

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Koordination akzeptorsubstituierter Olefine und Aromaten an Metalle.....	1
1.2.1 Elektronische Faktoren	1
1.2.2 Sterische Faktoren.....	2
1.3 Eigenschaften und Strukturen von Komplexen akzeptorsubstituierter Olefine und Aromaten	3
1.4 Aufgabenstellung	5
2 Untersuchungen zur Komplexchemie von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin	6
2.1 Einführung	6
2.2 Darstellung und Eigenschaften von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin.....	7
2.2.1 Darstellung	7
2.2.2 Eigenschaften.....	7
2.3 Darstellung von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-Dithiin-Metall-komplexen.....	9
2.3.1 Literaturübersicht	9
2.3.1.1 Darstellung und Eigenschaften von Metallkomplexen cyclischer Tetracyanoverbindungen	9
2.3.1.2 Nachweis der Reaktionsprodukte.....	10
2.3.1.3 Eigenschaften und Strukturen von Tcd-Komplexen	11
2.3.2 Umsetzungen von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin mit Metallsalzen.....	12
2.3.2.1 Umsetzungen im festen Zustand	12
2.3.2.2 Umsetzungen in Lösung	14
2.3.3 Diskussion der Ergebnisse.....	17
3 Untersuchungen zur Komplexchemie von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid	19
3.1 Darstellung und Eigenschaften von 1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid 19	
3.1.1 Darstellung	19
3.1.2 Eigenschaften.....	21
3.2 Darstellung und Eigenschaften von Pcc-Metallkomplexen.....	22
3.2.1 Literaturübersicht und Synthesekonzept	22
3.2.1.1 Einfache Metallkomplexe ausgewählter akzeptorsubstituierter Systeme	22
3.2.1.1.1 Allgemeines.....	22
3.2.1.1.2 Strukturen und Bindungstypen.....	23
3.2.1.1.3 Synthese	24
3.2.1.2 Organometallkomplexe ausgewählter akzeptorsubstituierter Systeme	29
3.2.1.2.1 Allgemeines.....	29
3.2.1.2.2 Strukturen.....	29
3.2.1.2.3 Synthese	30
3.2.1.3 Nachweismethoden.....	32
3.2.1.3.1 Allgemeines.....	32

3.2.1.3.2 Die Aussagekraft verschiedener analytischer Methoden	32
3.2.1.4 Versuch der Entwicklung eines Syntheseansatzes	37
3.2.2 Umsetzungen von Pcc mit einfachen Metallsalzen (MX)	41
3.2.2.1 Umsetzungen mit NET_4Pcc	41
3.2.2.1.1 Allgemeines	41
3.2.2.1.2 Umsetzungen in organischen Lösemitteln	41
3.2.2.1.3 Umsetzungen in konzentrierter Salpetersäure	43
3.2.2.2 Umsetzungen mit AgPcc	48
3.2.2.2.1 Allgemeines	48
3.2.2.2.2 Umsetzungen in Dimethylformamid (DMF)	48
3.2.2.2.3 Umsetzungen in Acetonitril	50
3.2.2.2.4 Umsetzungen in Alkoholen	55
3.2.2.3 Versuche zur Darstellung von HPcc	59
3.2.2.3.1 Allgemeines	59
3.2.2.3.2 Umsetzung von AgPcc mit HCl	59
3.2.2.3.3 Umsetzung von KPcc mit einem Ionenaustauscher	59
3.2.2.4 Strukturen einfacher Pcc-Komplexverbindungen	61
3.2.2.4.1 Strukturen von Pcc-Komplexen einwertiger Kationen	61
3.2.2.4.1.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{DMF})][\text{C}_5(\text{CN})_5]$	61
3.2.2.4.1.2 Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}[\text{C}_5(\text{CN})_5] \cdot \text{EtOH}$	66
3.2.2.4.1.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}[\text{C}_5(\text{CN})_5]]$	73
3.2.2.4.1.4 Kristallstrukturanalyse von $\text{K}[\text{C}_5(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{ Dioxan}$	80
3.2.2.4.2 Strukturen von Pcc-Komplexen zweiwertiger Kationen	86
3.2.2.4.2.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{DMF})_6^{2+}][\text{C}_5(\text{CN})_5]_2$	86
3.2.2.4.3 Diskussion der Röntgenstrukturanalysen	88
3.2.3 Umsetzungen von Pcc mit Organometallsalzen (LMX)	94
3.2.3.1 Umsetzungen von AgPcc mit $(\text{L})\text{MX}$ ($\text{L} = \text{KW-Ligand}$)	94
3.2.3.2 Umsetzungen von AgPcc mit LMX ($\text{L} = \text{Phosphan-Ligand}$)	99
3.2.3.3 NMR-Versuche zur Bildung von $\text{Ag-Phosphan-Komplexen}$	103
3.3 Diskussion der Ergebnisse	105
3.3.1 Allgemeines (Löslichkeit)	105
3.3.1.1 Diskussion der Umsetzungen von NET_4Pcc	107
3.3.1.2 Diskussion der Umsetzungen von AgPcc	108
3.3.2 Diskussion der Analytischen Methoden:	109
3.3.2.1 IR-Spektroskopie	109
3.3.2.2 NMR-Spektroskopie	110
3.3.2.3 Elementaranalyse	110
3.3.2.4 Röntgenstrukturanalyse	113
4 Versuche zur Einführung von Nitrilsubstituenten am	
π-gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden	114
4.1 Allgemeines	114
4.2 Methoden zur Cyanierung von Aromaten am Komplex	114
4.3 Beschreibung der Versuche	118
4.3.1 Umsetzungen über Lithio-Cymantren-Zwischenstufen	118

