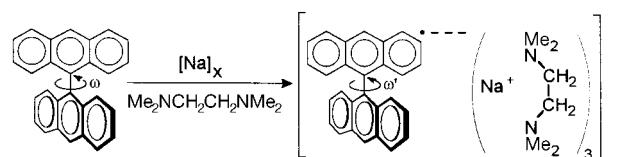


Tris(tetramethylethyldiamin-natrium)-9,9'-bianthryl – das Salz eines π -Kohlenwasserstoff-Radikaltrianions mit drei Na-C_π-Kontakten an einer Molekülhälfte**

Hans Bock,* Zdenek Havlas, Delia Heß und Christian Näther

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reduktion von π -Kohlenwasserstoffen mit Natrium in aprotischen Lösungen^[1] optimal kationensolvatisierender Ether^[2] ermöglichen die Erzeugung (sowie in der Folge die Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung) einer Vielfalt solvensgetrennter oder -umhüllter Kontaktionen-Multipel ihrer Radikalmono-, -di- oder sogar -tetraanionen. Ausgewählte Beispiele sind das „nackte“ Naphthalin-Radikalanion, das sich aus Diglyme-Lösung als Salz mit einem vorteilhaft^[2] solvatisierten Natrium-Kation isolieren lässt,^[3a] das Tetraphenylbutadien-Dianion, das 1:1-stöchiometrisch in solvensgetrennten und -umhüllten Ionentripeln kristallisiert,^[3b] und das Rubren-Tetraanion, das als Kontaktionen-Quintupel mit vier THF-koordinierten Na-Gegenionen strukturell charakterisiert werden konnte.^[3c]



Was noch fehlte, war ein Salz eines Radikaltrianions. Durch Reduktion von 9,9'-Bianthryl mit Natrium in einem Gemisch aus Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Benzol gelang nun die Herstellung eines π -Kohlenwasserstoff-Radikaltrianions, das als Natriumsalz in schwarzen Blöcken kristallisiert^[4a] [Gl. (1)]. Die Strukturbestimmung des Radikaltrianion-Salzes^[4b] (Abb. 1) überrascht: Im solvensumhüllten Kontaktionen-Quadrupel sind alle drei TMEDA-solvatisierten Natriumionen jeweils η^6 an nur einen der beiden Anthrylreste des 9,9'-Bianthryl-Radikaltrianions koordiniert (Abb. 1B), während der zweite lediglich η^1 - und η^2 -kontakte an die Zentren Na1 und Na3 eines benachbarten Kontaktionen-Aggregates in y-Richtung des Polymerstranges (Abb. 1A und B) ausbildet. Die kürzesten Na-C- η^6 -Kontakte finden sich mit durchschnittlich 269 pm für Na2; die Mittelwerte für Na3 und Na1 sind mit 285 bzw. 289 pm größer, da hier zusätzlich relativ kurze Kontakte zum Zentrum C26a des benachbarten

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. D. Heß, Dr. C. Näther
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen
Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS-11610 Prag 6 (Tschechische Republik)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 140. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 139. Mitteilung: H. Bock, M. Sievert, C. L. Bogdan, B. O. Kolbesen, A. Wittershausen, *Chem. Commun.* eingereicht.

