



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 517 (1996) 81–88

Journal  
of Organometallic  
Chemistry

# Über Metallalkyl- und Arylverbindungen LV.<sup>1</sup> Cyclopentadienyl- und Indenyl-Verbindungen des Kaliums und Natriums

Volker Jordan, Ulrich Behrens, Falk Olbrich, Erwin Weiss \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Deutschland*

Eingegangen den 26. September 1995

## Abstract

The syntheses and crystal structures of the following solvated compounds are described: [cyclopentadienyl potassium(Et<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (1) (multidecker structure), [indenyl sodium(PMDTA)] (2) (PMDTA = N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine) (monomeric), [indenyl potassium(TMEDA)]<sub>n</sub> (3) (TMEDA = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) (polymeric, zig-zag chain), and [indenyl potassium(PMDTA)]<sub>n</sub> (4) (polymeric, zig-zag chain). The different coordination modes are the combined result of electrostatic and steric effects.

## Zusammenfassung

Die Darstellung und Kristallstrukturen folgender solvatisierter Verbindungen werden beschrieben: [Cyclopentadienylkalium(Et<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (1) (polymer, Multidecker-Struktur), [Indenylnatrium(PMDTA)] (2) (PMDTA = N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) (monomer), [Indenylkalium(TMEDA)]<sub>n</sub> (3, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin) (polymer, Zickzack-Kette) und [Indenylkalium(PMDTA)]<sub>n</sub> (4) (polymer, Zickzack-Kette). Die verschiedenen Koordinationsweisen resultieren aus der Kombination elektrostatischer und sterischer Effekte.

**Keywords:** Organopotassium compounds; Organosodium compounds; Cyclopentadienyl carbanions; Indenyl carbanions; Crystal structure

## 1. Einleitung

Die Erforschung der alkalimetallorganischen Verbindungen hat in letzter Zeit große Fortschritte gemacht, wobei neben den lange bekannten Lithiumderivaten nun zunehmend auch die schwereren Alkalimetalle Berücksichtigung finden [1]. Systematische Untersuchungen haben eine faszinierende Vielfalt von Typen und Koordinationsmöglichkeiten ergeben, aus deren Zusammenschau die wesentlichen strukturbestimmenden Faktoren erkennbar werden. Eine wichtige Verbindungsklasse

sind die stark polaren Alkalimetallverbindungen des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens, die als Synthesereagentien für "maßgeschneiderte" Metallocen-Katalysatoren (Olefinpolymerisation) große aktuelle Bedeutung haben. In struktureller Hinsicht sind verschiedene Cyclopentadienylverbindungen, besonders des Lithiums, schon seit längerer Zeit relativ gut untersucht [2]. Dabei handelt es sich vorwiegend um Basenaddukte mit Ethern oder Aminen, schon deswegen, weil die unsolvatisierten Verbindungen kaum als Einkristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen zur Verfügung stehen. Andererseits hat die Art der Solvatisierung einen entscheidenden Einfluß auf die Gesamtstruktur der Ionenaggregate und ist daher selbst interessant. Beispielsweise kann Fluorenylnatrium (Natriumfluorenid) je nach Donorligand (z.B. PMDTA = Pentamethyldiethylentri-

<sup>1</sup> LIV. Mitteilung, siehe H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 491 (1995) 19. Dedicated to Professor P. von R. Schleyer on the occasion of his 65th birthday.

\* Corresponding author.

amin, TMEDA = Tetramethylethylendiamin, TMPDA = Tetramethyl-1,3-propylendiamin) drei verschiedene Strukturen (monomer, Polymerkette, Vierring) bilden [3]. Die vorliegende Arbeit erweitert die bisherigen Kenntnisse; auszugsweise wurde darüber schon in einem Übersichtsartikel berichtet [1a].

## 2. Darstellung und Strukturuntersuchungen

Bekanntlich können die Cyclopentadienyle (Cyclopentadienide) der Alkalimetalle direkt aus der relativ starken CH-Säure Cyclopentadien und dem Alkalimetall oder dessen Hydrid MH in Ethern dargestellt werden. Daneben hat in neuerer Zeit die Metallierung von Kohlenwasserstoffen mit alkaliorganischen Verbindungen (*n*-Butyllithium, *n*-Butylnatrium) an Bedeutung gewonnen [1]. In Gegenwart von Donorliganden entstehen die entsprechenden Basenaddukte auch dadurch, daß für die Metallierungsreaktion unmittelbar das Solvat, z.B. *n*-Butylnatrium(TMEDA), verwendet wird. Diese Synthesewege haben sich besonders für die Metallierung der schwächeren CH-Säuren bewährt und neue Verbindungen der schwereren Alkalimetalle zugänglich

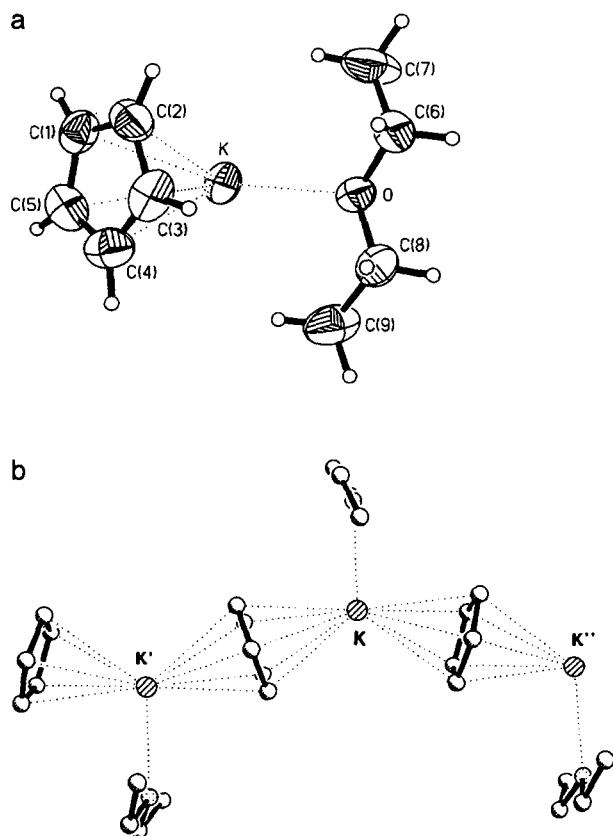


Abb. 1. Asymmetrische Einheit von  $[\text{KCp}(\text{Et}_2\text{O})_n]$  mit Atomnummerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Fehlordnung des Etherliganden nicht dargestellt). (b) Zeichnung der Polymerkette von  $[\text{KCp}(\text{Et}_2\text{O})_n]$  (1).

