

Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesiumindenids

Ulrich Behrens

▶ To cite this version:

Ulrich Behrens. Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesium
indenids. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für an
organische 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.



Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie

Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesiumindenids

Journal:	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie		
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		



Strukturen von polaren Magnesiumorganylen: Synthese und Struktur von Basen-Addukten des Magnesiumindenids

Structures of Polar Magnesium Organyls: Synthesis and Structure of Base Adducts of Magnesium Indenide

Anja Jaenschke, Falk Olbrich und Ulrich Behrens*

Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am

* Prof. Dr. Ulrich Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Universität Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6

D-20146 Hamburg

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

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

Abstract. An improved X-ray structure determination of magnesium indenide $(Mg(C_9H_7)_2, 1)$ at low temperature was carried out. Four donor-acceptor complexes of $Mg(C_9H_7)_2$ (1) with Oand N-donor Lewis bases have been synthesized and characterized by X-ray structure analysis. With dioxane and tetramethylethylenediamine (tmeda) two simple monomeric complexes, $[Mg(C_9H_7)_2(dioxane)_2] \cdot 1.5 \text{ dioxane}$ (2a) and $[Mg(C_9H_7)_2(tmeda)]$ (3), were formed. With the O-donors tetrahydrofuran (thf) and dimethylsulfoxide (dmso) two ionic Mg compounds 4 and 5 could be synthesized which have a $[MgL_6]^{2+}$ -cation [L = thf and dmso] and two uncoordinated indenide anions.

Keywords: Magnesium; Indenide; Crystal structure

Einleitung¹⁾

Magnesiumindenid (Mg(C₉H₇)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 [Mg(C₉H₇)₂(THF)₂] mit verzerrt tetraedrischer Koordination am Magnesiumatom [2]. C₂H₄- bzw. Me₂Si-verbrückte Bis-Indenido-Magnesium-Komplexe geben mit Tetrahydrofuran ähnlich gebaute THF-Addukte, [C₂H₄(C₉H₆)₂Mg(THF)₂] und [Me₂Si(C₉H₆)₂Mg(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.

¹⁾ Verwendete Abkürzungen: DMSO (Dimethylsulfoxid), Ind (Indenid-Anion bzw. Indenido-Ligand, C₉H₇), THF (Tetrahydrofuran), TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin).

Ergebnisse

Synthese und Charakterisierung

Die Basenaddukte des Magnesiumindenids wurden durch direkte Reaktion von $Mg(C_9H_7)_2$ (1) mit den entsprechenden Lewis-Basen hergestellt. Auf diese Weise wurde von *Brintzinger* und Mitarbeiter schon ein THF-Addukt der Zusammensetzung $[Mg(C_9H_7)_2(THF)_2]$ synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert [2]. Wir erhielten bei der Umsetzung von $Mg(C_9H_7)_2$ mit THF ein Produkt der Zusammensetzung $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 8$ THF (4). Die Kristallzüchtung 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 erhalten Komplexe wurden elementaranalytisch und IR-, sowie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die spektroskopischen Daten befinden sich im Experimentellen Teil.

Einkristallstrukturen

 $Mg(C_9H_7)_2$ (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 $Mg(C_9H_7)_2$ 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 Mg(1) und 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 (Mg(1)–C 230.8(7) - 250.1(7) pm; Mg(2)–C 227.8(6) - 256.7(7)

ZAAC

 pm), die verbrückenden Anionen zeigen eine geringere Haptizität (η^1 zu Mg(1): Mg(1)–C(11) 228.5(6) pm und Mg(1)–C(22)' 226.4(6) pm, sowie η^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 C₉H₇⁻-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(η^1 -C₉H₇)₂(THF)₂] [2] und [Mg(CH₃)(η^3 -C₉H₇)(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 Mg(C₉H₇)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.

