

Über Metallalkyl- und -arylverbindungen, 48<sup>1)</sup>**Monomeres, tetrameres und polymeres Natriumfluorenid · S**  
**[S = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NMe<sub>2</sub> (n = 2, 3)]**

Siegfried Corbelin, Jürgen Kopf und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 17. Mai 1991

**Key Words:** Organosodium compounds / Fluorenide carbanions / Solvation effects**Monomeric, Tetrameric, and Polymeric Sodium Fluorenide · S [S = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NMe<sub>2</sub> (n = 2, 3)]**

The metallation of fluorene with sodium butanide (NaBu) in the presence of N bases yields solvated sodium fluorenide. Base adducts with bi- and tridentate N-chelating ligands have been isolated: Na(fluorenide)(pmdta) (**1**) [PMDTA = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], [Na(fluorenide)(tmeda)]<sub>n</sub> (**2**) [TMEDA = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], [Na(fluorenide)(tmpda)]<sub>4</sub> (**3**) [TMPDA = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>]. According to X-ray diffraction studies monomeric (**1**), polymeric (**2**), and cyclic-tetrameric (**3**)

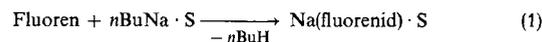
structures are present in the crystal. These pronounced structural variations are explained on the basis of ionic contact aggregates where together with coulomb interactions the steric requirements of the ligands become rather important. Contact distances between Na ions and several C atoms of the carbanion may vary (ca. 260–300 pm) and definite coordination numbers become meaningless.

In Fortführung systematischer Strukturuntersuchungen an Alkalimetallorganoverbindungen berichten wir über Solvate des Natriumfluorenids (Fluorenylnatriums) mit verschiedenen N-Basen. Schon bei vorhergehenden Studien an Organolithium-Verbindungen war deutlich geworden, daß deren Strukturen in erheblichem Maße durch Solvatisierung beeinflusst werden<sup>2)</sup>. Beispielsweise ist Phenyllithium, LiPh·S, in Abhängigkeit vom Solvens S monomer (PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin), dimer (TMEDA = Tetramethylethylendiamin) oder tetramer (Diethylether)<sup>3)</sup>.

Noch deutlicher traten diese Effekte bei einigen jüngst untersuchten Organonatriumverbindungen hervor, in denen Monomere, cyclische Tetramere und kettenförmigen Polymere beobachtet wurden: [Benzylnatrium(pmdta)]<sub>n</sub><sup>1)</sup>, [Benzylnatrium(tmeda)]<sub>4</sub><sup>4)</sup>, [o-Xylylnatrium(tmeda)]<sub>4</sub><sup>1)</sup>, [Diphenylmethylnatrium(tmeda)]<sub>4</sub><sup>1)</sup>, Diphenylmethylnatrium(pmdta)<sup>1)</sup> (Monomer) und [1-Phenylethylnatrium(tmeda)]<sub>n</sub><sup>1)</sup>. Eine vergleichende Betrachtung zeigt, daß elektrostatische Wechselwirkungen (Ionen-Kontakte) in Verbindung mit sterischen Faktoren strukturbestimmend sind. Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren besonders deutlich die Bedeutung sterischer Effekte am Beispiel des Natriumfluorenids. Unter Beibehaltung des Carbanions entstehen durch verschiedenartige Solvatisierung monomere, cyclisch-tetramere und polymere Kontaktionen-Aggregate.

**Synthese und Kristallstrukturen von Natriumfluorenid-Solvaten**

Mit Stickstoff-Basen komplexiertes Natriumfluorenid erhält man gemäß (1) durch Metallierung von Fluoren mit Butylnatrium in Gegenwart des Liganden<sup>1,4)</sup>.



- |   |                      |   |
|---|----------------------|---|
| 1 | Na(fluorenid)(pmdta) | [PMDTA = Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(Me)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ] |
| 2 | Na(fluorenid)(tmeda) | [TMEDA = Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ]                                      |
| 3 | Na(fluorenid)(tmpda) | [TMPDA = Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NMe <sub>2</sub> ]                                      |

Fluoren ist eine deutlich stärkere C–H-Säure als Butan; die Metallierung bereitet in Gegenwart des Liganden keine Schwierigkeiten. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Hexan/Benzol-Gemischen durchgeführt und ergaben orangefarbenes **1**, gelbes **2** und orangebraunes **3**.

**Struktur von Natriumfluorenid(pmdta) (1)**

Die Struktur von **1** ist besonders einfach. Hier bewirkt der sterisch sehr anspruchsvolle dreizählige Ligand PMDTA die Bildung eines einfachen, solvatisierten Kontakt-Ionenpaars. Das Na-Ion ist sandwichartig von Anion und Ligand umgeben. Durch diese Abschirmung können sich keine weiteren Ionenkontakte ausbilden (Abb. 1).

Die Koordination des Na-Ions bezüglich des im Fluorenid-Ion enthaltenen Fünfrings ist nicht symmetrisch wie in [Na(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(tmeda)]<sub>n</sub><sup>5)</sup> (Polymerkette mit Zickzack-Struktur, vgl. auch **2**). Das Na-Ion liegt azentrisch zum Mittelpunkt des Fünfrings, am nächsten zu C100 (262 pm) und C111 (271 pm). Weitere kurze Na–C-Kontakte sind: Na–C121 (283), Na–C116 (296) und Na–C126 (304 pm). Diese Asymmetrie ist eine Konsequenz der gleichfalls unsymmetrischen Orientierung des PMDTA-Liganden.

