

# Neuartige $\pi$ -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



## 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  $\pi$ -delokalisierten, mesomeriestabilisierten Carbanionen Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid ( $\text{Cp}^-$ ,  $\text{Cp}^{*-}$ , 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 Organylen 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 Magnesiumorganylen 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  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Cp}^{36}$ . Bei dem Versuch das  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation durch das Invers-Sandwich-Kation  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]^+$  zu ersetzen, um die bisher unbekanntes Verbindung „ $[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]$ “ zu isolieren, kristallisierte völlig unerwartet ein neuartiger Typ eines Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplexes aus, nämlich der erste heterobimetallische Alkalimetall-Cyclopentadienid-Komplex **( $[\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.5\text{THF}$ )<sub>n</sub> (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“  $\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})$ -Einheiten ober- und unterhalb dieser Kette beschreiben. Dabei ist das Cäsiumion von drei  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen umgeben – eine für Cäsiumionen völlig neue Koordinationsweise. Durch Variieren der Alkalimetallcyclopentadienide (KCp, RbCp und CsCp) konnten ferner die polymere Cäsium-Verbindung **( $[\text{CsCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}] \cdot 2.75\text{THF}$ )<sub>n</sub> (11a)** und drei vierkernige

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

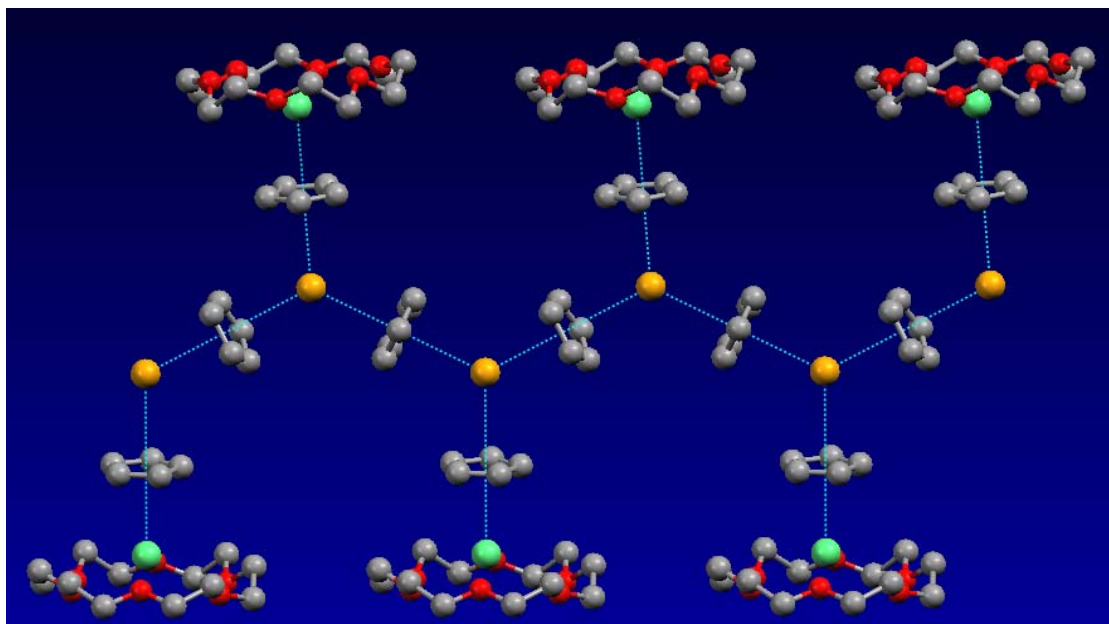


Abb. 7.1: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[(\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})\text{CsCp}) \cdot 2.5\text{TfH}]_n$  (10a).