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)	
135.4	9 140.5 142.4	2 140.9		
135.4 139.8 7 139.8	9 140.5 142.4 140.0 1 6 141.0 142.1	¹ 2 140.9 3 4 141.8		
135.4 139.8 7 139.8 136.2 139.9 16 134.7	$\begin{array}{c} 9 \\ 140.5 \\ 142.4 \\ 140.0 \\ 5 \\ 141.0 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.6 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\$	$\begin{array}{c} 2 \\ 3 \\ 4 \\ 141.8 \\ 11 \\ 139.3 \\ 12 \\ 13 \\ 140.4 \\ 5 \end{array}$		
135.4 139.8 7 139.8 136.2 139.9 16 134.7 136.4 140.1 26 25 135.1	$\begin{array}{c} 9 \\ 140.5 \\ 142.4 \\ 140.0 \\ 5 \\ 6 \\ 141.0 \\ 142.5 \\ 141.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.6 \\ 142.5 \\ 142.6 \\ 142.5 \\ 142.6 \\ 23 \\ 24 \\ 139.5 \\ 142.4 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.4 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 142.5 \\ 1$	$\begin{array}{c} 2 \\ 2 \\ 4 \\ 140.9 \\ 3 \\ 4 \\ 141.8 \\ 11 \\ 139.3 \\ 12 \\ 13 \\ 140.4 \\ 20 \\ 140.6 \\ 21 \\ 22 \\ 139.0 \\ 4 \end{array}$		

te Abstände (pm) der Verbindung $Mg(C_9H_7)_2$ (1).

Schema 1 Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von $Mg(C_9H_7)_2$ (1). Die Standardabweichungen betragen 0.8 bis 0.9 pm.



Schema 2 Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von $[Mg(\eta^1-C_9H_7)_2(THF)_2]$ [2] (oben; C2 ist koordiniert; Standardabweichungen 0.4 – 0.5 pm) und $[Mg(CH_3)(\eta^3-C_9H_7)(TMEDA)]$ [7] (unten; C2, C3, C4 sind koordiniert; Standardabweichungen 0.3 – 0.4 pm).

Mg(C₉H₇)₂ · 2 Dioxan (2) und Mg(C₉H₇)₂ · 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 Mg(C₉H₇)₂ · 3.5 Dioxan (2a). Die Strukturbestimmung ergab, dass die asymmetrische Einheit aus einem Bis(1,4dioxan)bis(indenido)magnesium-Komplex (Abb. 3) und anderthalb freien Dioxan-Molekülen besteht. Von den freien Dioxan-Molekülen liegt eines auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe *P*2₁/*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 Mg²⁺-Ion die Koordinationszahl vier. Die Mg–O-Abstände betragen 204.2(1) und 205.6(1) pm und sind damit länger als im Komplex [Mg(C₉H₇)₂(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 η²-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

ZAAC

des Fünfrings beobachtet man weitaus längere Mg-C-Abstände (> 280 pm). Beim THF-Komplex $[Mg(C_9H_7)_2(THF)_2]$ weisen die beiden Indenido-Liganden eine η^1 -Koordination mit einem Mg–C-Abstand von 225.6(3) pm auf [2]. Eine η^1/η^5 -Koordination der beiden Fünfring-Liganden findet man im verwandten Cyclopentadienido-Mg-Komplex $[Mg(C_5H_5)_2(THF)_2]$ [5]. Innerhalb des aromatischen Fünfring-Systems des ersten η^2 -koordinierten Indenido-Liganden von **2a** liegen die C–C-Abstände zwischen 138.9(2) und 144.2(2) pm (Schema 3, oben). Beim zweiten Führing (n¹-Koordination) findet man C–C-Bindungslängen zwischen 137.4(2) und 144.6(2) pm. Derartige Schwankungen sind für ein aromatisches System ungewöhnlich groß. Besonders auffallend ist der sehr große Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C(10) und C(11) (C(11) koordiniert an das Mg-Atom) von 144.6(2) pm. Ein ähnlicher C-C-Abstand (145.8 pm [6]) wird im neutralen Inden-Molekül gefunden. Auch bei der Betrachtung der Wasserstoffatome ist auffallend, dass das H-Atom, welches an das koordinierende Kohlenstoffatom gebunden ist (H11), etwas aus der Ebene des Fünfrings herausragt. Diese Tatsachen sprechen für einen gewissen σ -Bindungsanteil in der Mg(1)-C(11)-Bindung. In den anellierten Benzo-Ringen der Indenid-Anionen findet man wie auch bei 1 eine deutliche Dien-Struktur mit kurzen Bindungslängen (Mittelwert: 137.1 pm) zwischen C(6)/C(7), C(8)/C(9) bzw. C(15)/C(16), C(17)/C(18) und längeren Abständen zwischen C(7)/C(8) und C(16)/C(17) (Mittelwert: 140.2 pm) (Schema 3). Diesen "Dien-Effekt" zeigen offenbar alle Indenido-Liganden in den Magnesium-Komplexen.