Es drängt sich auch der Vergleich mit Alkalimetall-Allyl-Verbindungen auf. Hier wird sowohl symmetrische η<sup>3</sup>-Koordination beobachtet, wie in [Li(1,3-diphenylallyl)-

$(\text{Et}_2\text{O})_n$ <sup>6)</sup> und  $\text{Li}[1,3\text{-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{allyl}](\text{tmeda})$ <sup>7)</sup>, als auch zunehmende Asymmetrie in den PMDTA-Solvaten, wie in  $\text{Na}(1\text{-phenylallyl})(\text{pmdta})$ <sup>8)</sup> und  $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{pmdta})$ <sup>9a)</sup>. In der letztgenannten Verbindung ist die Asymmetrie so groß, daß nur noch  $\eta^2$ -Koordination vorliegt.

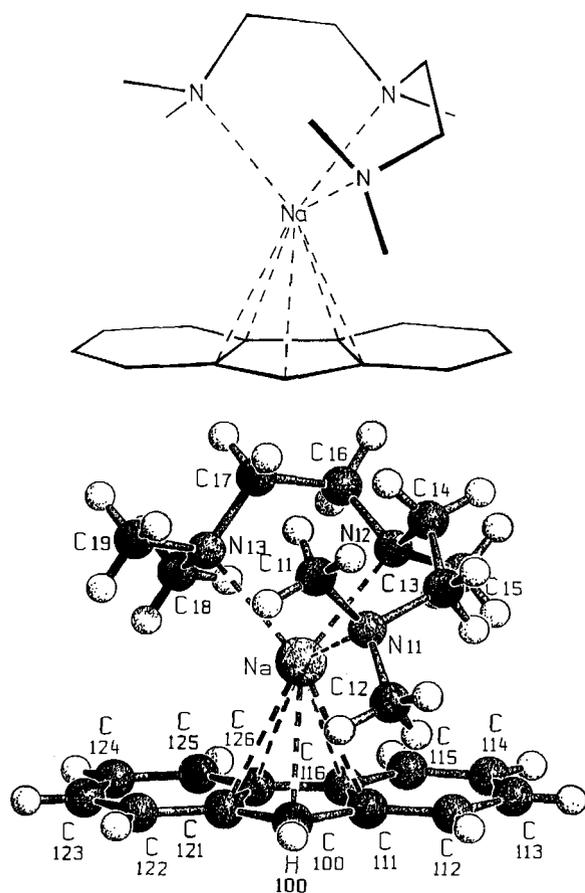


Abb. 1.  $\text{Na}(\text{fluorenid})(\text{pmdta})$  (1). Strichzeichnung (oben) und SCHAKAL-Zeichnung der asymmetrischen Einheit mit Atomnumerierung (unten)

Mehr noch als bei Organolithium-Verbindungen zeigen die bisher bekannten Kristallstrukturen der Organonatrium-Verbindungen deutlich deren ionischen Aufbau. Eine scharfe Abgrenzung zwischen kürzeren (ca. 260 pm) und längeren Na–C-Kontakten (bis ca. 300 pm) ist dabei nicht mehr möglich. Damit können hier auch keine definierten Koordinationszahlen mehr angegeben werden<sup>9b)</sup>.

Als Konsequenz der im wesentlich auf den zentralen Bereich des Carbanions lokalisierten negativen Ladung sind die C–C-Abstände im Fünfring von 1 signifikant länger als zwischen den verbleibenden C-Atomen (Abstandswerte siehe Exp. Teil). Die Störung des  $\pi$ -Systems durch das Kation bewirkt ferner Winkelverzerrungen in den anellierten Sechsringen. An den *ipso*-Atomen C111 und C121 sind die Winkel mit 119.6 und 118.6 kleiner als  $120^\circ$ ; auch in den Sechsringen weichen einige Winkel von  $120^\circ$  ab. Derartige Verzerrungen treten regelmäßig auch bei Phenylverbindungen mit stärker elektropositiven Metallen auf<sup>10)</sup>, z.B. bei  $[\text{LiPh}(\text{tmeda})]_2$ <sup>11a)</sup>,  $\text{LiPh}(\text{pmdta})$ <sup>3)</sup> und  $[\text{NaPh}(\text{pmdta})]_2$ <sup>11b)</sup>.

Das Atom H100 in 1 wurde direkt lokalisiert; seine äquatoriale Position (C–H 96 pm) ist in Übereinstimmung mit der erwarteten  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung von C100. Der  $\text{Na}(\text{pmdta})^+$ -Teil ist im Kristall gut geordnet (niedrige Temperaturfaktoren) mit den erwarteten C–C- und C–N-Abständen. Die drei Na–N-Abstände sind etwa gleich lang (Na–N12 244, Na–N13 245, Na–N11 246 pm), desgleichen die Winkel N11–Na–N12 ( $76.6^\circ$ ) und N12–Na–N13 ( $75.3^\circ$ ).

### Struktur von $[\text{Natriumfluorenid}(\text{tmeda})]_n$ (2)

Als Folge der geringeren Haptizität des Liganden TMEDA kommt es in 2 zu einer Aggregation der Ionenpaare unter Ausbildung von Polymerketten (Abb. 2). Abb. 3 zeigt die asymmetrische Einheit, ergänzt durch ein weiteres Fluorenid-Ion, um die Koordinationsverhältnisse am Na-Ion zu verdeutlichen.

