

ÜBER METALLALKYL- UND -ARYLVERBINDUNGEN

XXIV*. DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUR VON TRIPHENYLMETHYLNATRIUM-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN

HAJO KÖSTER und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. September 1978)

Summary

The title compound has been prepared and investigated by X-ray diffraction (monoclinic space group $P2_1/n$, $Z = 4$, 2456 reflexions, $R = 0.07$). The structure resembles that of $\text{Ph}_3\text{CLi} \cdot \text{tmeda}$ (tmeda = N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine) and can be described as a contact ion pair of a triphenylmethyl carbanion and a sodium ion coordinated to the bidentate ligand tmeda. The Na ion has close contacts to several C atoms of the π -carbanion (264 pm to the central C(methyl) atom, 288–309 pm to two adjacent C atoms of two phenyl groups). A further short distance (296 pm) exists between Na and a p -C(phenyl) atom of a neighbouring carbanion. Each carbanion is planar in its central part but has twisted and elongated phenyl groups.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung wurde dargestellt und mittels Röntgenbeugung untersucht (monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, 2456 Reflexe, $R = 0.07$). Die Struktur ähnelt der von $\text{Ph}_3\text{CLi} \cdot \text{tmeda}$ (tmeda = N,N,N',N' -Tetramethylethylenediamin) und kann beschrieben werden als Kontakt-Ionenpaar eines Triphenylmethyl-Carbanions und eines Na-Ions, das durch den zweizähligen Liganden tmeda komplexiert ist. Das Na-Ion zeigt kurze Abstände zu mehreren C-Atomen des π -Carbanions (264 pm zum zentralen C(Methyl)-Atom, 288–309 pm zu den beiden anliegenden C-Atomen zweier Phenyl-Gruppen). Ein weiterer kurzer Abstand existiert zwischen Na und einem p -C(Phenyl)-Atom eines benachbarten Carbanions. Jedes Carbanion ist in seinem zentralen Bereich planar; jedoch ist jede Phenylgruppe gestreckt und aus der Ebene herausgedreht.

* XXIII. Mitteilung s. Lit. [1].

In letzter Zeit gelang die Strukturaufklärung verschiedener Lithiumorganyle, die als Addukte von zusätzlichen Elektronendonoren-Liganden in kristalliner Form erhalten und damit röntgenographisch untersucht werden konnten. So gelang die Strukturaufklärung von z.B. Triphenylmethylithium · tmeda (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) [2], Indenyllithium · tmeda [3] und Phenyllithium · tmeda [4]. Hingegen sind nur wenige Strukturuntersuchungen von Organyle der höheren Alkalimetalle bekannt, so z.B. von Cyclopentadienyllithium · tmeda [5] und Fluorenylkalium · tmeda [6].

Es gelang nunmehr die Komplexierung von Triphenylmethylithium mit tmeda und Züchtung von Einkristallen dieses roten Adduktes.

Röntgenstrukturanalyse

Ein Einkristall ($1.4 \times 0.65 \times 0.45$ mm) wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers ($\theta/2\theta$ -Technik, Cu-Strahlung) vermessen.

Die Zellparameter betragen: $a = 903.6(3)$, $b = 1762.7(7)$, $c = 1495.2(4)$ pm, $\beta = 105.43(2)^\circ$, $V = 2.296 \times 10^9$ pm³, $\rho_{\text{röntg}} = 1.11$ g cm⁻³, Raumgruppe = $P2_1/n$, $Z = 4$. Die Struktur wurde an Hand von 2456 signifikanten Reflexen (keine Absorptionskorrektur) mittels Direktmethoden [7] gelöst und mit Hilfe von LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen anisotrop verfeinert [8]. Die H-Atomlagen wurden berechnet und isotrop verfeinert. Der abschliessende *R*-Wert beträgt $R = 0.072$ (gewichtet $R = 0.067$).

In Tabelle 1 sind die Atomparameter und in Tabelle 2 die Atomabstände und -winkel zusammengestellt.

