



**HAL**  
open science

# Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesiumindenids

Ulrich Behrens

► **To cite this version:**

Ulrich Behrens. Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesiumindenids. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 10.1002/zaac.200900194 . hal-00496250

**HAL Id: hal-00496250**

**<https://hal.science/hal-00496250>**

Submitted on 30 Jun 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Synthese und Struktur von Basen-Addukten des  
Magnesiumindenids**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900194
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	02-Apr-2009
Complete List of Authors:	Behrens, Ulrich; Inst. f. Anorg. u. Angew. Chemie, Chemie
Keywords:	Magnesium, Indenide, Crystal structure



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11 **Strukturen von polaren Magnesiumorganyle: Synthese und Struktur von**  
12 **Basen-Addukten des Magnesiumindenids**  
13  
14

15  
16  
17  
18 Structures of Polar Magnesium Organyls: Synthesis and Structure of Base  
19 Adducts of Magnesium Indenide  
20  
21

22  
23  
24 **Anja Jaenschke, Falk Olbrich und Ulrich Behrens\***

25  
26 Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
27

28  
29  
30 Bei der Redaktion eingegangen am .....

31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49 

---

\* Prof. Dr. Ulrich Behrens

50  
51 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

52  
53 Universität Hamburg

54  
55 Martin-Luther-King-Platz 6

56  
57 D-20146 Hamburg

58  
59 Fax: +49-(0)40/42838-2893

60 E-mail: ubehrens@chemie.uni-hamburg.de

1  
2  
3  
4 **Abstract.** An improved X-ray structure determination of magnesium indenide ( $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ , **1**)  
5 at low temperature was carried out. Four donor-acceptor complexes of  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**) with O-  
6 and N-donor Lewis bases have been synthesized and characterized by X-ray structure  
7 analysis. With dioxane and tetramethylethylenediamine (tmeda) two simple monomeric  
8 complexes,  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{dioxane})_2] \cdot 1.5 \text{ dioxane}$  (**2a**) and  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{tmeda})]$  (**3**), were  
9 formed. With the O-donors tetrahydrofuran (thf) and dimethylsulfoxide (dmsO) two ionic Mg  
10 compounds **4** and **5** could be synthesized which have a  $[\text{MgL}_6]^{2+}$ -cation [L = thf and dmsO]  
11 and two uncoordinated indenide anions.  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21

22 **Keywords:** Magnesium; Indenide; Crystal structure  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

## Einleitung<sup>1)</sup>

Magnesiumindenid ( $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ , **1**), das, anders als Magnesocen, keine Sandwich-Struktur besitzt, sondern polymer aufgebaut ist [1], bildet mit Tetrahydrofuran (THF) ein monomeres Basen-Addukt der Zusammensetzung  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  mit verzerrt tetraedrischer Koordination am Magnesiumatom [2].  $\text{C}_2\text{H}_4$ - bzw.  $\text{Me}_2\text{Si}$ -verbrückte Bis-Indenid-Magnesium-Komplexe geben mit Tetrahydrofuran ähnlich gebaute THF-Addukte,  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Mg}(\text{THF})_2]$  und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Mg}(\text{THF})_2]$  [3]. Auch Magnesocen ist in der Lage, stabile Basen-Addukte mit O- und N-Donatoren zu bilden. Über die Synthese und den Bau solcher Komplexe berichteten wir vor kurzem [4].

In dieser Arbeit beschreiben wir nun die Synthese und strukturelle Charakterisierung von weiteren Basen-Addukten des Magnesiumindenids und bestimmten erneut die Kristallstruktur der Stammverbindung Magnesiumindenid (**1**), um genauere Strukturparameter zu gewinnen.

---

<sup>1)</sup> Verwendete Abkürzungen: DMSO (Dimethylsulfoxid), Ind (Indenid-Anion bzw. Indenido-Ligand,  $\text{C}_9\text{H}_7$ ), THF (Tetrahydrofuran), TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin).

## Ergebnisse

### *Synthese und Charakterisierung*

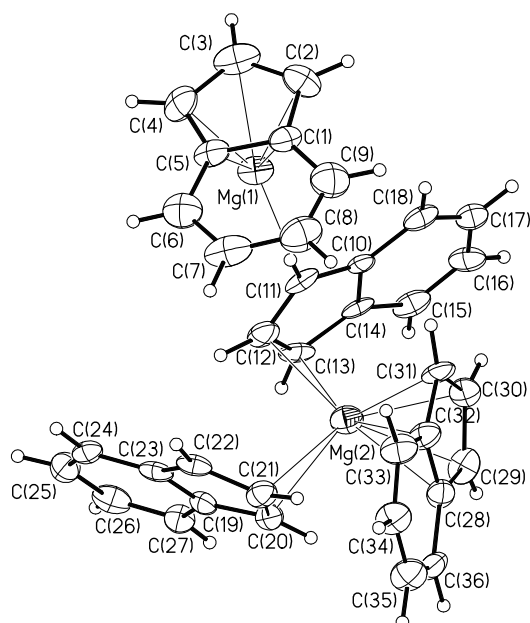
Die Basenaddukte des Magnesiumindenids wurden durch direkte Reaktion von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**) mit den entsprechenden Lewis-Basen hergestellt. Auf diese Weise wurde von *Brintzinger* und Mitarbeiter schon ein THF-Addukt der Zusammensetzung  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert [2]. Wir erhielten bei der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  mit THF ein Produkt der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 8 \text{ THF}$  (**4**). Die Kristallzucht für die Röntgenstrukturanalyse für alle neuen Basenaddukte gelang durch langsames Abkühlen gesättigter Lösungen. Für die Routineanalytik wurden die jeweiligen Verbindungen mit *n*-Hexan gewaschen und kurze Zeit im Ölpumpenvakuum getrocknet. Hierbei geben einige der Addukte einen Teil der koordinierten Lewis-Basen wieder ab. Die erhaltenen Komplexe wurden elementaranalytisch und IR-, sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die spektroskopischen Daten befinden sich im Experimentellen Teil.