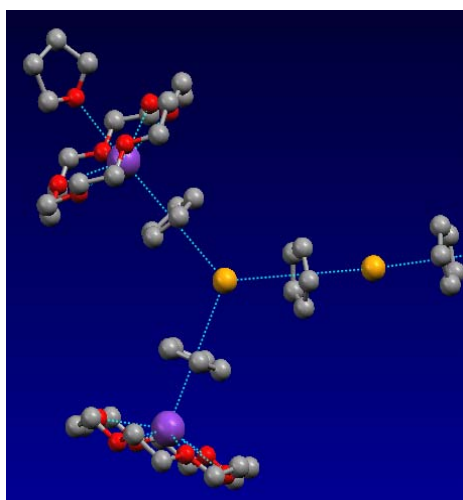
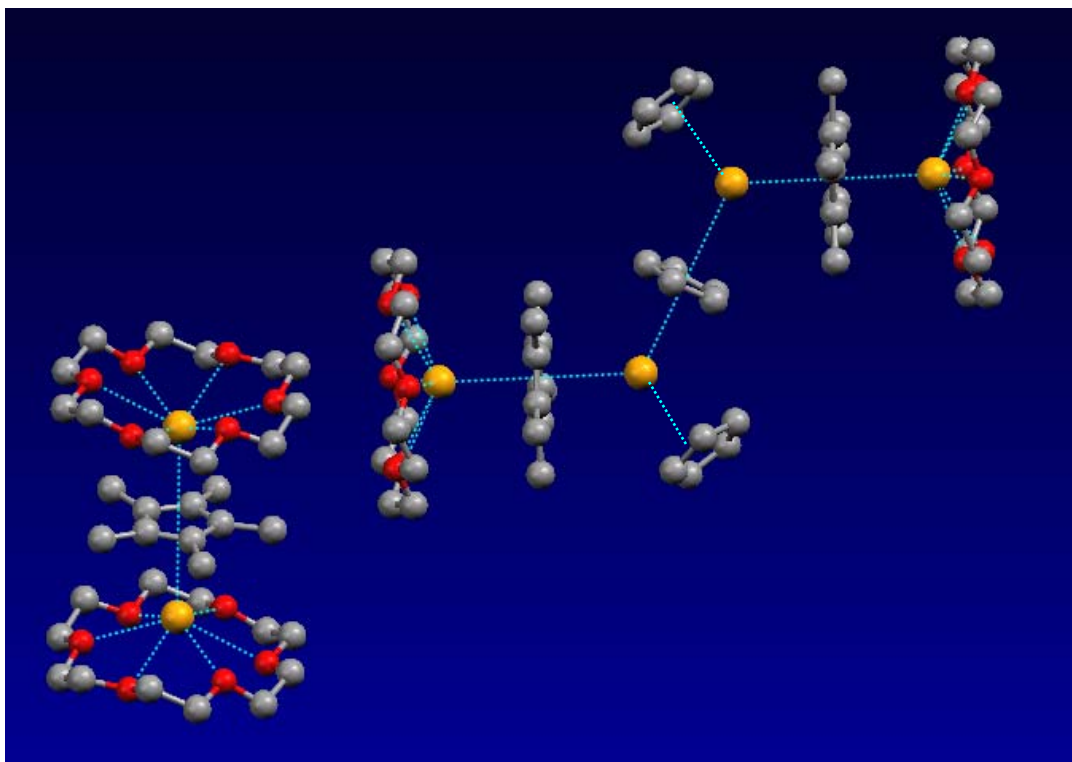
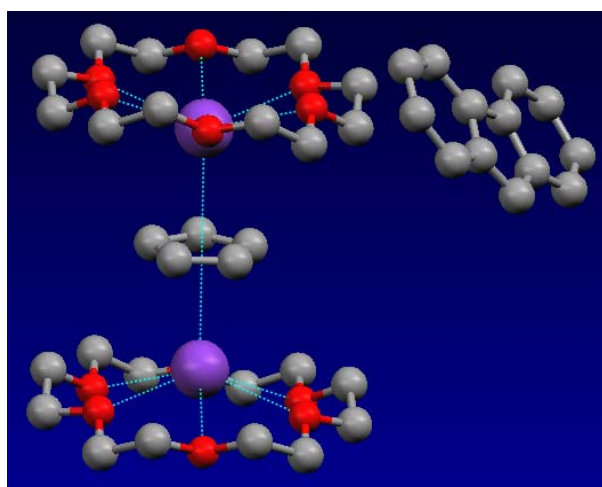


