

# Über Metallalkyl- und Arylverbindungen LIV. \* Neue Triphenylmethyl-Verbindungen des Kaliums: [KPh<sub>3</sub>(PMDTA)], [KPh<sub>3</sub>(DIGLYM)]<sub>n</sub> und [KPh<sub>3</sub>(THF)]<sub>n</sub> \*\*

Heiko Viebrock, Thomas Panther, Ulrich Behrens, Erwin Weiss \*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King Platz 6, D-20146 Hamburg 13, Deutschland

Eingegangen den 24. Mai 1994

## Abstract

Solvates of triphenylmethyl potassium have been prepared with three different Lewis bases and their crystal structures determined by X-ray diffraction methods. In [KPh<sub>3</sub>(PMDTA)] (1) (PMDTA = N,N,N',N'',N''-pentamethyl-diethylenetriamine) discrete molecules are observed whereas the solvates with DIGLYME (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe) and THF are polymeric in the crystal: [KPh<sub>3</sub>(DIGLYME)]<sub>n</sub> (2, zigzag-chain structure) [KPh<sub>3</sub>(THF)]<sub>n</sub> (3, sheet structure).

## Zusammenfassung

Solvate von Triphenylmethylkalium wurden mit drei verschiedenen Lewis-Basen dargestellt und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt. In [KPh<sub>3</sub>(PMDTA)] (1) (PMDTA = N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) liegen Einzelmoleküle vor, wogegen die Solvate mit DIGLYM (MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe) und THF im Kristall polymer sind: [KPh<sub>3</sub>(DIGLYME)]<sub>n</sub> (2, Zickzack-Kette), [KPh<sub>3</sub>(THF)]<sub>n</sub> (3, Schichtstruktur).

**Keywords:** Organopotassium compounds; Triphenylmethyl carbanion; Crystal structure; Solvation effects

## 1. Einleitung

Bereits die ersten Strukturuntersuchungen an Alkalimetall-Triphenylmethylverbindungen, [LiCPh<sub>3</sub>(TMEDA)] [1] und [NaCPh<sub>3</sub>(TMEDA)]<sub>n</sub> [2] (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin) hatten gezeigt, daß der carbanionische Ligand CPh<sub>3</sub> im Zentrum ein planar koordiniertes C-Atom mit propellerförmig angeordneten Phenylgruppen enthält. In den Kontaktionenpaaren nimmt das solvatisierte Alkalimetall keinesfalls eine zentrische Position zum Carbanion ein, sondern ist deutlich in Richtung einer

Phenylgruppe verschoben, wodurch zusätzliche Kontakte zu deren C-Atomen möglich werden. In [NaCPh<sub>3</sub>(TMEDA)]<sub>n</sub> treten weitere Wechselwirkungen zwischen Natrium und terminalen Phenyl-C-Atomen einer benachbarten CPh<sub>3</sub>-Einheit auf; dadurch resultieren Polymerketten mit Zickzack-Struktur.

Hier und bei ähnlichen Beispielen (z.B. mit Phenyl, Benzyl, Diphenyl, Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl und anderen Carbanionen) wird deutlich, daß die sehr mannigfaltigen Strukturen dieser—meist als Solvate untersuchten—Verbindungen durch die Kombination verschiedener Effekte zustande kommen, besonders durch die Tendenz zur Ausbildung möglichst vieler und kurzer Kontakte zwischen dem Metall und negativierten C-Atomen. Dabei spielen sterische Effekte (Kationenradius, Gestalt des Carbanions und des neutralen Solvatmoleküls) eine sehr wichtige Rolle [3]. Mit der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen fortgeführt; Teilergebnisse wurden bereits kurz an an-

\* LIII. Mitteilung, siehe H. Viebrock, U. Behrens und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1399.

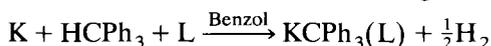
\*\* Dedicated to Prof. F. Calderazzo on the occasion of his 65th birthday.

\* Corresponding author.

derer Stelle berichtet [3a]. Parallel dazu wurden Triphenylmethylverbindungen der schwereren Alkalimetalle auch von anderen Arbeitsgruppen studiert [4]; hierauf wird noch eingegangen.