Magnesiumcyclopentadienid bildet mit Dioxan ebenfalls ein Basenaddukt. Allerdings hat die erhaltene Verbindung die Zusammensetzung $[Mg(C_5H_5)_2(Dioxan)]$ (1:1-Addukt), wobei eine polymere Struktur mit verbrückenden Dioxan-Liganden gebildet wird [4].



Abb. 3 Struktur von $[Mg(C_9H_7)_2(Dioxan)_2] \cdot 1.5 Dioxan (2a)$. Unkoordinierte Dioxan-Solvens-Moleküle sind nicht dargestellt.



Schema 3 Bindungslängen [pm] in den Indenid-Anionen von $[Mg(C_9H_7)_2(Dioxan)_2] \cdot 1.5$ Dioxan (**2a**, η^2 -koordinierter Ring oben, koordiniert sind C2 und C3; η^1 -koordinierter Ring unten, koordiniert ist C11; Standardabweichungen 0.2 pm).

Mg(C₉H₇)₂ · 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

ZAAC

Indenid-Anion weist eine unsymmetrische η^2 -Koordination (Mg(1)–C(2) 227.0(3) pm; Mg(1)–C(3) 254.8(4) pm), das zweite Indenid-Anion eine η^1 -Koordination (Mg(1)–C(11) 230.5(3) pm) auf. Die beiden Stickstoffatome des TMEDA-Chelatliganden vervollständigen die verzerrt tetraedrische Umgebung des Mg²⁺-Ions (Mg–N 217.9(3) und 223.4(3) pm). Damit hat der Komplex **3** einen ähnlichen Bau wie das TMEDA-Addukt des Magnesocens, [Mg(C₅H₅)₂(TMEDA)]. Allerdings sind dort die beiden Fünfring-Anionen η^5 - und η^1 koordiniert mit Mg–C 244.1(2) bis 248.1(2) pm (η^5 -koordinierter Ring) und Mg–C 233.3(2) pm (η^1 -koordinierter Ring) [4]. Die Mg–N-Bindungslängen für [Mg(C₅H₅)₂(TMEDA)] betragen 227.4(2) und 229.5(2) pm. Sie sind damit deutlich länger als im Indenido-Komplex .

In der Literatur ist noch eine weitere Magnesiumindenid-Verbindung mit einem koordinierten TMEDA-Liganden zu finden. Es handelt sich um das $[Mg(CH_3)(C_9H_7)(TMEDA)]$ (**B**), einem TMEDA-Basen-Addukt des (Indenido)(methyl)magnesiums [7]. Hier ist der Indenido-Ligand η^3 -koordiniert mit Mg–C-Abständen von 234.4(3) und zweimal 252.3(3) pm (siehe Tabelle 2). Die Mg–N-Abstände betragen 224.1(2) pm.



Abb. 4 Struktur von $[Mg(C_9H_7)_2(TMEDA)]$ (3).

1	2
_	L

Tabelle 2Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) der Verbindungen $[Mg(C_9H_7)_2(Dioxan)_2] \cdot 1.5 Dioxan (2a), [Mg(C_9H_7)_2(TMEDA)] (3), [Mg(C_9H_7)_2(THF)_2] (A)$ [2] und [Mg(CH_3)(C_9H_7)(TMEDA)] (B) [7].