Abb. 7.2: Strukturmodell von  $[\{K\text{Cp}(\text{18-Krone-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2] \cdot \text{TfH}$  (8a).

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  $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{TfH}$  (12a; Abb. 7.3) und  $[\text{Rb}_2\text{Cp}^*(\text{18-Krone-6})_2][\text{Rb}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(\text{18-Krone-6})_2] \cdot 2\text{TfH}$  (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  $[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Fl} \cdot 2\text{TfH}$  (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  $[\text{Cs}_2\text{Cp}^*(18\text{-Krone-6})][\text{Cs}_4\text{Cp}_3\text{Cp}^*_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$  (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 ( $\text{Cp}^-$ ,  $\text{Cp}^{*-}$ , Ind $^-$  und Fl $^-$ ).

Erstaunlicherweise entstanden vollkommen andere Strukturtypen als zuvor bei den Alkalimetallorganylanen 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  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation koordiniert bleiben, sondern im Festkörper als freie, „nackte“ Carbanionen vorliegen.

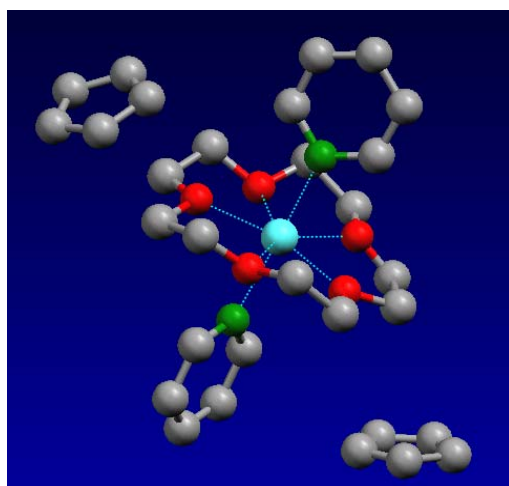


Abb. 7.5: Struktur von  $[\text{Mg}(\text{15-Krone-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$  (**20c**).