Tabelle 1(a)  
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Et}_2\text{O})_n]$  (1)

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{KO}$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	178.31
Meßtemperatur (K)	173
Strahlung	$\text{Cu K } \alpha$
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0.5 \times 0.5 \times 0.3$
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$
<i>a</i> (pm)	1056.8(2)
<i>b</i> (pm)	855.7(2)
<i>c</i> (pm)	1334.9(2)
$\beta$ (°)	113.32(2)
Zellvolumen ( $\text{Å}^3$ )	1108.5(4)
Formeleinheiten	$Z = 4$
<i>d</i> (ber.) ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.068
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.80
Beugungswinkel (°)	$153 (2\theta_{\text{max}})$
Unabhängige Reflexe	2246
Signifikante Reflexe	$1959 (> 2\sigma_I)$
Verfeinerte Parameter	145
<i>R</i> -Werte ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0.053$ $wR_2 = 0.145$
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.058$ $wR_2 = 0.151$
Restelektronendichte	$0.37 / -0.36 \text{ eÅ}^{-3}$
Extinktionskoeff.	0.0032(9)

gemacht. Die nachstehend beschriebenen Verbindungen leiten sich von stark sauren Kohlenwasserstoffen ab, daher konnte meist der präparativ einfachere Weg unter Verwendung von Metallhydriden als Metallierungsreagens gewählt werden.

### 2.1. [Cyclopentadienylkalium( $\text{Et}_2\text{O}$ ) $_n$ ] (1)

Cyclopentadienylkalium, synthetisiert aus  $\text{C}_5\text{H}_6$  und KH in Diethylether, kristallisiert direkt mit einem

Tabelle 1(b)  
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 1

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
K	0.1160(1)	0.1536(1)	0.2321(1)	0.053(1)
C(1)	0.3097(2)	0.3289(3)	0.1586(2)	0.057(1)
C(2)	0.3485(2)	0.1713(3)	0.1582(2)	0.059(1)
C(3)	0.4147(2)	0.1245(3)	0.2671(2)	0.060(1)
C(4)	0.4163(2)	0.2499(3)	0.3328(2)	0.062(1)
C(5)	0.3526(2)	0.3751(3)	0.2672(2)	0.059(1)
O	0.1342(2)	-0.1601(2)	0.2687(1)	0.056(1)
C(6)	0.1322(7)	-0.2707(7)	0.1869(4)	0.062(1)
C(7)	0.0335(17)	-0.2049(27)	0.0809(8)	0.093(6)
C(8)	0.2200(8)	-0.2144(10)	0.3755(7)	0.072(2)
C(9)	0.2271(16)	-0.0890(16)	0.4557(11)	0.085(7)
C(61)	0.0550(7)	-0.2709(6)	0.1868(4)	0.061(1)
C(71)	0.0478(19)	-0.2124(27)	0.0790(9)	0.094(6)
C(81)	0.1544(9)	-0.2141(10)	0.3752(6)	0.070(2)
C(91)	0.2279(13)	-0.0886(14)	0.4552(8)	0.073(6)

Die Atome C(6) bis C(91) sind fehlgeordnet und mit je 50%-iger Besetzungsdichte verfeinert (s.o.f. = 0.5).

Tabelle 1(c)  
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Et}_2\text{O})]_n$  (1)

K–O	272.1(2)	K···K'	553.6(1)
K–C(1)	299.9(2)	K'–C(1)	299.1(2)
K–C(2)	299.2(2)	K'–C(2)	300.0(2)
K–C(3)	301.2(2)	K'–C(3)	302.3(2)
K–C(4)	302.9(2)	K'–C(4)	303.2(2)
K–C(5)	302.3(2)	K'–C(5)	301.0(2)
C(1)–C(2)	141.1(4)	C(1)–C(5)	139.4(4)
C(2)–C(3)	140.0(4)	C(3)–C(4)	138.1(4)
C(4)–C(5)	137.8(4)	O–C	143.5(5)
K'–K–K''	145.3(1)	K–O–C	118.1(4) und 122.3(2)
C–O–C	110.8(4)		

Molekül des Lösungsmittels als hellrosa gefärbtes Basenaddukt **1**. Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine Kettenstruktur mit beiderseits  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringen zwischen je zwei Ether-solvatisierten K-Ionen (Fig. 1(b)). Kristallographische Daten, Atomparameter, Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1(a)–1(c) zusammengefasst.