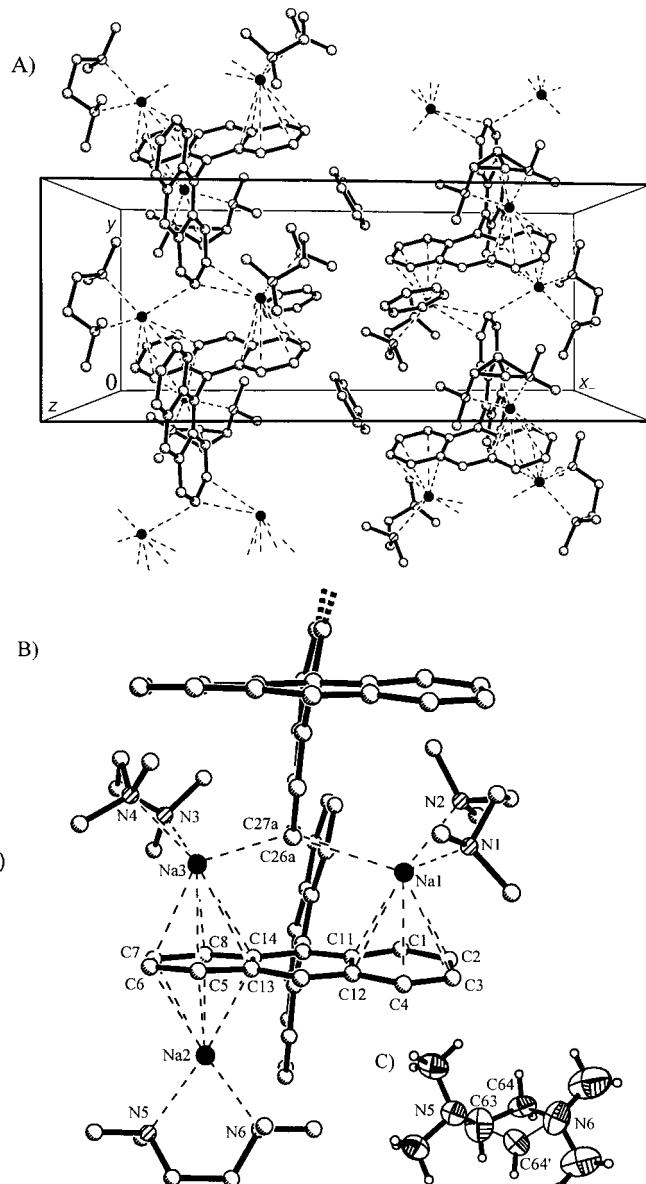


Abb. 1. Einkristallstruktur von Tris(tetramethylethyldiamin-natrium)-9,9'-bianthryl – 1.5 Benzol bei 150 K. A) Elementarzelle (monoklin, P_2_1/c , $Z=4$) entlang der kristallographischen b -Achse; B) Koordinationssphäre der Na^+ -Ionen; C) Molekülstruktur des fehlgeordneten^[4b] TMEDA-Liganden (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Na1-C1/C12 = 272–302, Na3-C5/C14 = 266–303, Na1-C26a = 283, Na1-C27a = 311, Na3-C27a = 274, Na2-C5/C14 = 265–273, Na-N = 240–251; $\omega(CC-CC) = 77$.

Radikaltrianions von 274 pm (Na3) und 283 pm (Na1) auftreten (Abb. 1B).

Die Koordinaten aller drei Na^+ -Ionen an nur eine Bianthryl-Hälfte legt eine überwiegende Delokalisierung der negativen Ladung in dieser nahe, eine Annahme, die ausgehend von den Strukturdaten^[4b] durch Dichtefunktionalrechnungen („Natural Population Analysis“^[5]) gestützt wird (Abb. 2). Die weitgehend kontaktfreie Bianthryl-Hälfte enthält nur $\Sigma q_{\mu}^{DFT} = -0.41$ negative Ladung, die dreifach Na^+ -komplexierte andere Hälfte dagegen $\Sigma q_{\mu}^{DFT} = -1.91$. Die Na^+ -Zentren weisen mit Werten zwischen $q_{\mu}^{DFT} = +0.63$ und $+0.66$ für die am beidseitig substituierten Sechsring sowie $+0.89$ für das am einfach komplexierten jeweils erniedrigte, positive La-

