

# Strukturen von polaren Magnesiumorganyle: Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums

Anja Jaenschke und Ulrich Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Ulrich Behrens. Fax: +49-(0)40/42838-2893.

E-mail: [ubehrens@chemie.uni-hamburg.de](mailto:ubehrens@chemie.uni-hamburg.de)

Z. Naturforsch. 2014, 69b, 655–664 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4033

Received February 18, 2014

The syntheses and structures of six new pentamethylcyclopentadienyl magnesium complexes are reported. The structure of the known  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) was re-determined to afford more precise distances and angles. When  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  is crystallized from dioxane the complex co-crystallizes with dioxane not bound to magnesium (**2**). The magnesium complexes  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_2]$  (**3**),  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OMe})(\text{THF})_2]$  (**4**) and  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OOC}_5\text{Me}_5)(\text{TMEDA})]$  (**5**) were obtained in low yield by reacting  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  with tetrahydrofuran (THF), dimethoxyethane, and tetramethylethylenediamine (TMEDA)/oxygen, respectively. All compounds **3**, **4** and **5** have a  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mg}$  unit with Mg–O contacts to the cleavage or oxidation products. The compound  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(15\text{-crown-5})][\text{C}_5\text{Me}_5] \cdot 15\text{-crown-5} \cdot \text{toluene}$  (**6**) was synthesized from  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  and the crown ether 15-crown-5 in toluene. Here one  $\text{C}_5\text{Me}_5$  ring was removed from the Mg(II) ion and replaced by a crown ether ligand. Both  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -ligands could be cleaved from the magnesium cation by reacting  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  with dimethylsulfoxide (DMSO) to give the salt  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+} 2[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$  (**7**).

**Key words:** Magnesium, Pentamethylcyclopentadienyl, Crystal Structure

## Einleitung

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese und Struktur von metallorganischen Magnesiumkomplexen berichteten wir vor einiger Zeit über einige Basen-Addukte des Bis(cyclopentadienyl)magnesiums [1, 2], Bis(indenyl)magnesiums [3] und Bis(flourenyl)magnesiums [4]. In der vorliegenden Arbeit leisten wir nun einen Beitrag zur Synthese, Struktur und Reaktivität von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium. Die Ausgangsverbindung,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ , ist kommerziell erhältlich und hat eine Sandwich-Struktur wie Ferrocen. Die Kristallstruktur von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  wurde erst vor gut zehn Jahren bestimmt [5]. Das verwandte Bis(cyclopentadienyl)magnesium,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , ist in der Lage, Lewis-Basen wie Ether oder Amine unter Bildung von Basen-Addukten ( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_n$ ; L = Base,  $n = 1$  oder 2) zu addieren [1, 2, 6–8]. Dabei kommt es zu einer Abwinkelung der ehemals parallelen Liganden der  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Einheit und der

Anlagerung von einer oder zwei Lewis-Basen. Bei der Umsetzung mit Dimethylsulfoxid (DMSO) werden beide Cyclopentadienyl-Liganden vom Magnesiumion abgespalten, und es wird ein Salz der Zusammensetzung  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+} 2[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  erhalten [1].

Wir berichten in dieser Arbeit nun über den Versuch, Basen-Addukte vom  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) herzustellen. Als Lewis-Basen verwendeten wir dabei die folgenden O- und N-haltigen Verbindungen: Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Dimethoxyethan (DME), Diethylenglycoldimethylether (Diglyme), Tetramethylethylenediamin (TMEDA), 15-Krone-5 und Dimethylsulfoxid (DMSO).

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese und Charakterisierung

Zunächst versuchten wir, aus  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) und Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) ein Etheraddukt zu synthetisieren, erhielten aber nur

die Ausgangssubstanz  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  in Form sehr schöner Einkristalle zurück. Wir führten eine Röntgenstrukturbestimmung (Messtemperatur  $-120^\circ\text{C}$ ) durch und fanden, dass die Verbindung bei dieser Temperatur im Kristall nicht fehlgeordnet ist. Im Vergleich dazu erbrachte die von Schnöckel bei  $-73^\circ\text{C}$  durchgeführte Messung eine starke Lagefehlordnung in einem der beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Moleküle [5]. Aus Dioxan gelang uns ebenfalls die Züchtung von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Einkristallen, wobei hier ein nicht koordiniertes Dioxanmolekül als Kristallsolvens mit auskristallisiert, die erhaltene Substanz somit die Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{Dioxan}$  (**2**) hat. Auch bei der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  mit Tetrahydrofuran (in der Hitze), Dimethoxyethan und Tetramethylethylen-diamin erhielten wir im Wesentlichen nur die unveränderte Ausgangsverbindung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  zurück. In Form einiger Einkristalle gewannen wir bei der Reaktion von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  mit heißem THF ein Etherspaltungsprodukt  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_2]$  (**3**). Bei der Umsetzung einer THF-Lösung von **1** mit Dimethoxyethan konnten wir ebenfalls in geringer Ausbeute ein Etherspaltungsprodukt  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OMe})(\text{THF})_2]$  (**4**) isolieren. Bei der Reaktion mit Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) und Spuren von Sauerstoff schließlich konnten wir einige Einkristalle eines Peroxido-Komplexes,  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OOC}_5\text{Me}_5)(\text{TMEDA})]$  (**5**), erhalten. Aus sterischen Gründen ist also das  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Molekül offenbar nicht gut in der Lage, seine beiden raumerfüllenden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden so stark anzukippen, dass die einfache Addition einer Lewis-Base möglich wird, wie es beim unsubstituierten  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  der Fall ist. Allerdings ist ein Arduengo-Carben-Basen-Addukt vom  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  bekannt. In diesem Komplex sind die beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe um  $139.2^\circ$  gegeneinander geneigt, ein  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring ist nur noch  $\eta^3$ -koordiniert [9].

