoben und die Mg-O-Abstände variieren von 211.1 bis 222.6 pm (Mittelwert 219.1 pm). Beide Pyridin-Liganden sind nicht fehlgeordnet. Die Abstände der Stickstoffatome der

Pyridin-Liganden zum Magnesium betragen für Mg1-N1 223.6 pm und für Mg1-N2 225.0 pm. Die Ebenen der Pyridin-Liganden sind längs der Achse N1-Mg1-N2 gegeneinander verdreht, wobei der Winkel N1-Mg1-N2 179.7° annähernd linear ist. Die Winkel der O₅-Kronenetherebene zu den Pyridinebenen liegen für Py1-Ebene–O₅-Ebene sowie für für Py2-Ebene–O₅-Ebene jeweils bei 87.6°. Außerdem sind die Pyridinebenen Py1 und Py2 um 51.8° gegeneinander verdreht. Ein Vergleich mit entsprechenden oder ähnlichen Kationen folgt nachkommend in diesem Kapitel.

Tab. 6.2 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 22.

Abstände		Winkel	
Mg1-O1	221.9(3)	N1-Mg1-N2	179.7(2)
Mg1-O2	211.1(3)	Py1-Ebene–O ₅ -Ebene	87.6
Mg1-O3	222.6(3)	Py2-Ebene–O ₅ -Ebene	87.6
Mg1-O4	214.6(3)	Py1-Ebene–Py2-Ebene	51.8
Mg1-O5	215.3(3)		
Mg-O (Mittelwert)	217.1		
Mg1–O ₅ -Ebene	2.1(2)		
Mg1-N1	223.6(3)		
Mg1-N2	225.0(3)		

Da beide „nackten“ Indenyl-Anionen schwer fehlgeordnet sind, verbietet sich eine Diskussion der Winkel und Abstände. Die Form der Lagefehlordnung lässt sich am besten durch zwei übereinander liegende, gegeneinander um 180° verdrehte Indenyl-Anionen beschreiben (Abb. 6.13).

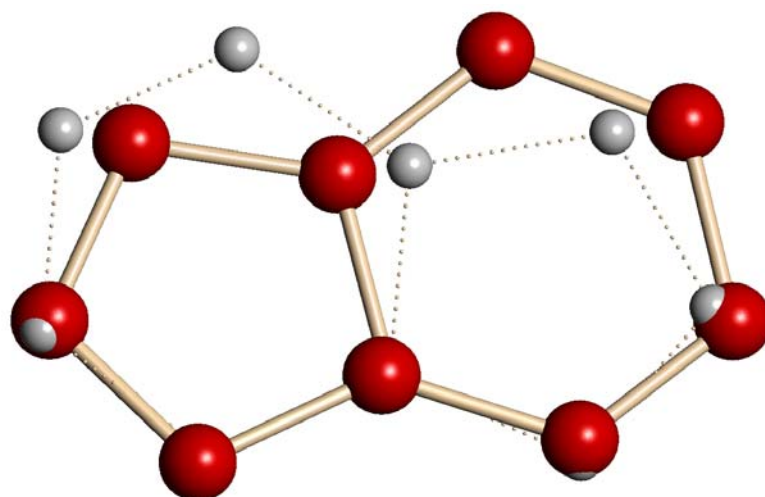


Abb. 6.13: Fehlordnung der Indenylanionen in $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (**22**).

In Abb. 6.14 ist das Ellipsoidenmodell von **22** dargestellt. Das Ausmaß der Fehlordnung ist deutlich an den verzerrten Schwingungsellipsoiden zu erkennen.

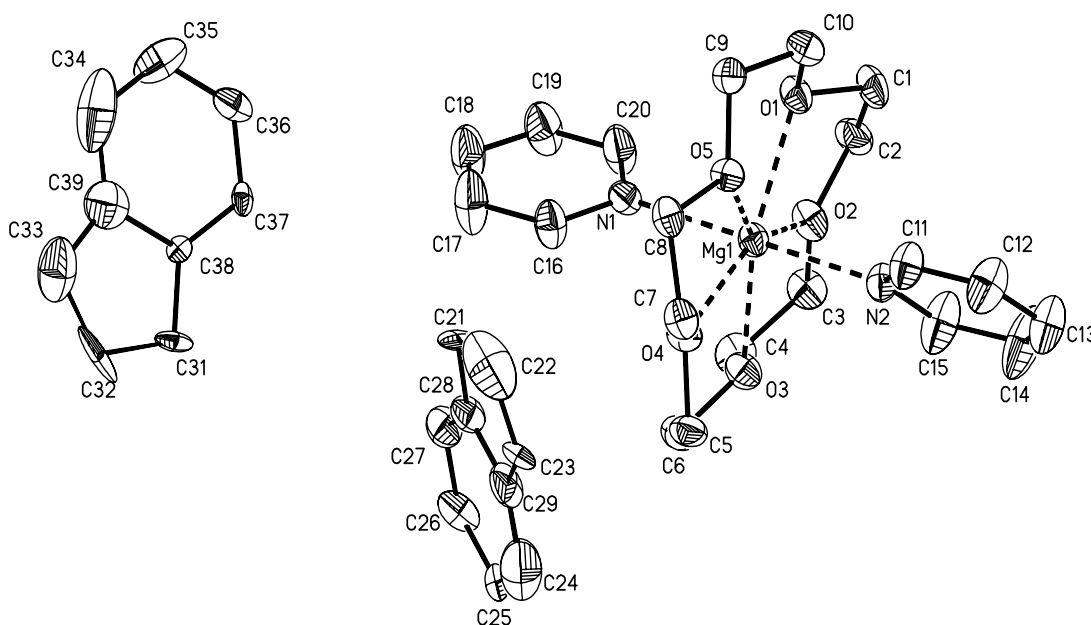


Abb. 6.14: Ellipsoidenmodell von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (**22**).

Die beiden bisher bekannten „nackten“ Indenid-Anionen sind ebenfalls fehlgeordnet. $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\text{Ind}$ wurde in der Raumgruppe $P2_1/n$ verfeinert, wobei das planare Indenyl-Anion - wie bei **22** - auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Der kürzeste Kation-Anion-Kontakt zweier Kohlenstoffatome ist hier $\text{C}(11)\cdots\text{C}(4)$ mit 360 pm und in **22** liegt dieser für $\text{C}(7)\cdots\text{C}(22)$ bei 362.7 pm. In

[Li(Me₂NCH₂CH₂NHMe)]Ind⁸⁵ und **22** besteht ein Netzwerk aus zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Während in der Lithium-Verbindung der Abstand von H8 (an N1) zu C1 (Ind⁻) bei 252.2 pm liegt, beträgt die kürzeste Entfernung in **22** von H7B (Krone) zu C55 (Ind⁻) 269.0 pm und von H7B zu C22 270.9 pm (die C–H-Bindungen sind bei 95 pm fixiert).

Bei dem Komplex [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ (**21**) handelt es sich ebenso um eine ionische Magnesium-Verbindung bestehend aus einem [Mg(15-Krone-5)(py)₂]²⁺-Kation und zwei „nackten“ Fluorenyl-Anionen (Abb. 6.15). Die Koordination durch sieben Atome führt zu einer pentagonal-bipyramidalen Molekülgestalt. [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ ist die zweite Erdalkalimetall-Kristallstruktur mit unsubstituierten freien Fluorenyl-Anionen. Gegenwärtig sind nur acht Verbindungen mit unkoordinierten Fluorenyl-Anionen literaturbekannt.⁸⁶ Exemplarisch seien hier [K₂Cp(18-Krone-6)₂]Fl⁷⁶ (Abb. 5.5, ein Ergebnis dieser Arbeit) und [(pmdta)Mg(μ-Me)₂Mg(pmdta)]Fl₂⁷³ (Abb. 6.1) sowie [Na(diglyme)₂]Fl⁸⁷ (Abb. 6.17, auf S. 84) und [LiFl(eda)₂]_n⁸⁸ (Abb. 6.18 auf S. 85) genannt. Eine vollständige Übersicht aller Organometall-Verbindungen mit unkoordinierten Fluorenyl-Anionen ist in Tab. 6.11 auf S. 104 gezeigt.

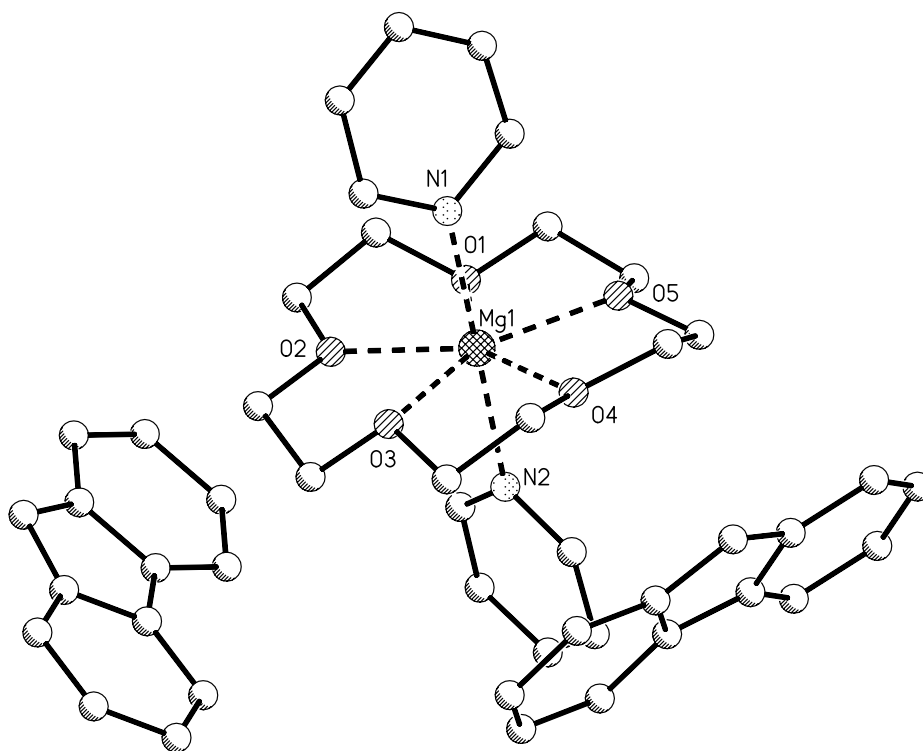


Abb. 6.15: Struktur von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ (**21**).

Die Verbindung **[Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da der Kristall einen Auswuchs hatte, wurden einige Reflexe, bei denen $F_0 \gg F_c$ ist, aussortiert. Dies betraf ungefähr ein Prozent des Datensatzes. Auch in dieser Struktur befindet sich das Carbanion auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist schwer fehlgeordnet. Dessen ungeachtet konnte der Datensatz bis zu einem R1-Wert von 0.0690 verfeinert werden. Dagegen ist das **[Mg(15-Krone-5)(py)₂]**-Kation nicht fehlgeordnet.

Das Mg²⁺-Ion liegt bemerkenswert gut in der besten Ebene. Es ist nur 1.0 pm aus der O₅-Ebene verschoben, dabei liegen die Mg-O-Abstände zwischen 211.2 und 222.8 pm (Mittelwert 215.7 pm). Beide Pyridin-Liganden sind nicht fehlgeordnet. Die Abstände der Stickstoffatome der Pyridin-Liganden zum Magnesium betragen für Mg1-N1 218.9 pm und für Mg1-N2 221.3 pm. Auch in diesem Kation sind die Ebenen der Pyridin-Liganden längs der Achse N1-Mg1-N2 gegeneinander verdreht, wobei der Winkel N1-Mg1-N2 179.5° annähernd linear ist. Die Winkel der O₅-Kronenetherebene zu den Pyridinebenen liegen für die Ebene Py1-Ebene–O₅-Ebene sowie für Py2-Ebene–O₅-Ebene jeweils bei 83.4°. Des Weiteren sind die Pyridinebenen Py1 und Py2 um 72.1° gegeneinander verdreht.

Tab. 6.3 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 21.

Abstände		Winkel	
Mg1-O1	217.8(2)	N1-Mg1-N2	179.5
Mg1-O2	211.2(2)	Py1-Ebene–O ₅ -Ebene	83.4
Mg1-O3	222.8(2)	Py2-Ebene–O ₅ -Ebene	83.4
Mg1-O4	212.2(2)	Py1-Ebene–Py2-Ebene	72.1
Mg1-O5	214.6(2)		
Mg-O (Mittelwert)	215.7		
Mg1–O ₅ -Ebene	1.0(1)		
Mg1-N1	218.9(2)		
Mg1-N2	221.3(2)		

Aufgrund der Fehlordnung beider unkoordinierter Fluorenyl-Anionen stehen ihre Winkel und Abstände nicht für eine Diskussion zur Verfügung. Die Lagefehlordnung entspricht der von Verbindung **22**, auch sie lässt sich in ihrem Aussehen am besten durch zwei übereinander liegende, gegeneinander um 180° verdrehte Fluorenyl-Anionen beschreiben (Abb. 6.16). Die literaturbekannten unkoordinierten Fluorenyl-Anionen sind ebenso zumeist fehlgeordnet. So auch in der Struktur von

$[\text{Li}(\text{diglyme})_2]\text{Fl}^{87}$ und $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]\text{Fl}^{87}$ (Abb. 6.17). Diese Verbindungen liegen als solvens-separierte Ionenpaare mit einem komplexen Bis(diglyme)alkalimetall-Kation und einem fehlgeordneten „nackten“ Fluorenyl-Anion vor. In beiden Kationen sind die Alkalimetall-Ionen von den sechs Sauerstoffatomen der jeweils zwei Diglyme-Liganden in einer stark verzerrt-oktaedrischen Anordnung koordiniert.

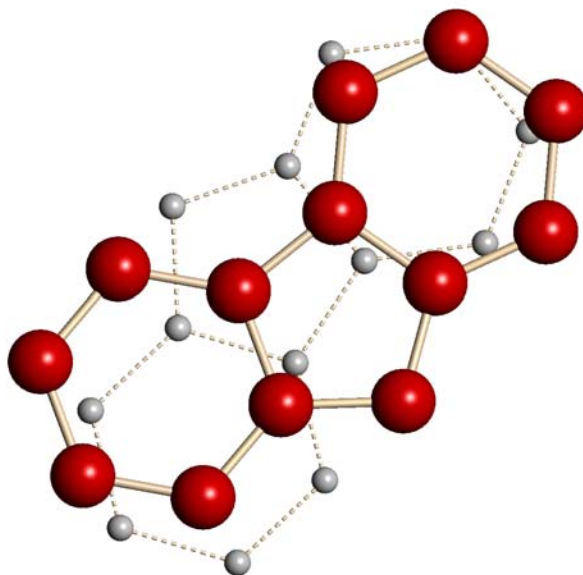


Abb. 6.16: Fehlordnung der Fluorenyl-Anionen in $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (21).

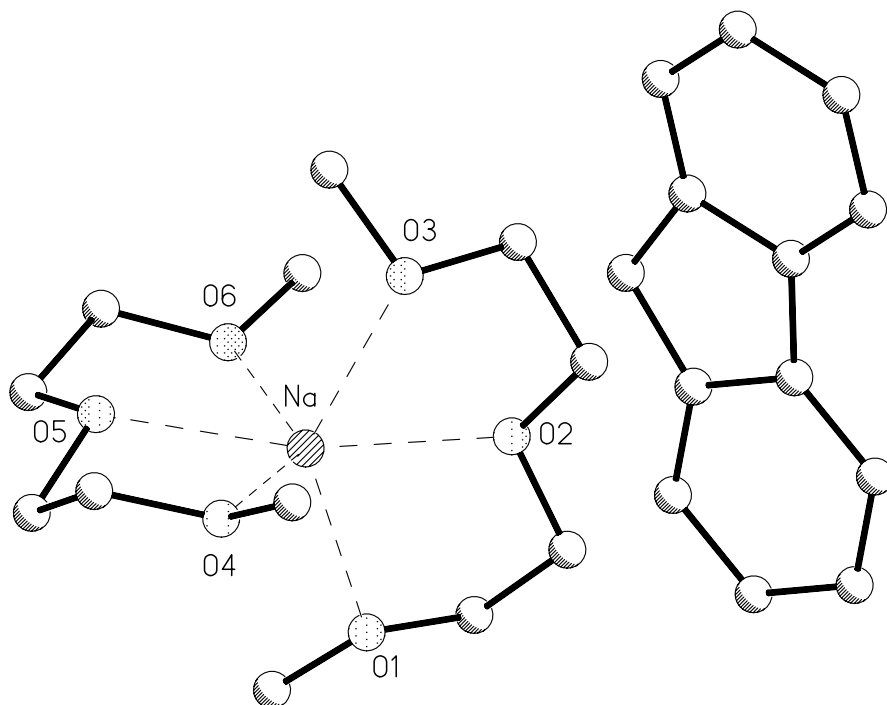


Abb. 6.17: Die literaturbekannte Struktur von $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]\text{Fl}^{87}$.

Eine der wenigen Ausnahmen findet sich in der Festkörperstruktur der Verbindung $[\text{LiFl}(\text{eda}_2)]_n$ ⁸⁸. Dort sind die Fluorenyl-Anionen durch mehrere N–H \cdots C-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Ethylendiamin-Liganden im polymeren Raumnetz fixiert, wodurch keine Fehlordnung des Fluorenyl-Anions auftritt (Abb. 6.18). Insbesondere die Bindungen H14 \cdots C1 (250 pm), H10–C1 (257 pm) und H17 \cdots C7 (259 pm) sind hier zu nennen. Dagegen liegen die kürzesten Abstände für Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]\text{Fl}$ ⁸⁷ bei 260.3 pm für H17A \cdots C12 (diglyme \cdots Fl) sowie in $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ für H3A \cdots C32 (Krone \cdots Fl) bei 249.1 pm.

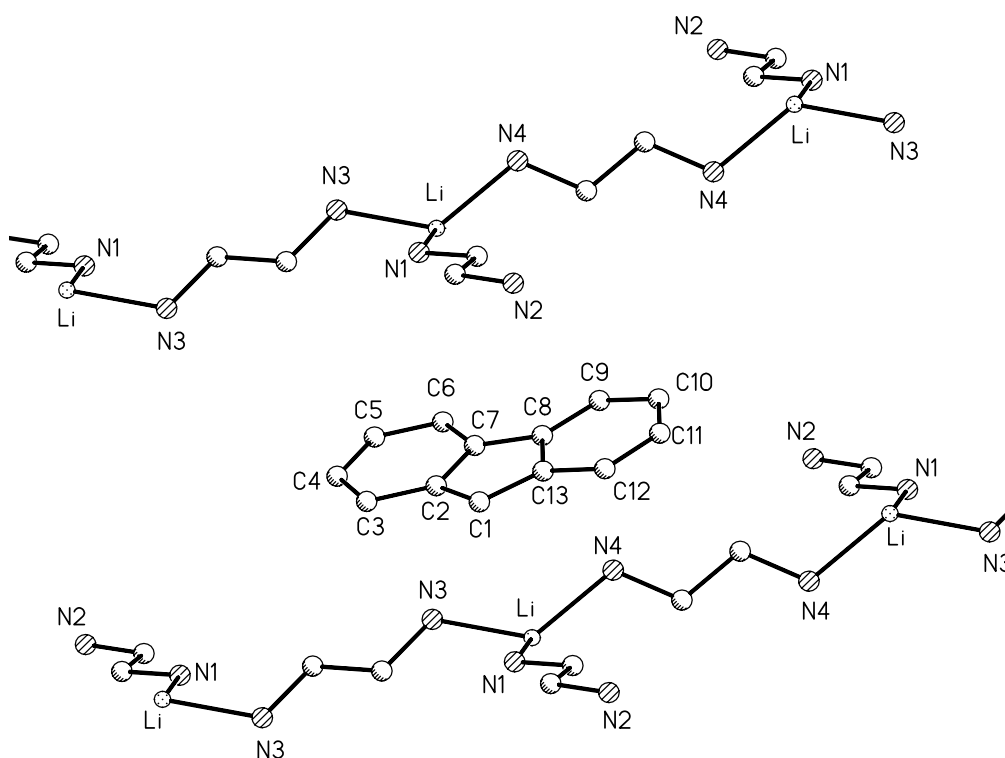


Abb. 6.18: Ausschnitt aus der literaturbekannten polymeren Netzstruktur von $[\text{LiFl}(\text{eda}_2)]_n$ ⁸⁸.

Die Kationen der Verbindungen **20c**, **21** und **22** sind isostrukturell. Ein Vergleich untereinander zeigt, dass sie sich kaum in ihren Winkeln und Abständen unterscheiden (Tab. 6.4). Die Mg–O-Abstände reichen von 211.0 bis 222.6 pm (Mittelwert 216.1 pm) und die Abstände der Stickstoffatome der Pyridin-Liganden zum Magnesium liegen zwischen 218.9 und 225.0 pm (Mittelwert 221.3 pm). Auch die Mg1–O₅-Ebene-Abstände sind mit 2.0, 2.1 und 1.0 pm nahezu identisch. Als annähernd linear können die Winkel N1–Mg1–N2 bezeichnet werden; auffallend unterschiedlich sind allerdings

die jeweiligen Winkel der Py1-Ebene–Py2-Ebene dieser Kationen (85.4° , 51.8° und 72.1°).

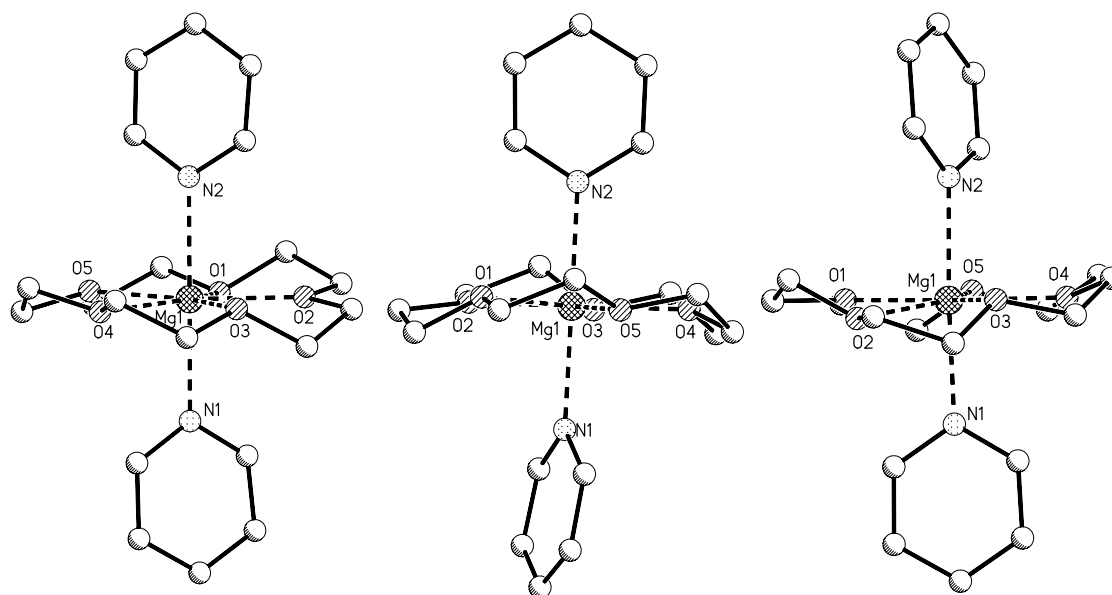


Abb. 6.19: Die Kationen der Verbindungen von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c), $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22) und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (21).

Von den sechzehn zurzeit bekannten Mg(15-Krone-5)-Strukturen sind zwei mit den hier diskutierten Kationen am ehesten vergleichbar.⁸⁹ Es handelt sich um die Verbindungen $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$ und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$, wobei das Kation letzterer in drei weiteren Mg-Verbindungen zu finden ist. Die Abstände und Winkel in den Kationen von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$, $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{CoCl}_4]^{90}$, $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2]_n[\text{Cu}_3\text{Cl}_8^{2-}]_n^{82}$ und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{TiCl}_4]^{91}$ sind naturgemäß sehr ähnlich.

Man sollte beim Betrachten der Abstände und Winkel bedenken, dass in den zum Vergleich herangezogenen Verbindungen $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$ und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$ zwar ein Stickstoffatom an das Mg^{2+} -Ion bindet bzw. koordiniert, es sich aber um $(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)$ - bzw. $(\text{N}=\text{C}=\text{S})$ -Liganden handelt und deshalb die besten Ebenen der Pyridin-Liganden überhaupt nicht und die N-Abstände nur bedingt vergleichbar sind. Des Weiteren sind die Mg-N-Bindungen in $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]$ ohnehin kürzer als in dem Kation $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2]^{2+}$.

In Tab. 6.4 sind ausgewählte Abstände und Winkel der Kationen von **20c**, **21**, **22** und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$ sowie von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$ gezeigt.

Tab. 6.4 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Kationen von **20c**, **21**, **22** und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$ sowie von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$.

Abstände/Winkel	20c	21	22	Lit. 82	Lit. 83
	211.0(2) bis	211.2(2) bis	211.1(3) bis	209.6(6) bis	214.2 bis
Mg-O (Bereich)	219.5(2)	222.8(2)	222.6(3)	223.0(6)	223.9
Mg-O (Mittelwert)	215.7	215.7	217.1	216.0	218.8
Mg1-O ₅ -Ebene	2.0(1)	1.0(1)	2.1(2)	1.0	2.3
Mg1-N1	222.2(3)	223.6(3)	218.9(2)	215.8(4)	205.4
Mg1-N2	224.2(3)	225.0(3)	221.3(2)	215.8(4)	210.7
N1-Mg1-N2	178.3	179.7	179.5	180.0	177.9
N1-Ebene-O ₅ -Ebene	81.9	87.6	83.4	-	-
N2-Ebene-O ₅ -Ebene	81.6	87.6	83.4	-	-
Py1-Ebene-Py2-Ebene	85.4	51.8	72.1	-	-

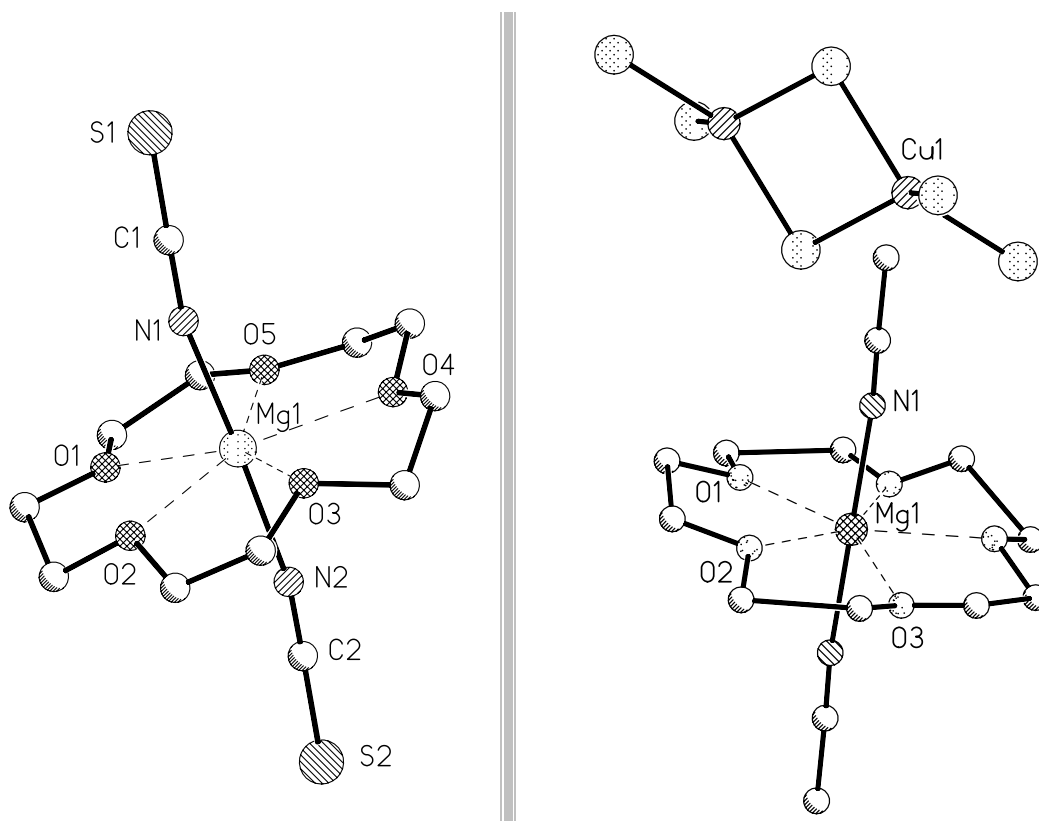


Abb. 6.20: Strukturen von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]^{83}$ und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{82}$ zum Vergleich.

In den beiden literaturbekannten Magnesium-Verbindungen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]$ und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ findet man Mg-O-Abstände von 209.6 bis 223.9 pm (Mittelwert 217.4 pm) und die Abstände der Stickstoffatome der Pyridin-Liganden zum Magnesium liegen zwischen 205.4 und 215.8 pm (Mittelwert 211.9 pm). Die Winkel N1-Mg1-N2 sind annähernd so groß wie in den Strukturen **20c**, **21**, **22** und somit ebenfalls als nahezu linear anzusehen. Soweit ein Vergleich zulässig ist, sind die Abstände und Winkel in diesen Verbindungen allesamt sehr ähnlich.

$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{thf}_2]\text{Cp}_2$ (**20d**) stellt eine der seltenen Erdalkalimetall-Verbindungen mit „nacktem“ Cyclopentadienyl-Anion dar. Bereits im Kapitel 6.2 wurde darauf eingegangen, dass die Bildung von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{thf}_2]\text{Cp}_2$ (**20d**) eher zufällig gelang und eine direkte Synthese aus Tetrahydrofuran ergebnislos blieb. Der Aufbau von **20d** gleicht dem in Verbindung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (**20c**) sehr und unterscheidet sich in erster Linie nur durch die Tetrahydrofuran-Liganden.

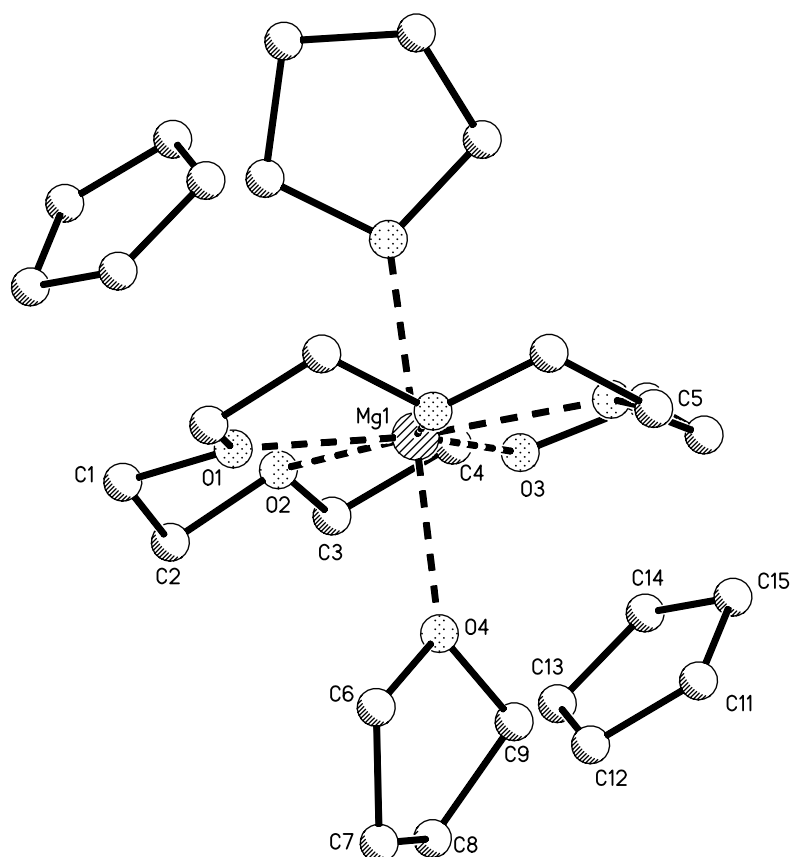


Abb. 6.21: Struktur von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (**20d**).

Es ist eine ionische Magnesium-Verbindung bestehend aus einem $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]^{2+}$ -Kation und zwei Cyclopentadienyl-Anionen. Das Magnesium-Kation, liegt mit 0.0 pm exakt in der O_5 -Ebene des Kronenethers und wird durch die Sauerstoffatome der beiden axialen Tetrahydrofuran-Liganden η^1 -koordiniert. Folglich besitzt auch diese Verbindung eine pentagonal-bipyramidale Molekülgestalt und das Mg^{2+} -Ion die Koordinationszahl 7. $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Eine Fehlordnung der Struktur ist nicht zu erkennen und der Datensatz konnte bis zu einem R1-Wert von 0.0466 verfeinert werden. Einer der beiden Cyclopentadienyl-Ringe ist symmetrieabhängig und wird durch die zweizählige Drehachse erzeugt.

Die Mg-O-Abstände variieren von 210.5 bis 220.2 pm (Mittelwert 214.9 pm) und die Abstände der Sauerstoffatome der Tetrahydrofuran-Liganden zum Magnesium betragen für Mg1-O4 und für das symmetrieabhängige O4'-Atom 214.3 pm. Der Winkel für O4-Mg1-O4' beträgt 178.9° und für die beste Ebene THF-Ebene- O_5 -Ebene den relativ spitzen Winkel von 67.5° . Da das THF-Molekül abgeknickt ist, wurde außerdem der Winkel O4-C6-C9-Ebene zur O_5 -Ebene mit 88.3° bestimmt.

Tab. 6.5 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 20d.