### *Einkristallstrukturen*

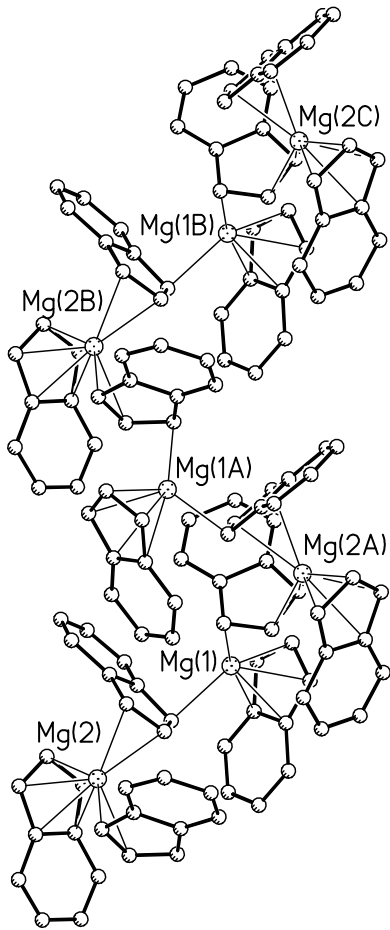
$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**). Da die bekannte, von *Atwood* und *Smith* [1] vorgenommene Kristallstrukturanalyse von Magnesiumindenid hinsichtlich der Genauigkeit der erhaltenen Bindungsparameter nicht mehr den heutigen Ansprüchen genügt, nahmen wir erneut eine röntgenographische Strukturbestimmung bei 100 K vor. Wie auch von den Autoren beschrieben, erhielten wir kleine Einkristalle dieser Verbindung durch Sublimation von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  bei 150 °C und 0.3 Torr. Die Kristalldaten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sie zeigen, dass bei tiefer Temperatur keine Änderung in der Festkörpermodifikation eintritt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten, also zwei Magnesium-Kationen und vier Indenid-Anionen und ist in Abbildung 1 dargestellt. Magnesiumindenid weist im festen Zustand einen polymeren Bau mit sowohl verbrückenden als auch endständigen Indenid-Anionen auf (Abb. 2). Beide symmetrieunabhängigen Magnesiumatome  $\text{Mg}(1)$  und  $\text{Mg}(2)$  werden jeweils von einem endständigen und zwei verbrückenden Indenid-Anionen koordiniert. Die endständigen Indenid-Anionen sind dabei jeweils recht unsymmetrisch über ihren Fünfring gebunden ( $\text{Mg}(1)\text{--C}$  230.8(7) - 250.1(7) pm;  $\text{Mg}(2)\text{--C}$  227.8(6) - 256.7(7)

pm), die verbrückenden Anionen zeigen eine geringere Haptizität ( $\eta^1$  zu Mg(1): Mg(1)–C(11) 228.5(6) pm und Mg(1)–C(22)' 226.4(6) pm, sowie  $\eta^2$  zu Mg(2): Mg(2)–C(12) 234.5(6) pm, Mg(2)–C(13) 247.3(6) pm und Mg(2)–C(20) 232.9(6) pm, Mg(2)–C(21) 248.2(6) pm) (Tab. 1). Dabei wurden Mg–C-Abstände, die über 260 pm liegen, nicht mehr als bindend berücksichtigt. Insgesamt bilden die Magnesium-Kationen und die verbrückenden Indenid-Anionen eine spiral-förmige polymere Anordnung, die sich entlang der kristallographischen *b*-Achse ausbreitet.

In den anellierten Benzo-Ringen der  $C_9H_7^-$ -Anionen findet man eine deutliche Dien-Struktur mit kurzen Bindungslängen (Mittelwert: 136.4 pm) zwischen C(6)/C(7), C(8)/C(9), C(15)/C(16), C(17)/C(18), C(24)/C(25), C(26)/C(27), C(33)/C(34), C(35)/C(36) und längeren Abständen zwischen C(7)/C(8), C(16)/C(17), C(25)/C(26), C(34)/C(35) (Mittelwert: 139.7 pm) (siehe Schema 1). Den gleichen Effekt beobachtet man für die Indenido-Liganden in den Komplexen  $[Mg(\eta^1-C_9H_7)_2(THF)_2]$  [2] und  $[Mg(CH_3)(\eta^3-C_9H_7)(TMEDA)_2]$  [7] (siehe Schema 2). Dieser „Dien-Effekt“ war wegen einer leichten Fehlordnung der Indenid-Anionen bei Raumtemperatur aus der bisherigen Strukturbestimmung von *Atwood* und *Smith* nicht zu erkennen.



**Abb. 1** Asymmetrische Einheit von  $Mg(C_9H_7)_2$  (**1**, zwei Formeleinheiten).



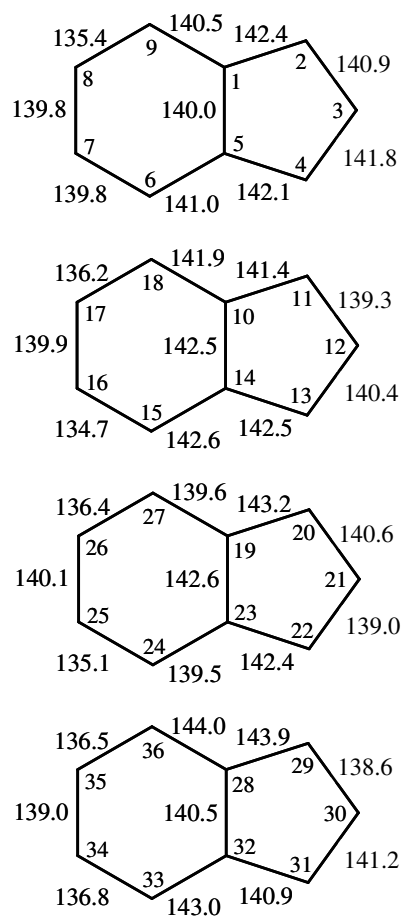
**Abb. 2** Kettenstruktur von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**). Symmetrieoperationen: (A) =  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ;  
(B) =  $x, 1+y, z$ ; (C) =  $1-x, 1.5+y, 1.5-z$ .

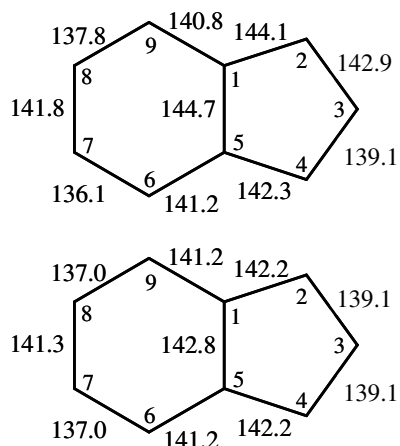


**Tabelle 1** Ausgewählte Abstände (pm) der Verbindung  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**).

Mg(1)–C(1)	250.1(7)	Mg(2)–C(28)	256.7(7)
Mg(1)–C(2)	240.8(7)	Mg(2)–C(29)	236.5(7)
Mg(1)–C(3)	230.8(7)	Mg(2)–C(30)	227.8(6)
Mg(1)–C(4)	232.3(7)	Mg(2)–C(31)	236.6(7)
Mg(1)–C(5)	243.7(7)	Mg(2)–C(32)	256.7(7)
Mg(1)–C(11)	228.5(6)	Mg(2)–C(12)	234.5(6)
Mg(1)–C(22)'	226.4(6)	Mg(2)–C(13)	247.3(6)
		Mg(2)–C(20)	232.9(6)
		Mg(2)–C(21)	248.2(6)

Symmetrieoperation: (') =  $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ ; Magnesium-Kohlenstoff-Abstände aufgelistet bis 260 pm; die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Indenid-Anionen sind in Schema 1 aufgeführt.

