

*Journal of Organometallic Chemistry*, 415 (1991) 293–313  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21941

## Über Metallalkyl- und Aryl-Verbindungen

### XLVII \*. Organonatrium-Verbindungen mit Benzyl-, Xylyl-, Diphenylmethyl- und 1-Phenyl-Ethyl-Carbanionen

Siegfried Corbelin, Nis Peter Lorenzen, Jürgen Kopf und Erwin Weiss \*

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

(Eingegangen den 9. April 1991)

#### Abstract

Several organosodium compounds with the carbanions benzyl (phenylmethanide), diphenylmethyl (diphenylmethanide), *o*-xylyl (*o*-methylphenylmethanide) and 1-phenylethyl (1-phenylethanide) have been synthesized as base adducts with TMEDA (tetramethylethylenediamine) or PMDTA (pentamethyldiethylenetriamine) and studied by X-ray diffraction methods. Their structures are the result of ionic interactions between solvated Na ions and carbanions in combination with steric effects. Always a maximum number of shorter (ca. 260 pm) and longer (up to 300 pm) Na–C contacts is achieved, often by formation of cyclic tetramers or polymer chains. The following compounds have been investigated in detail: [benzylsodium(PMDTA)]<sub>n</sub> (3), [*o*-xylylsodium(TMEDA)]<sub>4</sub> (4), [diphenylmethylsodium(TMEDA)]<sub>4</sub> (5), diphenylmethylsodium(PMDTA) (monomer) (6) and [1-phenylethylsodium(TMEDA)]<sub>n</sub> (7).

#### Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Organonatrium-Verbindungen mit den Carbanionen Benzyl (Phenylmethanid), Diphenylmethyl (Diphenylmethanid), *o*-Xylyl (*o*-Methylphenylmethanid) und 1-Phenylethyl (1-Phenylethanid) als Basenaddukte mit TMEDA (Tetramethylethylenediamin) oder PMDTA (Pentamethyldiethylenetriamin) synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Ihre Strukturen sind das Ergebnis von ionischen Wechselwirkungen zwischen den solvatisierten Na-Ionen und Carbanionen in Kombination mit sterischen Effekten. Stets bildet sich eine maximale Anzahl von kürzeren (ca. 260 pm) und längeren (bis 300 pm) Na–C-Kontakten aus, wodurch vielfach cyclische Tetramere oder Polymerketten entstehen. Im Einzelnen wurden untersucht: [Benzylnatrium-(PMDTA)]<sub>n</sub> (3), [*o*-Xylylnatrium-(TMEDA)]<sub>4</sub> (4), [Diphenylmethylnatrium(TMEDA)]<sub>4</sub> (5), Diphenylmethylnatrium(PMDTA) (monomer) (6) und [1-Phenylethylnatrium(TMEDA)]<sub>n</sub> (7).

\* XLVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. Franz Lux zum 65. Geburtstag gewidmet.

## Einführung, Synthese von Organonatriumverbindungen

Röntgenographische Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen haben eine Vielfalt an Strukturtypen mit monomeren, oligomeren und polymeren Aggregaten ergeben. Verglichen damit sind natriumorganische Verbindungen noch wenig erforscht [2]. Zu den bekannten Beispielen gehören einige einfache Verbindungen wie Methylnatrium [3], Ethylnatrium [4], Natriumacetylid und -propynylid [5] sowie mehrere Solvate, darunter die hier relevanten Verbindungen Triphenylmethylnatrium(TMEDA) (TMEDA = Tetramethylethylendiamin) (**1**) [6], Benzylnatrium(TMEDA) (**2**) [7], Phenylnatrium(PMDTA) [8] und Phenylallylnatrium (PMDTA) (PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin) [1].

Durch Solvatisierung werden Struktur und Aggregation von Organometallverbindungen stark beeinflusst, wie sich bereits deutlich bei Organolithium-Verbindungen, z.B. beim Phenyllithium, zeigte [9]. Wir berichten hier über derartige Effekte bei einigen Organonatrium-Solvaten.

Eine der ersten Strukturuntersuchungen eines Organonatrium-Solvats erfolgte 1979 am Beispiel von  $\text{Na}(\text{CPh}_3)(\text{TMEDA})$  (**1**) [6]. Diese Verbindung ist auch deswegen bemerkenswert, weil sie im Zentrum des Carbanions ein planar koordiniertes C-Atom enthält, wogegen die Methyl-Carbanionen in den einfachen Alkalimethylen pyramidal sind, wie neuere Neutronenbeugungsuntersuchungen an Methylolithium [10], Methylnatrium [3] und Methylkalium [11] eindeutig gezeigt haben.

Wir untersuchten daher einige Organonatrium-Verbindungen mit Carbanionen zwischen Methyl (Methanid) und Triphenylmethyl (Triphenylmethanid), nämlich Benzyl (Phenylmethanid), *o*-Xylyl (*o*-Tolylmethanid) und Diphenylmethyl (Diphenylmethanid), ferner mit dem 1-Phenylethyl-Ion (1-Phenylethanid). Die in Klammern angegebenen alternativen Benennungen bringen den ionischen Charakter besser zum Ausdruck als die herkömmliche Nomenklatur.

Die Erforschung der Organonatrium-Verbindungen wurde wegen ihrer besonderen Reaktionsfähigkeit und daraus resultierenden experimentellen Schwierigkeiten erheblich verzögert. Wesentliche Fortschritte brachte erst die von Lochmann et al. [12] eingeführte Ummetallierungsreaktion, nach der Lithiumorganyle mit löslichen Natriumverbindungen (z.B. Natrium-*t*-butoxid) zu schwerlöslichen Natriumorganyle umgesetzt werden (Gl. 1). Dadurch wurde *n*-Butylnatrium aus *n*-Butyllithium relativ einfach zugänglich und hat sich seinerseits als gutes Metallierungsreagenz erwiesen, sofern die Substrate azider als Butan sind (Gl. 2).



Als solvatisierende Liganden sind nach den bisherigen Erfahrungen die chelatbildenden Amine TMEDA und PMDTA besser als Ether geeignet. Dennoch besteht auch hier die Gefahr einer Metallierung mit anschließender Fragmentierung unter Amid-Bildung [13].

Zur Darstellung der Organonatrium-Solvate kann zunächst das in Kohlenwasserstoffen unlösliche *n*-Butylnatrium isoliert und anschließend als Suspension mit RH und der Base S direkt zum Produkt  $\text{NaR} \cdot \text{S}$  umgesetzt werden (Gl. 3). Dieses Verfahren benutzten wir bereits zur Synthese von  $\text{Na}(\text{CPh}_3)(\text{TMEDA})$  (**1**) [6]. Alternativ kann man  $\text{Na}^n\text{Bu}$  zuerst in ein lösliches Solvat  $\text{Na}^n\text{Bu} \cdot \text{S}$  überführen und dieses dann im homogenen Medium mit RH zum Produkt  $\text{NaR} \cdot \text{S}$  umsetzen (Gl. 4a, 4b). Dieses Verfahren wurde zuerst von v.R. Schleyer et al. [14] benutzt und ist allgemeiner bekannt.

Die anschließend beschriebenen Organonatriumverbindungen wurden durch Metallierung von Toluol, *o*-Xylol, Diphenylmethan und Ethylbenzol, hauptsächlich nach Methode 4, synthetisiert. Bei der Darstellung von Benzylnatrium(PMDTA) erwies es sich zur Vermeidung einer Amidbildung als vorteilhaft nach Methode 3 und unter Kühlung zu arbeiten.

### Benzylnatrium und verwandte Verbindungen

Benzyllithium wurde in strukturchemischer Hinsicht bereits in Form zweier Solvate untersucht, nämlich als Etherat,  $[\text{LiBz}(\text{Et}_2\text{O})]_n$  [15] (Zickzack-Kette mit verbrückenden Benzyl-Einheiten), und als Addukt mit dem zweizähligen Diamin DABCO (Diazabicyclooctan),  $[\text{LiBz}(\text{DABCO})]_n$  [16] (Kette mit verbrückenden DABCO-Liganden).

Beim Benzylnatrium war bisher nur die Struktur seines TMEDA-Komplexes **2** [7] bekannt. Es bildet im Kristall cyclische Tetramere,  $[\text{NaBz}(\text{TMEDA})]_4$ , wobei Benzyl- und Na-Ionen alternierend einen achteckigen planaren Ring aufbauen. Dabei stehen die Benzyl-Anionen mit ihren Methylen-C-Atomen ( $\text{C}_\alpha$ ) in Kontakt mit je zwei Na-Ionen und sind selbst planar, in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen an  $\text{MCH}_3\text{M}^+$ -Modellen ([7] und dort zit. Lit.). Diese Struktur zeigt auch die weiter unten behandelte Verbindung  $[\text{Na}(\textit{o}$ -methylbenzyl)(TMEDA)]<sub>4</sub> (**4**).

