

### 138. Strukturänderungen bei der Reduktion von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren mit Natrium-Metall zu Schichten $(R_2O)Na^{\oplus}$ -verknüpfter Kohlenwasserstoff-Dianionen<sup>1)</sup>

von Hans Bock\* und Klaus Ruppert<sup>2)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (Main) 50

und Eberhardt Herdtweck\* und Wolfgang A. Herrmann

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching

(10. VI. 92)

---

#### Structural Changes on Reduction of 9-(Diphenylmethylidene)fluorene by Sodium Metal to Sheets of $(R_2O)Na^{\oplus}$ -Connected Hydrocarbon Dianions

The single-crystal structure of 9-(diphenylmethylidene)fluorene (monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) proves a C=C bond length of 135 pm and a twisting of the two Ph rings out of the methylidene-fluorene plane by 70° and 83°. Its reduction in Et<sub>2</sub>O solution by a Na mirror under Ar yields dark green crystals with a metallic luster. Their structure, determined in a N<sub>2</sub> flow cooled to 223 K (monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ), reveals sheets of hydrocarbon dianions, connected by sodium(diethylether) links. The Na centers are sixfold coordinated as half-sandwiches to the fluorene benzo rings and threefold allylic to the Ph rings. In the dianion of 9-(diphenylmethylidene)fluorene, the central C=C bond is stretched by 13 pm to 148 pm length, and the two molecular cyanine-like halves are twisted by 51° relative to each other. Both the contact-ion multiple structures as well as the structural changes on twofold reduction are discussed by way of comparison with literature examples and based on semiempirical calculations.

---

**Einleitung.** – Perphenylierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Tetraphenylethen [2], Tetraphenylallen [3] oder Tetraphenylbutadien [4] lassen sich in aprotischen Et<sub>2</sub>O-Lösungen unter Ar an Na-Metall-Spiegeln reduzieren; aus 1,1-Diphenylethen entsteht unter C,C-Verknüpfung das Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dianion [5] (*Schema 1*). In den auskristallisierenden und teils polymeren Reduktionsprodukten werden wie in weiteren [6] und in zahlreichen bereits bekannten [7] alkaliorganischen Kontaktionen-Aggregaten die in den Molekül-Anionen und -Dianionen delokalisierten negativen Ladungen durch die Alkali-Kationen kompensiert, die meist solvatisiert und in den Na-Verbindungen oft als Dibenzol-Sandwich-Einheiten komplexiert vorliegen. Ihre Strukturanalysen liefern zugleich Hinweise auf den Reduktionsverlauf durch das mehrdimensionale Netzwerk aus Elektronentransfer-, Solvations-, Kontaktionenpaarbildungs- und Aggregations-Gleichgewichten [6] [8] und sind auch deshalb von Interesse, weil viele biochemische Reaktionen durch Ionen-Wechselwirkungen gesteuert werden [9].

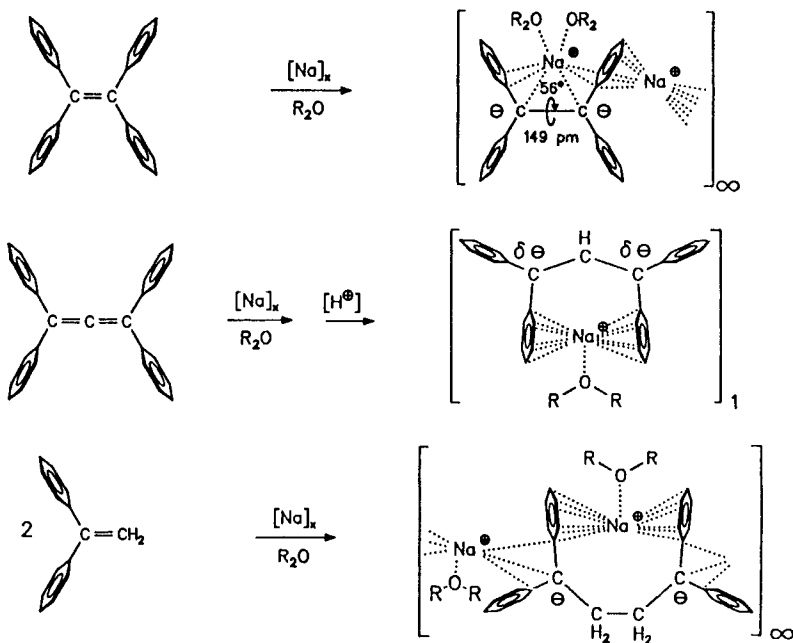
In allen aufgeführten Beispielen sind die Ph-Ringe um ihre C,C-Bindungsachsen beweglich. Diese begrenzte Drehbarkeit lässt sich durch C,C-Verknüpfung ihrer 2-Posi-

---

<sup>1)</sup> 17. Mitteilung über 'Strukturen ladungsgestörter oder sterisch überfüllter Moleküle'. 16. Mitteilung: [1].