**Schema 1** Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**). Die Standardabweichungen betragen 0.8 bis 0.9 pm.

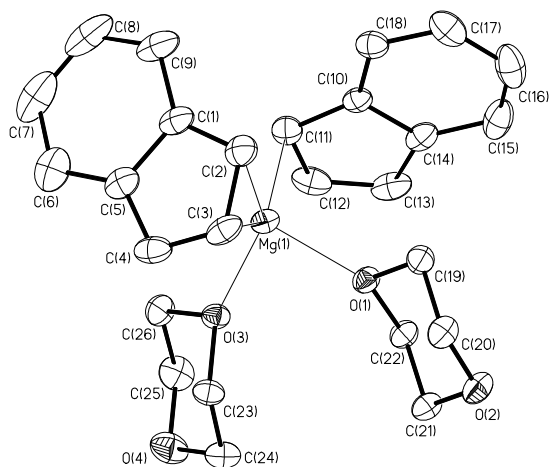


**Schema 2** Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von  $[\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  [2] (oben; C2 ist koordiniert; Standardabweichungen 0.4 – 0.5 pm) und  $[\text{Mg}(\text{CH}_3)(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{TMEDA})]$  [7] (unten; C2, C3, C4 sind koordiniert; Standardabweichungen 0.3 – 0.4 pm).

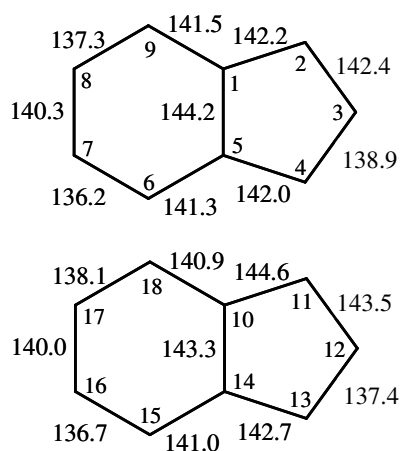
**$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 2$  Dioxan (2) und  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 3.5$  Dioxan (2a).** Bei der Umsetzung von Magnesiumindenid mit Dioxan wird **2** als farbloses Produkt isoliert. Umkristallisation von **2** aus Dioxan liefert Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 3.5$  Dioxan (**2a**). Die Strukturbestimmung ergab, dass die asymmetrische Einheit aus einem Bis(1,4-dioxan)bis(indenido)magnesium-Komplex (Abb. 3) und anderthalb freien Dioxan-Molekülen besteht. Von den freien Dioxan-Molekülen liegt eines auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Aus Abb. 3 ist zu ersehen, dass sich ein monomerer neutraler Magnesiumkomplex mit zwei Indenido- und zwei Dioxan-Liganden gebildet hat. Damit besitzt das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion die Koordinationszahl vier. Die Mg–O-Abstände betragen 204.2(1) und 205.6(1) pm und sind damit länger als im Komplex  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  (**A**) (199.3(2) pm [2]). Dafür ist der O–Mg–O-Winkel in **2a** (91.83(3)°) deutlich kleiner als im THF-Komplex **A** (101.01(12)° [2]). Ein Indenido-Ligand ist  $\eta^2$ -artig koordiniert mit Mg–C-Bindungslängen von 239.7(1) und 243.2(1) pm (weitere Mg–C-Abstände > 260 pm). Der zweite Indenido-Ligand koordiniert mit nur einem Kohlenstoffatom an das Magnesiumzentrum. Hier findet man eine relativ kurze Bindungslänge von 224.9(1) pm. Zu den anderen Kohlenstoffatomen

1  
2  
3  
4 des Fünfrings beobachtet man weitaus längere Mg–C-Abstände (> 280 pm). Beim THF-  
5 Komplex  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  weisen die beiden Indenido-Liganden eine  $\eta^1$ -Koordination mit  
6 einem Mg–C-Abstand von 225.6(3) pm auf [2]. Eine  $\eta^1/\eta^5$ -Koordination der beiden Fünfring-  
7 Liganden findet man im verwandten Cyclopentadienido-Mg-Komplex  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{THF})_2]$   
8 [5]. Innerhalb des aromatischen Fünfring-Systems des ersten  $\eta^2$ -koordinierten Indenido-  
9 Liganden von **2a** liegen die C–C-Abstände zwischen 138.9(2) und 144.2(2) pm (Schema 3,  
10 oben). Beim zweiten Fünfring ( $\eta^1$ -Koordination) findet man C–C-Bindungslängen zwischen  
11 137.4(2) und 144.6(2) pm. Derartige Schwankungen sind für ein aromatisches System  
12 ungewöhnlich groß. Besonders auffallend ist der sehr große Abstand zwischen den  
13 Kohlenstoffatomen C(10) und C(11) (C(11) koordiniert an das Mg-Atom) von 144.6(2) pm.  
14 Ein ähnlicher C–C-Abstand (145.8 pm [6]) wird im neutralen Inden-Molekül gefunden. Auch  
15 bei der Betrachtung der Wasserstoffatome ist auffallend, dass das H-Atom, welches an das  
16 koordinierende Kohlenstoffatom gebunden ist (H11), etwas aus der Ebene des Fünfrings  
17 herausragt. Diese Tatsachen sprechen für einen gewissen  $\sigma$ -Bindungsanteil in der Mg(1)–  
18 C(11)-Bindung. In den anellierten Benzo-Ringen der Indenid-Anionen findet man wie auch  
19 bei **1** eine deutliche Dien-Struktur mit kurzen Bindungslängen (Mittelwert: 137.1 pm)  
20 zwischen C(6)/C(7), C(8)/C(9) bzw. C(15)/C(16), C(17)/C(18) und längeren Abständen  
21 zwischen C(7)/C(8) und C(16)/C(17) (Mittelwert: 140.2 pm) (Schema 3). Diesen „Dien-  
22 Effekt“ zeigen offenbar alle Indenido-Liganden in den Magnesium-Komplexen.  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37

38 Magnesiumcyclopentadienid bildet mit Dioxan ebenfalls ein Basenaddukt. Allerdings hat  
39 die erhaltene Verbindung die Zusammensetzung  $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Dioxan})]$  (1:1-Addukt), wobei  
40 eine polymere Struktur mit verbrückenden Dioxan-Liganden gebildet wird [4].  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



**Abb. 3** Struktur von  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{Dioxan})_2] \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$  (**2a**). Unkoordinierte Dioxan-Solvens-Moleküle sind nicht dargestellt.



