

47. Wechselwirkungen in Kristallen

106. Mitteilung¹⁾

Die Klaviatur der Na[⊕]-Koordinationszahlen in ihren Carbazolanion-Salzen

von Hans Bock*, Claudia Arad und Christian Näther

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt am Main

und Zdenek Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften,
Flemingovo Nam 2, CZ-16610 Prag

Professor Erwin Weiss zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(28. VIII. 1996)

Interaction in Crystals: The Keyboard of Na[⊕] Coordination Numbers in Its Carbazole Anion Salts

Some local minima in the shallow potential of the system carbazole anion, sodium cation, and the ethers tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, diglyme, triglyme, tetraglyme, 15-crown-5 as well as 2.2.1-cryptand are explored experimentally and by quantum-chemical calculations. Three prototype contact-ion multiples of Na[⊕]-solvated carbazole anion M[⊖] salts have been crystallized and structurally characterized: polyether-solvated monomers [M[⊖]Na[⊕]_{solv.}]₁, solvent-shared dimers [M[⊖]Na[⊕]_{solv.}]₂, and solvent-separated polyions [(M[⊖])_nNa[⊕]_{solv.}]₁^{(n-1)⊖} [Na[⊕]_{solv.}]_(n-1). The Na[⊕] coordination numbers stretch from 3 to 7 as illustrated by the compounds [(M[⊖])₃Na[⊕]]₁[⊖] [Na[⊕](2.2.1-cryptand)]₂ for 3 and 7, [(M[⊖])₂Na[⊕](THF)₂]₁[⊖] [Na[⊕](2.2.1-cryptand)] for 4 and 7, [M[⊖]Na[⊕](diglyme)]₂ for 5, or [M[⊖]Na[⊕](15-crown-5)] for 6. Structural comparison is based on literature analogies as well as on results of MNDO calculations concerning charge distribution and enthalpies of formation. Taken together, the results demonstrate the delicate energy balance, by which cation solvation can influence the formation of organic salts.

Einführung. – *Literaturbekannte Strukturen von Carbazolanion-Salzen.* Carbazol, 1872 im Steinkohlenteer entdeckt [2], besitzt eine acide, zur Salzbildung geeignete NH-Gruppe. Bislang²⁾ sind die Strukturen folgender Alkali-, Erdalkali- und Seltene-Erden-Salze veröffentlicht worden: Monomere Kontaktionen-Multipel wie 1,3,6,8-Tetrakis(*tert*-butyl)carbazol-Magnesiummethyl-Bis(tetrahydrofuran) [4], Biscarbazol-Calcium-Tetrakis(pyridin) [5], Biscarbazol-Strontium(ammoniak)-Bis(dimethoxyethan) [5], Biscarbazol-Barium-Tris(dimethoxyethan) [5], Biscarbazol-Barium- [6] oder Samarium-Tetrakis(tetrahydrofuran) [7] sowie dimere Kontaktionen-Quadrupel des Typs [M[⊖](M[⊕]L_n)₂] mit Me[⊕]L_n = Li[⊕](THF)₂ [8], K[⊕](pmdta) [9], und Cs[⊕](pmdta) [9] (pmdta: (CH₃)₂N-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)₂).

Im Mg-Salz verhindern die voluminösen, β-ständigen (*t*-Bu)-Substituenten die Mg[⊕]-Koordination in der Ringebene [4]. Das Li-Salz des unsubstituierten Carbazols ist dimer [6] und die solvatisierten Li[⊕]-Gegenkationen sind an die Carbazol-Anion-N-Zen-

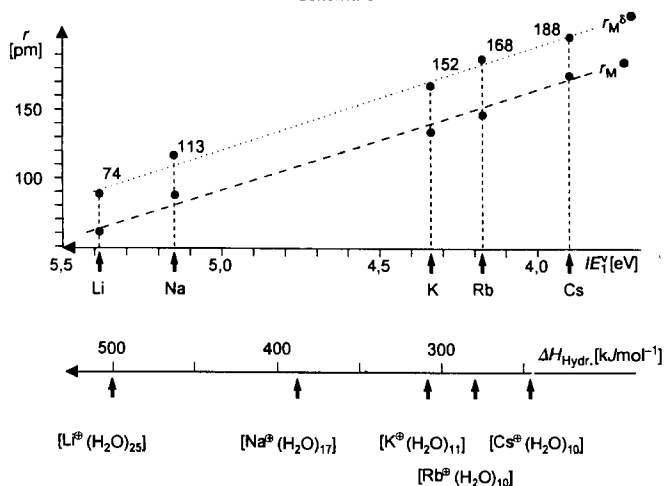
¹⁾ 105. Mitteilung: [1].

²⁾ Letzte CSD-Suche in Version 5.08 am 13. Oktober 1995: [3].

tren unterschiedlich und überwiegend entweder π - oder σ -koordiniert. Diese Strukturbe- funde legen für aprotische Lösungen mit Carbazol-Anionen und Metallkationen eine eher flache Potentialmulde nahe, in deren lokalen Minima je nach den Kristallisationsbe- dingungen weitere Kontaktionen-Multipel isolierbar sein sollten. Zusätzlich fällt auf, dass Natrium-carbazolat-Salze bislang nicht beschrieben wurden.

Nach unseren umfangreichen Erfahrungen in der Herstellung, der Kristallzüchtung und der Strukturanalyse luftempfindlicher und teils an Luft entflammbarer Alkali- und Erdalkali-Salze organischer π -Kohlenwasserstoffe [10–18] ist insbesondere das Na^\oplus -Ka- tion ein interessanter und variabler Koordinationspartner in solvens-umhüllten und solvens- getrennten Kontaktionen-Multipeln [10] [12] [17] [18]. Seine vorteilhaften Eigen- schaften innerhalb der Alkalimetall-Elemente werden bei einer Korrelation ihrer Radien gegen ihre effektiven Kernladungen, hier repräsentiert durch die vertikalen ersten Ionisie- rungsenergien, deutlich [10] (*Schema 1*).

Schema 1



Das Na^\oplus -Kation ist sowohl in ionogenen ($r(\text{Me}^\oplus)$) als auch in metallorganischen Salzen ($r(\text{Me}^{\delta\oplus})$) bezüglich Radius und Energie Li^\oplus näher benachbart als K^\oplus , liegt mit seinen Hydratationszahlen und -enthalpien zwischen ihnen, und das Element $[\text{Na}]_x$ be- sitzt mit nur -2.71 V das niedrigste Reduktionspotential aller Alkalimetalle [10].

Ausgehend von den vorteilhaften Na-Eigenschaften gelingt es erwartungsgemäss, die Strukturvielfalt bekannter Carbazol-Anion-Salze $[\text{M}^\oplus][\text{Na}_{\text{soliv}}^\oplus]$, gekennzeichnet durch die Na^\oplus -Koordinationszahlen, zu bereichern (*Schema 2*).