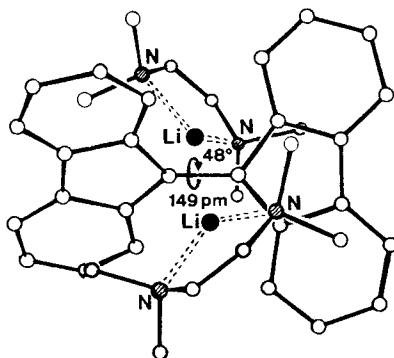
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation; Universität Frankfurt 1992.

Schema 1



tionen zu Fluoren-Substituenten vollständig eliminieren. Bei beidseitiger Versteifung resultiert 9,9'-Bifluoren, das eine auf 139 pm gestreckte (C=C)-Bindung sowie zwei um 42° gegeneinander verdrehte Fluoren-Hälften aufweist [10]. In seinem monomeren Dianion-Salz mit zwei Li<sup>⊕</sup>(Tetramethylethylendiamin)-Gegenkationen liegt – wie im polymeren Tetraphenylethen-Dianion [2] – eine nunmehr auf 149 pm verlängerte zentrale (C–C)-Bindung vor; der *Dieder*-Winkel erhöht sich geringfügig auf 48° [11] (Schema 2).

Schema 2



Das nur einseitig 2,2'-verknüpfte 9-(Diphenylmethyliden)fluoren stellt einen interessanten Kompromiss mit jeweils halbseitiger Flexibilität oder Rigidität dar und ist von uns daher in Et<sub>2</sub>O-Lösung unter aprotischen Bedingungen und Ar an einem Na-Metall-Spiegel zu seinem Dianion-Kontaktionenmultipel reduziert worden (*Exper. Teil*).

**Struktur von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren.** – Im Einkristall liegen die Moleküle (*Fig. 1* und *Tab. 1*) in Schichten gestapelt vor und stossen paarweise entlang einer gemeinsamen Achse mit ihren Diphenyl-Enden aneinander. Der kürzeste (C···C)-Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt 363 pm.

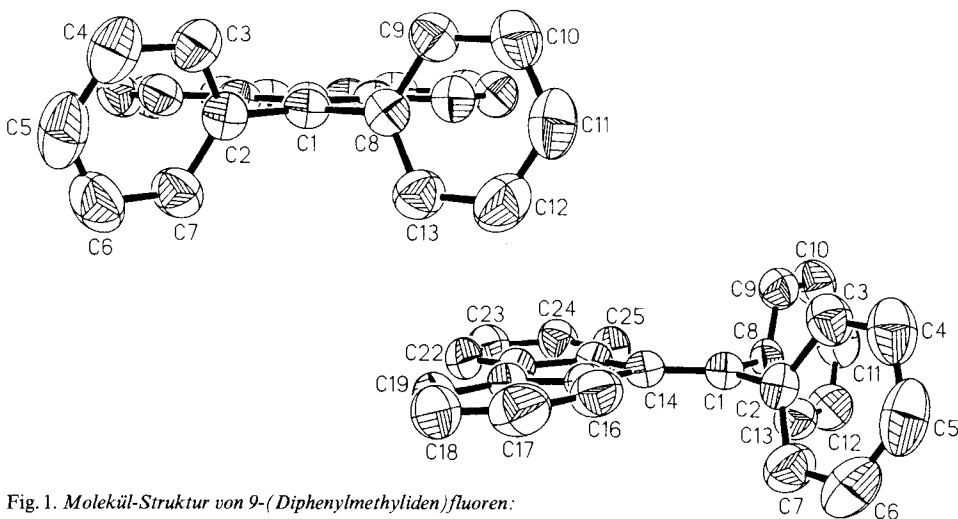


Fig. 1. Molekül-Struktur von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren: Seiten- und Achsen-Ansicht (thermische Ellipsoide 50%)