## 2. Darstellung und Strukturuntersuchungen

Die Zielverbindungen können auf verschiedene Weise dargestellt werden. Lange bekannt ist die Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Alkalimetall-(amalgam) [5a–5c], aber auch der relativ starken CH-Säure Triphenylmethan mit dem geschmolzenen Alkalimetall in einem inerten Lösungsmittel [5d]. Die Gegenwart einer Solvatbase erleichtert die Reaktion. Unter milderen Reaktionsbedingungen gelingt die Metallierung von Triphenylmethan auch durch Alkalimetallverbindungen, besonders *n*-Butyllithium (für  $\text{LiCPh}_3(\text{L})$ ) und *n*-Butylnatrium (für  $\text{NaCPh}_3(\text{L})$ ) [2]. Schließlich kann auch von  $\text{LiCPh}_3(\text{L})$  ausgegangen werden und der Austausch von Lithium durch andere Alkalimetalle mittels ihrer *t*-Butoxide erfolgen. Auf diese Weise wurden kürzlich die Verbindungen  $\text{MCPh}_3(\text{L})$  mit  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  synthetisiert [4a–4c]. Zur Darstellung der hier beschriebenen Kalium-Verbindungen wählten wir die Umsetzung von Triphenylmethan mit Kalium in Gegenwart der *N*- und *O*-Basen PMDTA, DIGLYM und THF gemäß:



### 2.1. Triphenylmethylkalium(PMDTA) (1)

Hellrotes **1** entsteht aus äquimolaren Mengen von Triphenylmethan und PMDTA mit einem Überschuß des Metalls in siedendem Benzol (Ausb. 48%). Die Kristallstrukturuntersuchung führte zu dem in Fig. 1 dargestellten Ergebnis. Kristallographische Daten, Atomabstände und Winkel sind in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt.

Verbindung **1** bildet im Kristall diskrete Kontaktpaare, da das Carbanion und der dreizählige Aminligand das K-Ion so gut einhüllen, daß keine weiteren intermolekularen Wechselwirkungen stattfinden.  $\text{CPh}_3$  hat die erwartete Propellergeometrie mit einem planaren Zentrum ( $\text{sp}^2$ -Hybridisierung an C1, Abstände zu C10, C20, C30 145–146 pm) und das K-Ion wird in erster Näherung verzerrt tetraedrisch von den N-Atomen desamins und dem zentralen C-Atom des Carbanions umgeben. Dabei ist der K–C1-Abstand bemerkenswert kurz (293 pm), vergleichbar dem Wert in Methylkalium,  $\text{KCH}_3$  [7a], (300 pm und 309 pm bei 290 K, 293 pm und 302 pm bei 1.5 K, trigonalpyramidales Carbanion) und  $\text{KC}(\text{SiMe}_3)_3$  [7b]. Ähnlich wie in  $[\text{NaCPh}_3(\text{TMEDA})]_n$  [2] liegt in **1** das Metall aber nicht zentrisch zum Methyl–C-Atom, son-

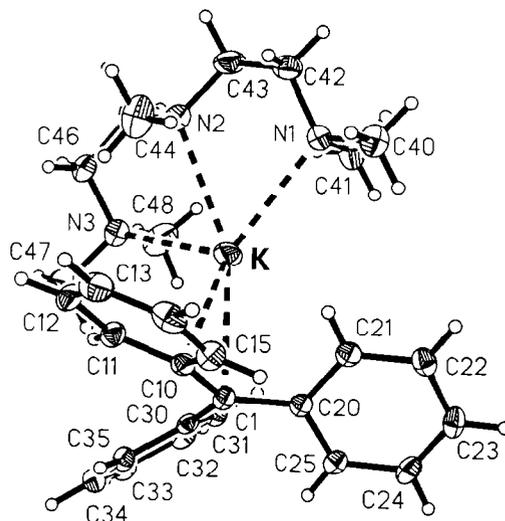


Fig. 1. Zeichnung von  $\text{KCPh}_3(\text{PMDTA})$  (**1**) mit Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) [6a]. K–C-Abstände bis 305 pm sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

dern ist etwas in Richtung einer Phenylgruppe (C10–C15) verschoben, wodurch weitere kurze Kontakte möglich werden (K–C10 305 pm, K–C11 321 pm).

Hier, wie in zahlreichen weiteren alkalimetallorganischen Verbindungen, ist eine exakte Festlegung von Koordinationszahlen und Haptizitäten nicht mehr sinnvoll, da die betreffenden Atomabstände stark variieren können. Die willkürliche Auswahl der in den folgenden Figuren gestrichelt hervorgehobener Kontakte ist unter diesen Gesichtspunkten zu verstehen. An der Struktur bemerkenswert sind weitere kurze K–C-Kontakte, besonders zu den terminalen Methyl-