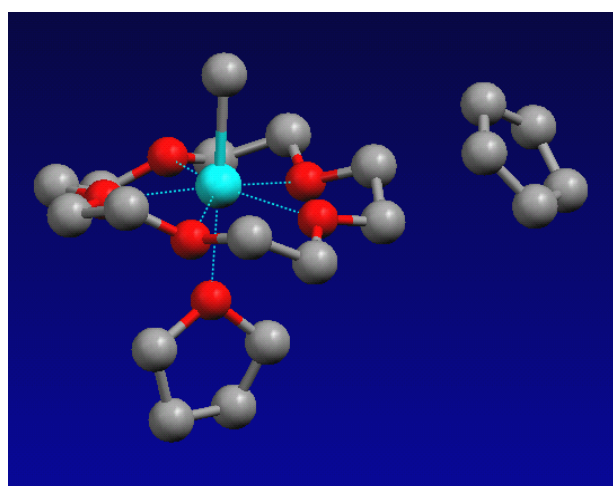
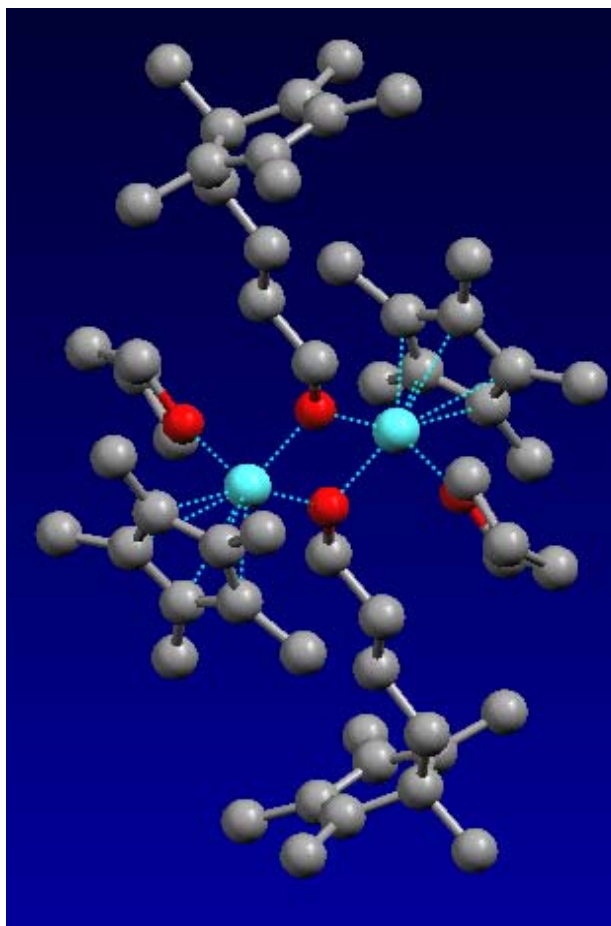


Abb. 7.6: Struktur von  $[\text{MeMg}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]\text{Cp}$  (**24b**).

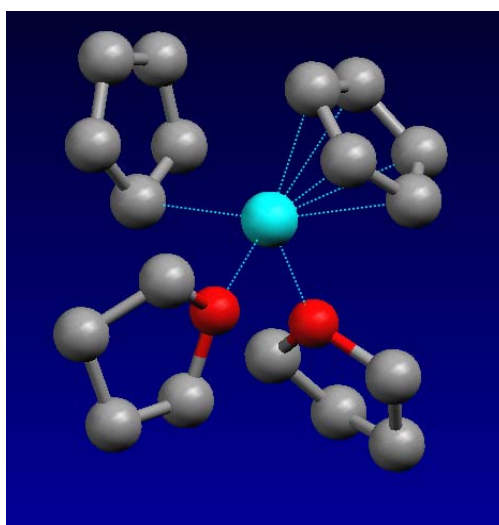
Metallorganische Verbindungen mit solchen freien Carbanionen sind sehr selten, insbesondere ohne dabei fehlgeordnet vorzuliegen (derzeit sind nur zwei dieser Erdalkalimetall-Verbindungen bekannt; Tab. 6.11 auf S. 104). Die Kationen dieser Strukturen besitzen eine pentagonal-bipyramidale Molekülgestalt und das  $\text{Mg}^{2+}$ -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  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion besitzt die Koordinationzahl 4 und ist dabei verzerrt tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben. In dem zentrosymmetrischen Dimer sind zwei  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen über zwei Butanolato-Einheiten verbrückend miteinander verbunden. Dabei sind beide  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen jeweils durch einen  $\text{Cp}^*$ -Ring und ein Tetrahydrofuran-Molekül

Sie besitzen eine verzerrt tetraedrische Molekülgestalt und das Magnesium-Ion die Koordinationszahl 4. Die Koordination zweier THF-Moleküle an  $\text{MgCp}_2$  in **25** (Pyridin-Moleküle in **26**) führt – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – zu einer Veränderung der Wechselwirkung eines Cyclopentadienyl-Ringes von  $\eta^5$  auf  $\eta^1$  (von  $\eta^5$  auf  $\eta^2$  in **26**). Insgesamt gibt es nun als wesentliches Ergebnis der hier vorliegenden Arbeit sechs weitere Magnesium-Verbindungen mit „nackten“, unkoordinierten