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren

Ausgewählte Bindungslängen [pm]			
C(1)–C(2)	149,5(3)	C(1)–C(8)	148,8(3)
C(1)–C(14)	134,9(3)	C(14)–C(15)	149,1(3)
C(14)–C(26)	149,3(3)		
Ausgewählte Bindungswinkel [°]			
C(2)–C(1)–C(8)	113,2(2)	C(2)–C(1)–C(14)	124,0(2)
C(8)–C(1)–C(14)	122,7(2)	C(3)–C(2)–C(7)	119,1(2)
C(9)–C(8)–C(13)	118,5(2)	C(15)–C(14)–C(26)	104,8(2)

Unter den Struktur-Parametern (*Tab. 1*) sei auf die Normallänge der zentralen (C=C)-Bindung von 135 pm und die (C···C)-Abstände zu den Ph-Ringen von 149 pm hingewiesen, die denen der langen C,C-Bindungen zur 9-Position (*Fig. 1*, C(14)) im Fünfring entsprechen. Der *Dieder*-Winkel  $\omega(C(1)C(2)C(8)–C(14)C(15)C(26)) = 3^\circ$  zwischen den beiden Molekülhälften ist gegenüber dem von  $42^\circ$  in 9,9'-Bifluoren [10] nur gering; dafür sind die Ph-Ringe um  $70^\circ$  und  $82^\circ$  aus der Methylidenfluoren-Ebene herausgedreht.

**Struktur des Dianions von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren.** – Zunächst sollen die Struktur-Daten des Dianions sowie die Koordination der Et<sub>2</sub>O-solvatisierten Na-Verknüpfungszentren erläutert werden (Fig. 2 und Tab. 2).

Die formale Zweielektronen-Reduktion der Neutralverbindung zu ihrem, in ein Kon-tak-tionenmultipel (Fig. 3) eingeschlossenen Dianion streckt die zentrale (C=C)-Bindung

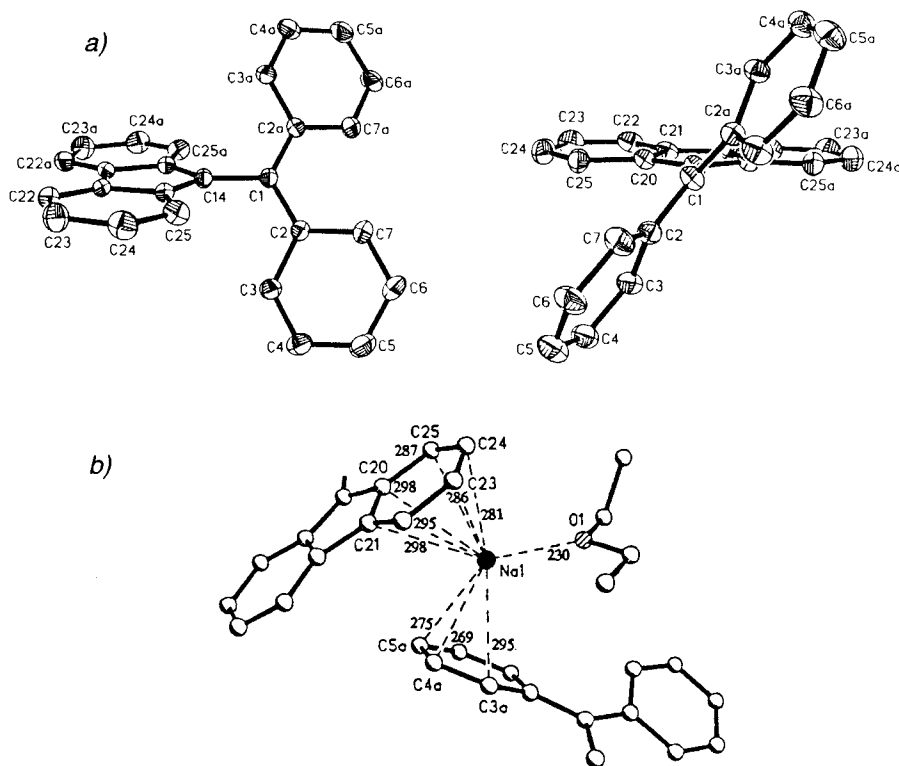
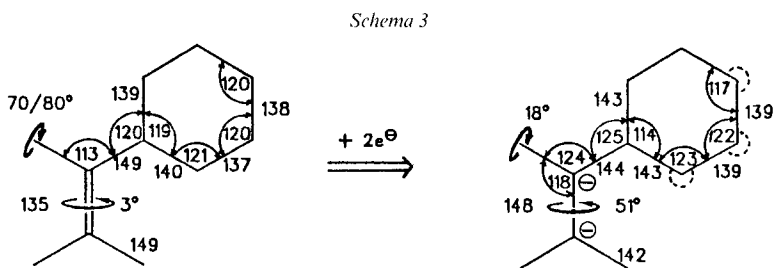