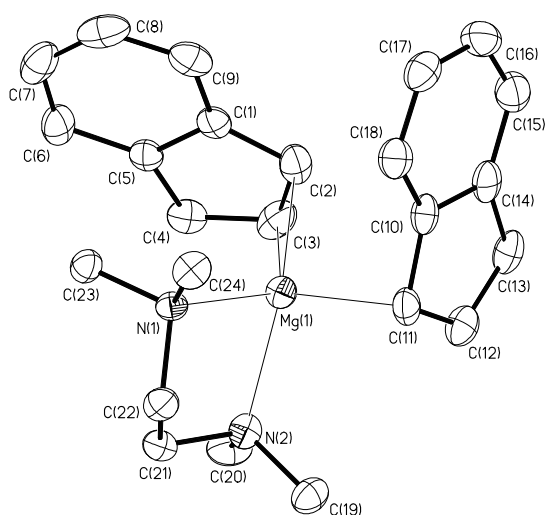
**Schema 3** Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{Dioxan})_2] \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$  (**2a**,  $\eta^2$ -koordinierter Ring oben, koordiniert sind C2 und C3;  $\eta^1$ -koordinierter Ring unten, koordiniert ist C11; Standardabweichungen 0.2 pm).

**Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · TMEDA (3)**. Kristallisiert man Magnesiumindenid aus

Tetramethylethylendiamin (TMEDA) um, so erhält man nach mehrtägiger Lagerung bei  $-22$  °C rote Kristalle des TMEDA-Addukts **3**. Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, liegt ein neutraler Magnesium-Komplex mit zwei Indenido- und einem TMEDA-Liganden vor. Das erste

1  
2  
3  
4 Indenid-Anion weist eine unsymmetrische  $\eta^2$ -Koordination (Mg(1)–C(2) 227.0(3) pm;  
5 Mg(1)–C(3) 254.8(4) pm), das zweite Indenid-Anion eine  $\eta^1$ -Koordination (Mg(1)–C(11)  
6 230.5(3) pm) auf. Die beiden Stickstoffatome des TMEDA-Chelatliganden vervollständigen  
7 die verzerrt tetraedrische Umgebung des Mg<sup>2+</sup>-Ions (Mg–N 217.9(3) und 223.4(3) pm). Damit  
8 hat der Komplex **3** einen ähnlichen Bau wie das TMEDA-Addukt des Magnesocens,  
9 [Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)]. Allerdings sind dort die beiden Fünfring-Anionen  $\eta^5$ - und  $\eta^1$ -  
10 koordiniert mit Mg–C 244.1(2) bis 248.1(2) pm ( $\eta^5$ -koordinierter Ring) und Mg–C 233.3(2)  
11 pm ( $\eta^1$ -koordinierter Ring) [4]. Die Mg–N-Bindungslängen für [Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)]  
12 betragen 227.4(2) und 229.5(2) pm. Sie sind damit deutlich länger als im Indenido-Komplex  
13 **3**.  
14

15  
16 In der Literatur ist noch eine weitere Magnesiumindenid-Verbindung mit einem  
17 koordinierten TMEDA-Liganden zu finden. Es handelt sich um das  
18 [Mg(CH<sub>3</sub>)(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(TMEDA)] (**B**), einem TMEDA-Basen-Addukt des  
19 (Indenido)(methyl)magnesiums [7]. Hier ist der Indenido-Ligand  $\eta^3$ -koordiniert mit Mg–C-  
20 Abständen von 234.4(3) und zweimal 252.3(3) pm (siehe Tabelle 2). Die Mg–N-Abstände  
21 betragen 224.1(2) pm.  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38



**Abb. 4** Struktur von [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**3**).

**Tabelle 2** Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) der Verbindungen

[Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(Dioxan)<sub>2</sub>] · 1.5 Dioxan (**2a**), [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**3**), [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**A**) [2] und [Mg(CH<sub>3</sub>)(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(TMEDA)] (**B**) [7].

	<b>2a</b>	<b>3</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Mg(1)–O(1)	204.2(1)	-	199.3(2)	-
Mg(1)–O(3)	205.6(1)	-	-	-
Mg(1)–N(1)	-	217.9(3)	-	224.1(2)
Mg(1)–N(2)	-	223.4(3)	-	224.1(2)
Mg(1)–C(1)	265.1(1) <sup>a</sup>	-	273.8(3) <sup>a</sup>	-
Mg(1)–C(2)	239.7(1)	227.0(3)	225.6(3)	252.3(3)
Mg(1)–C(3)	243.2(1)	254.8(4)	272.3(3) <sup>a</sup>	234.4(3)
Mg(1)–C(4)	265.7(1) <sup>a</sup>	-	-	252.3(3)
Mg(1)–C(5)	278.5(1) <sup>a</sup>	-	-	-
Mg(1)–C(11)	224.9(1)	230.5(3)	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
O(1)–Mg(1)–O(3)	91.83(3)	-	101.01(12)	-
N(1)–Mg(1)–N(2)	-	83.72(10)	-	80.73(6)

<sup>a</sup> Abstand wird nicht mehr als bindend betrachtet, <sup>b</sup> nur ein kristallographisch unabhängiges Indenid-Anion.

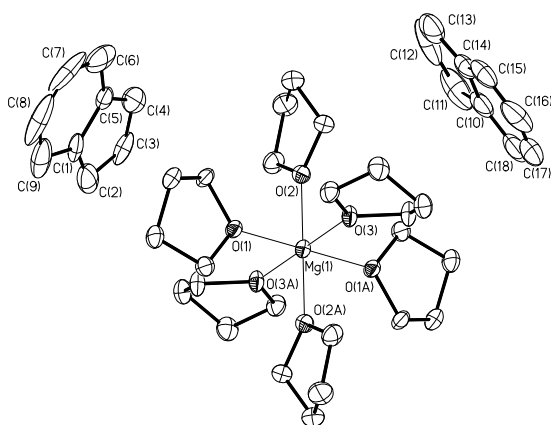
**Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 8 THF (4)**. Aus der Mutterlauge der Umsetzung von Magnesiumindenid mit Tetrahydrofuran (THF) konnten bei –22 °C Kristalle der Zusammensetzung [Mg(THF)<sub>6</sub>](C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (**4**) erhalten werden. Die Strukturbestimmung ergab, dass Verbindung **4** ionisch aufgebaut ist mit einem komplexen Magnesium(2+)-Kation der Zusammensetzung [Mg(THF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> und zwei freien Indenid-Anionen (Abb. 5). Ferner befinden sich zwei freie, unkoordinierte THF-Moleküle in der Elementarzelle. Das komplexe Mg<sup>2+</sup>-Kation liegt auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe *P*–1. Ebenso befinden sich die unkoordinierten Indenid-Anionen auf Symmetriezentren, wodurch diese Anionen fehlgeordnet sind. Eine nähere Diskussion der Bindungsparameter in den C<sub>9</sub>H<sub>7</sub><sup>–</sup>-Anionen ist somit nicht sinnvoll.

