

- Über die Verwendung von TMEDA zur Unterstützung der Glaser-Kupplung in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wurde erstmals von A. S. Hay [J. Org. Chem. 27 (1962) 3320] berichtet.
- [12] Die Komplexbildungskonstanten wurden durch Simulationsanalyse von UV-Titrationsskurven in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur bestimmt; siehe C. A. Hunter, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 547. Die  $\lg K_1$ -Werte sind bis auf  $\pm 1\%$  reproduzierbar (mit Ausnahme der Werte größer als 8; die Genauigkeit liegt hier bei  $\pm 5\%$ ).  $\text{Zn-1}$  und  $\text{Zn-3}$  haben ähnliche Komplexbildungskonstanten wie ihre unfunktionalisierten Analoga. Einige sind bereits publiziert [7].
- [13] Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten des Dimers und Trimmers bei der templatkontrollierten Reaktion wurden anhand der Integrale in der *meso*-Region der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte (1.7 mm Templat, siehe Experimentelles) bestimmt. Da alle Produkte löslich sind und während der Reaktion keine Porphyrin-Einheiten zerstört werden, können die Ausbeuten auf diesem Weg exakt ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Grenzen von  $\pm 5\%$  reproduzierbar und stimmen gut mit den Ausbeuten an isoliertem Produkt überein.
- [14] Zwischen dem  $\text{Zn}_2\text{-2}$  · bpy-Komplex und überschüssigem bpy findet bei Raumtemperatur ein auf der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala langsamer Austausch statt. Die Signale des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten mittels 2D-NMR-Technik vollständig zugeordnet werden (NOEs wurden zwischen den inneren *ortho*-aromatischen Protonen des Wirts und den Protonen des Gastmoleküls gemessen). Der 1:1-Komplex kann auch direkt durch FAB-MS nachgewiesen werden.
- [15] I. P. Danks, I. O. Sutherland, C. H. Yap, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1990, 421.
- [16] M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68 (1971) 1678; W. P. Jencks, *ibid.* 78 (1981) 4046.
- [17] Lineare Intermediate wie **5** und **6** wurden nicht isoliert. Vor kurzem ist eine dem Intermediat **5** ähnliche Verbindung synthetisiert worden: K. Maruyama, S. Kawabata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 170.
- [18] P. S. Clezy, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* 23 (1970) 2443.

## Lewis-Basen-gesteuerte Strukturvarianten in der Natriumamid-Chemie: Röntgenstrukturanalysen von Phenyl(2-pyridyl)natriumamid-Addukten mit Hexamethylphosphorsäuretriamid und mit Pentamethyldiethylentriamin\*\*

Von Philip C. Andrews, William Clegg und Robert E. Mulvey\*

Seit ihrer Entdeckung vor beinahe zwei Jahrhunderten haben Natriumamide breite Verwendung als Reagenzien gefunden, z. B. beim Amidtransfer, bei Metallierungen und bei der Initiierung von Polymerisationen<sup>[1]</sup>. Abgesehen von einigen silylierten Derivaten<sup>[2]</sup> wie  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}]_n$ <sup>[2a]</sup> und zwei Addukten von *N*-Natriumindol<sup>[13]</sup> sind diese Verbindungen bisher nicht röntgenkristallographisch charakterisiert worden. Dieser Mangel an Information steht in ausgeprägtem Gegensatz zu der wachsenden Zahl von Röntgenstrukturanalysen bei Lithiumamiden<sup>[4]</sup>. Ein solches Ungleichgewicht spiegelt wohl die größere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff der Amide der schwereren Alkalimetallamide im Vergleich zu Lithiumamiden wider. Wir berichten hier über Herstellung und Struktur von zwei Addukten des Natriumamids  $[\text{Ph}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{NNa}]_n$ . Als Donor dient bei **1** Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und bei **2** Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA).

[\*] Dr. R. E. Mulvey, P. C. Andrews  
Department of Pure and Applied Chemistry  
University of Strathclyde  
GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)

Dr. W. Clegg  
Department of Chemistry  
The University  
GB-Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council, vom Research Corporation Trust und von der Royal Society (1983 Forschungsstipendium für R. E. M.) gefördert.