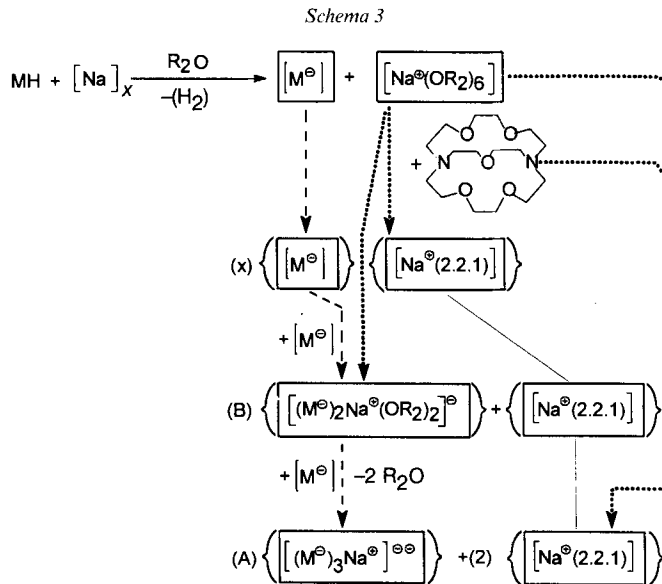
Schema 2

Na^\oplus -Koordinat	Carbazolanion-Komplex
(3) + (7)	$\{[\text{M}^\oplus]_3\text{Na}^{\oplus\oplus}\}^\ominus$ $[\text{Na}^\oplus(18\text{-K-6})]_2$
(4) + (7)	$\{[\text{M}^\oplus]_2\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)_2\}^\ominus$ $[\text{Na}^\oplus(18\text{-K-6})]_2$
(5)	$\{[\text{M}^\oplus]\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)_2\}_2$
(6)	$\{[\text{M}^\oplus]\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)\}$

In den verschiedenartigen Kontaktionen-Multipeln (*Schema 2*) mit Na^\ominus -Koordinationszahlen zwischen 3 und 7 sind bei konstantem Carbazolanion-Ligand (M^\ominus) die Ether-Liganden variiert worden (vgl. *Exper. Teil*) und lassen den strukturbestimmenden Einfluss der Kationen-Solvatation [10–20] erkennen. Im Folgenden sollen die Kristallstrukturen geordnet nach den Na^\ominus -Koordinationszahlen (*Schema 2*) vorgestellt und anschliessend anhand von MNDO-Berechnungen vergleichend diskutiert werden.

Natrium-Reduktion von Carbazol in THF-Lösungen mit 2.2.1-Kryptand-Zusatz. – Die Umsetzung von Carbazol in THF-Lösung an einem, bei 10^{-5} mbar erzeugten Na-Metallspiegel unter Ar und aprotischen Bedingungen ($c(\text{H}^\oplus) < 0.1$ ppm, *Exper. Teil*) liefert nach Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan ein Kristallisat, aus dem sich nach ihrem Habitus die Kristalle dreier verschiedener Kontaktionen-Multipel aussortieren lassen. Ihre Na^\ominus -Koordinationszahlen steigen von Tris(carbazol)natrium-Bis(2.2.1-Kryptand-natrium) (*Schema 2*) mit 3 sowie 7 über Bis(carbazol)natrium-Bis(tetrahydrofuran)-(2.2.1-Kryptand-natrium) (*Schema 2*) mit 4 sowie 7 zu Carbazol-(2.2.1-Kryptand-natrium) mit 7. Für dieses solvens-getrennte Kontaktionenpaar [M^\ominus][$\text{Na}^\ominus(2.2.1\text{-Kryptand})$] lässt sich die Struktur wegen symmetrieebedingter Fehlernordnungen nicht vollständig verfeinern (*Exper. Teil*) [19].

Die aus dem Kristallisat des gleichen Natrium-Reduktionsansatzes in THF-Lösung mit (2.2.1-Kryptand)-Zusatz aussortierten Carbazolat-Salze legen nahe, über ihre Bildung im Gleichgewichts-Netzwerk nachzudenken. Mit gebotenem Vorbehalt wird folgender Reaktionsablauf (*Schema 3*) vorgeschlagen.



Das acide Carbazol MH sollte zunächst an der $[\text{Na}]_x$ -Oberfläche reaktiv zum Carbazol-Anion M^\ominus deprotoniert werden und als Gegenkation in der Lösung ein sechsfach Ether-solvatisiertes $[\text{Na}^\ominus(\text{OR}_2)_6]$ vorliegen. Diese Annahme lässt sich durch zahl-

reiche von uns isolierte und solvens-getrennte Salze ‘nackter’ Radikalanionen stützen [10–15] [20–22]. Die bevorzugte Komplexierung von Na^\oplus -Kationen mit dem hierfür spezifischen 2.2.1-Kryptanden ist ebenfalls vielfach gesichert; vergleichende Bildungsenthalpie-Berechnungen aus Strukturdaten sagen für $[\text{Na}^\oplus(2.2.1)]$ den Höchstwert voraus [13]. In den postulierten Folgeschritten (*Schema 3*) könnte sich aus dem solvens-getrennten Natrium-carbazolat $[\text{M}^\ominus][\text{Na}^\oplus(2.2.1)]$ mit weiterem Carbazol-Anion (M^\ominus) und $[\text{Na}^\oplus(\text{OR}_2)_6]$ das energetisch vermutlich begünstigte Kontraktionen-Tripel $[(\text{M}^\ominus)_3\text{Na}^\oplus]^\ominus\ominus$ $[\text{Na}^\oplus(2.2.1)]$ bilden (*Schema 2*), in dem die drei Na^\oplus -Zentren entweder von drei stark basischen Carbazol-Anion-Liganden räumlich abgeschirmt oder von 2.2.1-Kryptanden optimal komplexiert werden. Die Kristallstruktur-Bestimmung der Natrium-Carbazolate (*A*) und (*B*) liefern folgende Zusatzinformationen.

Tris(carbazol)natrium-Bis(2.2.1-Kryptand-natrium). – Die Strukturbestimmung der farblosen Prismen des Kontraktionen-Sextupels (*Schema 2*) belegt die trikline Raumgruppe *P1* mit zwei um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordneten Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält drei unabhängige Carbazol-Anionen um ein Na -Kation (*Fig. 1, a*) sowie zwei unabhängige Na^\oplus -Kationen umhüllt von 2.2.1-Kryptand (*Fig. 1, b*).

Das Na^\oplus -Kation im zweifach negativ geladenen Tris(carbazolanion)-Komplex $[(\text{H}_8\text{C}_{12}\text{N}^\ominus)_3\text{Na}^\oplus]^\ominus\ominus$ wird von den Anion-Liganden räumlich derart abgeschirmt, dass

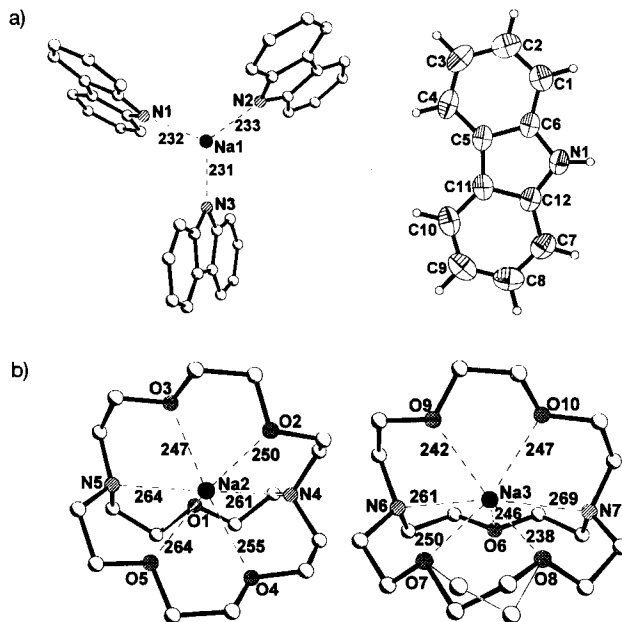
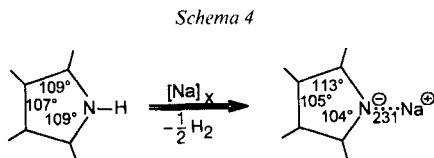