Erst die Reaktion von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) mit 15-Krone-5 in Toluol führte zu einem Basen-Addukt des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesiums mit der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(15\text{-Krone-5})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**6**). Die Röntgenstrukturanalyse erbrachte aber, dass Verbindung **6** als Salz mit einem komplexen  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(15\text{-Krone-5})]^+$ -Kation und einem freien  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anion vorliegt. Daneben sind im Kristall noch ein unkoordiniertes Molekül Kronenether und

ein Toluol-Molekül vorhanden. Mit der Verbindung **6** konnte erstmalig ein freies, nicht an ein Metallatom koordiniertes Pentamethylcyclopentadienyl-Anion röntgenographisch nachgewiesen werden. Das zweite  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anion bleibt als  $\eta^5$ -koordinierter Ligand am Magnesium(II)-Ion gebunden.

Bei der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  mit Dimethylsulfoxid (DMSO) in Tetrahydrofuran (THF) gelang es uns sogar, beide  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden vom Mg(II)-Ion abzuspalten. Wir erhielten in kristalliner Form eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{DMSO})_6(\text{THF})_{2.67}$  (**7**). Die röntgenographische Strukturbestimmung erbrachte hier, dass wiederum eine ionisch aufgebaute Verbindung erhalten worden war. Neben einem  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kation liegen im Kristall zwei freie  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anionen sowie THF-Solvatmoleküle vor. Über eine ähnliche Verbindung mit dem unsubstituierten Cyclopentadienyl- anstelle des Pentamethylcyclopentadienyl-Anions haben wir vor einiger Zeit schon berichtet [1].

Im Experimentellen Teil sind die IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **6** aufgeführt. Verbindung **1** ist literaturbekannt und kommerziell erhältlich. Die drei Komplexe **3**, **4** und **5** fielen nur in Form von wenigen Einkristallen an und wurden nur röntgenographisch untersucht. Auch Verbindung **7** konnte NMR-spektroskopisch nicht näher charakterisiert werden, da sie nur in DMSO löslich war und hier hydrolysierte. Alle Verbindungen bilden extrem luftempfindliche farblose Kristalle.

### Strukturen

Die Strukturen von sieben Magnesium-Komplexen (**1** bis **7**) wurden röntgenographisch bestimmt (Abbildungen 1 bis 7). Die Kristalldaten sowie ausgewählte Abstände sind in den Tabellen 1–4 aufgeführt.

#### $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ (**1**) und $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2] \cdot \text{Dioxan}$ (**2**)

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium kristallisiert aus Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) solvtfrei in Form farbloser Kristalle. Wählt man Dioxan als Lösungsmittel, erhält man beim Umkristallisieren die Verbindung  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2] \cdot \text{Dioxan}$  (**2**). Die Festkörperstruktur von **1** wurde vor einiger Zeit von Schnöckel bestimmt [5]. Die von uns bei tieferer Temperatur ( $-120^\circ\text{C}$  anstelle

von  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vorgenommene Strukturbestimmung erbrachte nun, dass keine Lagefehlordnung eines  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Moleküls im Kristall mehr vorliegt. Zwar finden wir die gleiche monokline Raumgruppe ( $P2_1/c$ ) wie Schnöckel, die Zellparameter weichen aber in nicht unerheblicher Weise voneinander ab. So ist insbesondere das Zellvolumen bei der von Schnöckel durchgeführten Messung mit  $2916.4\text{ }^{\circ}\text{Å}^3$  um gut  $100\text{ }^{\circ}\text{Å}^3$  größer als bei uns. Bei tieferer Temperatur ist also die Packung der Moleküle im Kristall besser und beugt so einer Lagefehlordnung vor. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **1** besteht aus anderthalb  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Molekülen. Dabei liegt ein Molekül auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe, wodurch es zu einer gestaffelten Anordnung ( $\beta = 36^{\circ}$ ) der beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe kommt (Abb. 1). Das zweite  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Molekül liegt auf einer allgemeinen Lage und hat eine fast verdeckte Anordnung ( $\beta = 8.4^{\circ}$ ) der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe. Die mittlere Mg–C-Bindungslänge beträgt  $2.298\text{ }^{\circ}\text{Å}$  für das zentrosymmetrische  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Molekül (min. /

max. Wert:  $2.293(2) / 2.302(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ; Mg–Ring-Abstand:  $1.956(1)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ). Für die zweite fast ekliptisch angeordnete  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Einheit schwanken die einzelnen Mg–C-Abstände sehr viel stärker um den geringfügig größeren Mittelwert von  $2.303\text{ }^{\circ}\text{Å}$  (min. / max. Wert:  $2.289(2) / 2.322(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ; Mg–Ring-Abstand:  $1.960(1) / 1.963(1)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ). Auch sind hier die beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe nicht völlig parallel zueinander angeordnet (Winkel:  $177.5^{\circ}$ ). Alle drei kristallographisch unabhängigen aromatischen Fünfringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die Methylgruppen weichen unterschiedlich stark von den Fünfringebenen ab. Einige liegen praktisch in der Ebene, andere sind um bis zu  $0.081\text{ }^{\circ}\text{Å}$  von der Ebene nach außen abgewinkelt. Der mittlere C–C-Abstand in den aromatischen Fünfringen beträgt  $1.417(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ , die C(Ring)–C(Methyl)-Bindungslänge ist im Mittel  $1.505(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ . Verwandt mit der Kristallstruktur des  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) ist die Struktur des  $\text{Mg}[\text{C}_5\text{Me}_4(3\text{-butenyl})_2]$  [10]. Bei diesem Komplex liegt ebenfalls ein Pentaalkylcyclopentadienyl-Ligand vor. Auch hier findet man zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, wobei wiederum ein Molekül auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe (hier  $P\bar{1}$ ) liegt und das zweite Molekül allgemein. Abweichend von Verbindung **1**