Carbanionen ( $\text{Cp}^-$ ,  $\text{Ind}^-$ ,  $\text{Fl}^-$ ), 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

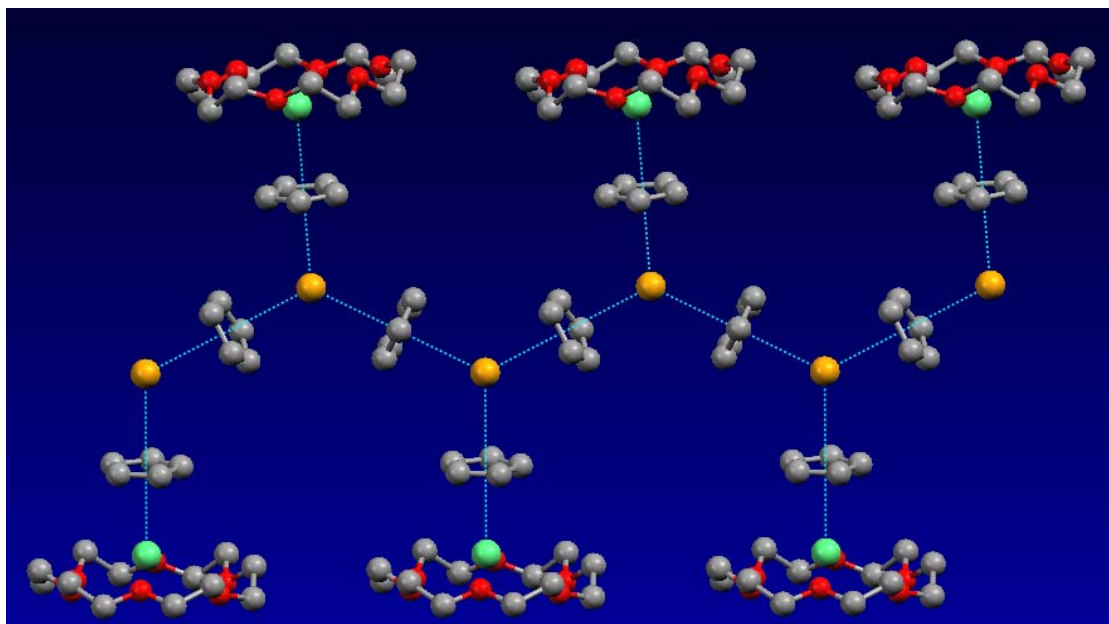
This thesis reports on recent results on the field of research of organo alkali metal and organo magnesium compounds. These are in particular organo metals containing  $\pi$ -delocalized resonance-stabilized carbanions such as cyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, indenyl and fluorenyl ( $\text{Cp}^-$ ,  $\text{Cp}^{*}$ ,  $\text{Ind}^-$  and  $\text{Fl}^-$ ) 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.

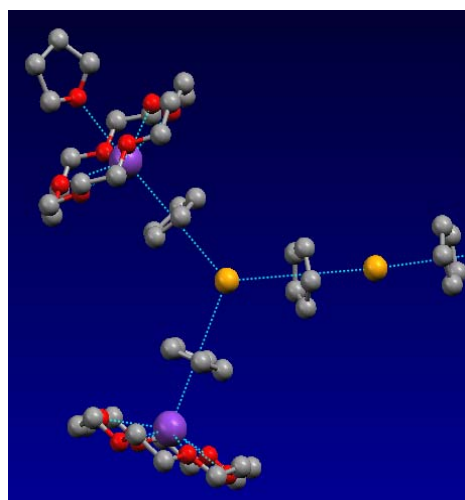
Starting point of the in the following described results were the solvent-separated ion pair complex  $[\text{PPh}_4][\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^{54}$  and the rather accidentally synthesized binuclear complex  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2]\text{Cp}^{36}$ . In the course of the effort to 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 (**[RbCp(18-crown-6)CsCp]·2.5THF**)<sub>n</sub> (**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  $\eta^5$ -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 (**[CsCp(18-crown-6)CsCp]·2.75THF**)<sub>n</sub> (**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).