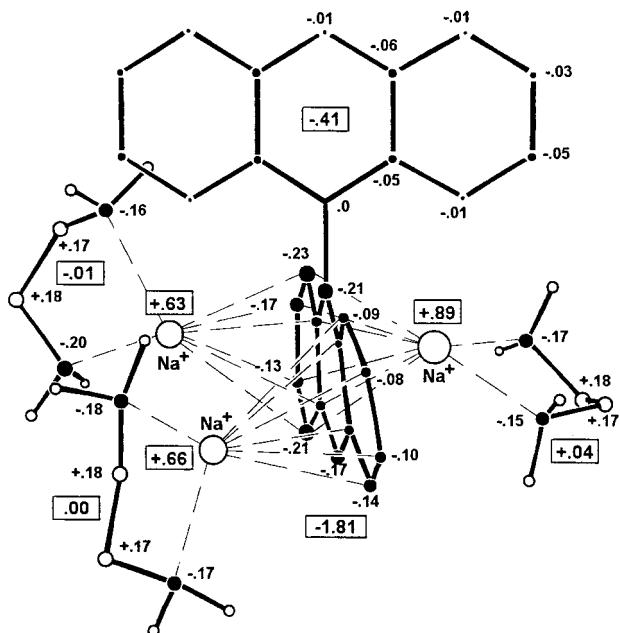


Abb. 2. Durch eine Dichtefunktionalrechnung ermittelte Ladungsverteilung in der Titelverbindung.^[5] Die Null vor dem Komma ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

dungen auf; dies spricht für geringe Anteile kovalenter Bindungen zwischen den Na^+ -Zentren und dem Trianion einerseits sowie den TMEDA-Liganden andererseits. Für die Aminogruppen der Fünfring-Chelate werden für die Na^+ -koordinierten N-Zentren Ladungen q_{μ}^{DFT} zwischen -0.15 und -0.21 ^[5] vorhergesagt; durch die $\text{N}^{\delta-} \leftarrow \text{C}^{\delta+}$ -Polarisation bleiben die Ethyleniamin-Liganden jedoch insgesamt nahezu neutral. Die berechnete Polarität $q_{\mu}^{\text{DFT}}(\text{Na}^+) \approx +0.7$ und $\Sigma q_{\mu}^{\text{DFT}}(2\text{N}) \approx -0.3$ lässt die effektive und für die Bildung des Radikaltrianions^[6] wichtige TMEDA-Solvatation der Na^+ -Gegenionen deutlich werden.

Über welche Teilschritte könnte das Kontaktionen-Quadrupel mit der unerwartet dreifachen Na^+ -Komplexierung nur einer 9,9'-Bianthryl-Hälfte (Abb. 1) im Gleichgewichtsnetzwerk^[1] der Redoxreaktion (1) entstehen? Bei einer Natriummetall-Reduktion im TMEDA-analogen Ether Dimethoxyethan (DME) kristallisiert das solvensgetrennte Salz des 9,9'-Bianthryl-Radikalmonoanions $[\text{Na(dme)}_3][9,9'\text{-Bianthryl}]$ aus.^[6] Cyclovoltammetrische Messungen belegen, daß das wegen H/H'-Abstoßung zwischen den Molekülhälften stets um etwa 80° verdrillte 9,9'-Bianthryl^[6] ein π -Elektronenspeicher ist, der bis zum Tetrakation oxidiert und bis zum Tetraanion reduziert werden kann.^[7] Das ebenfalls verdrillte Produkt der Zweielektronen-Reduktion ist nach ESR-Messungen ein Triplett-Diradikaldianion.^[7a] Bei Annäherung eines Gegenkations $[\text{Na(tmeda)}]^+$ auf einer MNDO/CI-Hyperfläche^[8] wird mit Konfigurationswechselwirkung ein 10%-Anteil eines Dianion-Singulettzustandes berechnet. Bei der zweiten $[\text{Na(tmeda)}]^+$ -Koordination sinkt die negative Ladung in der Kontaktionen-Bianthrylhälfte, in die daher auch das dritte Elektron eingelagert werden müßte.^[8] Bei der nachfolgenden Kontaktionenquadrupel-Bildung sollte ein Radikaltrianion im Dublettzustand resultieren. Trotz der in den umfangreichen Näherungsrechnungen vernachlässigten Effekte wie der Stabilisierung durch den Kontakt Na1-C26a

Na3 (Abb. 1B) wird für die Reduktion von Bianthryl in einer benzolischen TMEDA-Lösung an einem Natriummetall-Spiegel folgender Verlauf nahegelegt: Über das Radikal-anion sollte ein ESR-spektroskopisch nachgewiesenes Diradikaldianion entstehen, das bei weiterer Elektronenaufnahme alle drei $[\text{Na(tmeda)}]^+$ -Gegenionen an nur eine Bianthryl-Molekülhälfte anlagert (Abb. 1B); nach den Berechnungen erhöht jeder Koordinationsteilschritt deren negative Gesamtladung, welche für die Kontaktionsbildung ausschlaggebend ist.^[1]