$[\text{Ph}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{N}]Na \cdot 3\text{HMPA} \cdot \text{Na}[\text{N}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{Ph}]$  **1**

$[\{\text{Ph}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{N}\}\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]_2$  **2**

Die Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[5]</sup> zeigt, daß die Metallatome zwar formal an die Amid-Stickstoffatome [Abb. 1, N(12) und N(22)] gebunden sind, daß aber eine zusätzliche (anchimere) Koordination mit den Pyridyl-Stickstoffatomen [N(11), N(21)] besteht. Während die zweizähnigen

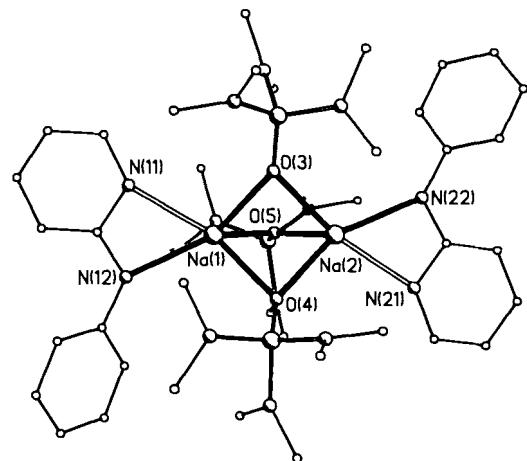


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome); wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Na}(1)\text{-N}(11)$  2.459(5),  $\text{Na}(2)\text{-N}(21)$  2.446(5),  $\text{Na}(1)\text{-N}(12)$  2.439(7),  $\text{Na}(2)\text{-N}(22)$  2.439(8),  $\text{Na}(1)\text{-O}(3)$  2.381(6),  $\text{Na}(2)\text{-O}(3)$  2.426(6),  $\text{Na}(1)\text{-O}(4)$  2.436(5),  $\text{Na}(2)\text{-O}(4)$  2.374(6),  $\text{Na}(1)\text{-O}(5)$  2.347(5),  $\text{Na}(2)\text{-O}(5)$  2.345(5),  $\text{Na}(1)\dots\text{Na}(2)$  2.996(3);  $\text{Na}(1)\text{-O}(3)\text{-Na}(2)$  77.1(2),  $\text{Na}(1)\text{-O}(4)\text{-Na}(2)$  77.0(2),  $\text{Na}(1)\text{-O}(5)\text{-Na}(2)$  79.4(2),  $\text{N}(11)\text{-Na}(1)\text{-N}(12)$  55.4(2),  $\text{N}(21)\text{-Na}(2)\text{-N}(22)$  55.1(2),  $\text{O}(3)\text{-Na}(1)\text{-O}(4)$  78.7(2),  $\text{O}(3)\text{-Na}(1)\text{-O}(5)$  87.1(2),  $\text{O}(4)\text{-Na}(1)\text{-O}(5)$  87.3(2),  $\text{O}(3)\text{-Na}(2)\text{-O}(4)$  79.1(2),  $\text{O}(3)\text{-Na}(2)\text{-O}(5)$  86.1(2),  $\text{O}(4)\text{-Na}(2)\text{-O}(5)$  88.8(2).

$[\text{Ph}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{N}]$ -Anionen die terminalen Positionen einnehmen, werden die beiden Metallzentren durch die Sauerstoffatome der drei neutralen HMPA-Moleküle dreifach verbrückt. Üblicherweise ist dieser Donor terminal an Alkalimetalle gebunden<sup>[6]</sup>; nur in Lithium-Systemen fungiert er gelegentlich als Brückenligand<sup>[7]</sup>. Eine  $\mu_2$ -(HMPA)O-Na-Bindung war jedoch bisher nicht bekannt. In der Reaktionsmischung, aus der **1** isoliert wurde, standen für je zwei Äquivalente des Metalls vier Äquivalente HMPA zur Verfügung, aber durch die Bevorzugung der Brückenpositionen werden nur drei HMPA-Äquivalente benötigt, um beide Na-Kationen fünffach zu koordinieren.