Die Ketten haben Zickzack-Struktur mit den solvatisierten Na-Ionen an ihren Scheitelpunkten (Winkel C100–Na–C100'  $123.6^\circ$ ). Das Carbanion liegt unsymmetrisch zwischen benachbarten Na-Ionen, und seine Ebene

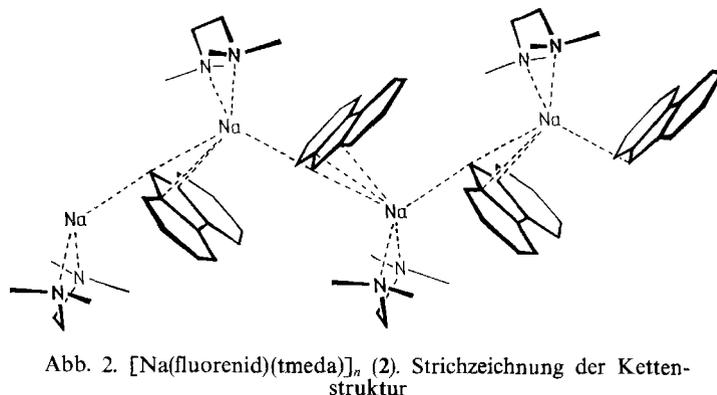
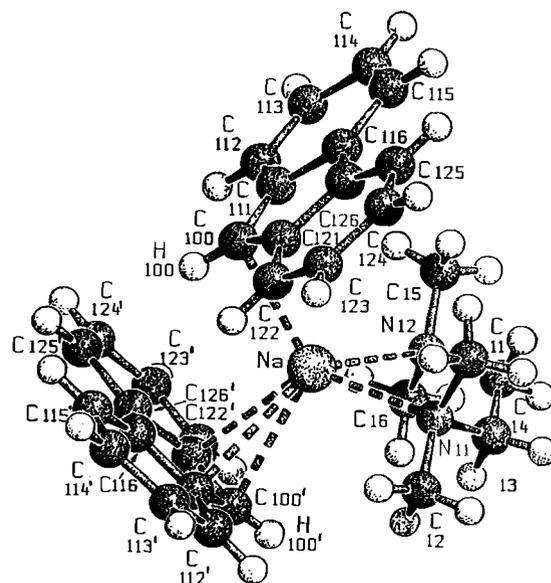


Abb. 2.  $[\text{Na}(\text{fluorenid})(\text{tmeda})]_n$  (2). Strichzeichnung der Kettenstruktur



steht nicht senkrecht zur Na-Na'-Verbindungsline (Na': benachbartes symmetrieverwandtes Na-Ion). Damit ergeben sich unterschiedliche Na-C-Kontakte zu beiden Seiten. In den Abbildungen sind nur Na-C-Abstände zwischen 263 und 300 pm eingezeichnet; für ihre Auswahl gelten die bereits gemachten Bemerkungen.

Das Na-Ion liegt zum einen Carbanion (C100 bis C126 in Abb. 3) stark unsymmetrisch mit *einem* sehr kurzen C-Na-Kontakt zum Atom C100 (263 pm). Zum anderen, symmetrieverwandten Carbanion (C100' bis C126') findet man dagegen *drei* Na-C-Kontakte zwischen 277 und 294 pm (Na-C100', Na-C111' und Na-C121'). Der Winkel Na-C100-Na' ist mit 176° fast gestreckt.

Im Fluorenid-Ion sind die C-C-Abstände und Winkel ähnlich denen in 1. Auch hier beobachtet man signifikante C-C-Aufweitungen im Bereich des Fünfrings und Abweichungen von 120° für die Winkel der Sechsringe (118° an C111 und C121). Von den H-Atomen wurde nur H100 direkt lokalisiert, es ist erwartungsgemäß coplanar mit dem Carbanion.

Wie auch sonst häufig bei TMEDA-Solvaten beobachtet, sind die Na(tmEDA)<sup>+</sup>-Einheiten im vorliegenden Falle leicht fehlgeordnet. Dies macht sich durch erhöhte Temperaturfaktoren und zu kurze C-C-Abstände in den Ethylen-Brücken bemerkbar. Der N-Na-N-Winkel beträgt 74° in Übereinstimmung mit verwandten Strukturen<sup>2b</sup>.

### Struktur von [Natrium(flurenid)(tmpda)]<sub>4</sub> (3)

Ein besonders überzeugendes Beispiel für die Bedeutung sterischer Effekte liefert die Untersuchung von 3. Obwohl sich der TMPDA-Ligand von TMEDA lediglich durch die um CH<sub>2</sub> verlängerte Diamin-Brücke unterscheidet, hat dies eine Strukturänderung von einer Polymerkette zu einem cyclischen Tetramer (Abb. 4) zur Folge.

Der Ring wird durch zwei asymmetrische Einheiten gebildet (Abb. 4); demnach befinden sich zwei Na-Ionen in unterschiedlicher Umgebung. Das Na<sub>2</sub>-Ion liegt zwischen den Fluorenid-Ionen 1 und 2. Betrachtet man wiederum nur Na-C-Kontakte kleiner als 300 pm, so sind dies einerseits Na<sub>2</sub>-C100 (267) und andererseits die drei Abstände Na<sub>2</sub>-C200 (275), Na<sub>2</sub>-C221 (291) und Na<sub>2</sub>-C211 (298). Dagegen hat Na<sub>1</sub> zum Fluorenid-Ion 1 drei kurze Kontakte (Na<sub>1</sub>-C100 272; Na<sub>1</sub>-C111 268; Na<sub>1</sub>-C116 294 pm). Zum Fluorenid-Ion 2 sind die kürzesten Kontakte 303 pm (C212 und C213); hier befindet sich also die „Schwachstelle“ des Rings. Somit unterscheiden sich die Umgebungen von Na<sub>1</sub> und Na<sub>2</sub> deutlich. Na<sub>2</sub> befindet sich im Bereich beider Fünfringe der umgebenden Fluorenid-Ionen; dagegen liegt Na<sub>1</sub> nur im Bereich eines Fünfrings und hat längere Kontakte zu einem anellierten Sechsring (Atome C212 und C213).

Auch die TMPDA-Liganden in 3 sind an die beiden Na-Ionen in verschiedener Weise koordiniert, wie beispielsweise die Na-N-Abstände zeigen.

Die Fluorenid-Ionen zeigen in ihren C-C-Abständen und Winkeln die bereits bei 1 und 2 diskutierten Besonderheiten. Auch hier konnten die Positionen von H100 und H200 direkt bestimmt werden. Stärker fehlgeordnet waren

die beiden Kristall-Benzol-Moleküle; ihre Lagen wurden mit vorgegebenen Winkeln (C-C-C 120°) verfeinert.