Beschreibung der Struktur

Ähnlich dem Triphenylmethylithium · tmeda [2] kann die Molekülstruktur von Triphenylmethylithium · tmeda als Kontakt-Ionenpaar beschrieben werden (Fig. 1). Das Na-Ion ist einerseits durch die tmeda-Gruppe komplexiert, deren C-Atome starke thermische Schwingungen aufweisen. Hinsichtlich des Triphenylmethyl-Carbanions befindet sich das Na-Ion nicht völlig zentrisch über dem zentralen C(1)-Atom (vgl. Fig. 2). Gegenüber der Lithiumverbindung ist der *sp*²-Charakter des C(1)-Atoms noch stärker ausgeprägt. So weichen die Winkel am Methylkohlenstoffatom nur unwesentlich von 120° ab und C(1) ragt nur um 0.39 pm aus der Ebene der drei Kohlenstoffatome C(2), C(8) und C(14) heraus. Es liegt also ein völlig planares System vor.

Die Phenyrringe sind deutlich gestreckt, woraus verkleinerte Winkel (114–118°) an den zu C(1) gebundenen Kohlenstoff- und an den *para*-C-Atomen resultieren. Die übrigen Winkel sind entsprechend aufgeweitet.

Wie in der Li-Verbindung besitzt auch hier das π -Carbanion Propellergeometrie. Die Torsionswinkel der Phenyrringe gegenüber der durch C(2), C(8), C(14) aufgespannten Ebene betragen 28.3°, 34.7° und 27.6°. Ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Torsionswinkel und den Abständen der C(2)-, C(8)- und C(14)-Atome zum Natrium kann nicht festgestellt werden. Das Natrium-Ion befindet sich zudem näher am C(17)-Atom des benachbarten Triphenylmethylithiumanions (Fig. 2) als am zu C(2) und C(8) vergleichbaren C(14)-Atom, dessen Phenyrring den kleinsten Torsionswinkel aufweist und damit die beste Über-

TABELLE 1

ATOMPARAMETER UND THERMISCHE SCHWINGUNGSPARAMETER DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT $(C_6H_5)_3CNa \cdot tmeda$
 (Bezeichnung der Atome s. Fig. 1. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch: $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)]$).