	2a	3	Α	В
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) ^a	-	273.8(3) ^a	-
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) ^a	234.4(3)
Mg(1)-C(4)	265.7(1) ^a	-	-	252.3(3)
Mg(1)–C(5)	278.5(1) ^a	-	-	-
Mg(1)–C(11)	224.9(1)	230.5(3)	b	_b
O(1)–Mg(1)–O(3)	91.83(3)	-	101.01(12)	-
N(1)-Mg(1)-N(2)	-	83.72(10)	-	80.73(6)

^a Abstand wird nicht mehr als bindend betrachtet, ^b nur ein kristallographisch unabhängiges Indenid-Anion.

 $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 8$ THF (4). Aus der Mutterlauge der Umsetzung von Magnesiumindenid mit Tetrahydrofuran (THF) konnten bei –22 °C Kristalle der Zusammensetzung $[Mg(THF)_6](C_9H_7)_2 \cdot 2$ THF (4) erhalten werden. Die Strukturbestimmung ergab, dass Verbindung 4 ionisch aufgebaut ist mit einem komplexen Magnesium(2+)-Kation der Zusammensetzung $[Mg(THF)_6]^{2+}$ und zwei freien Indenid-Anionen (Abb. 5). Ferner befinden sich zwei freie, unkoordinierte THF-Moleküle in der Elementarzelle. Das komplexe Mg^{2+} -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 C₉H₇⁻-Anionen ist somit nicht sinnvoll.

Das Mg^{2+} -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 $[Mg(THF)_6]^{2+}$ -Kation besitzen, sind schon häufiger röntgenographisch untersucht worden. Im

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

Das durch THF solvatisierte Mg²⁺-Kation von Verbindung **4** liegt sandwich-artig zwischen zwei fehlgeordneten planaren Indenid-Anionen (in Abb. 5 nicht gezeigt). Der Abstand zwischen dem Mg²⁺-Ion und dem Zentrum des Indenid-Rings beträgt 589 pm. In der Fluorenyl-Verbindung [Mg(THF)₆][Me₃Si(fluorenyl)]₂ ist die Anordnung Kation/Anion sehr ähnlich [8].

Ein anderes literaturbekanntes THF-Basenaddukt von $Mg(C_9H_7)_2$ ist der zuvor erwähnte Komplex $[Mg(C_9H_7)_2(THF)_2]$ (A) [2]. Anstatt "nackter" Indenid-Anionen findet man hier zwei η^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 $[Mg(THF)_6](C_9H_7)_2 \cdot 2 \text{ THF}(4)$. Unkoordinierte THF-Solvens-Moleküle sind nicht dargestellt. Die Fehlordnung der beiden C_9H_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).