Fig. 1. Einkristallstruktur von Tris(carbazol)natrium-Bis(2.2.1-Kryptand-natrium) bei 150 K. a) Tris(carbazol)natrium-Dianion in Aufsicht und Carbazol-Anion (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrenumerierung sowie b) Na^\oplus -Koordination in den beiden unabhängigen (2.2.1-Kryptand-natrium)-Kationen (●: Na^\oplus , ●: N, ●: O, ○: C) mit Kontakt-Abständen.

keine zusätzlichen Solvens-Moleküle koordinieren, und besitzt daher die seltene Koordinationszahl drei [2] [23]³⁾. Im Gegensatz zu den in etwa gleich langen Kontaktabständen $\text{Na}^\oplus \cdots \text{N}$ von 231 pm unterscheiden sich die Bindungswinkel $\text{N}-\text{Na}(1)-\text{N}$ mit 112° , 122° und 126° deutlich.

Bei der Deprotonierung von Carbazol zum Carbazol-Anion ändern sich in der Molekülstruktur [25] lediglich die Fünfring-Winkel signifikant (*Schema 4*). Die Strukturdaten der Carbazol-Anionen stimmen in allen hier untersuchten Na-Salzen innerhalb der Standardabweichung überein.



Bis(carbazol)natrium-Bis(tetrahydrofuran)-(2.2.1-Kryptand-natrium). – Die Strukturbestimmung der im Kristallgemisch der Carbazol-Umsetzung (*Schema 3*) ebenfalls enthaltenen farblosen Prismen des Kontaktionen-Quadrupels belegt eine trikline Einheitszelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordneten Formeleinheiten (*Fig. 2*).

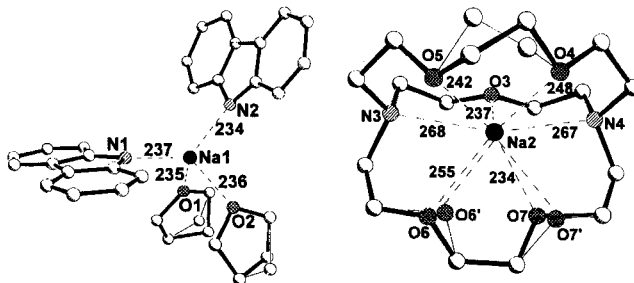


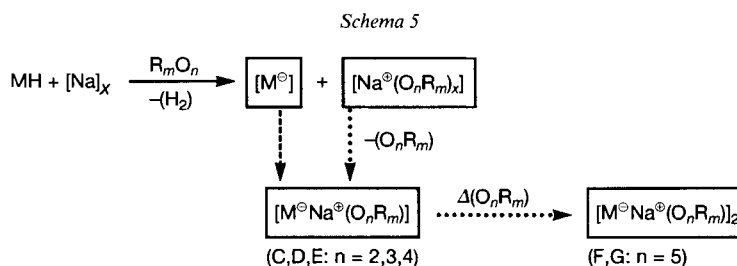
Fig. 2. Einkristallstruktur von *Bis(carbazol)natrium-Bis(tetrahydrofuran)-(2.2.1-Kryptand-natrium)* bei 150 K. Koordination der Zentren Na(1) und Na(2) mit Kontaktabständen $\text{Na}^\oplus/2.2.1\text{-Kryptand}$ (●: Na^\oplus , ●: N, ●: O, ○: C).

Im Kontaktionen-Quadrupel (*Schema 2*) ist eines der Na^\oplus -Kationen von zwei Carbazolanionen sowie zwei THF-Solvensmolekülen umgeben und besitzt die ebenfalls niedrige Koordinationszahl 4 [23]; das Kryptand-umhüllte Na^\oplus -Gegenkation ist wie stets siebenfach koordiniert. Im Monoanion $[(\text{H}_8\text{C}_{12}\text{N}^\ominus)_2\text{Na}^\oplus(\text{OC}_4\text{H}_8)_2]^\ominus$ sind die Kontaktabstände $\text{Na} \cdots \text{O}$ gleich lang; die Abstände $\text{Na} \cdots \text{N}$ zu den Carbazol-Anionen differieren geringfügig. Die Bindungswinkel $\text{O}-\text{Na}(1)-\text{N}$ betragen 103° und 108° , und der Winkel $\text{N}(1)-\text{Na}(1)-\text{N}(2)$ von 130° (!) spricht für einen geringeren Platzbedarf der koordinierten

³⁾ Bekannte Beispiele sind $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{CO}^\ominus\text{Na}^\oplus]_{15}$ [24a], $[(\text{THF})_2\text{Na}^\oplus \cdots \text{OCRh}(\text{PR}_3)_2\text{CO}]$ [24b], oder $[\text{Na}^\oplus(\text{NCBH}_3)]^\ominus$ [24c].

(fehlgeordneten) THF-Liganden, obwohl Hexakoordination in $[\text{Na}^\oplus(\text{OC}_4\text{H}_8)_6]$ zu räumlicher Überfüllung führt [13]. Das Zentrum $\text{Na}(1)^\oplus$ ist aus der Carbazol-Anion-Ebene ausgelenkt (Fig. 2). Die Strukturdaten der Carbazol-Anionen (Schema 4) und des $\text{Na}^\oplus/2.2.1$ -Kryptand-Komplexes (Fig. 2) entsprechen denen der anderen untersuchten.

Natrium-Reduktionen von Carbazol in verschiedenen Ethern zu dimeren Kontaktionen-Paaren. – Die Reduktionsansätze (Schema 5) enthalten die drei Ausgangskomponenten Carbazol, Na-Metall und den als Lösungsmittel verwendeten Ether sowie gegebenenfalls statt 2.2.1-Kryptand (Schema 3) als Zusatz die Na^\oplus -spezifische 15-Krone-5 (vgl. *Exper. Teil*). Im resultierenden Netzwerk aus Elektronentransfer-, Kontaktionenbildungs-, Kationensolvatations- und Aggregations-Gleichgewichten kann der Weg zum isolierten Reduktionsprodukt häufig durch eine Kombination von NMR-, cyclovoltammetrischen, UV/VIS- und ESR/ENDOR-Messungen verfolgt [10] [26–28] und teils durch Strukturbestimmungen gestützt werden [27] [28]. Ausgehend von den gewonnenen Erfahrungen wird für die kristallisierten dimeren und monomeren (Schema 2) Natrium-carbazolat-Salze folgender Entstehungsweg vorgeschlagen (Schema 5).