Unter anderem wurden folgende Alkalimetallcyclopentadienyle strukturell untersucht:  $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{TMEDA})$  (monomer) [4],  $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{TMEDA})$  (monomer) [5],  $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(12\text{-Krone-4})$  (monomer) [2c],  $[\text{Na}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TMEDA})]_n$  (Zickzack-Kette) [6],  $[\text{K}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5)(\text{THF})_3]$  ("Klavierstuhlgeometrie") [7],  $[\text{K}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]_n$  (Zickzack-Kette) [8a],  $[\text{Na}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PY})_3]$  (PY = Pyridin, "Klavierstuhlgeometrie") und  $[\text{K}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PY})_2]_n$  (Zickzack-Kette) [8b]. Dementsprechend ist **1** ein besonders einfaches, da unsubstituiertes und nur mit Diethylether solvatisiertes Beispiel. Hieraus erklärt sich seine Polymerstruktur, vergleichbar mit den ausgeprägten Zickzack-Ketten in  $[\text{Na}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{TMEDA})]_n$ . Hier erfolgen die Abknickungen an den Na(TMEDA)-Gruppen mit Na–Na–Na-Winkeln von 128 und 119°. Die sterisch weniger anspruchsvollen  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle in Verbindung mit den größeren K-Ionenradien erlauben größere K'–K–K''-Winkel (145°), also eine deutlich weniger geknickte Multideckerstruktur. Die Abwinkelungen sollten bei den Analogverbindungen mit Rb und Cs noch weiter abnehmen, und ähnliche Multideckerstrukturen können auch im Kristall für die nicht-solvatisierten, einfachen Alkalimetallcyclopentadienyle,  $\text{MCp}$ , erwartet werden. Hier scheiterten Kristallstrukturuntersuchungen bisher an der Nichtverfügbarkeit von Einkristallen. Große strukturelle Ähnlichkeit besteht auch zwischen **1** und dem solvenfreien  $[\text{K}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)]_n$ . Hier wurden zwischen je zwei parallelen Polymerketten intermolekulare Wechselwirkungen (zwischen K und zwei  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atomen des Nachbarstrangs ca. 370 pm) angenommen und für die Zickzackform der Ketten verantwortlich gemacht [8a]. Diese Aussage darf im Licht neuerer Untersuchungen bezweifelt werden;

wahrscheinlich ist für die Abwinkelung der Raumbedarf der sterisch anspruchsvollen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen wichtiger. Strukturchemisch wirksame K–C-Abstände sind wesentlich kürzer, z.B. betragen in **1** die K– $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Abstände nur 299–303 pm.

Die asymmetrische Einheit von **1** besteht aus einer Formeleinheit  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Et}_2\text{O})$  (Fig. 1(a)), aus der durch die *a*-Gleitspiegelung und Translation entlang der *a*-Achse die polymere Kette entsteht (Fig. 1(b)). Die Ether-Moleküle sind im untersuchten Kristall fehlgeordnet; ihre Atomlagen wurden mit einem Modell mit je zwei Orientierungen der Ethyl-Gruppen verfeinert.

## 2.2. Indenylnatrium (PMDTA) (2)

Die Strukturen von zwei Alkalimetallindenyl-Verbindungen (Indenide) sind schon länger bekannt:  $[\text{Li}(\eta^5\text{-indenyl})(\text{TMEDA})]$  (monomer) [9] und  $[\text{Na}(\eta^1, \eta^2\text{-indenyl})(\text{TMEDA})]_n$  (Zickzackkette) [10]. Wir hatten schon früher **2** aus Inden durch Metallierung mit *n*-Butylnatrium und anschließendem Zusatz von PMDTA synthetisiert [11]. Die Röntgenstrukturuntersuchung verkomplizierte sich infolge einer Kristallverzwillingung [12].

Verbindung **2** bildet infolge der sterisch anspruchsvollen, dreizähligen N-Liganden Einzelmoleküle, in denen das durch PMDTA-solvatisierte Na-Ion etwa zentrisch über dem Fünfring des Indenyl-Ions liegt (Na–C 270.2(5)–279.8(5) pm; Na–N 243.9(4)–248.8(4) pm). Im analog gebauten  $\text{Na}(\eta^5\text{-fluorenyl})(\text{PMDTA})$  variieren die Na–C-Abstände stärker [3]. Im Vergleich dazu bildet die entsprechende Verbindung mit dem zweizähligen TMEDA-Liganden Zickzack-Ketten aus, doch ist aus sterischen Gründen keine doppelte  $\eta^5$ -Koordination mehr möglich, sondern nur noch eine unsymmetrische  $\eta^1, \eta^2$ -Koordination.

In einem Übersichtsartikel [1a] wurde irrtümlicherweise eine Struktur von  $\text{K}(\text{fluorenyl})(\text{PMDTA})$  aufgeführt. Tatsächlich handelt es sich bei dieser Figur

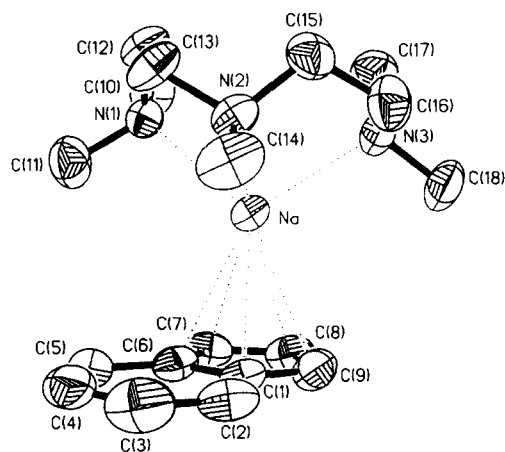


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** (monomer).

Tabelle 2(a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[K(C_9H_7)(TMEDA)]_n$  (3)

Summenformel	$C_{15}H_{23}KN_2$
Molare Masse ( $g\ mol^{-1}$ )	270.45
Meßtemperatur (K)	173
Strahlung	Cu K $\alpha$
Kristallgröße ( $mm^3$ )	$0.6 \times 0.4 \times 0.3$
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$
$a$ (pm)	1446.5(2)
$b$ (pm)	997.9(2)
$c$ (pm)	2221.7(3)
$\beta$ (°)	94.38(2)
Zellvolumen ( $\text{Å}^3$ )	3197.6(9)
Formeleinheiten	$Z = 8$
$d(\text{ber.})$ ( $g\ cm^{-3}$ )	1.124
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	2.78
Beugungswinkel (°)	153 ( $2\theta_{\text{max}}$ )
Unabhängige Reflexe	3152
Signifikante Reflexe	2891 ( $> 2\sigma_I$ )
Verfeinerte Parameter	229
R-Werte ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0.041$ $wR_2 = 0.117$
R-Werte (all Reflexe)	$R_1 = 0.045$ $wR_2 = 0.119$
Restelektronendichte	$0.32 / -0.31\ e\ \text{Å}^{-3}$
Extinktionskoeff.	0.0011(2)

Tabelle 2(b)