Strukturmäßig ergeben sich Bezüge zu [NaBz(tmEDA)]<sub>4</sub><sup>12</sup> und auch zu [NaCPh<sub>3</sub>(tmEDA)]<sub>4</sub><sup>13</sup>, die im Kristall gleichfalls cyclische Tetramere bilden.

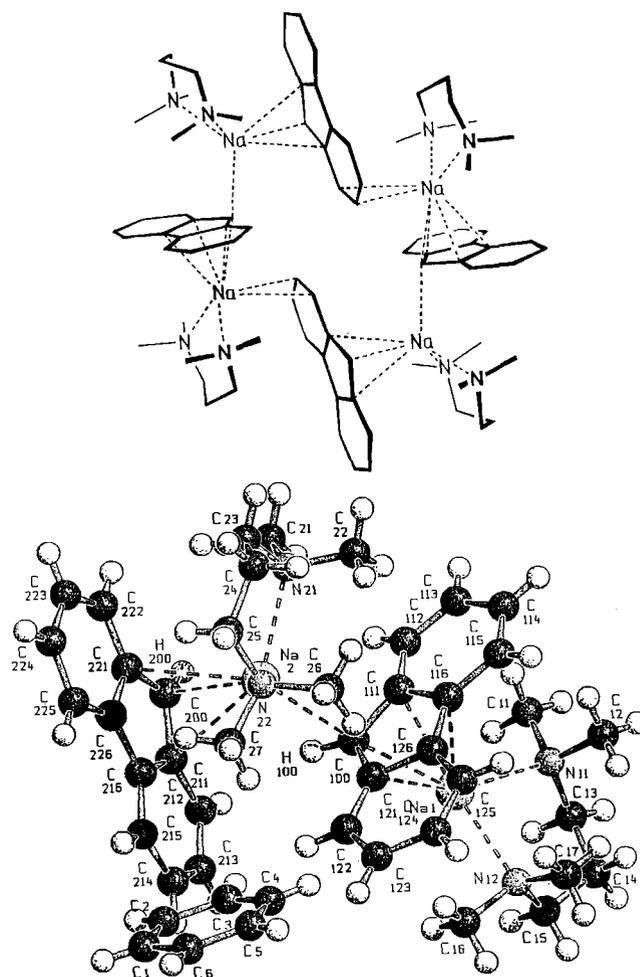


Abb. 4. [Na(flurenid)(tmpda)]<sub>4</sub> (3). Strichzeichnung der Ringstruktur (oben; die asymmetrische Einheit enthält ferner ein nicht gezeichnetes Molekül Kristallbenzol) und SCHAKAL-Zeichnung der aus zwei Formeleinheiten bestehenden asymmetrischen Einheit mit Atomnummerierung (unten)

### Vergleich der Strukturen von 1, 2 und 3

Die Verbindungen 1–3 repräsentieren die bisher am häufigsten beobachteten Assoziationsformen komplexierter Organonatriumverbindungen (monomer, ringförmig-tetramer, kettenförmig-polymer). Erwartungsgemäß nimmt der Aggregationsgrad mit zunehmendem Raumbedarf der Solvensmoleküle ab. Dieselbe Abhängigkeit des Assoziationsgrades wird auch bei den eng verwandten N-Basen-Addukten des Natriumdiphenylmethanids beobachtet<sup>1)</sup>.

Beim Vergleich von 2 mit 3 ist die Kettenverlängerung im Chelatring bedeutsam. Der Einschub von CH<sub>2</sub> bewirkt eine Aufweitung des N-Na-N-Winkels von etwa 74 (1, 2) auf ca. 85° (3). Infolge des größeren Platzbedarfes des Liganden im Bereich des Na-Ions rücken die beiden Fluore-

nid-Ionen näher zusammen, und die C–Na–C-Winkel verringern sich soweit, daß eine ringförmige Struktur resultiert.

Weiterhin ergibt sich aus den Strukturen von **1–3** und früher beschriebenen Beispielen<sup>1,2</sup>, daß das Kation nicht exklusiv an bestimmte C-Atome des Carbanions gebunden wird. Besonders bei  $\pi$ -Elektronensystemen sind die Potentialenergieflächen recht flach<sup>14–16</sup>. Das Kation kann dann leicht verschoben werden, wenn sterische Gründe dies erfordern und sich dadurch eine größere Gitterenergie ergibt.

### Vergleich mit Cyclopentadienid- und Indenid-Alkalimetall-Verbindungen

Mit den hier beschriebenen Fluorenid-Verbindungen stehen auch einige Cyclopentadienid- und Indenid-Komplexe in unmittelbarer Beziehung. Wie schon erwähnt, hat  $[Natriumcyclopentadienid(tmeda)]_n$ ,  $[Na(\eta^5-C_5H_5)(tmda)]_n$ <sup>5</sup>, eine zu **2** analoge Polymerketten-Zickzack-Struktur. Somit ist verständlich, daß auch bei dem zwischen Cyclopentadienid und Fluorenid liegenden Carbanion *Indenid* in seiner analogen Verbindung  $[Natriumindenid(tmeda)]_n$ <sup>17</sup> eine ähnliche Struktur auftritt, wohingegen die Lithiumverbindungen *Lithiumindenid(tmeda)*<sup>18</sup> und *Lithiumfluorenidbis(chinuclidin)*<sup>19</sup> infolge des kleinen Li-Ionenradius monomere Kontaktionenpaare bilden. *Kaliumfluorenid(tmeda)*<sup>20</sup> ist dagegen polymer; die K-Ionen verbrücken die Fluorenid-Ionen zu einer Kette. Im Unterschied zu den Lithium- und Natrium-Verbindungen fungiert das TMEDA jedoch nicht als Chelatligand, sondern verbrückt die K-Ionen unter Ausbildung von zickzack-förmigen Doppelsträngen. Der Grund für diese ungewöhnliche Komplexierungsweise ist in den unterschiedlichen Kationenradien zu suchen ( $r_{Li^+} = 60$ ,  $r_{Na^+} = 95$ ,  $r_{K^+} = 133$  pm). Bereits in Natriumcyclopentadienid(tmeda) beträgt der N–Na–N-Winkel nur noch 72°. Für das noch größere K-Ion wäre der Winkel so ungünstig, daß der Chelat-Effekt diesen Nachteil nicht mehr kompensieren würde.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken ferner Frau *U. Sazama* für Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen.