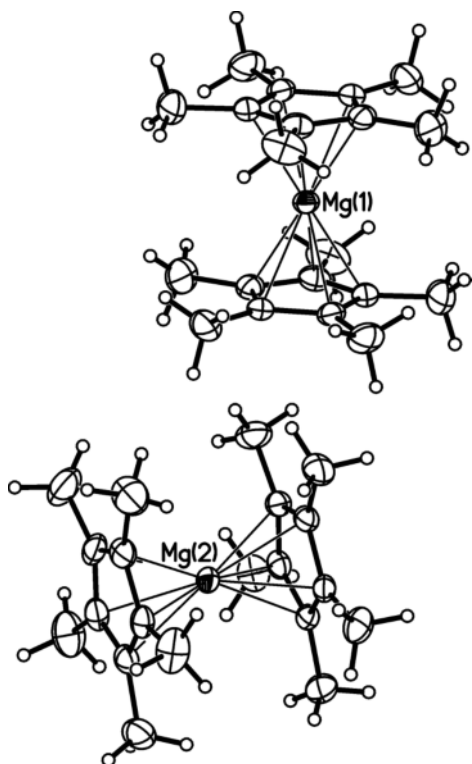


Abbildung 1. Molekülstruktur von  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  (**1**) (zwei unabhängige Moleküle im Kristall).

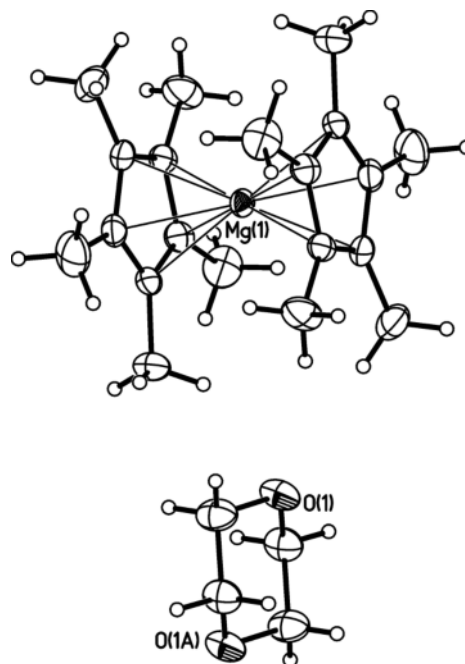


Abbildung 2. Struktur von  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2] \cdot \text{Dioxan}$  (**2**) im Kristall.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für die Verbindungen <b>1–3</b> .
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Mg	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> MgO <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
<i>M<sub>r</sub></i>	294.75	382.85	877.92	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.36 × 0.34 × 0.26	0.48 × 0.48 × 0.22	0.42 × 0.17 × 0.14	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a</i> [Å]	9.9128(5)	9.7808(9)	10.0937(11)	
<i>b</i> [Å]	12.5827(7)	9.0740(8)	11.9193(12)	
<i>c</i> [Å]	22.5525(12)	13.0767(12)	12.1841(13)	
$\alpha$ [°]	90	90	77.645(2)	
$\beta$ [°]	91.593(1)	90.543(2)	68.443(2)	
$\gamma$ [°]	90	90	82.618(2)	
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2811.9(3)	1160.5(2)	1329.8(2)	
<i>Z</i>	6	2	1	
<i>D</i> <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.04	1.10	1.10	
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.1	0.1	0.1	
<i>F</i> (000) [e]	972	420	484	
<i>hkl</i> -Bereich	±12, ±16, ±29	±12, ±11, ±16	±13, ±15, ±15	
2 $\theta$ <sub>max</sub> [°]	55	55	55	
Gemessene Reflexe	33177	13362	16033	
Unabh. Reflexe	6407	2642	5941	
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4231	2230	3844	
Verfeinerte Param.	301	129	290	
Gütefaktor <i>R</i> ( <i>F</i> )	0.057	0.058	0.048	
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Refl.)	0.152	0.166	0.107	
GoF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.953	1.029	0.901	
$\Delta\rho$ <sub>fin</sub> (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.33 / -0.20	0.38 / -0.28	0.27 / -0.25	

zeigt auch das zweite Molekül des Mg[C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(3-butenyl)]<sub>2</sub> eine fast gestaffelte Anordnung ( $\beta = 32.1^\circ$ ) der Cyclopentadienyl-Liganden. Der Winkel zwischen den beiden Fünfringen ist  $175.8^\circ$ . In der Literatur existiert noch die Kristallstruktur eines dritten Bis(pentaalkylcyclopentadienyl)magnesium-Komplexes: Mg(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Bu)<sub>2</sub> [11]. Das Molekül liegt allgemein, die Fünfringe sind um  $169.0^\circ$  gegeneinander geneigt und sind annähernd gestaffelt angeordnet.

Verbindung **2** besteht aus einer Mg(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheit und einem nichtkoordinierten Dioxan-Molekül, wobei jeweils ein halbes Molekül die asymmetrische Einheit bilden. Beide Moleküle liegen auf Symmetriezentren der Raumgruppe. Dadurch besitzt das Magnesium eine gestaffelte Konformation ( $\beta = 36^\circ$ ). Mit 2.300 Å als mittlerem Mg–C-Abstand wird fast der gleiche Wert wie bei Verbindung **1** gefunden (min. / max. Wert: 2.294(2) / 2.308(2) Å; Mg–Ring-Abstand: 1.956(1) Å). Der Fünfring ist eben; der mittlere C–C-Abstand ist hier 1.421(2) Å, die C(Ring)–C(Methyl)-Bindungslänge ist im Mittel 1.507(2) Å (Abb. 2).

Im Vergleich zur Stammverbindung Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wird beim Mg(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ein um 0.035 Å kleinerer

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **1** und **2** mit Standardabweichungen in Klammern.