Tabelle 1  
Kristallographische Daten von **1**

Summenformel (Formeleinheit)	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{K}$
Molare Masse	455.7 g mol <sup>-1</sup>
Raumgruppe	Cc
Formeleinheiten in der Zelle	4
Zellparameter <i>a</i>	1012.7(2) pm
<i>b</i>	1965.8(4) pm
<i>c</i>	1349.2(3) pm
$\beta$	108.36(3)°
Zellvolumen	1548.2(8) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Berechnete Dichte	1.187 g cm <sup>-3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.25 < $\theta$ < 76.5°
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2822
Anzahl verfeinerter Parameter	296
<i>R</i> -Werte <i>R</i>	0.056
$wR_2$	0.155 <sup>a</sup>
Meßtemperatur	173 K
Kristallgröße	1.0 × 0.3 × 0.3 mm <sup>3</sup>
Linearer Absorptionskoeffizient	19.6 cm <sup>-1</sup> (Cu–K $\alpha$ )

<sup>a</sup> Der *R*-Wert  $wR_2$  basiert auf  $F_0^2$  und ist aus zwingenden statistischen Gründen gut doppelt so groß wie der konventionelle *R*-Wert [6b].

Tabelle 2  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **1**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
K	8372	898(1)	5448	35(1)
C(1)	7532(3)	-125(2)	6712(2)	19(1)
C(10)	7694(3)	459(2)	7400(2)	19(1)
C(11)	6780(4)	1025(2)	7152(3)	24(1)
C(12)	6956(4)	1595(2)	7806(3)	29(1)
C(13)	8062(4)	1627(2)	8737(3)	32(1)
C(14)	8972(4)	1086(2)	9001(3)	30(1)
C(15)	8789(4)	516(2)	8369(3)	24(1)
C(20)	8700(3)	-574(2)	6775(2)	19(1)
C(21)	10102(4)	-356(2)	7058(2)	22(1)
C(22)	11201(4)	-794(2)	7135(3)	25(1)
C(23)	10956(4)	-1487(2)	6924(3)	26(1)
C(24)	9596(4)	-1719(2)	6632(3)	26(1)
C(25)	8498(3)	-1281(2)	6551(2)	21(1)
C(30)	6187(3)	-266(2)	5931(2)	17(1)
C(31)	6085(4)	-492(2)	4908(3)	22(1)
C(32)	4811(4)	-618(2)	4158(3)	26(1)
C(33)	3573(4)	-536(2)	4380(3)	26(1)
C(34)	3641(4)	-328(2)	5380(3)	26(1)
C(35)	4908(4)	-191(2)	6128(2)	21(1)
C(40)	12377(4)	1177(2)	6539(3)	31(1)
C(41)	11109(4)	1028(2)	4732(3)	36(1)
N(1)	11181(3)	1406(1)	5680(2)	22(1)
C(42)	11310(4)	2136(2)	5530(4)	35(1)
C(43)	10057(4)	2442(2)	4714(4)	35(1)
N(2)	8729(3)	2275(2)	4872(2)	25(1)
C(44)	8653(6)	2542(3)	5860(3)	45(1)
C(45)	7584(4)	2530(2)	3994(3)	30(1)
C(46)	6151(4)	2308(2)	4024(3)	29(1)
N(3)	6024(3)	1577(2)	4163(2)	25(1)
C(47)	4680(4)	1431(2)	4305(4)	40(1)
C(48)	6164(6)	1195(2)	3279(3)	42(1)

gruppen des Triamin-Liganden (K–C48 313 (!) pm, K–C41 323 pm, K–C44 328 pm). Die K–N-Abstände (K–N1 294 pm, K–N2 287 pm, K–N3 280 pm) entsprechen den Erwartungen. Gleichwohl ist PMDTA kein maßgeschneiderter Ligand für K-Ionen; günstiger

Tabelle 3  
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von **1**

K–N1	293.7(3)	K–C30	338.6(3)
K–N2	286.9(3)	K–C44	327.6(3)
K–N3	280.1(3)	K–C41	322.6(3)
K–C1	293.1(3)	K–C48	312.8(3)
K–C10	304.8(3)	C1–C10	145.3(4)
K–C11	320.6(3)	C1–C20	145.7(4)
K–C20	336.4(3)	C1–C30	146.2(4)
K–C21	338.7(3)		
C10–C1–C20		121.0(3)	
C10–C1–C30		120.2(3)	
C20–C1–C30		118.8(3)	
C11–C10–C15		114.6(3)	
C21–C20–C25		114.7(3)	
C31–C30–C35		115.2(3)	

wären zwischen den N-Atomen wohl etwas längere Brücken als  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