#### $[\text{Benzylnatrium}(\text{PMDTA})]_n$ (**3**)

Zur Untersuchung von Solvat-Einflüssen auf die Struktur stellten wir das Addukt von Benzylnatrium mit der dreizähligen *N*-Base PMDTA her. Erfahrungsgemäß wird die Geschwindigkeit der Metallierungsreaktion durch *N*-Liganden deutlich gesteigert. Unter den im Experimentellen Teil beschriebenen optimierten Reaktionsbedingungen wurden gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $\text{NaBz}(\text{PMDTA}) \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  erhalten und röntgenographisch untersucht.

Im Unterschied zu **2** ist **3** im Kristall ein Polymer. Na- und Benzyl-Ionen alternieren in einer Zickzack-Kette, deren Scheitelpunkte die solvatisierten Na-Ionen bilden. In Fig. 1 liegen alle Na-Ionen in der Projektionsebene; jedes Na-Ion befindet sich etwa symmetrisch zwischen den  $\text{C}_\alpha$ -Atomen zweier Benzyl-Anionen. Die beiden Na–C-Abstände sind fast identisch und relativ lang (275 und 279 pm; vgl. 264 pm in **2**). Verglichen mit  $\text{Na}(\text{TMEDA})^+$  ist das Ion  $\text{Na}(\text{PMDTA})^+$  sterisch anspruchsvoller. Seine etwa halbkugelförmige Gestalt schirmt das Na-Ion einseitig völlig ab. Durch diese sterische Behinderung erklären sich die in **3** längeren Kontakte zu den benachbarten Benzyl-Anionen.

Der Scheitelwinkel der Zickzack-Kette  $\text{C}_\alpha\text{--Na--C}_\alpha$  beträgt  $100.2^\circ$ . Die Phenylringe liegen mit ihren Ringebenen fast senkrecht zur Na–Na-Verbindungsachse, sind jedoch etwas gedreht, sodaß die beiden *ortho*-C-Atome C3 bzw. C7 des Ringes

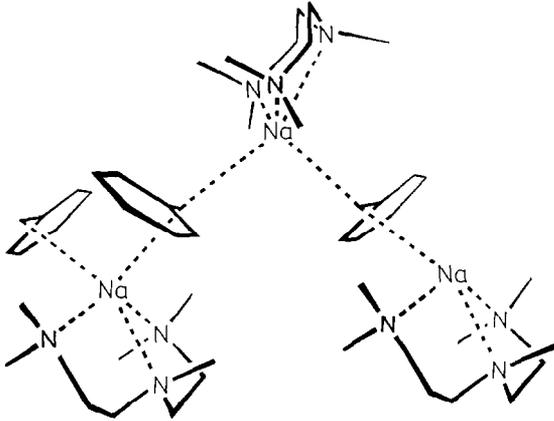


Fig. 1. Strichzeichnung der Kette von  $[\text{NaBz(PMDTA)}]_n$  (3).

zum benachbarten Na-Ion verschiedene Abstände zeigen (Differenz 25–30 pm). Hier liegen allerdings keine Na–C-Kontakte vor, auch nicht zwischen Natrium und dem *ipso*-C2-Atom.

Das Benzyl-Anion ist einschließlich der röntgenographisch bestimmten Atome H11 und H12 planar. Wie in 2 ist das benzyliche  $\text{C}_\alpha$ -Atom pentakoordiniert mit nur geringen Abweichungen von der trigonalbipyramidalen Geometrie. Im Benzyl-Ion beträgt der Abstand  $\text{C}_\alpha\text{--C}_{\text{ipso}}$  138 pm (vgl. 140 pm in 2, 139.5 pm in Benzol), entsprechend der Einbeziehung von  $\text{C}_\alpha$  in das  $\pi$ -System der Phenylgruppe. In letzterer werden zwar die gemittelten C–C-Bindungsabstände und -winkel wie in Benzol gefunden, doch zeigen die Einzelwerte größere Schwankungen, besonders bei

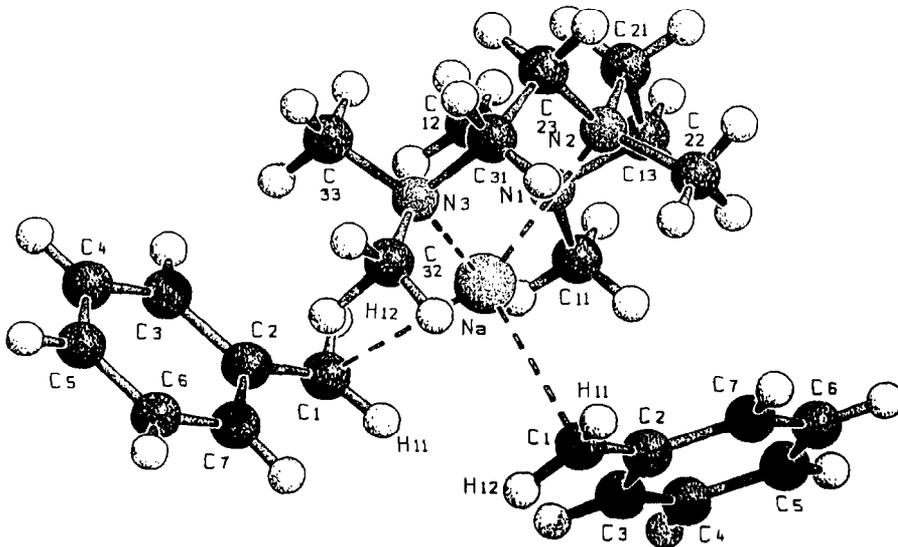


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung der asymmetrischen Einheit von 3 und eines weiteren, symmetrieverwandten Carbanions.

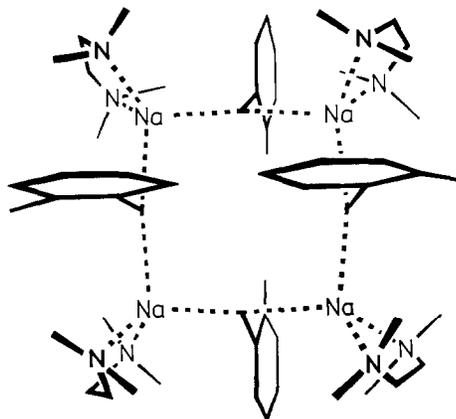


Fig. 3. Strichzeichnung von  $[\text{Na}(\text{o-xylyl})(\text{TMEDA})]_4$  (**4**).

den Ringwinkeln: am *ipso*-C-Atom beträgt der Winkel nur noch  $113^\circ$ , dafür sind die Winkel an den *o*-C-Atomen aufgeweitet ( $123^\circ$ ). Gleichartige Ringdeformationen sind bei anderen Phenyl-Metall-Verbindungen bekannt, z.B. beim [Phenylnatrium(PMDTA)]<sub>2</sub> [8].

Entgegen vielfachen Erfahrungen mit TMEDA-solvatisierten Metall-Ionen zeigt das Kation  $\text{Na}(\text{PMDTA})^+$  in **3** keine Fehlordnungen. Sowohl die Na-N-Abstände als auch die die N-Na-N-Winkel ethylenverbrückter N-Atome (Mittel  $69^\circ$ ) werden wie in [Phenylnatrium(PMDTA)]<sub>2</sub> oder Phenylallylnatrium(PMDTA) [1] gefunden. Dabei ist das mittlere N2-Atom schwächer an das Metall gebunden (266 pm) als die endständigen Atome N1 und N2 (Mittel 255 pm).

#### $[\text{Na}(\text{o-xylyl})(\text{TMEDA})]_4$ ( $\text{Na}(\text{o-methylbenzyl})(\text{TMEDA})]_4$ (**4**)

Auch *o*-Xylyl ist metallierbar. Die Reaktion erfolgte in homogenem Medium mit  $\text{Na}^n\text{Bu}(\text{TMEDA})$  und lieferte gelbes, tetrameres  $[\text{Na}(\text{o-xylyl})(\text{TMEDA})]_4$  (**4**) [17]. Röntgenographisch ergab sich wieder eine zu **2** analoge Struktur (Fig. 3). Im untersuchten Kristall waren Ligand und Carbanion fehlgeordnet. Zwar konnte mit einem speziellen Modell eine Verfeinerung bis  $R = 0.06$  erreicht werden, doch wird hier auf numerische Angaben verzichtet [17].

Die Metallierung von *p*-Xylyl unter ähnlichen Reaktionsbedingungen lieferte nicht das gewünschte Produkt  $\text{Na}(\text{p-xylyl})(\text{TMEDA})$ . Diese Umsetzung wurde jedoch nicht eingehender untersucht, läuft aber sicher unter Bildung von *p*-Xylylnatrium ab. Statt dessen kristallisierte nach längerem Aufbewahren der Lösung eine oligomere Natrium-Verbindung mit Xylyl- und Amid-Ionen der Zusammensetzung  $\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{p-xylyl})_2(\text{TMEDA})_4$ . Sie hat, ähnlich wie  $\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{TMEDA})_4$  und  $\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{TMEDA})_4$ , eine bemerkenswerte Stapelstruktur und ist ein Beispiel für die Metallierung und Fragmentierung von TMEDA durch natriumorganische Verbindungen (vgl. [13]).

