

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
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
<b>2 Untersuchungen zur Komplexchemie von   2,3,5,6-Tetracyano-1,4-dithiin .....</b>	<b>6</b>
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
<b>3 Untersuchungen zur Komplexchemie von   1,2,3,4,5-Pentacyanocyclopentadienid .....</b>	<b>19</b>
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 <sub>4</sub> Pcc .....	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 [Ag(DMF)][C <sub>5</sub> (CN) <sub>5</sub> ] .....	61
3.2.2.4.1.2 Kristallstrukturanalyse von Ag[C <sub>5</sub> (CN) <sub>5</sub> ] * EtOH .....	66
3.2.2.4.1.3 Kristallstrukturanalyse von [Ag[C <sub>5</sub> (CN) <sub>5</sub> ]] .....	73
3.2.2.4.1.4 Kristallstrukturanalyse von K[C <sub>5</sub> (CN) <sub>5</sub> ] x 2 Dioxan .....	80
3.2.2.4.2 Strukturen von Pcc-Komplexen zweiwertiger Kationen .....	86
3.2.2.4.2.1 Kristallstrukturanalyse von [Ni(DMF) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ][C <sub>5</sub> (CN) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> .....	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 (L)MX (L = KW-Ligand) .....	94
3.2.3.2 Umsetzungen von AgPcc mit LMX (L = Phosphan-Ligand) .....	99
3.2.3.3 NMR-Versuche zur Bildung von 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 <sub>4</sub> Pcc .....	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
<b>4 Versuche zur Einführung von Nitrilsubstituenten am π-gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden .....</b>	<b>114</b>
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
<b>5 Experimenteller Teil .....</b>	<b>124</b>
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 Organoübergangsmetallhalogeniden mit AgPcc .....	163
5.3.2.5 NMR-Versuche zur Reaktion von PBu <sub>3</sub> mit AgPcc .....	178
5.4 Versuche zur Einführung von Nitritsubstituenten 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
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>186</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>188</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>192</b>
8.1 Nicht verwertbare Ergebnisse .....	192
8.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen .....	193
8.3 Abkürzungsverzeichnis .....	198
8.4 Lebenslauf .....	199