Hier ist ein Vergleich von **1** mit homologen Triphenylmethyl-Verbindungen anderer Alkalimetalle  $\text{MCPPh}_3(\text{L})$  am Platze [4a–4c]. In der Reihe  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ , also mit wachsendem Ionenradius, entstehen zunehmend Multihapto-Wechselwirkungen, weshalb sich das Kation von der zentralen Position an  $\text{CPh}_3$  in Richtung einer peripheren Phenylgruppe verschiebt. Im Extremfall wird dabei eine  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$ -Koordination erreicht, wie in  $[\text{RbCPh}_3(\text{PMDTA})]_n$  und  $[\text{CsCPh}_3(\text{PMDTA})]_n$  (Polymerketten mit durch das solvatisierte Metall-Ion verbrückten Phenylgruppen benachbarter Carbanionen). Selbst in der monomeren Kalium-Verbindung  $\text{KCPh}_3(\text{PMDTA})$  (THF) [4a,4b] wird, offensichtlich unter dem sterischen Einfluß des Zweitliganden THF, eine  $\eta^6\text{-Ph}$ -Koordination des Kaliums erzielt. Sogar das wesentlich kleinere Na-Ion ist bei entsprechenden sterischen Verhältnissen dazu befähigt, wie u.a. die Verbindung  $\text{Na}(\eta^6\text{-1-phenylcyclohexenyl})(\text{PMDTA})$  [8] zeigt. Ein weiteres Beispiel, die K-Verbindung **3**, wird noch vorgestellt werden. Die geschilderten Struktureffekte werden auch in den Alkalimetallverbindungen mit Benzyl [4b–4d] beobachtet.

## 2.2. [Triphenylmethylkalium(DIGLYM)]<sub>n</sub> (2)

Wir synthetisierten dunkelrotbraunes **2** in analoger Weise aus äquimolaren Mengen von Triphenylmethan und DIGLYM mit überschüssigem Kaliummetall in siedendem Benzol (Ausb. 54%). Die röntgenographischen Ergebnisse finden sich in Fig. 2a und 2b, sowie in den Tabellen 4–6.

Die Struktur von **2** ist ähnlich der von **1**. Infolge der geringeren Raumerfüllung der O-Base kann das solvatisierte K-Ion jedoch intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden, die zu einer Polymerkette mit Zickzackstruktur führen (vgl.  $[\text{NaCPh}_3(\text{TMEDA})]_n$ ). Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit. In der Kette sind das Carbanion und die dreizählige Chelat-Base nahezu parallel orientiert, dementsprechend liegen die drei O–K–C1-Winkel bei etwa  $90^\circ$  (Winkel: O1–K–C1  $98.2^\circ$ ; O2–K–C1  $111.6^\circ$ ; O3–K–C1 $^\circ$ ; Abstände: K–O1 264 pm, K–O2 273 pm, K–O3 278 pm). Auch hier befindet sich das K-Ion nicht zentrisch zum C1-Atom (K–C1 302 pm, K–C10 329 pm, K–C30 326 pm, K–C35 323 pm). Ihm gegenüber ist eine Phenylgruppe der Nachbarkette koordiniert; die kürzesten K–C-Abstände betragen: K–C22 325 pm, K–C23 315 pm, K–C24 325 pm.

Im planaren Zentrum des  $\text{CPh}_3$ -Ions sind die C–C-Abstände gleich lang (C1–C10 147 pm, C1–C20 146 pm, C1–C30 146 pm) und die Torsionswinkel der Phenylgruppen bezüglich der aus C10, C20, C30 gebildeten Ebene betragen  $27.6^\circ$  (C10 bis C15),  $29.0^\circ$  (C20 bis C25),  $29.0^\circ$  (C30 bis C35).