	<b>1</b> <sup>a</sup>	<b>2</b>
Mg(1)–Ring <sup>b</sup>	1.956(1)	1.956(1)
Mg(1)–C(1)	2.299(2)	2.302(2)
Mg(1)–C(2)	2.295(2)	2.298(2)
Mg(1)–C(3)	2.293(2)	2.294(2)
Mg(1)–C(4)	2.300(2)	2.297(2)
Mg(1)–C(5)	2.302(2)	2.308(2)
C–C(Ring)	1.417(2)	1.421(2)
C–C(Me)	1.505(2)	1.507(2)

<sup>a</sup> Werte für das zentrosymmetrische Molekül. Für das zweite Molekül auf allgemeiner Lage werden folgende Bindungslängen gefunden [Å]: Mg(2)–Ring 1.960(1) und 1.963(1), Mg(2)–C(11) 2.307(2), Mg(2)–C(12) 2.322(2), Mg(2)–C(13) 2.303(2), Mg(2)–C(14) 2.289(2), Mg(2)–C(15) 2.289(2), Mg(2)–C(21) 2.292(2), Mg(2)–C(22) 2.297(2), Mg(2)–C(23) 2.317(2), Mg(2)–C(24) 2.313(2), Mg(2)–C(25) 2.299(2); <sup>b</sup> Planarität der koordinierten Fünfringe innerhalb 0.003 Å.

Mg–Ring-Abstand gefunden (1.991(1) Å für Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [2], 1.956(1) Å für **1** bzw. **2**). Dafür ist im Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> die aromatische C–C-Bindungslänge um ca. 0.01 Å kürzer als im Mg(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1.407 Å für Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [2], 1.417(2) Å für **1** und 1.421(2) Å für **2**).

*Etherspaltungsprodukte*

$[Mg(C_5Me_5)(OCH_2CH_2CH_2CH_2C_5Me_5)(THF)]_2$  (**3**)  
und  $[Mg(C_5Me_5)(OMe)(THF)]_2$  (**4**)

Mit heißem Tetrahydrofuran (THF) bzw. Dimethoxyethan (DME) in THF reagiert  $Mg(C_5Me_5)_2$  in geringen Ausbeuten zu zwei verschiedenen Etherspaltungsprodukten (**3** bzw. **4**). Beide Komplexe haben als zentrale Einheit einen ebenen  $Mg_2O_2$ -Vierring. Die O-Atome sind dabei Teil eines verbrückenden Alkoxido-Liganden, der bei **3** durch Spaltung eines THF-Moleküls und Addition eines  $C_5Me_5^-$ -Anions entstanden ist. Der Methoxido-Ligand bei **4** hat sich durch die Spaltung von Dimethoxyethan gebildet. An jedes Mg-Atom des zentralen  $Mg_2O_2$ -Rings sind weiterhin ein  $\eta^5$ -koordinierter  $C_5Me_5$ -Ligand und ein THF-Molekül gebunden. Der Mg–Ring-Abstand

ist mit 2.128(1) Å (für **3**) bzw. 2.109(1) Å (für **4**) deutlich länger als im  $Mg(C_5Me_5)_2$  (1.956(1) Å). Die Fünfringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die Koordination um das Magnesiumatom herum kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. In der Literatur ist nur die Struktur eines weiteren Cyclopentadienyl-Alkoxido-Magnesium-Komplexes beschrieben,  $[(C_5H_5)Mg(OEt)]_4$ . Dieser Komplex bildet ein Tetramer und hat eine Heterocuban-Struktur [6]. Im Gegensatz dazu sind die Komplexe **3** und **4** dimer aufgebaut. Der Mg–O-Abstand mit 2.067 Å ist im Komplex  $[(C_5H_5)Mg(OEt)]_4$  deutlich länger als in den Verbindungen **3** und **4** (1.961 Å). Dieser Effekt lässt sich durch die höhere Koordinationszahl 4 der Sauerstoffatome im tetrameren Komplex  $[(C_5H_5)Mg(OEt)]_4$  erklären (Abb. 3, 4).

*Peroxido-Komplex*

$[Mg(C_5Me_5)(OOC_5Me_5)(TMEDA)]$  (**5**)

Eine geringe Menge farbloser Kristalle der Verbindung **5** konnte durch Lösen von  $Mg(C_5Me_5)_2$  in Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Lagerung der Lösung bei  $-22^\circ C$  in der Tiefkühltruhe erhalten werden. Dabei reagierten Spuren von eindringen-

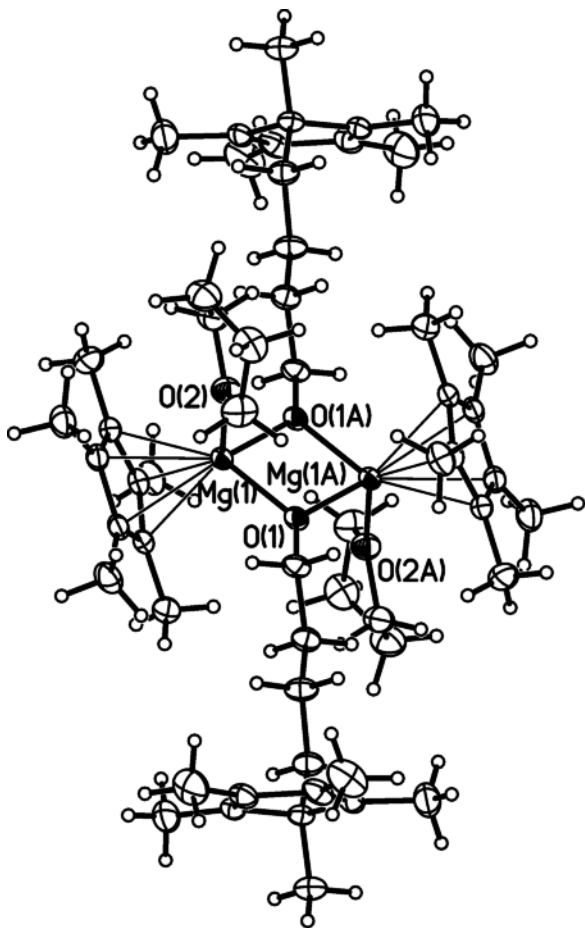


Abbildung 3. Struktur von  $[Mg(C_5Me_5)(OCH_2CH_2CH_2CH_2C_5Me_5)(THF)]_2$  (**3**) im Kristall.