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 3

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
K	0.4807(1)	0.2408(1)	0.3073(1)	0.032(1)
C(1)	0.4146(1)	-0.0436(2)	0.2590(1)	0.029(1)
C(2)	0.3230(1)	-0.0836(2)	0.2679(1)	0.035(1)
C(3)	0.3050(1)	-0.1533(2)	0.3187(1)	0.038(1)
C(4)	0.3766(1)	-0.1857(2)	0.3631(1)	0.037(1)
C(5)	0.4670(1)	-0.1501(2)	0.3558(1)	0.033(1)
C(6)	0.4887(1)	-0.0788(2)	0.3038(1)	0.028(1)
C(7)	0.5728(1)	-0.0301(2)	0.2832(1)	0.032(1)
C(8)	0.5513(1)	0.0336(2)	0.2278(1)	0.034(1)
C(9)	0.4553(1)	0.0273(2)	0.2121(1)	0.033(1)
N(1)	0.3531(1)	0.2803(2)	0.3981(1)	0.041(1)
N(2)	0.5613(1)	0.2435(2)	0.4316(1)	0.044(1)
C(10)	0.6390(9)	0.3464(21)	0.4379(11)	0.049(2)
C(11)	0.6021(11)	0.1148(10)	0.4493(6)	0.052(2)
C(12)	0.4894(7)	0.2951(8)	0.4699(4)	0.049(2)
C(13)	0.3953(3)	0.2249(5)	0.4535(2)	0.045(1)
C(14)	0.3197(4)	0.4119(8)	0.4037(3)	0.047(1)
C(15)	0.2701(3)	0.1939(7)	0.3773(3)	0.066(2)
C(16)	0.6161(9)	0.3545(23)	0.4368(11)	0.058(3)
C(17)	0.6141(14)	0.1227(17)	0.4400(7)	0.080(5)
C(18)	0.4875(8)	0.2352(11)	0.4739(5)	0.086(4)
C(19)	0.4070(4)	0.3095(9)	0.4562(2)	0.078(2)
C(20)	0.2899(5)	0.3929(11)	0.3854(4)	0.087(3)
C(21)	0.3092(5)	0.1576(7)	0.4000(3)	0.080(2)

Die Atome C(10) bis C(21) sind fehlgeordnet und mit je 50%-iger Besetzungsdichte verfeinert (s.o.f. = 0.5).

um das N-Analogon  $[K(\text{carbazolyl})(\text{PMDTA})]_2$  mit

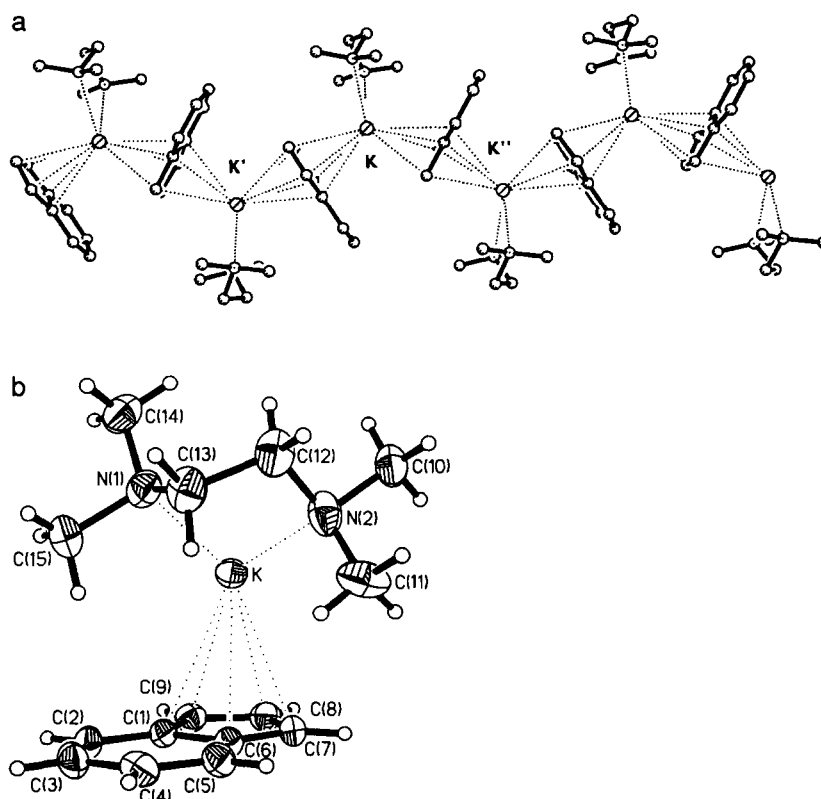


Abb. 3. (a) Zeichnung einer Polymerkette von  $[K(\text{indenyl})(\text{TMEDA})]_n$  (3). K–C-Kontakte bis 320 pm sind durch gestrichelte Linien dargestellt. (b) Asymmetrische Einheit von  $[K(\text{indenyl})(\text{TMEDA})]_n$  (3) mit Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Fehlordnung des TMEDA-Liganden nicht dargestellt).

Tabelle 2(c)

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von  $[K(C_9H_7)(TMEDA)]$  (3)

K–N(1)	286.5(2)	K–N(2)	291.4(2)
K–C(1)	315.6(2)	K–C(6)	319.2(2)
K–C(7)	307.9(2)	K–C(8)	295.2(2)
K–C(9)	300.4(2)	K'–C(1)	307.1(2)
K'–C(6)	311.3(2)	K'–C(7)	310.2(2)
K'–C(8)	305.0(2)	K'–C(9)	304.6(2)
C(1)–C(2)	141.2(2)	C(1)–C(9)	142.3(2)
C(1)–C(6)	145.0(2)	C(2)–C(3)	136.9(2)
C(3)–C(4)	141.2(2)	C(4)–C(5)	137.6(2)
C(5)–C(6)	141.3(2)	C(6)–C(7)	141.8(2)
C(7)–C(8)	139.9(2)	C(8)–C(9)	140.7(2)
K···K'	564.8(1)		
K'–K–K''	124.1(1)	N(1)–K–N(2)	64.1(1)

bekannter Struktur, entsprechend einem Dimer [13].