Das Mg<sup>2+</sup>-Kation weist eine fast perfekte oktaedrische Koordination durch die Sauerstoffatome der THF-Liganden auf: Die Mg–O-Bindungslängen liegen in einem engen Bereich von 208.7(1) bis 209.7(1) pm, die Bindungswinkel zwischen benachbarten THF-Liganden weichen um maximal 0.61(3)° vom idealen rechten Winkel ab. Salze, die das [Mg(THF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kation besitzen, sind schon häufiger röntgenographisch untersucht worden. Im

Cambridge Crystallographic Data File findet man die Daten von gut zwanzig Verbindungen, wobei das  $[\text{Mg}(\text{THF})_6]^{2+}$ -Kation wie bei **4** meist auf einem Symmetriezentrum liegt und der mittlere Mg–O-Abstand 209.8 pm beträgt. Von den idealen  $90^\circ$ -Winkeln findet man meist Abweichungen von weniger als einem Grad. Bei jeder vierten Verbindung wurde im Festkörper eine tetragonale Verzerrung des  $[\text{Mg}(\text{THF})_6]^{2+}$ -Oktaeders beobachtet.

Das durch THF solvatisierte  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation von Verbindung **4** liegt sandwich-artig zwischen zwei fehlgeordneten planaren Indenid-Anionen (in Abb. 5 nicht gezeigt). Der Abstand zwischen dem  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion und dem Zentrum des Indenid-Rings beträgt 589 pm. In der Fluorenyl-Verbindung  $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Me}_3\text{Si}(\text{fluorenyl})]_2$  ist die Anordnung Kation/Anion sehr ähnlich [8].

Ein anderes literaturbekanntes THF-Basenaddukt von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  ist der zuvor erwähnte Komplex  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  (**A**) [2]. Anstatt „nackter“ Indenid-Anionen findet man hier zwei  $\eta^1$ -koordinierte Indenido-Liganden. Einkristalle der Verbindung **A** wurden ebenfalls durch Kristallisation aus THF erhalten, allerdings nicht durch Abkühlen einer gesättigten Lösung wie bei **4**, sondern durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur.



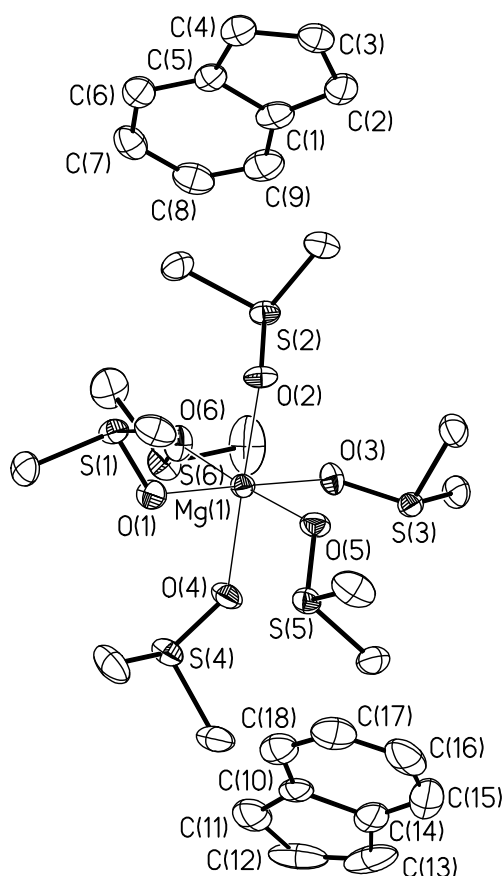
**Abb. 5** Struktur von  $[\text{Mg}(\text{THF})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (**4**). Unkoordinierte THF-Solvens-Moleküle sind nicht dargestellt. Die Fehlordnung der beiden  $\text{C}_9\text{H}_7^-$ -Anionen ist nicht gezeigt, jedoch an den Schwingungsellipsoiden erkennbar. Abstände (pm): Mg(1)–O(1) 208.7(1), Mg(1)–O(2) 209.7(1), Mg(1)–O(3) 209.0(1).

1  
2  
3  
4  
5 **Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 6 DMSO (5)**. Violette Einkristalle von Verbindung **5** wurden beim Abkühlen  
6 einer heißen Lösung von Magnesiumindenid in THF/DMSO (5:1) auf Raumtemperatur  
7 erhalten. Die Strukturbestimmung ergab, dass ein Salz mit einem komplexen  
8 [Mg(DMSO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kation und zwei nichtkoordinierenden Indenid-Anionen entstanden ist (Abb.  
9 6). Eine analog aufgebaute Verbindung konnten wir bereits mit dem Cyclopentadienid-Anion  
10 anstelle des Indenid-Anions synthetisieren und strukturell charakterisieren [5]. Ionisch  
11 aufgebaute Verbindungen, die ein freies unkoordiniertes Indenid-Anion besitzen, sind bisher  
12 erst dreimal in der Literatur beschrieben worden: im Jahre 1987 ein Rhodiumsalz  
13 [Rh(dmpe)<sub>2</sub>]C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> [9], 2001 ein Lithiumsalz [Li(trimethylethylendiamin)<sub>2</sub>]C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> [10] und 2005  
14 von uns ein Bariumsalz [Ba(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(18-Krone-6)(py)]C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> [11]. In der ersten und zweiten  
15 Verbindung sind die freien Indenid-Anionen fehlgeordnet, beim Bariumsalz liegt zwar keine  
16 Fehlordnung vor, die Bindungsparameter haben aber große Standardabweichungen von 1.0  
17 pm. Bei Verbindung **5** konnten damit erstmals genaue Bindungslängen und -winkel für ein  
18 freies, unkoordiniertes Indenid-Anion erhalten werden (Schema 4). In Schema 5 (oben)  
19 wurden diese Werte gemittelt, wobei eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Anions unterstellt wurde. Dabei  
20 wurden nur die Daten des ersten Anions verwendet (C(1) bis C(9)), da für das zweite Anion  
21 (C(10) bis C(18)) die Thermalparameter etwas größer sind, was auf eine geringfügige  
22 Fehlordnung deuten könnte. Weiterhin enthält Schema 5 Bindungsparameter des freien  
23 Indenid-Anions der ionisch aufgebauten Verbindung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> (obere Mitte).  
24 Dieses Rb-Salz wurde in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und röntgenographisch  
25 charakterisiert und besitzt ebenfalls ein nicht fehlgeordnetes Indenid-Anion [12]. In Schema 5  
26 findet sich auch eine Zeichnung, wo die Bindungsparameter der beiden Indenid-Anionen  
27 gemittelt wurden (Schema 5, untere Mitte). Ferner enthält Schema 5 Bindungslängen, die aus  
28 einer DFT-Rechnung erhalten wurden [13] (unten). Zwischen Rechnung und Experiment  
29 werden Abweichungen von bis zu 1.8 pm beobachtet, wobei sich die größte positive  
30 Abweichung für C(1)–C(2) [+0.5 pm] und die größte negative Abweichung für C(8)–C(9) [–  
31 1.8 pm] ergibt (siehe Schema 5, unten). Im Durchschnitt werden röntgenographisch etwas zu  
32 kleine Bindungslängen (0.8 pm) gefunden. Dabei ist zu bedenken, dass sich die  
33 röntgenographisch bestimmten Längen um einige Zehntel Picometer vergrößern würden,  
34 wenn eine Korrektur für die Librationsbewegung der Atome durchgeführt würde.