 $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 6 DMSO(5)$. Violette Einkristalle von Verbindung 5 wurden beim Abkühlen einer heißen Lösung von Magnesiumindenid in THF/DMSO (5:1) auf Raumtemperatur erhalten. Die Strukturbestimmung ergab, dass ein Salz mit einem komplexen [Mg(DMSO)₆]²⁺-Kation und zwei nichtkoordinierenden Indenid-Anionen entstanden ist (Abb. 6). Eine analog aufgebaute Verbindung konnten wir bereits mit dem Cyclopentadienid-Anion anstelle des Indenid-Anions synthetisieren und strukturell charakterisieren [5]. Ionisch aufgebaute Verbindungen, die ein freies unkoordiniertes Indenid-Anion besitzen, sind bisher erst dreimal in der Literatur beschrieben worden: im Jahre 1987 ein Rhodiumsalz [Rh(dmpe)₂]C₉H₇[9], 2001 ein Lithiumsalz [Li(trimethylethylendiamin)₂]C₉H₇[10] und 2005 von uns ein Bariumsalz $[Ba(C_0H_7)(18-Krone-6)(py)]C_0H_7$ [11]. In der ersten und zweiten Verbindung sind die freien Indenid-Anionen fehlgeordnet, beim Bariumsalz liegt zwar keine Fehlordnung vor, die Bindungsparameter haben aber große Standardabweichungen von 1.0 pm. Bei Verbindung 5 konnten damit erstmals genaue Bindungslängen und -winkel für ein freies, unkoordiniertes Indenid-Anion erhalten werden (Schema 4). In Schema 5 (oben) wurden diese Werte gemittelt, wobei eine C_{2v} -Symmetrie des Anions unterstellt wurde. Dabei wurden nur die Daten des ersten Anions verwendet (C(1) bis C(9)), da für das zweite Anion (C(10) bis C(18)) die Thermalparameter etwas größer sind, was auf eine geringfügige Fehlordnung deuten könnte. Weiterhin enthält Schema 5 Bindungsparameter des freien Indenid-Anions der ionisch aufgebauten Verbindung [Rb(15-Krone-5)₂]C₉H₇ (obere Mitte). Dieses Rb-Salz wurde in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert und besitzt ebenfalls ein nicht fehlgeordnetes Indenid-Anion [12]. In Schema 5 findet sich auch eine Zeichnung, wo die Bindungsparameter der beiden Indenid-Anionen gemittelt wurden (Schema 5, untere Mitte). Ferner enthält Schema 5 Bindungslängen, die aus einer DFT-Rechnung erhalten wurden [13] (unten). Zwischen Rechnung und Experiment werden Abweichungen von bis zu 1.8 pm beobachtet, wobei sich die größte positive Abweichung für C(1)–C(2) [+0.5 pm] und die größte negative Abweichnung für C(8)–C(9) [– 1.8 pm] ergibt (siehe Schema 5, unten). Im Durchschnitt werden röntgenographisch etwas zu kleine Bindungslängen (0.8 pm) gefunden. Dabei ist zu bedenken, dass sich die röntgenographisch bestimmten Längen um einige Zehntel Picometer vergrößern würden, wenn eine Korrektur für die Librationsbewegung der Atome durchgeführt würde.

Das Mg²⁺-Kation weist eine annähernd oktaedrische Koordination durch die Sauerstoffatome der DMSO-Liganden auf. Die Mg–O-Bindungslängen liegen zwischen 205.1(2) und 207.4(2) pm und sind damit um 3 pm kürzer als die Mg–O-Abstände im [Mg(THF)₆]²⁺-Kation von **4**, was die starke koordinative Bindung des DMSO-Liganden an

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^{2+} -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)₆]²⁺-Kation sind bisher kaum röntgenographisch untersucht worden. Im Cambridge Crystallographic Data File finden sich nur die Einträge von drei Substanzen: [Mg(DMSO)₆](ClO₄)₂ [14] [Mg(DMSO)₆](BH₄)₂ [15] und [Mg(DMSO)₆](C₅H₅)₂ [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)₆](C₉H₇)₂ (**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 $[Mg(DMSO)_6](C_9H_7)_2$ (**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-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 η^2 -, der zweite nur noch η^1 -koordiniert). Auch im TMEDA-Addukt **3** sind die beiden Indenid-Anionen noch am Magnesium gebunden, ebenfalls mit einer η^2 -Koordination des ersten Indenido- und einer η^1 -Koordination des zweiten Indenido-Liganden. Mit Tetrahydrofuran als Lewis-Base kommt es

erstmals zu einer Abspaltung der Indenid-Anionen vom Kation. Es entsteht die ionisch aufgebaute Verbindung [Mg(THF)₆](C₉H₇)₂ · 2 THF (**4**). Mit Dimethylsulfoxid schließlich, dass eine sehr starke Wechselwirkung mit dem Magnesium(II)-Ion zeigt, wird ebenfalls ein Salz erhalten: Zusammensetzung [Mg(DMSO)₆](C₉H₇)₂ (**5**). Da hier das freie Indenid-Anion nicht fehlgeordnet ist, konnten erstmals genaue Bindungsparameter für dieses Anion bestimmt werden (Schemata 4 und 5). Auch mit Pyridin als Liganden konnte eine ionisch aufgebaute Magnesium-Verbindung isoliert werden: [Mg(Pyridin)₆](C₉H₇)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 [Mg(Pyridin)₆](C₉H₇)₂ vorgelegen hat, da sich die Resonanzen der H- und C-Atome vom Indenid-Anion bei den Komplexen **2**, **3** und [Mg(C₉H₇)₂(THF)₂] kaum voneinander unterscheiden.