Das acide Carbazol MH wird an der $[\text{Na}]_x$ -Oberfläche reaktiv deprotoniert und aus ihr zugleich Ether-umhüllte Gegenkationen $[\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)_x]$ gelöst. In zahlreichen analogen Umsetzungen können solvens-getrennte Salze $[\text{M}^\ominus][\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)_x]$ kristallisiert und strukturell charakterisiert werden [12–15] [20–22]. Die Bildung der dimeren, solvens-umhüllten Natrium-carbazolate $[\text{M}^\ominus\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)]_2$ (Schema 5) muss über Ligandenaustausch ($+\text{M}^\ominus - \text{O}_n\text{R}_m$) und Aggregations-Gleichgewichte ablaufen, wofür auch die Kristallisation des monomeren $[\text{Na}^\oplus(15\text{-Krone-5})]$ -Carbazol-Anion-Salzes aus einer THF-Lösung nach Zusatz des besser solvatisierenden Fünfsauerstoff-Ethers 15-Krone-5 (Schema 5, $\Delta \text{O}_n\text{R}_m$) spricht (vgl. *Exper. Teil*). Die Kristallstruktur-Bestimmungen der dimeren und monomeren (Schema 3) Natrium-carbazolate liefern folgende Zusatzinformationen:

Dimere Kontaktionen-Quadrupel $[\text{M}^\ominus\text{Na}^\oplus(\text{O}_n\text{R}_m)]_2$ mit 1,2-Dimethoxyethan, Diglyme und Triglyme. – Na-Salze dieser seit langem bekannten und bislang häufigsten Alkalkation-Carbazolanion-Komplexe [8] [9] kristallisieren nach der Carbazol-Deprotonierung am Na-Metallspiegel aus den jeweiligen Polyether-Lösungen gegebenenfalls nach Überschichten mit Hexan oder Heptan (vgl. *Exper. Teil*). Die Tieftemperatur-Strukturbestimmungen ergeben für die Solvate mit 1,5 mol-equiv. 1,2-Dimethoxyethan sowie mit 1 mol-equiv. Diglyme jeweils trikline Einheitszellen der Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten und für das mit Triglyme eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten (Fig. 3).

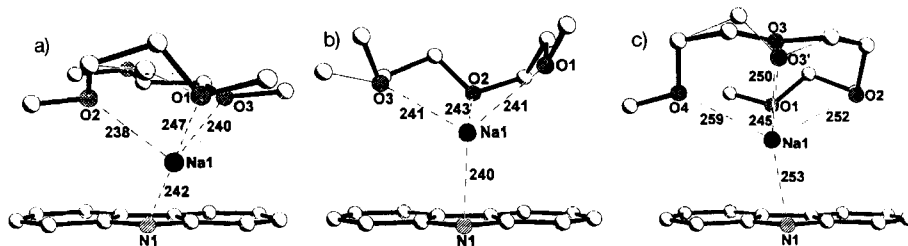


Fig. 3. Kristallstrukturen der dimeren Kontaktionen-Quadrupel $[M^{\ominus}Na^{\oplus}(O_nR_m)]_2$. Na^{\oplus} -Koordinationssphären in a) Carbazolnatrium-(1.5)-1,2-Dimethoxyethan, b) Carbazolnatrium-Diglyme und c) Carbazolnatrium-Triglyme (●: Na^{\oplus} , ●: N, ●: O, ○: C; alle Kontaktabstände in pm).

Die Strukturen der drei Kontaktionen-Quadrupel zeigen folgende bemerkenswerte Details: Im (1.5)-1,2-Dimethoxyethan-Solvat (Fig. 3, a) werden die Dimeren-Stapel durch jeweils ein zusätzliches 1,2-Dimethoxyethan-Molekül verbrückt. Die Diglyme- und Triglyme-Solvate (Fig. 3, b und c) sind von weiteren sechs Kontaktionen-Multipeln innerhalb einer Ebene sowie von jeweils weiteren drei ober- und unterhalb derselben umgeben. Die Na^{\oplus} -Koordinationssphären enthalten drei (Fig. 3, a und b) oder vier (Fig. 3, c) Kontakte $Na^{\oplus} \cdots O$ zu den Polyether-O-Zentren.

Im Carbazolnatrium-(1.5)-1,2-Dimethoxyethan (Fig. 3, a) ist hervorzuheben, dass das überbrückende 1,2-Dimethoxyethan-Solvatmolekül nicht die in Metall-Komplexen oft bevorzugte synclinale Konformation aufweist, sondern in einer antiperiplanaren vorliegt, und dass einer der Kontaktabstände $Na^{\oplus} \cdots O$ daher um 9 pm verlängert ist. Die beiden Carbazol-Anionen sind mit Kontaktabständen $Na^{\oplus} \cdots N$ von 242 und 249 pm unterschiedlich koordiniert. Die Na^{\oplus} -Gegenkationen befinden sich 168 und 179 pm ausserhalb der Carbazol-Anion-Ebenen (Fig. 3, a), deren N-Zentren angenähert tetraedrisch von den benachbarten C-Zentren und den Na^{\oplus} -Gegenkationen umgeben werden. Der resultierende Koordination-Vierring ($Na^{\oplus} \cdots N$)₂ lässt sich mit dem im Lithium-carbazolat [8] vergleichen.

Im Carbazolnatrium-Diglyme (Fig. 3, b) wird das Na^{\oplus} -Gegenkation von einem Diglyme-Solvatmolekül dreifach O-koordiniert, so dass als Gesamt-Koordinationszahl 5 resultiert (Schema 2). Die Kontaktabstände $Na^{\oplus} \cdots O$ und $Na^{\oplus} \cdots N$ sind vergleichbar lang (Fig. 3, b), jedoch weisen die Na^{\oplus} -Gegenkationen erheblich differierende Abstände von 80 und 226 pm zu den Carbazol-Anion-Ebenen auf, deren N-Zentren annähernd tetraedrisch von den benachbarten C-Zentren und den Na^{\oplus} -Gegenkationen umgeben werden.

Im Carbazolnatrium-Triglyme (Fig. 3, c) koordinieren alle vier Polyether-O-Zentren an das Na^{\oplus} -Gegenkation, welches hierdurch die 'übliche' Koordinationszahl 6 [13] erhält (Schema 2). Die beiden Carbazol-Anionen sind mit 249 und 253 pm langen Kontakten $Na^{\oplus} \cdots N$ in etwa gleichartig an die Na^{\oplus} -Gegenkationen angelagert, jedoch unterscheiden sich die Abstände mit 92 und 230 pm zu den Carbazol-Anion-Ebenen erneut beträchtlich. Die N-Zentren werden mit Winkeln von 98° und 111° zwischen den benachbarten Na^{\oplus} - und C-Zentren verzerrt tetraedrisch umgeben und unterscheiden sich damit von den beiden anderen dimeren Natrium-carbazolaten (Fig. 3).

Die Strukturen der drei vorgestellten, unterschiedlich solvatisierten dimeren Carbazolanion-Natriumsalze (Fig. 3) nehmen eine Mittelstellung zwischen den bekannten analogen Li^{\oplus} - [8] und Cs^{\oplus} -Salzen [9] ein.