Fig. 2. a) Molekülstruktur des 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-Dianions in Achsen- und Seiten-Ansicht, b) Umgebung der Et<sub>2</sub>O-solvatisierten Na-Zentren (thermische Ellipsoide 50%)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen sowie Kontaktabstände [pm] und Winkel [°] von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-Dianion (Numerierung s. Fig. 2)

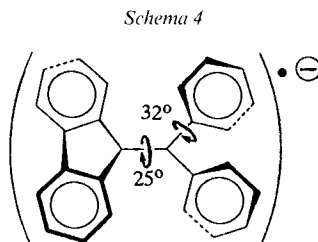
Ausgewählte Bindungslängen [pm]			
Na(1)–C(20)	297,3(2)	Na(1)–C(21)	297,4(2)
Na(1)–C(22)	293,6(2)	Na(1)–C(23)	285,3(2)
Na(1)–C(24)	280,9(2)	Na(1)–C(25)	286,4(2)
Na(1)–O(1)	229,0(2)	Na(1)–C(3A)	295,3(2)
Na(1)–C(4A)	269,0(2)	Na(1)–C(5A)	275,0(2)
Na(1)–C(6A)	304,8(2)	C(1)–C(2)	148,1(3)
C(1)–C(2A)	143,8(2)	C(14)–C(20)	142,2(2)
Ausgewählte Bindungswinkel [°]			
C(2)–C(1)–C(14)	118,1(1)	C(2)–C(1)–C(2A)	123,9(2)
C(20)–C(14)–C(20A)	105,7(2)	C(3)–C(2)–C(7)	113,8(1)

um 13 pm(!) zu einer 148 pm langen (C–C)-Bindung, gleichzeitig verdrillen sich die beiden Dianion-Hälften um  $61^\circ$  gegeneinander. Diese cyanin-artige Verzerrung des Molekül-Gerüsts [6] [12], die auf die Delokalisierung einer geraden Anzahl von Elektronen über eine ungerade Anzahl von Zentren zurückzuführen ist [12], findet sich auch bei den eingangs vorgestellten analogen Tetraphenylethen- [2] und Bifluoren-Dianionen [11]: hier betragen die C,C-Bindungsstreckungen 13 sowie 10 pm und die Verdrillungswinkel  $56$  und  $48^\circ$ . Gleichzeitig werden die angrenzenden C,C-Bindungen verkürzt, so im 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-Dianion die zu den Ph-Ringen um 5 pm auf 144 pm und die zu den benachbarten C-Zentren im Fünfring um 7 pm auf 142 pm (*Schema 3*;  $\ominus$ : Na(OR)<sub>2</sub>-Kontaktzentren):



Die Verdrillungswinkel der Ph-Ringe verringern sich im Dianion um  $64$  und  $52^\circ$  auf jeweils  $18^\circ$ , und der Winkel zwischen ihren C,C-Verknüpfungsbindungen steigt vermutlich wegen der durch Einebnung vergrößerten sterischen Wechselwirkung um  $11^\circ$ (!) auf  $124^\circ$  an (*Tab. 1* und *2*). Zugleich verringern sich die *ipso*-Sechsring-Winkel – wie für Donor-Substituenten [13] oder benachbarte, negativ geladene Zentren [6] [13] erwartet – signifikant, und ihre C,C-Schenkelbindungen verlängern sich um 3 pm. Da die Ph-Ringe beidseits des Substitutionszentrums vergleichbar verzerrt werden, sind besondere Effekte durch die Na<sup>+</sup>-Kontaktionen nicht zu erkennen.