Atom	x/h	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0.4084(1)	0.7443(1)	0.3628(1)	0.0775(8)	0.0524(6)	0.0937(8)	0.0080(6)	0.0356(7)	0.0109(6)
N(1)	0.6061(4)	0.5656(2)	0.3227(2)	0.0811(21)	0.0958(22)	0.0968(23)	-0.0012(18)	0.0397(18)	0.0262(18)
N(2)	0.3119(4)	0.6151(1)	0.3667(2)	0.1219(26)	0.0568(15)	0.0692(18)	0.0005(14)	0.0421(18)	-0.0069(17)
C(1)	0.2638(3)	0.3522(1)	0.2502(2)	0.0662(19)	0.0521(15)	0.0471(16)	0.0008(12)	0.0165(15)	0.0047(15)
C(2)	0.2132(3)	0.8765(2)	0.3314(2)	0.0634(19)	0.0557(17)	0.0533(17)	0.0057(14)	0.0131(15)	0.0186(16)
C(3)	0.1221(4)	0.8310(2)	0.3727(2)	0.0665(20)	0.0808(21)	0.0507(19)	-0.0011(16)	0.0244(17)	0.0132(18)
C(4)	0.0806(4)	0.8640(2)	0.4506(3)	0.0678(22)	0.1041(28)	0.0847(26)	0.0133(22)	0.0285(20)	0.0181(22)
C(5)	0.1286(5)	0.3223(2)	0.4942(2)	0.1190(34)	0.1023(31)	0.0797(28)	0.0070(25)	0.0449(25)	0.0446(28)
C(6)	0.2165(5)	0.9675(2)	0.4543(3)	0.1759(45)	0.0602(22)	0.0764(27)	-0.0127(19)	0.0406(28)	0.0293(27)
C(7)	0.2573(4)	0.9470(2)	0.3758(2)	0.1147(28)	0.0526(17)	0.0577(20)	-0.0014(15)	0.0261(19)	0.0144(19)
C(8)	0.4092(3)	0.8808(1)	0.2374(2)	0.0723(21)	0.0352(14)	0.0740(20)	-0.0025(14)	0.0251(17)	0.0015(15)
C(9)	0.5398(4)	0.8950(2)	0.3117(2)	0.0780(25)	0.0639(19)	0.1054(26)	-0.0029(18)	0.0158(22)	-0.0128(18)
C(10)	0.6783(5)	0.9179(2)	0.2956(4)	0.0877(32)	0.0625(24)	0.1932(51)	-0.0104(29)	0.0240(33)	-0.0184(23)
C(11)	0.6921(6)	0.9282(2)	0.2080(5)	0.1319(43)	0.0637(26)	0.2683(79)	-0.0220(39)	0.1332(51)	-0.0257(29)
C(12)	0.5629(6)	0.9173(2)	0.1347(4)	0.1698(52)	0.0667(26)	0.1842(54)	-0.0167(29)	0.1277(47)	-0.0183(32)
C(13)	0.4262(4)	0.8952(2)	0.1479(2)	0.1110(30)	0.0569(19)	0.0846(26)	-0.0018(17)	0.0555(23)	-0.0034(20)
C(14)	0.1713(3)	0.8008(2)	0.1827(2)	0.0634(20)	0.0560(17)	0.0454(17)	0.0047(13)	0.0112(14)	0.0063(16)
C(15)	0.2365(4)	0.7513(2)	0.1286(2)	0.0694(20)	0.0590(18)	0.0568(18)	-0.0064(15)	0.0148(16)	0.0007(16)
C(16)	0.1499(4)	0.6995(2)	0.0672(2)	0.1071(30)	0.0623(19)	0.0639(21)	-0.0077(16)	0.0238(21)	-0.0030(21)
C(17)	-0.0064(5)	0.6940(2)	0.0537(2)	0.1003(31)	0.0869(26)	0.0626(23)	-0.0087(18)	0.0095(22)	-0.0217(24)
C(18)	-0.0747(4)	0.7422(2)	0.1032(2)	0.0712(23)	0.1170(30)	0.0663(20)	0.0031(22)	0.0066(19)	-0.0146(24)
C(19)	0.0115(4)	0.7946(2)	0.1652(2)	0.0660(22)	0.0893(23)	0.0588(20)	-0.0070(17)	0.0073(17)	0.0052(20)
C(20)	0.7528(8)	0.6803(5)	0.3897(3)	0.1695(57)	0.3923(110)	0.1170(41)	-0.0395(49)	0.0210(40)	0.1585(68)
C(21)	0.6353(6)	0.6749(4)	0.2347(3)	0.1478(47)	0.2703(72)	0.1128(38)	0.0157(39)	0.0743(35)	0.0851(48)
C(22)	0.5541(10)	0.5922(3)	0.3385(7)	0.2642(96)	0.0826(43)	0.6648(185)	-0.0130(71)	0.2886(118)	0.0486(5)
C(23)	0.4215(5)	0.5653(2)	0.3398(3)	0.1111(37)	0.0668(25)	0.1744(42)	-0.0322(26)	0.0472(34)	-0.0005(2)
C(24)	0.1614(5)	0.6067(2)	0.2988(3)	0.1109(33)	0.0741(24)	0.1226(31)	-0.0011(22)	0.0445(28)	-0.0199(2)
C(25)	0.3004(7)	0.5945(2)	0.4601(3)	0.2736(70)	0.1011(32)	0.1155(34)	-0.0042(26)	0.0987(41)	-0.0421(4)

TABELLE 2

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IN $(C_6H_5)_3CNa \cdot tmeda$