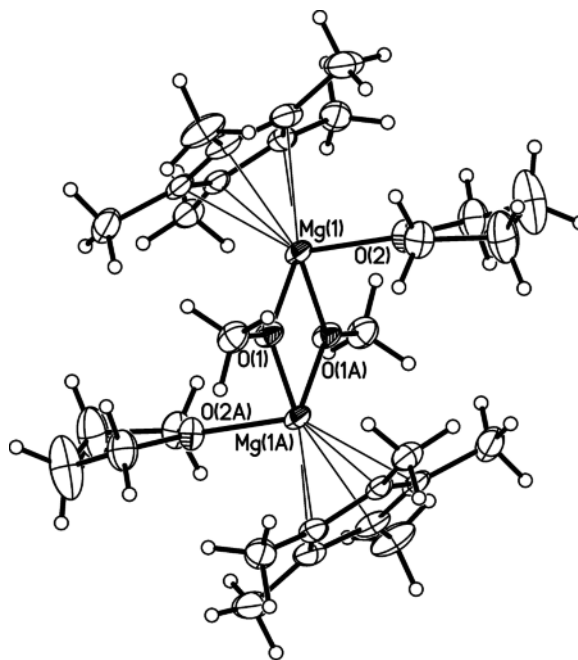


Abbildung 4. Struktur von  $[Mg(C_5Me_5)(OMe)(THF)]_2$  (**4**) (Darstellung von Dimer 1) im Kristall.



dem Luftsauerstoff mit einem  $C_5Me_5^-$ -Anion zum Pentamethylcyclopentadienylperoxido-Liganden. Wie aus Abbildung 5 ersichtlich, bildet sich ein verzerrt tetraedrisch koordinierter einkerniger Magnesium-Komplex mit einem  $\eta^5$ -koordinierten  $C_5Me_5$ -Liganden (Mg–Ring-Abstand 2.111(1) Å), dem oben genannten Peroxido-Liganden und dem zweizähligen TMEDA-Liganden. Die O–O-Bindungslänge beträgt 1.469(2) Å, der Mg–O-Abstand 1.907(2) Å. Die Mg–N-Abstände sind mit 2.191(2) und 2.250(2) Å etwas unterschiedlich. Komplex 5 ist der erste strukturell charakterisierte einkernige Magnesium-peroxido-Komplex. Ein zweikerniger Magnesium-Komplex mit einem  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^1$ -koordinierten Benzylperoxido-Liganden wurde vor elf Jahren in der Literatur beschrieben [12].

#### $Mg(C_5Me_5)_2 \cdot 2(15\text{-Krone-5}) \cdot \text{Toluol}$ (6)

Die Umsetzung von  $Mg(C_5Me_5)_2$  mit dem Kronenether 15-Krone-5 in Toluol führte zu einer Verbindung der Zusammensetzung  $Mg(C_5Me_5)_2 \cdot 2(15\text{-Krone-5}) \cdot \text{Toluol}$  (6). Wie schon im Abschnitt Synthese und Charakterisierung beschrieben

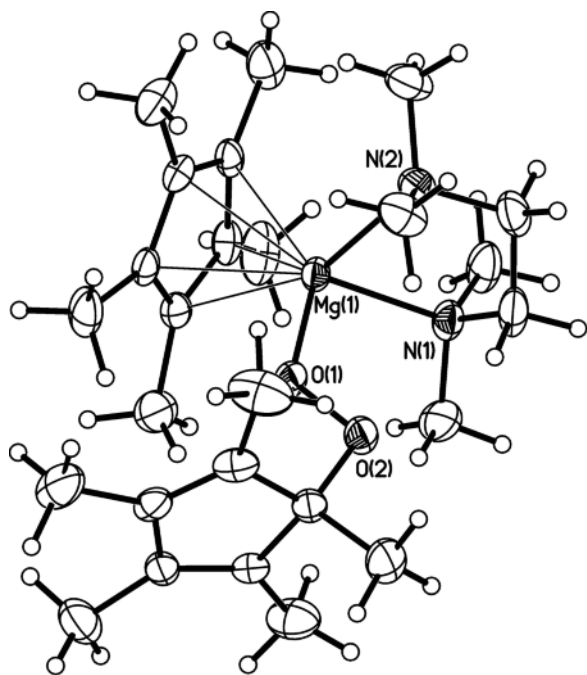


Abbildung 5. Struktur von  $[Mg(C_5Me_5)(OOC_5Me_5)(TMEDA)]$  (5) im Kristall.

liegt Verbindung 6 als Salz vor. Das Kation bildet eine komplexe  $[Mg(C_5Me_5)(15\text{-Krone-5})]^+$ -Einheit, als Anion findet man einen freien  $C_5Me_5$ -Ring (Abb. 6). Daneben sind im Kristall noch ein freier Kronenether und ein Toluol-Molekül vorhanden. Mit der Verbindung 6 konnte erstmalig ein freies, nicht an ein Metallatom koordiniertes Pentamethylcyclopentadienyl-Anion röntgenographisch nachgewiesen werden. Ein  $C_5Me_5^-$ -Anion bleibt als  $\eta^5$ -koordinierter Ligand am Magnesium(II)-Ion gebunden. Der  $\eta^5$ -koordinierte  $C_5Me_5$ -Ring ist 2.125(4) Å vom Magnesium-Ion entfernt, womit ein ähnlicher Abstand wie bei den Komplexen 3, 4 und 5 gefunden wird. Bei dem koordinierten Kronenether-Liganden ist ungewöhnlich, dass nur vier der fünf Sauerstoffatome am

Tabelle 3. Kristallstrukturdaten für die Verbindungen 4 und 5<sup>a</sup>.