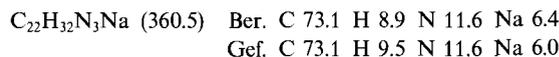
### Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen erfordern strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Lösungsmittel wurden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet. Die Liganden TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, Merck), TMPDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylpropyldiamin, Aldrich) und PMDTA (*N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin, Kodak) wurden über  $CaH_2$  getrocknet und anschließend destilliert.

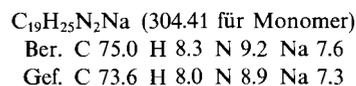
Die dargestellten Verbindungen sind luftempfindlich und zersetzen sich bei Luftzutritt innerhalb von Sekunden, sind aber nicht pyrophor. Bei Lagerung unter Schutzgas und im Dunkeln sind sie bei 7°C mehrere Wochen unzerstört haltbar; bei Raumtemperatur am Tageslicht beschränkt sich die Haltbarkeit auf einige Tage.

(*Pentamethyldiethylentriamin*)natrium-fluorenid (**1**): Die Suspension von 1.5 g (19 mmol) Natrium-*n*-butanid<sup>1,4,11a</sup>) in 50 ml Hexan wird unter Rühren mit PMDTA (3.6 ml, 3.0 g, 17 mmol) versetzt. Zur entstehenden, gelblichen Lösung fügt man in einer Portion die Lösung von 3.0 g (18 mmol) Fluoren in 150 ml Benzol. Aus der

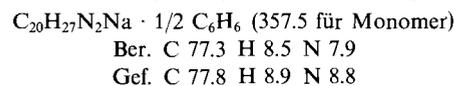
orangefarbenen Lösung fällt innerhalb weniger min intensiv orangefarbenes **1** aus. Man filtriert und trocknet im Ölpumpenvakuum. Ausb. 2.2 g (36%). Längeres Aufbewahren des Filtrats bei 7°C ergibt weitere 0.9 g (14%), darunter für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Gesamtausb. 3.1 g (9 mmol; 53%).



(*Tetramethylethyldiamin*)natrium-fluorenid (**2**): In analoger Weise wird Natriumbutanid (1.5 g, 19 mmol) in 50 ml Hexan mit TMEDA (2.6 ml, 2.0 g, 17.4 mmol) versetzt und die entstehende, gelbliche Lösung mit Fluoren (3.2 g, 19 mmol in 200 ml Benzol) zu gelbem **2** umgesetzt. Ausb. 1.9 g (36%), weitere 1.0 g (19%) nach Aufbewahren bei 7°C. Gesamtausb. 2.9 g (9.5 mmol; 55%).



(*Tetramethylpropyldiamin*)natrium-fluorenid (**3**): Darstellung analog aus Natriumbutanid (2.9 g, 36 mmol) in 50 ml Hexan, TMPDA (5.6 ml, 4.4 g, 34 mmol) und Fluoren (5.9 g, 35 mmol) in 100 ml Benzol. Ausb. an orangefarbenen **3**: 3.6 g (29%) und nach Stehenlassen weitere 3.4 g (29%), Gesamtausb. 7.0 g (58%).



*Röntgenstrukturanalysen*<sup>21</sup>: Alle Messungen erfolgten mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer (Enraf-Nonius CAD4,  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, keine Absorptionskorrekturen) mit  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung (154.051 pm). Die Strukturösungen (C-, N- und Na-Atomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren) erfolgten unter Verwendung von Direktmethoden (Programm SHELXS-86<sup>22</sup>), gefolgt von Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen (Programm SHELX-76<sup>23</sup>). H-Atomlagen wurden dabei im allgemeinen in berechneten Positionen (C–H 96 pm, isotrope Temperaturfaktoren) mitverfeinert. Abstands- und Winkelberechnungen sowie Strukturzeichnungen wurden mit den Programmen PLATON<sup>24</sup> und SCHAKAL88<sup>25</sup> ausgeführt.

*Kristalldaten von 1*:  $Na(C_{13}H_9)(pmdta)$ ,  $C_{22}H_{32}N_3Na$  (360.5); Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.5 mm, 173 K, monoklin  $P2_1/n$ .  $a = 827.3(3)$ ,  $b = 1561.6(3)$ ,  $c = 1665.7(3)$  pm,  $\beta = 101.01(2)^\circ$ ,  $V = 2112(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.137$  gcm<sup>-3</sup>, 4261 symmetricunabhängige Reflexe, davon 3614 signifikant [ $|F_o| > 5\sigma(F_o)$ ], Meßbereich  $2.25 < \Theta < 76.50^\circ$ , 322 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis  $R = 0.083$  (ungew.),  $R_w = 0.088$  ( $[\sigma(F)]^{-1}$ ). Linearer Absorptions-Koeffizient  $6.7$  cm<sup>-1</sup> ( $Cu-K_{\alpha}$ ). Bei der Verfeinerung konnte die Lage des Atoms H100 direkt bestimmt werden; alle übrigen H-Atome wurden in berechneten Positionen mitverfeinert. Tab. 1 enthält die Atomlagen.