4.3.2 Umsetzungen über Mercurio-Cymantren-Zwischenstufen	121
4.4 Diskussion der Ergebnisse	122
4.4.1 Synthese über Lithiozwischenstufen	122
4.4.2 Synthese über Mercuriozwischenstufen	123
5 Experimenteller Teil	124
5.1 Arbeitsmethodik, physikalische Messungen, Ausgangsverbindungen	124
5.2 Untersuchungen zur Komplexchemie von	
2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin (Tcd)	126
5.2.1 Darstellung von 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin (Tcd)	126
5.2.2 Versuche zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen	126
5.3 Untersuchungen zur Komplexchemie von	
1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid	130
5.3.1 Darstellung und Umsetzungen von	
Tetraethylammonium-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid	130
5.3.1.1 Darstellung von Tetraethylammonium-1,2,3,4,5-	
pentacyanocyclopentadienid	130
5.3.1.2 Umsetzungen mit	
Tetraethylammonium-1,2,3,4,5-pentacyanocyclopentadienid	131
5.3.1.2.1 Umsetzungen in organischen Lösemitteln	131
5.3.1.2.2 Umsetzungen in konzentrierter Salpetersäure	132
5.3.2 Darstellung und Umsetzungen von Silberpentacyanocyclopentadienid	141
5.3.2.1 Darstellung von Silberpentacyanocyclopentadienid	141
5.3.2.2 Umsetzungen von einfachen Metallsalzen mit AgPcc	143
5.3.2.2.1 Umsetzungen in DMF	143
5.3.2.2.2 Umsetzungen in Acetonitril	146
5.3.2.2.3 Umsetzungen in MeOH	154
5.3.2.2.4 Umsetzungen in EtOH	159
5.3.2.3 Versuche zur Darstellung von HPcc	162
5.3.2.4 Umsetzungen von Organübergangsmetallhalogeniden mit AgPcc	163
5.3.2.5 NMR-Versuche zur Reaktion von PBU ₃ mit AgPcc	178
5.4 Versuche zur Einführung von Nitrilsubstituenten am -gebundenen	
Cyclopentadienyl-Liganden	179
5.4.1 Allgemeines zu den Umsetzungen mit Chlorcyan und Dicyan	179
5.4.2 Umsetzungen über Bromlithiocymantren	179
5.4.3 Umsetzungen über Pentakis(acetoxymercurio)cymantren	183
5.5. Standardumsetzungen, die nicht weiter untersucht wurden	185
6 Zusammenfassung	186
7 Literaturverzeichnis	188
8 Anhang	192
8.1 Nicht verwertbare Ergebnisse	192
8.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen	193
8.3 Abkürzungsverzeichnis	198
8.4 Lebenslauf	199