

von Polystyrol-Eichstandards^[8] bestimmt. Die aus den Viskositätsmessungen erhaltenen Grenzviskositäten für die löslichen Anteile von **3** und **4** wurden mit denen der Polystyrol-Eichstandards verglichen (Abb. 1)^[9]. Daraus ergaben sich

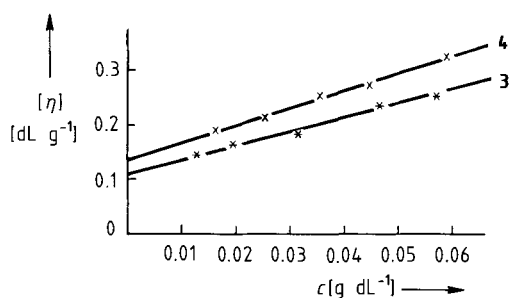


Abb. 1. Grenzviskositäten der Polymere **3** und **4** ($[\eta] (c \rightarrow 0) = 0,11$; $\bar{M} = 24\,000$; $[\eta] (c \rightarrow 0) = 0,14$; $\bar{M} = 37\,000$).

mittlere Molmassen von 24 000 für **3** und 37 000 für **4**. Da **3** und **4** Polyelektrolytcharakter zeigen, mußte bei diesen Viskositätsbestimmungen das Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluorborat zugesetzt werden, um einen normalen Verlauf der Messungen zu gewährleisten.

Über die Verwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Polymetallphosphazene werden wir später berichten.

Experimentelles

3: 0,2 g (0,32 mmol) **1** werden in 50 mL wasserfreiem Xylol in N_2 -Atmosphäre 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 40 °C erwärmt. Nach 1,5–2 h erhöht man die Temperatur auf 80 °C. Die Reaktion ist nach 12–16 h beendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) bleibt ein hellgelbes, feines Pulver, das zu 55% in Xylol löslich ist. Dieser lösliche Anteil löst sich auch in THF und ist gegenüber siedendem Wasser inert. – IR: $\tilde{\nu} = 1590$ w, 1485 w, 1440 m, 1410 w, 1260 vs, 1220 w, 1170 m, 1100 s, 1040 s, 960 m, 940 m, 900 m, 860 m, 800 vs, 740 w, 730 m, 690 m, 580 w, 540 s, 510 cm^{-1} .

4: 0,2 g (0,28 mmol) **2** werden in 50 mL wasserfreiem Xylol in N_2 -Atmosphäre 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend 1 h bei 60 °C und weitere 20 h bei 110 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bleibt ein hellbrauner Festkörper, der zu 50% in Xylol löslich ist. Dieser lösliche Anteil löst sich auch in THF und ist gegenüber siedendem Wasser inert. – IR: $\tilde{\nu} = 1590$ w, 1480 w, 1435 vs, 1400 w, 1260 vs, 1175 w, 1150 w, 1120 s, 1060 m, 1035 m, 1020 m, 995 w, 970 m, 923 m, 800 s, 770 w, 750 m, 730 vs, 690 sh, 610 w, 550 s, 500 cm^{-1} .

Eingegangen am 29. September,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1988 [Z2983]

- [1] F. L. Carter: *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York 1982; L. L. Hench, D. R. Ulrich: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley, New York 1984; H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 309.
- [2] H. R. Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* 6 (1987) 119.
- [3] R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* 88 (1988) 541.
- [4] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 847.
- [5] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 477.
- [6] Arbeitsvorschrift für HPLC: Säule LiChroCART® 250-4, LiChrospher® 1000 RP-8 (10 μm). Durchflußrate 0,5 mL min^{-1} , Vorschub 10 mm min^{-1} , Druck 576 psi (= 41,3 bar), Temperatur 25 °C, Lösungsmittel THF/Methanol 1/99 oder THF/Wasser 55/45. Injektionsvolumen 1 μL . UV-Detektion von **3** und **4** bei 230 nm und von den Polystyrol-Eichstandards 11 800, 34 500 und 68 000 [8] bei 254 nm. Konzentrationen an **3**, **4** und den Polystyrol-Eichstandards 1 $\mu g \mu L^{-1}$. Analysiert wurden die Polymere **3** und **4**. Anschließend wurden deren Chromatogramme mit denen der Eichstandards verglichen.

[7] KPG®-Ubbelohde-Viskosimeter Oa. 15 mL/25 °C. **3** und **4** werden als Polymere in 15 mL THF gelöst und nach Zugabe von 20–30 mg Tetraethylammoniumtetrafluorborat bei 25 °C viskosimetrisch untersucht. Durch Auftragen der Grenzviskositäten gegen die Konzentration wird der Staudinger-Index $[\eta]$ ermittelt.

[8] Polystyrol-Eichstandards für die lipophile Gelpermeationschromatographie der Fa. Merck, Darmstadt.

[9] Die Polystyrol-Eichstandards der Molmassen 11 800, 34 500, 68 000 und 127 000 werden jeweils in 15 mL THF bei 25 °C vermessen. Die Eichkurve erhält man, indem die ermittelten Staudinger-Indices $[\eta]$ gegen die Molmassen aufgetragen werden.