Monomere Kontaktionen-Paare $[M^{\oplus}Na^{\oplus}(O_nR_m)]_1$ mit Tetraglyme und (15-Krone-5).
 – Nach Umsetzung von Carbazol-Lösungen in Tetraglyme oder in THF unter Zusatz von (15-Krone-5) an einem Na-Metallspiegel unter Ar und aprotischen Bedingungen ($c(H^{\oplus}) < 0.1$ ppm) (vgl. *Exper. Teil*) kristallisieren zwei jeweils monomere Natrium-carbazolate mit Na^{\oplus} -Koordinationszahlen 6 (Schema 2). Die Strukturbestimmungen ergeben für das Tetraglyme-Solvat eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und für das Solvat mit (15-Krone-5) eine monokline der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten.

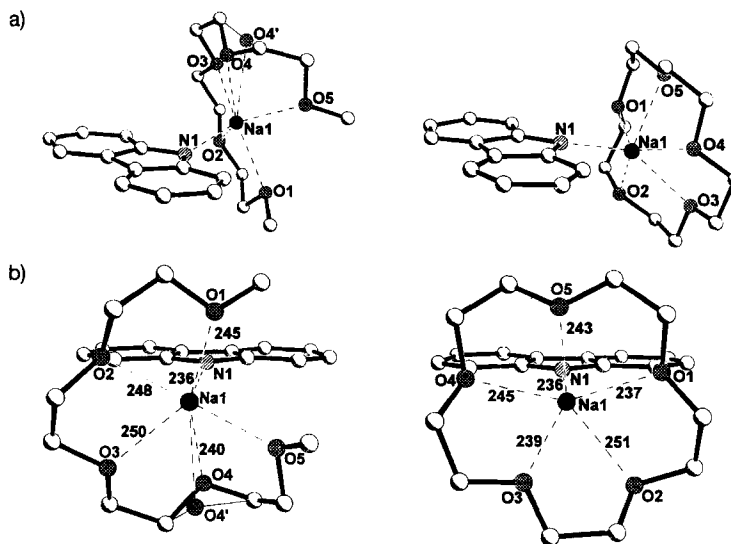


Fig. 4. Kristallstrukturen von Carbazolnatrium-Tetraglyme bei 200 K und von Carbazolnatrium-(15-Krone-5) bei 150 K. a) Kontaktionen-Paare in seitlicher Ansicht (●: Na^{\oplus} , ⊙: N, ○: O, ○: C) und b) in Carbazol-Achsenansicht (50% thermische Ellipsoide, Kontaktabstände in pm, Daten des zweiten unabhängigen (15-Krone-5)-Komplexes vgl. Tab.).

Die Lösungsmittel-Liganden Tetraglyme und 15-Krone-5 sind Penta-oxo-Ether, welche insbesondere Na^{\oplus} -Kationen effektiv solvatisieren [12] [23] und daher monomere Kontaktionen-Paare von Carbazolnatrium-Salzen ermöglichen (Schema 2), deren Strukturen (Fig. 4: I und II) zahlreiche Ähnlichkeiten aufweisen:

Im Carbazolnatrium-Tetraglyme wie im Carbazolnatrium-(15-Krone-5) werden Kontakte $Na^{\oplus} \cdots N$ von 236 pm und $Na^{\oplus} \cdots O$ zwischen 236 und 250 pm beobachtet, deren geringe Differenzen von nur etwa 15 pm ausgeglichene (O)₅-Koordinationen belegen. Die Na^{\oplus} -Gegenkationen sind mit 66 pm [I] und mit 42 pm [II] vergleichbar weit aus den Carbazolanion-Ebenen ausgelenkt (Fig. 4: B/I und B/II), während die Carbazolanion-N-Zentren von den Na^{\oplus} -Gegenkationen und den benachbarten C-Zentren ungleichartig umgeben werden (Winkel [I] zwischen 104° und 136° sowie [II] zwischen 104° und 125°).

Die Strukturdaten der Tetraglyme- und (15-Krone-5)- Na^{\oplus} -Solvate liefern Hinweise auf die für das ebenfalls monomere (2.2.1-Kryptand)-Solvat (Schema 3), dessen Strukturverfeinerung wegen extremer Fehlordnung bei einem zu hohen R-Wert endete.

Vergleichende Diskussion der Kristallstrukturen und MNDO-Berechnungen ausgehend von den Strukturdaten. – Vorstehend sind sieben Na-Salze von Carbazol-Anionen M^\ominus vorgestellt worden (*Schema 2*), welche je nach der Na^\oplus -Solvatation durch (Poly)ether beträchtliche Strukturunterschiede aufweisen und sich nach diesen (*Tab.*) als solvens-getrennte Kontaktionen-Multipel $[(M^\ominus)_n Na_{solv.}^\oplus]_{(n-1)}$ (*Fig. 1* und *2*), als solvens-umhüllte Kontaktionenpaar-Dimere $[M^\ominus Na_{solv.}^\oplus]_2$ (*Fig. 3*) oder als solvens-umhüllte Kontaktionenpaar-Monomere $[M^\ominus Na_{solv.}^\oplus]_1$ (*Fig. 4*) klassifizieren lassen. Die Koordinationszahlen der Na^\oplus -Zentren erstrecken sich über den weiten Bereich von 3 bis 7, sogar innerhalb desselben Salzes (*Schema 2*).

Zu den drei verschiedenartigen Kontaktionen-Multipeln von Carbazolanion-Natrium-Salzen wird angemerkt:

1) Die solvens-getrennten Anion/Kation-Komplexe $[(M^\ominus)_n Na_{solv.}^\oplus]^{(n-1)\ominus} [Na_{solv.}^\oplus]_{(n-1)}$ bilden sich vermutlich bereits im Gleichgewicht-System (*Schema 3*: $(X) \rightleftharpoons (B) \rightleftharpoons (A)$) der Reaktionslösung [29] und können im Kristallinat nach ihrem Habitus aussortiert werden (*Exper. Teil*). Allgemein begünstigt ein Zusatz spezifischer Na^\oplus -Chelatliganden die Bildung solvens-getrennter Kation/Anion-Paare, so bei der Kristallisation von Natrium-trinitromethanid ein Zusatz von (15-Krone-5) [17]. Die im Carbazol-Anion-Komplex $[(M^\ominus)_3 Na^\oplus]^{2\ominus}$ beobachtete Na^\oplus -Koordinationszahl 3 ist selten. Die Strukturbestimmungen (*Tab., A* und *B*) ergeben, dass die Kontakte $Na^\oplus \cdots N$ und $Na^\oplus \cdots O$ vergleichbar lang sind, und dass die Na^\oplus -Zentren nicht in den Carbazol-Anionen-Ebenen liegen.

2) In den dimeren Kontaktionenpaaren $[M^\ominus Na_{solv.}^\oplus]_2$ (*Tab., C, D* und *E*) betragen die Na^\oplus -Koordinationszahlen 5 bei Solvatation durch drei Ether-O-Zentren oder 6 für vierfache Ether-O-Zentren-Kontakte. Hier wird die Grenze der delikaten Solvatationsenergie-Balance erreicht [13] [27], denn mit dem Fünf-O-Zentren-Ether Tetraglyme tritt Monomerisierung ein (*Tab., F*). Allgemein wird die unterschiedliche Kationen-Solvatation durch Polyether besonders deutlich beim Abzug der Na^\oplus -Gegenkationen von der Perylendianion-Fläche $\eta^6 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^0$ mit ihrer zunehmenden O-Koordination [12]. Im Carbazolnatrium-Diglyme (*Tab., D*) werden hiermit übereinstimmend die kürzesten Kontakte $Na^\oplus \cdots N$ sowie $Na^\oplus \cdots O$ und die stärkste Verzerrung der Dimeren-Rechteckanordnung $[M^\ominus Na_{solv.}^\oplus]_2$ beobachtet.