#### Vergleich der Benzylverbindungen

Die fünf bisher röntgenographisch untersuchten Benzyl- und Xylyl-Verbindungen des Lithiums und Natriums haben zwar unterschiedliche Strukturen, unterscheiden sich aber in ihren Bindungsverhältnissen nicht grundsätzlich. Stets erfolgen die

Wechselwirkungen durch Ionenkontakt zwischen dem Metall-Ion und dem benzyli-schen  $C_\alpha$ -Atom. Diese Gemeinsamkeit manifestiert sich auch in ähnlichen Farben der Verbindungen. Die Strukturunterschiede sind neben Packungseffekten im Kristall weitgehend auf die Verschiedenheit der N-Liganden zurückzuführen (Haptizität, sterische Beanspruchung).

### Diphenylmethylnatrium

Auch Diphenylmethan, dessen Acidität ( $pK_s = 33.5$  [18]) deutlich größer als die eines Alkans ist (Methan:  $pK_s = 40$ ), kann mit  $Na^tBu$  metalliert werden. In Gegenwart von TMEDA bzw. PMDTA wurden die Solvate **5** und **6** synthetisiert.

**5** (Fig. 4) bildet, ähnlich wie **2**, cyclische Tetramere, die sich jedoch in der Art der Na–C-Kontakte unterscheiden. In **5** sind nämlich die Ionen Na1 und Na2 bezüglich ihrer beiden benachbarten Carbanionen in verschiedener Weise koordiniert. Die kürzesten Abstände finden sich jeweils zu den zentralen C-Atomen C100 und C200 (pm in Klammern): Na1–C100 (272), Na1–C200 (266), Na2–C100 (266). Weitere Abstände unterhalb 300 pm sind: Na1–C111 (286), Na2–C121 (296), Na2–C222 (296) und Na2–C223 (296).

Natürlich bilden sich die Kontakte bevorzugt zu den C-Atomen mit hoher negativer Partiaalladung. Die Gesamtstruktur wird aber nicht allein von der Ladungsverteilung im Anion bestimmt; auch sterische Faktoren und Packungseffekte sind wichtig. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür bietet das von uns kürzlich beschriebene 1-Phenylcyclohexenylnatrium(PMDTA), in dem das Na(PMDTA)-Ion nicht an das "negativere" Allylsystem im Cyclohexenyl-Teil, sondern aus sterischen Gründen an die Phenylgruppe  $\eta^6$ -koordiniert ist [1].

In den Diphenylmethanid-Ionen in **5** sind die beiden Phenylgruppen infolge ihrer Koordination an die Na-Ionen nicht mehr koplanar (Fig. 5). Dabei bleiben aber die C-Atome der verbrückenden Methingruppen  $sp^2$ -hybridisiert. Dies folgt auch aus den röntgenographisch direkt bestimmten Positionen von H100 und H200 (die Winkelsummen an C100 und C200 betragen etwa  $360^\circ$ ). Somit ist eine Delokalisa-

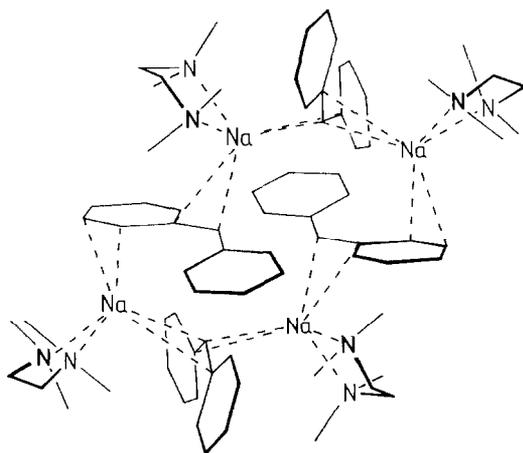


Fig. 4. Strichzeichnung von  $[Na(CHPh_2)(TMEDA)]_4$  (**5**).

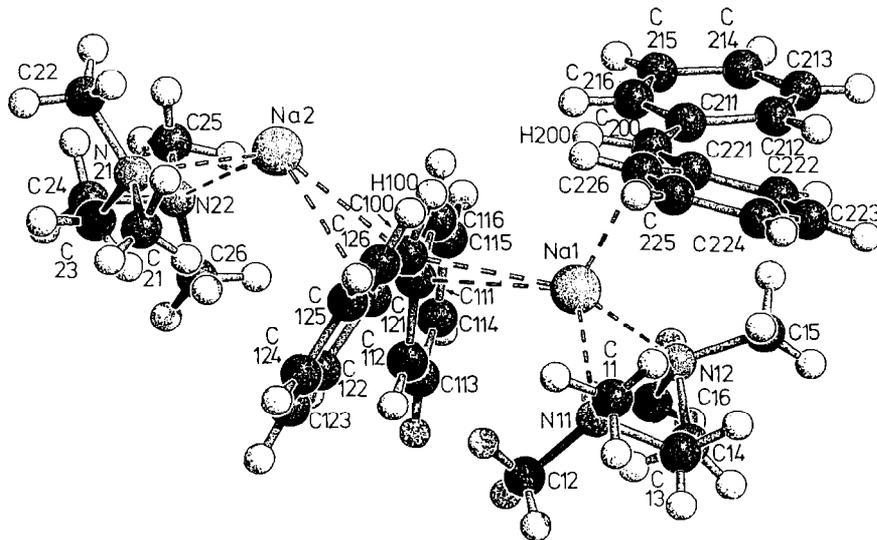


Fig. 5. SCHAKAL-Zeichnung der asymmetrischen Einheit von 5. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten.

tion der negativen Ladung am Brücken-Atom in beide Ringe möglich, in Übereinstimmung mit den durch Konjugation verkürzten C–C-Abständen zu den *ipso*-C-Atomen (135–145 pm). Bemerkenswert ist die beträchtliche Aufweitung der C–C–C-Winkel an den Brückenatomen C100 und C200 (131 und 132°) des Carbanions.

In enger Verwandtschaft zum Diphenylmethanid-Ion steht das Fluorenid-Ion, das durch seine zusätzliche C–C-Bindung zwischen den Sechsringen natürlich koplanar bleibt. Über Untersuchungen an den Verbindungen  $[\text{Na}(\text{fluorenid})(\text{TMEDA})]_n$  (Kette),  $\text{Na}(\text{fluorenid})(\text{PMDTA})$  (Monomer) und  $[\text{Na}(\text{fluorenid})(\text{TMPDA})]_4$  (Ring) ( $\text{TMPDA} = \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ) werden wir demnächst berichten [19]. Auch diese Ergebnisse illustrieren deutlich die Bedeutung sterischer Effekte für die Gesamtstruktur.

#### *Diphenylmethylnatrium(PMDTA), Na(CHPh<sub>2</sub>)(PMDTA) (6)*

Infolge des sperrigen Liganden PMDTA kann 6 keine Ringe oder Ketten mehr bilden. Daher entstehen einzelne Kontakt-Ionenpaare, in denen das Na-Ion sandwichartig vom Carbanion und dem PMDTA-Liganden umgeben ist. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten und die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Monomeren (Ionenpaar 1 und 2), die im Kristall um ca. 90° gedreht zueinander angeordnet sind (Fig. 6). In den Ionenpaaren selbst unterscheiden sich die Orientierungen von Carbanion bezüglich des Liganden durch Rotation um etwa 180° (Fig. 7) und es ergeben sich natürlich für die beiden Ionenpaare unterschiedliche Atomabstände und Winkel (Tab. 6).

Im Ionenpaar 1 liegt das Ion Na1 fast symmetrisch zu den beiden Phenylgruppen und bildet drei kurze (263–278 pm) und zwei längere (295–302, C126, C112) Kontakte zu C-Atomen. Im Ionenpaar 2 ist die Na–Carbanion-Koordination etwas weniger symmetrisch mit drei Abständen von 275–278 und zwei von 290–310 pm. Die kürzesten Werte finden sich jeweils bei den Brücken-Atomen C100 und C200,

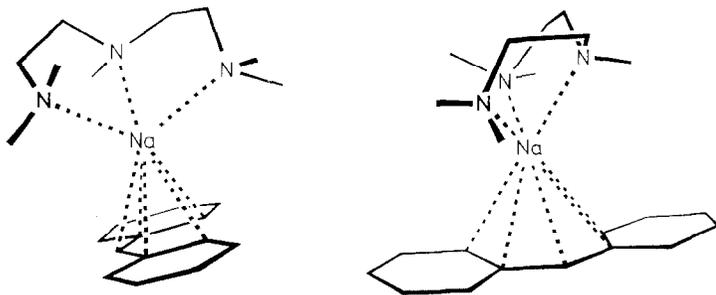


Fig. 6. Strichzeichnung von  $\text{Na}(\text{CHPh}_2)(\text{PMDTA})$  (**6**). Die Orientierung der beiden Ionenpaare zueinander ist wie im Kristall.

die auch die größte negative Partialladung des Anions tragen. Diese unterschiedliche Koordination im selben Kristall demonstriert erneut die Bedeutung von Packungseffekten.