Ausgewählte Abstände [pm]: Na–C100 262.0(3), Na–C111 271.1(3), Na–C116 295.8(3), Na–C121 282.6(3), Na–C126 304.4(3), C100–H100 96(3), C100–C111 143.2(5), C111–C116 143.6(5), C116–C126 142.6(5), C121–C126 144.1(5), C100–C121 141.4(4), C111–C112 140.8(5), C112–C113 138.3(5), C113–C114 140.6(7), C114–C115 136.2(6), C115–C116 141.3(5), C121–C122 141.4(5), C122–C123 137.6(6), C123–C124 140.2(6), C124–C125 137.5(5), C125–C126 138.9(4), Na–N11 245.7(3), Na–N12 244.2(3), Na–N13 244.7(3); ausgewählte Winkel [°]: C111–C100–C121 107.2(3), C100–C111–C116 108.3(3), C111–C116–C126 108.3(3), C116–C126–C121 106.7(3), C100–C121–C126 109.5(3), C112–C111–C116 119.6(3), C111–C112–C113 119.6(3), C112–C113–C114 120.3(4), C113–C114–C115 121.7(4), C114–C115–C116 119.7(4), C111–C116–C115

119.1(3), C121–C122–C123 119.6(3), C122–C123–C124 121.4(4), C123–C124–C125 120.1(4), C124–C125–C126 120.6(3), C121–C126–C125 119.7(3), C122–C121–C126 118.6(3), C111–C100–H100 124(2), C121–C100–H100 123(2), N11–Na–N12 76.6(1), N11–Na–N13 106.9(1), N12–Na–N13 75.26(9).

Kristalldaten von 2:  $[\text{Na}(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{tmeda})]_n [\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Na}]_n$  (304.4, als Monomer); Kristallgröße  $0.4 \times 0.4 \times 3$  mm, 173 K, monoklin  $P2_1/n$ .  $a = 1046.4(5)$ ,  $b = 952.6(4)$ ,  $c = 1808.1(8)$  pm,  $\beta = 98.28(4)^\circ$ ,  $V = 1784(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.134$  gcm<sup>-3</sup>. 4256 symmetrieunabhängigen Reflexe, davon 3649 signifikant [ $|F_o| > 5\sigma(F_o)$ ],

Tab. 1. Atomlagen und äquivalenten Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  mit Standardabweichungen von 1

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
C11	0.4354(4)	0.8711(3)	0.5613(2)	0.049(4)
C12	0.2649(5)	0.9471(3)	0.4524(2)	0.055(4)
N11	0.2673(3)	0.8782(2)	0.5120(2)	0.038(3)
C13	0.1486(5)	0.8969(2)	0.5649(2)	0.047(4)
C14	0.1213(4)	0.8239(3)	0.6196(2)	0.043(3)
N12	0.0461(3)	0.7486(2)	0.5737(2)	0.038(2)
C15	-0.1349(4)	0.7575(3)	0.5568(2)	0.051(4)
C16	0.0921(5)	0.6685(3)	0.6189(2)	0.046(4)
C17	0.2668(5)	0.6408(3)	0.6163(2)	0.043(3)
N13	0.2984(3)	0.6273(2)	0.5339(2)	0.038(3)
C18	0.2146(5)	0.5518(3)	0.4960(2)	0.054(4)
C19	0.4751(5)	0.6183(3)	0.5370(3)	0.059(4)
Na	0.1586(2)	0.74281(8)	0.44848(6)	0.0356(11)
C100	0.0950(4)	0.7799(2)	0.2922(2)	0.036(3)
H100	0.166(4)	0.827(2)	0.286(2)	0.041(9)
C111	-0.0631(4)	0.7900(2)	0.3141(2)	0.037(3)
C112	-0.1518(4)	0.8631(2)	0.3298(2)	0.043(3)
C113	-0.3053(5)	0.8536(3)	0.3501(2)	0.048(4)
C114	-0.3732(5)	0.7716(3)	0.3544(2)	0.050(4)
C115	-0.2904(4)	0.6995(3)	0.3401(2)	0.042(3)
C116	-0.1327(4)	0.7065(2)	0.3198(2)	0.036(3)
C126	-0.0201(4)	0.6445(2)	0.3000(2)	0.036(3)
C125	-0.0249(4)	0.5559(2)	0.2924(2)	0.043(3)
C124	0.1054(5)	0.5120(3)	0.2717(2)	0.050(4)
C123	0.2446(5)	0.5566(3)	0.2579(2)	0.048(4)
C122	0.2533(4)	0.6445(2)	0.2630(2)	0.042(3)
C121	0.1203(4)	0.6911(2)	0.2834(2)	0.036(3)

Tab. 2. Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  mit Standardabweichungen von 2

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Na	0.37140(10)	0.04837(11)	0.74817(6)	0.0355(10)
C100	0.2477(3)	-0.1913(3)	0.7537(2)	0.032(2)
H100	0.183(3)	-0.138(3)	0.7628(15)	0.037(8)
C111	0.3354(2)	-0.2556(3)	0.81101(14)	0.030(2)
C112	0.3534(3)	-0.2455(3)	0.8901(2)	0.040(3)
C113	0.4481(3)	-0.3242(4)	0.9318(2)	0.046(3)
C114	0.5287(3)	-0.4145(3)	0.8981(2)	0.041(3)
C115	0.5149(3)	-0.4267(3)	0.8216(2)	0.033(2)
C116	0.4190(2)	-0.3490(2)	0.77705(14)	0.027(2)
C126	0.3819(2)	-0.3413(2)	0.69763(14)	0.026(2)
C125	0.4272(3)	-0.4098(3)	0.63786(14)	0.033(2)
C124	0.3715(3)	-0.3816(3)	0.5655(2)	0.042(3)
C123	0.2703(3)	-0.2840(3)	0.5516(2)	0.042(3)
C122	0.2236(3)	-0.2143(3)	0.6089(2)	0.036(2)
C121	0.2764(2)	-0.2425(3)	0.68392(14)	0.028(2)
C11	0.5505(5)	-0.0535(4)	0.6212(3)	0.081(5)
C12	0.4692(4)	0.1749(5)	0.5942(2)	0.069(4)
N11	0.5204(2)	0.0797(3)	0.65396(13)	0.037(2)
C13	0.6353(4)	0.1422(6)	0.6954(2)	0.074(5)
C14	0.6852(3)	0.0852(5)	0.7676(2)	0.065(4)
N12	0.5963(2)	0.0695(2)	0.82162(13)	0.036(2)
C15	0.6387(4)	-0.0506(5)	0.8693(3)	0.079(5)
C16	0.5958(5)	0.1909(5)	0.8680(3)	0.084(5)