### 2.3. $[Indenylkalium(TMEDA)]_n$ (3)

Die analog zu **1** synthetisierte grüne Verbindung zeigt infolge der geringeren Haptizität der Solvatbase wieder eine Zickzack-Kettenstruktur (Abb. 3, Tabellen 2(a)–2(c)). Dabei sind die K-Ionen an den Fünfring der Indenid-Ionen  $\eta^5$ -koordiniert mit unsymmetrischer Geometrie, d.h. stärker variierenden K–C<sub>sp</sub>-Abständen (295–319 pm). Es besteht also große Strukturähnlichkeit zur analogen Natriumverbindung  $[Na(\eta^1, \eta^2-indenyl)(TMEDA)]_n$ , doch sind hier infolge des kleineren Metallradius die Verzerrungen noch größer [10]. Auch der TMEDA-Ligand in **3** ist leicht unsymmetrisch gebunden (K–N 286.5 und 291.4 pm). Seine Ethylenbrücke (C(12) und C(13)) und die Methylgruppen zeigen die bei metallkoordinierten TMEDA-Liganden häufig beobachteten Fehlordnungen. Sie konnten durch ein Modell mit doppelten C-Lagen (C(10)–C(15) und C(16)–C(21), Besetzungsfaktor jeweils 0.5) berücksichtigt werden. Im planaren Indenid-Ion entsprechen die C–C-Abstände und Winkel bekannten Werten (vgl. z.B. [10]).

### 2.4. $[Indenylkalium(PMDTA)]_n$ (4)

Auch **4** liegt im Kristall mit gefalteten Polymerketten vor, doch ist deren Struktur noch komplizierter als die von **3** (Abb. 4(a) und 4(b), Tabellen 3(a)–3(c)). Außerdem besteht die asymmetrische Einheit der orthorhombischen Elementarzelle aus zwei Formeleinheiten K(indenyl)(PMDTA) mit K(1), Indenid 1: C(1)–C(9), PMDTA 1: (N(1)–N(3), C(10)–C(18) und K(2); Indenid 2: C(19)–C(27), PMDTA 2 (hierfür Fehlordnungsmodell mit jeweils zwei Atomlagen, Besetzungsfaktor 0.5: N(4)–N(6), C(28)–C(36) und N(41)–N(61), C(37)–C(45)). Durch Anwendung von Symmetrieeoperationen (2<sub>1</sub>-Schraubungen, Gleitungen, Translationen)

entstehen hieraus zwei Sorten paralleler Polymerketten, die miteinander nicht in Wechselwirkung treten. Im Folgenden wird nur eine der Ketten näher beschrieben (Abb. 4(a)), die zweite ist dazu sehr ähnlich.

In der Kette sind die K(PMDTA)-Einheiten so plaziert, daß sie zum Fünfring eines Indenid-Ions  $\eta^5$ -, zu dem des nächsten Indenid-Ions aber nur  $\eta^3$ -koordiniert sind. Diese Koordinationen ergeben sich, wenn man, entsprechend bisheriger Erfahrung, nur K–C-Kontakte bis zu etwa 330 pm berücksichtigt. Die K–C-Abstände der  $\eta^5$ -Koordinations sind deutlich kürzer (in Kette 1: 308.4 bis 315.2 pm, in Kette 2: 307.4 bis 315.5 pm) als die der  $\eta^3$ -Koordinations (329.4 bis 330.5 bzw. 319.5 bis 329.8 pm). Diese unsymmetrische Koordination äußert sich auch dadurch, daß die Ebene des Carbanions nicht senkrecht zur K–K'-Verbindungsline steht (K': symmetrieverwandtes K-Ion). Für die Struktur des Indenids und des PMDTA-Liganden gilt Ähnliches wie für Verbindung **3**.

Die Polymerstruktur von **4** im Vergleich zu dem Auftreten von Monomeren beim analogen Indenylnatrium(PMDTA) (**2**) ist somit allein aus den unterschiedlichen Ionenradien von K (133 pm) und Na (97

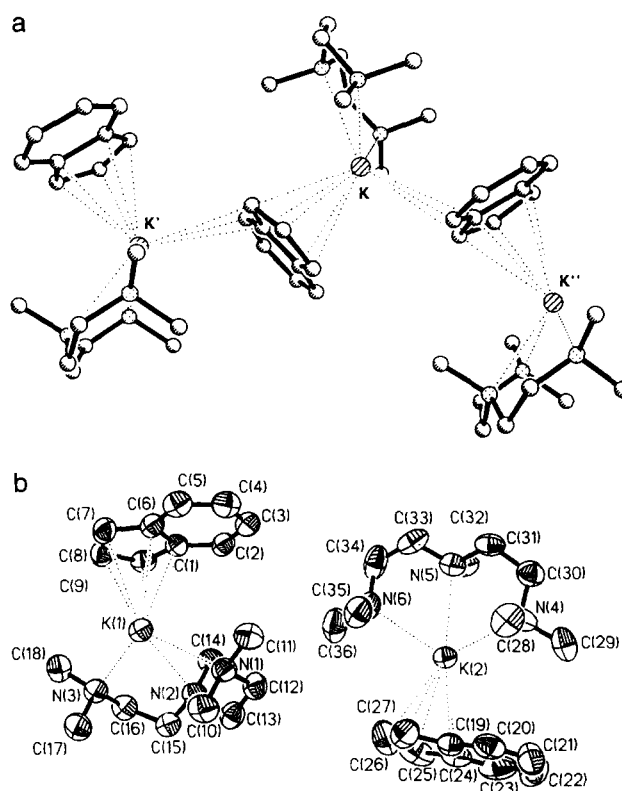


Abb. 4. (a) Zeichnung einer Polymerkette von  $[K(indenyl)(PMDTA)]_n$  (**4**). K–C-Kontakte bis 330 pm sind durch gestrichelte Linien dargestellt. (b) Asymmetrische Einheit von  $[K(indenyl)(PMDTA)]_n$  (**4**) mit Atomnummerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Fehlordnung des PMDTA-Liganden an K(2) nicht dargestellt).