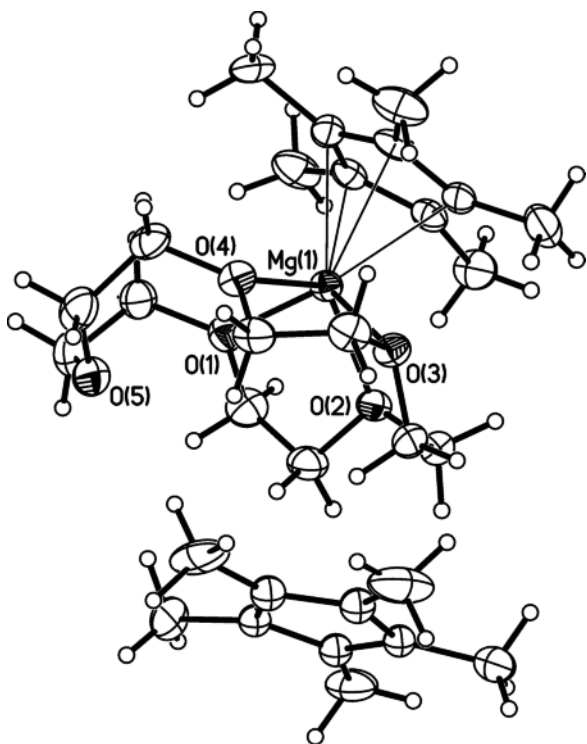
	4	5
Summenformel	$C_{30}H_{52}Mg_2O_4$	$C_{26}H_{46}MgN_2O_2$
$M_r$	525.34	442.96
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.48 \times 0.24 \times 0.10$	$0.46 \times 0.17 \times 0.14$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	8.714(2)	8.212(2)
$b$ [Å]	11.979(3)	20.631(4)
$c$ [Å]	15.448(4)	16.409(3)
$\alpha$ [°]	94.938(4)	90
$\beta$ [°]	96.676(5)	103.215(4)
$\gamma$ [°]	107.785(4)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1512.3(6)	2706.6(10)
$Z$	2	4
$D_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.15	1.09
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.1	0.1
$F(000)$ [e]	576	976
$hkl$ -Bereich	$\pm 10, \pm 14, \pm 18$	$\pm 9, \pm 24, \pm 19$
$2\theta_{max}$ [°]	50	50
Gemessene Reflexe	15384	27261
Unabh. Reflexe	5309	4776
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2922	2344
Verfeinerte Param.	337	294
Gütefaktor $R(F)$	0.069	0.045
$wR(F^2)$ (alle Refl.)	0.178	0.090
GoF ( $F^2$ )	0.899	0.767
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.71 / -0.43	0.18 / -0.18

<sup>a</sup> Die verwendeten Kristalle der Verbindungen 6 und 7 waren von nur mäßiger Qualität. Daher sind die kristallographischen Daten nicht in Tabelle 1 aufgeführt und wurden auch nicht beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Ausgewählte kristallographische Daten: 6: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.446(2)$ ,  $b = 14.697(2)$ ,  $c = 23.777(3)$  Å. 7: Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 24.384(2)$ ,  $b = 22.753(2)$ ,  $c = 14.899(1)$  Å,  $\beta = 90.773(1)^\circ$ .

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für die Verbindungen 3–6 mit Standardabweichungen in Klammern.

	3	4 <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>	6
Mg(1)–Ring	2.128(1)	2.109(2)	2.111(1)	2.125(4)
Mg(1)–C(1)	2.441(2)	2.425(4)	2.426(2)	2.445(6)
Mg(1)–C(2)	2.445(2)	2.439(3)	2.416(2)	2.427(6)
Mg(1)–C(3)	2.454(2)	2.433(3)	2.413(2)	2.419(6)
Mg(1)–C(4)	2.443(2)	2.428(4)	2.435(2)	2.439(6)
Mg(1)–C(5)	2.440(2)	2.409(4)	2.445(2)	2.452(6)
C–C(Ring)	1.414(2)	1.410(3)	1.407(2)	1.401(6)
C–C(Me)	1.506(2)	1.500(3)	1.509(3)	1.513(6)
Mg(1)–O(1)	1.966(1)	1.954(2)	1.907(2)	2.107(4)
Mg(1)–O(1')	1.959(1)	1.964(2)	–	–
Mg(1)–O(2)	2.125(1)	2.080(3)	–	2.141(4)
Mg(1)–O(3)	–	–	–	2.165(4)
Mg(1)–O(4)	–	–	–	2.106(4)

<sup>a</sup> Es befinden sich zwei kristallographisch unabhängige, dimere zentrosymmetrische Moleküle in der Elementarzelle. In der Tabelle sind die Abstände für Molekül 1 angegeben. Die Abstände für Molekül 2 sind ähnlich, die Mg(2)–C-Abstände schwanken hier aber stärker (2.371(4) bis 2.488(4) Å); <sup>b</sup> weitere ausgewählte Bindungslängen für 5 [Å]: Mg(1)–N(1) 2.191(2), Mg(1)–N(2) 2.250(2), O(1)–O(2) 1.469(2).