Die Geometrie der Diphenylmethanid-Ionen in **6** ist ähnlich wie in **5** (C–C–C-Winkel am Brücken-C-Atom  $132^\circ$ ), jedoch mit koplanaren Phenylringen. Auch hier wurden die Atome H100 und H200 direkt lokalisiert; die an den Brücken-Atomen C100 bzw. C200 gemessenen Winkel ergänzen sich jeweils zu  $360^\circ$ . Die Phenylgruppen zeigen die schon beschriebenen charakteristischen Ringdeformationen. Wiederum ist der  $\text{Na}(\text{PMDTA})$ -Teil kaum fehlgeordnet; die Na–N-Abstände und N–Na–N-Winkel liegen im erwarteten Bereich.

#### Vergleich von **2**, **3**, **5**, **6** und Triphenylmethylnatrium(TMEDA) (**1**)

Mit der Untersuchung der beiden Diphenylmethanid-Verbindungen **5** und **6** wurde die Lücke zwischen Phenylmethanid (Benzyl) und Triphenylmethanid geschlossen. Eine vergleichende Strukturbetrachtung zeigt deutlich, daß in allen Beispielen ionische und sterische Faktoren strukturbestimmend sind (vgl. auch [1]). Bei den Kation–Carbanion-Wechselwirkungen bildet jedes Na-Ion möglichst viele Kontakte zu C-Atomen, gegebenenfalls sogar zu Phenyl-C-Atomen. Bei Benzyl- und Diphenylmethyl-Ionen in den hier betrachteten Verbindungen erfolgen Kontakte zu deren Methylene- bzw. Methin-C-Atomen.

Das sterisch am wenigsten anspruchsvolle Benzyl-Ion kann dabei sowohl mit  $\text{Na}(\text{TMEDA})^+$  (**2**) als auch  $\text{Na}(\text{PMDTA})^+$  (**3**) noch Ringe bzw. Ketten ausbilden. Beim Diphenylmethyl-Ion ist dies nur noch mit  $\text{Na}(\text{TMEDA})^+$  möglich (Ringe in **5**); mit  $\text{Na}(\text{PMDTA})^+$  (**6**) treten aus sterischen Gründen nur noch isolierte Ionenpaare auf. Beim Triphenylmethyl-Ion, dem sperrigsten Carbanion in dieser Reihe, steht im TMEDA-Komplex **1** das Na-Ion nicht nur mit dem zentralen, "planaren" C-Atom in Kontakt (264 pm), sondern darüber hinaus noch mit C-Atomen (289–309 pm) zweier benachbarter, nicht mehr koplanarer Phenylgruppen (Propellergeometrie) und darüber hinaus sogar intermolekular mit einem Phenyl-C-Atom eines weiteren Carbanions (296 pm). Somit entstehen auch hier Ketten, die sich jedoch von denen in **3** unterscheiden.

Generell ist hier und in ähnlichen Fällen eine deutliche Abgrenzung zwischen "bindenden", kurzen und etwas längeren, "schwächer bindenden" Na–C-Kontakten nicht mehr möglich. Die in den Figuren enthaltenden Verbindungsstriche dürfen daher nicht überinterpretiert werden und sind keinesfalls als Bindungen im

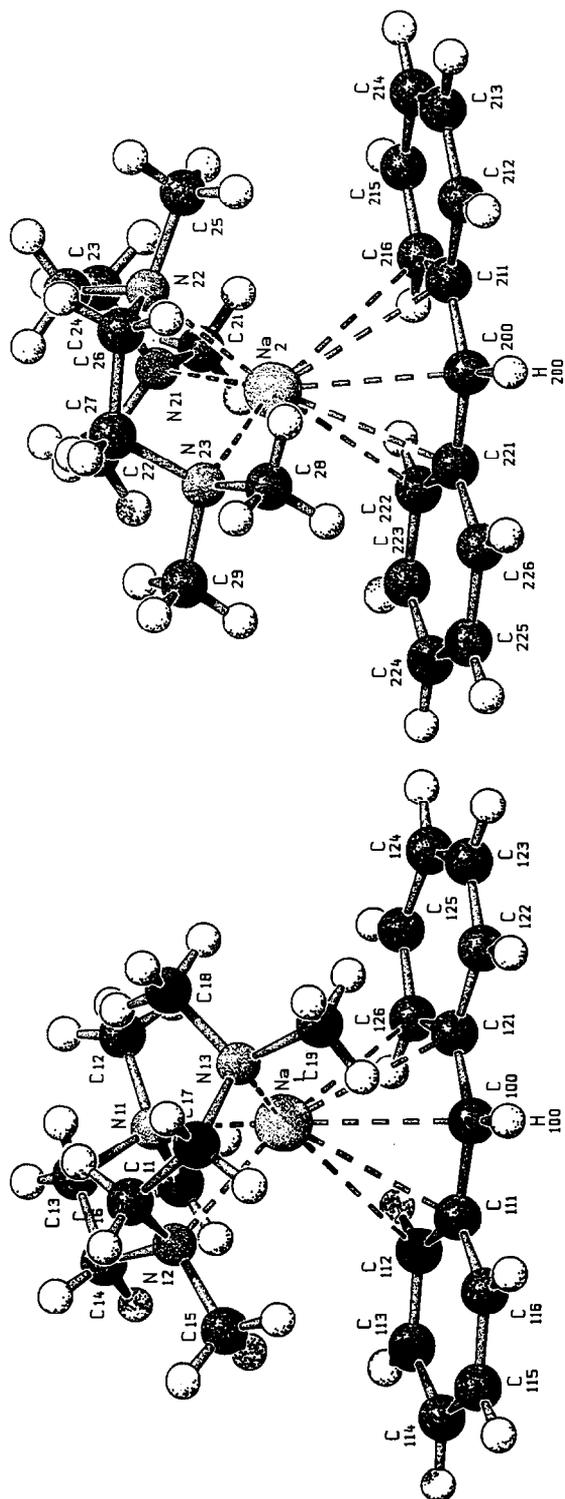


Fig. 7. SCHAKAL-Zeichnungen der Ionpaare 1 und 2 der asymmetrischen Einheit.

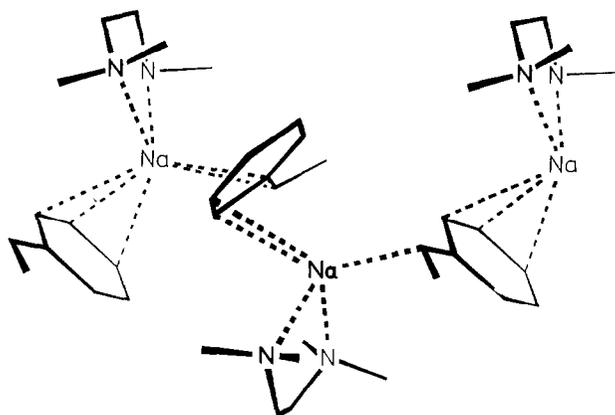


Fig. 8. Strickzeichnung von  $[\text{Na}(1\text{-phenylethyl})(\text{TMEDA})]_n$  (**7**) (Ausschnitt aus der Kette).

herkömmlichen Sinne aufzufassen. Bei Kontakt-Ionenpaaren zwischen Natrium und komplizierteren Carbanionen, wie z.B. in **5**, wird der Begriff Koordinationszahl bedeutungslos, da diese nicht mehr genau angegeben werden kann.

### 1-Phenylethylnatrium

Ähnliche wie Toluol kann das in der Seitenkette um  $\text{CH}_2$  verlängerte Ethylbenzol (Methylphenylmethan) mit  $\text{Na}^n\text{Bu}$  metalliert werden. Mit  $\text{Na}^n\text{Bu}(\text{TMEDA})$  im homogenen Medium wurde rotes **7** und mit  $\text{Na}^n\text{Bu}(\text{PMDTA})$  gleichfalls rotes **8** erhalten. Die Deprotonierung erfolgt am  $\text{C}_\alpha$ -Atom der Ethylgruppe, welches dadurch benzyllischen Charakter annimmt. Insofern ergeben sich Bezüge zu **2** und **3**.