Abstände		Winkel	
C11-C12	138.0(4)	C11-C12-C13	107.6(2)
C12-C13	138.7(4)	C12-C13-C14	108.6(2)
C13-C14	139.3(4)	C13-C14-C15	107.8(2)
C14-C15	138.7(4)	C14-C15-C11	108.6(2)
C15-C11	141.5(3)	C15-C11-C12	107.4(2)
C5-Ring (Mittelwert)	139.2	O4-Mg1-O4'	178.9(9)
Mg1-O1	210.5(2)	THF-Ebene- O_5 -Ebene	67.5
Mg1-O2	220.2(2)		
Mg1-O3	211.7(1)		
Mg-O (Mittelwert)	214.9		
Mg1-O4 (THF)	214.3(2)		
Mg1- O_5 -Ebene	0.0		

Bemerkenswert an dieser Kristallstruktur ist die Tatsache, dass beide freien, „nackten“ Cyclopentadienyl-Anionen nicht fehlgeordnet sind. In den literaturbekannten Beispielen sind die unkoordinierten Cyclopentadienyl-Ringe oftmals fehlgeordnet (u. a. Lit. 80, 81, 97, 99, 100). Die Abstände der C-C-Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring reichen von 138.0 bis 141.5 pm (Mittelwert 139.2 pm) und die Winkel im Fünfring liegen zwischen

107.4 bis 108.6 °, diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Abständen und Winkeln des ebenfalls nicht fehlgeordneten planaren Cyclopentadienyl-Rings im $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]\text{Cp}_2^{74}$ (Abb. 6.2). Dort beträgt der Mittelwert für die Abstände der C-C-Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring 139.8 pm und für die Winkel 107.9 bis 108.1° (Mittelwert im Magnesocen²²: 139.0 pm bzw. 104.5 bis 111.6°).

Betrachtet man die nähere Umgebung der Cyclopentadienyl-Anionen, so stellt man eine Wechselwirkung dieser mit den Wasserstoffatomen der angrenzenden Kronenether im Festkörper fest. Dabei werden die Cyclopentadienyl-Ringe durch die Wasserstoffatome benachbarter Kronenether fixiert (Abb. 6.22). Zwei Wasserstoffatome bilden mit dem Cp-Zentrum einen nahezu linearen Winkel von 178.1° (H1B^{.....}Cp^{.....}H4A), wobei die Anordnung von C(Krone)-H(Krone)-Cp-Zentrum nicht geradlinig verläuft (C1-H1B^{.....}Cp-Zentrum 154.6° und C4-H4A^{.....}Cp-Zentrum 150.9°). Die kürzesten Wasserstoffbrücken zu einem Cyclopentadienyl-Kohlenstoff liegen bei 265.0 pm für H1B^{.....}C12 sowie 268.4 pm für H1B^{.....}C11 und zum Cp-Zentrum bei 243.3 und 261.4 pm für H1B^{.....}Cp-Zentrum bzw. H4A^{.....}Cp-Zentrum. Es ist zu vermuten, dass eine derartige Wechselwirkung eine Fehlordnung des Anions verhindert.

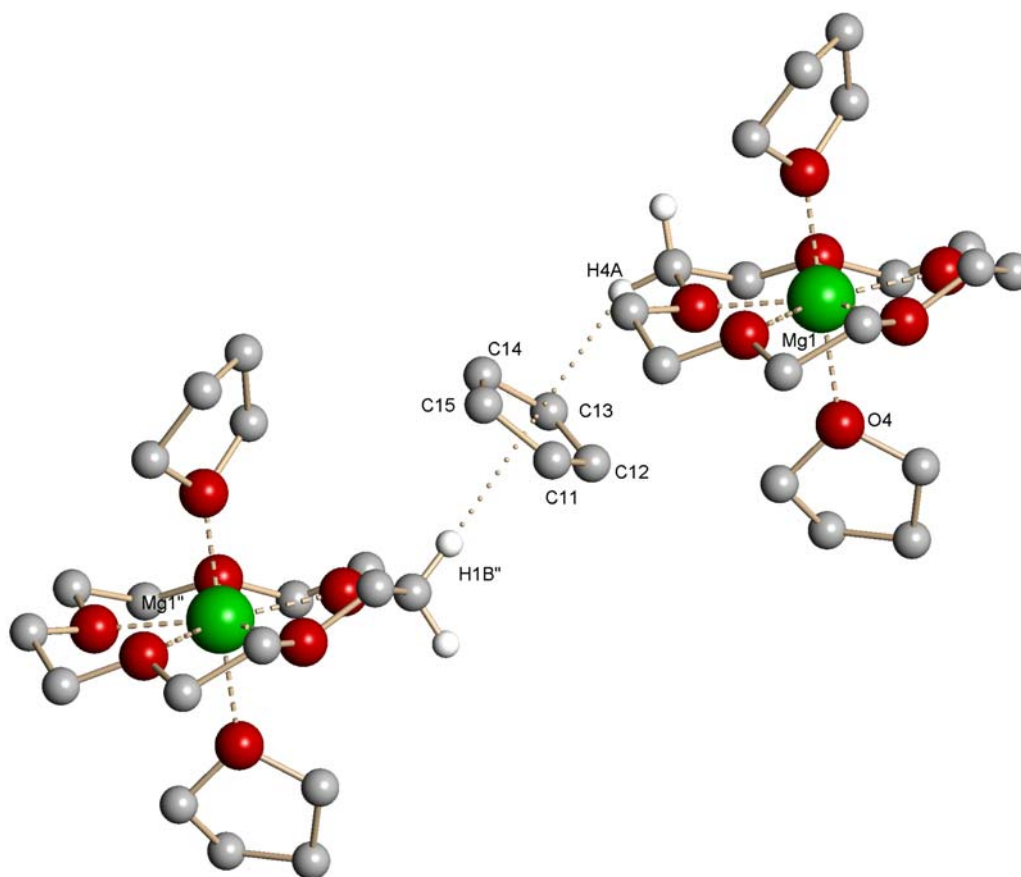


Abb. 6.22: Umgebung eines Cyclopentadienyl-Anions in $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (20d**).**

Ein direkter Vergleich mit den annähernd isostrukturellen Kationen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]^{2+}$ der Verbindungen **20c**, **21** und **22** ergibt - insbesondere für das Strukturelement $\text{Mg}(\text{15-Krone-5})^{2+}$ - sehr ähnliche Abstände und Winkel für diese Kationen. Dennoch sollte man dabei bedenken, dass es sich bei Tetrahydrofuran um ein in sich abgewinkeltes Molekül handelt und deshalb die besten Ebenen der Pyridin- und Tetrahydrofuran-Liganden nicht unmittelbar vergleichbar sind. Des Weiteren sind Mg-O-Abstände grundsätzlich etwas kürzer als Mg-N-Abstände.

Sehr schön vergleichbar ist das Kation von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ mit dem Kation der Struktur $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2$ ⁵² (Abb. 3.19), denn beide entsprechen einander. Die Mg-O-Abstände innerhalb des Kronenethers liegen zwischen 211.8 bis 219.5 pm und ihr Mittelwert beträgt 216.7 pm (für **20d**: 210.5 bis 220.2 pm, Mittelwert 214.9 pm), wobei das Mg^{2+} -Kation um 0.9 pm aus der besten O₅-Ebene verschoben ist. Beide Mg-O(THF)-Abstände sind mit 208.8 und 209.8 pm fast identisch und sind damit um 5 bis 6 pm kürzer als in **20d**. Auch im Kation von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2$ ⁵² stehen die besten Ebenen der Tetrahydrofuran-Liganden nicht ganz

senkrecht auf der O₅-Ebene des Kronenethers. Der Winkel O1(THF)-Mg1-O2(THF) mit 176.1° ist nahezu linear. Beide Kationen gleichen sich demnach nicht nur in ihrem globalen Aufbau, sondern es besteht auch bei genauerer Betrachtung ihrer Winkel und Abstände überwiegend Übereinstimmung zwischen ihnen; sie können somit als isostrukturell bezeichnet werden.

Außerdem sind an dieser Stelle noch die Verbindungen [Mg(15-Krone-5)(H₂O)₂]Cl₂⁸², [Mg(15-Krone-5)(H₂O)₂][CuCl₄]⁸² und [Mg(15-Krone-5)(H₂O)₂][NO₃]₂⁵³ zu nennen. In ihren Kationen findet man untereinander sehr ähnliche Abstände und Winkel, deshalb wird exemplarisch nur die Struktur [Mg(15-Krone-5)(H₂O)₂][NO₃]₂⁵³ (Abb. 6.23) diskutiert. Für die beiden Mg-O(H₂O)-Abstände findet man mit 200.3 und 202.6 pm sehr viel kürzere Werte als in **20d** für die Tetrahydrofuran-Liganden, da die H₂O-Liganden sehr viel stärker an das Magnesiumion koordinieren. Sie sind demzufolge nicht sinnvoll zu vergleichen. Auch in dieser Verbindung findet man für die Sauerstoffatome der H₂O-Liganden und dem Magnesium mit 178.8° eine beinahe lineare Anordnung. Die Mg-O-Abstände im Kronenether liegen zwischen 214.0 und 228.2 pm und ihr Mittelwert beträgt 219.4 pm (für **20d**: 210.5 bis 220.2 pm, Mittelwert 214.9 pm), wobei das Mg²⁺-Kation um 2.1 pm aus der besten O₅-Ebene verschoben ist.

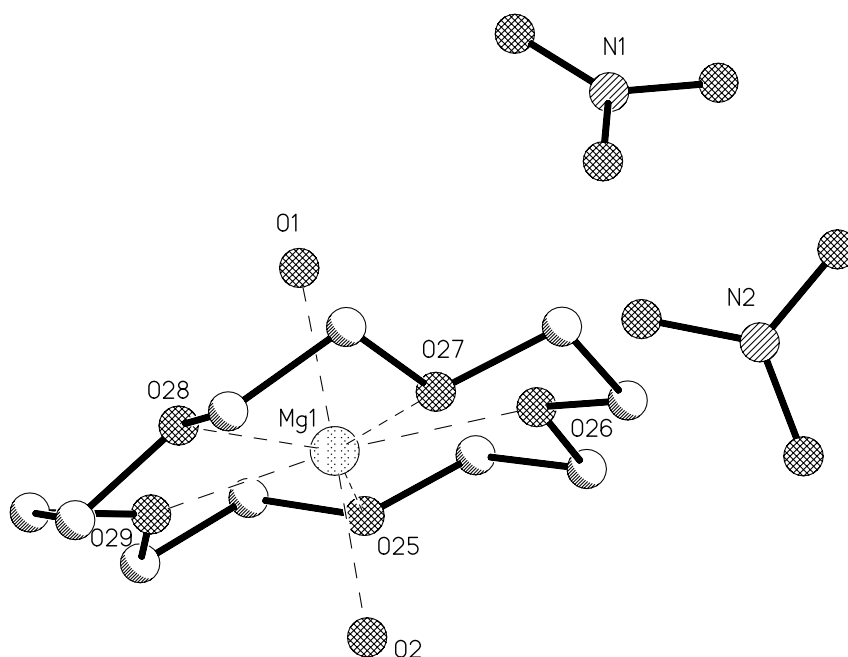


Abb. 6.23: Struktur von [Mg(15-Krone-5)(H₂O)₂][NO₃]₂⁵³.

Tab. 6.6 Übersicht ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°] der Kationen von **20c**, **20d**, **21**, und **22** mit der allgemeinen Form $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+}$ (L = Ligand) sowie von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2$ ⁵², $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ ⁸² und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2]$ ⁸³.

Abstände/ Winkel	20c	21	22	20d	Lit. 82	Lit. 83	Lit. 52
	Mg-N ^{...}			Mg-O ^{...}	Mg-N ^{...}		Mg-O ^{...}
Mg1-O ₅ -Ebene	2.0	1.0	2.1	0.0	1.0	2.3	0.9
Mg1-L1	221.1	218.9	223.6	214.3	215.8	205.4	208.8
Mg1-L2	224.0	221.3	225.0	214.3	215.8	210.7	209.8
L1-Mg1-L2	174	179.5	179.7	178.9	180.0	177.9	176.1

Eine vergleichende Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel der Kationen aller vier neuen Strukturen (**20c**, **20d**, **21** und **22**) mit der allgemeinen Form $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+}$ (L = Ligand) und entsprechender Literaturbeispiele ist in Tab. 6.6 zusammengestellt. Dabei wurde zwischen Sauerstoff- und Stickstoff-Liganden unterschieden. Bei allen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+}$ -Verbindungen (L = Ligand) reicht der Abstand des Mg^{2+} -Ions von der O₅-Ebene des Kronenethers von 0.9 bis 2.3 pm, für die vier Verbindungen **20c**, **20d**, **21** und **22** liegt er ebenso in einem sehr engen Wertebereich zwischen 0.0 und 2.1 pm. Betrachtet man die Abstände und Winkel der Liganden, so findet man insgesamt viele Entsprechungen.

Ein besonders lohnenswertes Ziel in diesem Zusammenhang ist es, eine Verbindung mit einem unkoordinierten Pentamethylcyclopentadienyl-Anion zu kristallisieren; bekanntermaßen konnte bisher keine Kristallstruktur mit einem freien Cp^{*}-Anion bestimmt werden (Tab. 6.11, auf S. 104). Versuche eine solche Verbindung zu synthetisieren verliefen leider ohne Erfolg (siehe hierzu Kapitel 6.2, S. 70). Wie dort bereits beschrieben wurde ein THF-Molekül an einem der C-Atome von einem Cp^{*}-Ion angegriffen und es hat sich auf diesem Reaktionsweg ein Pentamethylcyclopentadienylbutanolato-Anion gebildet, das in der Folge zu $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{M}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ reagierte. Aus diesem Reaktionsansatz konnten erfolgreich einige Einkristalle isoliert werden und die Struktur von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{M}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (**23**), (Abb. 6.24) bestimmt werden.

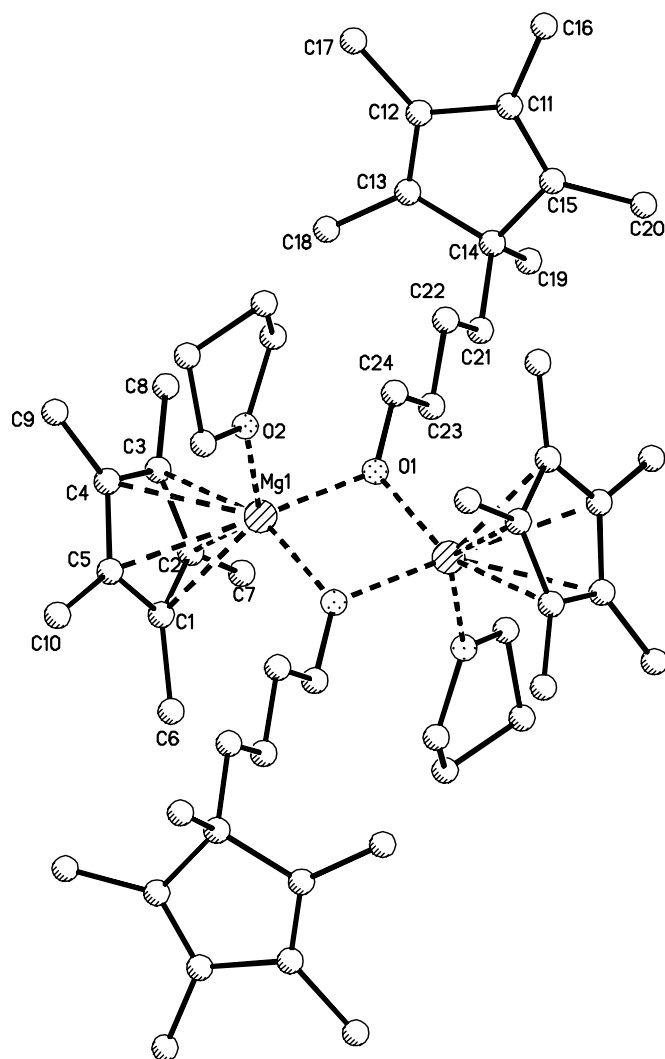


Abb. 6.24: Struktur von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{M}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23).

Betrachtet man jeweils nur die Umgebung eines Mg^{2+} -Ions, so ist es durch die Sauerstoffatome zweier Butanolato-Reste und eines THF-Moleküls η^1 -koordiniert sowie durch die C-Atome eines Cp^* -Ringes η^5 -koordiniert. Somit besitzt es die Koordinationszahl 4 und ist dabei verzerrt tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben. In dem zentrosymmetrischen Dimer sind zwei Mg^{2+} -Ionen über zwei Butanolato-Einheiten verbrückend miteinander verbunden. Dabei sind beide Mg^{2+} -Ionen jeweils durch einen Cp^* -Ring und ein Tetrahydrofuran-Molekül koordiniert.

Die Verbindung $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{M}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Es konnten keine Fehlorderungen festgestellt werden. Die Verfeinerung der Kristallstruktur führte zu einem R1-Wert von 0.0425.

Tab. 6.7 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex **23**.

Abstände		Winkel	
Mg1-O1	196.5(1)	O1-Mg1-O1'	82.7(6)
Mg1-O1'	197.6(1)	Mg1-O1-Mg1'	97.3(6)
Mg1-O2 (THF)	213.6(2)	O2-Mg1-O1	95.6(6)
Mg1-Mg1'	295.9(1)	O2-Mg1-O1'	98.5(7)
Mg1-C1	245.4(2)	C ₅ -Zentrum-Mg1-O1	127.9
Mg1-C2	245.0(2)	C ₅ -Zentrum-Mg1-O1'	128.5
Mg1-C3	244.6(2)	C ₅ -Zentrum-Mg1-O2 (THF)	115.1
Mg1-C4	245.9(2)		
Mg1-C5	245.4(2)		
Mg1-(C1 bis C5) (Mittelwert)	245.3		
Mg1-C ₅ -Zentrum	213.5		

Der aus den Magnesium- und Sauerstoffatomen gebildete Vierring Mg1-O1-Mg1'-O1' bildet eine planare Fläche. Beide Mg-O-Abstände sind mit 196.5 und 197.6 pm etwa gleich und die Winkel Mg1-O1-Mg1' sowie O1-Mg1-O1' betragen 97.3 bzw. 82.7°. Die Mg-C-Abstände des am Magnesiumion η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Rings liegen zwischen 245.0 und 245.9 pm (Mittelwert 245.3 pm) und die Entfernung Mg1-C₅-Zentrum beträgt 213.5 pm. Das Sauerstoffatom des Tetrahydrofuranliganden hat einem Abstand von 213.6 pm und liegt damit im Bereich der Mg-O(THF)-Abstände von [Mg(15-Krone-5)(thf)₂]Cp₂ (214.3 pm) und MgCp₂(thf)₂ (208.8 bzw. 209.9 pm). Alle Winkel der verzerrt tetraedrischen Umgebung des Magnesiumions variieren von 95.6 bis 128.5°.

Es gibt eine Vielzahl von Verbindungen mit einem Mg₂(μ -O)₂-Strukturelement, laut CSD-Recherche⁹² sind es mehr als 60 Strukturen. Dazu gehören z. B. die zweikernigen Komplexe [tBuOMg(Br)(Et₂O)]₂⁹³, [Mg(OMe)(isopropyl)ATI]₂⁹⁴. Dort findet man zu **23** analoge Mg-O-Abstände zwischen 191.0 und 194.1 pm (in **23**: 196.5 und 197.6 pm). Mit der vollständigen Struktur von [MgO(CH₂)₄C₅M₅(Cp*)(thf)]₂ am ehesten vergleichbar ist das Tetramer [(CpMgOEt)₄]⁹⁵ (Abb. 6.25). Es besitzt ein leicht verzerrtes Kuban-Gerüst, wobei die Ecken des Würfels abwechselnd von Magnesium- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Betrachtet man nur eine dimere Struktureinheit dieser Verbindung, so werden einige Analogien deutlicher erkennbar. Im Vierring Mg1-O1-Mg2-O2 reichen die Mg-O-Abstände von 206.0 bis 208.3 pm und sind damit gut 10 pm länger sind als in **23**.

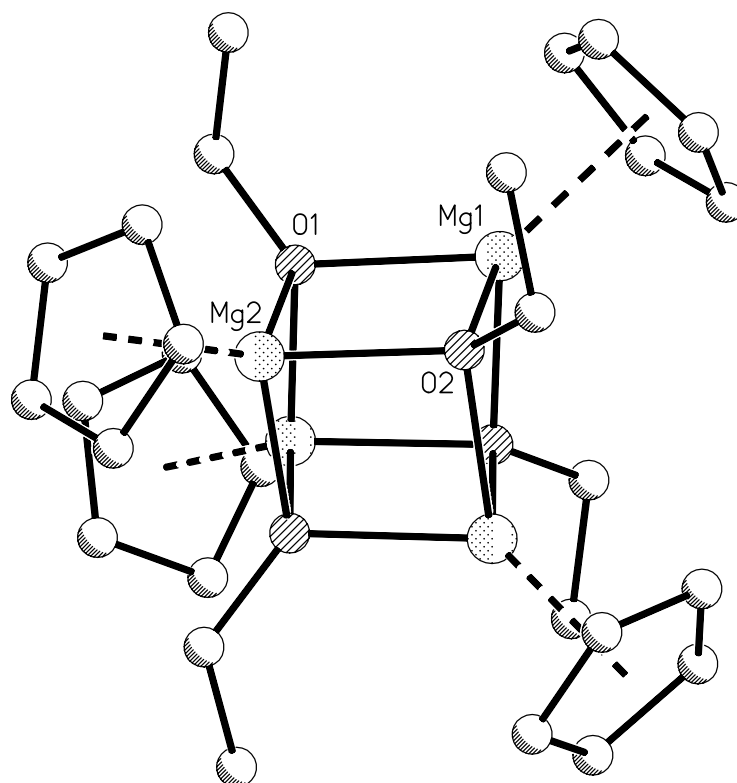


Abb. 6.25: Struktur von $[(\text{CpMgOEt})_4]^{95}$ zum Vergleich.

Diese Schwächung der Mg-O-Bindungen in $[(\text{CpMgOEt})_4]^{95}$ ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass hier die Alkoxygruppe einen dreifach verbrückenden Rest darstellt. Die Winkel beider Verbindungen sind im jeweiligen Vierring mit 98.6° für Mg1-O1-Mg2 (97.3° für Mg1-O1-Mg1' in **23**) und 81.4° für O1-Mg1-O2 (82.7° für O1-Mg1-O2 in **23**) allerdings nahezu gleich. Eine weitere Analogie stellen die verbrückenden Sauerstoffatome dar, die wie in **23** Teil einer Alkoxygruppe sind. Das dritte gleichartige Strukturelement sind die Cyclopentadienyl-Ringe an den Magnesiumionen; denn auch in **23** koordinieren aromatische Fünfringe an diese Ionen, nämlich die η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylringe. Dort weichen die Mittelwerte der Mg-C-Abstände mit 241.7 pm und der Abstand zum Mg1-C₅-Zentrum mit etwa 210 pm (in **23**: 245.3 bzw. 213.5 pm) nur wenig voneinander ab. Zum Vergleich: In MgCp^*_2 ⁹⁶, dessen Festkörperstruktur erst kürzlich aufgeklärt werden konnte, liegt der mittlere Mg-C-Abstand bei 230.5 pm (die Werte beziehen sich auf die nicht fehlgeordnete Spezies⁹⁶).

6.3.2 Alkylmagnesiumverbindungen mit „nackten“ Carbanionen vom Typ $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ (L = THF, ohne Ligand; R = Cp)

Die beiden nachfolgenden Alkylmagnesium-Verbindungen $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ (**24a**) und $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**) unterscheiden sich in ihrem übergeordneten Aufbau nur durch ein koordinierendes Tetrahydrofuranmolekül in **24b**. Sie gehören zu den wenigen Erdalkalimetall-Verbindungen mit „nackten“ Cyclopentadienyl-Anionen, die beide jeweils keine feststellbare Fehlordnung aufweisen.

$[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ (Abb. 6.26) ist eine ionische Magnesium-Verbindung bestehend aus einem $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]^+$ -Kation und einem Cyclopentadienyl-Anion. An das Magnesium ist eine Methylgruppe kovalent gebunden. Das Magnesium-Kation ist mit 59.1 pm in Richtung der Methylgruppe aus der O_5 -Ebene des Kronenethers stark verschoben, wobei von der gegenüberliegenden Seite des Kronenethers kein Ligand an das Magnesium koordiniert. Folglich besitzt diese Verbindung eine pentagonal-pyramidale Molekülgestalt und das Mg^{2+} -Ion die Koordinationszahl 6. $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Eine Fehlordnung der Struktur ist nicht zu erkennen und der Datensatz konnte bis zu einem R1-Wert von 0.0428 verfeinert werden.

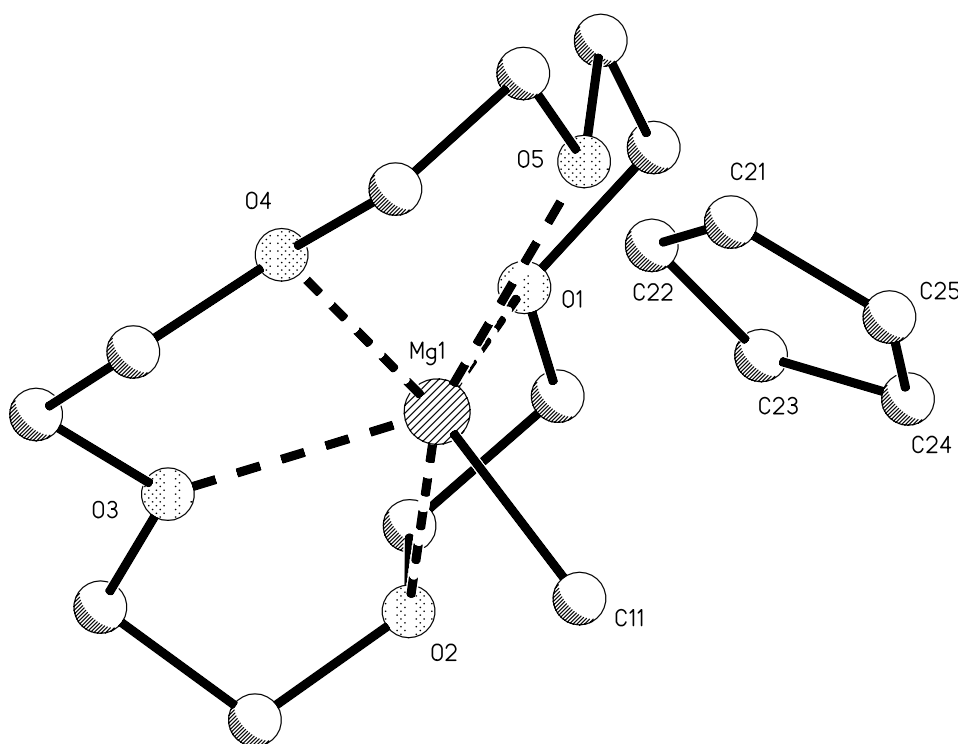


Abb. 6.26: Struktur von $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ (**24a**).

Die Entfernung vom Mg^{2+} -Ion zur CH_3 -Gruppe beträgt 212.4 pm. Es fällt auf, dass die Mg-O-Abstände sehr breit streuen – sie variieren von 213.3 bis 232.0 pm (Mittelwert 221.7 pm) – und dass das Magnesiumion mit 59.1 pm stark aus der O_5 -Ebene des Kronenethers verschoben ist. Die unsymmetrische Koordination am Kronenether führt dazu, dass die Methylgruppe das Magnesiumion sehr aus der O_5 -Ebene des Kronenethers „herausziehen“ kann. Außerdem sind die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome im Kronenether in **24a** nicht mehr gleichmäßig angeordnet, sondern der Kronenether ist aus sterischen Gründen von der Methylgruppe weg abgelenkt (Abb. 6.27). Dadurch kommt es zu diesem ansehnlich großen Wertebereich für die Mg-O-Abstände in **24a** und zu einem außergewöhnlich hohen Wert für den Abstand Mg1- O_5 -Ebene. Im Vergleich dazu liegen die entsprechenden Werte für die symmetrisch koordinierten Kationen in **20c**, **20d**, **21** und **22** zwischen 210.8 und 222.8 pm für die Mg-O-Abstände bzw. zwischen 1.0 und 8.9 pm für deren Mg1- O_5 -Ebene-Abstände. Der Winkel O_5 -Ebene-C11 beträgt 106° , folglich steht die CH_3 -Gruppe nicht ganz senkrecht auf der besten Ebene der Sauerstoffatome.

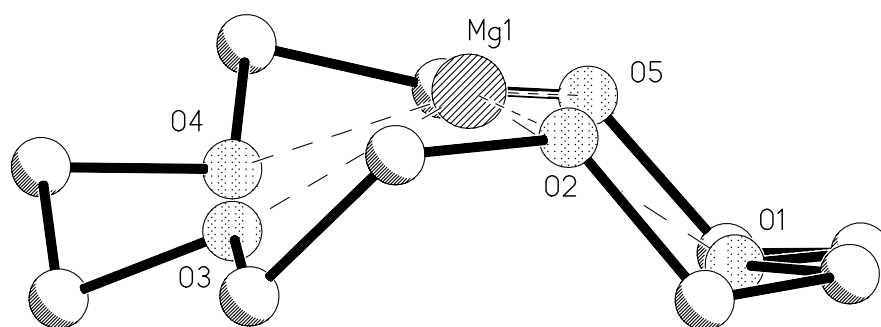


Abb. 6.27: Gekrümmter Kronenether im Kation der Struktur von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$ (24a**).**

Tab. 6.8 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex **24a**.

Abstände		Winkel	
Mg1-O1	213.9(1)	C21-C22-C23	108.0(2)
Mg1-O2	232.0(1)	C22-C23-C24	107.9(2)
Mg1-O3	213.3(1)	C23-C24-C25	108.3(2)
Mg1-O4	221.2(1)	C24-C25-C21	107.6(2)
Mg1-O5	228.0(1)	C25-C21-C22	108.2(2)
Mg-O (Mittelwert)	221.7	O ₅ -Ebene-C11	106.0
Mg1-C11	212.4(2)		
Mg1-O ₅ -Ebene	59.7(1)		
C21-C22	140.0(3)		
C22-C23	140.1(3)		
C23-C24	140.1(3)		
C24-C25	139.8(3)		
C25-C21	140.1(3)		
C ₅ -Ring (Mittelwert)	140.0		

Für das unkoordinierte Cyclopentadienyl-Anion ist keine Fehlordnung festzustellen. Die Abstände der C-C-Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring liegen sehr nah beieinander und reichen von 139.8 bis 140.1 pm (Mittelwert 140.0 pm) und die Winkel im Fünfring liegen zwischen 107.6 bis 108.3°. Sie sind somit nahezu identisch mit den Abständen und Winkeln des ebenfalls nicht fehlgeordneten planaren Cyclopentadienyl-Rings im [Mg(dmsO)₆]Cp₂⁷⁴. Dort beträgt der Mittelwert für die Abstände der C-C-Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring 139.8 pm und die Winkel reichen von 107.9 bis 108.1°. Im Vergleich dazu findet man für die Abstände der benachbarten C-Atome in den koordinierten Cyclopentadienyl-Ringen im Magnesocen im Mittel 139.0 pm bzw. 104.5 bis 111.6°.

In Abb. 6.28 auf S. 100 ist die Struktur von [MeMg(15-Krone-5)][Me₅Mg₂]³⁸ dargestellt. Es handelt sich um eine salzartige Verbindung bestehend aus einem Kation [MeMg(15-Krone-5)] und einer anionischen polymeren Kette aus [Me₅Mg₂]⁻-Einheiten. Der Kronenether ist über zwei im Wesentlichen identischen Positionen fehlgeordnet. Dieses Kation und jenes aus der hier diskutierten Verbindung sind isostrukturell. In dem Literaturbeispiel beträgt der Abstand der Methylgruppe zum Magnesiumion 214.0 pm (in **24a**: 212.4 pm) und der Mg1-O₅-Ebene-Abstand 42 pm. Die Mg-C-Abstände sind in etwa gleich, doch der Abstand des Magnesiumions zur besten Ebene ist damit um etwa 17 pm kürzer als im Kation von [MeMg(15-Krone-5)]Cp (59.7 pm). Diese Differenz ist offensichtlich auf die Wechselwirkung einer Methylgruppe aus der anionischen polymeren Kette zurückzuführen (Abstand Mg1-C2-Anion: 328.0 pm), denn in **24a** gibt

es keine derartige Einwirkung auf der „offenen“ Seite des Kronenethers. In $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$ beträgt die Entfernung zu einer benachbarten Methylgruppe (des Anions) 301.7 pm für $\text{H10A}\cdots\text{C6}$. Dagegen liegt in **24a** die kürzeste Wasserstoffbrücke zu einem Cyclopentadienyl-Kohlenstoff bei 265.4 pm für $\text{H4B}\cdots\text{C21}$ und der Abstand zum Cp-Zentrum bei 243.8 pm. Diese relativ kurzen Wasserstoffbrücken fixieren das Cyclopentadienyl-Anion und lassen den Schluß zu, dass dadurch eine Fehlordnung verhindert wird.