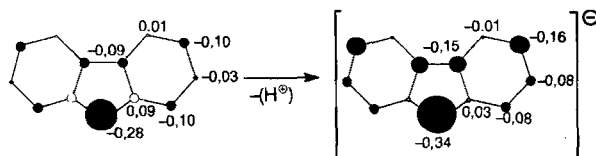
3) Die monomeren 'solvens-umhüllten' Kontaktionenpaare $[M^\ominus Na_{solv.}^\oplus]_1$ (*Tab., F* und *G*) gehören zu den bei 'halbschaliger' Kationen-Solvatation häufig kristallisierenden Organometall-Komplextypen [23], eigene Beispiele sind Natrium(diethylether)-Tetra-phenylallylanion [10], monomeres Cäsium(diglyme)-Phenothiazin [30] oder das einleitend erwähnte Barium(pentatetrahydrofuran)-Bis(carbazol) [6]. Die Strukturen der monomeren Natrium-carbazolate (*Tab., F* und *G*) zeigen kurze Kontakte $Na^\oplus \cdots N$ und geringe Auslenkungen der Na^\oplus -Gegenkationen aus den Carbazol-Anion-Ebenen.

Ausgehend von den Kristallstrukturdaten sind umfangreiche MNDO-Berechnungen [31] [32] sowohl der Ladungsverteilungen als auch der Bildungsenthalpien durchgeführt worden. Ausgewählte Resultate betreffen:

1) Im Carbazolanion wird für das N-Zentrum erwartungsgemäss die höchste negative Ladungsdichte und insgesamt eine verstärkte π -Delokalisation vorhergesagt (*Schema 6*).

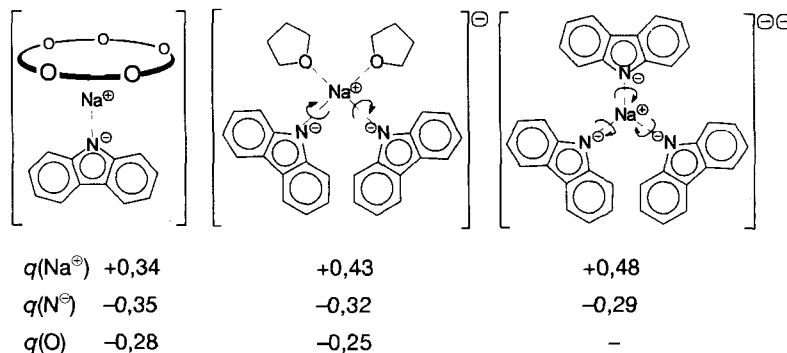
2) Die Ladungsordnungen der Zentren N^\ominus , Na^\oplus und O ausgewählter Strukturen von Carbazol-Natrium-Salzen zeigen, dass die Unterschiede relativ gering bleiben (*Schema 7*). Ether-O-Zentren sollten für Na^\oplus -Gegenkationen somit stärkere σ -Donatoren sein als die N-Zentren der entlang der $(Na^\oplus \cdots N^\ominus)$ -Achsen verdrillten Carbazol-

Schema 6



Anionen, deren negative Überschussladung π -delokalisiert werden kann (Schema 6). Für die Kontaktionenpaar-Dimeren (Tab., C, D und E) werden die Ladungsordnungen: $q(\text{Na}^\oplus)$ zwischen +0,37 und +0,40, $q(\text{N})$ zwischen -0,30 und -0,31 sowie $q(\text{O})$ zwischen -0,28 und -0,29 als angenähert konstant berechnet (Schema 7).

Schema 7



3) Für die Bildungsenthalpien lassen sich keine Inkremente ermitteln; jede Einzelreaktion muss wegen der geänderten Koordinationszahlen gesondert berechnet werden (Schema 8). Hierbei sind für alle Endprodukte und auch für deren Untereinheiten experimentelle Strukturkoordinaten verwendet worden.

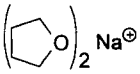
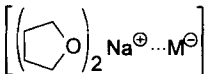
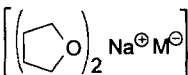
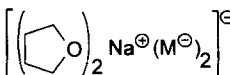
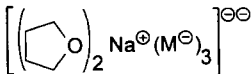
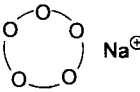
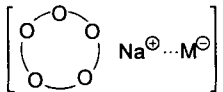
Wie ersichtlich (Schema 8) sinken die Enthalpiedifferenzen vor allem der ersten Teilreaktion ($\text{Na}^\oplus + \text{M}^\ominus \rightarrow [\text{Na}^\oplus \cdots \text{M}^\ominus]$) mit steigender Solvataion $\text{Na}^\oplus > \text{Na}^\oplus(\text{THF}) > \text{Na}^\oplus(15\text{-Krone-5})$.

Für solvatisierte Na^\oplus -Gegenkationen lassen sich aus ihren Strukturdaten MNDO-Bildungsenthalpie-Werte berechnen [13], welche bei der Diskussion von Ether-solvatisierten Carbazol-Anion-Natrium-Salzen (Tab.) mehrfach verwendet worden sind.

Zusammenfassend lassen sich die kristallisierten und strukturell charakterisierten Kontaktionen-Multipel der Typen $[\text{M}^\ominus \text{Na}_{\text{solv.}}^\oplus]^{(n-1)\ominus}$, $[\text{Na}_{\text{solv.}}^\oplus]_{(n-1)}$, $[\text{M}^\ominus \text{Na}_{\text{solv.}}^\oplus]_2$ und $[\text{M}^\ominus \text{Na}_{\text{solv.}}^\oplus]_n$, in denen die Klaviatur der Na^\oplus -Koordinationszahlen von 3 bis 7 bespielt wird, als Musterbeispiele für den Einfluss der Kationen-Solvataion auf die Kristallisation organischer Salze betrachten.

Unsere Untersuchungen werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert.

Schema 8

Reaktion	⇌	Produkt	$\Delta\Delta H_f$ [kJmol ⁻¹]
Na [⊕]	+ M [⊖] →	[Na [⊕] ...M [⊖]]	-552
[Na [⊕] M [⊖]]	+ M [⊖] →	[Na [⊕] (M [⊖]) ₂] [⊖]	-268
[Na [⊕] (M [⊖]) ₂] [⊖]	+ M [⊖] →	[Na [⊕] (M [⊖]) ₃] ^{⊖⊖}	+3
Na [⊕]	+ 3M [⊖] →	[Na [⊕] (M [⊖]) ₃] ^{⊖⊖}	-817
 Na [⊕]	+ M [⊖] →		-467
	+ M [⊖] →		-180
	+ 2M [⊖] →		-647
 Na [⊕]	+ M [⊖] →		-365

Experimenteller Teil

Allgemeines. Carbazol (Aldrich, 99%) wird 1 d bei 10⁻² mbar getrocknet. THF, 1,2-Dimethoxyethan, Hexan und Heptan werden 2 d über (Na/K)-Legierung unter Rückfluss gekocht und anschliessend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäss abdestilliert. Diglyme, Triglyme und Tetraglyme werden über Molekularsieb getrocknet.