Tabelle 3(a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\text{K}(\text{C}_9\text{H}_7\text{X}(\text{PMDTA}))_n]_n$  (4)

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{KN}_3$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	327.55
Meßtemperatur (K)	173
Strahlung	Cu K $\alpha$
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0.5 \times 0.3 \times 0.3$
Kristallklasse	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1ca$
$a$ (pm)	1093.7(2)
$b$ (pm)	1669.6(2)
$c$ (pm)	2100.4(3)
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	3835.4(10)
Formeleinheiten	$Z = 8$
$d(\text{ber.})$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.134
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.41
Beugungswinkel ( $^\circ$ )	153 ( $2\theta_{\text{max}}$ )
Unabhängige Reflexe	4247
Signifikante Reflexe	3391 ( $> 2\sigma_I$ )
Verfeinerte Parameter	526
$R$ -Werte ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0.092$ $wR_2 = 0.224$
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.106$ $wR_2 = 0.239$
Restelektronendichte	$1.50 / -0.70 \text{ e\AA}^{-3}$
Extinktionskoeff.	0.0029(6)
Flack-Parameter	0.04(2)

pm) zu erklären. Sie ermöglichen bei **4** eine größere Koordination und eine relativ geringere Bedeckung des Metallions durch die Base PMDTA. Während das Solvat  $\text{Na}(\text{PMDTA})^+$  eine nahezu halbkugelförmige Gestalt mit großen N–Na–N-Winkeln (ca.  $68^\circ$ ) annimmt, ist  $\text{K}(\text{PMDTA})^+$  mehr kegelförmig mit kleineren N–K–N-Winkeln (ca.  $60^\circ$ ). Man vergleiche hierzu auch  $[\text{NaPh}(\text{PMDTA})]_2$  [14] und die sterischen Effekte in  $\text{Na}(1\text{-phenyl-cyclohexenyl})(\text{PMDTA})$ , die hier zu einer  $\eta^6$ -Koordination des solvatisierten Kations an den Phenyl-Teil des Carbanions führen [15].

Alle hier beschriebenen Verbindungen sind weitere Beispiele für die bei alkalimetallorganischen Verbindungen strukturbestimmenden Faktoren. Demnach liegen stets Ionen-Aggregate vor mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen (solvatisierten) Kationen und Anionen. Dabei wird ein Maximum an Kontakten zwischen dem Metall und negativ polarisierten C-Atomen angestrebt, deren Ausmaß maßgeblich durch sterische Faktoren beeinflusst wird. Größere Kationen ermöglichen eine größere Zahl von Kontakten, wie die Beispiele mit Kalium im Vergleich zu analogen Natrium- oder gar Lithiumverbindungen zeigen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Verbindungen wurden mit Inertgasschutz (Argon) und unter Verwendung sorgfältig getrockneter

Tabelle 3(b)

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **4**

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
K(1)	0.7253(1)	0.9936(1)	0.0687(1)	0.047(1)
K(2)	0.3092(1)	0.5199(1)	0.1824(1)	0.050(1)
C(1)	0.5092(6)	0.9720(4)	-0.0241(3)	0.048(1)
C(2)	0.4552(6)	0.8955(4)	-0.0172(3)	0.053(1)
C(3)	0.5009(8)	0.8316(4)	-0.0511(3)	0.061(2)
C(4)	0.6002(8)	0.8403(4)	-0.0919(3)	0.063(2)
C(5)	0.6573(7)	0.9132(4)	-0.1005(3)	0.059(2)
C(6)	0.6132(7)	0.9803(4)	-0.0669(3)	0.050(1)
C(7)	0.6506(7)	1.0617(4)	-0.0657(3)	0.061(2)
C(8)	0.5729(7)	1.1020(4)	-0.0222(3)	0.061(2)
C(9)	0.4864(6)	1.0490(4)	0.0018(3)	0.054(1)
N(1)	0.7602(5)	0.8371(3)	0.1199(2)	0.051(1)
N(2)	0.5973(5)	0.9484(3)	0.1893(2)	0.052(1)
N(3)	0.6956(5)	1.1123(3)	0.1680(3)	0.053(1)
C(10)	0.8747(6)	0.8494(5)	0.1527(4)	0.064(2)
C(11)	0.7761(8)	0.7803(4)	0.0686(3)	0.064(2)
C(12)	0.6633(7)	0.8101(4)	0.1628(3)	0.059(2)
C(13)	0.6318(7)	0.8694(4)	0.2150(3)	0.059(2)
C(14)	0.4747(7)	0.9445(5)	0.1604(4)	0.065(2)
C(15)	0.6026(7)	1.0088(4)	0.2390(3)	0.054(2)
C(16)	0.5987(6)	1.0945(4)	0.2133(3)	0.059(2)
C(17)	0.8139(8)	1.1149(5)	0.1988(4)	0.071(2)
C(18)	0.6721(7)	1.1904(4)	0.1376(4)	0.065(2)
C(19)	0.5271(6)	0.4892(4)	0.2730(3)	0.051(1)
C(20)	0.5796(7)	0.4129(5)	0.2616(4)	0.070(2)
C(21)	0.5301(13)	0.3468(6)	0.2898(5)	0.099(3)
C(22)	0.4297(13)	0.3525(8)	0.3308(6)	0.111(4)
C(23)	0.3750(9)	0.4247(8)	0.3422(4)	0.096(3)
C(24)	0.4218(9)	0.4950(5)	0.3150(3)	0.064(2)
C(25)	0.3904(9)	0.5763(7)	0.3180(5)	0.094(3)
C(26)	0.4725(11)	0.6173(6)	0.2786(6)	0.106(4)
C(27)	0.5550(8)	0.5657(5)	0.2521(5)	0.078(2)
N(4)	0.3683(18)	0.3721(20)	0.1114(12)	0.065(7)
N(5)	0.2379(9)	0.5045(7)	0.0493(5)	0.051(2)
N(6)	0.3156(15)	0.6576(9)	0.1006(8)	0.061(4)
C(28)	0.4835(13)	0.3807(12)	0.0945(10)	0.076(5)
C(29)	0.3479(24)	0.2954(17)	0.1530(17)	0.072(7)
C(30)	0.2785(20)	0.3570(11)	0.0590(7)	0.069(4)
C(31)	0.2722(13)	0.4287(10)	0.0152(6)	0.062(3)
C(32)	0.1104(13)	0.4993(10)	0.0696(6)	0.060(4)
C(33)	0.2598(14)	0.5738(11)	0.0096(7)	0.069(4)
C(34)	0.2420(17)	0.6507(10)	0.0434(10)	0.086(5)
C(35)	0.4499(16)	0.6529(12)	0.0878(10)	0.080(5)
C(36)	0.2876(29)	0.7327(16)	0.1353(13)	0.103(9)
N(41)	0.3396(17)	0.3863(17)	0.1011(14)	0.061(6)
N(51)	0.4328(12)	0.5516(8)	0.0593(6)	0.062(3)
N(61)	0.2683(13)	0.6711(8)	0.1164(6)	0.044(3)
C(37)	0.2260(16)	0.3890(9)	0.0721(8)	0.060(3)
C(38)	0.3728(33)	0.3146(18)	0.1321(19)	0.097(12)
C(39)	0.4446(18)	0.4015(9)	0.0486(8)	0.069(4)
C(40)	0.4345(17)	0.4833(9)	0.0168(8)	0.065(4)
C(41)	0.5520(18)	0.5587(13)	0.0905(8)	0.086(5)
C(42)	0.4001(18)	0.6240(11)	0.0276(7)	0.072(4)
C(43)	0.3620(18)	0.6909(9)	0.0703(8)	0.074(5)
C(44)	0.1544(16)	0.6508(11)	0.0854(9)	0.072(4)
C(45)	0.2502(19)	0.7325(14)	0.1629(10)	0.064(5)