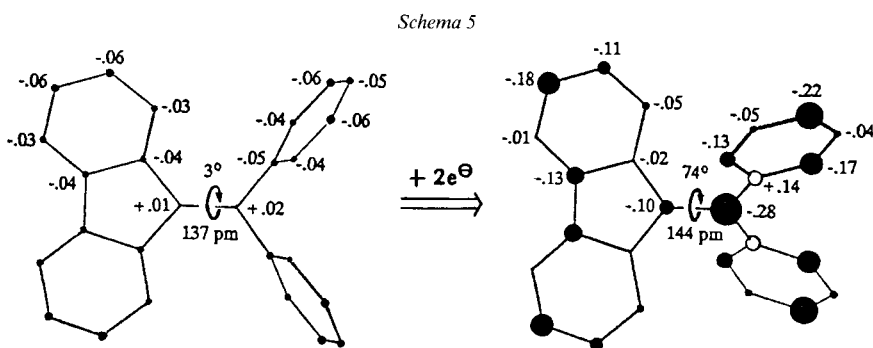
Ergänzend sei auf die Strukturänderungen bei Einfach-Reduktion von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren zu seinem Radikal-Anion hingewiesen, die aufgrund eines Vergleiches ESR/ENDOR-bestimmter und berechneter Spindichten postuliert worden sind [14] (*Schema 4*).



Wie in zahlreichen weiteren Beispielen in der Literatur [6] – so ist Tetracyanoethen planar, während die *Dieder*-Winkel im K-Salz seines Radikal-Anions  $12^\circ$  [15] und im [Cp<sub>2</sub>\*Co<sup>⊖</sup>]<sub>2</sub>-Salz seines Dianions  $87^\circ$  [16] betragen – führt Einelektronen-Einlagerung zu

zwar gleichgerichteten, jedoch weit geringeren Strukturverzerrungen als die Zweifach-Reduktion zum hier vorgestellten Dianion (*Fig. 2a* und *Tab. 2*).

Vollständig geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen (vgl. *Exper. Teil*) reproduzieren die Strukturänderungen bei Zweifach-Reduktion von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren (*Tab. 1* und *2*) zufriedenstellend; lediglich für die *Dieder*-Winkel des Dianions resultieren mit 74 und 29° grössere Werte als die experimentell bestimmten. Die ohne  $\text{Na}^{\oplus}(\text{OR}_2)$ -Gegenkationen berechneten Ladungsverteilungen legen eine vorzugsweise Lokalisierung der zusätzlichen Dianion-Ladungen am Methyliden-C-Zentrum, in den *para*- und *ortho*-Positionen der Ph-Ringe sowie an den C(18)- und C(20)-Zentren des Fluoren-Teils nahe (*Schema 5*).



Die zufriedenstellende Wiedergabe der Struktur-Änderungen bei zweifacher Elektro-neneinlagerung wird als Hinweis darauf gewertet, dass nennenswerte Packungseffekte weder im Gitter der Neutralverbindung noch in dem des Kontaktionemultipels (*Fig. 3*) auftreten. Die beobachteten Haptizitäten der  $(\text{Na}^{\oplus}(\text{OR}_2))$ -Gegenkationen –  $\eta^6$  an den Fluorenyl-Benzo-Ringen und  $\eta^3$  an den Ph-Ringen (*Fig. 2b*) – stimmen jedoch mit den, durch die MNDO-Ladungsordnungen suggerierten Kontaktstellen nur bedingt überein; hier könnte ausser der sterischen Abschirmung des Methyliden-C-Zentrums auch eine günstige Anordnung innerhalb des auskristallisierenden Schichtgitter-Netzwerkes (*Fig. 3*) eine Rolle spielen.

**Koordination der  $\text{Et}_2\text{O}$ -solvatisierten  $\text{Na}^{\oplus}$ -Gegenkationen und Schichtgitter des polymeren Kontaktionemultipels  $[\text{M}^{\ominus\ominus}(\text{Na}^{\oplus}\text{OR}_2)_2]_{\infty}$ .** – Bei der Reduktion von Tetraphenyl-ethen mit Na entstehen einfach negativ geladene Kontaktionenpaare des Typs  $[\text{M}^{\ominus\ominus}(\text{Na}^{\oplus}(\text{OR}_2)_2)]^{\ominus}$ , in denen das zweifach  $\text{Et}_2\text{O}$ -solvatisierte  $\text{Na}^{\oplus}$   $\eta^6$ -koordiniert in eine sich zwischen zwei Ph-Ringen über die zentrale C,C-Bindung erstreckende ‘Kohlenwasserstoff-Wiege’ eingebettet ist [2], und welche über Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten zu einem unendlichen Band aufgefädelt werden. Demgegenüber erzwingt die C,C-Verknüpfung zwischen den *ortho*-Positionen zweier geminaler Ph-Ringe zu einem rigiden Fluoren-Substituenten die Ausbildung unendlicher Schichten, in denen jedes 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-Dianion von vier  $\text{Et}_2\text{O}$ -solvatisierten  $\text{Na}^{\oplus}$ -Gegenkationen umgeben ist (*Fig. 3*).