Magnesiumindenid spaltet den anionischen Liganden leichter ab als Magnesiumcyclopentadienid. Beim Mg(C₅H₅)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 Mg(C₉H₇)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 Mg(C₉H₇)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 $Mg(C_9H_7)_2$ (1) erfolgte aus Dibutylmagnesium und Inden nach [16]. IR-Spektren: PERKIN-ELMER 1420; ¹H-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: BRUKER Avance 400 und VARIAN Gemini 2000BB (aufgenommen in [D₅]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

ZAAC

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(C₉H₇)₂ (1), $[Mg(C_9H_7)_2(Dioxan)_2] \cdot 1.5$ Dioxan

 (2a), $[Mg(C_9H_7)_2(TMEDA)]$ (3), $[Mg(THF)_6](C_9H_7)_2 \cdot 2$ THF (4) und $[Mg(DMSO)_6](C_9H_7)_2$ (5).

Verbindung	1	2a	3	4	5
Summenformel	$C_{18}H_{14}Mg$	$\mathrm{C}_{32}\mathrm{H}_{42}\mathrm{MgO}_{7}$	$C_{24}H_{30}MgN_2$	$\mathrm{C}_{50}\mathrm{H}_{78}\mathrm{MgO}_{8}$	$C_{30}H_{50}MgO_6S_6$
Formelmasse /g mol ⁻¹	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	orthorhombiscl	h monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1^{a}$, Nr. 1	9 $P2_1/c$, Nr. 14	<i>Cc</i> ^a , Nr. 9	<i>P</i> –1, Nr. 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , Nr. 14
a /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)
c /pm	1005.9(2)	1971.50(7)	1060.7(2)	1177.42(11)	1984.17(16)
α /°				99.914(2)	
β /°		101.761(1)	101.34(3)	101.064(2)	90.267(1)
γ /°				105.321(2)	
Zellvolumen /10 ⁶ pm	2637.9(9)	2924.6(2)	2065.3(7)	1166.0(2)	3728.0(5)
Z	8	4	4	1	4
D_{ber} /g cm ⁻³	1.282	1.279	1.193	1.184	1.289
μ /mm ⁻¹	0.115	0.108	0.097	0.090	0.421
Beugungsw. $(2\Theta_{max} /^{\circ})$	50 (Mo-K _α)	65 (Mo-K _α)	55 (Mo-K _α)	54 (Mo-K _α)	55 (Mo-K _α)
Indexbereich ±h; ±k; ±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 $F_o \ge 4\sigma(F_o)$	1153	7984	1919	3281	6447
Parameterzahl	343	364	248	348	410
Gütefaktor R ($F_0 \ge 4\sigma$)	0.047	0.047	0.046	0.041	0.039
Gütefaktor wR2	0.089	0.132	0.095	0.090	0.093
Restelektronendichte	0.18/-0.28	0.42/-0.22	0.27/-0.20	0.22/-0.24	0.64/-0.28
$(\max/\min, e/10^6 \text{ pm}^3)$					

ZAAC

^a 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 $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan } (2)$. $Mg(C_9H_7)_2$ (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 $C_{26}H_{30}MgO_4$ (430.8): C 72.2 (ber. 72.5); H 7.0 (7.0)%.

IR (Nujol): 1587, 1253, 1121, 1050, 870, 765, 739, 721 cm⁻¹. ¹H-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). ¹³C-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(C₉H₇)₂(Dioxan)₂] · 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 $Mg(C_9H_7)_2 \cdot TMEDA$ (3). $Mg(C_9H_7)_2$ (1) (0.25 g, 0.98 mmol) wurde in N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (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 C₂₄H₃₀MgN₂ (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⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 7.88$ (m, H6/9), 7.36 (t, H3), 6.92 (m, H7/8), 6.70 (d, H2/4), 2.38 (s, CH₂-

ZAAC

TMEDA), 2.15 (s, CH₃-TMEDA). ¹³C-NMR: $\delta = 132.3$ (C1/5), 119.1 (C3 und C6/9), 112.8 (C7/8), 93.3 (C2/4), 58.2 (CH₂-TMEDA), 47.5 (CH₃-TMEDA) [19]. Einkristalle der Verbindung fielen direkt bei der Synthese an.