[10] M. Hoffmann, H. Krämer, R. Ruhn: *Polymeranalytik I*, Thieme, Stuttgart 1977.

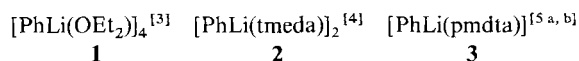
Synthese und Struktur von Bis[μ -phenyl(pentamethyldiethylentriamin)natrium], einem Phenylnatrium-Solvat**

Von Uwe Schümann, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

Das schon recht lange bekannte Phenylnatrium^[1] konnte erst viel später durch die Umsetzung (a) in relativ reiner Form hergestellt werden^[2].



Einkristalle waren, ebenso wie bei Phenyllithium, bisher nicht erhältlich, daher sind die Strukturen dieser wichtigen Alkalimetallverbindungen noch ungeklärt. Phenyllithium wurde jedoch schon in drei verschiedenen solvatisierten Formen röntgenographisch untersucht und lag je nach Solvens tetramer (**1**), dimer (**2**) oder monomer (**3**) vor.

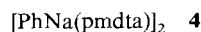


tmeda = Tetramethylethylendiamin

pmdta = Pentamethyldiethylentriamin

1–3 sind somit ausgezeichnete Beispiele für den Einfluß des Solvens auf die Struktur von Organolithiumverbindungen. Mit zunehmender Haptizität der Liganden nimmt der Assoziationsgrad der Komplexe ab. Der dreizählige Ligand pmtda erwies sich auch im Fall von Allyllithium als bestens zur Stabilisierung der monomeren Form geeignet^[6] und bot sich deshalb für unsere Versuche zur Synthese eines Phenylnatrium-Solvats an.

Tatsächlich entsteht aus NaPh und pmtda in Hexan das 1:1-Addukt **4**, von dem für eine Röntgenstrukturanalyse ge-



eignete Kristalle gewonnen werden konnten. Ihre Untersuchung ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur^[7]. Entgegen den Erfahrungen mit LiPh ist das Solvat von NaPh mit dem dreizähligen Liganden pmtda nicht monomer, sondern dimer. Hierin manifestiert sich der größere Ionenradius von Na^+ , d. h. Li^+ bevorzugt in vielen seiner Solvate die Koordinationszahl 4, während bei Na^+ eine höhere Koordinationszahl möglich ist.

In **4** sind die Na^+ -Ionen extrem verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert; die N1/3-Na-N2-Winkel betragen nur et-

* Prof. Dr. E. Weiss, Dr. U. Schümann, Prof. Dr. U. Behrens
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

** Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 38. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 37. Mitteilung: E. Weiss, T. Lamberts, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.

wa 67.6°. Das mittlere der drei N-Atome (N2) ist deutlich schwächer gebunden als die beiden terminalen, da sein freies Elektronenpaar nicht optimal zum Na⁺-Ion hin ausgerichtet werden kann. Vergleichende Betrachtungen^[8] zeigen, daß mit chelatbildenden Diaminen N-Metall-N-Winkel von 80–87° in Organolithium- und von 67–77° in Organonatriumverbindungen auftreten. In Übereinstimmung damit soll nach Stucky et al.^[9] bei tmeda-Komplexen der N-M-N-

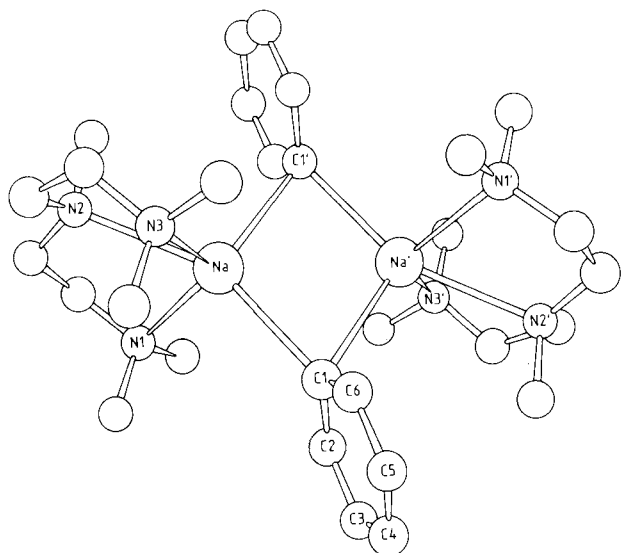


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. ORTEP des zentrosymmetrischen Moleküls. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Na-C1 265.8 (4), Na-C1' 268.2 (6), Na-N1 264.6 (3), Na-N2 271.2 (3), Na-N3 260.9 (3), Na-Na' 323.7 (3), C-C (Phenyl) 138.6 (Mittelwert, min. 134.4, max. 141.0), N-C 145.3 (Mittelwert, min. 142.9, max. 148.7); Na-C1-Na' 74.6, C1-Na-C1' 105.4, N1-Na-N2 67.6, N2-Na-N3 67.7, N1-Na-N3 119.1 (1), C1-Na-N1 102.5 (1), C1-Na-N3 99.7 (1), C2-C1-C6 111.7 (3), C1-C2-C3 124.3 (4), C2-C3-C4 120.8 (4), C3-C4-C5 119.3 (5), C4-C5-C6 119.0 (4), C5-C6-C1 124.9 (4).