Alkalimetall-Reduktionen mit Na. In eine Schlenk-Falle werden 4–11 mmol frisch geschnittenes und mit Hexan entfettetes Na unter Ar eingebracht, und bei 10⁻⁵ mbar wird mit dem Heissluftfön ein Na-Spiegel erzeugt. Anschliessend werden unter Ar 1–4 mmol des Kohlenwasserstoffes eingewogen und das jeweils sorgfältig getrocknete (*c*(H[⊕]) < 1 ppm) sowie bei 10–5 mbar mehrfach entgaste Lsgm. einpipettiert. Seine Menge wird so gewählt, dass die für die Kristallzüchtung entscheidende Konzentration des Kohlenwasserstoffes erzielt wird. Bei Stehenlassen der Mischung löst sich in etwa 2 d der Na-Spiegel unter H₂-Entwicklung auf.

Einkristallzüchtungen. Tris(carbazol)natrium-Bis(2.2.1-Kryptand-natrium). Zu dem aus 50 mg (2,2 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 50 mg (0,3 mmol) Carbazol, 10 ml trockenes THF sowie 0,09 ml (0,3 mmol) 2.2.1-Kryptand hinzugefügt. Innerhalb 1 d kristallisieren nach Überschichten mit 5 ml Hexan farblose Prismen.

Bis(carbazol)natrium-Bis(tetrahydrofuran)-(2.2.1-Kryptand-natrium). Zu dem aus 50 mg (2,2 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 50 mg (0,3 mmol) Carbazol, 10 ml trockenes THF sowie 0,09 ml (0,3 mmol) 2.2.1-Kryptand hinzugefügt. Innerhalb 1 d kristallisieren nach Überschichten mit 5 ml Hexan farblose Prismen.

Carbazolnatrium-(1.5)-1,2-Dimethoxyethan. Zu dem aus 40 mg (1,74 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 100 mg (0,6 mmol) Carbazol zugegeben und 10 ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan aufpipettiert. Nach Überschichten mit 30 ml trockenem Heptan kristallisieren innerhalb 5 d farblose Prismen.

Carbazolnatrium-Diglyme. Zu dem aus 80 mg (3,48 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 300 mg (1,79 mmol) Carbazol zugegeben und 10 ml trockenes Diglyme aufpipettiert. Nach 2 d wird mit 15 ml wasserfreiem Hexan überschichtet und nach weiteren 2 d sind farblose Prismen auskristallisiert.

Carbazolnatrium-Triglyme. Zu dem aus 70 mg (3,04 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 250 mg (1,5 mmol) Carbazol und 10 ml wasserfreies Triglyme zugegeben. Nach 1 d kristallisieren aus der farblosen Lsg. farblose Quader.

Carbazolnatrium-Tetraglyme. Zu dem aus 100 mg (4,35 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 400 mg (2,39 mmol) Carbazol sowie 10 ml trockenes Tetraglyme hinzugefügt. Innerhalb von 2 d wachsen farblose Prismen.

Carbazolnatrium-(15-Krone-5). Zu dem aus 50 mg (2,17 mmol) Na erzeugten Metallspiegel werden sofort 50 mg (0,3 mmol) Carbazol sowie 10 ml trockenes THF und nach 2 d 0,06 ml (0,30 mmol) (15-Krone-5) hinzugefügt. Innerhalb 2 d kristallisieren farblose Prismen aus.

Kristallstrukturanalysen. Geeignete Kristalle der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichen Na-organischen Verbindungen werden unter trockenem Hexan ausgesucht, in ein perfluoriertes Öl getaucht und im kalten N₂-Strom der Tieftemp.-Anlage auf dem Goniometer-Kopf des Diffraktometers montiert.

Tris(carbazol)natrium-Bis(2.2.1-Kryptand-natrium): Farblose Prismen (C₁₂H₈N)–Na·2 NaC₁₆H₃₂N₂O₅ (M.G. 1232,42), $a = 1302,4$ (1), $b = 1375,7$ (1), $c = 2123,3$ (1) pm, $\alpha = 90,92$ (1)°, $\beta = 105,12$ (1)°, $\gamma = 116,82$ (1)°, $V = 3237,8 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 150$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,264$ g cm⁻³, triklin, $P1$, $Z = 2$, 11491 gemessene Reflexe, 10964 unabhängige zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0,0202$), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0358 \cdot P)^2 + 1,85 P]$, R für 8475 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0,0421$, $wR2$ für alle 10964 Daten = 0,1061, $GOOF = 1,019$, Restelektronendichte: 0,46/–0,47 e/Å³. Weitere Details der Strukturbestimmung: [19].

Bis(carbazol)natrium-Bis(tetrahydrofuran)-(2.2.1-Kryptand-natrium): Farblose Prismen (C₁₂H₈N)₂Na·2 C₄H₈O₂·NaC₁₆H₃₂N₂O₅ (M.G. 855,01), $a = 1185,7$ (1), $b = 1194,6$ (1), $c = 1879,3$ (1) pm, $\alpha = 89,98$ (1)°, $\beta = 75,53$ (1)°, $\gamma = 68,95$ (1)°, $V = 2313,1 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 150$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,228$ g cm⁻³, triklin, $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$, 10706 gemessene Reflexe, 7704 unabhängige zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0,0210$), $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0618 \cdot P)^2 + 2,08 P]$, R für 6093 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0,0410$, $wR2$ für alle 7704 Daten = 0,1536, $GOOF = 1,022$, Restelektronendichte: 0,49/–0,40 e/Å³. Weitere Details der Strukturbestimmung: [19].

Carbazolnatrium-(1.5)-1,2-Dimethoxyethan: Farblose Prismen, C₁₂H₈NNa·½ C₄H₁₀O₂ (M.G. 324,36), $a = 890,5$ (2), $b = 946,2$ (2), $c = 1103,7$ (2) pm, $\alpha = 74,85$ (1)°, $\beta = 84,87$ (1)°, $\gamma = 81,22$ (1)°, $V = 885,9 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,216$ g cm⁻³, triklin, $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, $\mu = 0,10$ mm⁻¹, 3249 gemessene Reflexe im Bereich von 2° ≤ 2θ ≤ 50°, davon 3042 unabhängige und 2601 unabhängige Reflexe ($I > 1,0 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0,0264$), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 228 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,0001 F^2$, $R = 0,0509$, $R_w = 0,0513$, $R_g = 0,0581$, $GOOF = 2,2555$, Restelektronendichte 0,25/–0,17 e/Å³. Alle C-, N-, O- und Na-Lagen werden anisotrop verfeinert. Die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern für CH₃- und CH₂-Gruppen nach dem Reiter-Modell verfeinert.