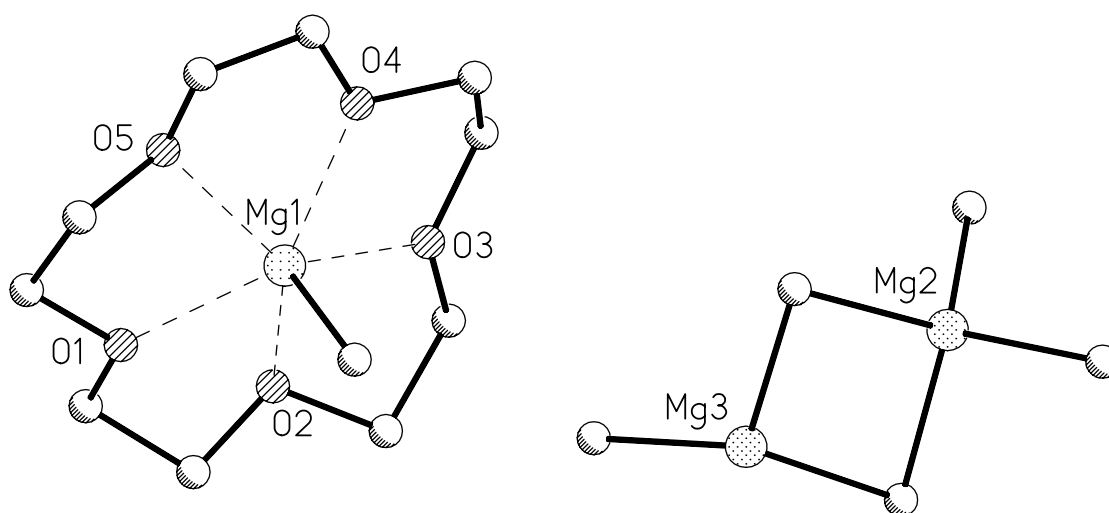


Abb. 6.28: Strukturmodell von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$.

Bei der Verbindung $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**, Abb. 6.29) handelt es sich ebenso um eine salzartige Alkylmagnesium-Verbindung bestehend aus einem $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]^+$ -Kation und einem freien Cyclopentadienyl-Anion. An das Magnesium bindet zum einen eine Methylgruppe und zum anderen ist dort ein Tetrahydrofuranmolekül koordiniert. Zusammen mit den fünf an das Magnesiumion koordinierenden Sauerstoffatomen des Kronenethers ergibt sich somit für das Molekül eine pentagonal-bipyramidale Gestalt mit der Koordinationszahl 7 für das zentrale Ion. Das Magnesium-Kation ist mit 26.7 pm in Richtung der Methylgruppe aus der O_5 -Ebene des Kronenethers verschoben. $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Eine Fehlordnung der Struktur ist nicht zu erkennen. Ein schlechter Datensatz führte leider nur zu einem R1-Wert von 0.0712.

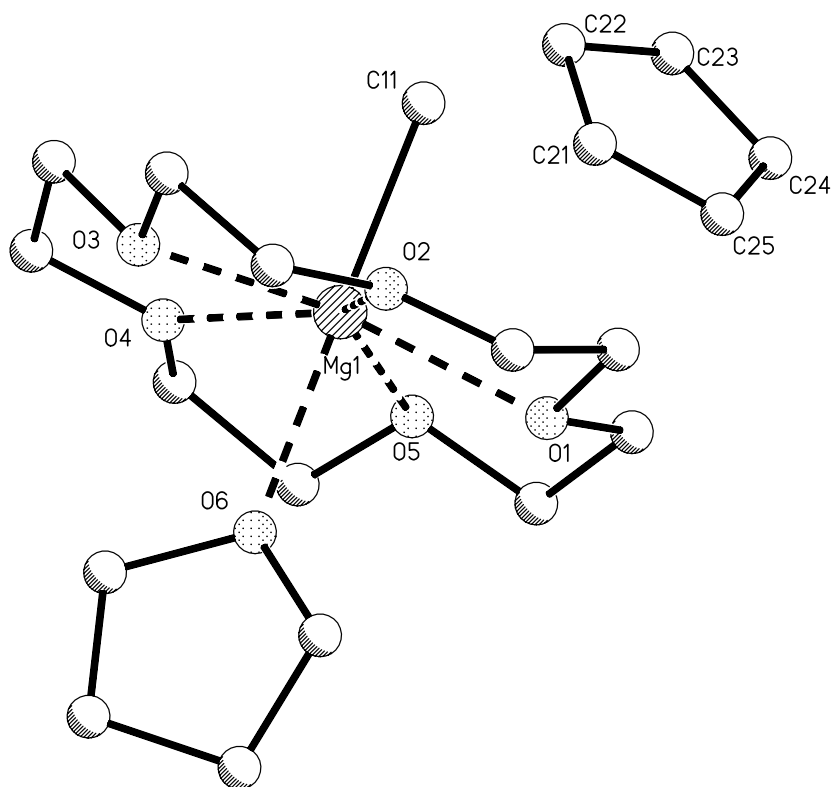


Abb. 6.29: Struktur von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**).

Die Mg-O-Abstände variieren von 214.2 bis 225.3 pm (Mittelwert 220.4 pm) und die Entfernungen der Liganden zum Mg^{2+} -Ion betragen für das Kohlenstoffatom der CH_3 -Gruppe 218.1 pm und das Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans 227.5 pm. Erwartungsgemäß ist der Mg-C-Abstand hier merklich länger (etwa 6 pm) als in der zuvor diskutierten Verbindung, da am Magnesium noch das Tetrahydrofuran koordiniert und sich somit die Koordinationszahl von 6 auf 7 erhöht. Das Tetrahydrofuran besitzt im Übrigen auch einen verhältnismäßig langen Mg-O-Abstand (in **20d**, **23** und $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2$ ⁵² 214.3, 213.6 bzw. etwa 210 pm). Letzteres ist, durch einen leicht abgeknickten Kronenether-Ring, teilweise sicherlich auch sterischen Ursprungs. Im Vergleich zu **24a** ist der Abstand Mg1-O_5 -Ebene um 33 pm geringer, was augenfällig auf die höhere Koordinationszahl am Magnesiumion zurückzuführen ist. Beide Liganden und das Magnesiumion liegen fast auf einer Geraden; der Winkel C11-Mg1-O6 beträgt 178.4° und die Methylgruppe C11 steht etwas senkrechter als in **24a** auf der O_5 -Ebene des Kronenethers (O_5 -Ebene-C11: 97.0°). Auch das unkoordinierte Cyclopentadienyl-Anion dieser Verbindung ist nicht fehlgeordnet. Im Cyclopentadienyl-Ring findet man Abstände im Bereich von 139.7 bis

140.3 pm (Mittelwert 140.1 pm) und Winkel zwischen 107.9 bis 108.3°. Sie sind somit nahezu identisch mit denen in **24b** und $[\text{Mg}(\text{dmsO})_6]\text{Cp}_2$ ⁷⁴.

Tab. 6.9 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex **24b**.

Abstände		Winkel	
Mg1-O1	220.9(2)	C21-C22-C23	108.0(2)
Mg1-O2	216.5(2)	C22-C23-C24	107.9(2)
Mg1-O3	225.3(2)	C23-C24-C25	108.0(2)
Mg1-O4	214.2(2)	C24-C25-C21	108.0(2)
Mg1-O5	225.1(2)	C25-C21-C22	108.2(2)
Mg-O (Mittelwert)	220.4	O ₅ -Ebene-C11	97.0
Mg1-O6 (THF)	227.5(2)	C11-Mg1-O6	178.4(1)
Mg1-C11	218.1(3)		
Mg1-O ₅ -Ebene	26.7(1)		
C21-C22	139.7(4)		
C22-C23	140.3(3)		
C23-C24	140.3(3)		
C24-C25	139.9(4)		
C25-C21	140.2(4)		
C ₅ -Ring (Mittelwert)	140.1		

Bei Betrachtung der näheren Umgebung eines „nackten“ Cyclopentadienyl-Rings in **24b**, ist deutlich zu erkennen wie der Fünfring von den Wasserstoffatomen zweier benachbarter Kronenether koordiniert ist (Abb. 6.30). Die kürzesten Wasserstoffbrücken zu einem Cyclopentadienyl-Kohlenstoff liegen bei 251.4 pm für H7B'····C24 sowie 254.9 pm für H2B····C23 und zum Cp-Zentrum bei 238.2 und 240.4 pm für H2B····Cp-Zentrum bzw. H7B'····Cp-Zentrum. Beide H-Atome bilden mit den Cp-Zentrum einen nicht ganz linearen Winkel von 164.8° (H7B'····Cp····H2B). Die Winkel C7'-H7B'····Cp-Zentrum und C2-H2B····Cp-Zentrum betragen 172.2 bzw. 166.0°.

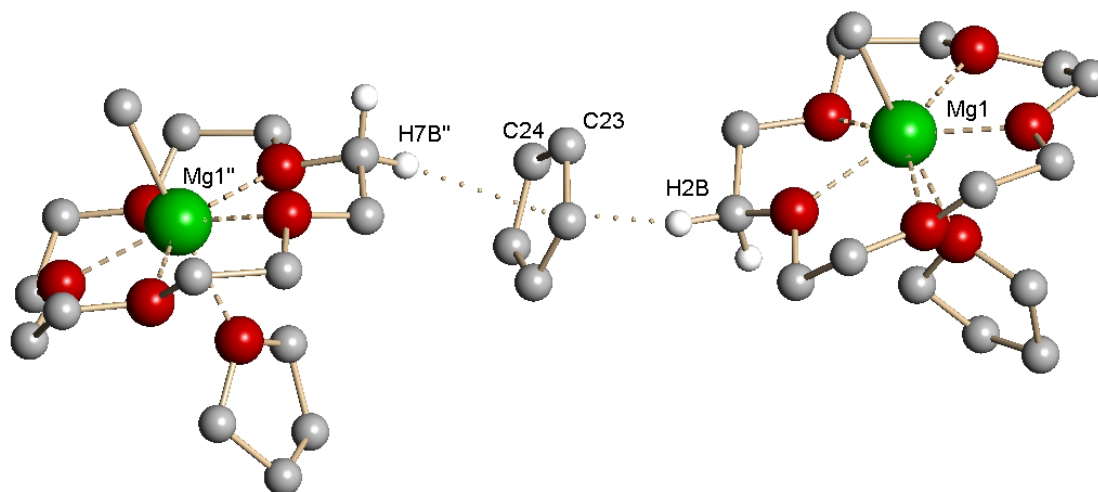


Abb. 6.30: Umgebung eines Cyclopentadienyl-Anions in $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**).

In Tab. 6.10 sind in einer vergleichenden Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel der Kationen von **24a**, **24b** und $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$ sowie von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2^{52}$ und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{thf}_2]\text{Cp}_2$ (**20d**) zur Verdeutlichung wesentlicher Unterschiede und Entsprechungen zusammengefasst.

Tab. 6.10 Ausgewählte Abstände[pm] und Winkel [°] der Kationen von **24a**, **24b** und $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})][\text{Me}_5\text{Mg}_2]^{38}$ sowie $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2][\text{SMes}^*]_2^{52}$ und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{thf}_2]\text{Cp}_2$ (**20d**).

Abstände/ Winkel	$[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})]^+$			$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]^{2+}$	
	24a	24b	Lit. 38	Lit. 52	20d
Mg-O (Mittelwert)	221.7	220.4	219.4	216.7	214.9
Mg-O ₅ -Ebene	59.7	26.7	42.0	0.9	0.0
Mg-CH ₃	212.4	218.1	213.9	-	-
Mg-O (THF)	-	227.5	-	208.8 u. 209.8	214.3 u. 214.3
Ligand-Mg-Ligand	-	178.4	-	176.1	178.9

Insgesamt gibt es nun als wesentliches Ergebnis dieses Kapitels der hier vorliegenden Arbeit - neben den zwei bisher bekannten Verbindungen der Erdalkalimetallorganyle - sechs weitere Magnesium-Verbindungen mit „nackten“, unkoordinierten Carbanionen (Cp^- , Ind^- , Fl^-), wovon drei Strukturen freie Cyclopentadienyl-Ringe enthalten, die nicht fehlgeordnet sind. In Tab. 6.11 auf S. 104 sind alle metallorganischen Verbindungen mit den unkoordinierten Carbanionen Cp^- , Ind^- , Fl^- und Cp^{*-} aufgeführt.

Tab. 6.11 Alle metallorganischen Verbindungen mit den unkoordinierten, „nackten“ Carbanionen Cp⁻, Ind⁻, Fl⁻ und Cp^{*-} 72.

Verbindung	Carbanion	PSE	Lit.	Abb.	
[Na(12-Krone-4) ₂]Cp		1. HG	77	-	
[K(15-Krone-5) ₂]Cp		1. HG	47	Abb. 3.14	
[Rb ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Cp		1. HG	36	Abb. 3.16	
[Rb(15-Krone-5) ₂]Cp		1. HG	35	Abb. 3.8	
[S(NMe ₂) ₃] ₂ [NaCp ₂]Cp ⁹⁷		1. HG	97	-	
[Mg(dmsO)₆]Cp₂		2. HG	74	Abb. 6.2	
[CpCr(tetramethylimidazol-2-yliden) ₂]Cp ⁹⁸	Cp ⁻	6. NG	98	-	
[Re(NO(CH ₃)(PMe ₃) ₄)]Cp ⁹⁹		7. NG	99	-	
[Cp ₂ Ta(CH ₂) ₂ Pd(DMPE)]Cp ¹⁰⁰		5./8. NG	100	-	
[CpNi(tetramethylimidazol-2-yliden) ₂]Cp		8. NG	98	-	
[Rh ₂ (DMPE) ₄ (DMPE)]Cp ₂		8. NG	80	-	
[Ir(DPPE) ₂]Cp		8. NG	81	-	
[Imid ₂ Cp][Cp ₂ YbCl ₂] ¹⁰¹		Ln	101	-	
[Li(Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NHMe)]Ind		Ind ⁻	1. HG	85	Abb. 6.12
[Rh(Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂) ₂]Ind			8. NG	84	-
[K ₂ Cp(18-Krone-6) ₂]Fl ^{**}			1. HG	76	Abb. 5.5
[Na(Cryptand-221)]Fl ¹⁰²		1. HG	102	-	
[Na(18-Krone-6)]Fl		1. HG	78	-	
[LiFl(eda) ₂] _n		1. HG	88	Abb. 6.18	
[Li(diglyme) ₂]Fl ^{**}	Fl ⁻	1. HG	87	-	
[Na(diglyme) ₂]Fl ^{**}		1. HG	87	Abb. 6.17	
[(pmdta)Mg(μ-Me)₂Mg(pmdta)]Fl₂		2. HG	73	Abb. 6.1	
[Mg(thf)₆][Me₃Si(flourenyl)]₂*		2. HG	75	Abb. 6.3	
[Ca(thf)₆][Me₃Si(flourenyl)]₂*		2. HG	75	-	
[(DMPE) ₂ (H)Ru(NH ₂)]Fl ¹⁰³		8. NG	103	-	
Keine	Cp ^{*-}	-	-	-	

*Hierbei handelt es sich um Verbindungen mit substituierten Fl⁻-Ionen, deren Kristallstrukturdaten noch nicht über eine CSD-Recherche ermittelt werden konnten.

**Diese Verbindungen sind fälschlicherweise nicht als Fluorenide im CSD-File eingetragen.

6.4 Basenaddukte des Magnesocens

Bereits im Kapitel 6.2 über die Synthese dieser Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Verbindungen $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**) und $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (**26**) eher zufällig entstanden sind. Es handelt sich um das Tetrahydrofuran- bzw. Pyridin-Basenaddukt des Magnesocens.

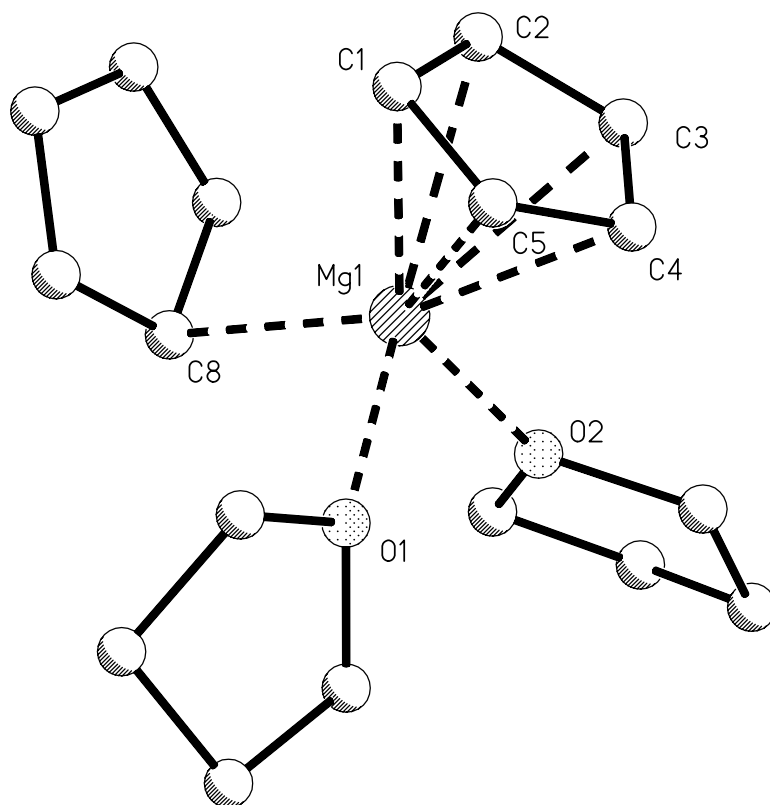


Abb. 6.31: Struktur von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**).

In der Festkörperstruktur von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (Abb. 6.31) sind die beiden Cyclopentadienyl-Ringe über eine η^1 - bzw. η^5 -Wechselwirkung an das Magnesium-Ion gebunden. Außerdem koordinieren zwei Tetrahydrofuran-Moleküle über ihre Sauerstoffatome an das Magnesium-Ion. Damit besitzt diese Verbindung eine verzerrt tetraedrische Molekülgestalt und das Magnesium-Ion die Koordinationszahl 4. Die Koordination zweier THF-Moleküle an MgCp_2 führt – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – zu einer Veränderung der Wechselwirkung eines Cyclopentadienyl-Ringes von η^5 auf η^1 . Offensichtlich sind die THF-Liganden stark genug um einen derartigen Wechsel in der Koordination der Fünfringe herbeizuführen, dennoch sind sie nicht in der Lage unkoordinierte Cyclopentadienyl-Anionen zu erzeugen.

Der Komplex $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Eine Fehlordnung der Struktur ist nicht zu erkennen und der Datensatz konnte bis zu einem R1-Wert von 0.0474 verfeinert werden.

Die Mg–C-Abstände für den η^5 -gebundenen planaren Fünfring reichen von 241.8 bis 247.8 pm (Mittelwert 244.6 pm) und die Entfernung zum Mg1–Cp-Zentrum ist 213.6 pm. Für den ebenfalls planaren η^1 -Cyclopentadienyl-Ring beträgt der Mg1–C8-Abstand 228.1 pm; dagegen liegen alle übrigen Mg–C-Abstände in diesem Ring über 270 pm. Die C–C-Abstände innerhalb dieses Cyclopentadienyl-Liganden variieren zwischen 138.7 und 143.0 pm. Man findet dort eine dem Cyclopentadien ähnliche Struktur mit drei längeren und zwei kürzeren Bindungsabständen. In dem verzerrten Tetraeder von **25** reichen die Winkel zwischen den vier Liganden von 90.2 bis 137.7°.

Tab. 6.12 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex **25**.

Abstände		Winkel	
Mg1-C1	241.8(2)	O1-Mg1-O2	90.2
Mg1-C2	242.0(2)	O1-Mg1-C8	93.0
Mg1-C3	245.6(3)	O2-Mg1-C8	94.3
Mg1-C4	247.8(2)	C ₅ -Zentrum–Mg1–O1	113.6
Mg1-C5	246.0(2)	C ₅ -Zentrum–Mg1–O2	116.7
Mg1-C1 bis Mg1-C5 (Mittelwert)	244.6	C ₅ -Zentrum–Mg1–C8	137.7
Mg1–C ₅ -Zentrum	213.6		
Mg1-C8	228.1(2)		
Mg-O1	208.8(2)		
Mg-O2	209.9(2)		

Die literaturbekannte Struktur $\text{MgCp}_2(\text{thf})(t\text{BuNH}_2)^{104}$ (Abb. 6.32) und die Verbindung **25** sind bezüglich ihrer Molekülgestalt sehr ähnlich. In dem Amin-Komplex ist das Magnesium-Ion ebenfalls von zwei Cyclopentadienyl-Ringen über eine η^1 - bzw. η^5 -Wechselwirkung umgeben. Der mittlere Mg–C-Abstand für den η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring ist mit 246.1 pm nur geringfügig länger (244.2 pm in **25**) und die Entfernung zum Mg1–Cp-Zentrum liegt mit 215.5 pm nahe bei Verbindung **25** (213.6 pm). Für den η^1 -koordinierten Cyclopentadienyl-Ring beträgt der Mg–C-Abstand 237.0 pm, damit ist der entsprechende Abstand in $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (228.1 pm) um fast 9 pm kürzer. Ursächlich dafür sind die geringeren Donor-Eigenschaften der beiden Tetrahydrofuran-Liganden im Vergleich zum Amin- und Tetrahydrofuran-Ligand in

$\text{MgCp}_2(\text{thf})(\text{tBuNH}_2)^{104}$. Der Mg–O-Abstand ist dort mit 206.7 pm nur wenig kürzer als die vergleichbaren Abstände der Sauerstoffatome der Tetrahydrofuran-Liganden zum Magnesium-Ion in **25** (208.8 und 209.9 pm).

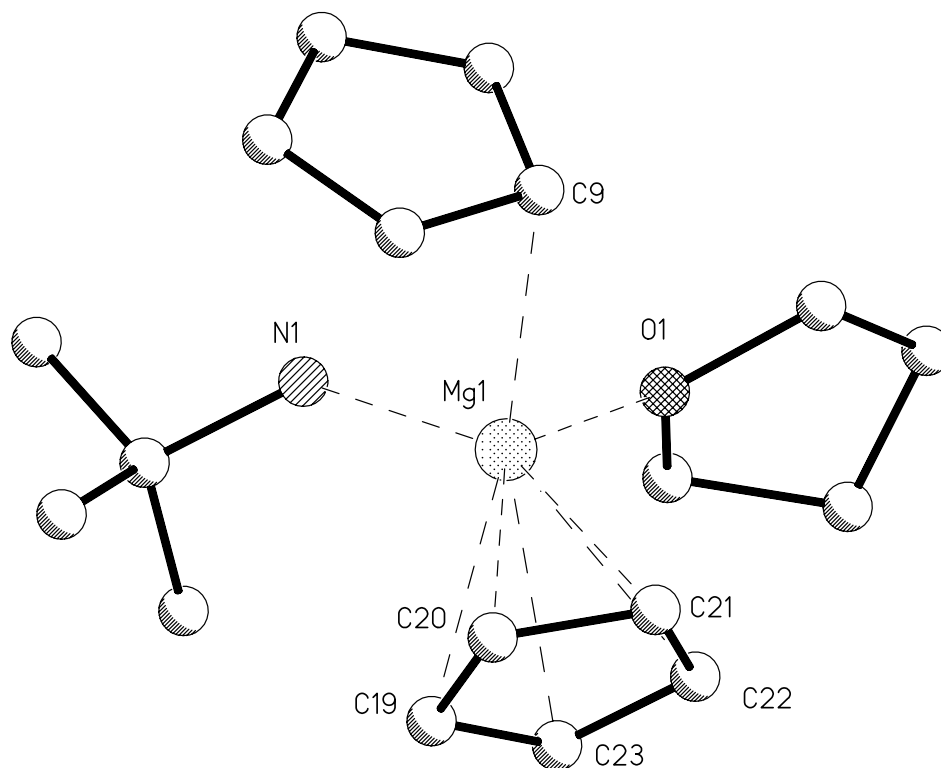


Abb. 6.32: Struktur von $\text{MgCp}_2(\text{thf})(\text{tBuNH}_2)^{104}$ als Literaturbeispiel.

Bei Betrachtung der näheren Umgebung von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$, stellt man eine Wechselwirkung des η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Rings mit einem Wasserstoffatom eines benachbarten Tetrahydrofuran-Liganden fest (Abb. 6.33 auf S. 108). Es handelt sich dabei um die Wasserstoffbrücke H16B \cdots Cp-Zentrum mit einem Abstand von 275.4 pm (C–H auf 95 pm fixiert). Die Winkel C16–H16B \cdots Cp-Zentrum und H16B \cdots Cp-Zentrum–Mg1 betragen 174.3 bzw. 172.1°. In der Verbindung $\text{MgCp}_2(\text{thf})(\text{tBuNH}_2)^{104}$ ist keine Wasserstoffbrücke in einer ähnlichen Größenordnung zu erkennen.

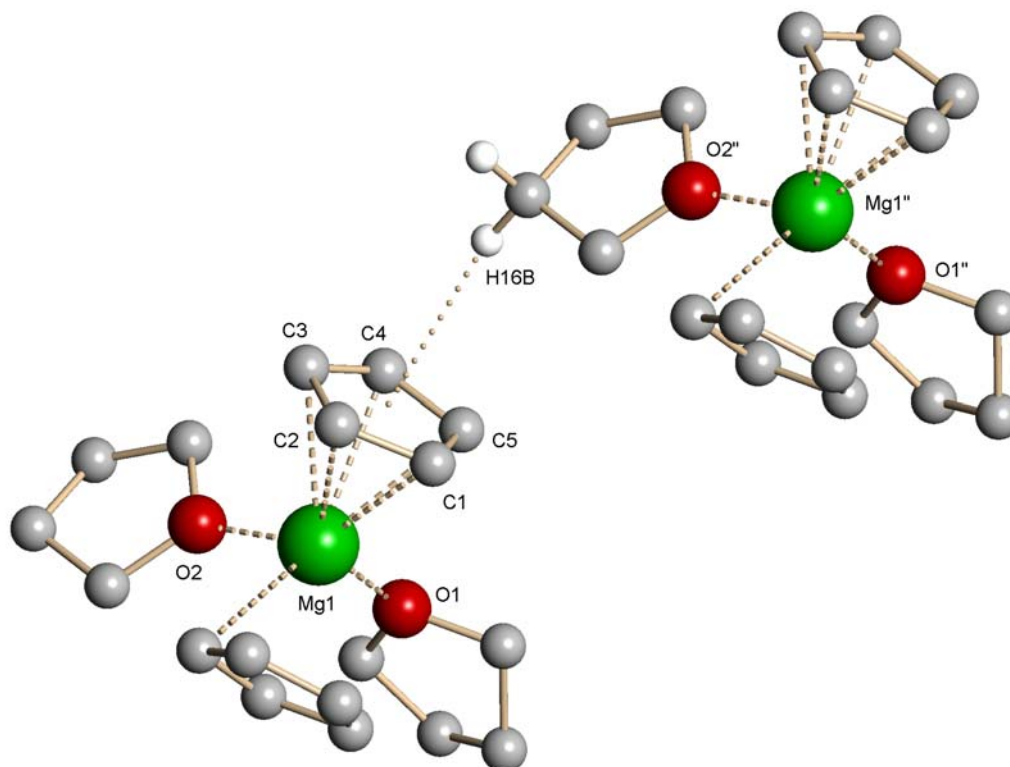
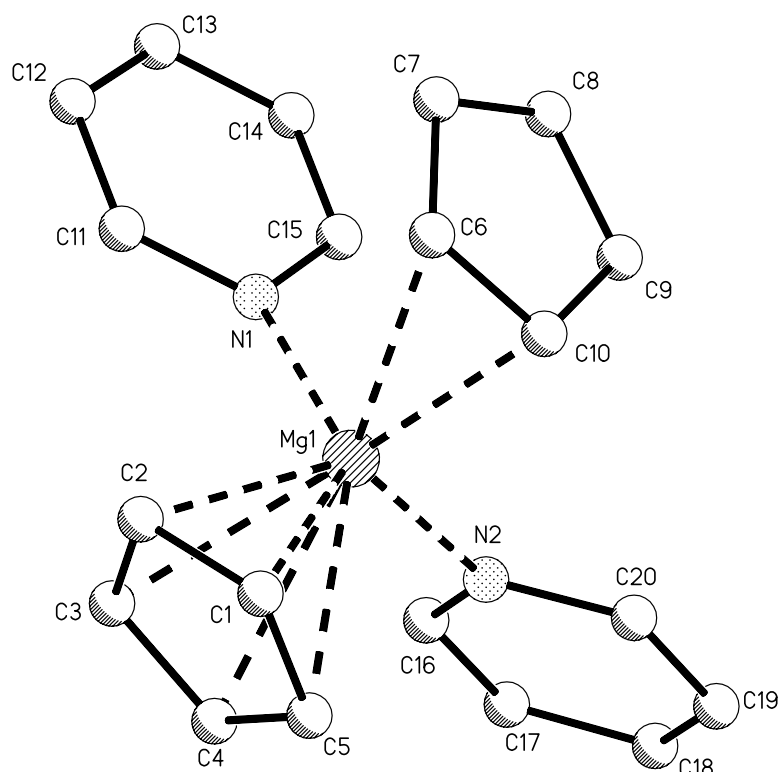


Abb. 6.33: Umgebung von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**) im Festkörper.

Die Festkörperstruktur von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (**26**) (Abb. 6.34) besitzt wie **25** eine verzerrt tetraedrische Molekülgestalt, wobei das Magnesium-Ion die Koordinationszahl 4 hat. Auch hier führt die Koordination zweier Lösungsmittel-Moleküle an MgCp_2 zu einer Veränderung der Wechselwirkung eines Cyclopentadienyl-Rings, allerdings von η^5 auf η^2 . Die Verbindung $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Es ist keine Fehlordnung der Struktur festzustellen, dennoch konnte der Datensatz nur bis zu einem R_1 -Wert von 0.0925 verfeinert werden. Aufgrund nur sehr schwach streuender Kristalle wurde ein schlechter Datensatz erhalten.

Abb. 6.34: Struktur von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26).

Tab. 6.13 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Komplex 26.

Abstände		Winkel	
Mg1-C1	244.0(2)	N1-Mg1-N2	97.0
Mg1-C2	233.5(2)	N1-Mg1-C10	106.3
Mg1-C3	246.5(2)	N2-Mg1-C10	98.5
Mg1-C4	260.2(2)	C ₅ -Zentrum-Mg1-N1	120.3
Mg1-C5	257.7(2)	C ₅ -Zentrum-Mg1-N2	105.5
Mg1-C1 bis Mg1-C5 (Mittelwert)	248.4	C ₅ -Zentrum-Mg1-C10	123.2
Mg1-C ₅ -Zentrum	218.4	C ₅ -Zentrum-Mg1-(C6/C10)-Zentrum	119.7
Mg1-C10	231.0(1)		
Mg1-C6	262.7(2)		
Mg1-(C6/C10)-Zentrum	237.2		
Mg-N1	213.4(1)		
Mg-N2	214.5(1)		

Die Mg–C-Abstände für den η^5 -gebundenen, planaren Cyclopentadienyl-Ring reichen von 233.5 bis 260.2 pm (Mittelwert 248.4 pm) und die Entfernung zum Mg1–Cp-Zentrum liegt bei 218.4 pm. Für den ebenfalls planaren

η^2 -Cyclopentadienyl-Ring betragen die Abstände Mg1-C10 und Mg1-C6 231.0 bzw. 262.7 pm (der Abstand zum Mittelpunkt der Bindung C6-C10 ist 237.2 pm); dagegen liegen alle übrigen Mg–C-Abstände in diesem Ring zwischen 295 und 348 pm. Deshalb kann hier von einer unsymmetrischen η^2 -Koordination ausgegangen werden. Die Mg–N-Abstände der Stickstoffatome der Pyridin-Liganden zum Magnesium-Ion betragen 213.4 und 214.5 pm. Die Winkel in dem verzerrten Tetraeder zwischen den vier Liganden reichen von 97.0 bis 123.2°. Es fällt auf, dass die Mg–C-Abstände in **MgCp₂(py)₂** insgesamt etwas größer sind als in **25**. Dies ist sicherlich auf die größeren Donor-Eigenschaften der beiden Pyridin-Liganden zurückzuführen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird von neuen Ergebnissen auf dem Forschungsgebiet der Alkalimetall- und Magnesiumorganyle berichtet. Es handelt sich dabei insbesondere um Metallorganyle, welche die π -delokalisierten, mesomeriestabilisierten Carbanionen Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid (Cp^- , Cp^{*-} , Ind $^-$ und Fl $^-$) sowie monocyclische Polyether vom Kronenethertyp (15-Krone-5 und 18-Krone-6) enthalten. Dabei werden eine Fülle neuer Verbindungen der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium sowie des Erdalkalimetalls Magnesium vorgestellt, deren Molekülgestalt mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

Bisher war die Anzahl literaturbekannter Kristallstrukturen von Organyle der schweren Alkalimetalle noch sehr gering, da die schlechte Löslichkeit der Metallorganyle und die schwierige Züchtung von Einkristallen die Aufklärung neuer Strukturen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erschwerten. Dieser Umstand führte bei Olbrich und Behrens et al. zum Einsatz von Kronenethern als Komplexliganden. Dadurch konnten eine ganze Reihe neuer Kronenetheraddukte von Alkalimetall- und Magnesiumorganyle mit einer erstaunlichen Strukturvielfalt charakterisiert werden.

Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse waren die salzartige Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ und der eher zufällig entstandene zweikernige Komplex $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}^{36}$. Bei dem Versuch das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation durch das Invers-Sandwich-Kation $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ zu ersetzen, um die bisher unbekannt Verbindung „ $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]$ “ zu isolieren, kristallisierte völlig unerwartet ein neuartiger Typ eines Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplexes aus, nämlich der erste heterobimetallische Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplex **($[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.5\text{THF}$)_n (10a)**. Zielverbindung und die tatsächlich isolierte Verbindung **10a** weisen die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung auf (MCp- zu 18-Krone-6-Verhältnis von 2 : 1; M = Rb, Cs). Die Polymergestalt von **10a** lässt sich als eine polymere CsCp-Zick-Zack-Kette mit alternierend „angedockten“ $\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})$ -Einheiten ober- und unterhalb dieser Kette beschreiben. Dabei ist das Cäsiumion von drei η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen umgeben – eine für Cäsiumionen völlig neue Koordinationsweise. Durch Variieren der Alkalimetallcyclopentadienide (KCp, RbCp und CsCp) konnten ferner die polymere Cäsium-Verbindung **($[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.75\text{THF}$)_n (11a)** und drei vierkernige

heterobimetallische Alkalimetalcyclopentadienid-Derivate erhalten werden: $[\{K\text{Cp}(\text{18-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (7a), $[(\text{RbCp})_4(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (9a) und $[\{K\text{Cp}(\text{18-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (8a; Abb. 7.2).