Winkel für M = Li 85 und für M = K 56° betragen. Wie in anderen Phenyl-Metall-Verbindungen sind die Phenylringe in **4** zwar planar, jedoch weichen die C-C-C-Winkel deutlich von 120° ab; für das dem Metallatom unmittelbar benachbarte C-Atom (C1) beträgt der Winkel nur 111.7°.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas und mit sorgfältig von Wasser befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Synthese von Phenylnatrium gemäß Gleichung (a) [2] empfiehlt es sich, das eingesetzte NaOtBu zuvor umzukristallisieren; Sublimation ergibt bei beträchtlichen Substanzverlusten ein weniger reines Produkt.

Man suspendiert 0.25 g (2.5 mmol) NaPh (enthält ca. 7.3 Mol-% LiPh = 0.6 Gew.-% Li) in 30 mL Hexan und bringt sie durch Zugabe von 1.2 mL (5.8 mmol) wasserfreiem pmdta in Lösung. Gegen Ende der Zugabe fällt ein Teil des bereits in Lösung gegangenen Phenylnatriums als weißes Pulver wieder aus. Die überstehende, intensiv rote Lösung wird abpipettiert und ergibt nach Kühlen auf –30 °C 1.17 g (17%) grobkristallines **4** in hellbraunen, pyrophoren Quadern (korrekte Analysenwerte für Na, C, H, N). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus der Mutterlauge bei 8 °C erhalten.

Eingegangen am 7. November 1988 [Z 3040]

CAS-Registry-Nummer:
4: 119503-02-5.

- [1] F. S. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 2753; W. Schlenk, J. Holtz, *ibid.* 50 (1917) 262.
- [2] G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) C1.
- [3] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320.
- [4] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
- [5] a) U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 222; *Angew.*

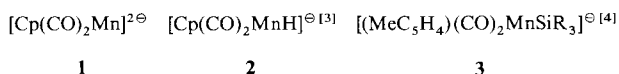
Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 215; b) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 6 (1987) 2371.

- [6] U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **4**: Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin), $a = 1001.6$ (4), $b = 1219.2$ (5), $c = 1476.7$ (6) pm, $\beta = 92.93$ (3)°, 293 K, $\rho_{\text{ver.}} = 1.01$ g cm⁻³, $Z = 2$, MoK α -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direkten Methoden (SHELXS-84 [10]), Verfeinerung bis $R = 0.052$ (ungeachtet) 1611 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe im Bereich $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ($|F| > 5\sigma(F)$). Anisotrope Temperaturfaktoren für Na, C, N; H-Atome auf berechneten Positionen mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor. Zahl der verfeinerten Parameter 173. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53692, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] U. Schümann, *Dissertation*, Universität Hamburg 1987.
- [9] R. Zenger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.
- [10] G. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.

[{Cp(CO)₂Mn}₂(μ-H)][⊖], ein neues, vielseitiges Reagens **

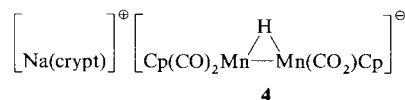
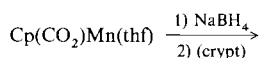
Von Karl Plöbl, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Cp(CO)₂Mn-Fragment ist eine vielseitig verwendbare 16-Elektronenspezies. Cp(CO)₂Mn-Derivate werden in der Regel durch Ersatz schwach gebundener Liganden L aus Cp(CO)₂MnL erhalten (z. B. L = THF^[1,2]). Anionische Ausgangsstoffe für den Aufbau von Cp(CO)₂Mn-Komplexen fehlten dagegen bisher. Über die Eignung der erst seit kurzem bekannten Anionen **1–3** für den Aufbau von Kom-



plexen mit ungewöhnlichen Liganden aus der Stickstoffgruppe ist bisher nicht berichtet worden^[5].

Wir fanden nun, daß die Titelverbindung **4** ein neues, in dieser Art von Chemie vielseitig einsetzbares Reagens ist: Cp(CO)₂Mn(thf) reagiert mit NaBH₄ zu **4**, das in Form seines [Na(crypt)][⊖]-Salzes^[6] kristallin erhalten werden kann.



Cp = (η⁵-C₅H₅)

4

Das Anion **4** weist eine hydridverbrückte Mn–Mn-Bindung auf^[7], während die isoelektronische Verbindung [{Cr₂(CO)₁₀}(μ-H)][⊖] offen, d. h. ohne direkten Metall-Metall-Kontakt gebaut ist^[8]. Mit Halogeniden der Stickstoffgruppe setzt sich **4** nach dem für Na₂[M₂(CO)₁₀] (M = Cr, Mo, W) erarbeiteten Reaktionsmuster um^[9]. Mit AsCl₃

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Plöbl, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.