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Na—N(1)	245.8(4)	N(1)—Na—N(2)	76.6(1)
Na—N(2)	244.4(3)	C(1)—Na—C(2)	28.7(1)
Na—C(1)	264.3(3)	C(1)—Na—C(8)	30.4(1)
Na—C(2)	288.6(1)	C(1)—Na—C(3)	52.2(1)
Na—C(3)	304.4(1)	C(1)—Na—C(9)	51.8(1)
Na—C(8)	305.2(1)	C(2)—C(1)—C(8)	119.6(2)
Na—C(9)	308.8(1)	C(2)—C(1)—C(14)	120.7(2)
Na—C(14)	312.5(1)	C(8)—C(1)—C(14)	119.7(2)
Na—C(17) ben.	296.0(1)	C(1)—C(2)—C(3)	123.0(1)
C(1)—C(2)	147.0(3)	C(1)—C(2)—C(7)	122.3(3)
C(1)—C(8)	146.7(3)	C(3)—C(2)—C(7)	114.8(3)
C(1)—C(14)	144.5(2)	C(2)—C(3)—C(4)	121.9(3)
C(2)—C(3)	140.5(5)	C(3)—C(4)—C(5)	122.2(4)
C(2)—C(7)	141.6(4)	C(4)—C(5)—C(6)	116.5(4)
C(3)—C(4)	137.5(5)	C(5)—C(6)—C(7)	122.7(3)
C(4)—C(5)	138.3(6)	C(1)—C(8)—C(9)	123.3(3)
C(5)—C(6)	136.7(6)	C(1)—C(8)—C(13)	120.9(3)
C(6)—C(7)	137.0(6)	C(9)—C(8)—C(13)	115.8(3)
C(8)—C(9)	141.1(4)	C(8)—C(9)—C(10)	121.1(4)
C(8)—C(13)	140.9(5)	C(9)—C(10)—C(11)	121.4(4)
C(9)—C(10)	139.5(6)	C(10)—C(11)—C(12)	118.0(5)
C(10)—C(11)	136.1(9)	C(11)—C(12)—C(13)	122.1(5)
C(11)—C(12)	138.6(7)	C(8)—C(13)—C(12)	121.5(3)
C(12)—C(13)	135.9(7)	C(1)—C(14)—C(15)	123.7(3)
C(14)—C(15)	142.1(4)	C(1)—C(14)—C(19)	122.2(3)
C(14)—C(19)	140.2(4)	C(15)—C(14)—C(19)	114.1(2)
C(15)—C(16)	138.0(4)	C(14)—C(15)—C(16)	122.5(3)
C(16)—C(17)	137.6(6)	C(15)—C(16)—C(17)	121.5(3)
C(17)—C(18)	137.7(6)	C(16)—C(17)—C(18)	117.9(3)
C(18)—C(19)	139.1(5)	C(17)—C(18)—C(19)	121.1(3)
N(1)—C(20)	146.4(6)	C(14)—C(19)—C(18)	122.9(3)
N(1)—C(21)	141.8(6)	C(20)—N(1)—C(21)	104.9 (4)
N(1)—C(22)	142.1(8)	C(20)—N(1)—C(22)	109.3(5)
N(2)—C(23)	145.7(6)	C(21)—N(1)—C(22)	114.3(6)
N(2)—C(24)	147.3(5)	N(1)—C(22)—C(23)	133.3(6)
N(2)—C(25)	147.0(6)	C(22)—C(23)—N(2)	118.9(5)
C(22)—C(23)	130.0(10)	C(23)—N(2)—C(24)	108.4(3)
		C(23)—N(2)—C(25)	109.8(3)
		C(24)—N(2)—C(25)	110.4(4)

lappung der π -Elektronen des Phenylringes mit dem p -Orbital des Methylkohlenstoffatoms ermöglicht, woraus eine erhöhte Elektronendichte und eine vermehrte Wechselwirkung mit dem Natrium erfolgen sollte.

Da die Abstände des Natriums zu C(17) des benachbarten Triphenylmethylanions von vergleichbarer Grössenordnung sind wie die zu C(2) und C(8), ergibt sich eine Art Kettenstruktur (vgl. Fig. 3). Diese Wechselwirkung des Natriums zu C(17) bedingt auch, dass der Na-tmeda-Ring nicht senkrecht zur C(2), C(8), C(14)-Ebene des Carbanions steht, sondern deutlich zur Seite gedrückt ist (Fig. 2).