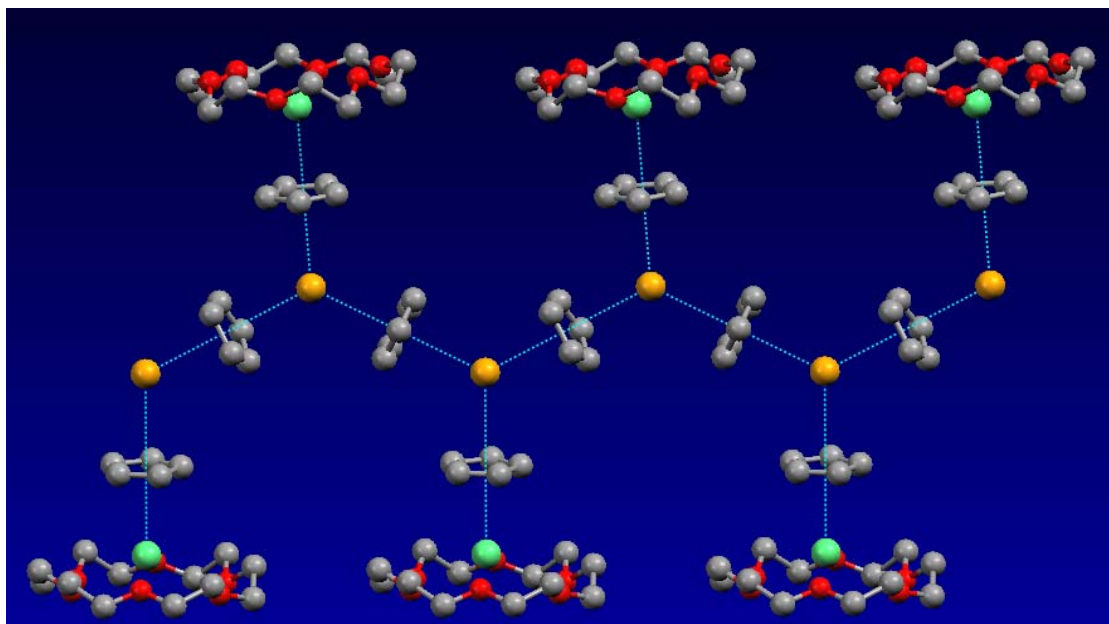


Abb. 7.1: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $[(\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}) \cdot 2.5\text{THF}]_n$ (10a).

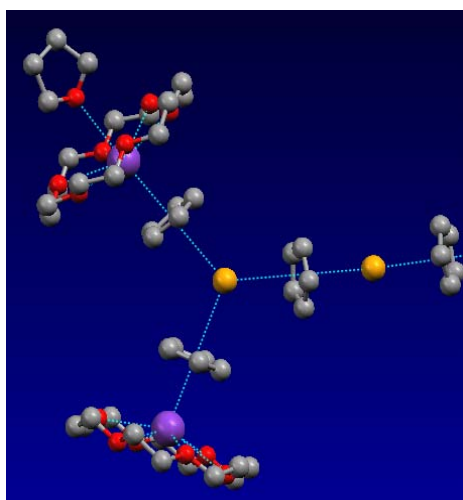


Abb. 7.2: Strukturmodell von $[\{K\text{Cp}(\text{18-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (8a).

In Erwartung ähnlicher Strukturen wurden ebenfalls die aromatischen Carbanionen abgewandelt und in einem 2 : 1-Verhältnis von $\text{MR} + \text{MR}' : \text{Krone}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Fl}$) umgesetzt. Überraschenderweise entstanden aber die salzartigen Verbindungen $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (12a; Abb. 7.3) und $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (13a) mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 3 : 3 : 4 ($\text{MR} : \text{MR}' : \text{Krone}$, $\text{M} = \text{Cs}$ und $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) sowie $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl} \cdot 2\text{THF}$ (14a; Abb. 7.3) mit folgender Stöchiometrie: $\text{MR} + \text{MR}' : \text{Krone}$ im 1 : 1-Verhältnis ($\text{M} = \text{K}$, $\text{R} = \text{Cp}$ und $\text{R}' = \text{Fl}$).

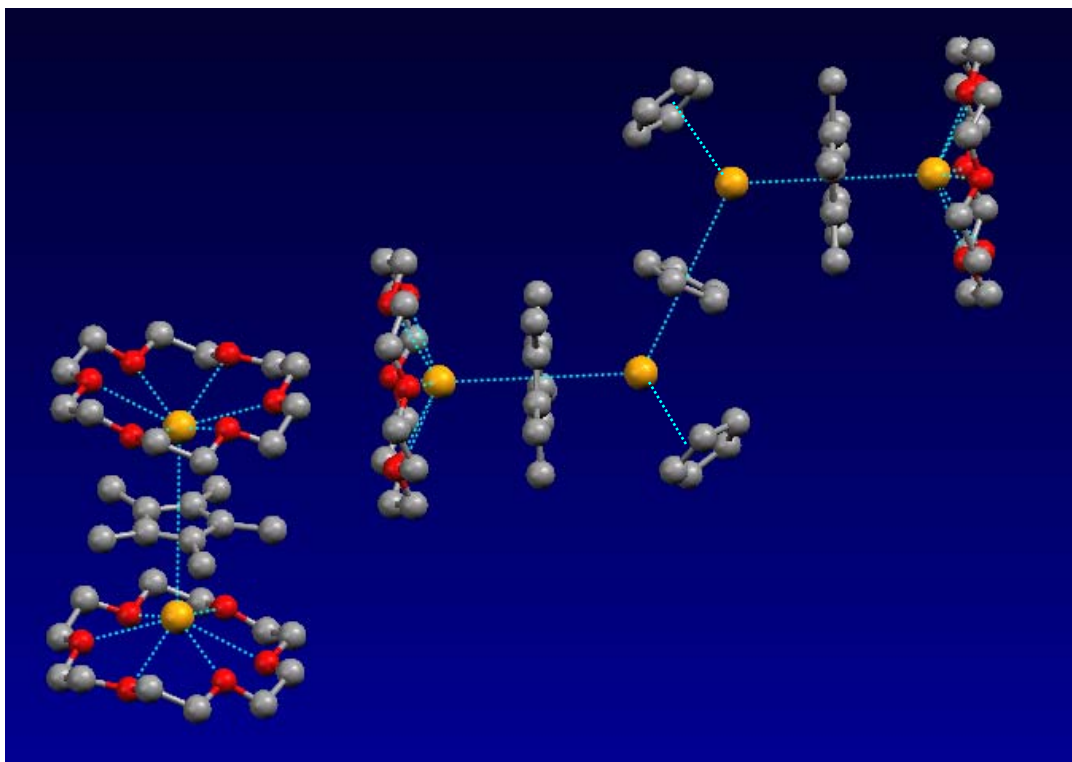


Abb. 7.3: Struktur von $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (12a).

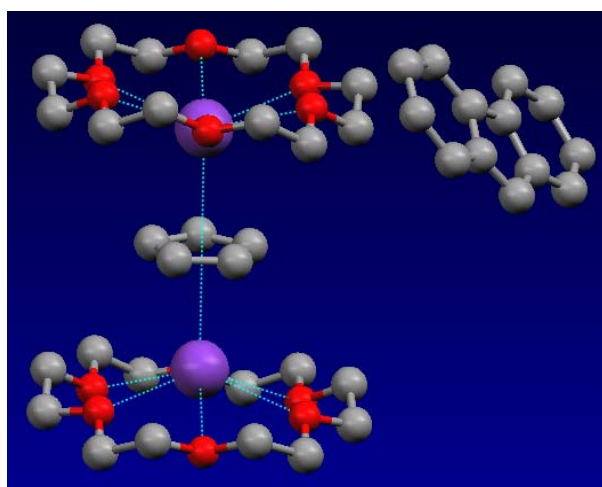


Abb. 7.4: Strukturmodell von $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}^*\cdot 2\text{THF}$ (14a).

Demnach handelt es sich um ionische Invers-Sandwich-Komplexe. Bisher waren nur drei salzartige Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexe bekannt. Auf diesen eher zufällig entstandenen Ergebnissen basierend konnte nun eine gezielte Synthese derartiger Verbindungen erfolgen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt die Übertragung der zuvor auf dem Gebiet der Alkalimetall-

organyle erzielten Ergebnisse auf Verbindungen des Magnesiums. Trotz der großen Anzahl von Magnesiumorganyle wurden kaum Untersuchungen bezüglich der Koordinationschemie mit makrocyclischen Polyethern durchgeführt. Bisher gab es nur wenige Organomagnesiumkomplexe mit Kronenethern als Liganden und keine Magnesium-Kronenetherkomplexe mit den aromatischen Carbanionen Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid (Cp^- , Cp^{*-} , Ind $^-$ und Fl $^-$).

Erstaunlicherweise entstanden vollkommen andere Strukturtypen als zuvor bei den Alkalimetallorganyle beschrieben.

Es konnten Organomagnesiumverbindungen des allgemeinen Typs $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{THF}$, Pyridin; $\text{R} = \text{Cp}$, Ind, Fl) synthetisiert werden. Dabei handelt es sich um die ionischen Verbindungen $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (**20c**; Abb. 7.5), $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (**20d**), $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (**21**) und $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (**22**). Des Weiteren wurden Alkylmagnesiumverbindungen vom Typ $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{THF}$, ohne Ligand und $\text{R} = \text{Cp}$) dargestellt, nämlich die Verbindungen $[\text{MgMe}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ (**24a**) und $[\text{MgMe}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**; Abb. 7.6). Die Röntgenstrukturaufklärung geeigneter Kristalle ergab, dass die Cyclopentadienid-, Indenid- und Fluorenid-Anionen nicht am Mg^{2+} -Kation koordiniert bleiben, sondern im Festkörper als freie, „nackte“ Carbanionen vorliegen.

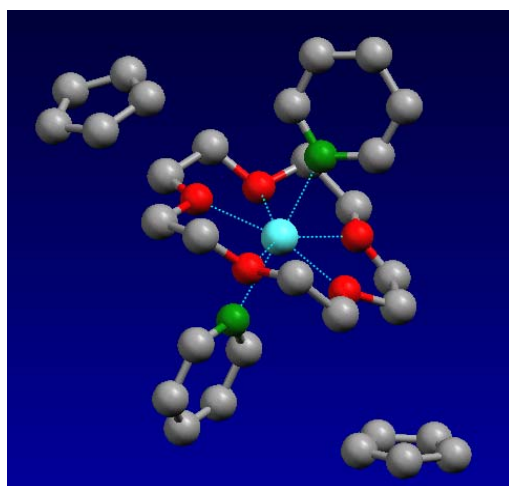


Abb. 7.5: Struktur von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (**20c**).

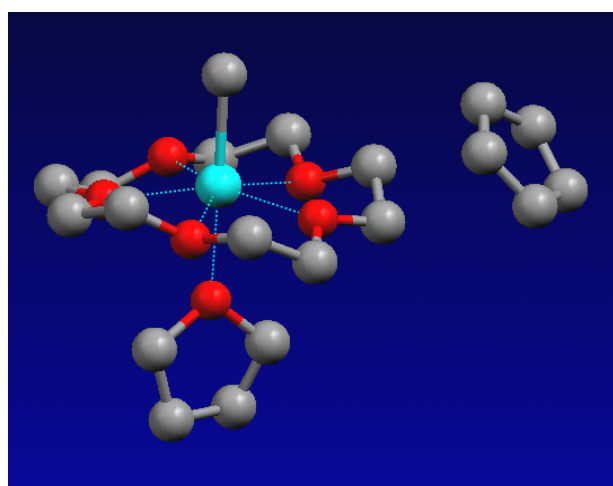


Abb. 7.6: Struktur von $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**).

Metallorganische Verbindungen mit solchen freien Carbanionen sind sehr selten, insbesondere ohne dabei fehlgeordnet vorzuliegen (derzeit sind nur zwei dieser Erdalkalimetall-Verbindungen bekannt; Tab. 6.11 auf S. 104). Die Kationen dieser Strukturen besitzen eine pentagonal-bipyramidale Molekülgestalt und das Mg^{2+} -Ion die Koordinationszahl 7 (außer **24a** mit einer KZ von 6).

Außerdem konnten eine Reihe interessanter Zufallsprodukte ohne koordinierenden Kronenether erhalten werden, wie etwa der Magnesium-Komplex $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (**23**; Abb. 7.7).

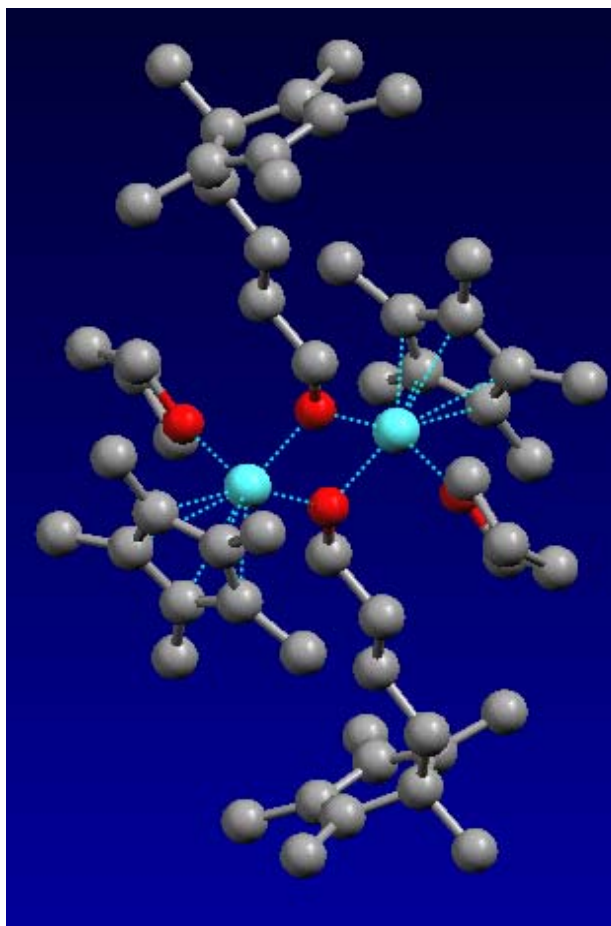


Abb. 7.7: Struktur von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23**).**

koordiniert. Zu den eher zufällig synthetisierten Verbindungen gehören auch die beiden Basenaddukte des Magnesiums $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (**25**; Abb. 7.8) und $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (**26**).

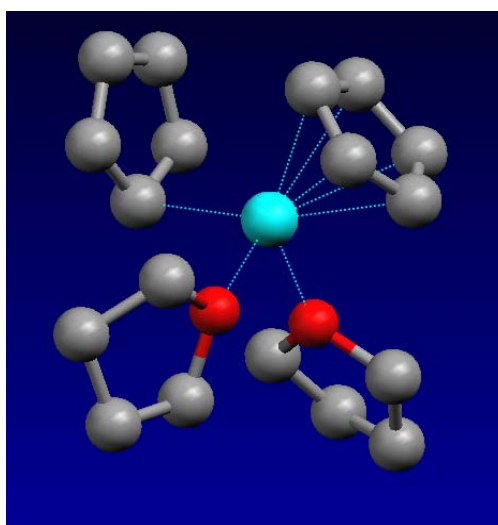


Abb. 7.8: Struktur von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25**).**

Dieser Komplex kristallisierte bei dem lohnenswerten Versuch eine Verbindung vom Typ:

$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ ($\text{L} = \text{Pyridin}$; $\text{R} = \text{Cp}^*$) mit freien Pentamethylcyclopentadienyl-Anionen zu synthetisieren, denn die Struktur eines derartigen Komplexes konnte bisher noch nie röntgenographisch aufgeklärt werden. Das Mg^{2+} -Ion besitzt die Koordinationzahl 4 und ist dabei verzerrt tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben. In dem zentrosymmetrischen Dimer sind zwei Mg^{2+} -Ionen über zwei Butanolato-Einheiten verbrückend miteinander verbunden. Dabei sind beide Mg^{2+} -Ionen jeweils durch einen Cp^* -Ring und ein Tetrahydrofuran-Molekül

Sie besitzen eine verzerrt tetraedrische Molekülgestalt und das Magnesium-Ion die Koordinationszahl 4. Die Koordination zweier THF-Moleküle an MgCp_2 in **25** (Pyridin-Moleküle in **26**) führt – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – zu einer Veränderung der Wechselwirkung eines Cyclopentadienyl-Ringes von η^5 auf η^1 (von η^5 auf η^2 in **26**). Insgesamt gibt es nun als wesentliches Ergebnis der hier vorliegenden Arbeit sechs weitere Magnesium-Verbindungen mit „nackten“, unkoordinierten

Carbanionen (Cp^- , Ind^- , Fl^-), wovon drei Strukturen freie Cyclopentadienyl-Ringe

enthalten, die nicht fehlgeordnet sind. Auf dem Forschungsgebiet der Alkalimetallorganyle konnte die faszinierende Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse aufgezeigt und ihre Bindungsverhältnisse besser verstanden werden. Dabei konnten für das Cäsium- und Rubidium-Ion völlig neue Umgebungen aufgeklärt werden. Die zunehmenden Kenntnisse über die Faktoren, welche die Bindungsverhältnisse in solchen Komplexen bestimmen und die stetig steigende Anzahl von Alkalimetallorganyl-Verbindungen, lassen hoffen, dass derartige Verbindungen zukünftig sehr viel gezielter synthetisiert werden können.

8 Summary

This thesis reports on recent results on the field of research of organo alkali metal and organo magnesium compounds. These are in particular organo metals containing π -delocalized resonance-stabilized carbanions such as cyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, indenyl and fluorenyl (Cp^- , Cp^{*} , Ind^- and Fl^-) as well as monocyclic polyether of the crown ether type (15-crown-5 and 18-crown-6). A wealth of novel compounds of the alkali metals potassium, rubidium and cesium as well as of the alkaline-earth metal magnesium are described, whose molecular structures have been investigated by single-crystal structure determination.

So far the amount of crystal structures of the organo alkali metals potassium, rubidium and cesium known from the literature is very small, since the poor solubility of the metal compounds and the difficulties in growing single crystals complicated the determination of new structures by single-crystal structural analysis. These circumstances led to the use of crown ethers as complex ligands in the working groups of Olbrich and Behrens. Thus, a great number of novel crown ether adducts of organo alkali metals and organo magnesium metals with an astonishing structural variety could have been characterized.

Starting point of the in the following described results were the solvent-separated ion pair complex $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$ and the rather accidentally synthesized binuclear complex $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2]\text{Cp}^{36}$. In the course of the effort to replace the $[\text{PPh}_4]^+$ -cation by the inverse sandwich cation $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2]^+$ to isolate the not as yet known compound “ $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]$ ”, a novel type of an alkali metal cyclopentadienyl complex crystallised entirely unexpected: namely the first heterobimetallic alkali metal cyclopentadienyl complex **($[\text{RbCp}(18\text{-crown-6})\text{CsCp}] \cdot 2.5\text{THF}$)_n (10a; Fig. 8.1)**. Target compound and the actually isolated compound **10a** have the same stoichiometric composition (in the ratio of MCp to 18-crown-6 of 2 : 1; M = Rb, Cs). The polymeric shape of **10a** can be described as polymeric CsCp-zigzag-chains with RbCp(18-crown-6)-units alternately coordinated above and underneath these chains. Consequently, the cesiumion is surrounded by three η^5 -coordinated cyclopentadienyl rings – an absolutely new manner to coordinate for cesiumions. By varying the alkali metal cyclopentadienide (KCp, RbCp and CsCp) the polymeric cesium compound **($[\text{CsCp}(18\text{-crown-6})\text{CsCp}] \cdot 2.75\text{THF}$)_n (11a)** and three tetranuclear heterobimetallic alkali metal cyclopentadienide derivatives could be obtained:

$[\{K\text{Cp}(18\text{-crown-6})\}_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2]\cdot\text{THF}$ (7a), $[(\text{RbCp})_4(18\text{-crown-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (9a) and $[\{K\text{Cp}(18\text{-crown-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\text{THF}$ (8a; Fig. 8.2).

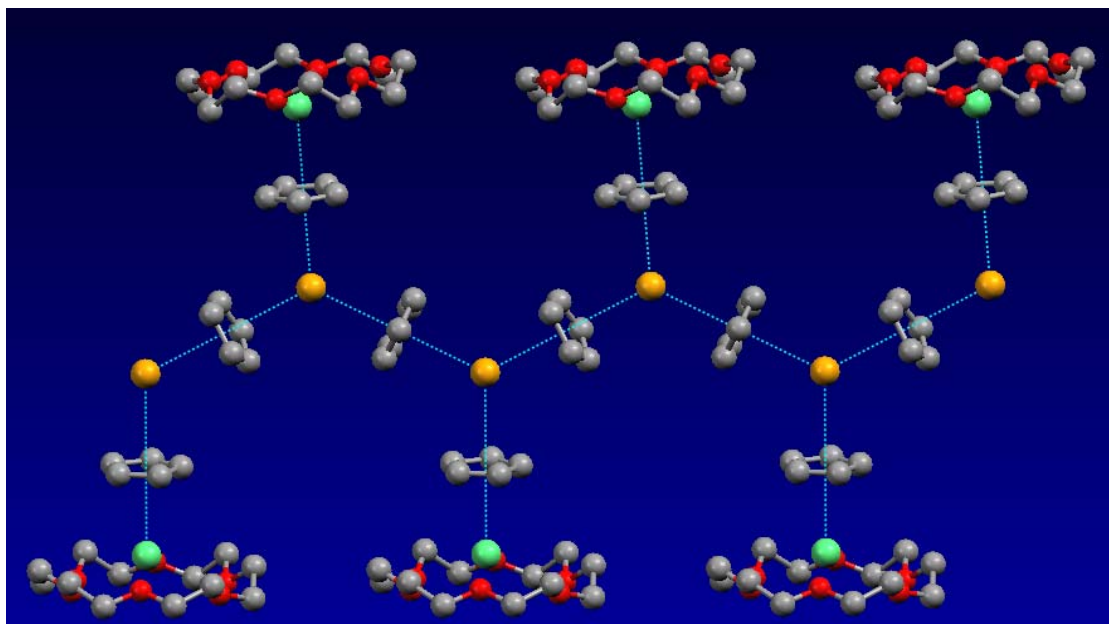


Fig. 8.1: Facet of the polymeric structure of $[(\text{RbCp}(18\text{-crown-6})\text{CsCp})\cdot 2.5\text{THF}]_n$ (10a).

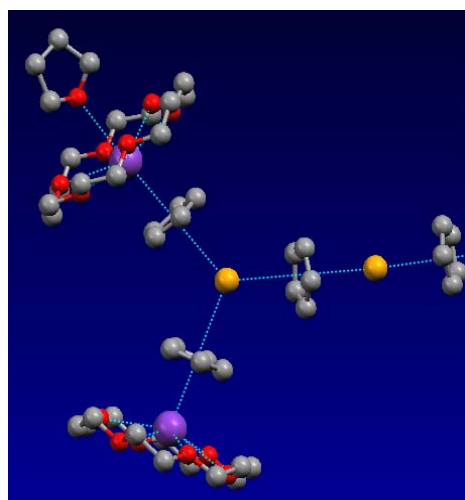


Fig. 8.2: Structure of $[\{K\text{Cp}(18\text{-crown-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\text{THF}$ (8a).

In anticipation of similar structures the aromatic carbanions were modified likewise and converted in a stoichiometric ratio of 2 : 1 ($\text{MR} + \text{MR}' : \text{crown}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Fl}$). Surprisingly the solvent-separated ion pairs $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-crown-6})_2]$ $[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-crown-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (12a; Fig. 8.3) and $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-crown-6})_2]$ $[\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-crown-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (13a) with the stoichiometric composition of 3 : 3 : 4 ($\text{MR} : \text{MR}' : \text{crown}$, $\text{M} = \text{Cs}$ and $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) as well as $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2]$

$\text{Fl}\cdot 2\text{THF}$ (14a; Fig. 8.4) with the stoichiometric ratio of 1 : 1 ($\text{MR} + \text{MR}' : \text{crown}$; $\text{M} = \text{K}$, $\text{R} = \text{Cp}$ and $\text{R}' = \text{Fl}$) were obtained.

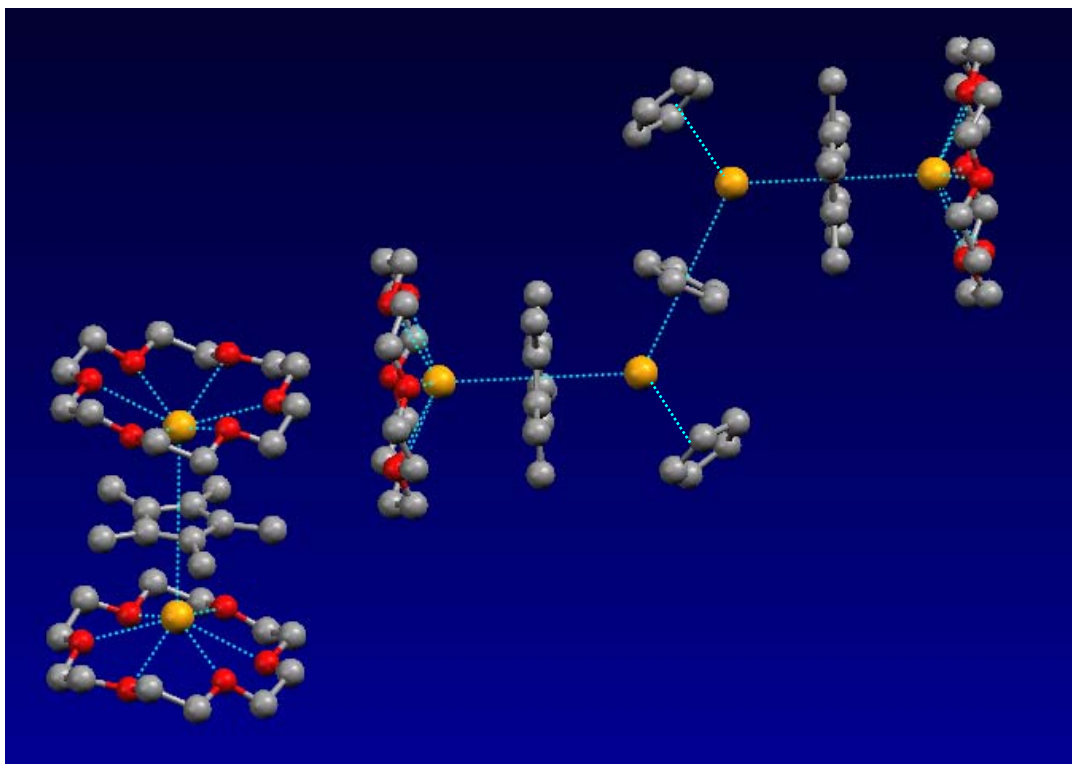


Fig. 8.3: Structure of $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-crown-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-crown-6})_2]\cdot 2\text{THF}$ (12a).

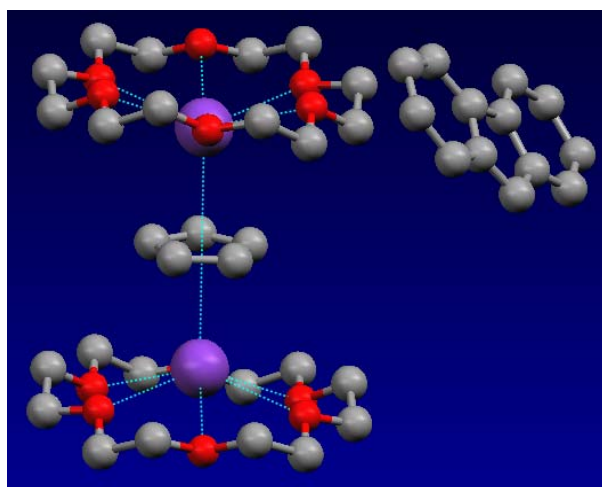


Fig. 8.4: Structure of $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2]\text{FI}\cdot 2\text{THF}$ (14a).

They are therefore solvent-separated ion pairs (SSIPs) of inverse sandwich complexes. Up to now only three salt-like alkali metal inverse sandwich complexes had been known. Based on these rather accidentally received results a systematic preparation of such compounds could be realized.

The second part of this thesis deals with transferring the results in the field of alkali metal organo complexes gained before to magnesium compounds. Despite the great number of magnesium organo compounds research in coordinated chemistry of macrocyclic polyethers was hardly conducted. So far only few magnesium organo complexes with crown ethers as ligands are known and there are no magnesium crown ether complexes containing the aromatic carbanions cyclopentadienide, pentamethylcyclopentadienide, indenide and fluorenyl (Cp⁻, Cp^{*-}, Ind⁻ and FI⁻).

Astonishingly structural types are absolutely different from the above-mentioned alkali metal organo compounds.

Organomagnesium compounds of the following general type were synthesized: $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{R}^-$ (L = THF, pyridine; R = Cp, Ind, Fl). In detail these are the ionic compounds $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (**20c**; Fig. 8.5), $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (**20d**), $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (**21**) and $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (**22**). Moreover alkylmagnesium compounds of the type $[\text{MeMg}(\text{15-crown-5})\text{L}]^+ \text{R}^-$ (L = THF, no ligand and R = Cp) were prepared, that is to say the compounds $[\text{MgMe}(\text{15-crown-5})]\text{Cp}$ (**24a**) and $[\text{MgMe}(\text{15-crown-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (**24b**; Fig. 8.6). Determination crystals by single-crystal structural analysis did not result in cyclopentadienide-, indenide- and fluorenyl-anions remaining coordinated to Mg^{2+} -cations but exist as free “naked” carbanions in the solid state structure.

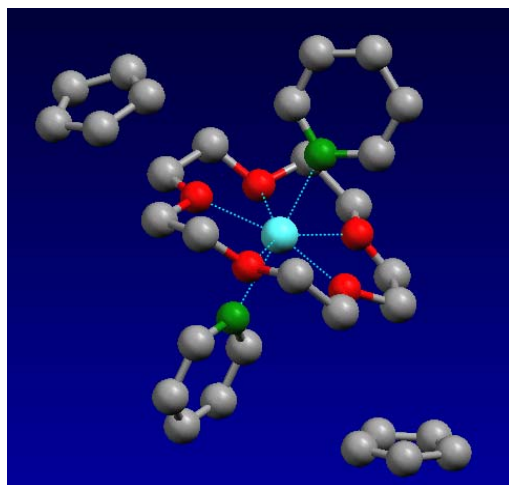


Fig. 8.5: Structure of $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c**).**

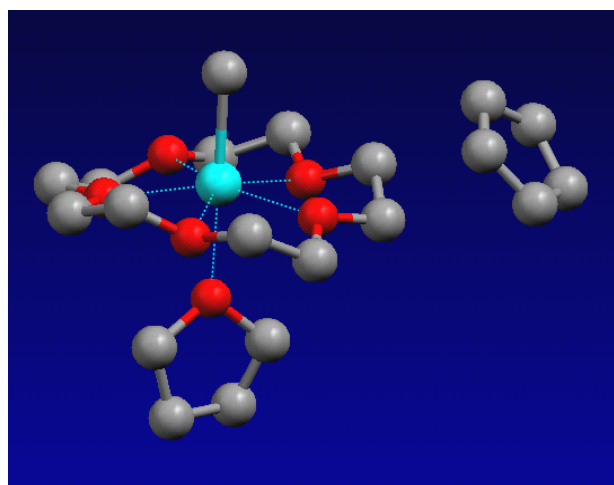


Fig. 8.6: Structure of $[\text{MeMg}(\text{15-crown-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (24b**).**

Organometallic compounds with such free carbanions are very exceptional, above all without being disordered (at present only two of this sort of alkaline-earth compounds are known; table 6.11 page. 104). The cations of these compounds possess a pentagonal-bipyramidal molecular structure and the Mg^{2+} -ions the coordination number 7 (apart from **24a** with the coordination number 6).

In Addition a series of interesting random products without coordinating crown ethers could be obtained, for instance the magnesium complex $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (**23**; Fig. 8.7).