Ganz im Einklang mit der Unvorhersehbarkeit der Strukturen von Organo-Alkalimetall-Verbindungen<sup>[8]</sup> ist bei **2** eine dimere Anordnung bevorzugt, in der jedes Metallatom sechsfach koordiniert vorliegt. Abbildung 2 zeigt, daß man die Struktur von **2** im Kristall<sup>[9]</sup> als einen planaren, zentrosymmetrischen, rhomboiden  $(\text{N}-\text{Na})_2$ -Ring mit stickstoffgebundenen Phenyl- und 2-Pyridyl-Substituenten beschreiben kann. Die *trans*-Anordnung dieser Substituenten oberhalb und unterhalb der Ringebene ermöglicht jedem Pyridyl-N-Atom Wechselwirkungen mit beiden Metall-Kationen in Form unsymmetrischer Na-Na-Brücken. Insgesamt bilden die sechs Atome im Zentrum der Struktur  $[\text{Na}, \text{Na}', \text{N}(1), \text{N}(1'), \text{N}(2), \text{N}(2')]$  ein verzerrtes Oktaeder. Alle darin enthaltenen N-Na-Bindungen sind länger (ca. 0.040–0.246  $\text{\AA}$ ) als die N-Na-Bindungen in Verbindung **1**, bei der die Metall-Kationen nur fünffach koordiniert vorliegen. Für **2** scheint die Assoziation gegenüber der Komplexierung bevorzugt zu sein, da die Chelatbildung mit PMDETA unvollständig ist:

Nur zwei der drei möglichen Donoratome sind an das Metall gebunden. Mit der Röntgenstrukturanalyse von **2** wurde zum ersten Mal nachgewiesen, daß PMDETA in dieser Weise zweizähnig an Natrium gebunden sein kann. Selbst für das deutlich kleinere Lithium-Kation ist eine solche „teilweise“ Bindung bisher nur für das monomere Cyclopentadienyl-Derivat  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li} \cdot \text{PMDETA}]$  bekannt<sup>[10]</sup>.

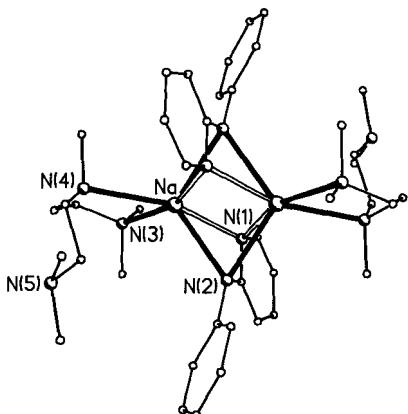


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome); wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Na-N(1) 2.546(2), Na-N(1') 2.785(3), Na-N(2) 2.552(2), Na-N(2') 2.499(2), Na-N(3) 2.580(2), Na-N(4) 2.580(2), Na ... Na' 2.946(1); Na-N(1)-Na' 66.9(1), Na-N(2)-Na' 71.3(1), N(1)-Na-N(2) 52.7(1), N(1')-Na-N(2') 50.4(1), N(1)-Na-N(1') 113.1(1), N(2)-Na-N(2') 108.7(1), N(1)-Na-N(2') 92.1(1), N(2)-Na-N(1') 85.7(1), N(3)-Na-N(4) 70.7(1).

### Experimentelles

1: Ein Moläquivalent Phenyl(2-pyridyl)amin wurde in einer wasser- und sauerstofffreien Argonatmosphäre zu einer gekühlten Suspension von PhNa in Hexan gegeben. Beim Rühren dieser Mischung bei 25 °C bildete sich ein fester Niederschlag, der sich bei Zugabe von zwei Moläquivalenten HMPA wieder auflöste. Aus der entstandenen orangefarbenen Lösung setzten sich beim Kühlen blaßgelbe Plättchen mit 1.5 mol HMPA pro mol Natrium ab, die als **1** identifiziert wurden [Ausbeute 72% bezogen auf das Amin,  $\text{Fp} = 100-102^\circ\text{C}$ , zufriedenstellende Analysenwerte (C, H, N, P, Na)].

2: Ein Moläquivalent PMDETA wurde in einer wasser- und sauerstofffreien Argonatmosphäre unter Rühren zu einer Suspension von Phenyl(2-pyridyl)aminatriumamid in gekühltem Hexan gegeben. Aus der resultierenden hellbraunen Lösung fielen bei Kühlung auf ~ 20 °C hellbraune Kristalle aus, die mit Hexan gewaschen und als **2** identifiziert wurden [Ausbeute 84%,  $\text{Fp} = 89-91^\circ\text{C}$ , zufriedenstellende Analysenwerte (C, H, N, P, Na)].

Für die Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden vor der Messung unter Argon in Lindemann-Kapillarröhrchen eingeschmolzen.

Eingegangen am 25. Juni 1990 [Z 4032]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 130495-58-8; 2, 130495-57-7; PMDETA, 3030-47-5;  $\text{NH}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{Ph}$ , 6631-37-4;  $[\text{Na}[\text{N}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{Ph}]]$ , 130468-98-3.