Tab. 3. Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  mit Standardabweichungen von 3

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Na1	0.4597(2)	0.95164(13)	0.22164(12)	0.038(2)
C11	0.7486(5)	1.2532(4)	0.8117(3)	0.040(5)
C12	0.6430(5)	1.1667(4)	0.6471(3)	0.044(5)
N11	0.6186(3)	1.1944(3)	0.7434(2)	0.030(3)
C13	0.5271(5)	1.2623(3)	0.7638(3)	0.035(4)
C14	0.3851(5)	1.2150(3)	0.7016(3)	0.037(5)
C15	0.2962(5)	1.1340(3)	0.7189(3)	0.037(5)
N12	0.3260(3)	1.0318(3)	0.6869(2)	0.031(3)
C16	0.2395(5)	0.9656(3)	0.7162(3)	0.040(5)
C17	0.3039(6)	0.9798(4)	0.5810(3)	0.047(5)
C100	0.3778(3)	1.1021(3)	0.1853(2)	0.036(4)
H100	0.3820(3)	1.0929(3)	1.1195(2)	0.07(2)
C121	0.4871(3)	1.1762(3)	0.2607(2)	0.033(4)
C122	0.6055(3)	1.2374(3)	0.2626(2)	0.044(5)
C123	0.6968(5)	1.3019(3)	0.3477(4)	0.045(5)
C124	0.6691(5)	1.3071(3)	0.4362(3)	0.037(5)
C125	0.5528(5)	1.2482(3)	0.4367(3)	0.036(5)
C126	0.4580(4)	1.1823(3)	0.3509(3)	0.029(4)
C116	0.3312(4)	1.1130(3)	0.3298(3)	0.030(4)
C115	0.2532(4)	1.0899(3)	0.3883(3)	0.036(4)
C114	0.1334(5)	1.0183(3)	0.3480(3)	0.043(5)
C113	0.0861(5)	0.9685(3)	0.2472(3)	0.041(5)
C112	0.1586(5)	0.9907(3)	0.1881(3)	0.034(4)
C111	0.2809(4)	1.0641(3)	0.2271(3)	0.032(4)
Na2	0.2802(2)	0.24941(12)	0.15998(11)	0.032(2)
C21	-0.0313(5)	0.1686(4)	0.1265(3)	0.047(5)
C22	0.0534(5)	0.2371(4)	0.2923(3)	0.048(5)
N21	0.0646(3)	0.2553(3)	0.2082(3)	0.035(4)
C23	0.0316(5)	0.3532(4)	0.2183(3)	0.043(5)
C24	0.1248(5)	0.4522(4)	0.2973(3)	0.040(5)
C25	0.2601(5)	0.4880(3)	0.2803(3)	0.035(5)
N22	0.3575(3)	0.4280(3)	0.2851(2)	0.030(3)
C26	0.3922(5)	0.4327(4)	0.3818(3)	0.048(5)
C27	0.4793(5)	0.4725(4)	0.2648(3)	0.040(5)
C200	0.2383(5)	0.1605(3)	0.9633(3)	0.030(4)
H200	0.174(5)	1.089(4)	0.939(3)	0.05(0)
C211	0.3798(4)	0.1799(3)	0.9802(3)	0.029(4)
C212	0.4672(4)	0.1124(3)	0.9714(3)	0.033(4)
C213	0.6026(4)	0.1554(3)	0.9958(3)	0.037(5)
C214	0.6575(4)	0.2606(3)	1.0296(3)	0.036(5)
C215	0.5757(4)	0.3279(3)	1.0368(3)	0.034(4)
C216	0.4369(4)	0.2866(3)	1.0104(3)	0.028(4)
C226	0.3281(4)	0.3355(3)	1.0066(3)	0.027(4)
C225	0.3261(5)	0.4372(3)	1.0240(3)	0.034(4)
C224	0.2051(5)	0.4621(3)	1.0125(3)	0.038(5)
C223	0.0877(5)	0.3834(3)	0.9823(3)	0.037(5)
C222	0.0855(4)	0.2842(3)	0.9651(3)	0.033(4)
C221	0.2098(4)	0.2556(3)	0.9766(3)	0.029(4)
C1	0.0563(5)	0.3016(4)	0.7133(3)	0.087(8)
C2	0.1372(5)	0.4029(4)	0.7537(3)	0.074(8)
C3	0.1771(5)	0.4477(4)	0.6945(3)	0.079(9)
C4	0.1360(5)	0.3912(4)	0.5951(3)	0.135(13)
C5	0.0551(5)	0.2900(4)	0.5547(3)	0.109(12)
C6	0.0153(5)	0.2452(4)	0.6139(3)	0.079(8)

Meßbereich  $2.25 < \Theta < 76.50^\circ$ , 248 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis  $R = 0.080$  (ungew.),  $R_w = 0.093$  ( $[\sigma(F)]^{-1}$ ). Linearer Absorptions-Koeffizient  $7.0$  cm<sup>-1</sup>. Bei der Verfeinerung wurde die Lage des Wasserstoff-Atoms H100 direkt ermittelt (vgl. 1). Atomlagen siehe Tab. 2.