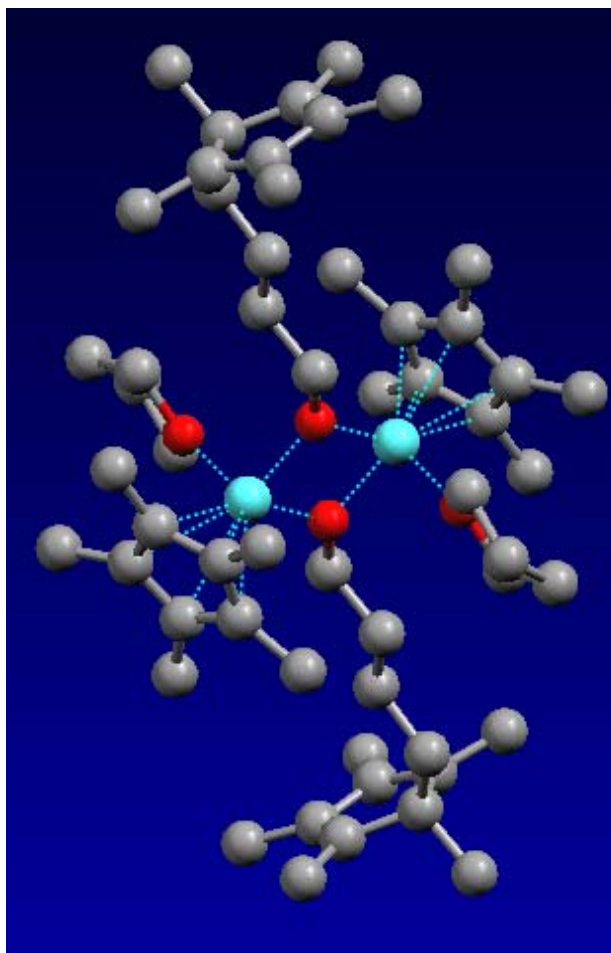


Fig. 8.7: Structure of $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23**).**

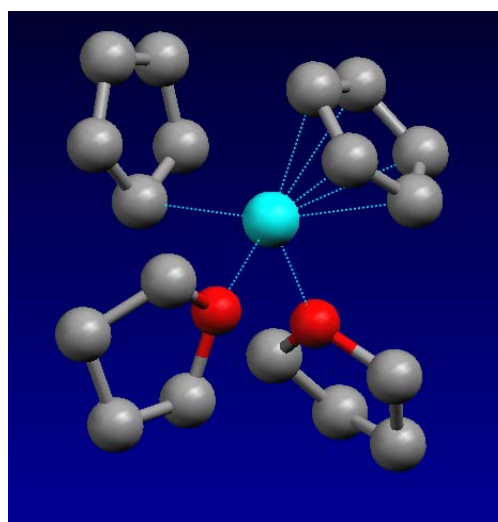


Fig. 8.8: Structure of $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25**).**

This complex crystallized during the worthwhile attempt to synthesize a compound of the type:

$[\text{Mg}(\text{15-crown-5})\text{L}_2]^{2+} 2 \text{ R}^-$ (L = pyridine; R = Cp^{*}) with free pentamethylcyclopentadienyl-anions, since the structure of such a complex has never been determined by single-crystal structural analysis before. The Mg²⁺-ion possesses the coordination number 4 and is surrounded by its four ligands in a distorted tetrahedral manner. In this centrosymmetric dimer two butoxide-units bridge two Mg²⁺-ions. Both are coordinated by a Cp^{*}-ring and a tetrahydrofuran-molecule respectively. Equally by random synthesized compounds are the magnesium base adducts **MgCp₂(thf)₂** (**25**; Fig. 8.8) and **MgCp₂(py)₂** (**26**).

They have a distorted tetrahedral molecular structure and the Mg²⁺-ion the coordination number 4. Coordination of two THF-molecules to MgCp₂ in **25** (pyridine-molecules in **26**) leads – most probably for steric reasons – to a change in coordination of one cyclopentadienyl-ring from η⁵ to η¹ (from η⁵ to η² in **26**). As a substantial result of this work 6 novel magnesium compounds with “naked” carbanions (Cp⁻, Ind⁻, Fl⁻) were obtained, whereof three structures possess cyclopentadienyl-rings that are not

disordered. On the field of research of organo alkali metal a fascinating structural diversity could be described so as to contribute to a better understanding of their modes

8 Summary

of combination. Entirely new surroundings for the cesium- and rubidium-ion could be determined. The growing knowledge about the factors determining the bonding in such complexes and the continuously increasing number of crystal structures of organo alkali metal compounds show good promise, that they come to be much better directly synthesized for the future.

B Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

1.1 Präparative Methoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungen sowie alle weiteren an den Präparaten durchgeführten Arbeiten erfolgten unter Anwendung der Schlenk-Technik^{105,106} in Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventilen und nachgereinigtem Argon (Oxisorp Anlage, Fa. Messer Griesheim) als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült.

1.2 Ausgangsverbindungen

1.2.1 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Von der Firma Merck KGaA (Darmstadt) wurden die nachfolgenden Chemikalien bezogen: Benzophenon, Dicyclopentadien, Diethylether, Fluoren, Hexamethyldisilazan, *n*-Hexan, Inden, Kalium, Kaliumhydrid, 18-Krone-6, 15-Krone-5, 12-Krone-4, Natrium, Pentamethylcyclopentadien, Phosphorpentoxid, Pyridin, Tetrahydrofuran und Toluol. Tetrahydrofuran-*d*₈, Pyridin-*d*₅, Toluol-*d*₈ und DMSO-*d*₆ wurden bei der Firma Deutero GmbH (Kastellaun), Rubidium sowie Cäsium wurden bei der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH und Schweiß-Argon wurde bei der Firma Linde bezogen. Außerdem wurden Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium und Bis(cyclopentadienyl)magnesium bei der Firma ABCR GmbH & Co (Karlsruhe) sowie Dibutylmagnesium-Lösung in Heptan bei dem Unternehmen Fluka Chemie AG erworben.

Die Befreiung der verwendeten Lösungsmittel von Wasser- und Sauerstoffspuren geschah in üblichen Umlaufdestillationsapparaturen. Als Trockenmittel wurde entweder Kalium oder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether) eingesetzt. Pyridin wurde mit Calciumhydrid unter Rückfluss getrocknet.

Der Kronenether 18-Krone-6 wurde mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet, während die Kronenether 15-Krone-5 und 12-Krone-4 über Natrium getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert wurden. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse sowie das Nujol,

welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert.

1.2.2 Literaturbekannte Ausgangsverbindungen

Bei den Ausgangsverbindungen in Kapitel 2.1 bis 2.6 sowie 2.15 bis 2.18 handelt es sich um literaturbekannte Ausgangsverbindungen. Sie wurden den Literaturangaben entsprechend oder in leicht abgewandelter Form dargestellt. Die Charakterisierung dieser Substanzen erfolgte mittels IR-Spektroskopie und CHN-Analytik.

1.3 Elementaranalysen

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

1.4 Schmelzpunktbestimmungen

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

1.5 IR-Spektroskopie

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

1.6 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren wurde an einem Gerät der Firma Varian (Typ: Gemini 2000 BB) bei 200 MHz (^1H -NMR) und bei 50.3 MHz (^{13}C -NMR) vorgenommen. Die Messungen erfolgten bei 25 °C gegen TMS oder dem deuterierten Lösungsmittel als internem Standard in getrocknetem THF- d_8 , Pyridin- d_5 , Toluol- d_8 oder DMSO- d_6 .

1.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

1.7.1 Präparation

Die Präparation erfolgte, indem einige der gezüchteten Kristalle unter Schutzgas-Atmosphäre in ein inertes, viskoses Paraffinöl (Firma Burmah Oil) gegeben wurden, in dem die extrem luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle eine Haltbarkeit von 15 bis 20 Minuten aufwiesen. Diese Zeit wurde genutzt, um unter dem Polarisationsmikroskop eine Kristallauswahl vorzunehmen. Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet, die auf dem Goniometerkopf montiert war. Der Goniometerkopf wurde umgehend auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, wodurch der Kristall sich bis zum Ende der Messung in inerter Umgebung befand.

1.7.2 Datensammlung

Die Aufnahme der Datensätze geschah mit Hilfe von rechnergesteuerten, automatischen Diffraktometern, die mit Tieftemperaturanlagen ausgestattet waren. Die Messungen erfolgten auf vier verschiedenen Diffraktometern: 1) Vierkreisdiffraktometer der Universität Hamburg, 2) modernes Diffraktometer mit Flächenzähler der Universität Magdeburg sowie 3) und 4) Diffraktometer der Universität Bremen.

1) CAD4 der Firma Enraf-Nonius, betrieben mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem CAD4-Steuerungsprogramm EXPRESS¹⁰⁷, die Datenreduktion mit dem Programm CADSHEL¹⁰⁸.

2) SMART CCD der Firma Siemens, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT¹⁰⁹ ausgelesen.

3) Stoe IPDS, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm).

4) P4 der Firma Siemens, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm).

Die Kristalle wurden auf den Geräten genau zentriert und zur Ermittlung der Streuqualität wurde ein Rotationsphoto angefertigt. Mit Hilfe des Kalkulations-Programms ANALYSE¹¹⁰ wurden die molaren Massen und Absorptionskoeffizienten berechnet. Bei den Vierkreisdiffraktometern wurden mit Hilfe der Photos 15 Reflexe ausgewählt und hiermit ein vorläufiges Gitter indiziert. Anhand der gefundenen Zellparameter konnten 25 stärkere Reflexe im höheren θ -Bereich ausgewählt und damit das vorläufige Gitter verfeinert werden. Es wurde mit der $\omega/2\theta$ -Scan-Methode und Graphitmonochromator gemessen. In kontinuierlichen Abständen wurde die Orientierung und Intensität ausgewählter Reflexe geprüft. Die vorläufigen Zellparameter und die Orientierungsmatrix bei den Messungen mit dem CCD-Gerät ergaben sich durch LSQ-Verfeinerung von Reflexen, die in drei unterschiedlichen Sätzen von 15 Frames im Bereich $0^\circ < \theta < 23^\circ$ gefunden wurden. Die halbe Kugel des reziproken Gitters wurde jeweils mit 1271 Frames in drei Positionen der Kamera gemessen, wobei die Frame-Weite 0.3° in θ betrug.

1.7.3 Auswertung

Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund der systematischen Auslöschungs-Bedingungen wurde mit dem Programm XPREP¹¹¹ vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der Direkten Methoden durch das Programm SHELXS-97¹¹² gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97¹¹³ verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Liganden wurden in Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem „riding model“ verfeinert.

Notwendige Absorptionskorrekturen wurden mit den Programmen DIFABS¹¹⁴ und SADABS¹¹⁵ vorgenommen. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm XCIF¹¹¹ genutzt. Die Molekülstrukturzeichnungen wurden mit den Programmen XP¹¹¹ der Firma Siemens, XSHELL¹¹⁶ von Bruker und MERCURY¹¹⁷ vom Cambridge Crystallographic Data Center erstellt.

Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten, jeweils ein Ellipsoidenmodell mit gekennzeichneten Atomen sowie eine Zellzeichnung im *Röntgenographischen Teil* dieser Arbeit aufgeführt. Spezielle, individuelle

Verfeinerungstechniken, die oben nicht beschrieben worden sind, wurden ausführlich in den Hinterlegungsdaten geschildert.

Die im *Röntgenographischen Teil* angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert:

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

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^4}} \quad \text{Gl. B-2}$$

1.8 Sicherheitsdaten¹¹⁸ verwendeter Substanzen und Entsorgung
Tab. 1.1: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen.

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Argon	-	-	3,7
Benzophenon	N	1	22,24/25
<i>n</i> -Butyllithium	C, F+	15,17,34	16,43
Cäsium	F, C	14/15,34	8,26,43.7
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Dicyclopentadien	T	10,36/37/38,22	26,28
Diethylether	F+	12,19	9,16,29
Dibutylmagnesium	F, C	11,14/15,34	7/8,16,26,36/37/3 9,43.11,45
Dimethylmagnesium	F, C	11,14/15,34	7/8,16,26,36/37/3 9,43.11,45
Ethanol	F	11	7,16
Fluoren	-	-	-
1,1,1,3,3,3- Hexamethyldisilazan	F, Xn	11,20/21/22	16,36/37
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	11,20,48	9,16,24/25
Inden	-	-	-
Isopropanol	Xn	-	-
Kalium	C, F	14/15,34	5,8,43
Kaliumhydrid	F, C	15,34	7/8,26,36
12-Krone-4	-	-	-
15-Krone-5	Xn	22	25
18-Krone-6	Xn	22,37/38	22,28
Natrium	F, C	14/15,34	5.3,8,43.7

Natriumhydrid	C, F	15,34	7/8,24/25,43
1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopentadien	-	10	-
Phosphorpentoxid	C	35	22,26
Pyridin	F, Xn	11,20/21/22	26,28.1
Rubidium	F, C	14/15,34	8,26,43.7
Tetrahydrofuran	F, Xi	11,19,36/37	16,29,33
TMS	F+	12	9,16,29,43.3
Toluol	Xn, F	47,11,20	16,25,53

Durch ihre Reaktivität gegenüber allen wasserhaltigen Stoffen stellen die dargestellten polaren Organometallverbindungen eine Gefahrenquelle dar. Es sollte jeglicher Hautkontakt vermieden werden.

Die Alkalimetallorganyle werden durch vorsichtige Hydrolyse mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch entsorgt. Die organische Phase wird mit Petrolether ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösungsmittel gegeben. Die wässrige Phase wird nach dem Neutralisieren in den Ausguss verbracht.

Alle verwendeten Lösungsmittel werden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel der Entsorgung zugeführt.

Die Reste von Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden werden unter Schutzgas in drei Stufen in einem inerten Lösungsmittel durch vorsichtiges Zutropfen von Isopropanol, dann Ethanol und nach abgeschlossener Wasserstoffentwicklung durch Zugabe von Wasser entsorgt.

Die dargestellten Magnesiumorganyle werden durch Zugabe von *n*-Butanol und einen Überschuss an Wasser zersetzt und die Phasen getrennt entsorgt.

2 Darstellung der Verbindungen

2.1 Darstellung von KCp^{19} (1)

Zu einer Suspension von 1.12 g (27.9 mmol) Kaliumhydrid in 50 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 3.0 mL (36.4 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien getropft. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens eingeeengt und mit 25 mL Cyclopentan versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Feststoff wird zweimal mit je 10 mL Cyclopentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein weißes Pulver.

Molare Masse: 104.2 g/mol

Gesamtausbeute: 1.4 g (13.9 mmol) = 49.8 %

Löslichkeit: gut in Diethylether und heißem THF, schwerlöslich in Cyclopentan

Elementaranalyse:	$\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$		
	C	H	K
berechnet [%]:	57.6	4.8	37.6
gefunden [%]:	56.8	4.5	n.b.

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3061, 3049, 1571, 1007, 732, 706

2.2 Darstellung von RbCp^{36} (2)

Zu 1.35 g (15.8 mmol) Rubidium in 100 mL Tetrahydrofuran werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 1.70 mL (20.0 mmol) Cyclopentadien zugetropft. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und weitere 100 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Die fast klare Lösung wird filtriert und auf

10 % eingengt. Das weiße Produkt wird zweimal mit insgesamt 100 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Molare Masse: 150.6 g/mol

Gesamtausbeute: 1.89 g (12.6 mmol) = 84 %

Löslichkeit: gut in heißem THF, schlecht in Cyclopentan

Zersetzung: ab 220 °C

Elementaranalyse:	C ₅ H ₅ Rb		
	C	H	Rb
berechnet [%]:	39.9	3.4	56.7
gefunden [%]:	39.9	3.7	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3058, 3034, 1266, 1152, 1012, 1003, 720, 697, 670

2.3 Darstellung von RbCp*³⁶ (3)

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

Molare Masse: 220.7 g/mol

Gesamtausbeute: 2.48 g (11.20 mmol) = 63 %

Löslichkeit: sehr gut in Pyridin, wenig in heißem THF, nicht in Diethylether

Schmelzpunkt: bis 300 °C ungeschmolzen und unzersetzt

2 Darstellung der Verbindungen

Elementaranalyse:	C ₁₀ H ₁₅ Rb		
	C	H	Rb
berechnet [%]:	54.4	6.9	38.7
gefunden [%]:	53.6	6.8	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 2719, 1562, 1264, 1157, 1082, 1064, 1001, 643

2.4 Darstellung von CsCp³⁶ (4)

Zu 0.95 g (7.1 mmol) Cäsium in 45 mL Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 0.89 mL (10.7 mmol) Cyclopentadien zugegeben. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 50 °C erwärmt und filtriert. Die klare Lösung wird auf 10 % eingedampft und das weiße Produkt zweimal mit insgesamt 50 mL Cyclopentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es ergibt sich ein feines, weißes Pulver.

Molare Masse: 198.5 g/mol

Gesamtausbeute: 1.40 g (7.05 mmol) = 99 %

Löslichkeit: gut in heißem THF, nicht in Diethylether

Zersetzung: über 210 °C

Elementaranalyse:	C ₅ H ₅ Cs		
	C	H	Cs
berechnet [%]:	30.4	2.6	67.0
gefunden [%]:	30.4	2.7	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3059, 3037, 1269, 1154, 1013, 1004, 720, 698, 669

2.5 Darstellung von CsCp⁺³⁶ (5)

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

Molare Masse: 268.1 g/mol

Gesamtausbeute: 0.72 g (2.69 mmol) = 81 %

Löslichkeit: gut in heißem THF, unlöslich in Diethylether

Schmelzpunkt: bis 350 °C unverändert

Elementaranalyse:	C ₁₀ H ₁₅ Cs		
	C	H	Cs
berechnet [%]:	44.8	5.6	49.6
gefunden [%]:	44.3	5.7	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 2719, 1562, 1264, 1157, 1082, 1064, 1001, 643

2.6 Darstellung von KFI¹²⁰ (6)

Zu einer Suspension von 0.30 g (7.48 mmol) Kaliumhydrid in 15 mL THF werden 0.93 g (5.6 mmol) Fluoren, gelöst in 20 mL THF, bei Raumtemperatur gegeben. Der Reaktionsansatz wird 4 Stunden bei 55 °C gerührt. Die orange Lösung wird filtriert und auf 20 % eingengt. Durch die Zugabe von 15 mL Toluol wird das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert und mehrfach mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen und anschließend 12 Stunden bei 75 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Pulver.

2 Darstellung der Verbindungen

Molare Masse: 204.3 g/mol

Gesamtausbeute: 0.72 g (3.53 mmol) = 47 %

Löslichkeit: gut in THF, schlecht in Diethylether und Toluol

Zersetzung: ab 125 °C

Elementaranalyse:	C ₁₃ H ₉ K		
	C	H	K
berechnet [%]:	76.5	4.5	19.0
gefunden [%]:	75.2	4.6	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3047, 3026, 1564, 1437, 1322, 1225, 1198, 1109, 982, 756, 739

2.7 Darstellung von [KCp(18-Krone-6)RbCp] (7)

Zu einer Suspension von 110 mg (1.1 mmol) KCp in 45 mL THF werden 170 mg (1.1 mmol) RbCp gegeben. Unter Rühren werden 310 mg (1.2 mmol) 18-Krone-6 zugegeben, wobei eine klare rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 519.07 g/mol

Gesamtausbeute: 0.51 g (0.98 mmol) = 87 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether, *n*-Hexan und Toluol

Zersetzung: < 145 °C

Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₃₄ KO ₆ Rb				
	C	H	O	Rb	K
berechnet [%]:	50.9	6.6	18.5	16.5	7.5
gefunden [%]:	49.7*	6.8	22.0	n.b.	n.b.

**Offenbar handelt es sich hierbei um eine sehr leichte Oxidation der Substanz bei der Einwaage, wodurch der C-Wert zu niedrig wird.*

¹H-NMR (THF-d₈/TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.58 (s, 10H, C₅H₅); 3.55 (s, 24H, OCH₂)

¹³C-NMR (THF-d₈/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 103.70 (C₅H₅), 70.03 (OCH₂)

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3051, 1351, 1250, 1114, 1059, 1008, 963, 838, 691

Die Umkristallisation von 90 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung [**KCp(18-Krone-6)**]₂(thf){RbCp}₂*THF (**7a**).

2.8 Darstellung von [KCp(18-Krone-6)CsCp] (8)

Zu einer Suspension von 100 mg (0.96 mmol) KCp in 45 mL THF werden 160 mg (0.81 mmol) CsCp gegeben. Unter Rühren werden 220 mg (0.83 mmol) 18-Krone-6 zugegeben, wobei eine klare rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese Lösung bis auf 5 mL eingengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 566.51 g/mol

Gesamtausbeute: 0.43 mg (0.76 mmol) = 94 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether, *n*-Hexan und Toluol

Zersetzung: < 145 °C

Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₃₄ CsKO ₆				
	C	H	O	Cs	K
berechnet [%]:	46.6	6.1	16.9	23.5	6.9
gefunden [%]:	46.0	6.0	15.1	n.b.	n.b.

¹H-NMR (THF-d₈/TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.60 (s, 10H, C₅H₅); 3.59 (s, 24H, OCH₂)

¹³C-NMR (THF-d₈/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 105.35 (C₅H₅), 70.80 (OCH₂)

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3052, 1352, 1250, 1113, 1059, 1007, 964, 837, 683

Die Umkristallisation von 130 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung [{KCp(18-Krone-6)}₂(thf){CsCp}₂]*THF (8a).

2.9 Darstellung von [(RbCp)₄(18-Krone-6)₂] (9)

Zu einer Suspension von 210 mg (1.40 mmol) RbCp in 60 mL THF werden unter Rühren 190 mg (0.72 mmol) 18-Krone-6 gegeben, wobei eine klare rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 565.44 g/mol

Gesamtausbeute: 0.34 g (0.60 mmol) = 86 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether, *n*-Hexan und Toluol

Zersetzung: < 145 °C

Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₃₄ O ₆ Rb ₂			
	C	H	O	Rb
Berechnet [%]:	46.7	6.1	17.0	30.2
Gefunden [%]:	46.6	6.3	16.7	n.b.

¹H-NMR (THF-d₈/TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.63 (s, 20H, C₅H₅); 3.58 (s, 48H, OCH₂)

¹³C-NMR (THF-d₈/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 104.84 (C₅H₅), 70.87 (OCH₂)

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3051, 1350, 1284, 1249, 1108, 1059, 1007, 960, 837, 707, 690

Die Umkristallisation von 100 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung [(RbCp)₄(18-Krone-6)₂]*2THF (9a).

2.10 Darstellung von [RbCp(18-Krone-6)CsCp]_n (10)

Zu einer Suspension von 220 mg (1.1 mmol) CsCp in 40 mL THF werden 170 mg (1.1 mmol) RbCp gegeben. Unter Rühren werden 310 mg (1.1 mmol) 18-Krone-6 zugegeben, wobei eine klare rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese Lösung bis auf 5 mL eingengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 613.89 g/mol

Gesamtausbeute: 0.61 g (0.99 mmol) = 90 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether, *n*-Hexan und Toluol

Zersetzung: < 150 °C

Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₃₄ CsO ₆ Rb				
	C	H	O	Cs	Rb
Berechnet [%]:	43.1	5.6	15.7	21.7	13.9
Gefunden [%]:	43.2	5.2	15.7	n.b.	n.b.

¹H-NMR (THF-d₈/TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.56 (s, 10H, C₅H₅); 3.53 (s, 24H, OCH₂)

¹³C-NMR (THF-d₈/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 104.88 (C₅H₅), 70.05 (OCH₂)

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3053, 1351, 1249, 1111, 1057, 1006, 961, 837, 693

Die Umkristallisation von 170 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung [RbCp(18-Krone-6)CsCp]_n·2.5nTHF (10a).

2.11 Darstellung von $[(\text{CsCp})_2(18\text{-Krone-6})]_n$ (11)

Zu einer Lösung von 270 mg (1.4 mmol) CsCp in 20 mL THF wird unter Rühren 190 mg (0.7 mmol) 18-Krone-6 gegeben, wobei eine klare hellbraune Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fiel das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 660.37 g/mol

Gesamtausbeute: 0.39 g (0.59 mmol) = 87 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether, *n*-Hexan und Toluol

Zersetzung: < 150 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cs}_2\text{O}_6$			
	C	H	O	Cs
berechnet [%]:	40.0	5.2	14.5	40.3
gefunden [%]:	40.4	5.3	14.4	n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.58 (s, 10H, C_5H_5); 3.56 (s, 24H, OCH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 106.20 (C_5H_5), 70.75 (OCH_2)

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3052, 1351, 1285, 1249, 1110, 1059, 1007, 958, 837, 707, 688

Die Umkristallisation von 170 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]_n \cdot 2.75n\text{THF}$ (11a).

2.12 Darstellung von [Cs₂Cp*(18-Krone-6)₂][Cs₄Cp₃Cp*₂(18-Krone-6)₂] (12)

Zu einer Lösung von 270 mg (1.0 mmol) CsCp* in 10 mL THF werden unter Rühren 200 mg (1.0 mmol) RbCp gegeben. Anschließend fügt man 350 mg (1.3 mmol) 18-Krone-6 hinzu, wobei eine leicht trübe rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird kurz bis zur Siedehitze erwärmt und über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese klare rosafarbene Lösung bis auf 5 mL eingedunstet und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 2456.0 g/mol

Gesamtausbeute: 0.62 g (0.25 mmol) = 76 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether und *n*-Hexan

Zersetzung: < 140 °C

Elementaranalyse:	C ₉₃ H ₁₅₆ Cs ₆ O ₂₄			
	C	H	O	Cs
berechnet [%]:	45.5	6.4	15.6	32.5
gefunden [%]:	45.3	6.6	14.8	n.b.

¹H-NMR (THF-d₈/TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.60 (s, 15H, C₅H₅); 3.53 (s, 96H, OCH₂);
1.98 (s, 45H, CH₃-C₅H₅)

¹³C-NMR (THF-d₈/TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 105.60 (C_H3), 104.70 (C₅H₅), 70.84
(OCH₂), 12.52 (C_H3)

Die Umkristallisation von 620 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung [Cs₂Cp*(18-Krone-6)₂][Cs₄Cp₃Cp*₂(18-Krone-6)₂]*2THF(12a).

2.13 Darstellung von $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$ (13)

220 mg (1.0 mmol) RbCp^* werden in 10 mL THF gelöst und unter Rühren 150 mg (1.0 mmol) RbCp zugegeben. Anschließend gibt man 350 mg (1.3 mmol) 18-Krone-6 hinzu, wobei eine leicht trübe rosafarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird kurz bis zur Siedehitze erwärmt und über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese klare rosafarbene Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 2171.09 g/mol

Gesamtausbeute: 0.58 g (0.27 mmol) = 81 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether und *n*-Hexan

Zersetzung: < 140 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{93}\text{H}_{156}\text{O}_{24}\text{Rb}_6$			
	C	H	O	Rb
berechnet [%]:	51.5	7.2	17.7	23.6
gefunden [%]:	50.6	6.9	n.b.	n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.60 (s, 15H, C_5H_5); 3.53 (s, 96H, OCH_2); 1.99 (s, 45H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_5$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 104.60 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 70.87 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 12.52 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3049, 1351, 1284, 1249, 1109, 1006, 960, 837, 721, 691

Die Umkristallisation von 580 mg Produkt aus 10 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (13a).

2.14 Darstellung von $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl}$ (14)

Zu einer Suspension von 80 mg (0.8 mmol) KCp in 15 mL THF werden unter Rühren 160 mg (0.8 mmol) KFl gegeben. Anschließend gibt man 410 mg (1.6 mmol) 18-Krone-6 hinzu, wobei eine leicht trübe orangefarbene Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird kurz bis zur Siedehitze erwärmt und über eine G4-Fritte bei RT filtriert. Anschließend wird diese klare orangefarbene Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt, dabei fällt das Produkt aus. Es wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 837.16 g/mol

Gesamtausbeute: 0.51 g (0.60 mmol) = 79 %

Löslichkeit: gut in THF und Pyridin, schlecht in Ether und *n*-Hexan

Zersetzung: < 130 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{K}_2\text{O}_{12}$			
	C	H	O	K
berechnet [%]:	60.2	7.6	22.9	9.3
gefunden [%]:	60.2	7.8	21.7	n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/200 MHz): δ [ppm] 5.61 (s, 5H, C_5H_5); 3.56 (s, 48H, OCH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 /TMS/50.3 MHz): δ [ppm] 106.40 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 69.22 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$)

**Das „nackte“ Fluorenid-Anion hydrolysiert sehr leicht, deshalb konnten nur Resonanzsignale für FlH gefunden werden.*

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3058, 2722, 1570, 1350, 1283, 1248, 1109, 1056, 1004, 958, 836, 722, 687

Die Umkristallisation von 510 mg Produkt aus 15 mL heißem THF liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl}\cdot 2\text{THF}$ (14a).

2.15 Darstellung von MgCp_2^{121} (15)

Zu 46 mL (46 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesium-Lösung in Heptan werden innerhalb von 1 Stunde 8.3 mL (100 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in leichtem Überschuss zugetropft und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Die entstehende Suspension wird dann bis zur Trockene eingeeengt, wobei eine leicht gelbliche Substanz zurückbleibt. Dieser Feststoff wird fein verrieben und im Ölpumpenvakuum bei $5 \cdot 10^{-2}$ Torr und einer Ölbadtemperatur von 130 °C sublimiert. Dabei erhält man ein leicht gelbliches Pulver.

Molare Masse: 154.50 g/mol

Gesamtausbeute: 4.9 g (32 mmol) = 70 %

Löslichkeit: löslich in THF, Toluol und Diethylether

Schmelzbereich: 175 bis 180 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mg}$		
	C	H	Mg
berechnet [%]:	77.7	6.5	15.8
gefunden [%]:	77.2	6.6	n.b.

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3062, 2922, 1428, 1004, 776, 754

2.16 Darstellung von MgInd₂^{121, 122} (16)

Zu 11.7 mL (11.6 g; 100 mmol) Inden werden 48 mL (48 mmol) einer 1 M Lösung von Dibutylmagnesium in Hexan\Heptan innerhalb von drei Stunden zugetropft. Die Suspension wird sieben Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend wird die Suspension über eine G4-Fritte filtriert und das gelbe Pulver mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 254.61 g/mol

Gesamtausbeute: 10.3 g (40.5 mmol) = 84 %

Löslichkeit: löslich in THF und Pyridin, unlöslich in HMDS und *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 220 °C

Elementaranalyse:	C ₁₈ H ₁₄ Mg		
	C	H	Mg
berechnet [%]:	84.9	5.5	9.6
gefunden [%]:	82.2*	6.5	n.b.

**Offenbar handelt es sich hierbei um eine sehr leichte Oxidation der Substanz bei der Einwaage, wodurch der C-Wert zu niedrig wird.*

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 1675, 1602, 1489, 753

2.17 Darstellung von MgFl_2^{121} (17)

8.75 g (52.8 mmol) Fluoren werden unter Rühren bei etwa 70 °C in 60 mL *n*-Hexan gelöst. Anschließend werden 26.4 mL (26.4 mmol) einer 1 M Lösung von Dibutylmagnesium in Hexan\Heptan innerhalb von etwa 2 Stunden zugetropft. Diese Lösung wird unter Rückfluss 3 Tage gerührt. Die entstandene Suspension wird dann bis zur Trockene eingeeengt, das Produkt mit Diethylether (etwa 100 mL) extrahiert und über eine G4 - Fritte filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und bei -20 °C gelagert. Das ausgefallene Produkt wird mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

Molare Masse: 354.73 g/mol

Gesamtausbeute: 12.12 g (34.17 mmol) = 64.7%

Löslichkeit: löslich in THF und Pyridin, schwerlöslich in *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 110 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Mg}$		
	C	H	Mg
berechnet [%]:	88.0	5.1	6.9
gefunden [%]:	88.5	6.0	n.b.

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3061, 1652, 1597, 739

2.18 Darstellung von MeMgCp¹²³ (18)

Zu einer Lösung von 2.04 g (37.5 mmol) Dimethylmagnesium in 120 mL Diethylether werden 3.30 mL (40.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben. Nach 5 Tagen unter Rühren wird die leicht trübe Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Dieses Filtrat wird eingengt und die dabei entstehende weiße Substanz in 50 mL Toluol gelöst. Diese leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und die Lösung bis zur Trockne eingengt, wobei ein weißes Pulver ausfällt.

Molare Masse: 104.44 g/mol

Gesamtausbeute: 3.24 g (31.02 mmol) = 82.7%

Löslichkeit: gut löslich in Diethylether, Toluol und THF, schwerlöslich in *n*-Hexan

Elementaranalyse:	C ₆ H ₈ Mg		
	C	H	Mg
berechnet [%]:	69.0	7.7	23.3
gefunden [%]:	65.6*	9.0	n.b.

**Offenbar handelt es sich hierbei um eine sehr leichte Oxidation der Substanz bei der Einwaage, wodurch der C-Wert zu niedrig wird*

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3077, 1598, 1343, 1246, 1184, 1029, 921, 878

2.19 Darstellung von [Mg(15-Krone-5)]Cp₂ (20a)

220 mg (1.42 mmol) MgCp₂ werden in 30 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 0.26 mL (1.43 mmol) 15-Krone-5 fällt eine hellgelbe Substanz aus. Die trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und der Rückstand dreimal mit 10 mL THF gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 374.77 g/mol

Gesamtausbeute: 0.45 g (1.2 mmol) = 85 %

Löslichkeit: löslich in Pyridin; schwerlöslich in THF, Toluol, Diethylether, *n*-Hexan

Zersetzung: ab 150 °C

Elementaranalyse:	C ₂₀ H ₃₀ MgO ₅			
	C	H	O	Mg
berechnet [%]:	64.1	8.1	21.3	6.5
gefunden [%]:	61.8*	8.3	n.b.	n.b.

**Offenbar handelt es sich hierbei um eine sehr leichte Oxidation der Substanz bei der Einwaage, wodurch der C-Wert zu niedrig wird.*

¹H-NMR (Pyridin-d₅/200 MHz): δ [ppm] 4.98 (s, 10H, C₅H₅); 3.63 (s, 20H, OCH₂)

¹³C-NMR (Pyridin-d₅/50.3 MHz): δ [ppm] 104.70 (C₅H₅), 70.99 (OCH₂)

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3055, 1492, 1357, 1256, 1094, 1005, 753

2.20 Darstellung von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂ (20b)

150 mg (0.97 mmol) MgCp₂ werden in 20 mL Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.2 mL (1.0 mmol) 15-Krone-5 fällt eine hellorange Substanz aus, der in der Siedehitze wieder in Lösung geht. Die leicht trübe Lösung wird noch handwarm über eine G4-Fritte filtriert, wobei aus der Lösung schon nach kurzer Zeit orange Kristalle bei Raumtemperatur auskristallisieren. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die Kristalle werden kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Wird der hellorange Feststoff längere Zeit im Ölpumpenvakuum getrocknet, so wird auch das koordinierende Pyridin entfernt.