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood-Wiley, Chichester 1980, 24–44.
- [2] a) R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 101; b) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2271; c) D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) 1.
- [3] K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics* 9 (1990) 1485.
- [4] Siehe beispielsweise D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4719, zit. Lit.
- [5] 1:  $M_r = 922.0$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.034(2)$ ,  $b = 11.475(2)$ ,  $c = 21.292(4)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 96.59(1)$ ,  $\beta = 98.80(2)$ ,  $\gamma = 91.97(1)^\circ$ ,  $V = 2642.9$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $q_{\text{ter.}} = 1.158$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 988$ ,  $\text{Cu}_K\text{x}$ -Strahlung  $\lambda = 1.54184$   $\text{\AA}$ ,  $\mu = 1.57$   $\text{mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt und aus 3845 beobachteten unabhängigen Reflexen – gemessen bei Raumtemperatur mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer

( $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ ) – mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in berechneten Positionen verfeinert.  $R = 0.117$ ,  $R_w = 0.109$ ,  $S = 1.34$  für 545 Parameter. Eine Fehlordnung wurde für eine Phenylgruppe aufgelöst und liegt wahrscheinlich, wenn auch unaufgelöst, auch in den HMPA-Liganden vor, die mit Geometrieeinschränkungen verfeinert wurden [9 b].

- [6] Siehe beispielsweise D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2141, zit. Lit.
- [7] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 974.
- [8] Zusammenfassung über Kristallstrukturen der schwereren Organoalkalimetallverbindungen: C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
- [9] a) 2:  $M_r = 731.0$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.309(3)$ ,  $b = 11.029(3)$ ,  $c = 11.701(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 64.35(1)$ ,  $\beta = 85.32(1)$ ,  $\gamma = 64.22(1)^\circ$ ,  $V = 1070.6$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $q_{\text{ter.}} = 1.134$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 396$ ,  $\text{Mo}_K\text{x}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$   $\text{\AA}$ ,  $\mu = 0.08$   $\text{mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde wie in [5] beschrieben bestimmt und verfeinert (2850 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.038$ ,  $S = 1.01$ ; 251 Parameter, keine Fehlordnung). b) Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994.

### Decamere und dodecamere Natriumamide sowie

### ein Organonatriumamid mit Stapelstrukturen:

$[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4]$ ,  $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4]$  und  $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]^{**}$

Von Nis Peter Lorenzen, Jürgen Kopf, Falk Olbrich, Uwe Schümann und Erwin Weiss\*

Professor Fausto Calderazzo zum 60. Geburtstag gewidmet

Organoalkalimetallverbindungen haben eine auffallende Neigung zur Bildung oligomerer Aggregate, wobei je nach Raumbedarf der organischen Gruppen, Ionenradius des Metall-Ions und eventueller Solvatation (z. B. durch Ether, Amine) verschiedene Strukturtypen auftreten<sup>[11]</sup>. Die gleichfalls synthetisch wertvollen Alkalimetallamide zeigen viele strukturelle Ähnlichkeiten, wie besonders aus neueren Untersuchungen an Lithiumamiden hervorgeht. Monomere, Dimere, Trimere, Tetramere und auch Leiterstrukturen sind hier bekannt<sup>[11c, 2]</sup>; ferner wurde kürzlich ein hexameres Li-Na-Imid mit Stapelstruktur beschrieben<sup>[2c]</sup>.

Wir berichten hier über neuartige Stapelstrukturen aus Natriumdimethylamid mit den Aggregationszahlen 10 und 12 (**1–3**). Die Herstellung dieser oligomeren Amide war nicht eigentliches Ziel; sie entstanden bei Versuchen zur Metallierung von Kohlenwasserstoffen (4-Methylbiphenyl, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) und *p*-Xylo) durch *n*-Butylnatrium in Gegenwart des Chelatliganden Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA).

$[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4]$  1

$[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4]$  2

$[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]$  3

Bei dieser Methode<sup>[3]</sup> wird TMEDA dazu benutzt, in Kohlenwasserstoffen unlösliches *n*BuNa in eine lösliche

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. N. P. Lorenzen, Priv.-Doz. Dr. J. Kopf, Dipl.-Chem. F. Olbrich, Dr. U. Schümann  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[\*\*] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Volker Jordan für experimentelle Hilfe. – 44. Mitteilung: E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1629.