**7**, das man auch als Natrium-methylphenylmethanid(TMEDA) auffassen kann, bildet im Kristall gefaltete Ketten, in deren Eckpunkten die Na-Ionen liegen. Jedes zwischen zwei Carbanionen befindliche Na-Ion bildet einerseits zwei Kontakte ( $\text{C}_\alpha$ -Atom: 269 pm, *ipso*-C-Atom: 299 pm) und steht andererseits mit drei C-Atomen der Phenyl-Gruppe eines weiteren Anions in Wechselwirkung (C6: 295, C7: 279, C8: 287 pm) (Fig. 8). Insofern wird die Polymerkette auf andere Weise als bei der Benzyl-Verbindung **3** gebildet; sie ist aber ähnlich der von **1**. In der Kette von **7** stehen die Ringebenen aufeinanderfolgender Phenylethyl-Anionen senkrecht zueinander. Zusätzlich alternieren die Anionen in der Orientierung der Seitenketten, wodurch die resultierende Kette als Überlagerung zweier Zickzack-Ketten beschrieben werden kann. Die Elementarzelle enthält in zwei parallelen Ketten viermal die asymmetrische Einheit  $\text{Na}(\text{phenylethyl})(\text{TMEDA})$  (Fig. 9).

Der Chelat-Fünfring in  $\text{M}(\text{TMEDA})$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) ist stets gespannt, besonders mit Natrium. Im Kristall werden daher regelmäßige Fehlorderungen beobachtet; man findet zwei verschiedene Orientierungen der Ethylen-Brücken und der Methylgruppen des TMEDA. Diese Fehlordnung tritt auch in **7** auf und konnte durch ein entsprechendes Modell befriedigend behandelt werden.

### 1-Phenylethylnatrium(PMDTA) (**8**)

Trotz mehrfacher Versuche (Tieftemperaturmessungen) führte die Röntgenstrukturanalyse mangels geeigneter Kristalle nicht zum Erfolg. Nach den bisherigen Erfahrungen sind monomere Ionenpaare, ähnlich wie **6**, zu erwarten.



Tabelle 1

Kristallographische Daten von  $[\text{NaBz}(\text{PMDTA}) \cdot \frac{1}{2}(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$  (3)

Summenformel (Monomer)	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Na}$
Molmasse	$326.72 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P2_1/c$ (monoklin)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Zellparameter $a$	1129.8(12) pm
$b$	842.0(20) pm
$c$	2284.0(20) pm
$\beta$	$91.54(8)^\circ$
Zellvolumen	$2171(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Berechnete Dichte	$0.993 \text{ g cm}^{-3}$
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2.25 < \theta < 67^\circ$
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4257
Anzahl signifikanter Reflexe	$1659 [  F_o  > 5\sigma(F_o) ]$
Anzahl verfeinerter Parameter	224
$R$ -Werte $R$	0.080
$R_w$	0.073
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o)]^{-1}$
Meßtemperatur	153 K
Kristallgröße	$0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$
Linearer Absorptions-Koeffizient	$4.20 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu-K}_\alpha)$

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente thermische Parameter von 3

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Na	0.6039(1)	0.1676(2)	0.1930(7)	0.069(7)
C1	0.5217(6)	0.4244(8)	0.2575(3)	0.086(3)
C2	0.6114(5)	0.4395(7)	0.2992(3)	0.070(2)
C3	0.7011(7)	0.5584(8)	0.2977(3)	0.095(3)
C4	0.7902(7)	0.5713(11)	0.3391(5)	0.117(4)
C5	0.7985(8)	0.4694(14)	0.3851(5)	0.131(5)
C6	0.7149(8)	0.3512(12)	0.3896(3)	0.118(4)
C7	0.6254(6)	0.3356(8)	0.3485(3)	0.089(3)
H11	0.4630(30)	0.3430(40)	0.2587(13)	0.075(17)
H12	0.5360(30)	0.4790(40)	0.2214(8)	0.086(19)
<i>PMDTA</i>				
N1	0.5472(5)	0.2956(6)	0.0950(2)	0.090(2)
N2	0.7195(5)	0.0291(7)	0.1072(2)	0.103(3)
N3	0.8142(4)	0.0950(7)	0.2257(2)	0.098(2)
C11	0.4225(7)	0.3370(9)	0.0908(3)	0.137(3)
C12	0.6144(7)	0.4410(10)	0.0898(3)	0.160(4)
C13	0.5717(8)	0.1817(11)	0.0490(3)	0.159(4)
C21	0.7017(7)	0.1188(11)	0.0537(3)	0.149(4)
C22	0.6715(7)	0.1330(10)	0.1025(3)	0.145(4)
C23	0.8475(6)	0.0253(8)	0.1241(3)	0.130(4)
C31	0.8649(6)	0.0182(9)	0.1870(3)	0.137(4)
C32	0.8161(6)	0.0339(9)	0.2850(3)	0.146(4)
C33	0.8821(6)	0.2434(11)	0.2266(3)	0.175(5)
<i>Benzol</i>				
C41	0.0480(20)	0.1440(12)	0.4968(15)	0.224(9)
C42	0.0703(12)	0.0550(40)	0.5470(8)	0.222(9)
C43	0.0260(20)	0.0820(40)	0.4527(7)	0.235(10)

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **3**

Na–C1	278.9(10)	Na–C1–Na <sup>a</sup>	169.9(2)
Na–C1 <sup>a</sup>	275.1(10)	C1–Na–C1 <sup>a</sup>	100.2(2)
Na–N1	255.1(8)	N1–Na–N2	69.8(2)
Na–N2	265.5(8)	N2–Na–N3	68.7(2)
Na–N3	254.6(8)	N1–Na–N3	124.7(2)
Na–C2	333.4(10)	Na–C1–C2	100.8(4)
Na–C2 <sup>a</sup>	310.8(10)	Na <sup>a</sup> –C1–C2	89.4(3)
<i>Benzyl</i>			
C1–C2	137.8(10)	C1–C2–C3	123.4(6)
C2–C3	142.6(10)	C1–C2–C7	123.4(6)
C3–C4	136.7(10)	C7–C2–C3	112.6(6)
C4–C5	135.8(10)	C2–C3–C4	123.4(7)
C5–C6	137.8(14)	C3–C4–C5	121.3(8)
C6–C7	136.7(11)	C4–C5–C6	118.7(8)
C7–C2	143.1(10)	C5–C6–C7	120.9(8)
		C6–C7–C2	123.1(7)
C1–H11	96.0(20)	C2–C1–H11	123.0(20)
C1–H12	95.0(30)	C2–C1–H12	114.0(20)
<i>PMDTA</i>			
N1–C11	145.2(10)	C11–N1–C12	107.6(16)
N1–C12	144.7(10)	C11–N1–C13	108.3(6)
N1–C13	145.4(10)	C12–N1–C13	112.9(6)
N2–C21	144.6(10)	C21–N2–C22	112.3(5)
N2–C22	147.2(11)	C21–N2–C23	110.0(5)
N2–C23	148.7(9)	C22–N2–C23	110.7(6)
N3–C31	143.0(9)	C31–N3–C32	110.2(6)
N3–C32	144.8(9)	C31–N3–C33	111.0(5)
N3–C33	146.6(11)	C32–N3–C33	107.2(5)

<sup>a</sup> Innerhalb einer Kette benachbarter Atome der asymmetrischen Einheit. Benzyl-Ionen: Die größte Abweichung der C-Atome von der besten Ebene beträgt für die Phenylgruppe allein 0.3 pm und erhöht sich auf 1.0 pm für das Methylen-C-Atom. Von der durch die Phenylgruppe gebildeten Ebene weichen die Atome H11 0.0 pm und H12 2.8 pm ab.

8 $^{\circ}$ C erhalten. Ges.-Ausb. 4.6 g (47%). Gelbe, pyrophore Mikrokristalle bzw. stäbchenförmige Einkristalle. Gef.: C, 68.3; H, 11.0; N, 11.3; Na, 9.7. Für Tetramer: C<sub>56</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>Na<sub>4</sub> (977.4) ber.: C, 68.81; H, 10.31; N, 11.46; Na, 9.41%.

### 3. [Diphenylmethylsodium(TMEDA)]<sub>4</sub> (5)

Zu Na<sup>n</sup>Bu (2.8 g, 35 mmol) in 700 ml Hexan fügt man unter Rühren TMEDA (4.9 ml, 32 mmol) und versetzt die entstandene gelbliche Lösung in einer Portion mit Diphenylmethan (5.8 ml, 35 mmol). Innerhalb weniger Minuten fällt orangerotes **5** aus, das man abfiltriert und bei verm. Druck trocknet. Ausb. 8.7 g (88%), weitere 0.5 g (6%) kristallisieren beim Aufbewahren des Filtrats bei –30 $^{\circ}$ C; geeignet für Röntgenuntersuchung, stabil unter Inertgas. Aus benzolischer Lösung gezüchtete Kristalle verwittern schon in Argon-Atmosphäre. Gef.: C, 74.5; H, 8.8; N, 8.6; Na, 7.5. Für Monomer: C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Na (306.4) ber.: C, 74.5; H, 8.9; N, 9.1; Na, 7.5%.