Molare Masse: 532.98 g/mol

Gesamtausbeute: 0.45 g (0.84 mmol) = 60 %

Löslichkeit: löslich in Pyridin; schwerlöslich in THF, Toluol, *n*-Hexan und Diethylether

Zersetzung: ab 150 °C

Elementaranalyse:	C ₃₀ H ₄₀ MgN ₂ O ₅				
	C	H	N	O	Mg
berechnet [%]:	67.6	7.6	5.3	15.0	4.5
gefunden [%]:	66.6	7.5	5.6	n.b.	n.b.

IR(Nujol): ν [cm⁻¹] 3045, 1601, 1486, 1441, 1353, 1250, 1092, 1004, 967, 753, 702

2.21 Bildungsreaktion von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ aus $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}_2$ (20c)

Die Umkristallisation von 230 mg $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}_2$ (20a) aus 20 mL Pyridin liefert bei Raumtemperatur nach etwa einem Tag Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c).

Geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die strukturelle Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c).

2.22 Bildungsreaktion von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (20d)

270 mg (1.87 mmol) ButMgCp werden in 8 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 0.37 mL (1.87 mmol) 15-Krone-5, wird die leicht trübe Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Bei Raumtemperatur wachsen farblose Kristalle.

Geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die strukturelle Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (20d).

Molare Masse: 374.77 g/mol

Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Mg}$

2.23 Darstellung von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ (21)

550 mg (1.46 mmol) MgFl₂ werden in 10 mL Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.31 mL (1.56 mmol) 15-Krone-5 wird die leicht trübe Lösung über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat eingeeengt bis ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Der Rückstand wird kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Molare Masse: 733.20 g/mol

Gesamtausbeute: 0.51 g (0.70 mmol) = 48 %

Löslichkeit: löslich in Pyridin; schwerlöslich in Diethylether, *n*-Hexan, Toluol

Zersetzung: ab 130 °C

Elementaranalyse:	C ₄₆ H ₄₈ MgN ₂ O ₅				
	C	H	N	O	Mg
berechnet [%]:	75.4	6.6	3.8	10.9	3.3
gefunden [%]:	75.2	7.1	3.0	n.b.	n.b.

¹H-NMR (Pyridin-d₅/200 MHz): δ [ppm] 3.82 (t, 20H, H_{Krone})

¹³C-NMR (Pyridin-d₅/50.3 MHz): δ [ppm] 73.37 (OCH₂)

**Die „nackten“ Fluorenid-Anionen hydrolysieren sehr leicht, deshalb konnten nur Resonanzsignale für FIH gefunden werden.*

Die Umkristallisation von 550 mg Produkt aus 10 mL Pyridin liefert bei Raumtemperatur Einkristalle der Zusammensetzung [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ (21).

2.24 Darstellung von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22)

460 mg (1.80 mmol) MgInd_2 werden in 25 mL Pyridin gelöst. Zu dieser dunkelroten Lösung werden 0.4 mL (2 mmol) 15-Krone-5 gegeben, wobei nach einigen Minuten ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet. Wird der gelbe Feststoff längere Zeit im Ölpumpenvakuum getrocknet, so wird auch das koordinierende Pyridin entfernt.

Molare Masse: 633.08 g/mol

Gesamtausbeute: 0.99 g (1.60 mmol) = 89%

Löslichkeit: löslich in Pyridin; schwerlöslich in Diethylether, *n*-Hexan, Toluol

Zersetzung: ab 160 °C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{MgN}_2\text{O}_5$				
	C	H	N	O	Mg
berechnet [%]:	72.1	7.0	4.4	12.6	3.9
gefunden [%]:	71.3	7.2	4.5	n.b.	n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (Pyridin- d_5 /200 MHz): δ [ppm] 3.61 (s, 20H, H_{Krone})

$^{13}\text{C-NMR}$ (Pyridin- d_5 /50.3 MHz): δ [ppm] 70.71 (OCH_2)

**Die „nackten“ Indenid-Anionen hydrolisieren sehr leicht, deshalb konnten nur Resonanzsignale für IndH gefunden werden.*

Die Umkristallisation von 460 mg Produkt aus 25 mL Pyridin liefert bei RT Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22).

2.25 Bildungsreaktion von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23)

180 mg (0.61 mmol) MgCp_2^* werden in 5 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 170 mg (0.64 mmol) 18-Krone-6, wird die leicht trübe hellgelbe Lösung bis zur Siedehitze erwärmt und bei Raumtemperatur über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan überschichtet. Nach 24 Stunden sind farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$ (23) gewachsen.

Molare Masse: 438.99 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Mg}$

2.26 Darstellung von $[\text{MeMg}(15\text{-Krone-5})]\text{Cp}$ (24a)

220 mg (2.11 mmol) MeMgCp werden zu 20 mL Diethylether gegeben und bis zum Sieden erwärmt. Anschließend wird die leicht trübe Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser klaren Lösung werden 0.42 mL (2.12 mmol) 15-Krone-5 gegeben, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Durch Einengen bis zur Trockne erhält man ein gelbes Pulver.

Molare Masse: 324.71 g/mol

Gesamtausbeute: 0.59 g (1.82 mmol) = 86 %

Löslichkeit: löslich in Toluol, THF und Pyridin; schwerlöslich in *n*-Hexan und Diethylether

Zersetzung: ab 125 °C

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{28}MgO_5$			
	C	H	O	Mg
berechnet [%]:	59.2	8.7	24.6	7.5
gefunden [%]:	57.2*	8.4	n.b.	n.b.

*Offenbar handelt es sich hierbei um eine sehr leichte Oxidation der Substanz bei der Einwaage, wodurch der C-Wert zu niedrig wird.

1H -NMR (Toluol- d_8 /200 MHz): δ [ppm] 4.88 (s, 5H, C_5H_5); 3.55 (s, 20H, OCH_2); -1.45 (CH_3)

^{13}C -NMR (Toluol- d_8 /50.3 MHz): δ [ppm] 103.65 (\underline{C}_5H_5), 69.73 ($O\underline{C}H_2$), 12.98 ($\underline{C}H_3$)

IR(Nujol): ν [cm^{-1}] 3049, 1613, 1352, 1286, 1247, 1126, 1006, 968, 877

Die Umkristallisation von 590 mg Produkt aus 7 mL Toluol liefert bei Raumtemperatur Einkristalle der Zusammensetzung **[MeMg(15-Krone-5)]Cp (24a)**.

2.27 Bildungsreaktion von **[MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp (24b)**

220 mg (2.11 mmol) MeMgCp werden zu 5 mL THF gegeben, wobei sich eine gelbe leicht trübe Lösung bildet. Zu dieser Lösung werden 0.42 mL (2.1 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Anschließend wird bis zur Siedehitze erwärmt und über eine G4-Fritte filtriert. Innerhalb eines Tages bilden sich Einkristalle der Zusammensetzung **[MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp (24b)**.

Molare Masse: 324.71 g/mol

Summenformel: $C_{16}H_{28}O_5Mg$

2.28 Bildungsreaktion von $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25)

120 mg (0.78 mmol) MgCp_2 werden in 10 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 210 mg (0.79 mmol) 18-Krone-6, wird die leicht trübe hellgelbe Lösung bis zur Siedehitze erwärmt und bei Raumtemperatur über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 2 Tagen wachsen farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25).

Geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die strukturelle Zusammensetzung $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25).

Molare Masse: 298.72 g/mol

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

2.29 Bildungsreaktion von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26)

210 mg (1.36 mmol) MgCp_2 werden in 15 mL Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0.23 mL (1.45 mmol) 12-Krone-4, wird die leicht trübe hellorange Lösung bis zur Siedehitze erwärmt und bei Raumtemperatur über eine G4-Fritte filtriert. Nach einem Tag wachsen bei Raumtemperatur farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26).

Geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die strukturelle Zusammensetzung $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26).

Molare Masse: 312.71 g/mol

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Mg}$

C Röntgenographischer Teil

1 Verbindungsübersicht*

	Verbindung	CCDC-Nr./- REFCODE	Jahr	Seite
1.	$\{[\text{KCp}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2\} \cdot \text{THF}$ (7a)	125069	1999	156
2.	$\{[\text{KCp}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2\} \cdot \text{THF}$ (8a)	125070	1999	158
3.	$[\text{RbCp}]_4(\text{18-Krone-6})_2 \cdot 2\text{THF}$ (9a)	125072	1999	160
4.	$([\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.5\text{THF})_n$ (10a)	125071	1999	162
5.	$([\text{CsCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.75\text{THF})_n$ (11a)	125073	1999	164
6.	$[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2]$ (12a)	HOJJUL	1999	166
	$[\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$			
7.	$[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2]$ (13a)	179968	1999	168
	$[\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$			
8.	$[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl} \cdot 2\text{THF}$ (14a)	HOJJOF	1999	170
9.	$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$ (20c)	n. n. h.	-	172
10.	$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$ (20d)	n. n. h.	-	174
11.	$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Fl}_2$ (21)	n. n. h.	-	176
12.	$[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Ind}_2$ (22)	n. n. h.	-	178
13.	$[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5^*(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (23)	n. n. h.	-	180
14.	$[\text{MgMe}(\text{15-Krone-5})]\text{Cp}$ (24a)	n. n. h.	-	183
15.	$[\text{MgMe}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$ (24b)	n. n. h.	-	185
16.	$\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$ (25)	n. n. h.	-	187
17.	$\text{MgCp}_2(\text{py})_2$ (26)	n. n. h.	-	189

* Alle Abbildungen sind ohne Wasserstoffatome, ohne freie Lösungsmittelmoleküle und ohne Fehlorderungen dargestellt.

n. n. h. = noch nicht hinterlegt

2 Kristallographische Daten aller Verbindungen sowie ihre Strukturmodelle und Zellzeichnungen

2.1 Kristallographische Daten von $[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2] \cdot \text{THF}$ (7a)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{K}_2\text{O}_{14}\text{Rb}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1182.33
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter	$a = 938.13(3)$ pm $b = 1527.10(5)$ pm $\beta = 99.84^{\circ}$ $c = 2121.96(7)$ pm
Zellvolumen [10^6 pm ³]	2995.26(17)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.311
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.830
F(000)	1240
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$
Messbereich [$^{\circ}$]	1.66 – 27.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	19274
Unabhängige Reflexe	10428
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	8065
Verfeinerte Parameter	681
Restraints	28
Goodness-of-fit an F2	0.988
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0513, wR2 = 0.1127$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0721, wR2 = 0.1228$
Extinktionskoeffizient	0.0039(6)
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.395 / -1.016
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	125069

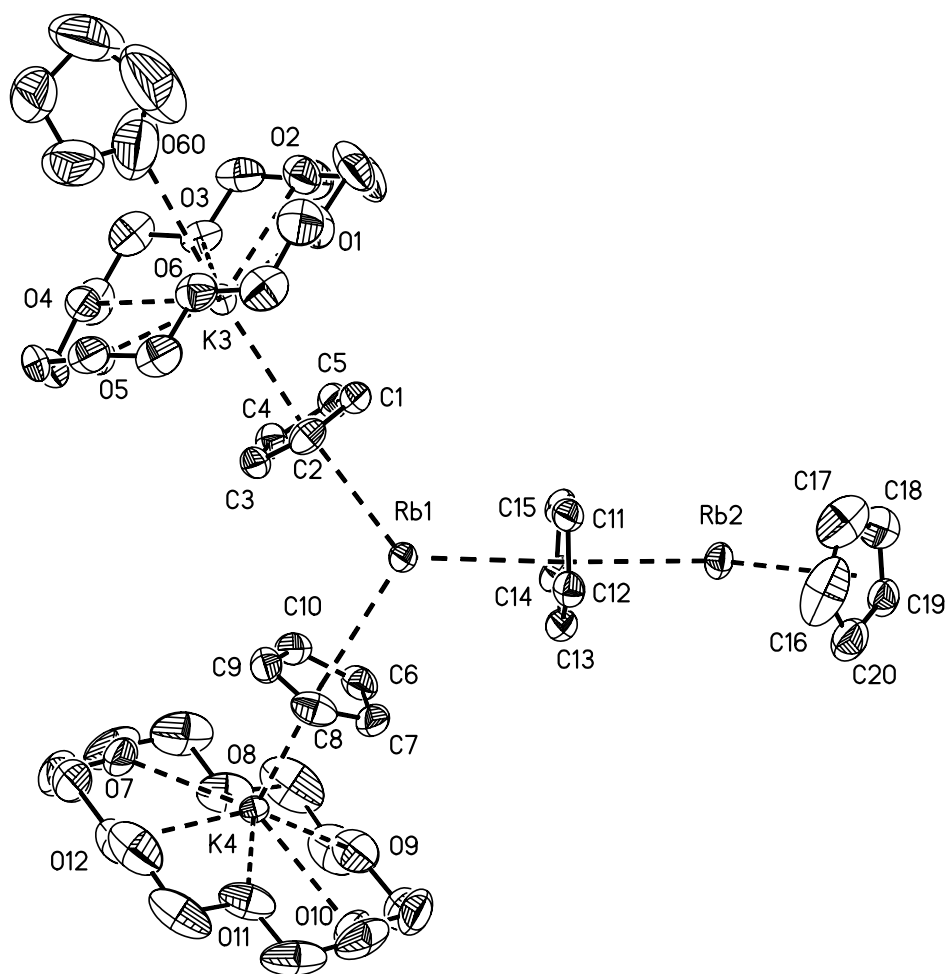


Abb. C1 Ellipsoidenmodell von $[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{RbCp}\}_2]$.

2.2 Kristallographische Daten von $[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\text{THF}$ (8a)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{Cs}_2\text{K}_2\text{O}_{14}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1277.21
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter	$a = 950.990(10)$ pm $b = 1523.620(10)$ pm $\beta = 99.519(1)^{\circ}$ $c = 2114.06(3)$ pm
Zellvolumen [10^6 pm ³]	3020.98(6)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.404
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.401
F(000)	1312
Kristalldimension [mm]	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$
Messbereich [$^{\circ}$]	1.66 – 27.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 19, -13 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	19088
Unabhängige Reflexe	12378
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	9115
Verfeinerte Parameter	666
Restraints	21
Goodness-of-fit an F2	0.880
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0486, wR2 = 0.1011$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0720, wR2 = 0.1093$
Extinktionskoeffizient	0.0013(2)
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.908 / -1.028
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	125070

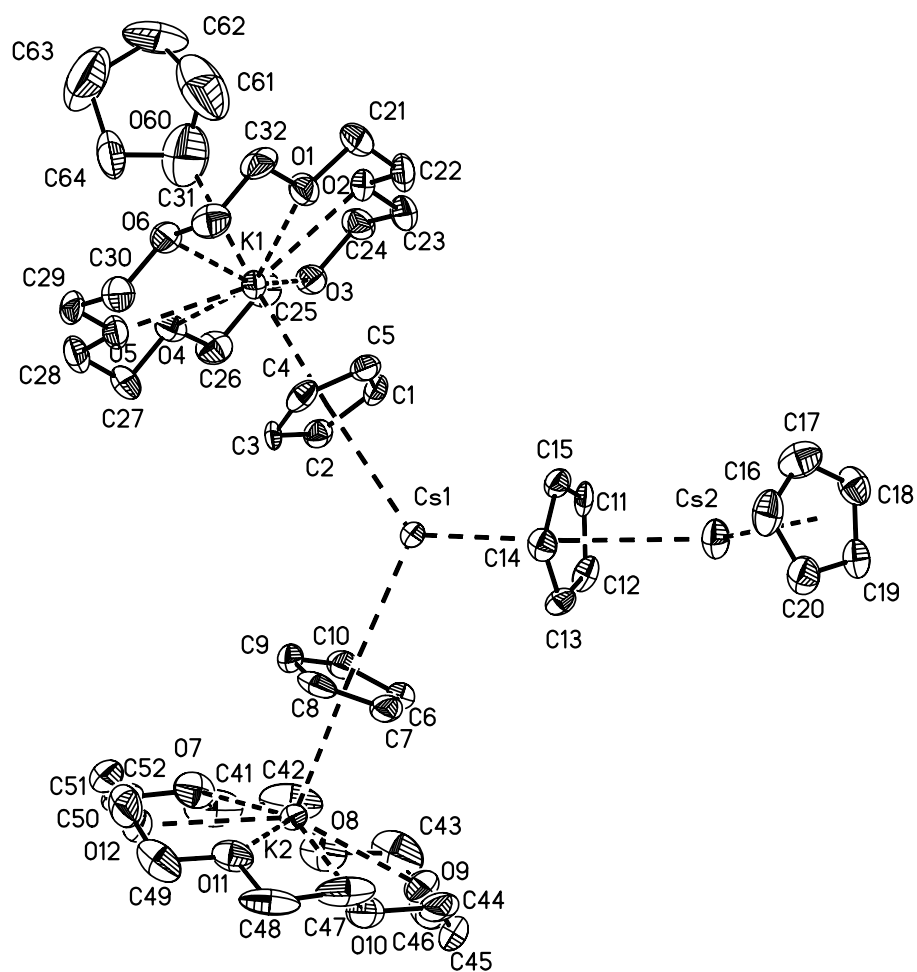


Abb. C2 Ellipsoidenmodell von $[\{K\text{Cp}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]$.

2.3 Kristallographische Daten von $[(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2\text{THF}$ (9a)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{O}_{14}\text{Rb}_4$
Molare Masse [g mol^{-1}]	1275.07
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter	$a = 941.430(10) \text{ pm}$
	$b = 1533.54(3) \text{ pm}$ $\beta = 100.076(1)^{\circ}$
	$c = 2137.20(4) \text{ pm}$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	3037.93(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.394
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.259
F(000)	1312
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$
Messbereich [$^{\circ}$]	1.64 - 27.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 11, -10 \leq k \leq 19, -26 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	19885
Unabhängige Reflexe	9552
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	7295
Verfeinerte Parameter	665
Restraints	50
Goodness-of-fit an F2	0.979
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0479, wR2 = 0.1160$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0643, wR2 = 0.1215$
Extinktionskoeffizient	0.0034(4)
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.867 / -0.926
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	125072

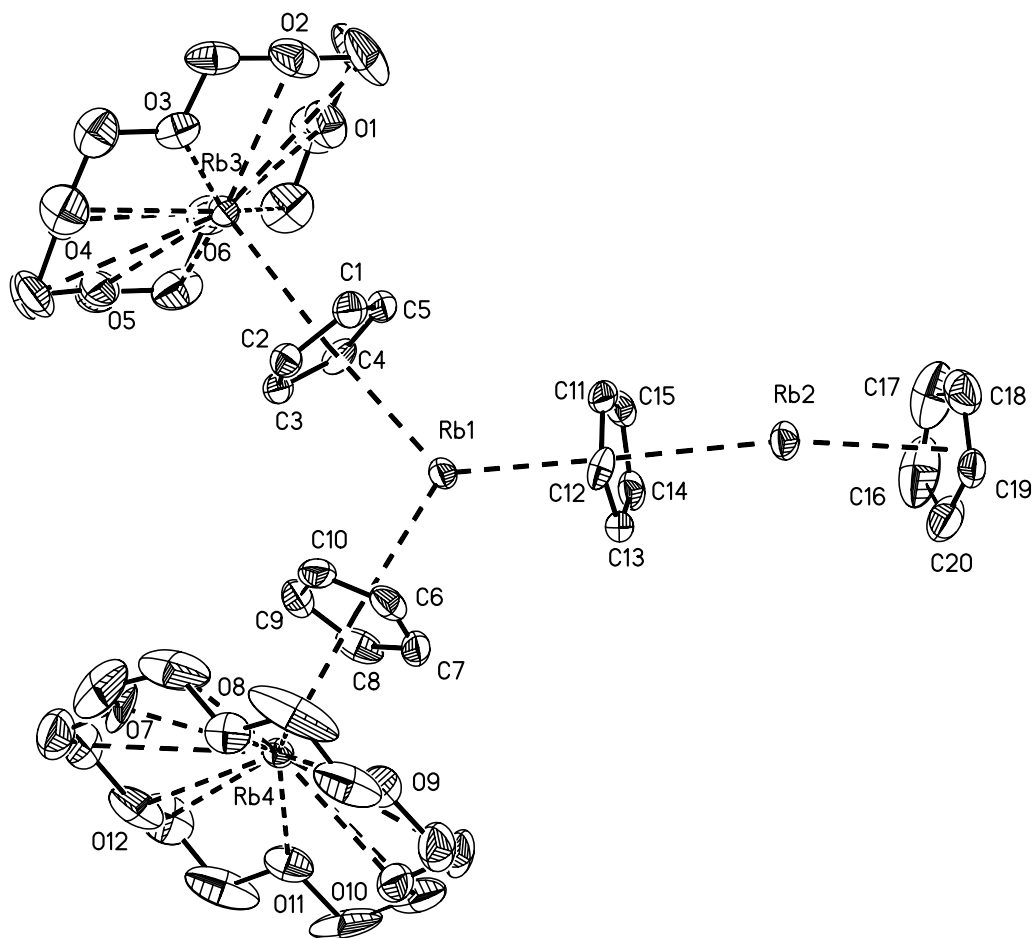


Abb. C3 Ellipsoidenmodell von $[(\text{RbCp})_4(18\text{-Krone-6})_2]$.

2.4 Kristallographische Daten von $([\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]\cdot 2.5\text{THF})_n$ (10a)

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{8.5}\text{CsRb}$
Molare Masse [g mol^{-1}]	793.13
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparameter	$a = 2612.54(7)$ pm $b = 1129.93(3)$ pm $\beta = 112.85(1)^{\circ}$ $c = 2768.01(8)$ pm
Zellvolumen [10^6 pm ³]	7529.6(4)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.399
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.312
F(000)	3248
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.2 \times 0.1$
Messbereich [$^{\circ}$]	1.60 - 25.00
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 30, -13 \leq k \leq 13, -30 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	15635
Unabhängige Reflexe	6616
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	4715
Verfeinerte Parameter	535
Restraints	68
Goodness-of-fit an F ²	1.043
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0557, wR2 = 0.1413$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0836, wR2 = 0.1590$
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	1.186 / -1.127
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	125071

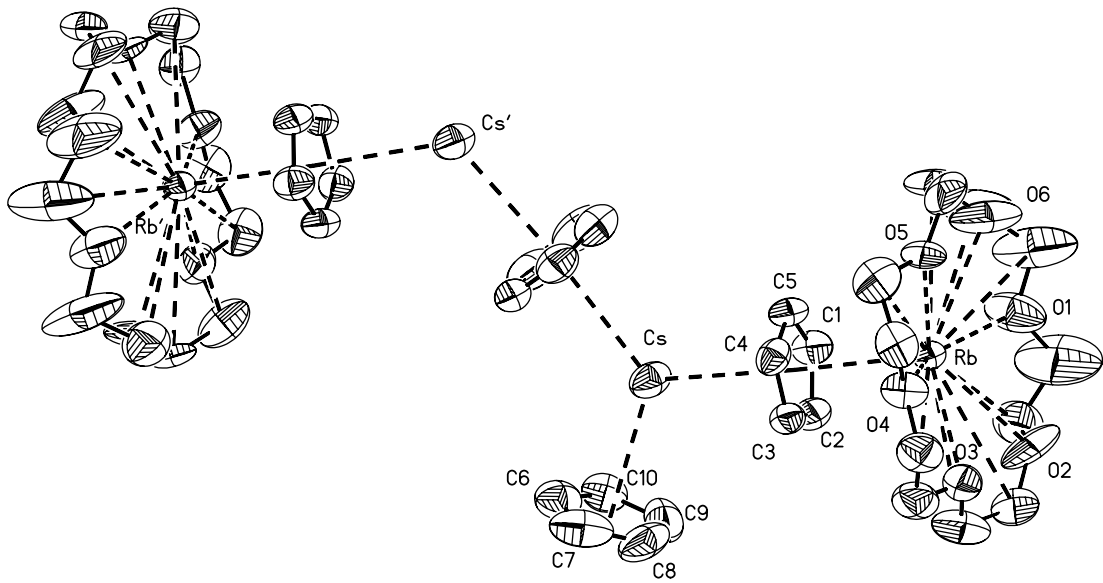


Abb. C4 Ellipsoidenmodell von [RbCp(18-Krone-6)CsCp]_n.

**2.5 Kristallographische Daten von $[(\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})\text{CsCp})\cdot 2.75\text{THF}]_n$
(11a)**

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_{8.75}\text{Cs}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	858.60
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 1123.50(10)$ pm $b = 4419.90(10)$ pm $\beta = 89.9^{\circ}$ $c = 1565.00(10)$ pm
Zellvolumen [10^6 pm ³]	7771.4(9)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.468
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.921
F(000)	3472
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.3 \times 0.3$
Messbereich [$^{\circ}$]	1.30 – 27.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 14, -47 \leq k \leq 57, -19 \leq l \leq -20$
Gemessene Reflexe	41219
Unabhängige Reflexe	17790
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	11186
Verfeinerte Parameter	872
Restraints	109
Goodness-of-fit an F2	0.983
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0520, wR2 = 0.0928$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.1037, wR2 = 0.1118$
Extinktionskoeffizient	0.00010(3)
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.623 / -0.601
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	125073

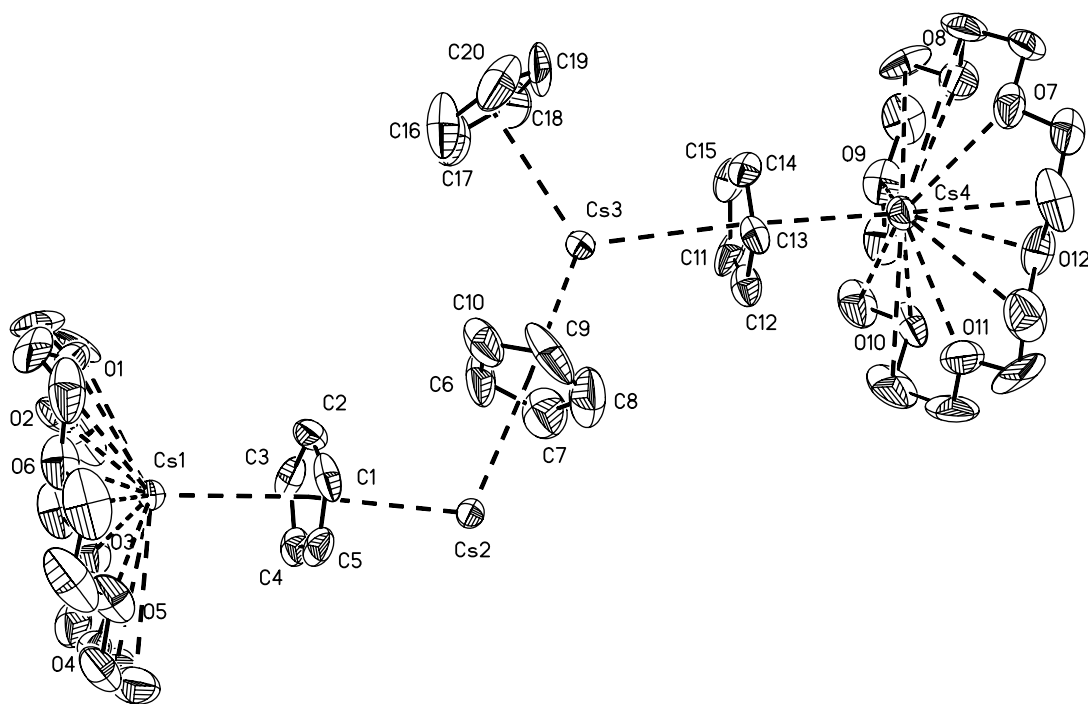


Abb. C5 Ellipsoidenmodell von [CsCp(18-Krone-6)CsCp]_n.

2.6 Kristallographische Daten von [Cs₂Cp*(18-Krone-6)₂] [Cs₄Cp₃Cp*₂(18-Krone-6)₂] \cdot 2THF (12a)

Summenformel	C ₁₀₁ H ₁₇₂ Cs ₆ O ₂₆	
Molare Masse [g mol ⁻¹]	2599.85	
Temperatur [°C]	-100	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellparameter	a = 1444.4(2) pm	$\alpha = 76.66(1)^\circ$
	b = 1474.9(2) pm	$\beta = 84.61(1)^\circ$
	c = 1496.3(2) pm	$\gamma = 71.49(2)^\circ$
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2940.4(7)	
Formeleinheiten pro Zelle	1	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.468	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.904	
F(000)	1316	
Kristalldimension [mm]	0.45 \times 0.40 \times 0.25	
Messbereich [°]	1.40 - 28.31	
Indexbereich	-19 \leq h \leq 18, -16 \leq k \leq 19, -15 \leq l \leq 19	
Gemessene Reflexe	20080	
Unabhängige Reflexe	14086	
Reflexe mit F _o > 2 σ (F _o)	12140	
Verfeinerte Parameter	646	
Restraints	10	
Goodness-of-fit an F ²	1.033	
Gütefaktor R [F _o > 2 σ (F _o)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0666	
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0713	
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.056 / -0.683	
Diffraktometer	SMART CCD	
CCDC-Hinterlegungsnummer	130236	

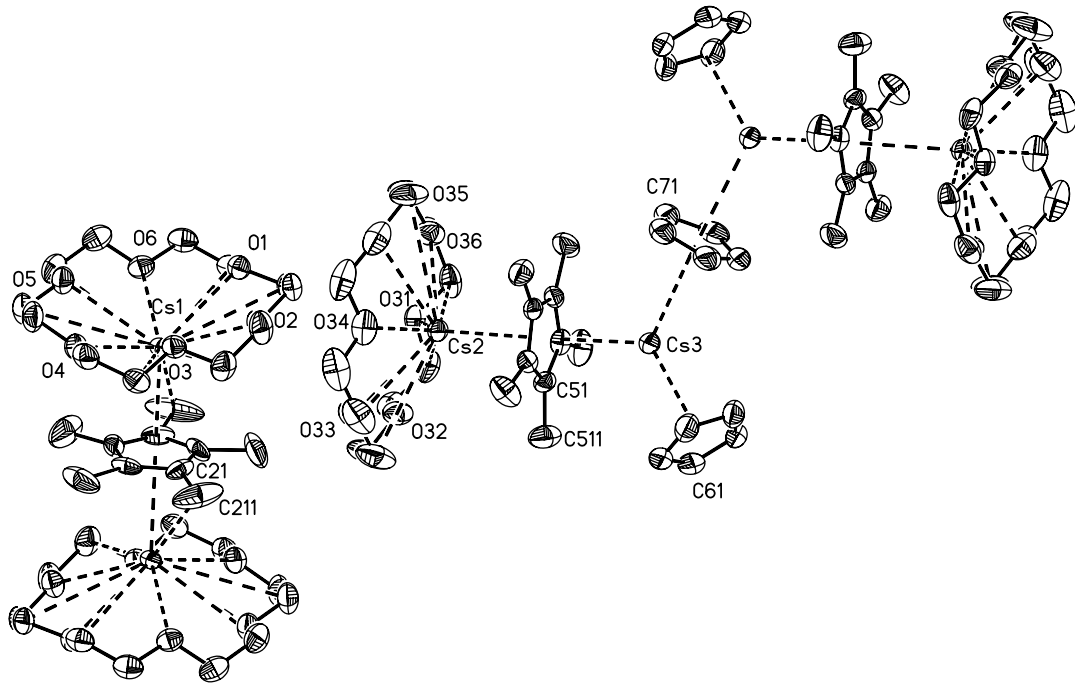


Abb. C6 Ellipsoidenmodell von $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$.

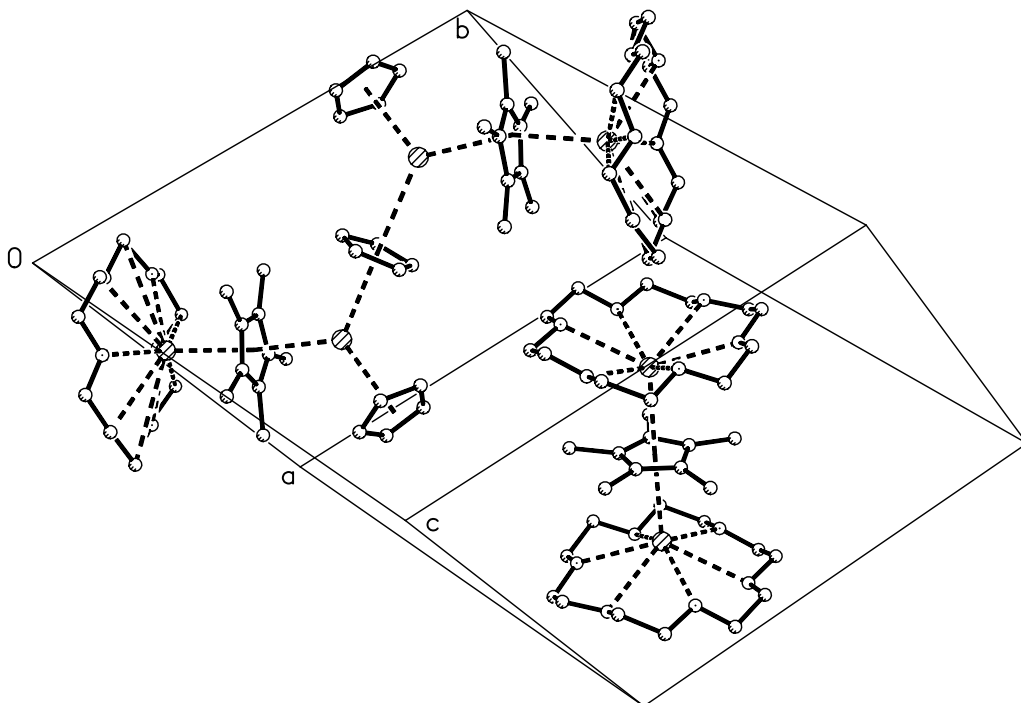


Abb. C7 Zellzeichnung von $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$.