Die Atome N(4) bis C(45) sind fehlgeordnet und mit je 50%-iger Besetzungsdichte verfeinert (s.o.f. = 0.5).

Tabelle 3(c)

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von  $[K(C_9H_7)(PMDTA)]$  (4)

Molekül 1		Molekül 2	
K(1)–N(1)	285.1(5)	K(2)–N(4/41)	289(3) *
K(1)–N(2)	299.1(5)	K(2)–N(5/51)	294(2) *
K(1)–N(3)	289.6(6)	K(2)–N(6/61)	289(2) *
K(1)–C(1)	308.4(6)	K(2)–C(19)	309.4(6)
K(1)–C(6)	310.9(6)	K(2)–C(24)	307.4(7)
K(1)–C(7)	315.2(7)	K(2)–C(25)	312.9(8)
K(1)–C(8)	311.5(7)	K(2)–C(26)	315.0(10)
K(1)–C(9)	310.8(7)	K(2)–C(27)	315.5(9)
K(1Y)–C(1)	329.4(6)	K(2Y)–C(19)	326.4(7)
K(1Y)–C(2)	330.5(7)	K(2Y)–C(20)	329.9(8)
K(1Y)–C(9)	329.4(7)	K(2Y)–C(27)	319.5(9)
C(1)–C(2)	141.4(8)	C(19)–C(20)	141.8(9)
C(1)–C(9)	141.8(9)	C(19)–C(27)	138.5(10)
C(1)–C(6)	145.7(9)	C(19)–C(24)	145.5(11)
C(2)–C(3)	137.6(10)	C(20)–C(21)	136.5(13)
C(3)–C(4)	139.0(11)	C(21)–C(22)	140(2)
C(4)–C(5)	138.0(10)	C(22)–C(23)	137(2)
C(5)–C(6)	140.9(10)	C(23)–C(24)	140.1(13)
C(6)–C(7)	142.0(9)	C(24)–C(25)	140.1(13)
C(7)–C(8)	141.8(11)	C(25)–C(26)	140(2)
C(8)–C(9)	139.0(10)	C(26)–C(27)	136.7(15)
K(1)···K(1Y)	618.7(2)	K(2)···K(2Y)	616.3(2)
K(1Y)–K(1)–K(1Y)	124.2(1)	K(2Y)–K(2)–K(2Y)	125.1(1)
N(1)–K(1)–N(3)	111.7(2)	N(4)–K(2)–N(6)	111.2(7)
N(1)–K(1)–N(2)	60.8(2)	N(4)–K(2)–N(5)	60.0(5)
N(2)–K(1)–N(3)	60.7(2)	N(5)–K(2)–N(6)	60.2(4)

<sup>a</sup> Mittelwerte aus zwei fehlgeordneten Lagen.

Lösungsmittel dargestellt. Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) wurden vor Gebrauch über  $CaH_2$  getrocknet und frisch destilliert.

### 3.1. [Cyclopentadienylkalium( $Et_2O$ )]<sub>n</sub> (1)

Eine Lösung von  $KC_5H_5$  (0.4 g, 3.8 mmol), dargestellt aus frisch destilliertem Cyclopentadien und Kaliumhydrid in 20 ml Diethylether, ergab nach mehrfachem Einengen und Kühlen auf 276 K hellrosa gefärbte Plättchen und Quader, die leicht unter Abspaltung von Ether verwittern.

### 3.2. Indenylnatrium(PMDTA) (2)

Zur hellgelben Suspension von *n*-Butylnatrium (1.4 g, 18 mmol) in 40 ml eines Benzol-Hexan-Gemisches (1 : 1) tropft man unter Rühren Inden (2.2 ml, 19 mmol). Es entsteht ein intensiv orangegelbes Reaktionsgemisch, zu dem man nach 30 min unter Eiskühlung PMDTA (5.8 ml, 28 mmol) tropft, dann 15 h rührt und die dann grüngelbe Suspension filtriert (G4-Fritte) und kurz bei verm. Druck trocknet. **2**: Gelbgrüne Kristalle, gut löslich in Benzol, wenig in Hexan. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei 276 K weiteres **2** (bei Raumtemp. etwas thermolabile Kristalle). Gesamtausbeute 5.34 g (98%).