Tabelle 4

Kristallographische Daten von **5**

Summenformel (Monomer)	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Na
Molmasse	306.43 g mol <sup>-1</sup>
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten in der Elementarzelle	4
Meßtemperatur	293 K
Zellparameter <i>a</i>	1113(2) pm
<i>b</i>	1403.3(7) pm
<i>c</i>	1494(1) pm
$\alpha$	60.4(7)°
$\beta$	72.13(9)°
$\gamma$	69.42(8)°
Zellvolumen	1874(5) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Röntgenographische Dichte	1.086 g cm <sup>-3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.25 < $\theta$ < 61.0°
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4678
Anzahl signifikanter Reflexe	3157 [  <i>F</i> <sub>o</sub>   > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> )]
Anzahl verfeinerter Parameter	628
R-Werte <i>R</i>	0.0970
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.0969
Gewichtung	[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> ) + 0.00005   <i>F</i>   <sup>2</sup> ] <sup>-1</sup>
Kristallgröße	0.4 × 0.4 × 0.7 mm <sup>3</sup>
Linearer Absorptions-Koeffizient	6.6 cm <sup>-1</sup> (Cu-K <sub>α</sub> )

Tabelle 5

Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von **5** (ohne TMEDA-Liganden [20\*])

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Na1	0.15482(0)	0.81159(0)	0.86939(0)	0.103(3)
Na2	0.3048(3)	1.1757(2)	0.75126(14)	0.109(3)
C100	0.2500(10)	0.9994(7)	0.7634(5)	0.105(11)
H100	0.196(4)	1.011(3)	0.836(4)	0.10(2)
C111	0.3674(9)	0.9175(6)	0.7631(4)	0.094(10)
C112	0.4261(8)	0.8758(6)	0.6853(5)	0.102(10)
C113	0.5383(10)	0.7952(7)	0.6944(5)	0.126(13)
C114	0.6076(7)	0.7496(6)	0.7735(6)	0.122(11)
C115	0.5537(10)	0.7862(7)	0.8507(6)	0.133(14)
C116	0.4417(10)	0.8669(6)	0.8443(5)	0.121(12)
C121	0.1707(10)	1.0798(6)	0.6828(5)	0.101(10)
C122	0.2134(7)	1.1064(5)	0.5747(5)	0.096(9)
C123	0.1317(10)	1.1831(7)	0.5024(6)	0.125(13)
C124	0.0130(12)	1.2406(7)	0.5292(7)	0.15(2)
C125	-0.0338(8)	1.2206(7)	0.6337(8)	0.142(14)
C126	0.0477(11)	1.1428(7)	0.7071(6)	0.121(13)
C200	0.0448(9)	0.8057(6)	0.0567(5)	0.099(11)
H200	0.059(5)	0.888(5)	0.012(4)	0.13(2)
C211	0.1370(10)	0.7159(6)	0.1216(5)	0.101(11)
C212	0.1119(7)	0.6100(6)	0.2033(5)	0.109(10)
C213	0.2104(10)	0.5292(7)	0.2614(5)	0.123(13)
C214	0.3264(11)	0.5512(9)	0.2441(7)	0.15(2)
C215	0.3519(11)	0.6524(10)	0.1690(9)	0.16(2)
C216	0.2558(11)	0.7302(8)	0.1105(7)	0.129(15)
C221	-0.0820(10)	0.8133(6)	0.0547(4)	0.099(11)
C222	-0.1535(8)	0.7268(5)	0.0999(4)	0.098(10)
C223	-0.2796(10)	0.7474(8)	0.0900(5)	0.130(13)
C224	-0.3550(10)	0.8544(10)	0.0390(6)	0.155(15)
C226	-0.1635(11)	0.9236(7)	0.0006(5)	0.136(15)

Tabelle 6

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von **5** (ohne TMEDA-Liganden)

Na1-C100	272(1)	Na2-C222	295.7(8)
Na1-C111	286(1)	Na2-C223	296(1)
Na1-C200	266.1(8)	Na2-C100	266(1)
Na1-C221	318.7(9)	Na2-C121	296(1)
C100-H100	113(5)	C200-H200	105(6)
C100-C111	140(1)	C200-C211	144(1)
C100-C121	145(1)	C200-C221	139(2)
C111-C112	143(1)	C211-C212	144(1)
C111-C116	142(1)	C211-C216	135(2)
C112-C113	135(1)	C212-C213	141(1)
C113-C114	137(1)	C213-C214	135(2)
C114-C115	138(1)	C214-C215	137(2)
C115-C116	135(2)	C215-C216	138(2)
C121-C122	143(1)	C221-C222	145(1)
C121-C126	140(1)	C221-C226	145(1)
C122-C123	139(1)	C222-C223	137(2)
C123-C124	134(2)	C223-C224	138(2)
C124-C125	140(1)	C224-C225	142(2)
C125-C126	140(2)	C225-C226	135(2)
C100-Na1-C200	105.2(3)	C100-Na2-C22	119.6(3)
C111-Na1-C200	116.8(3)	C100-Na2-C22	132.4(3)
Na1-C100-Na2	152.5(3)		
C111-C100-H100	122(3)	C211-C200-H200	121(4)
C121-C100-H100	106(3)	C221-C200-H200	106(4)
C100-C111-C112	126.3(7)	C200-C211-C212	125(1)
C100-C121-C122	124.0(9)	C200-C221-C222	130.8(8)
C111-C100-C121	132.1(7)	C211-C200-C221	130.9(8)
C100-C111-C116	121.1(7)	C200-C211-C216	119.8(8)
C100-C121-C126	120.7(7)	C200-C221-C226	118.6(9)
C112-C111-C116	118.9(4)	C212-C211-C216	115.2(9)
C122-C121-C126	115.2(8)	C222-C221-C226	111(1)

#### 4. Diphenylmethylnatrium(PMDTA) (**6**)

Na<sup>n</sup>Bu (1.7 g, 21 mmol) in 100 ml Hexan werden unter Rühren mit PMDTA (4.1 ml, 20 mmol) versetzt. Zur gelblichen Lösung gibt man in einer Portion Diphenylmethan (3.5 ml, 21 mmol) gelöst in 50 ml Benzol. Es fällt orangebraunes **6** (3.7 g, 50%) aus, das man abfiltriert und bei verm. Druck trocknet. Aus dem Filtrat kristallisierten durch längeres Aufbewahren bei 7 °C weitere 1.3 g (18%), darunter für die Strukturanalyse geeignete Kristalle. Luftempfindlich, jedoch nicht pyrophor. Gef.: C, 70.3; H, 9.0; N, 10.6; Na, 6.6. Für Monomer: C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>Na (363.5) ber.: C, 72.4; H, 9.4; N, 11.6; Na, 6.3%.

#### 5. [1-Phenylethylnatrium(TMEDA)]<sub>n</sub> (**7**)

In 60 ml n-Hexan löst man bei 0 °C unter Rühren Na<sup>n</sup>Bu (1.5 g, 19 mmol) durch Zugabe von TMEDA (4.5 ml, 30 mmol) und fügt tropfenweise Ethylbenzol (3 ml, 22 mmol) zu. Die Lösung färbt sich tiefrot und es kristallisiert rasch **6** aus, von dem abfiltriert wird. Weitere Fraktionen werden durch Abkühlen des Filtrates bis auf -30 °C erhalten. Ges.-Ausb. 4.2 g (91%). Rote, pyrophore Kristalle; bei Raumtemperatur stabil; sehr gut löslich in Hexan und Benzol. Gef.: C, 68.5; H, 10.3; N,

Tabelle 7

Kristallographische Daten von **6**

Summenformel	$C_{22}H_{34}N_3Na$
Molmasse	363.53 g mol <sup>-1</sup>
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (orthorhombisch)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Meßtemperatur	173 K
Zellparameter <i>a</i>	1660.7(2) pm
<i>b</i>	1440.6(6) pm
<i>c</i>	1878.4(2) pm
Zellvolumen	4495(2) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Röntgenographische Dichte	1.074 g cm <sup>-3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.25 < $\theta$ < 76.5°
Anzahl symmetriunabhängiger Reflexe	4737
Anzahl signifikanter Reflexe	4437 [ $ F_o  > 3\sigma(F_o)$ ]
Anzahl verfeinerter Parameter	599
<i>R</i> -Werte <i>R</i>	0.0627
<i>R<sub>w</sub></i>	0.0617
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o) + 0.000005 F_o ^2]^{-1}$
Kristallgröße	0.3 × 0.3 × 4 mm <sup>3</sup>
Linearer Absorptions-Koeffizient	6.3 cm <sup>-1</sup> (Cu-K $\alpha$ )