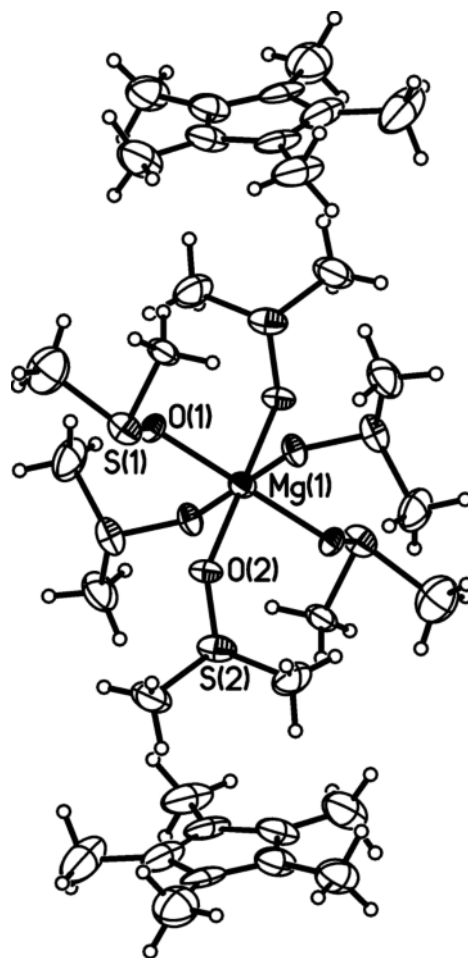
Abbildung 6. Struktur von  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(15\text{-Krone-5})](\text{C}_5\text{Me}_5) \cdot 15\text{-Krone-5} \cdot \text{Toluol}$  (6) im Kristall (Darstellung ohne unkoordiniertes Molekül 15-Krone-5 und ohne freies Toluol).

Magnesiumatom koordiniert sind (Mg–O-Abstände 2.107(4), 2.141(4), 2.165(4), 2.106(4); 3.914(4) Å).

Bindungslängen für das freie Pentamethylcyclopentadienyl-Anion können nicht diskutiert werden, da der Fünfring eine Lagefehlordnung aufweist. Ebenfalls fehlgeordnet ist der nicht koordinierte Kronenether [13].



Die Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  mit Dimethylsulfoxid in Tetrahydrofuran führte zu einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{DMSO})_6(\text{THF})_{2.67}$  (7). Die röntgenographische

Abbildung 7. Struktur von  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6](\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot 2.67 \text{ THF}$  (7) im Kristall (Darstellung ohne Kristalltetrahydrofuran).

Strukturbestimmung ergab, dass sich ein Salz gebildet hat. Neben einem  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kation liegen im Kristall freie  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anionen und freie Tetrahydrofuran-Moleküle vor. Treibende Kraft der Reaktion ist die Bildung des oktaedrisch gebauten  $[\text{Mg}(\text{DMSO}-O)_6]^{2+}$ -Kations, das wegen der großen Oxophilie des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions sehr stabil ist [14]. Das  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kation bildet sich auch bei der Reaktion von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  ( $\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$ ) mit Dimethylsulfoxid [1, 3]. Bindungslängen für die ionisch aufgebaute Verbindung **7** können nicht diskutiert werden, da im  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kation eine geringe Fehlordnung und in den freien  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anionen und Tetrahydrofuran-Molekülen starke Fehlordnungen vorliegen [13]. Auch war die Streukraft der erhaltenen Kristalle so schlecht, dass nur der Aufbau des Salzes **7** zweifelsfrei bestimmt werden konnte (Abb. 7).

### Schlussbemerkung

Im Gegensatz zu Bis(cyclopentadienyl)magnesium, Bis(indenyl)magnesium und Bis(flourenyl)magnesium ist Bis(pentamethylcyclopentadienyl)magnesium nicht in der Lage, einfache Basen-Addukte zu bilden. Um eine Lewis-Base an das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion zu binden, müssten nämlich die beiden sperrigen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden so stark gegeneinander geneigt werden, dass eine gute Koordination zum Magnesiumatom nicht mehr möglich ist. Die einzige Ausnahme bildet ein Arduengo-Carben-Basen-Addukt vom  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  [9]. Das stark basische Arduengo-Carben ist so schlank, das es in der Lage ist, an das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion zu koordinieren. Die beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe sind um  $139.2^\circ$  gegeneinander geneigt, ein  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring ist nur noch  $\eta^3$ -koordiniert. Mit dem Kronenether 15-Krone-5 kommt es zu einer Abspaltung von einem der beiden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden unter Bildung des komplexen Kations  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(15\text{-Krone-5})]^+$ ; als Anion findet man einen freien  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring (Abb. 6). Bei der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  mit Dimethylsulfoxid schließlich werden beide  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ringe abgespalten unter Bildung des komplexen  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Kations. Als Gegenionen treten wiederum freie  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ -Anionen auf.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argonschutzgas durchgeführt. Die verwen-

deten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgas destilliert und aufbewahrt. Die Ausgangsverbindung  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) wurde von der Fa. Strem Chemicals bezogen. IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR PE 1720;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker Avance 400 (aufgenommen in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  mit TMS als Standard).

#### Synthese von $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2] \cdot \text{Dioxan}$ (**2**)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) (0.18 g, 0.61 mmol) wurde mit Dioxan (5.0 mL, 58 mmol) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Die noch warme, leicht gelbliche Lösung wurde filtriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Diese wurden zweimal mit Toluol (je 2 mL) gewaschen und für fünf Minuten im Vakuum (0.1 bar) getrocknet. Ausb. 0.15 g (0.39 mmol, 64 %), Löslichkeit: löslich in Tetrahydrofuran und Benzol, nur mäßig löslich in *n*-Hexan. – Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{MgO}_2$  (382.9): C 80.1 (ber. 75.3); H 10.1 (10.0) %. (Die Substanz verliert beim Trocknen im Vakuum leicht Dioxan, weshalb zu hohe C-Werte gefunden werden.). – IR (Nujol):  $\nu = 2926, 1661, 1288, 1253, 1083, 723 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.37$  (s, Dioxan), 1.94 ppm (s, Me). Einkristalle wurden direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten.