Synthese von $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 2$ THF [2] und $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 8$ THF (4). $Mg(C_9H_7)_2$ (1) (0.30 g (1.18 mmol) wurde mit THF (5 mL) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Die rote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend drei Tage bei einer Temperatur von -22 °C gelagert, wobei sich rote Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden zweimal mit jeweils n-Hexan (je 5 mL) gewaschen, dann zehn Minuten lang im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet. Ausb. 0.45 g (1.13 mmol, 96%) von Mg(C₉H₇)₂ \cdot 2 THF, Zers. ab 125 °C. Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin und THF, schwer löslich in Benzol und *n*-Hexan. Analyse für C₂₆H₃₀MgO₂ (398.8): C 76.1 (ber. 78.3); H 8.1 (7.6)%. **IR** (Nujol): 1596, 1573, 1317, 1245, 1217, 1073, 1021, 914, 874, 766, 732 cm⁻¹. ¹**H-NMR**: δ = 7.88 (m, H6/9), 7.38 (t, H3), 6.94 (m, H7/8), 6.71 (d, H2/4), 3.66 (m, CH₂-O), 1.61 (m, H7/8), 7.88 (m, H6/9), 7.38 (t, H3), 6.94 (m, H7/8), 6.71 (d, H2/4), 7.86 (m, CH₂-O), 1.61 (m, H7/8), 6.71 (m, H7/8),CH₂-CH₂). ¹³C-NMR: $\delta = 132.3$ (C1/5), 119.5 (C3 und C6/9), 113.2 (C7/8), 94.0 (C2/4), 67.9 (CH₂-O), 25.8 (CH₂-CH₂) [19]. Das Integral des ¹H-NMR-Spektrums deutet darauf hin, dass $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 2$ THF geringfügig mit Komplex 4 verunreinigt ist, da etwa 2.5 Mole THF pro

Mol Magnesium gefunden werden.

Einkristalle der THF-reicheren Verbindung $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 8$ THF (4) konnten aus der Mutterlauge erhalten werden. Diese enthalten neben den sechs am Magnesium(2+)-Ion koordinierten noch zwei weitere zusätzliche freie THF-Moleküle.

Synthese von $Mg(C_9H_7)_2 \cdot 6 DMSO(5)$. $Mg(C_9H_7)_2$ (1) (0.25 g (0.98 mmol) wurde mit THF (5 mL) versetzt und in der Siedehitze gelöst. Zu der klaren, roten Lösung wurde langsam DMSO (1.0 mL, 14 mmol) getropft, wobei die Lösung eine rot-violette Farbe annahm. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich violette Kristalle. Die Kristalle wurden zweimal mit jeweils n-Hexan (je 5 mL) gewaschen, dann mehrere Stunden lang im Vakuum (0.1 Torr) getrocknet. Ausb. 0.59 g (0.82 mmol, 84%), Zers. ab 143 °C. Löslichkeit: mäßig löslich in Pyridin, schwer löslich in THF, Benzol und *n*-Hexan. Analyse für $C_{30}H_{50}MgO_6S_6$ (723.4): C 56.4 (ber. 49.8); H 6.7 (7.0)%. **IR** (Nujol): 1586, 1586, 1435, 1408, 1322, 1254, 1057, 955, 765, 729, 697 cm⁻¹. ¹**H-NMR**: δ = 8.00 (m, H6/9), 7.41 (t, H3), 7.01 (m, H7/8), 6.80 (d, H2/4), 2.48 (s, CH₃).

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. Gritzo, 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.

ZAAC

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

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

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

[19] In Pyridin-Lösung wird wahrscheinlich die Verbindung [Mg(Pyridin)₆](C₉H₇)₂ gebildet.