Carbazolnatrium-Diglyme: Farblose Prismen, C₁₂H₈NNa·C₆H₁₄O₃ (M.G. 323,36), $a = 893,4$ (1), $b = 967,8$ (1), $c = 1116,8$ (1) pm, $\alpha = 67,15$ (1)°, $\beta = 83,24$ (1)°, $\gamma = 89,25$ (1)°, $V = 883,1 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,216$ g cm⁻³, triklin, $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, $\mu = 0,10$ mm⁻¹, 4141 gemessene Reflexe im Bereich von 2° ≤ 2θ ≤ 55°, davon 3899 unabhängige und 3746 unabhängige Reflexe ($I > 0,5 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0,0226$), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 228 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,0001 F^2$, $R = 0,0500$, $R_w = 0,0484$, $R_g = 0,0530$, $GOOF = 2,0244$, Restelektronendichte 0,28/–0,21 e/Å³. Alle C-, N-, O- und Na-Lagen werden anisotrop verfeinert. Die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern für CH₃- und CH₂-Gruppen nach dem Reiter-Modell verfeinert. Eine CH₃-Gruppe des Diglyme-Moleküls ist in zwei Positionen ungeordnet und wird mit einem Split-Modell verfeinert.

Carbazolnatrium-Triglyme: Farblose Quader, C₁₂H₈NNa·C₆H₁₈O₄ (M.G. 367,41), $a = 992,3$ (1), $b = 1177,9$ (1), $c = 1666,5$ (1) pm, $\beta = 101,14$ (1)°, $V = 1911,15 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,227$ g cm⁻³, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, $\mu = 0,11$ mm⁻¹, 4471 gemessene Reflexe im Bereich von 3° ≤ 2θ ≤ 53°, davon 3959 unabhängige und 3241 unabhängige Reflexe ($I > 2,0 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0,0158$), Extinktionskorrektur, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 260 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,0001 F^2$, $R = 0,0410$, $R_w = 0,0401$, $R_g = 0,0461$, $GOOF = 2,4321$, Restelektronendichte 0,22/–0,22 e/Å³. Alle C-, N-, O- und Na-Lagen werden anisotrop verfeinert. Die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern für CH₃- und CH₂-Gruppen nach dem Reiter-Modell verfeinert. Das O-Zentrum O(3) sowie das C-Zentrum C(26) des Triglyme-Moleküls sind in je zwei Positionen ungeordnet und werden mit einem Split-Modell verfeinert.

Carbazolnatrium-Tetraglyme: Farblose Prismen, $C_{12}H_8NNa \cdot C_{12}H_{24}O_6$ (M.G. 411,46), $a = 933,6$ (1), $b = 2115,2$ (2), $c = 1165,6$ (2) pm, $\beta = 101,00$ (1)°, $V = 2259,5 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,210$ g cm⁻³, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, *STOE-AED-II*-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\mu = 0,10$ mm⁻¹, 4274 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 4000 unabhängige und 2868 unabhängige Reflexe mit ($I > 1.5 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet, Extinktionskorrektur, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 285 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,0001 F^2$, $R = 0,0545$, $R_w = 0,0532$, $R_g = 0,0547$, $GOOF = 3,9334$, Restelektronendichte $0,26/-0,22$ e/Å³. Alle C-, N-, O- und Na-Lagen werden anisotrop verfeinert. Die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern für CH₃- und CH₂-Gruppen nach dem Reiter-Modell verfeinert. Das O-Zentrum O(4) ist in zwei Positionen ungeordnet und wird mit einem Split-Modell verfeinert.

Carbazolnatrium-(15-Krone-5): Farblose Prismen, $C_{12}H_8NNa \cdot C_{10}H_{20}O_5$ (M.G. 409,44), $a = 1116,8$ (1), $b = 2018,4$ (1), $c = 1918,0$ (1) pm, $\beta = 91,375$ (1)°, $V = 409,44 \cdot 10^6$ pm³ ($T = 150$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1,258$ g cm⁻³, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$, *STOE-Siemens-P4*-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\mu = 0,11$ mm⁻¹, 8235 gemessene Reflexe zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 7500 unabhängige und 7500 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0,0243$), Extinktionskorrektur, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 524 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0352 \cdot P)^2 + 1,28 P]$, R für 5360 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0,0410$, $wR2$ für alle 7500 Daten = 0,0975, $GOOF = 1,033$, Restelektronendichte $0,18/-0,16$ e/Å³. Alle C-, N-, O- und Na-Lagen werden anisotrop verfeinert. Die H-Zentren werden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern für CH₃- und CH₂-Gruppen nach dem Reiter-Modell verfeinert.

Die kristallographischen Daten (ausser den Struktur-Faktoren) für die vorstehend beschriebenen Strukturen sind im *Cambridge Crystallographic Data Centre* deponiert worden. Kopien oder Daten können kostenlos erhalten werden auf Antrag an den Direktor, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK.

MNDO-Berechnungen [31] [32] mit optimierten Na-Parametern [33] sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation *IBM RISC 6000/320* durchgeführt worden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, Vortragsreferat '93 Semester Chemie', *Hoechst AG*, Jahrb. 1994, S. 12–42.
- [2] 'Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie', 4. Aufl., 1952, Ed. C. Lambert und P. von R. Schleyer, Thieme Verlag, Stuttgart, 1993, Bd. E19d.
- [3] Letzte CSD-Suche nach dem in [6] angekündigten Übersichtsartikel in Version 5.08 am 13. Oktober 1995; Suchprogramm: F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comp. Sci.* **1991**, *31*, 187.
- [4] N. Kuhn, M. Schulten, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 1.
- [5] G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880.
- [6] C. Näther, T. Hauck, H. Bock, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 570.
- [7] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1641. Vgl. auch C. T. Abrahams, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, G. N. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1994**, *50*, 504 und zit. Lit.
- [8] R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533.
- [9] K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1261; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1224.
- [10] 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**, *31*, 550.
- [11] H. Block, a) *Acta Nova Leopoldina* **1993**, *38*, 221–233; b) *Mol. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 155–168 sowie c) Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz, *Abh. Math.-Naturw. Klasse*, Jhrg. 1994, Nr. 1, F. Steiner Verlag Wiesbaden GmbH, Stuttgart, S. 1–59.
- [12] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3869.
- [13] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931; *ibid. Int. Ed.* **1994**, *33*, 875.
- [14] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch., B* **1994**, *49*, 1339.
- [15] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, E. Mihokava, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 41
- [16] H. Bock, S. Nick, C. Näther, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2162.
- [17] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch., B* **1994**, *49*, 1012.

- [18] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1995**, *108*, 720; *ibid. Int. Ed.* **1995**, *35*, 631.
- [19] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *Organometallics* **1996**, *15*, eingereicht.
- [20] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2393.
- [21] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 63.
- [22] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 53.
- [23] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *27*, 169–278 und dort zit. Lit.
- [24] a) T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388; J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2251; b) A. S. C. Chan, H.-S. Shieh, J. R. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 171; c) G. Ferguson, M. C. Jennings, H. A. Mirza, R. J. Puddepatt, *Organometallics* **1990**, *9*, 1576.
- [25] a) R. E. Gerkin, W. J. Reppart, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, *42*, 480; b) V. K. Bel'skii, *Kristallografiya* **1985**, *30*, 193.
- [26] H. Bock, H.-F. Herrmann, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 29.
- [27] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 866.
- [28] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 92.
- [29] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6907.
- [30] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, unveröffentlicht, vgl. Dissertation T. Hauck, Universität Frankfurt, 1996.
- [31] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899; M. J. S. Dewar, E. G. Zuebisch, E. F. Healy, I. J. P. Stewart, *ibid.* **1985**, *107*, 3902 und zit. Lit.
- [32] M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2145 und zit. Lit.
- [33] H. Bock, Z. Havlas, S. Nick, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *44*, 449.