Wie aus dem Kristallgitter-Ausschnitt (*Fig. 3*) ersichtlich, sind von den jedes Dianion umgebenden vier  $\text{Na}^{\oplus}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ -Gegenkationen jeweils zwei an die Benzo-Ringe der

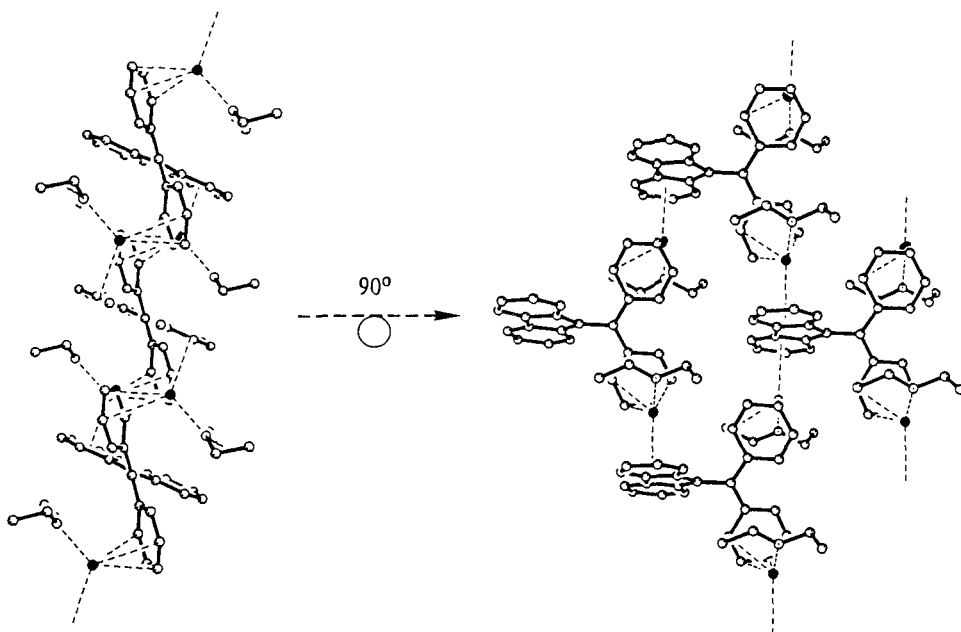


Fig. 3. Ausschnitt aus den Schichten des polymeren 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-bis[natrium-(diethyl-ether)]:  
Blick auf die x-Achse unter verschiedenen Winkeln (●: Na; ○: O)

Fluoren-Hälfte  $\eta^6$ -gebunden und zwei an die Ph-Ringe  $\eta^3$ -koordiniert. Die insgesamt zehnfach koordinierten  $\text{Na}^\oplus$ -Zentren (Fig. 2b) überbrücken somit jeweils zwei der Dianionen durch eine Halb-Sandwich- und eine Allyl-Komplexierung; die Kontaktabstände  $\text{Na}^\oplus \cdots \text{C}$  betragen für die  $\eta^6$ -Koordination 281 bis 297 pm und für die  $\eta^3$ -Koordination 269 bis 295 pm (Tab. 2). Es resultieren Kontaktionenzentren, die in Polymer-Schichten auskristallisieren (Fig. 3). Die Schichten treten vor allem bei Blick in Richtung der y-Achse deutlich hervor; in Richtung der x-Achse (Fig. 3) ist die  $\text{Na}^\oplus(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ -Verknüpfung besonders deutlich zu erkennen, und Drehung um  $90^\circ$  zeigt die Schicht in Aufsicht.

Aus umfangreich bekannten Vergleichsstrukturen [7] [17] seien folgende ausgewählt: Fluoren liefert bei Umsetzung mit  $\text{NaNH}_2$  unter Zusatz von Tetramethyldiamid als Chelat-Liganden je nach den Bedingungen Monomere mit  $\eta^5$ -Koordination an den Fünfring, Polymere mit  $\eta^3$ -Koordination oder Tetramere mit  $\eta^{3,4}$ -Koordination [17]. Bei Umsetzung mit  $\text{BuLi}$  und Chinuclidin entsteht ein, infolge sterischer Abschirmung monomeres Salz, in welchem das  $\text{Li}^\oplus$  an drei benachbarte Zentren um die Verknüpfungsstelle von Fünf- und Sechsring  $\eta^3$ -koordiniert ist [18]. Eine  $\eta^6$ -Koordination an einen der Fluoren-Benzo-Ringe konnte dagegen nicht aufgefunden werden [2] [7]. Wohlbekannt sind zahlreiche Zickzack-Ketten, in denen Alkalimetall-Zentren  $\pi$ -Systeme überbrücken, z. B. in 1,3-Diphenylallyl-lithium-(diethyl-ether) [19] oder in Tricyanoethylencyclopentadienyl-Thallium [20] oder auch in Fluoren-Natrium- [17] oder -Kalium-tetramethylethylen-diamin [21].