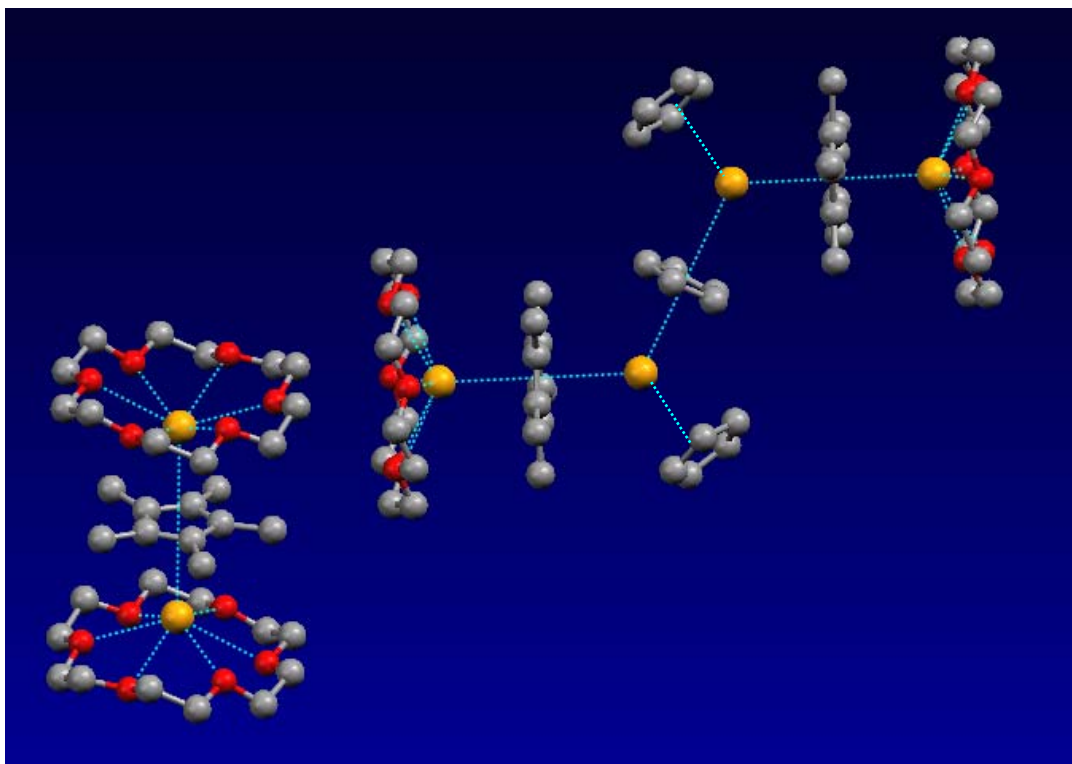
**Fig. 8.1:** Facet of the polymeric structure of  $[(\text{RbCp}(18\text{-crown-6})\text{CsCp})\cdot 2.5\text{THF}]_n$  (10a).



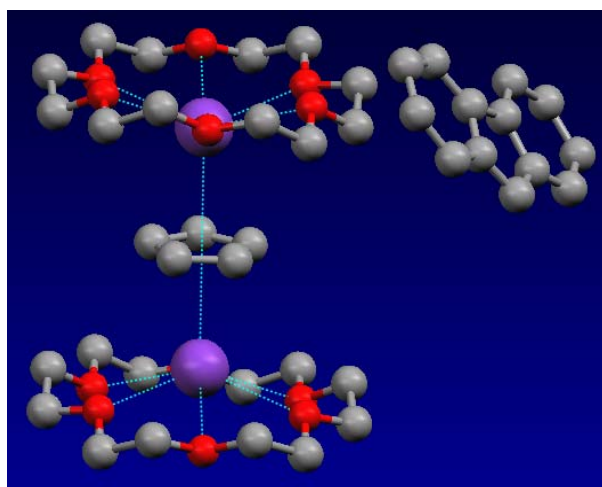
**Fig. 8.2:** Structure of  $[\{K\text{Cp}(18\text{-crown-6})\}_2(\text{thf})\{\text{CsCp}\}_2]\cdot\text{THF}$  (8a).