Tabelle 8a

Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von **6** (Ionenpaar 1)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Na1	0.02935(8)	0.96533(10)	0.05122(10)	0.0397(14)
C100	0.1766(2)	1.0234(3)	0.0259(2)	0.039(4)
H100	0.188(2)	1.083(3)	0.004(2)	0.047(13)
C111	0.1745(2)	1.0361(3)	0.1010(2)	0.038(4)
C112	0.1682(2)	0.9670(3)	0.1549(2)	0.044(4)
C113	0.1690(3)	0.9892(3)	0.2264(3)	0.051(5)
C114	0.1763(3)	1.0796(3)	0.2495(3)	0.056(5)
C115	0.1807(3)	1.1485(3)	0.1992(3)	0.050(5)
C116	0.1792(2)	1.1287(3)	0.1282(3)	0.043(4)
C121	0.1748(2)	0.9413(3)	-0.0177(2)	0.041(4)
C122	0.1819(3)	0.9522(3)	-0.0932(3)	0.052(5)
C123	0.1814(3)	0.8787(4)	-0.1394(3)	0.057(5)
C124	0.1746(3)	0.7885(3)	-0.1148(3)	0.055(5)
C125	0.1666(3)	0.7757(3)	-0.0422(3)	0.052(5)
C126	0.1660(3)	0.8494(3)	0.0045(2)	0.046(4)
C11	0.0050(3)	0.7915(4)	0.1662(3)	0.070(6)
C12	-0.0572(4)	0.7563(4)	0.0564(4)	0.081(7)
N11	-0.0407(2)	0.8311(2)	0.1067(2)	0.050(4)
C13	-0.1152(3)	0.8718(4)	0.1317(3)	0.058(5)
C14	-0.1067(3)	0.9616(4)	0.1701(3)	0.056(5)
N12	-0.0717(2)	1.0363(3)	0.1266(2)	0.050(4)
C15	-0.0388(3)	1.1094(4)	0.1705(3)	0.077(7)
C16	-0.1311(3)	1.0772(3)	0.0762(3)	0.060(5)
C17	-0.0949(3)	1.1201(3)	0.0130(4)	0.067(6)
N13	-0.0498(3)	1.0567(3)	-0.0322(3)	0.065(5)
C18	-0.1020(4)	0.9947(5)	-0.0702(3)	0.098(9)
C19	-0.0011(4)	1.1084(5)	-0.0853(4)	0.107(10)

Tabelle 8b

Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von **6** (Ionenpaar 2)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Na2	0.13791(9)	0.47307(10)	0.27395(0)	0.0435(14)
C200	0.2932(3)	0.4212(4)	0.2408(3)	0.055(5)
H200	0.317(3)	0.365(3)	0.201(3)	0.08(2)
C211	0.2908(2)	0.3902(3)	0.3140(3)	0.050(5)
C212	0.2977(3)	0.2917(3)	0.3274(3)	0.062(5)
C213	0.2939(3)	0.2567(3)	0.3951(3)	0.071(6)
C214	0.2846(4)	0.3156(4)	0.4523(3)	0.082(7)
C215	0.2801(4)	0.4087(4)	0.4399(3)	0.076(7)
C216	0.2835(3)	0.4448(3)	0.3751(3)	0.059(5)
C221	0.2827(3)	0.5109(3)	0.2091(3)	0.049(4)
C222	0.2642(3)	0.5934(3)	0.2428(3)	0.059(5)
C223	0.2523(3)	0.6743(4)	0.2069(3)	0.070(6)
C224	0.2577(3)	0.6791(4)	0.1355(3)	0.075(7)
C225	0.2763(3)	0.5986(4)	0.0969(3)	0.074(6)
C226	0.2881(3)	0.5170(4)	0.1328(3)	0.063(6)
C21	0.1166(3)	0.6182(4)	0.4148(3)	0.080(7)
C22	0.0107(3)	0.6320(3)	0.3304(3)	0.068(6)
N21	0.0650(2)	0.5666(3)	0.3654(2)	0.049(4)
C23	0.0190(4)	0.4959(4)	0.4050(3)	0.067(6)
C24	-0.0222(3)	0.4258(4)	0.3592(3)	0.064(6)
N22	0.0331(2)	0.3702(2)	0.3171(2)	0.046(3)
C25	0.0674(3)	0.2939(3)	0.3597(3)	0.065(6)
C26	-0.0059(3)	0.3307(3)	0.2535(3)	0.053(5)
C27	-0.0202(3)	0.4001(3)	0.1959(3)	0.054(5)
N23	0.0546(2)	0.4424(2)	0.1681(2)	0.043(3)
C28	0.0955(3)	0.3794(3)	0.1201(3)	0.060(5)
C29	0.0353(4)	0.5264(4)	0.1292(3)	0.084(7)

11.3; Na, 9.4. Für Monomer:  $C_{14}H_{25}N_2Na$  (244.5) ber.: C, 68.77; H, 10.3 N, 11.51; Na, 9.40%.

#### 6. 1-Phenyl-ethylnatrium(PMDTA) (8)

Darstellung analog **6** aus  $Na^tBu$  (0.6 g, 7.5 mmol), 30 ml Hexan, PMDTA (2.5 ml, 12 mmol) und Ethylbenzol (1.5 ml, 11 mmol). Nach 15 Min. (Rühren bei 0 °C) scheidet sich ein Feststoff ab, von dem nach 1 h abfiltriert wird. Weiteres Aufbewahren des roten Filtrats (0 °C) ergab tiefrote, thermolabile, dünne Plättchen von **7**, die sich, von der Lösung abgetrennt, rasch zersetzen und beim Trocknen ein schwarzes Öl bilden. Ausb. 0.2 g (9%). Gef.: Na, 7.6.  $C_{17}H_{32}N_3Na$  (301.7) ber.: Na, 7.62%.

#### Röntgenographische Untersuchungen [20\*]

Alle Röntgenmessungen erfolgten mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit  $Cu-K_{\alpha_1}$ -Strahlung (Wellenlänge 154.0151 pm).

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 9

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **6**

Ionenpaar 1		Ionenpaar 2	
Na1-N11	248.6(4)	Na2-N21	249.7(4)
Na1-N12	242.2(4)	Na2-N22	242.6(4)
Na1-N13	243.2(5)	Na2-N23	246.3(4)
Na1-C100	262.8(4)	Na2-C200	275.6(5)
Na1-C111	277.9(4)	Na2-C211	290.5(4)
Na1-C112	301.8(4)	Na2-C216	310.2(6)
Na1-C121	276.2(4)	Na2-C221	275.0(5)
Na1-C126	295.1(5)	Na2-C222	278.3(5)
C100-H100	96(4)	C200-H200	117(5)
C100-C111	142.3(5)	C200-C211	144.6(8)
C100-C121	143.9(6)	C200-C221	143.5(7)
C111-C112	142.4(6)	C211-C212	144.6(6)
C111-C116	143.1(6)	C211-C216	139.7(7)
C112-C113	138.1(7)	C212-C213	136.9(8)
C113-C114	137.8(6)	C213-C214	137.8(8)
C114-C115	137.2(7)	C214-C215	136.4(8)
C115-C116	136.4(8)	C215-C216	132.5(8)
C121-C122	143.2(7)	C221-C222	138.0(7)
C121-C126	139.6(6)	C221-C226	143.9(8)
C122-C123	136.9(8)	C222-C223	136.1(7)
C123-C124	138.4(7)	C223-C224	134.6(8)
C124-C125	138.3(8)	C224-C225	140.2(8)
C125-C126	137.7(6)	C225-C226	137.0(8)
N11-Na1-N12	76.0(1)	N21-Na2-N22	75.6(1)
N11-Na1-N13	116.0(2)	N21-Na2-N23	112.3(1)
N12-Na1-N13	76.9(2)	N22-Na2-N23	75.9(1)
C111-C100-H100	108(2)	C211-C200-H200	114(2)
C121-C100-H100	119(2)	C221-C200-H200	114(2)
C100-C111-C112	118.2(4)	C200-C211-C212	117.8(5)
C100-C121-C122	118.2(4)	C200-C221-C226	117.4(5)
C111-C100-C121	132.0(4)	C211-C200-C221	132.0(5)
C100-C111-C116	128.1(4)	C200-C211-C216	127.6(4)
C100-C121-C126	127.7(4)	C200-C221-C222	127.8(5)
C112-C111-C116	113.7(4)	C212-C211-C216	114.6(5)
C122-C121-C126	114.1(4)	C222-C221-C226	114.8(5)

1.  $[NaBz(PMDTA) \cdot \frac{1}{2}(C_6H_6)]_n$  (3)

Aus einer Lösung in Benzol/n-Hexan erhaltene Kristalle wurden beim 153 K vermessen. Mit Hilfe direkter Methoden ließen sich in der Raumgruppe  $P2_1/c$  die meisten Gerüstatome ermitteln. Die restlichen C-Atome des Liganden sowie des Kristall-Benzols ergaben sich durch Differenzfouriersynthesen und LSQ-Rechnungen. Die C-Atome des Benzolmoleküls zeigten geringe Fehlordnung und wurden mit fixierter Geometrie verfeinert. Die Atome H11 und H12 am C1-Atom wurden in einer Differenzfouriersynthese gefunden und anschließend mit fixiertem Abstand verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden in den Verfeinerungsrechnungen in berechneten Positionen isotrop mitgeführt. Verfeinerung aller Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren.