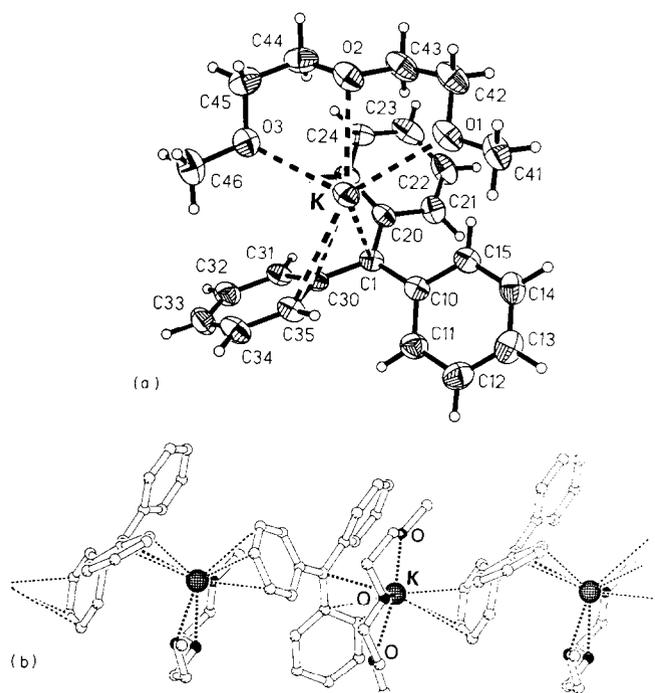


Fig. 2. (a) Zeichnung der asymmetrischen Einheit von  $[KPh_3(DIG-LYM)]_n$  (**2**). Thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit [6a]; (b) PLUTON-Zeichnung der Kettenstruktur von **2** ohne H-Atome [9]. K–C-Abstände bis 329 pm sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

### 2.3. [Triphenylmethylalkalium(THF)]<sub>n</sub> (**3**)

Auch hier erfolgte die Synthese aus Kaliummetall, Triphenylmethan und etwas mehr als der äquimolaren Menge THF in siedendem Benzol (Ausb. 62%). Die Strukturanalyse der rote Nadeln bildenden Verbindung

Tabelle 4  
Kristallographische Daten von **2**

Summenformel (Formeleinheit)	$C_{25}H_{29}O_3K$
Molare Masse (asymmetrische Einheit)	416.6 g mol <sup>-1</sup>
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten in der Zelle	4
Zellparameter <i>a</i>	968.5(2) pm
<i>b</i>	1724.0(3) pm
<i>c</i>	1403.1(3) pm
$\beta$	107.88(3)°
Zellvolumen	2229.6(8) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Berechnete Dichte	1.241 g cm <sup>-3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.25 < $\theta$ < 76.5°
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4655
Anzahl verfeinerter Parameter	268
R-Werte <i>R</i>	0.086
$wR_2$	0.224 <sup>a</sup>
Meßtemperatur	173 K
Kristallgröße	0.5 × 0.2 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Linearer Absorptionskoeffizient	22.6 cm <sup>-1</sup> (Cu–K $\alpha$ )

<sup>a</sup> Der *R*-Wert  $wR_2$  basiert auf  $F_0^2$  und ist aus zwingenden statistischen Gründen gut doppelt so groß wie der konventionelle *R*-Wert [6b].

Tabelle 5  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ ) von **2**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
K	1752(1)	2333(1)	9287(1)	36(1)
C(1)	515(3)	3096(1)	2106(2)	33(1)
C(10)	-915(3)	3125(1)	2271(2)	33(1)
C(11)	-1653(3)	3827(2)	2280(2)	41(1)
C(12)	-2968(3)	3862(2)	2484(2)	47(1)
C(13)	-3625(3)	3197(2)	2678(2)	46(1)
C(14)	-2945(3)	2495(2)	2665(2)	43(1)
C(15)	-1612(3)	2455(2)	2479(2)	38(1)
C(20)	950(3)	2409(1)	1665(2)	33(1)
C(21)	-68(3)	1904(2)	1002(2)	41(1)
C(22)	336(4)	1229(2)	621(2)	50(1)
C(23)	1785(4)	1018(2)	856(2)	51(1)
C(24)	2822(3)	1515(2)	1477(2)	42(1)
C(25)	2416(3)	2186(2)	1859(2)	34(1)
C(30)	1469(3)	3770(1)	2347(2)	32(1)
C(31)	2467(3)	3949(1)	1819(2)	36(1)
C(32)	3362(3)	4590(2)	2038(2)	43(1)
C(33)	3336(3)	5098(2)	2800(2)	48(1)
C(34)	2370(3)	4950(2)	3336(2)	48(1)
C(35)	1476(3)	4305(1)	3124(2)	38(1)
C(41)	-839(4)	3740(2)	9562(2)	52(1)
O(1)	411(2)	3676(1)	9223(2)	48(1)
C(42)	1100(4)	4393(2)	9252(2)	51(1)
C(43)	2416(4)	4278(2)	8910(2)	50(1)
O(2)	3335(2)	3704(1)	9535(1)	44(1)
C(44)	4682(3)	3631(2)	9352(2)	49(1)
C(45)	5462(3)	2926(2)	9894(2)	47(1)
O(3)	4642(2)	2253(1)	9489(2)	43(1)
C(46)	5390(4)	1561(2)	9890(3)	55(1)

(Fig. 3a und 3b und Tabellen 7–9) war infolge unbefriedigender Kristallqualität nur mit geringerer Genauigkeit möglich.