**2.7 Kristallographische Daten von [Rb₂Cp*(18-Krone-6)₂]
[Rb₄Cp₃Cp*₂(18-Krone-6)₂]*2THF (13a)**

Summenformel	C ₁₀₁ H ₁₇₂ O ₂₆ Rb ₆	
Molare Masse [g mol ⁻¹]	2315.21	
Temperatur [°C]	-100	
Wellenlänge [pm]	154.178	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellparameter	a = 1446.4(4) pm	α = 78.09(2)°
	b = 1447.6(4) pm	β = 85.61(2)°
	c = 1467.5(4) pm	γ = 68.99(3)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	2806.6(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	1	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.370	
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.773	
F(000)	1208	
Kristalldimension [mm]	0.5 × 0.2 × 0.1	
Messbereich [°]	4.43 - 69.97	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	11295	
Unabhängige Reflexe	10541	
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	5845	
Verfeinerte Parameter	702	
Restraints	16	
Goodness-of-fit an F ₂	1.011	
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1655	
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.1479, wR2 = 0.2142	
Extinktionskoeffizient	0.00021(10)	
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.013 / -0.749	
Diffraktometer	CAD4	
CCDC-Hinterlegungsnummer	179968	

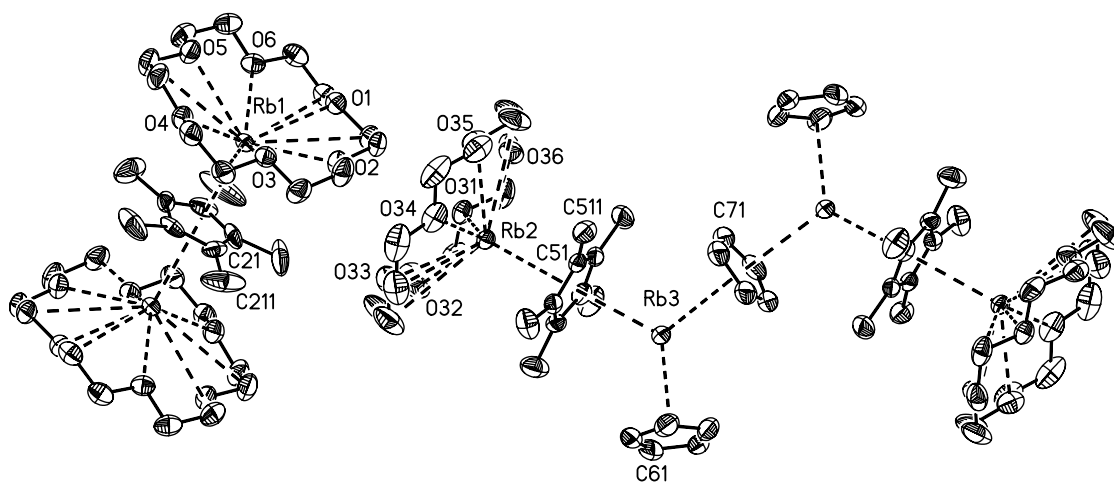


Abb. C8 Ellipsoidenmodell von $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$.

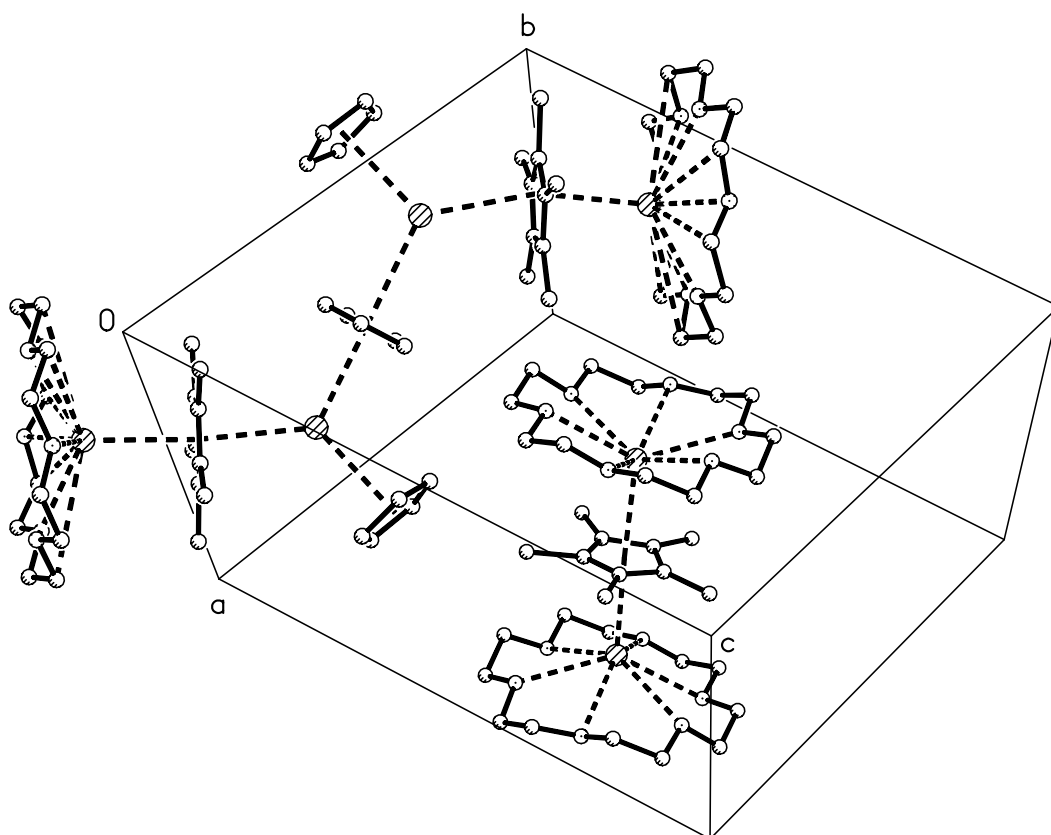


Abb. C9 Zellzeichnung von $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]$.

2.8 Kristallographische Daten von $[K_2Cp(18\text{-Krone-6})_2]Fl\cdot 2THF$ (14a)

Summenformel	$C_{50}H_{78}K_2O_{14}$
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	981.32
Temperatur [$^{\circ}C$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter	$a = 967.57(2)\text{ pm}$ $\alpha = 74.155(1)^{\circ}$
	$b = 1329.90(2)\text{ pm}$ $\beta = 88.894(1)^{\circ}$
	$c = 2144.01(5)\text{ pm}$ $\gamma = 88.068(1)^{\circ}$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	2652.37(9)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.229
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.240
F(000)	1056
Kristalldimension [mm]	$0.6 \times 0.5 \times 0.4$
Messbereich [$^{\circ}$]	0.99 - 28.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -10 \leq k \leq 17, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	17950
Unabhängige Reflexe	12688
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	9903
Verfeinerte Parameter	757
Restraints	215
Goodness-of-fit an F2	1.029
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0501, wR2 = 0.1198$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0682, wR2 = 0.1325$
Extinktionskoeffizient	0.0044(6)
Restelektronendichte [$e\text{ nm}^{-3}$]	0.379 / -0.339
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	130235

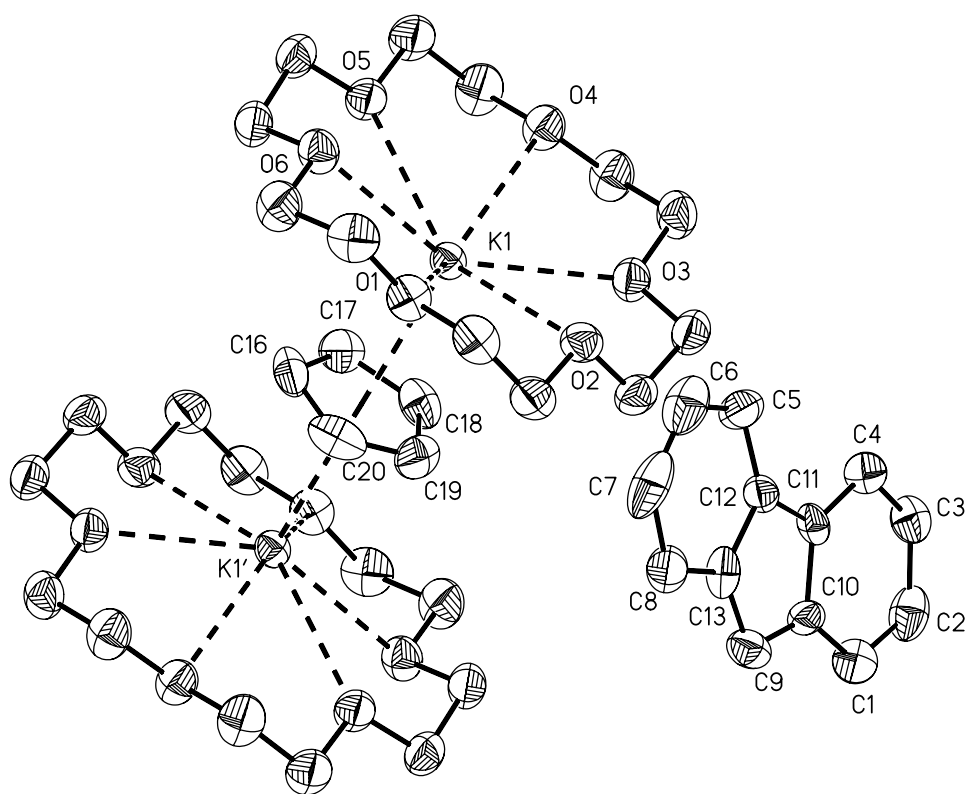


Abb. C10 Ellipsoidenmodell von [K₂Cp(18-Krone-6)₂]FI.

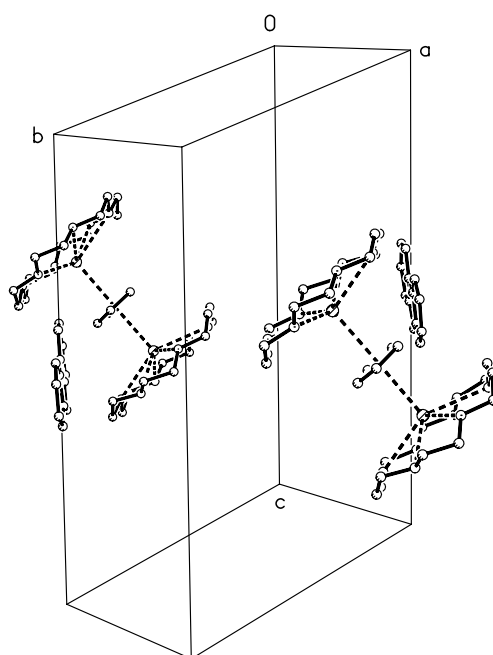


Abb. C11 Zellzeichnung von [K₂Cp(18-Krone-6)₂]FI.

2.9 Kristallographische Daten von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂ (20c)

Summenformel	C ₃₀ H ₄₀ O ₅ N ₂ Mg
Molare Masse [g mol ⁻¹]	532.98
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Zellparameter	a = 955.43(14) pm b = 1236.5(2) pm β = 109.081(9)° c = 1250.68(12) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1426.8(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.241
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.869
F(000)	572
Kristalldimension [mm]	0.9 × 0.2 × 0.1
Messbereich [°]	3.74 –76.36
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 0
Gemessene Reflexe	3310
Unabhängige Reflexe	3131
Reflexe mit F _o >2σ(F _o)	2287
Verfeinerte Parameter	296
Restraints	65
Goodness-of-fit an F ₂	1.483
Gütefaktor R [F _o >2σ(F _o)]	R1 = 0.097, wR2 = 0.2666
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.1333, wR2 = 0.2845
Extinktionskoeffizient	0.009(2)
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1.833/-0.771
Diffraktometer	CAD4
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

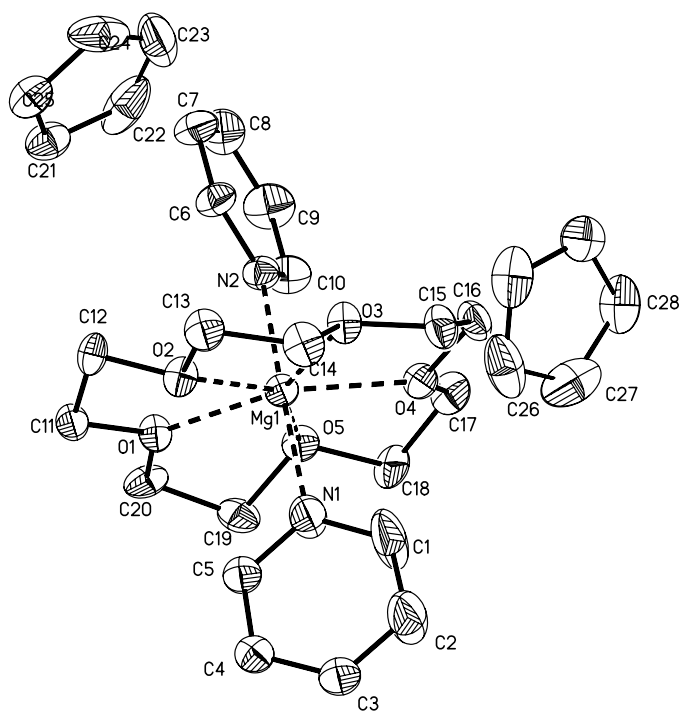


Abb. C12 Ellipsoidenmodell von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂.

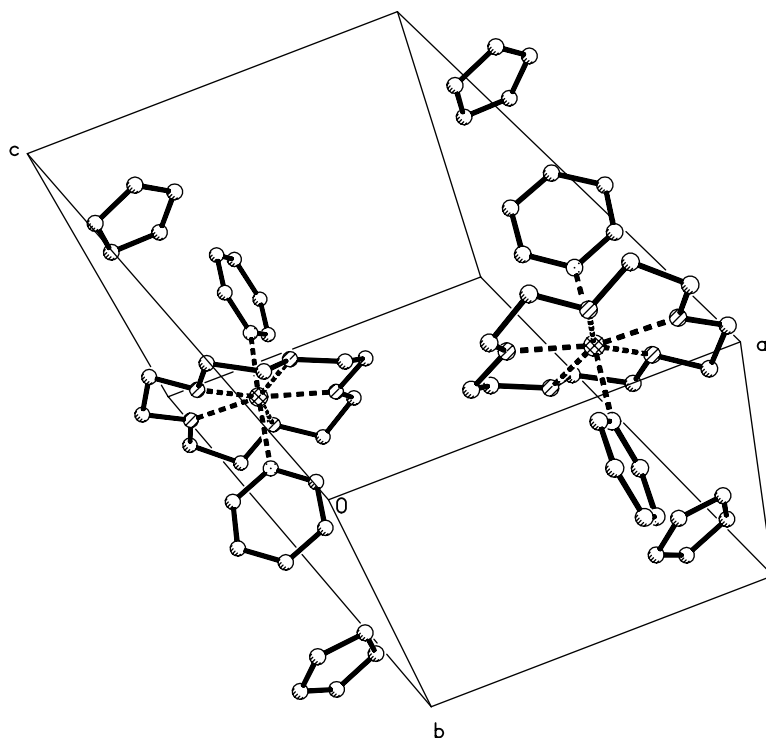


Abb. C13 Zellzeichnung von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Cp₂.

2.10 Kristallographische Daten von [Mg(15-Krone-5)(thf)₂]Cp₂ (20d)

Summenformel	C ₂₈ H ₄₆ MgO ₇
Molare Masse [g mol ⁻¹]	518.96
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	a = 1433.2(3) pm
	b = 1810.1(4) pm β = 98.15(3)°
	c = 1398.9(3) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3592.7(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	0.959
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.083
F(000)	1128
Kristalldimension [mm]	0.3 × 0.2 × 0.2
Messbereich [°]	2.21 - 25.00
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	23027
Unabhängige Reflexe	3162
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	2073
Verfeinerte Parameter	166
Restraints	0
Goodness-of-fit an F ₂	0.890
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1111
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1186
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.258 / -0.152
Diffraktometer	Stoe IPDS
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

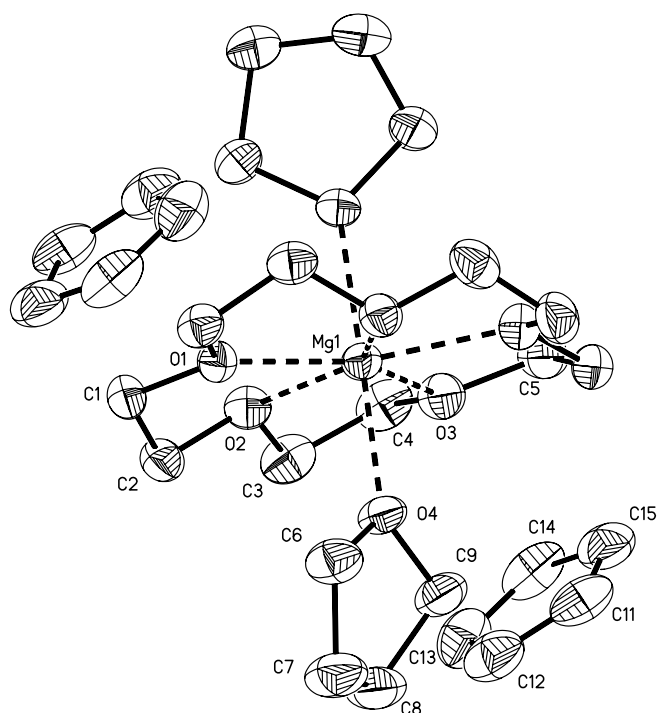


Abb. C14 Ellipsoidenmodell von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$.

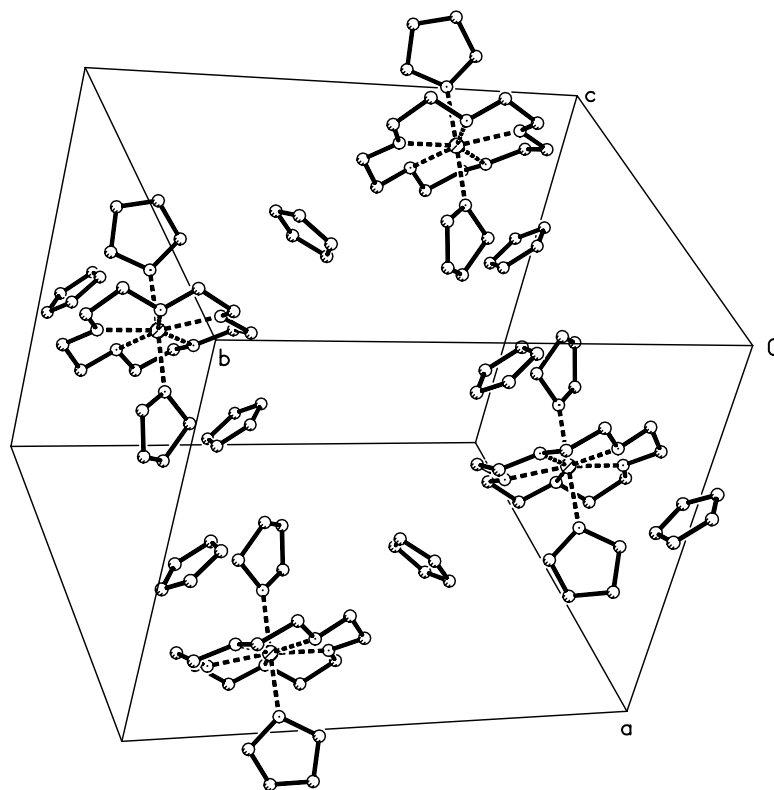


Abb. C15 Zellzeichnung von $[\text{Mg}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})_2]\text{Cp}_2$.

2.11 Kristallographische Daten von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Fl₂ (21)

Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ MgN ₂ O ₅
Molare Masse [g mol ⁻¹]	733.17
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	a = 1110.1(5) pm α = 73.92(2)°
	b = 1191.06(19) pm β = 85.25(3)°
	c = 1737.3(7) pm γ = 61.63(2)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1939.1(1)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.256
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.788
F(000)	780
Kristalldimension [mm]	0.8 × 0.7 × 0.4
Messbereich [°]	4.38 - 76.37
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	8607
Unabhängige Reflexe	8093
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	6463
Verfeinerte Parameter	631
Restraints	52
Goodness-of-fit an F ₂	1.031
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0706, wR2 = 0.2027
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.0866, wR2 = 0.2202
Extinktionskoeffizient	0.0018(4)
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.620 /-0.381
Diffraktometer	CAD4
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

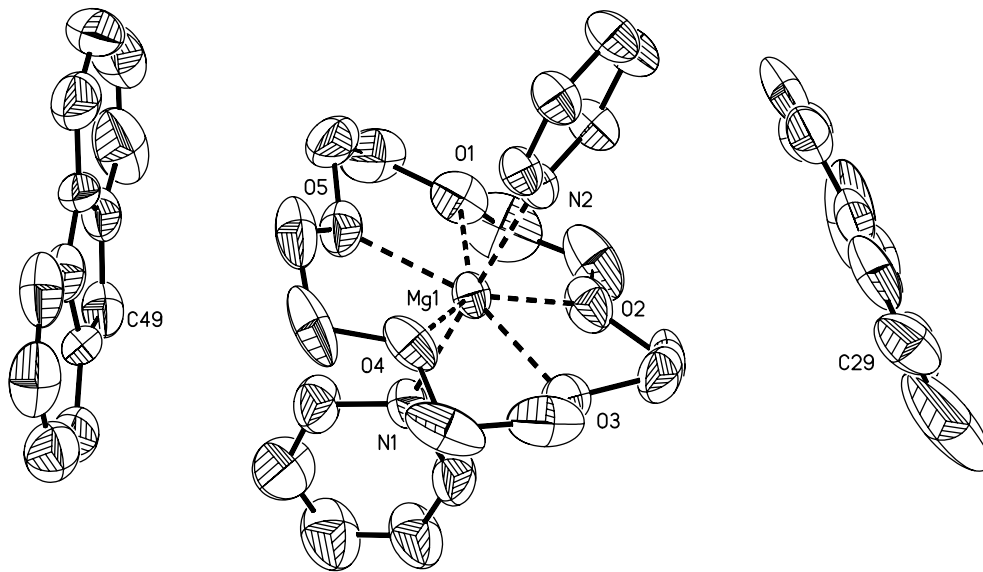


Abb. C16 Ellipsoidenmodell von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{F}_{12}$.

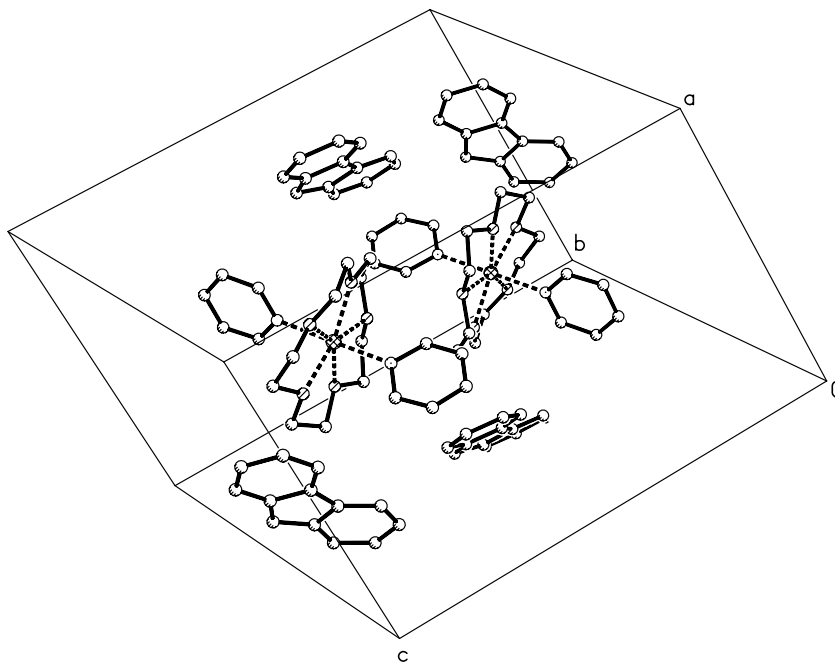


Abb. C17 Zellzeichnung von $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{F}_{12}$.

2.12 Kristallographische Daten von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Ind₂ (22)

Summenformel	C ₃₈ H ₄₄ MgN ₂ O ₅
Molare Masse [g mol ⁻¹]	633.06
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	a = 1119.63(6) pm α = 103.303(1)° b = 1157.40(4) pm β = 95.082(1)° c = 1549.40(6) pm γ = 117.347(1)°
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1691.15(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.243
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.098
F(000)	676
Kristalldimension [mm]	0.2 × 0.2 × 0.1
Messbereich [°]	2.08 - 27.50
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	10719
Unabhängige Reflexe	7439
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	3868
Verfeinerte Parameter	534
Restraints	88
Goodness-of-fit an F ²	1.067
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0854, wR2 = 0.1939
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.1619, wR2 = 0.2270
Extinktionskoeffizient	0.0117(18)
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.543 /-0.300
Diffraktometer	SMART CCD
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

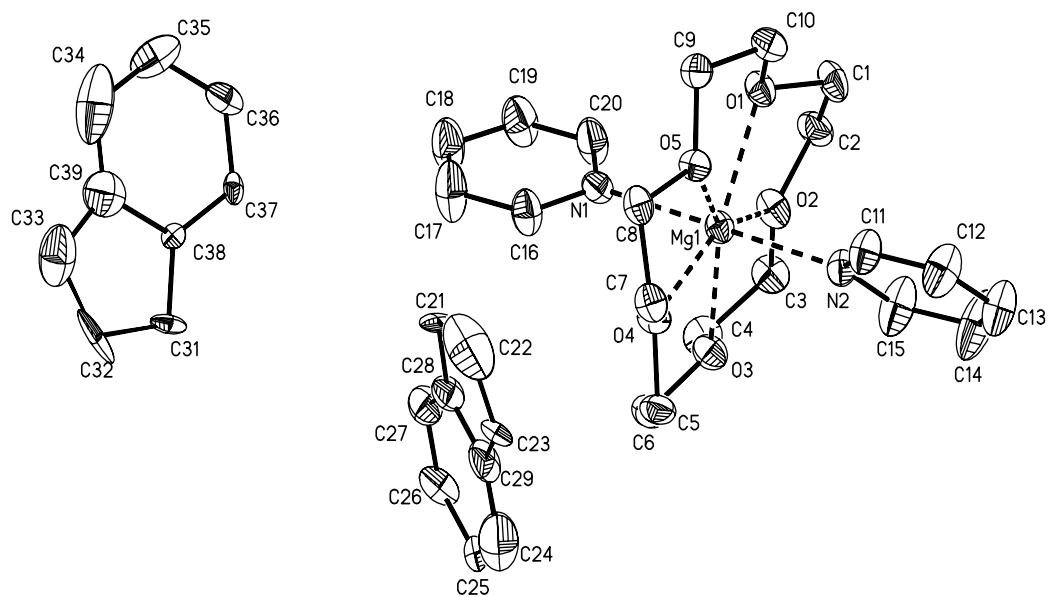


Abb. C18 Ellipsoidenmodell von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Ind₂.

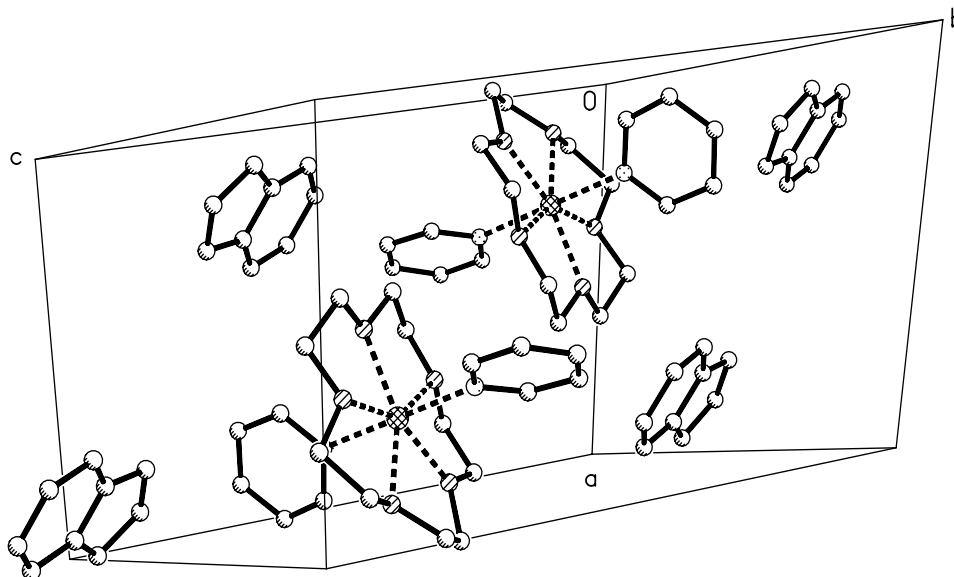


Abb. C19 Zellzeichnung von [Mg(15-Krone-5)(py)₂]Ind₂.

2.13 Kristallographische Daten von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})_2]$ (23)

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{MgO}_2$
Molare Masse [g mol^{-1}]	442.99
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter	$a = 1014.50(10)$ pm $\alpha = 77.41(1)^\circ$ $b = 1196.4(2)$ pm $\beta = 68.33(1)^\circ$ $c = 1224.8(2)$ pm $\gamma = 82.56(1)^\circ$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	1346.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.093
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.087
F(000)	492
Kristalldimension [mm]	$0.45 \times 0.30 \times 0.20$
Messbereich [$^\circ$]	3.49 - 25.00
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	17492
Unabhängige Reflexe	4443
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	3130
Verfeinerte Parameter	294
Restraints	0
Goodness-of-fit an F2	0.958
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0425, wR2 = 0.1084$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0646, wR2 = 0.1188$
Restelektronendichte [e nm^{-3}]	0.190 /-0.188
Diffraktometer	Stoe IPDS
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

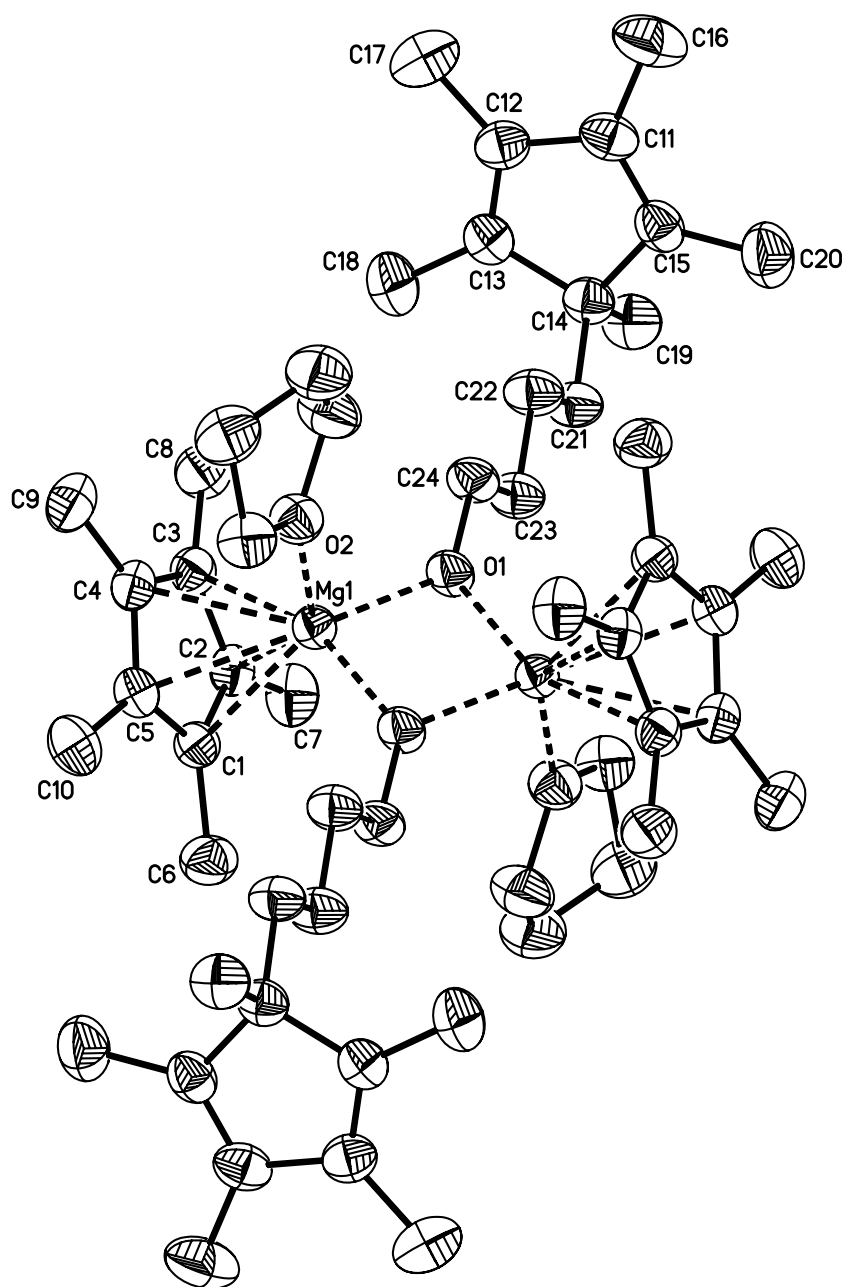


Abb. C20 Ellipsoidenmodell von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$.