Tabelle 10

## Kristallographische Daten von 7

Summenformel (Monomer)	$C_{14}H_{25}N_2Na$
Molmasse	$244.52 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P2_1/n$ (monoklin)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Meßtemperatur	153 K
Zellparameter $a$	992.2(4) pm
$b$	947.5(7) pm
$c$	1640.2(4) pm
$\beta$	102.08(3)°
Zellvolumen	$1507.8(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Röntgenographische Dichte	$1.076 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallgröße	$0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2.25 < \theta < 60^\circ$
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2450
Anzahl signifikanter Reflexe	1775 [ $ F_o  > 6\sigma(F_o)$ ]
Anzahl verfeinerter Parameter	223
$R$ -Werte $R$	0.098
$R_w$	0.091
Gewichtung	$[\sigma^2(F_o)]^{-1}$
Linearer Absorptions-Koeffizient	$3.99 \text{ cm}^{-1}$ (Cu- $K_\alpha$ )

Tabelle 11

## Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren von 7

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Na	0.7377(2)	0.1965(2)	0.3483(1)	0.0374(10)
C1	0.6502(7)	0.3430(6)	0.0531(3)	0.066(4)
C2	0.6757(5)	0.4270(5)	0.1328(3)	0.049(3)
C3	0.7830(4)	0.3926(4)	0.2016(3)	0.045(3)
C4	0.8835(5)	0.2909(5)	0.1953(3)	0.052(3)
C5	0.9915(6)	0.2608(6)	0.2634(4)	0.070(4)
C6	1.0033(6)	0.3295(6)	0.3388(4)	0.071(4)
C7	0.9041(5)	0.4326(6)	0.3447(3)	0.064(4)
C8	0.7974(5)	0.4613(5)	0.2792(3)	0.053(3)
H2	0.5861(21)	0.4745(34)	0.1422(19)	0.021(10)
N1	0.4842(2)	0.2340(3)	0.3297(2)	0.039(2)
N2	0.6946(3)	0.2695(4)	0.4910(2)	0.043(2)
C111 <sup>a</sup>	0.4045(20)	0.1014(14)	0.3118(12)	0.116(15)
C112 <sup>a</sup>	0.4138(13)	0.1192(12)	0.2768(8)	0.070(9)
C121 <sup>a</sup>	0.4357(20)	0.3327(15)	0.2605(7)	0.091(13)
C122 <sup>a</sup>	0.4388(20)	0.3698(9)	0.2937(6)	0.046(7)
C131 <sup>a</sup>	0.4555(20)	0.2945(15)	0.4062(6)	0.099(13)
C132 <sup>a</sup>	0.4563(13)	0.2184(10)	0.4131(5)	0.042(6)
C211 <sup>a</sup>	0.7564(16)	0.1524(16)	0.5470(13)	0.074(12)
C212 <sup>a</sup>	0.7813(15)	0.3846(13)	0.5317(8)	0.063(10)
C221 <sup>a</sup>	0.7539(19)	0.4027(15)	0.5263(15)	0.121(18)
C222 <sup>a</sup>	0.7118(16)	0.1455(17)	0.5462(14)	0.079(12)
C231 <sup>a</sup>	0.5452(8)	0.2686(20)	0.4912(10)	0.110(16)
C232 <sup>a</sup>	0.5501(8)	0.3145(14)	0.4730(7)	0.044(7)

<sup>a</sup> Den gekennzeichneten Atomen wurden wegen Fehlordnung zwei Atomlagen mit jeweils halber Besetzung zugewiesen.

Tabelle 12

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **7**

Na–C6	295.4(6)	C1–C2	150.5(6)
Na–C7	278.9(5)	C2–C3	141.9(5)
Na–C8	286.6(5)	C3–C4	140.6(6)
Na–C2 <sup>a</sup>	269.2(5)	C4–C5	140.6(6)
Na–C3 <sup>a</sup>	298.9(5)	C5–C6	138.0(6)
Na–C3	314.6(5)	C6–C7	140.4(6)
Na–C8 <sup>a</sup>	302.6(5)	C7–C8	136.9(6)
Na–C4	327.4(4)	C3–C8	141.0(6)
Na–C5	318.2(5)	C2–H2	104(2)
Na–N1	249.5(4)	Na–N2	256.1(4)
C1–C2–C3	122.1(5)	N1–Na–N2	73.5(1)
C2–C3–C4	121.7(4)	C4–C5–C6	121.6(5)
C2–C3–C8	122.0(4)	C3–C4–C5	121.0(5)
C8–C3–C4	116.4(5)	C6–C7–C8	121.5(6)
C5–C6–C7	117.4(5)	C7–C8–C3	122.1(5)

## 2. $[Na(Ph_2CH)(tmeda)]_4$ (**5**)

Für die Röntgenmessungen standen nur Kristalle (aus Hexan) geringerer Qualität zur Verfügung. Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3**. Eine Fehlordnung in den TMEDA-Liganden wurde durch ein Modell mit zwei Orientierungen (Besetzungsfaktoren 0.5, Fixierung von  $d(C-C)$  154,  $d(C-N)$  147 pm) behandelt. Dennoch sind einige Temperaturfaktoren der Liganden-Atome recht hoch. Trotz mehrfacher Versuche konnten keine besseren Kristalle gezüchtet werden. Die H-Atome H100 und H200 wurden in Differenzfouriersynthese gefunden, alle übrigen H-Atom in berechneten Positionen ( $d(C-H)$  96 pm) in den Verfeinerungsrechnungen isotrop mitgeführt.

## 3. $Na(CHPh_2)(PMDTA)$ (**6**)

Die leicht verwitternden Kristalle wurden in einem Öltröpfchen präpariert und bei 173 K vermessen. Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie bei **5** unter direkter Bestimmung der Atome H100 und H200.

## 4. $[Na(1-phenyl-ethyl)(TMEDA)]_n$ (**7**)

Geeignete Kristalle wurden aus einer verdünnten n-Hexan-Lösung durch Abkühlen auf 195 K erhalten und bei 153 K vermessen. Erst mehrere Versuche führten zu brauchbaren Ergebnissen. Von den H-Atomen wurde nur H2 direkt lokalisiert.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Frau Uta Sazama sind wir für Hilfe bei den präparativen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 S. Corbelin, J. Kopf, N.P. Lorenzen und E. Weiss, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) W.N. Setzer und P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 353; (b) C. Schade und P. v. R. Schleyer, *ibid.*, 27 (1988) 169 und dort zit. Lit.
- 3 (a) E. Weiss, S. Corbelin, J.K. Cockcroft und A.N. Fitch, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 728; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 652; (b) E. Weiss, S. Corbelin, J.K. Cockcroft und A.N. Fitch, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1629; (c) Einschluß-Verbindung NaMe(LiMe): E. Weiss, G. Sauermann und G. Thirase, *ibid.*, 116 (1983) 74.
- 4 E. Weiss und G. Sauermann, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 1.
- 5 E. Weiss und H. Plass, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2947.
- 6 H. Köster und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 273.
- 7 C. Schade, P. v. R. Schleyer, H. Dietrich und W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2484.
- 8 U. Schümann, U. Behrens und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 481; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 476.
- 9 U. Schümann, J. Kopf und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 222; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 215, und dort zit. Lit.
- 10 E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J.K. Cockcroft und A. Wiedenmann, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 79.
- 11 E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert und J.K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 1.
- 12 L. Lochmann, J. Pospisil und D. Lim, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1966) 257.
- 13 Vgl. die Bildung von NaNMe<sub>2</sub> aus TMEDA, das die interessanten Stapelstrukturen Na<sub>10</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-(TMEDA)<sub>4</sub> und Na<sub>12</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(TMEDA)<sub>4</sub> aufbaut: N.P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schümann und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1481; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1441.
- 14 C. Schade, W. Bauer und P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C25.
- 15 J.B. Collins und S. Streitwieser, *J. Comput. Chem.*, 1 (1980) 81.
- 16 M.A. Beno, H. Hope, M.M. Olmstead und P.P. Power, *Organometallics*, 4 (1985) 2117.
- 17 U. Schümann, Dissertation, Universität Hamburg, 1987.
- 18 (a) A. Streitwieser Jr., W.B. Hollyhead, G. Sonnichsen, A.H. Pudjaamaka, C.J. Chang und T.L. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4257; (b) A. Streitwieser Jr., M.G. Granger, F. Mares und R.A. Wolf, *ibid.*, 95 (1973) 4257.
- 19 S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, im Druck.
- 20 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55325, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefragt werden.  
Strukturlösungen i.a. mit direkten Methoden [21], Strukturverfeinerung [22], Abstandsberechnungen [23], Strukturzeichnungen mit SCHAKAL-Programm [24].
- 21 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programs for crystal structure solution, Universität Göttingen, 1986.
- 22 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Programs for crystal structure determination, Universität Cambridge, England, 1976; Universität Göttingen, Deutschland.
- 23 A.L. Spek, *PLATON-88*, Program for the automated analysis of molecular geometry, Universität Utrecht, Niederlande, 1988.
- 24 E. Keller, *SCHAKAL88*, *FORTRAN* Program for the Graphic representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, Deutschland.