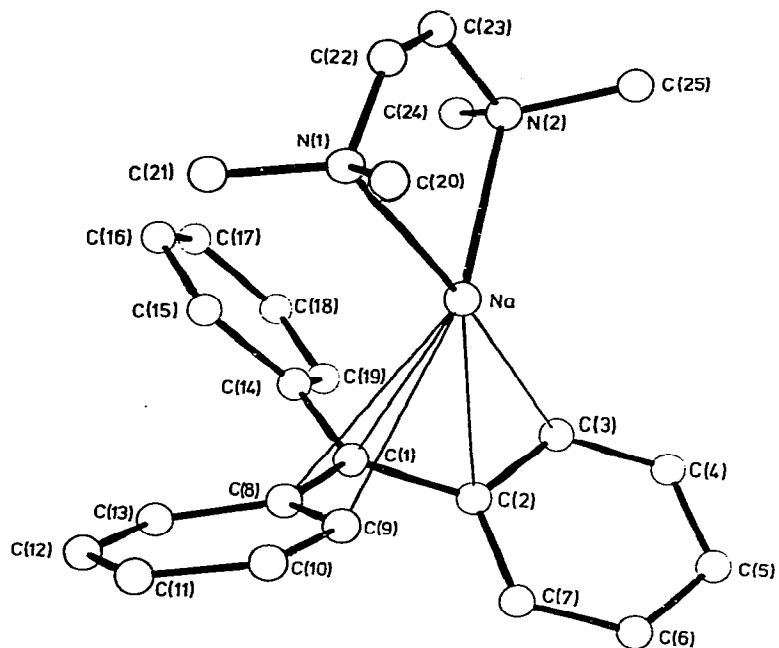


Fig. 1. Molekülstruktur von Triphenylmethylsodium · tmeda.

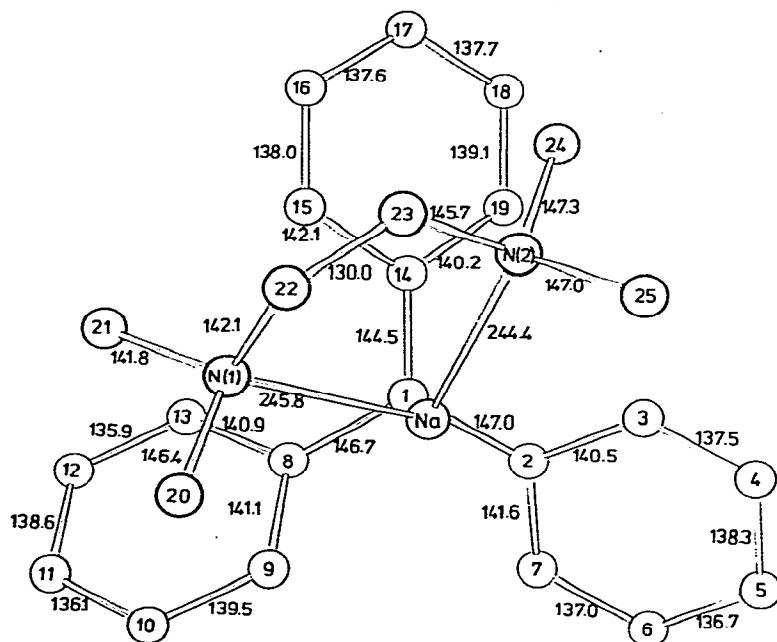


Fig. 2. Projektion von Triphenylmethylsodium · tmeda auf die Ebene der C-Atome 2, 8 und 14.