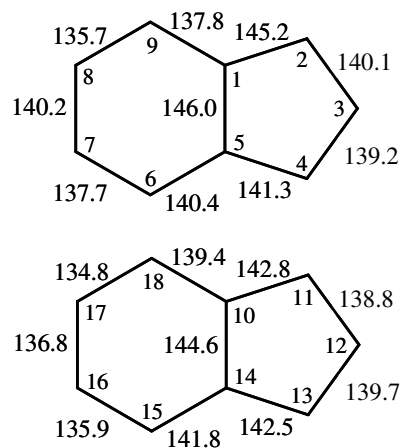
35  
36 Das Mg<sup>2+</sup>-Kation weist eine annähernd oktaedrische Koordination durch die  
37 Sauerstoffatome der DMSO-Liganden auf. Die Mg–O-Bindungslängen liegen zwischen  
38 205.1(2) und 207.4(2) pm und sind damit um 3 pm kürzer als die Mg–O-Abstände im  
39 [Mg(THF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kation von **4**, was die starke koordinative Bindung des DMSO-Liganden an  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



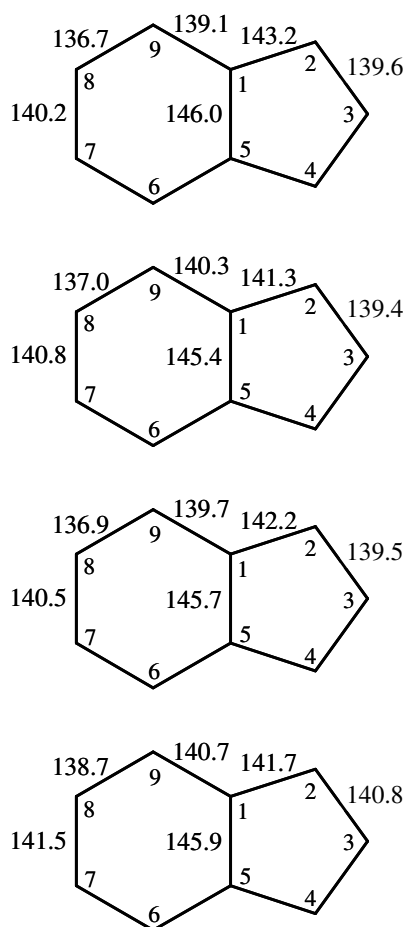
das Magnesium(II)-Ion belegt. Bei genauerer Betrachtung stellt man eine leichte tetragonale Verzerrung des Koordinationspolyeders fest. Die beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatome O(5) und O(6) (Mg–O-Abstand 207.3(2) pm) sind etwas weiter vom Mg<sup>2+</sup>-Ion entfernt als die anderen O-Atome (205.1(2) bis 206.4(2) pm). Die Bindungswinkel weichen um bis zu 5.1° von den idealen Oktaederwinkeln (90° bzw. 180°) ab. Salze mit einem [Mg(DMSO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kation sind bisher kaum röntgenographisch untersucht worden. Im Cambridge Crystallographic Data File finden sich nur die Einträge von drei Substanzen: [Mg(DMSO)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [14] [Mg(DMSO)<sub>6</sub>](BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15] und [Mg(DMSO)<sub>6</sub>](C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [5]. Bei diesen drei Salzen liegen die komplexen Magnesium-Kationen anders als bei **5** auf einem kristallographischen Symmetriezentrum, wodurch ideale 180°-Winkel im Oktaeder resultieren.



**Abb. 6** Struktur von [Mg(DMSO)<sub>6</sub>](C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**5**). Abstände (pm): Mg(1)–O(1) 205.1(2), Mg(1)–O(2) 206.4(2), Mg(1)–O(3) 205.5(2), Mg(1)–O(4) 205.5(2), Mg(1)–O(5) 207.3(2), Mg(1)–O(6) 207.4(2).



**Schema 4** Bindungslängen [pm] in den beiden freien Indenid-Anionen der Verbindung  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**5**, Standardabweichungen 0.3 – 0.4 pm).



**Schema 5** Bindungslängen [pm] im Indenid-Anion (gemittelte Werte unter Annahme einer  $C_{2v}$ -Symmetrie im  $C_9H_7^-$ -Anion; oben: Indenid-Anion eins von Verbindung  $[Mg(DMSO)_6](C_9H_7)_2$  (**5**); obere Mitte: Indenid-Anion von Verbindung  $[Rb(15\text{-Krone-}5)_2]C_9H_7$  [12]; untere Mitte: Mittelwerte von beiden Anionen; unten: Werte aus einer DFT-Rechnung [13].

**Zusammenfassung.** Wie Magnesiumcyclopentadienid ist auch Magnesiumindenid in der Lage, Komplexe mit Lewis-Basen zu bilden. Welche Strukturen dabei im Einzelnen auftreten, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Im Dioxan-Addukt **2a** bleiben beide Indenido-Liganden am Magnesium-Ion koordiniert (der erste Indenido-Ligand  $\eta^2$ -, der zweite nur noch  $\eta^1$ -koordiniert). Auch im TMEDA-Addukt **3** sind die beiden Indenid-Anionen noch am Magnesium gebunden, ebenfalls mit einer  $\eta^2$ -Koordination des ersten Indenido- und einer  $\eta^1$ -Koordination des zweiten Indenido-Liganden. Mit Tetrahydrofuran als Lewis-Base kommt es

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

erstmalig zu einer Abspaltung der Indenid-Anionen vom Kation. Es entsteht die ionisch aufgebaute Verbindung  $[\text{Mg}(\text{THF})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (**4**). Mit Dimethylsulfoxid schließlich, dass eine sehr starke Wechselwirkung mit dem Magnesium(II)-Ion zeigt, wird ebenfalls ein Salz erhalten: Zusammensetzung  $[\text{Mg}(\text{DMSO})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**5**). Da hier das freie Indenid-Anion nicht fehlgeordnet ist, konnten erstmalig genaue Bindungsparameter für dieses Anion bestimmt werden (Schemata 4 und 5). Auch mit Pyridin als Liganden konnte eine ionisch aufgebaute Magnesium-Verbindung isoliert werden:  $[\text{Mg}(\text{Pyridin})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$ . Die erhaltenen Kristalle waren aber von so schlechter Qualität, dass wir die Struktur hier nicht näher diskutiert haben. Da wir alle NMR-Messungen in deuteriertem Pyridin durchgeführt haben, gehen wir davon aus, dass bei allen Komplexen (mit Ausnahme von **5**) in Lösung die Substanz  $[\text{Mg}(\text{Pyridin})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$  vorgelegen hat, da sich die Resonanzen der H- und C-Atome vom Indenid-Anion bei den Komplexen **2**, **3** und  $[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{THF})_2]$  kaum voneinander unterscheiden.