Gef. C, 68.0; H, 9.5; N, 13.6; Na, 7.5. Für  $C_{18}H_{30}N_3Na$  (311.45) ber: C, 69,42; H, 9.70; N, 13.49; Na, 7.38%.

### 3.3. [Indenylkalium(TMEDA)]<sub>n</sub> (3)

Zu einer Suspension von KH (0.66 g, 16.5 mmol) in 30 ml Petrolether (Sdp. 60–70°) fügt man TMEDA (9.7 ml, 65 mmol) und dann Inden (1.9 ml, 16.5 mmol). Man rührt den ausgefallenen grünen Niederschlag von **3** noch 3 h, filtriert und trocknet kurz bei vermindertem Druck. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (thermolabile, leicht verwitternde Stäbchen) entstanden beim Aufbewahren der Mutterlauge bei 243 K. Ausbeute 3.83 g (86%) Gef. C, 65.7; H, 8.7; N, 10.2; K, 15.3. Für  $C_{15}H_{23}N_2K$  (270.5) ber. C, 66.61; H, 8.57; N, 10.36; K, 14.46%.

### 3.4. [Indenylkalium(PMDTA)]<sub>n</sub> (4)

Zur Suspension von KH (0.36 g, 9 mmol) in einem Gemisch von 20 ml *n*-Hexan und 10 ml Benzol fügt man unter Rühren Inden (1.0 ml, 9 mmol) und tropft dann PMDTA (2.2 g, 11 mmol) zu. Nach 4 h Rühren wird der blaßgrüne Niederschlag von **4** abfiltriert und getrocknet. Weiteres Produkt kristallisiert aus der Mutterlauge in grünen Nadeln. Gut löslich in Diethylether, löslich in Benzol, wenig löslich in Hexan. Ausbeute 2.72 g (95%). Gef. C, 65.4; H, 9.3; N, 12.2; K, 11.8. Für  $C_{18}H_{30}N_3K$  (327.55) ber. C, 66.00; H, 9.23; N, 12.83; K, 11.94%. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete dunkelgrüne Nadeln entstanden bei mehrtägigem Stehen (276 K) aus einer Lösung von **4** (0.4 g) in 20 ml Diethylether nach Zugabe von 0.2 ml PMDTA.

## 4. Röntgenographische Untersuchungen

Die Messungen erfolgten mit monochromatischer Cu K $\alpha$ -Strahlung (CAD4-Diffraktometer, Fa. Enraf-Nonius). Die zersetzlichen Kristalle wurden unter Paraffinöl präpariert und unter Kühlung (–100°C) vermessen. In fast allen Fällen wurde das Phasenproblem mit direkten Methoden, bei **1** mit Patterson-Methoden gelöst [16]. Fehlende Atome wurden in nachfolgenden Differenz-fouriersynthesen gefunden und Nichtwasserstoffatome durch LSQ-Rechnungen mit anisotropen, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Dabei wurde zunächst das Program SHELX-76 [17] verwendet und später die Ergebnisse mit dem Programm SHELXL-93 [18] überarbeitet. Bei den Verbindungen **1** und **3** erfolgten Absorptionskorrekturen mit dem Programm DIFABS [19]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsha-

fen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404114, -404115 und -404116, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn PD Dr. J. Kopf sind wir für anregende Diskussionen, Frau C. Bretzke für Hilfe bei den röntgenographischen Messungen zu Dank verpflichtet.

## Literatur und Bemerkungen

- [1] Übersichten: (a) E. Weiss, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1565; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1501; (b) C. Schade und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 169; (c) C. Lambert und P. von R. Schleyer, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, E19d, G. Thieme, Stuttgart, 1993.
- [2] Übersichten: (a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1987) 217; (b) P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 1731; (c) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 1; (d) D. Stalke, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2256; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2168.
- [3] S. Corbelin, J. Kopf und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2417.
- [4] M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 271.
- [5] A. Hammel, W. Schwartz und J. Weidlein, *Acta Crystallogr. C*, 46 (1990) 2337.
- [6] T. Aoyagi, H.M.M. Shearer, K. Wade und G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 21.
- [7] J. Lorberth, S.-H. Shin, S. Wocadlo und W. Massa, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 793; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 735.
- [8] (a) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 563; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 583; (b) G. Rabe, H.W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 11.
- [9] W.E. Rhine und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 737.
- [10] C. Schade, P. von R. Schleyer, P. Gregory, H. Dietrich und W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 19.
- [11] N.P. Lorenzen, *Dissertation*, Hamburg, 1989.
- [12] Die Metrik und Symmetrie der Intensitätsverteilung sprachen zunächst für ein orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 856.1(5)$ ,  $b = 1509.4(2)$  und  $c = 1452.8(8)$  pm; vier Formeleinheiten pro Zelle. Nimmt man aber die gefundenen systematischen Auslöschungen (a) [Reflexe  $h0l$  nur mit  $h + l = 2n$  vorhanden] und (b) [Reflexe  $0k0$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden] ernst, so gelangt man eindeutig zur monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit  $\beta = 90^\circ$ . Es liegt somit eine "pseudomeroedrische Verzwilligung" vor; die scheinbare Laue-Symmetrie mmm erfordert dabei ein Volumenverhältnis der Zwillingspartner von annähernd 1:1. Die röntgenographische Verfeinerung des Zwillings endete bei 10% (bezogen auf F-Werte). Wegen dieses nicht voll befriedigenden Ergebnisses wurde die Kristallstruktur nicht beim FIZ in Karlsruhe hinterlegt. Die Struktur entsprechend Abb. 2 steht aber außer Zweifel.
- [13] K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P.A.A. Klusener und L. Bransma, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1261; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1224.
- [14] U. Schümann, U. Behrens und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 481; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 476.
- [15] S. Corbelin, J. Kopf, N.P. Lorenzen und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 875; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 825.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Programs for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *A Program for the Refining of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1993.
- [19] N. Walker und D. Stuart, DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, *Acta Crystallogr. A*, 39 (1983) 158.