Ausgewählte Abstände [pm]: Na–C100 263.4(3), Na–C111 315.3(3), Na–C121 313.7(3), Na–C100' 277.3(3), Na–C111' 294.1(3), Na–C116' 316.2(3), Na–C121' 294.1(3), Na–C126' 313.7(3), Na–N11 248.7(3), Na–N12 253.8(3), C100–C111 142.0(4), C111–C116 144.5(3), C116–C126 143.4(4), C121–C126 144.5(3), C100–C121 142.5(4), C100–H100 88(3); ausgewählte Winkel [°]: C100–Na–C100' 123.6(1), Na–C100–Na' 175.7(1), N11–Na–N12 73.94(9), C100–C111–C116 108.8(2), C111–C100–C121 107.6(2), C111–C116–C126 107.5(2), C116–C126–C121 107.2(2), C100–C121–C126 108.9(2), C112–C111–C116

118.0(2), C122–C121–C126 118.1(2), C111–C100–H100 123(2), C121–C100–H100 129(2).

**Kristalldaten von 3:**  $[\text{Na}(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{tmpda}) \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6]_4 \cdot [\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2 \cdot \text{Na} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6]_4$  (357.5, als Monomer); Kristallgröße  $0.5 \times 0.5 \times 3$  mm, 193 K, triklin  $P\bar{1}$ .  $a = 1047.4(3)$ ,  $b = 1451.9(4)$ ,  $c = 1564.6(4)$  pm,  $\alpha = 113.91(1)$ ,  $\beta = 101.01(2)$ ,  $\gamma = 100.15(2)^\circ$ ,  $V = 2087(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.138$  g cm<sup>-3</sup>, 5974 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 5179 signifikant [ $|F_o| > 5\sigma(F_o)$ ], Meßbereich  $2.25 < \Theta < 76.5^\circ$ , 538 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis  $R = 0.086$  (ungew.),  $R_w = 0.094$  [ $(\sigma(F))^{-1}$ ], linearer Absorptions-Koeffizient  $6.6$  cm<sup>-1</sup>. Bei 7°C erhaltene Nadeln zerbrachen spontan beim Abkühlen auf  $-100^\circ\text{C}$ , vermutlich infolge einer Phasenumwandlung; bei  $-80^\circ\text{C}$  war eine Vermessung möglich. Die Lagen der Atome H100 und H200 konnten direkt ermittelt werden. Das Benzol-Molekül erwies sich als fehlgeordnet; es wurde als idealer Sechsering behandelt und seine Lage mit variablem C–C-Abstand (C anisotrop) (C–H 96 pm) verfeinert. Atomlagen enthält Tab. 3.

Ausgewählte Abstände [pm]: Na1–C100 271.5(5), Na1–C111 268.1(5), Na1–C116 294.2(5), Na1–C121 301.6(5), Na1–C126 313.8(5), Na1–C212 302.5(5), Na1–C213 303.2(5), Na1–N12 241.5(4), Na1–N11 243.1(5), Na2–C200 274.9(5), Na2–C211 297.6(5), Na2–C216 318.9(5), Na2–C221 290.9(5), Na2–C226 317.8(5), Na2–C100 267.0(5), Na2–C111 326.1(5), Na2–C121 309.7(4), Na2–N21 247.7(4), Na2–N22 243.8(9), C100–H100 99.1(4), C100–C111 142.5(6), C111–C116 144.4(6), C116–C126 142.5(6), C121–C126 145.4(5), C100–C121 143.0(5), C200–H200 102(6), C200–C211 142.7(7), C211–C216 141.0(7), C216–C226 145.1(6), C221–C226 141.5(6), C200–C221 140.3(7); ausgewählte Winkel [°]: Na1–C100–Na2 174.4(2), N11–Na1–N12 85.4(1), N21–Na2–N22 85.0(1), C111–C100–C121 108.4(3), C100–C111–C116 108.2(4), C111–C116–C126 107.9(4), C116–C126–C121 107.9(3), C100–C121–C126 107.6(3), C211–C200–C221 105.8(4), C200–C211–C216 109.8(4), C211–C216–C226 107.2(4), C200–C221–C226 111.1(4), C216–C226–C221 106.0(4).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 135366-66-4 / 2: 135366-67-5 / 3: 135366-68-6 / 3 · 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 135366-69-7 / PMDTA: 3030-47-5 / TMPDA: 110-95-2 / Fluoren: 86-73-7

- 1) 47. Mitteilung: S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2) Literatur-Übersichten: <sup>2a)</sup> W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353. – <sup>2b)</sup> C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1988) 169.
- 3) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 215, und dort zitierte Literatur.
- 4) C. Schade, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) C25.
- 5) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **175** (1979) 21.
- 6) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **98** (1986) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 104.
- 7) G. Boche, Privatmitteilung.
- 8) S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **103** (1991) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 825.
- 9) <sup>9a)</sup> U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 299. – <sup>9b)</sup> R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82** (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 25.
- 10) T. Maetke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 624.
- 11) <sup>11a)</sup> D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157. – <sup>11b)</sup> U. Schümann, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* **101** (1989) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 476.
- 12) C. Schade, P. v. R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1984) 2484.
- 13) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **168** (1979) 273.
- 14) A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 353.
- 15) R. J. Bushby, N. P. Tyko, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) 265.
- 16) G. Boche, H. Etzrodt, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **97** (1985) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 863.
- 17) C. Schade, P. v. R. Schleyer, P. Gregory, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 19.
- 18) W. E. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 737.
- 19) J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7339.
- 20) R. Zenger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5441.
- 21) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55388, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 22) G. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- 23) G. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 24) A. L. Spek, PLATON-88, *Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry*, Universität Utrecht, 1988.
- 25) E. Keller, SCHAKAL88, *Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1988.

[200/91]