Die asymmetrische Einheit besteht wieder aus einer Formeleinheit (Fig. 3a). Infolge der geringen Haptizität und Raumerfüllung des THF-Liganden resultiert ein zweidimensionales Netzwerk (Fig. 3b). Dabei sind parallel angeordnete Zickzack-Ketten erkennbar, deren Verknüpfung in der Weise erfolgt, daß jeweils ein K-Ion mit dem  $\pi$ -System einer Phenylgruppe der

Tabelle 6  
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von **2**

K–O1	264.3(2)	K–C22	325.4(3) <sup>a</sup>
K–O2	272.8(2)	K–C23	315.3(3) <sup>a</sup>
K–O3	278.0(2)	K–C24	324.8(3) <sup>a</sup>
K–C1	301.6(2)	C1–C10	147.4(3)
K–C30	326.2(2)	C1–C20	145.6(3)
K–C35	323.2(3)	C1–C30	145.8(3)
K–C10	328.7(3)		
C10–C1–C20		120.1(2)	
C10–C1–C30		119.7(2)	
C20–C1–C30		120.1(2)	
C11–C10–C15		115.2(2)	
C21–C20–C25		114.2(2)	
C31–C30–C35		114.5(2)	

<sup>a</sup> Symmetrieoperation:  $x, 0.5 - y, z + 0.5$ .

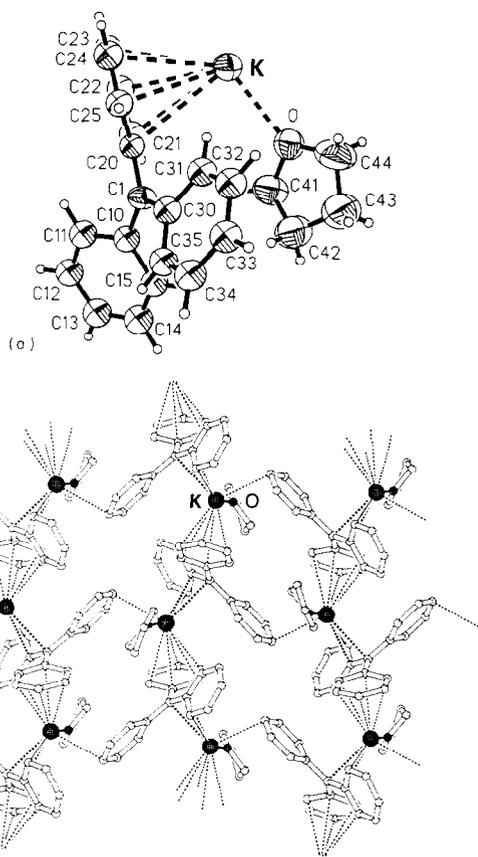


Fig. 3. (a) Zeichnung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{KPh}_3(\text{THF})]_n$  (**3**) mit Atomnummerierung und thermischen Schwingungsellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) [6a]. Die erhöhten Temperaturfaktoren von zwei der C-Atome im THF-Liganden beruhen auf Fehlordnungen; (b) PLUTON-Zeichnung der Schichtstruktur von  $[\text{KPh}_3(\text{THF})]_n$  (**3**) (ohne H-Atome) [9]. K–C-Abstände bis 332 pm sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Tabelle 7  
Kristallographische Daten von **3**

Summenformel (Formeleinheit)	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OK}$
Molare Masse (asymmetrische Einheit)	$354.5 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$I2/a$
Formeleinheiten in der Zelle	8
Zellparameter	
<i>a</i>	1559.6(3) pm
<i>b</i>	1225.0(2) pm
<i>c</i>	1957.1(4) pm
$\beta$	$92.60(2)^\circ$
Zellvolumen	$3735.2(12) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Berechnete Dichte	$1.261 \text{ g cm}^{-3}$
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2.25 < \theta < 50.0^\circ$
Anzahl signifikanter Reflexe	1095
Anzahl verfeinerter Parameter	138
R-Werte	
<i>R</i>	0.078
<i>R<sub>w</sub></i>	0.076
Gewichtung	Unit weights
Meßtemperatur	173 K
Kristallgröße	$1.0 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Linearer Absorptionskoeffizient	$25.4 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu-K}\alpha)$