**Folgerungen.** – Na-Metall-Reduktionen perphenylierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe in aprotischer Et<sub>2</sub>O-Lösung liefern Kontakt-Ionenpaare oder -multipel, die monomer oder polymer in Bändern auskristallisieren und intra- oder intermolekulare Dibenzo­lnatrium-Sandwich-Einheiten enthalten. Das einseitig in seiner Beweglichkeit eingeschränkte 9-(Diphenylmethyliden)fluoren bestätigt weiterhin, dass substituierte Ethen-Dianionen mit ihrer um 13 pm gestreckten zentralen (C–C)-Bindung und verdrillten Molekül-Hälften cyanin-artig verzerrt sind. Als neuartige Facetten werden addiert die Kristallisation in Polymer-Schichten mit vierfach (Na(O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)-überbrückten 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-Dianionen sowie die  $\eta^6$ -Halbsandwich- und  $\eta^3$ -Allyl-Komplexierung der insgesamt zehnfach koordinierten Gegenkationen. Zur Entstehung darf aufgrund cyclovoltammetrischer Daten angenommen werden, dass die Zweifach-Reduktion am Fluoren-Substituenten einsetzt und über das Radikal-Anion zum Dianion zunehmende Verlängerung und Verdrillung der zentralen C,C-Bindung erfolgt. In letzterem sind nach MNDO-Berechnungen die zusätzlichen Ladungen in etwa vergleichbar über die vier Sechsringe verteilt, so dass möglicherweise bereits in Lösung die im Kristall nachgewiesene Aggregation vorgebildet wird.

Zahlreiche Fragen wären in weiteren Untersuchungen zu klären: So, ob aus 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel unter wesentlich stärkerer Kation-Chelat-Solvatisierung nicht solvensgetrennte Ionenpaare aus 'nacktem' Dianion und DME-umhüllten Gegenkationen (Na<sup>⊕</sup>(DME)<sub>3</sub>) kristallisieren oder welchen Effekt das 'Eliminieren' eines Ph-Substituenten z. B. zu Triphenylethen oder aber 9-(Phenylmethyliden)fluoren hätte. Auch das 'Verkleinern oder Vergrössern' des Gegenkations z. B. zu Li<sup>⊕</sup> oder K<sup>⊕</sup> würde weitere Auskünfte über die sicherlich nur 'flache Potentialmulde' des Gesamtsystems, vermutlich auch über den Reduktionsverlauf und gegebenenfalls sogar zum Kristallisationsvorgang liefern können [6].

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Land Hessen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Et<sub>2</sub>O wurde 2mal unter Ar über Na/K destilliert und anschliessend bei 10<sup>-4</sup> mbar entgast.

9-(Diphenylmethyliden)fluoren ist kommerziell erhältlich (*Lancaster Synthesis*, CAS 4709-68-6) und wurde nach 2 d Trocknen bei 70° und 10<sup>-5</sup> mbar eingesetzt.

*Einkristall-Züchtung von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren.* 9-(Diphenylmethyliden)fluoren (100 mg) wird in ca. 3 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und in diese Lsg. bei RT. isotherm Hexan eindiffundiert. Innerhalb 5 d sind Einkristalle von ca. 0,5 mm Durchmesser Grösse gewachsen.

*Kristallstruktur-Analyse von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren.* C<sub>26</sub>H<sub>18</sub> (M. G.: 330,42 g·mol<sup>-1</sup>):  $a = 968,2(5)$ ,  $b = 931,0(5)$ ,  $c = 2044,3(10)$  pm,  $\beta = 102,48(3)^\circ$ ,  $V = 1799,19 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> (293 K),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1,220$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,6$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$  (No. 14, Int. Tab.), *Siemens-AED-II*-Vierkreisdiffraktometer, Graphit-Monochromator, 3592 gemessene Reflexe im Bereich von  $3 < 2\theta < 50^\circ$  ( $\omega$ -scan), davon 1679 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturauflösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS),  $N = 1679$ ,  $NP = 308$ ,  $R = 0,038$ ,  $R_w = 0,036$ ,  $w = 1/\sigma^2(F) + 0,0005(F)^2$ ,  $GOF = 1,2469$ , Restelektronendichte  $+0,12/-0,12$  e/Å<sup>3</sup>, shift/err im letzten Verfeinerungszyklus  $< 0,001$ , C-Lagen anisotrop, H-Lagen gefunden und isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können innerhalb eines Jahres bei der Redaktion, danach beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