#### Bildung von

#### $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_2]$ (**3**)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) (0.36 g, 1.22 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und die Lösung im Vakuum auf 2 mL eingengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde erwärmt, bis eine klare Lösung entstand und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Stunden bildeten sich einige farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### Bildung von $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OMe})(\text{THF})_2]$ (**4**)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) (0.17 g, 0.57 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (2.0 mL) gelöst und mit Dimethoxymethan (1.0 mL) versetzt. Nach mehrtägiger Lagerung der Lösung bei  $-22^\circ\text{C}$  wuchsen einige kleine, farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### Bildung von $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OOC}_5\text{Me}_5)(\text{TMEDA})]$ (**5**)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (**1**) (0.20 g, 0.68 mmol) wurde mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (5.0 mL; 34 mmol) versetzt. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde eine klare Lösung erhalten, aus der nach mehrtägiger Lagerung bei  $-22^\circ\text{C}$  farblose Kristalle wuchsen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Synthese von  $[Mg(C_5Me_5)(15\text{-Krone-5})]C_5Me_5 \cdot 15\text{-Krone-5} \cdot \text{Toluol}$  (**6**)

$Mg(C_5Me_5)_2$  (**1**) (0.20 g, 0.68 mmol) wurde in Toluol (2 mL) gelöst und anschließend mit 15-Krone-5 (0.50 mL; 2.6 mmol) versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Durch vorsichtiges Erwärmen konnte eine klare Lösung erhalten werden, aus der nach anschließender Lagerung bei  $-22^\circ\text{C}$  farblose Kristalle gewonnen werden konnten. Die Kristalle wurden zweimal mit *n*-Hexan (je 2 mL) gewaschen, dann zehn Minuten lang im Vakuum (0.1 bar) getrocknet. Ausb. 0.24 g (0.29 mmol, 48%). Löslichkeit: sehr gut in THF und Benzol, mäßig in *n*-Hexan. – Analyse für  $C_{47}H_{78}MgO_{10}$  (827.4): C 60.1 (ber. 68.2); H 8.2 (9.5) %. (Die Substanz ist extrem luftempfindlich und verliert leicht ihr Toluol, weshalb zu niedrige C/H-Werte gefunden werden.). – IR (Nujol):  $\nu = 2900, 1661, 1293, 1252, 1122, 941, 856, 723\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.52$  (s, 15-Krone-5), 1.93 ppm (s, Me). Einkristalle wurden direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten.

Synthese von  $[Mg(DMSO)_6](C_5Me_5)_2 \cdot 2.67\text{ THF}$  (**7**)

$Mg(C_5Me_5)_2$  (**1**) (0.20 g, 0.68 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und die Lösung anschließend bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit Dimethylsulfoxid (0.4 mL; 5.6 mmol) versetzt, wobei sich an der Eintropfstelle sofort farblose Schlieren bildeten. Nach beendeter Zugabe wurde eine klare, farblose Lösung erhalten, aus der nach mehreren Tagen bei einer Temperatur von  $-22^\circ\text{C}$  sehr kleine farblose Kristalle gewonnen werden konnten. Die Kristalle wurden zweimal mit *n*-Hexan (je 2 mL) gewaschen, dann zehn Minuten lang im Vakuum (0.1 bar) getrocknet. Ausb. 0.15 g (0.16 mmol, 24%). Löslichkeit: gut in

DMSO; schlecht in THF, Benzol und *n*-Hexan. – Analyse für  $C_{42.67}H_{87.33}MgO_{8.67}S_6$  (945.1): C 45.4 (ber. 53.6); H 7.4 (9.2) %. (Die Substanz ist extrem luftempfindlich und verliert leicht ihr THF, weshalb zu niedrige C/H-Werte gefunden werden.). – IR (Nujol):  $\nu = 2992, 1663, 1010, 960, 723\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Wegen der geringen Löslichkeit in  $[D_6]$ Benzol und der extremen Luftempfindlichkeit der Verbindung wurden keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten. Kleine Einkristalle der Verbindung fielen direkt bei der Synthese an.

Röntgenstrukturanalysen

Röntgenmessungen: Bruker AXS SMART APEX CCD Diffraktometer (Messtemperatur 153 K). Die Züchtung der Einkristalle der neuen Komplexe **2** bis **7** ist bei den Synthesevorschriften der jeweiligen Substanzen aufgeführt. Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers gebracht. Absorptionskorrekturen der Datensätze erfolgten auf der Grundlage von Multi-Scans (Programm SADABS [15]). Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [16, 17]). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell behandelt.

CCDC 985019–985023 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BE 760/10-3) und der Claussen-Simon-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Organometallics* **2003**, *22*, 1167–1169.
- [2] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 461–469.
- [3] A. Jaenschke, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2550–2557.
- [4] U. Behrens, E. A. Dimos, *Z. Kristallogr. NCS* **2012**, *227*, 509–510.
- [5] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525–2527.
- [6] H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1054–1069.
- [7] A. Xia, J. E. Knox, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Organometallics* **2003**, *22*, 4060–4069.
- [8] A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11264–11265.
- [9] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [10] H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208–6211.
- [11] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 588–600.
- [12] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroñ-Gonzalez, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820–4828.
- [13] Die untersuchten Kristalle der Verbindungen **6** und **7** waren alle nur von mäßiger Qualität. Daher wurden die kristallographischen Daten nicht beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

- [14] M. Bremer, H. Nöth, M. Warchold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 111–119.
- [15] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1996**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures; SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.