Tabelle 8  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **3**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
K	4236(1)	242(2)	2222(1)	63(1)
C(1)	4475(6)	3472(7)	3005(4)	46(4)
C(10)	3792(6)	4281(8)	3103(5)	51(3)
C(11)	3491(6)	4973(8)	2556(5)	57(3)
C(12)	2867(6)	5789(8)	2659(5)	59(3)
C(13)	2510(6)	5891(8)	3279(5)	65(3)
C(14)	2775(6)	5232(8)	3810(5)	64(3)
C(15)	3386(6)	4438(8)	3718(5)	53(3)
C(20)	4483(5)	2932(7)	2342(5)	44(3)
C(21)	3728(6)	2734(7)	1938(5)	56(3)
C(22)	3733(6)	2280(7)	1295(5)	58(3)
C(23)	4500(6)	1970(7)	1013(5)	56(3)
C(24)	5243(6)	2111(8)	1408(5)	60(3)
C(25)	5247(6)	2576(7)	2043(5)	50(3)
C(30)	5076(6)	3236(8)	3553(5)	49(3)
C(31)	5548(5)	2233(8)	3593(5)	52(3)
C(32)	6131(6)	1996(8)	4125(5)	57(3)
C(33)	6281(6)	2732(8)	4649(5)	58(3)
C(34)	5869(6)	3720(8)	4629(5)	57(3)
C(35)	5268(6)	3959(8)	4109(4)	50(3)
O	3840(5)	304(7)	3510(4)	74(3)
C(41)	3305(8)	1198(10)	3703(6)	81(6)
C(42)	3551(8)	1443(11)	4435(6)	91(6)
C(43)	3849(11)	424(13)	4704(7)	145(8)
C(44)	4057(11)	-251(12)	4099(8)	156(9)

Nachbarkette in Wechselwirkung tritt. Somit liegt also ein weiteres Beispiel einer  $\eta^6$ -Phenyl-Koordination an ein Alkalimetall vor. Die kürzesten Kontakte betragen in der Kette: K–C1 300 pm, K–C30, 311 pm, K–C35 317 pm und K–C13 317 pm und zur  $\eta^6$ -koordinierten Phenylgruppe K–C20 332 pm, K–C21 320 pm, K–C22 316 pm, K–C23 322 pm, K–C24 pm und K–C25 329 pm.

Der zentrale Teil des Triphenylmethyl-Anions ist erwartungsgemäß planar (C1–C10 147 pm, C1–C20 146 pm, C1–C30 142 pm). In Bezug auf die durch C10, C20 und C30 gebildete Ebene betragen die Torsions-

Tabelle 9  
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von **3**

K–C1	300.3(9) <sup>a</sup>	K–C23	321.5(10)
K–C30	310.5(9) <sup>a</sup>	K–C24	323.5(10)
K–C35	316.7(9) <sup>a</sup>	K–C25	329.2(9)
K–C13	317.1(10) <sup>b</sup>	K–O	262.4(8)
K–C20	332.4(9)	C1–C10	147.4(13)
K–C21	319.7(9)	C1–C20	145.9(12)
K–C22	316.3(9)	C1–C30	142.1(12)
C10–C1–C20			117.1(7)
C10–C1–C30			119.6(8)
C20–C1–C30			123.2(8)
C11–C10–C15			114.7(8)
C21–C20–C25			114.3(8)
C31–C30–C35			113.8(8)

<sup>a</sup> Symmetricoperation:  $1 - x, y - 0.5, 0.5 - z$ .

<sup>b</sup> Symmetricoperation:  $0.5 - x, 0.5 - y, 0.5 - z$ .

winkel der drei Phenylgruppen 35.5° (C10 bis C15), 31.4° (C20 bis C25) und 22.7° (C30 bis C35). In den Phenylgruppen bilden die C<sub>6</sub>-Ringe kein regelmäßiges Hexagon, was bei carbanionischen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen regelmäßig beobachtet wird [3a]. Die größten Abweichungen vom Idealwinkel 120° finden sich am *ipso*-C-Atom und sind hier stets kleiner (in **3** 113.8° bis 114.7°); ähnliche Werte gelten auch für **1** und **2**.

### 3. Experimenteller Teil

Alle metallorganischen Verbindungen wurden mit Inertgasschutz (Argon) und unter Verwendung von über Na/K-Legierung getrockneten Lösemitteln dargestellt. Auch die Liganden TMEDA und PMDTA wurden vor der Verwendung über Na/K-Legierung frisch destilliert.

#### 3.1. Triphenylmethylkalium (PMDTA) (**1**)

Zu Kaliummetall (2 g, 50 mmol) in 100 ml Benzol gibt man Triphenylmethan (3.66 g, 15 mmol) und PMDTA (2.6 g, 15 mmol) und erhitzt während 24 h unter Rückfluß. Dann wird die rote Lösung von überschüssigem Metall abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate konzentriert man bei vermindertem Druck und Raumtemperatur bis zur Sättigung, das Produkt kristallisierte bei 7°C. Luft- und hydrolyseempfindliche hellrote Kristalle, sehr gut löslich in Ethern. Ausbeute 3.3 g (48%). Gef.: C, 71.9; H, 8.5; N, 8.3; K, 8.6. Für C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>K (455.7) ber.: C, 73.80; H, 8.41; N, 9.22; K, 8.58%.