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).**

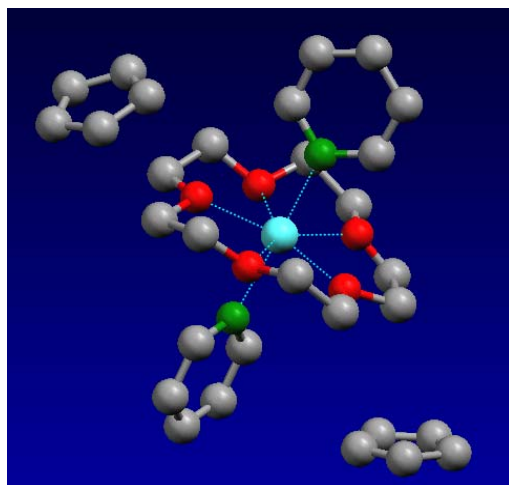
They are therefore solvent-separated ion pairs (SSIPs) of inverse sandwich complexes. Up to now only three salt-like alkali metal inverse sandwich complexes had been known. Based on these rather accidentally received results a systematic preparation of such compounds could be realized.

The second part of this thesis deals with transferring the results in the field of alkali metal organo complexes

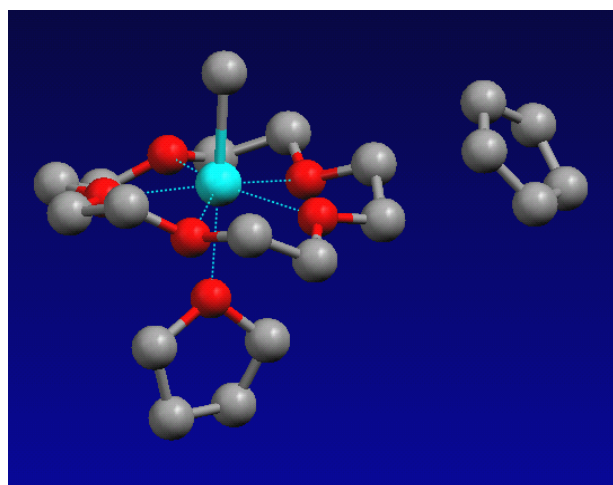
gained before to magnesium compounds. Despite the great number of magnesium organo compounds research in coordinated chemistry of macrocyclic polyethers was hardly conducted. So far only few magnesium organo complexes with crown ethers as ligands are known and there are no magnesium crown ether complexes containing the aromatic carbanions cyclopentadienide, pentamethylcyclopentadienide, indenide and fluorenyl (Cp<sup>-</sup>, Cp<sup>\*-</sup>, Ind<sup>-</sup> and Fl<sup>-</sup>).

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  $\text{Mg}^{2+}$ -cations but exist as free “naked” carbanions in the solid state structure.