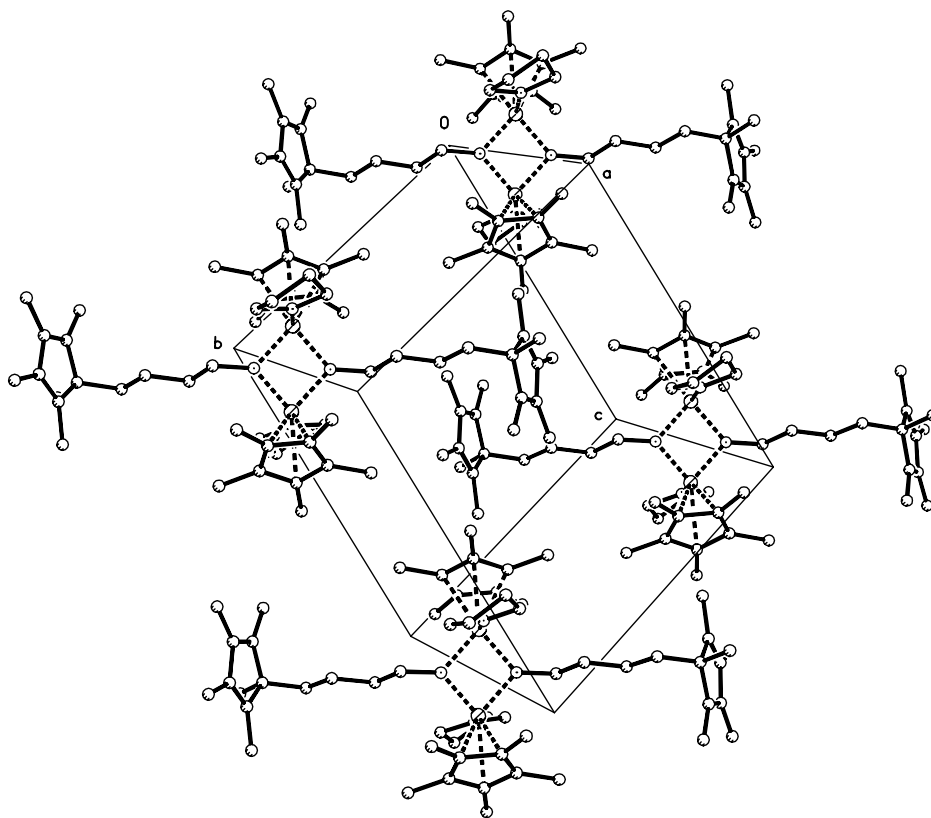


Abb. C21 Zellzeichnung von $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$.

2.14 Kristallographische Daten von [MeMg(15-Krone-5)]Cp (24a)

Summenformel	$C_{16}H_{28}MgO_5$
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	324.69
Temperatur [$^{\circ}C$]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 745.60(10)\text{ pm}$ $b = 1138.10(10)\text{ pm}$ $\beta = 99.29(1)^{\circ}$ $c = 2131.9(3)\text{ pm}$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1785.3(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.208
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.119
F(000)	704
Kristalldimension [mm]	$0.6 \times 0.4 \times 0.3$
Messbereich [$^{\circ}$]	2.64 - 27.51
Indexbereich	$-4 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 13, -27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	5626
Unabhängige Reflexe	4111
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	3010
Verfeinerte Parameter	204
Restraints	0
Goodness-of-fit an F2	1.006
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0428, wR2 = 0.0977$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0671, wR2 = 0.1091$
Extinktionskoeffizient	0.0062(8)
Restelektronendichte [$e\text{ nm}^{-3}$]	0.385 / -0.249
Diffraktometer	Siemens P4
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

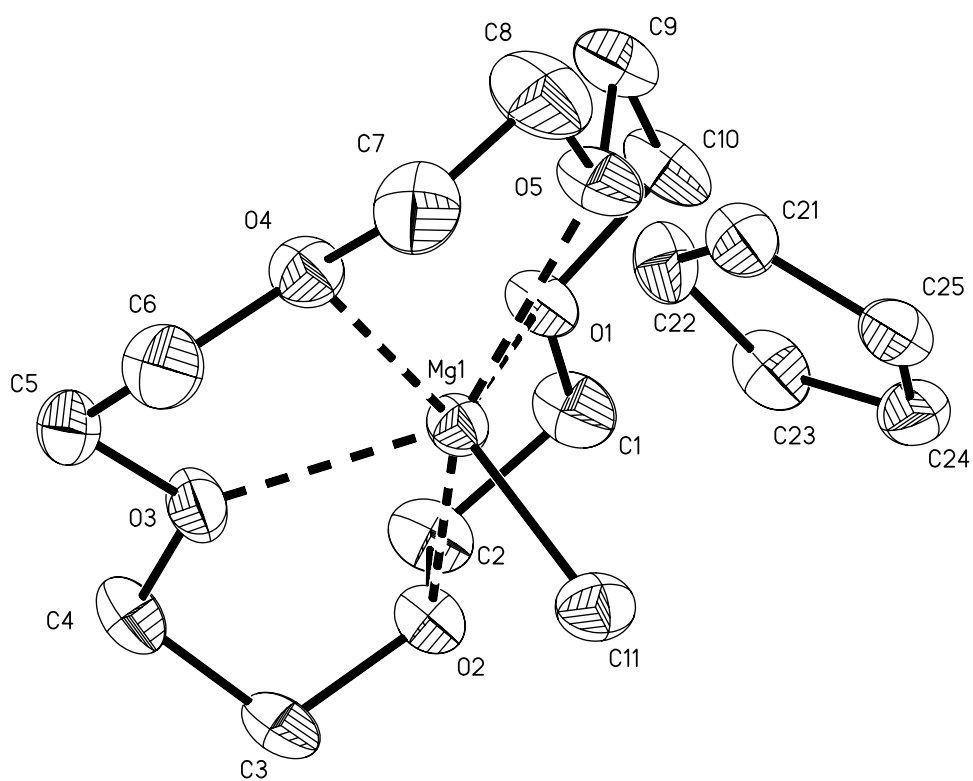


Abb. C22 Ellipsoidenmodell von [MeMg(15-Krone-5)]Cp.

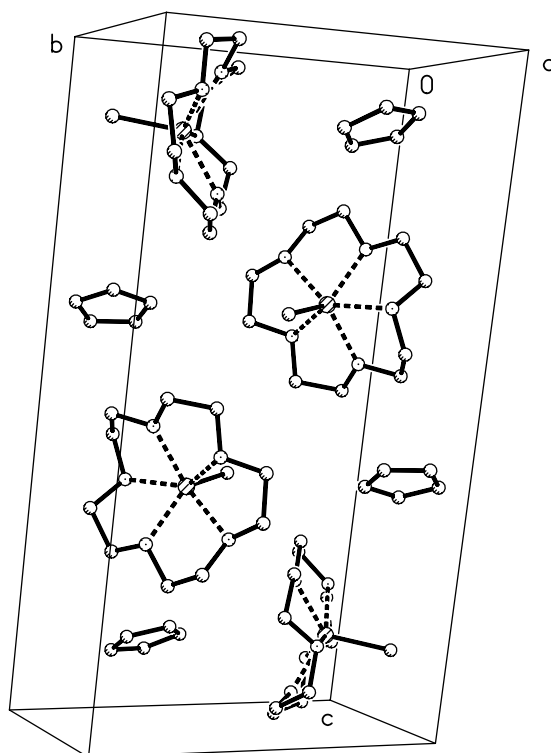


Abb. C23 Zellzeichnung von [MeMg(15-Krone-5)]Cp.

2.15 Kristallographische Daten von [MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp (24b)

Summenformel	$C_{20}H_{36}MgO_6$
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	396.80
Temperatur [$^{\circ}C$]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
	$a = 857.9(4)\ pm$
Zellparameter	$b = 1070.0(6)\ pm$ $\beta = 98.44(2)^{\circ}$
	$c = 2389.5(4)\ pm$
Zellvolumen [$10^6\ pm^3$]	2169.7(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	1.215
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.969
F(000)	864
Kristalldimension [mm]	$0.50 \times 0.30 \times 0.25$
Messbereich [$^{\circ}$]	3.74 - 76.47
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 13, -11 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	4698
Unabhängige Reflexe	4543
Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	4025
Verfeinerte Parameter	250
Restraints	0
Goodness-of-fit an F2	1.046
Gütefaktor R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	$R1 = 0.0712, wR2 = 0.1900$
Gütefaktor für alle Daten	$R1 = 0.0770, wR2 = 0.1963$
Extinktionskoeffizient	0.0009(3)
Restelektronendichte [$e\ nm^{-3}$]	0.776 / -0.582
Diffraktometer	Stoe IPDS
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

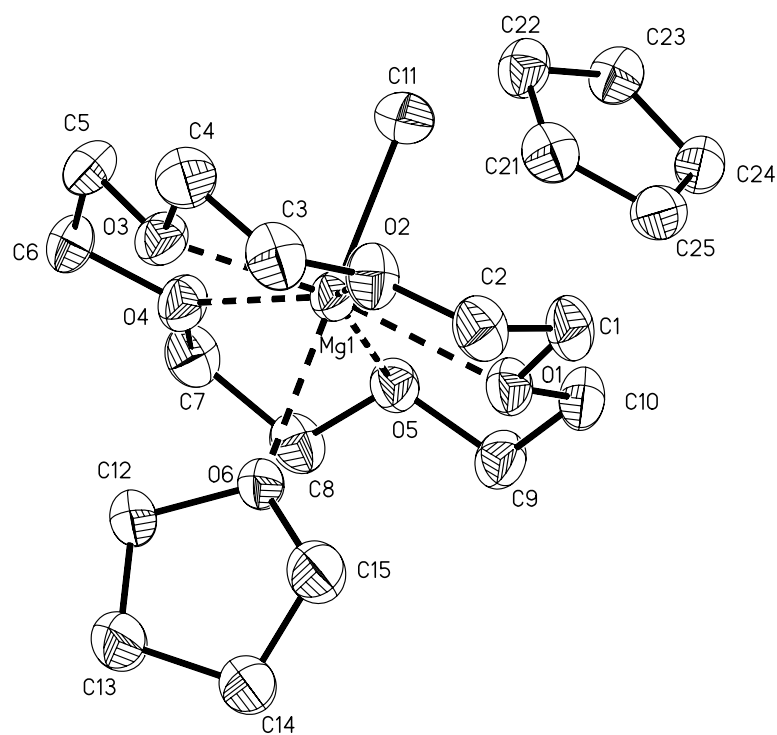


Abb. C24 Ellipsoidenmodell von [MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp.

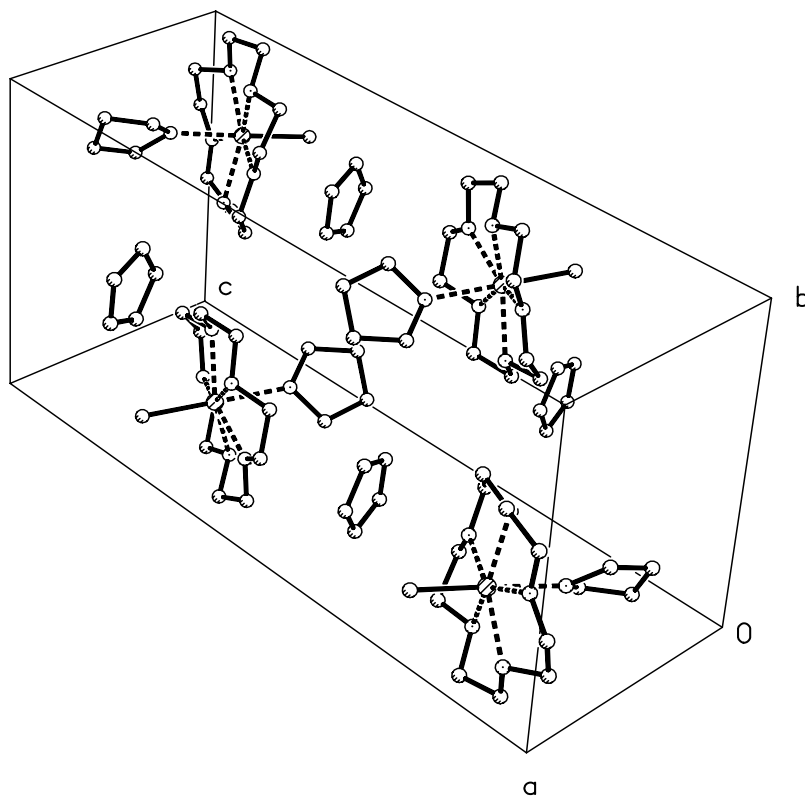


Abb. C25 Zellzeichnung von [MeMg(15-Krone-5)(thf)]Cp.

2.16 Kristallographische Daten von MgCp₂(thf)₂ (25)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₈ MgO ₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	149.35
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
	a = 905.00(10) pm
Zellparameter	b = 889.20(10) pm β = 105.74(1)°
	c = 1054.80(10) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	817.00(15)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.214
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.111
F(000)	324
Kristalldimension [mm]	0.55 × 0.40 × 0.25
Messbereich [°]	2.64 - 27.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	4502
Unabhängige Reflexe	3606
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	3321
Verfeinerte Parameter	195
Restraints	1
Goodness-of-fit an F ₂	1.093
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1211
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1252
Extinktionskoeffizient	0.001(4)
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.493 /-0.257
Diffraktometer	Siemens P4
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

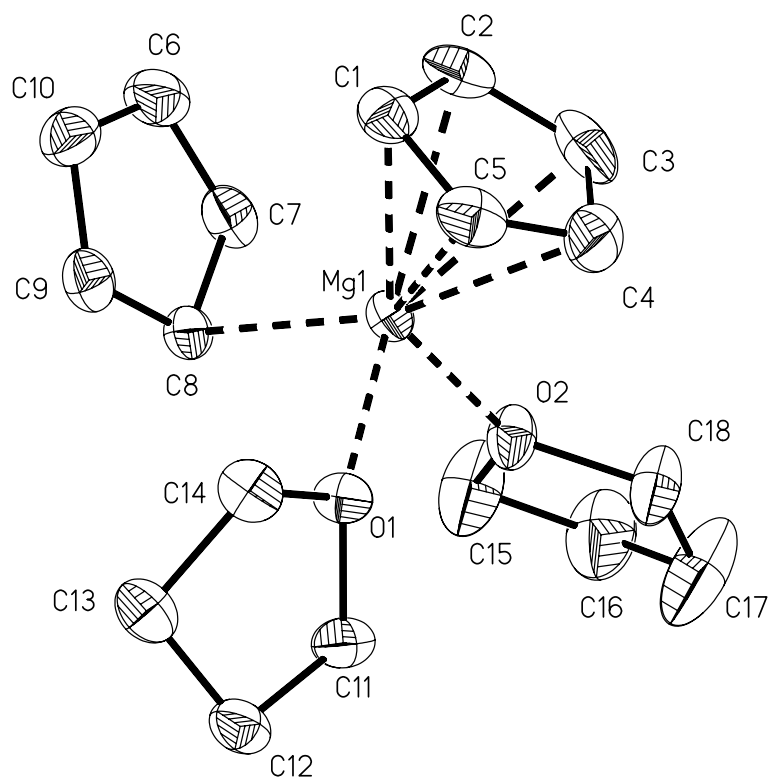


Abb. C26 Ellipsoidenmodell von MgCp₂(thf)₂.

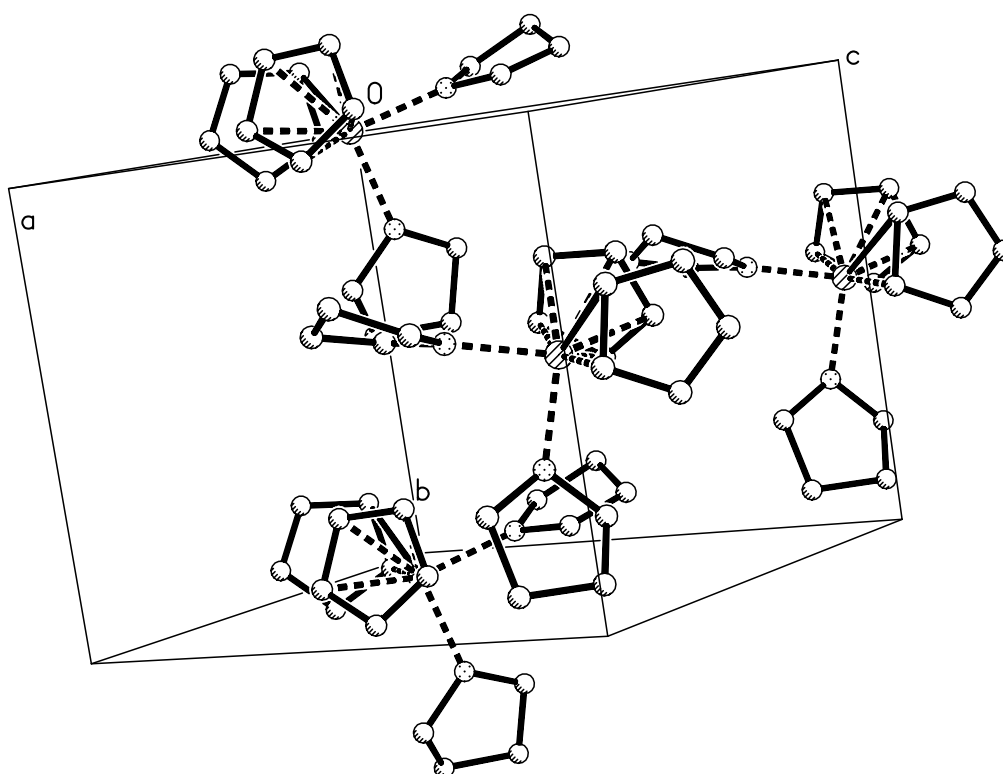


Abb. C27 Zellzeichnung von MgCp₂(thf)₂.

2.17 Kristallographische Daten von MgCp₂(py)₂ (26)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₈ MgN ₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	310.67
Temperatur [°C]	-100
Wellenlänge [pm]	154.178
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 1248.8(11) pm b = 1741.1(11) pm β = 93.28(6)° c = 784.5(3) pm
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1703.0(9)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.212
Linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.884
F(000)	656
Kristalldimension [mm]	0.30 × 0.25 × 0.20
Messbereich [°]	6.98 - 59.98
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 19, -8 ≤ l ≤ 8
Gemessene Reflexe	2527
Unabhängige Reflexe	2018
Reflexe mit F _o > 2σ(F _o)	934
Verfeinerte Parameter	213
Restraints	2
Goodness-of-fit an F ²	0.948
Gütefaktor R [F _o > 2σ(F _o)]	R1 = 0.0925, wR2 = 0.2232
Gütefaktor für alle Daten	R1 = 0.2303, wR2 = 0.2934
Extinktionskoeffizient	0.0006(6)
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0.400 / -0.344
Diffraktometer	CAD4
CCDC-Hinterlegungsnummer	n. n. h.

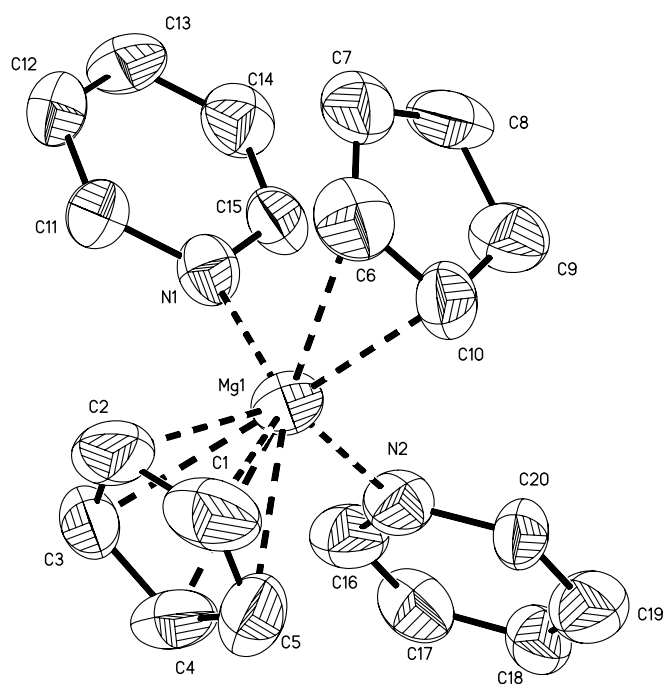


Abb. C28 Ellipsoidenmodell von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$.

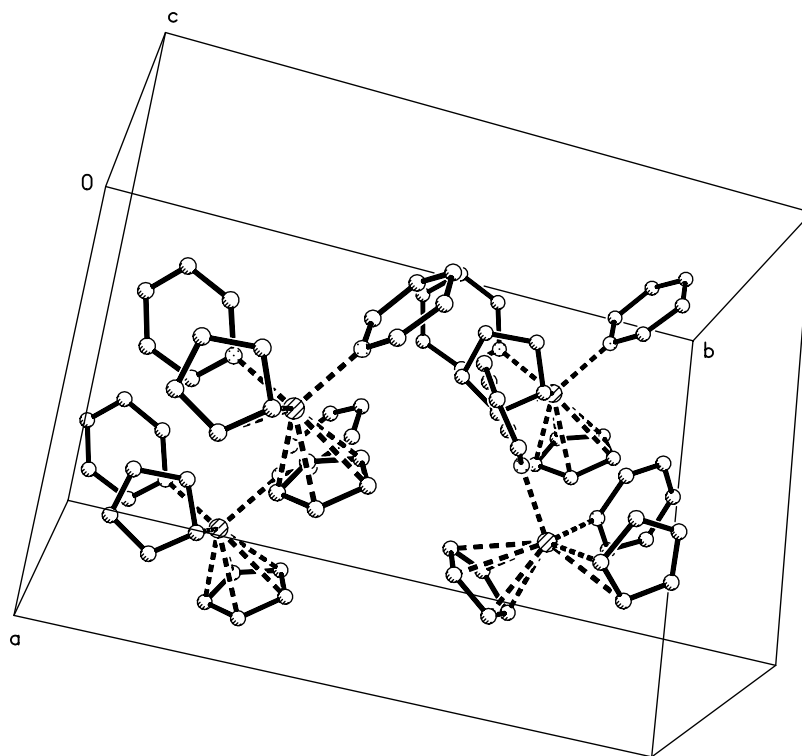


Abb. C29 Zellzeichnung von $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$.

D Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**, Vol. 1-8.
- [2] Verschiedene Autoren in *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, A. Togni, R. L. Haltermann, Ed. Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1998**, Vol. 1 + 2.
- [3] M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, Vol. 40, 117.
- [4] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983.
- [5] N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, *Handbook of Organometallic Compounds*, W. A. Benjamin Inc., New York **1968**.
- [6] J. E. Macintyre, A. J. Hodgson, *Dictionary of Organometallic Compounds*, second edition, Chapman&Hall, Weinheim **1995**, Vol. 1-5.
- [7] S. Harder, *Coor. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17.
- [8] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969.
- [9] M. A. Beswick, D.S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, F. G. A. Stone, G. Wilkonson, Elsevier Science Ltd., Oxford **1995**, Vol. 1, S.1.
- [10] P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 342.
- [11] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [12] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563.
- [13] J. Thiele, *Ber. Dsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68.
- [14] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855.
- [15] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 267.
- [16] C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [17] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, 10, 1282.
- [18] F. Olbrich, Habilitationsschrift, *Metallorganische π -Komplexe der Alkalimetalle: Synthese, Kristallstrukturen und Reaktivität*, Universität Magdeburg, **2000**.

- [19] S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 59.
- [20] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Stuttgart **1993**, S. 52.
- [21] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147.
- [22] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1.
- [23] E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 219.
- [24] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B*; **1954**, *9*, 503.
- [25] F. A. Cotton, G. Wilkonson, *Chem. Ind.* **1954**, 307.
- [26] CSD-Recherche nach Magnesium-Kronenetherkomplexen mit den aromatischen Carbanionen Cp⁻, Cp*⁻, Ind⁻ und Fl⁻ (Version 5.24, November **2002**).
- [27] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565.
- [28] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1970**, *Bd. 13/1*, S. 255 ff.
- [29] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1970**, *Bd. E19d*, S. 1 ff.
- [30] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, *B53*, 153.
- [31] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **C53 (1997)**, 699.
- [32] R. E. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Cryst.* **1999**, *B55*, 35.
- [33] R. E. Dinnebier, S. Neander, F. Olbrich, U. Behrens, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915.
- [34] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512.
- [35] B. Wilde, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2002**.
- [36] S. Neander, Dissertationsschrift, Universität Hamburg, **1999**.
- [37] T. Kähler, F. Olbrich, *persönliche Mitteilung*, **2003**.

- [38] A. D. Pajerski, M. Parvez, H. G. Richey (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2660.
- [39] A. D. Pajerski, G. L. BergStresser, M. Parvez, H. G. Richey (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4844.
- [40] A. F. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag **1995**, *101. Aufl.*, 1185.
- [41] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, Nr.6, 650.
- [42] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16.
- [43] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (**1976**), 751.
- [44] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 58.
- [45] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702.
- [46] S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2417.
- [47] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 896.
- [48] J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2565.
- [49] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830.
- [50] CSD-Recherche nach Magnesiumorganylen mit den Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6, (Version 5.24, November **2002**).
- [51] L. Wesemann, M. Trinkaus, U. Englert, J. Müller, *Organometallics* **1999**, *18*, 4654.
- [52] S. Chadwick, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6289.
- [53] C. Junk, J. W. Steed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 407.
- [54] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101.
- [55] S. Kheradmandan, H. W. Schmalle, H. Jacobsen, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, M. Gross, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2526.
- [56] A. D. Bond, R. A. Layfield, J. A. MacAllister, M. MacPartlin, J. M. Rawson, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1956.

- [57] D. R. Armstrong, M. J. Duer, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russell, C. Stourton, A. Steiner, D. Stalke, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 3340.
- [58] M. A. Paver, C. A. Russel and D. S. Wright, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1677.
- [59] C. Apostolidis, G. B. Deacon, E. Dornberger, F. T. Edelmann, B. Kanellakopulos, P. MacKinnon, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1997**, 1047.
- [60] M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, C. A. Russel, D. Stalke, D. S. Wight, *Organometallics* **1999**, *18*, 1148.
- [61] M. A. Beswick C. N. Harmer, C. A. Russell and D. S. Wright, *Unpublished Results*, (Referenz aus: M. A. Beswick, J. S. Palmer, D. S. Wright, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 225).
- [62] CSD-Recherche nach allen Rubidium-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Ringen (Version 5.24, November **2002**).
- [63] B. Wilde, F. Olbrich, *persönliche Mitteilung* **2003**.
- [64] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17.
- [65] F. Olbrich, *persönliche Mitteilung* **2003**.
- [66] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain (Jr.), J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492.
- [67] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4507.
- [68] J.-C. Berthet, C. Villiers, J.-F. Le Marechal, B. Delavaux-Nicot, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 53.
- [69] S. Körner, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2001**.
- [70] B. Wilde, F. Olbrich, *persönliche Mitteilung* **2003**.
- [71] CSD-Recherche nach den Anionen Cp⁻, Ind⁻, Fl⁻ und Cp^{*-} in Kombination mit den Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 (Version 5.24, November **2002**).
- [72] CSD-Recherche nach den Anionen: Cp⁻, Ind⁻, Fl⁻ und Cp^{*-} (Version 5.24, November **2002**).
- [73] H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 89.
- [74] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Organometallics* **2003**, *22*, 1167.

- [75] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1992.
- [76] Diese Arbeit, [CCDC-REFCODE: HOJJOF].
- [77] T. Kähler, F. Olbrich, *Private Communication*, **2002**, [CCDC-REFCODE: MIVVIW].
- [78] T. Kähler, F. Olbrich, *Private Communication*, **2002**, [CCDC-REFCODE: BADPUS].
- [79] A. Jaenschke, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2002**.
- [80] A. K. Kakkar, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1989**, 8, 1765.
- [81] M. A. Lilga, Y. S. Sohn, J. A. Ibers, *Organometallics* **1986**, 5, 766.
- [82] T. B. Rubtsova, O. K. Kireeva, B. M. Bulychev, N. P. Streltsova, V. K. Belsky, B. P. Tarasov, *Polyhedron* **1992**, Vol. 11, No. 15, 1929-1938.
- [83] Y. Y. Wei, B. Tinant, J.-P. Declercq, M. Van Meerssche, J. Dale, *Acta Cryst., Sect. C : Cryst. Struct. Commun.*, **1988**, 44, 73, [CCDC-REFCODE: FUYCOR].
- [84] T. B. Marder, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1478.
- [85] C. Boche, B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, *Acta Cryst., Sect. E (Struct. Rep. Online)* **2001**, 57, m570, [CCDC-REFCODE: CABRAZ].
- [86] CSD-Recherche nach Organometall-Verbindungen mit unkoordinierten Fluorenyl-Anionen (Version 5.24, November **2002**).
- [87] S. Neander, J. Körnich, Falk Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 89.
- [88] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 57.
- [89] CSD-Recherche nach Mg(15-Krone-5)-Verbindungen (Version 5.24, November **2002**).
- [90] N. P. Streltsova, V. K. Belskii, B. M. Bulychev, O. K. Kireeva, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.)(Russ. J. Inorg. Chem.)*, 1992, **37**, 1815, [CCDC-REFCODE: WATJEG].
- [91] V. K. Belskii, B. M. Bulychev, N. R. Streltsova, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.)(Russ. J. Inorg. Chem.)* **1992**, 37, 1531, [CCDC-REFCODE: YARTAM].

- [92] CSD-Recherche nach einem $\text{Mg}_2(\mu\text{-O})_2$ -Strukturelement (Version 5.24, November **2002**).
- [93] a) P. T. Moseley und H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 279; b) N. A. Bell, P. T. Moseley und H. M. M. Shearer, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 602, [CCDC-REFCODE: BUMGDE10].
- [94] P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1655.
- [95] H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1054.
- [96] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525.
- [97] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 516.
- [98] C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2329.
- [99] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1241.
- [100] M. D. Butts, R. G. Bergman, *Organometallics* **1994**, *13*, 1899.
- [101] C. D. Abernethy, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 61.
- [102] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, Nr. 8, 931.
- [103] J. R. Fulton, M. W. Bouwkamp, R. B. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8799.
- [104] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *251*, 273.
- [105] E. Müller (Hrsg.) in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1970**, Bd. 1/2.
- [106] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York, NY, **1986**.
- [107] EXPRESS, *Steuerungsprogramm für das CAD4*.
- [108] H. C. Rübcke, J. Kopf, CADSHEL, *Program for data reduction of Enraf-Nonius CAD4 data*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, **1987**.

- [109] Siemens Industrial Automation, SAINT, *Program for data reduction*, **1995**.
- [110] G. Fendesak, *ANALYSE*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, **1988**.
- [111] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- [112] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [113] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [114] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 272.
- [115] SADABS, *Program for area detector absorption corrections*, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [116] Bruker AXS, XSHELL, V 4.01, **2000**.
- [117] Mercury, Version 1.1.2, CCDC **2002**, [Quelle: www.ccdc.cam.ac.uk/mercury].
- [118] (a) ChemCAT1, Ausgabe **3/98**, Merck KGaA, Darmstadt. (b) Fluka-Katalog, Ausgabe **1998/99**, Fluka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm.
- [119] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855.
- [120] F.E. Tio, U. Behrens, F. Olbrich, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [121] J. J. Eisch, R. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, C27-C31.
- [122] R. Sanchez, J. J. Eisch, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 391.
- [123] G. E. Parris, E. C. Ashby, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 1.

Publikationsliste

1. Synthesis and Structure of $[\text{Mg}(\text{dmsO}_6)]^{2+}[\text{C}_5\text{H}_5]^-_2$ and $[\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)](\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{thf})_2$
(dmsO = dimethylsulfoxide, thf = tetrahydrofuran);
A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens,
Organometallics **2003**, 22, 1167.
2. Novel 15-Crown-5 Complexes of Magnesium Containing Cyclopentadienyl, Indenyl
and Flurenyl as “naked” Carbanions;
J. Paap, B. Wilde, U. Behrens,
Organometallics, in Vorbereitung.
3. Cyclopentadienyl Potassium, Rubidium and Cesium Inverse Sandwich Cations and the
first Cyclopentadienyl-Rubidat Anion;
S. Neander, J. Paap, B. Wilde, A. Jaenschke, F. Olbrich,
Organometallics, in Vorbereitung.
4. Heterobimetallic Cyclopentadienyl Potassium, Rubidium and Cesium Complexes with
18-Crown-6;
J. Paap, F. Olbrich,
Organometallics, in Vorbereitung.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Joachim Paap
Geburtsdatum/ -ort: 27.01.1967 in Lübeck
Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schulbildung

07/1974 – 07/1980 Grundschule in Lübeck und Hamburg
08/1980 – 07/1985 Gymnasium in Hamburg
08/1985 – 07/1986 Aufenthalt in Großbritannien
08/1986 – 07/1988 Gymnasium in Hamburg
Abschluss: Abitur

Wehrdienst

10/1988 – 12/1989 Wehrdienst

Hochschulausbildung

04/1990 – 08/1998 Universität Hamburg
Studium der Fachrichtung Chemie
12.08.1998 Diplom, Titel der Diplomarbeit:
„Untersuchungen zur Synthese mesoporöser Materialien und ihr Sorptionsverhalten gegenüber organischen Verbindungen in flüssiger Phase“
seit 11/1998 Promotionsstudium am Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg

Berufstätigkeit

10/1998-03/2003 Lehrauftrag der Universität Hamburg zur Betreuung des chemischen Praktikums für Mediziner
01/1999-09/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprojektes
10/1999-09/2001 Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg, zuständig für die Betreuung des „Integrierten-Synthese-Praktikums“ (ISP)
10/2001-09/2002 Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Pharmazie der Universität Hamburg, zuständig für die Betreuung des Praktikums „Qualitative Anorganische Analyse für Pharmazeuten“