#### 3.2. Triphenylmethylkalium (DIGLYM) (**2**)

Die Synthese erfolgt in analoger Weise aus Kaliummetall (2 g), DIGLYM (2.0 g, 15 mmol) und Triphenylmethan (3.66 g, 15 mmol) in 100 ml Benzol. Dunkelrote Kristalle, Ausbeute 3.4 g (54%). Gef.: C, 71.1; H, 7.1; K, 9.4. Für C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>K (416.6) ber.: C, 72.08; H, 7.02; O, 11.52; K, 9.39%.

#### 3.3. Triphenylmethylkalium (THF) (**3**)

Analoge Synthese aus Kaliummetall (2 g), THF (2 ml, 22 mmol) und Triphenylmethan (3.66 g, 15 mmol) in 100 ml Benzol. Ausbeute 3.3 g (62%). Gef.: C, 76.6; H, 6.2; K, 11.2. Für C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>OK (354.5) ber.: C, 77.92; H, 6.54, O, 4.51; K, 11.03%.

### 4. Röntgenographische Untersuchungen

Alle Messungen erfolgten mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bei

173 K. Die Kristalle wurden unter Paraffinöl präpariert und vermessen. In allen Fällen wurde das Phasenproblem mit Hilfe direkter Methoden [10] gelöst. Fehlende Atome wurden in nachfolgenden Differenzfouriersynthesen gefunden und fast alle Nichtwasserstoffatome durch LSQ-Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert [6a,6b]. H-Atomlagen wurden mit ideal berechneten Lagen (Abstand C–H: 96 pm) in den Rechnungen mitgeführt und mit einem kollektiven isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Beim dem schlecht streuenden Kristall von **3** konnte nur bis  $\theta = 50^\circ$  gemessen werden; hier erfolgten Absorptionskorrekturen [11]. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich zunächst die Raumgruppe C2/c, doch wurde deren Nichtstandardaufstellung I2/a gewählt. Anderenfalls hätte sich ein monokliner Winkel von fast 120° ergeben, was infolge zahlreicher Korrelationen zu großen Schwierigkeiten bei der Strukturverfeinerung geführt hätte. Die C-Atome der Phenylringe in **3** wurden wegen der geringen Anzahl signifikanter Reflexe nur isotrop verfeinert. Die THF-Moleküle (K–O 262 pm) waren im untersuchten Kristall fehlgeordnet; eine Berechnung von zwei Splitlagen für die Atome C41 und C42 war aufgrund des geringen Atomabstands nicht möglich. Dies führt zu erhöhten Temperaturfaktoren dieser Atome. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58288, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. Frau C. Bretzke sind wir für die röntgenographischen Messungen zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- [1] J.J. Brooks und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Ges.*, **94** (1972) 7333.
- [2] H. Köster und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **168** (1979) 273.
- [3] Übersichten: (a) E. Weiss, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1565; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **32** (1993) 1501; (b) W.N. Setzer und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **24** (1985) 353; (c) C. Schade und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **27** (1987) 159.
- [4] (a) D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper und D. Stalke, *Organometallics*, **12** (1993) 1193; (b) D. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994; (c) U. Pieper und D. Stalke, *Organometallics*, **12** (1993) 1201; (d) D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N.J.R. van Eikema Hommes, P. Otto, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, D.S. Wright und R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 528.

- [5] (a) W. Schlenk und E. Marcus, *Ber.*, 47 (1914) 1664; (b) E. Krause und A. von Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*, Verlag Borntraeger, Berlin, 1937; (c) A. von Grosse, *Ber.*, 59 (1926) 2646 und zit. Lit.; (d) M. Hanriot und O. Saint-Pierre, *Bull.*, [3] 1 (1889) 774.
- [6] (a) G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., 1990; (b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1993.
- [7] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert und J.K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 1; (b) C. Eaborn, P.B. Hitchcock, K. Izod, A.J. Jaggar und J.D. Smith, *Organometallics*, 13 (1994) 753.
- [8] S. Corbelin, J. Kopf, N.P. Lorenzen und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 875; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.* 30 (1991) 825.
- [9] A.L. Spek, *PLUTON, Program for the Display and Analysis of Crystal and Molecular Structures*, Universität Utrecht (NL), 1988–90.
- [10] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [11] N. Walker und D. Stuart, *DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects*, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.