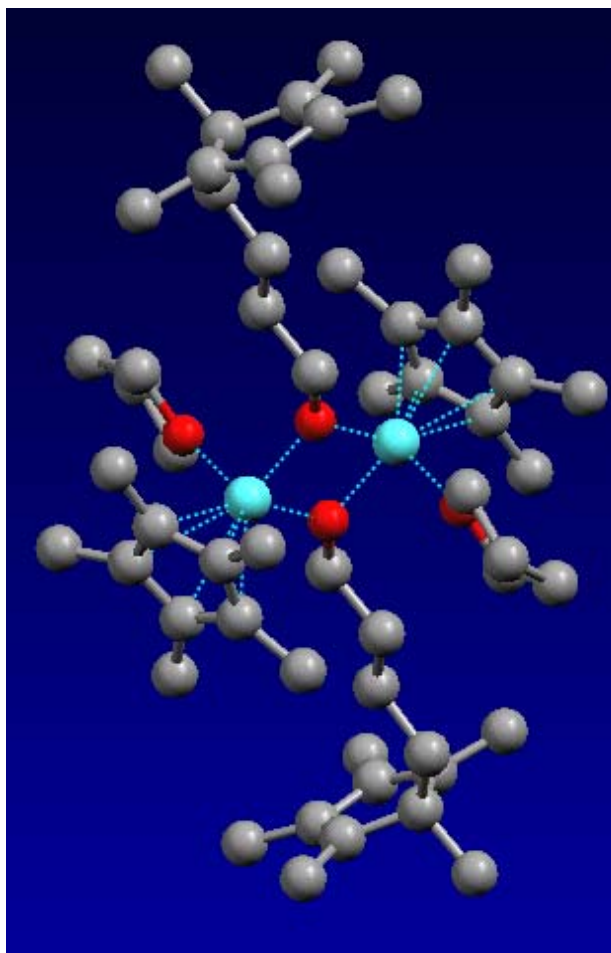
**Fig. 8.5: Structure of  $[\text{Mg}(\text{15-crown-5})(\text{py})_2]\text{Cp}_2$  (**20c**).**



**Fig. 8.6: Structure of  $[\text{MgMe}(\text{15-crown-5})(\text{thf})]\text{Cp}$  (**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  $\text{Mg}^{2+}$ -ions the coordination number 7 (apart from **24a** with the coordination number 6).

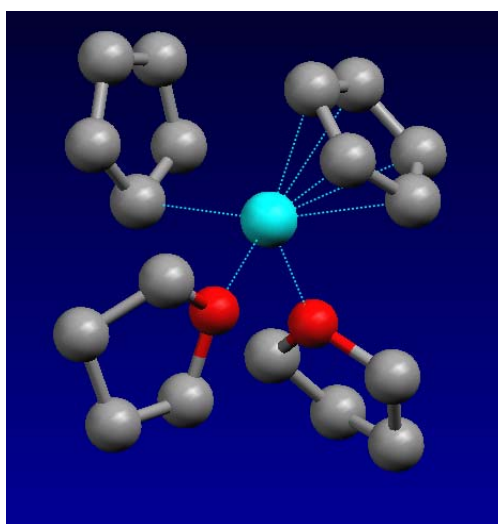
In Addition a series of interesting random products without coordinating crown ethers could be obtained, for instance the magnesium complex  $[\text{MgO}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)(\text{thf})]_2$  (**23**; Fig. 8.7).



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

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  $\text{Mg}^{2+}$ -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  $\text{Mg}^{2+}$ -ions. Both are coordinated by a Cp\*-ring and a tetrahydrofuran-molecule respectively. Equally by random synthesized compounds are the magnesium base adducts  $\text{MgCp}_2(\text{thf})_2$  (**25**; Fig. 8.8) and  $\text{MgCp}_2(\text{py})_2$  (**26**).



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

They have a distorted tetrahedral molecular structure and the  $\text{Mg}^{2+}$ -ion the coordination number 4. Coordination of two THF-molecules to  $\text{MgCp}_2$  in **25** (pyridine-molecules in **26**) leads – most probably for steric reasons – to a change in coordination of one cyclopentadienyl-ring from  $\eta^5$  to  $\eta^1$  (from  $\eta^5$  to  $\eta^2$  in **26**). As a substantial result of this work 6 novel magnesium compounds with “naked” carbanions (Cp<sup>-</sup>, Ind<sup>-</sup>, Fl<sup>-</sup>) 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.