Magnesiumindenid spaltet den anionischen Liganden leichter ab als Magnesiumcyclopentadienid. Beim  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  gelang uns die Abspaltung des Cyclopentadienido-Liganden nur mit den beiden Chelat-Liganden Pentamethyldiethylentriamin und 15-Krone-5 [4] sowie mit Dimethylsulfoxid [5], während beim  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  bereits Tetrahydrofuran und Pyridin freie unkoordinierte Indenid-Anionen liefern, die auch bei der Reaktion mit Pentamethyldiethylentriamin, 15-Krone-5 und mit Dimethylsulfoxid entstehen. Die Kristalle aus der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  mit Pentamethyldiethylentriamin und 15-Krone-5 waren dabei von so schlechter Qualität, dass wir die Strukturen hier nicht näher diskutiert haben.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgas destilliert und aufbewahrt. Die Darstellung der Ausgangsverbindung  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**1**) erfolgte aus Dibutylmagnesium und Inden nach [16]. IR-Spektren: PERKIN-ELMER 1420;  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: BRUKER Avance 400 und VARIAN Gemini 2000BB (aufgenommen in  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$  mit TMS als Standard); Röntgenmessungen: BRUKER AXS Smart APEX Diffraktometer. Die Züchtung der Einkristalle der Komplexe **2a**, **3**, **4** und **5** 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 [17]). Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [18]). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell behandelt.

**Tabelle 3** Kristallographische Daten für Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**1**), [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(Dioxan)<sub>2</sub>] · 1.5 Dioxan (**2a**), [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**3**), [Mg(THF)<sub>6</sub>](C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (**4**) und [Mg(DMSO)<sub>6</sub>](C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**5**).

Verbindung	<b>1</b>	<b>2a</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Mg	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> MgO <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> MgN <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>78</sub> MgO <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> MgO <sub>6</sub> S <sub>6</sub>
Formelmasse /g mol <sup>-1</sup>	254.60	562.97	370.81	831.43	723.37
Messtemperatur /K	100	153	153	153	153
Kristallgröße /mm	0.5/0.10/0.07	0.49/0.45/0.41	0.3/0.2/0.2	0.34/0.19/0.19	0.50/0.24/0.17
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> <sup>a</sup> , Nr. 19	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> , Nr. 14	<i>Cc</i> <sup>a</sup> , Nr. 9	<i>P</i> -1, Nr. 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , Nr. 14
<i>a</i> /pm	2131.1(4)	1139.55(4)	846.6(2)	985.91(9)	1201.68(10)
<i>b</i> /pm	1230.5(3)	1329.70(5)	2345.7(5)	1091.88(10)	1563.54(13)
<i>c</i> /pm	1005.9(2)	1971.50(7)	1060.7(2)	1177.42(11)	1984.17(16)
<i>α</i> /°				99.914(2)	
<i>β</i> /°		101.761(1)	101.34(3)	101.064(2)	90.267(1)
<i>γ</i> /°				105.321(2)	
Zellvolumen /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2637.9(9)	2924.6(2)	2065.3(7)	1166.0(2)	3728.0(5)
<i>Z</i>	8	4	4	1	4
<i>D</i> <sub>ber</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.282	1.279	1.193	1.184	1.289
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.115	0.108	0.097	0.090	0.421
Beugungsw. (2 $\Theta$ <sub>max</sub> /°)	50 (Mo-K $\alpha$ )	65 (Mo-K $\alpha$ )	55 (Mo-K $\alpha$ )	54 (Mo-K $\alpha$ )	55 (Mo-K $\alpha$ )
Indexbereich $\pm h$ ; $\pm k$ ; $\pm l$	25; 14; 11	17; 20; 29	10; 30; 13	12; 13; 15	15; 20; 25
Reflexe (gem./unabh.)	19317/2629	78472/10483	12190/2354	13724/5033	43683/8481
Reflexe mit <i>F</i> <sub>o</sub> ≥ 4 $\sigma$ ( <i>F</i> <sub>o</sub> )	1153	7984	1919	3281	6447
Parameterzahl	343	364	248	348	410
Gütefaktor <i>R</i> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ≥ 4 $\sigma$ )	0.047	0.047	0.046	0.041	0.039
Gütefaktor <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.089	0.132	0.095	0.090	0.093
Restelektronendichte (max/min, e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	0.18/-0.28	0.42/-0.22	0.27/-0.20	0.22/-0.24	0.64/-0.28

<sup>a</sup> Es wurde kein Flack-Parameter bestimmt, da die Friedel-Paare für die Verfeinerung gemittelt wurden. Es ist kein schweres Atom in der Struktur vorhanden. Die vollständigen kristallographischen Daten der in dieser Tabelle beschriebenen Strukturen von **1**, **2a**, **3**, **4** und **5** wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Hinterlegungsnummern CCDC-xxxxxx - xxxxxx hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code+(1223)336-033, E-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

*Synthese von Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 Dioxan (2).* Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (0.30 g, 1.18 mmol) wurde mit Dioxan (5 mL) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Anschließend wurde die hellrote Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Es wurde zweimal mit *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen und das Produkt für zehn Minuten im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet. Ausb. 0.35 g (0.81 mmol, 69%), Zers. ab 230 °C. Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin, Toluol und THF, schwer löslich in *n*-Hexan.

Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>MgO<sub>4</sub> (430.8): C 72.2 (ber. 72.5); H 7.0 (7.0)%.

**IR** (Nujol): 1587, 1253, 1121, 1050, 870, 765, 739, 721 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR**: δ = 7.89 (m, H6/9), 7.37 (t, H3), 6.93 (m, H7/8), 6.70 (d, H2/4), 3.62 (s, Dioxan). **<sup>13</sup>C-NMR**: δ = 132.1 (C1/5), 119.3 (C3 und C6/9), 112.9 (C7/8), 93.9 (C2/4), 67.2 (Dioxan) [19].