*Einkristall-Züchtung von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-dinatrium-bis(diethyl-ether)*. In eine ausgeheizte Schlenkfalle wurden 50 mg (2,17 mmol) entkrustetes Na eingewogen und durch Destillation bei  $10^{-4}$  mbar ein Metall-Spiegel erzeugt. Anschliessend wurden unter Ar 350 mg (1,06 mmol) 9-(Diphenylmethyliden)fluoren zugegeben und 25 ml abs. Et<sub>2</sub>O aufpipettiert. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lsg. dunkelrot, nach 1 d sind grüne, metallisch glänzende Kristalle gewachsen.

*Kristallstruktur-Analyse von 9-(Diphenylmethyliden)fluoren-dinatrium-bis(diethyl-ether)*. C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Na<sub>2</sub> × [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (M.G.: 514,3 g·mol<sup>-1</sup>):  $a = 1357,5(1)$ ,  $b = 1084,1 (< 1)$ ,  $c = 1915,3(2)$  pm,  $\beta = 92,23 (< 1)^\circ$ ,  $V = 2817 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> (223 K),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1,249$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8,2$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe C2/c (No. 15, Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, Graphit-Monochromator, 5908 gemessene Reflexe im Bereich  $1^\circ < \theta < 70^\circ$  ( $\theta/2\theta$ -scan), davon 2286 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS),  $N = 2286$ ,  $NP = 253$ ,  $R = 0,043$ ,  $R_w = 0,046$ ,  $w = 1/\sigma(F) + 0,000156 (F)^2$ ,  $GOF = 2,6387$ , Restelektronendichte  $+0,33/-0,23$  e/Å<sup>3</sup>, shift/err im letzten Verfeinerungszyklus  $< 0,001$ . Na-, C- und O-Lagen anisotrop, H-Lagen gefunden und isotrop verfeinert. Das Molekül ist um eine zweizählige Symmetrieachse angeordnet. Bei ca. 193 K wurde am Diffraktometer eine reversible Phasenumwandlung beobachtet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können innerhalb eines Jahres bei der Redaktion, danach beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*MNDO-Rechnungen* wurden mit dem von Dr. T. Clark (Universität Erlangen) zur Verfügung gestellten Programmpaket SCAMP IV/1 auf der IBM-Risc 6000/320 des Arbeitskreises durchgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, im Druck.
- [2] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717; *ibid. Int. Ed.* **1989**, 28, 1685.
- [3] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1095; *ibid. Int. Ed.* **1990**, 29, 1042.
- [4] Vgl. H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 765.
- [5] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönl, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1197; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 30, 1183.
- [6] Überblick: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 32, 550.
- [7] Überblicke: a) Na, K, Rb, Cs: C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169, und b) Li: W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *ibid.* **1985**, 24, 353.
- [8] H. Bock, *Polyhedron* **1988**, 7, 2429; vgl. auch H. Bock, H.-F. Herrmann, *Now. J. Chim.* **1992**, 16, 29, oder H. Bock, D. Jaculi, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.* **1991**, 61, 289.
- [9] Vgl. z. B. W. Kaim, B. Schwederski, 'Bioanorganische Chemie', Teubner, Stuttgart, 1991.
- [10] Überblick: W. Luef, R. Keese, 'Nonplanar Carbon Carbon Double Bonds', in 'Topics in Stereochemistry', Ed. E. Eliel und S. H. Wilen, Wiley & Sons, Chichester, 1991, Vol. 20, S. 231–318.
- [11] M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 313.
- [12] Vgl. hierzu S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1029; *ibid. Int. Ed.* **1966**, 5, 984.
- [13] T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 624.
- [14] L. Franco, B. Herold, J. Evans, C. Rowlands, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 443.
- [15] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 275.
- [16] D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3656.
- [17] S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2417.
- [18] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7339.
- [19] G. Boche, H. Etzrod, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 84; *ibid. Int. Ed.* **1986**, 25, 104.
- [20] M. B. Freeman, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5194.
- [21] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5441.