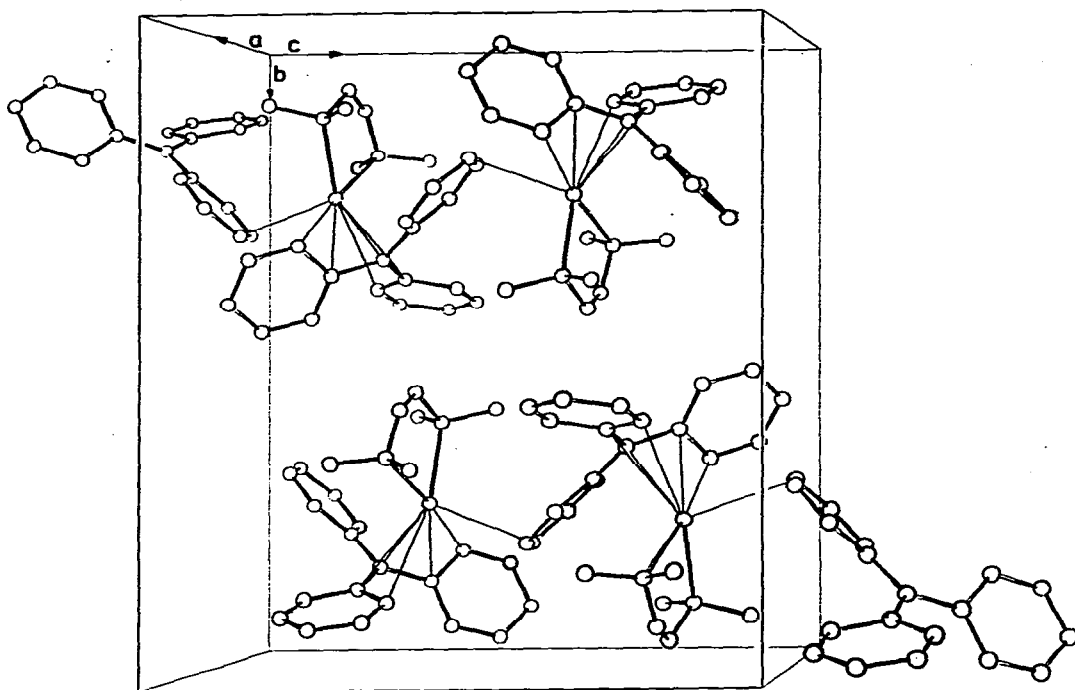


Fig. 3. Elementarzelle von Triphenylmethylnatrium · tmeda.

Experimenteller Teil

Alle Operationen unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Butylnatrium wird durch Umsetzen von Butyllithium mit Natrium-*t*-butylat gewonnen. Tmeda wird über Molekularsieb (4Å) getrocknet und anschliessend destilliert.

(C₆H₅)₃CNa · tmeda erhält man durch Vereinigung einer Aufschlämmung von 288.2 mg (3.60 mmol, 10% Überschuss) Butylnatrium in 25 ml Benzol mit einer Lösung von 798.7 mg (3.27 mmol) Triphenylmethan und 380.0 mg (3.27 mmol) tmeda in 50 ml Benzol. Sofort färbt sich die Lösung tiefrot. Nach 1/4 h Rühren wird filtriert und die Lösung mit 75 ml Hexan versetzt, wobei ein roter Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird. Ausbeute 925.6 mg (74%).

Zur Kristallzüchtung versetzt man das Produkt mit 30 ml Toluol, rührt 1/2 h lang, lässt die ungelösten Anteile absitzen und pipettiert die überstehende Lösung in ein Kristallisationsrohr, das abgeschmolzen und auf 0°C abgekühlt wird. Gef.: C, 77.2; H, 7.9; N, 6.1; Na, 5.9. C₂₅H₃₁N₂Na (382.53) Ber. C, 78.50; H, 8.17; N, 7.32; Na, 6.00%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Frau H. Effinger wird für ihre Mithilfe bei den präpara-

tiven Arbeiten, Herrn Dr. T. Greiser für die röntgenographischen Vermessungen gedankt.

Literatur

- 1 H. Köster, D. Thoennes und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 1.
- 2 J.J. Brooks und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7333.
- 3 W.E. Rhine und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 737.
- 4 D. Thoennes und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 11 (1978) 3157.
- 5 T. Aoyagi, H.M.M. Shearer, K. Wade und G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 164.
- 6 R. Zerger, W. Rhine und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.
- 7 Multan 74, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1971) 368.
- 8 G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1975.