Einkristalle konnten durch mehrtägige Lagerung einer gesättigten Dioxan-Lösung im Kühlschrank erhalten werden. Die Kristalle haben dabei die Zusammensetzung [Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(Dioxan)<sub>2</sub>] · 1.5 Dioxan (**2a**). Sie enthalten neben den beiden koordinierten noch weitere anderthalb freie Dioxanmoleküle, die beim Trocknen im Vakuum leicht abgegeben werden.

*Synthese von Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · TMEDA (3).* Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (0.25 g, 0.98 mmol) wurde in N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (10 mL) gelöst, wobei sich die Lösung rot-orange verfärbte. Durch Lagerung bei -22 °C wuchsen orange-rote Kristalle, die zweimal mit *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen und anschließend zehn Minuten im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet wurden. Ausb. 0.18 g (0.49 mmol, 50%), Zers. ab 230 °C. Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin und THF, schwer löslich in *n*-Hexan.

Analyse für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>MgN<sub>2</sub> (370.8): C 75.9 (ber. 77.7); H 8.2 (8.2); N 7.4 (7.6)%.

**IR** (Nujol): 3034, 1593, 1335, 1315, 1283, 1242, 1217, 1018, 1005, 946, 744, 716 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR**: δ = 7.88 (m, H6/9), 7.36 (t, H3), 6.92 (m, H7/8), 6.70 (d, H2/4), 2.38 (s, CH<sub>2</sub>-

1  
2  
3  
4 TMEDA), 2.15 (s, CH<sub>3</sub>-TMEDA). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 132.3 (C1/5), 119.1 (C3 und C6/9), 112.8  
5 (C7/8), 93.3 (C2/4), 58.2 (CH<sub>2</sub>-TMEDA), 47.5 (CH<sub>3</sub>-TMEDA) [19].  
6  
7

8 Einkristalle der Verbindung fielen direkt bei der Synthese an.  
9

10  
11 *Synthese von Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF [2] und Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 8 THF (4).* Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (0.30 g  
12 (1.18 mmol) wurde mit THF (5 mL) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Die rote Lösung  
13 wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend drei Tage bei einer  
14 Temperatur von –22 °C gelagert, wobei sich rote Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden  
15 zweimal mit jeweils *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen, dann zehn Minuten lang im Vakuum (0.1  
16 Torr) getrocknet. Ausb. 0.45 g (1.13 mmol, 96%) von Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF, Zers. ab 125 °C.  
17 Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin und THF, schwer löslich in Benzol und *n*-Hexan.  
18 Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>MgO<sub>2</sub> (398.8): C 76.1 (ber. 78.3); H 8.1 (7.6%).  
19  
20  
21  
22

23 **IR** (Nujol): 1596, 1573, 1317, 1245, 1217, 1073, 1021, 914, 874, 766, 732 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR:** δ  
24 = 7.88 (m, H6/9), 7.38 (t, H3), 6.94 (m, H7/8), 6.71 (d, H2/4), 3.66 (m, CH<sub>2</sub>-O), 1.61 (m,  
25 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 132.3 (C1/5), 119.5 (C3 und C6/9), 113.2 (C7/8), 94.0 (C2/4), 67.9  
26 (CH<sub>2</sub>-O), 25.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) [19]. Das Integral des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums deutet darauf hin, dass  
27 Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF geringfügig mit Komplex **4** verunreinigt ist, da etwa 2.5 Mole THF pro  
28 Mol Magnesium gefunden werden.  
29  
30  
31  
32  
33

34 Einkristalle der THF-reicheren Verbindung Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 8 THF (**4**) konnten aus der  
35 Mutterlauge erhalten werden. Diese enthalten neben den sechs am Magnesium(2+)-Ion  
36 koordinierten noch zwei weitere zusätzliche freie THF-Moleküle.  
37  
38  
39  
40  
41  
42

43  
44 *Synthese von Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 6 DMSO (5).* Mg(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (0.25 g (0.98 mmol) wurde mit THF (5  
45 mL) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Zu der klaren, roten Lösung wurde langsam DMSO  
46 (1.0 mL, 14 mmol) getropft, wobei die Lösung eine rot-violette Farbe annahm. Die Lösung  
47 wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich violette Kristalle. Die  
48 Kristalle wurden zweimal mit jeweils *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen, dann mehrere Stunden  
49 lang im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet. Ausb. 0.59 g (0.82 mmol, 84%), Zers. ab 143 °C.  
50 Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin, schwer löslich in THF, Benzol und *n*-Hexan.  
51 Analyse für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>MgO<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (723.4): C 56.4 (ber. 49.8); H 6.7 (7.0%).  
52 **IR** (Nujol): 1586, 1586, 1435, 1408, 1322, 1254, 1057, 955, 765, 729, 697 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR:** δ  
53 = 8.00 (m, H6/9), 7.41 (t, H3), 7.01 (m, H7/8), 6.80 (d, H2/4), 2.48 (s, CH<sub>3</sub>).  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Bei längerem Trocknen verliert Verbindung **5** einen Teil des koordinierten Dimethylsulfoxids, was den zu hohen C-Wert bei der Elementaranalyse erklärt.

Einkristalle der Verbindung fielen direkt bei der Synthese an.

*Dank.* Wir danken Herrn Prof. Dr. Marc-Heinrich Prosenc (Universität Hamburg) für die Durchführung der DFT-Rechnung. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (BE 760/10-3) und der *Claussen-Simon-Stiftung* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur und Anmerkungen

- [1] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 994.
- [2] H. Gritzso, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m1108.
- [3] H.-R. H. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 331.
- [4] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 461.
- [5] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Organometallics* **2003**, *22*, 1167.
- [6] M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480.
- [7] H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 b*, 89.
- [8] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1992.
- [9] T. B. Marder, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1478.
- [10] G. Boche, B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m570.
- [11] K. Fichtel, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2508.
- [12] B. Wilde, F. Olbrich, Private Communication, CSD refcode XUSQOR.
- [13] Die DFT-Rechnung (B3LYP/cc-pVQZ) wurde von Prof. Dr. Marc-Heinrich Prosenc (Universität Hamburg) durchgeführt.
- [14] J. M. Harrowfield, W. R. Richmond, B. W. Skelton, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 227.



1  
2  
3  
4 [15] M. Bremer, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 111.  
5

6 [16] R. Sanchez, J. J. Eisch in : R. B. King, J. J. Eisch, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 391.  
7

8 [17] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for area detector absorption correction, Univ.  
9 Göttingen, **1996**.  
10

11 [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures;  
12 SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen, **1997**.  
13

14 [19] In Pyridin-Lösung wird wahrscheinlich die Verbindung  $[\text{Mg}(\text{Pyridin})_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$  gebildet.  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60