Versuche, unter veränderten Reduktionsbedingungen das Natrium-Salz eines 9,9'-Bianthryl-Tetraanions darzustellen, führten zur Isolierung ebenfalls schwarzer Kristalle des $[\text{Na(pmdta)}]^+$ -Salzes des 10,10'-Dihydro-9,9'-Bianthryl-Dianions^[9] in dem die beiden Na^+ -Gegenionen wie im Tetraphenylethylen-Dianion^[1] zwischen den senkrecht zueinander stehenden Molekülhälften koordiniert sind. Dieser Befund ist in Einklang mit den cyclovoltammetrisch irreversiblen dritten und vierten Reduktionsschritten in THF-Lösung,^[7] legt jedoch nahe, über den für das Radikaltrianion-Salz vorteilhaften Austausch Ether \rightarrow Amin hinaus verstärkt nach noch besser stabilisierenden Na^+ -Liganden zu suchen.^[2]

Eingegangen am 15. Juli,
veränderte Fassung am 22. Oktober 1997 [Z 10689]

Stichwörter: Arene • Dichtefunktionalrechnungen • Natrium • Radikalionen

- [1] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [2] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 875.
- [3] a) H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2393; b) H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6907; c) H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631.
- [4] a) *Darstellung und Einkristallzüchtung:* 100 mg (4.35 mmol) Natrium werden in eine bei 10^{-4} mbar ausgeheizte Schlenck-Falle eingewogen, und durch Destillation bei 10^{-4} mbar wird an der Gefäßwand ein Metallspiegel erzeugt. Unter Argon werden 100 mg (0.25 mmol) 9,9'-Bianthryl zugefügt und je 4 mL wasserfreies TMEDA sowie Benzol aufpipettiert. Nach 3 d wird die grünbraune Lösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet; innerhalb von 4 d kristallisiern schwarze, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Blöcke. b) *Kristallstrukturbestimmung:* Schwarze Blöcke, $C_{28}H_{10}Na_3 \cdot 3C_6H_{16}N_2 \cdot 1.5C_6H_6$ ($M_r = 889.18$), $a = 2283.9(2)$, $b = 891.1(1)$, $c = 2542.7(2)$ pm, $\beta = 95.701(5)^\circ$, $V = 5149.3 \times 10^6$ pm 3 ($T = 150$ K), $\rho_{\text{ber.}} = 1.147$ g cm $^{-3}$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\mu = 0.09$ mm $^{-1}$, 8599 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, davon 7793 unabhängige und 7787 Reflexe zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.0294$). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 586 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0450P)^2 + 3.20P]$, R für 5543 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0466$, wR_2 (für alle Daten) = 0.1226, GOOF = 1.056, Restelektronendichte $0.28/-0.21$ e Å $^{-3}$. Alle C, N, O und Na wurden anisotrop und die geometrisch ideal positionierten Wassersstoffe mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U(H)_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(C_{\text{arom}}/C_{\text{Methylen}})/ = 1.5 \times U_{\text{eq}}(C_{\text{Methyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Benzol-Moleküle auf allgemeiner Lage sowie um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Ein in zwei Positionen ungeordnetes Kohlenstoff-Zentrum eines TMEDA-Liganden ist mit einem Splitmodell verfeinert worden (Abb. 1C). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum

- Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380145 angefordert werden.
- [5] Die Dichtefunktionalrechnungen vom Typ DFT-B3LYP (C. Lee, W. Yang, R. G. Paar, *Phys. Rev. B* **1993**, 37, 785) und 6-31G**-Basissatz (H. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 42, 724 sowie **1972**, 56, 2257) sind mit dem Programm Gaussian 94 am Rechner SNI SC900/4 der Universität Gießen durchgeführt worden. Hierbei wird von den röntgenographisch ermittelten Strukturdaten ausgegangen, jedoch die Anzahl der 417 Elektronen des Kontaktionen-Quadrupels durch einen Austausch $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$ in den TMEDA-Liganden auf 321 reduziert und eine Gesamtenergie von -2136.3136907 a.u. berechnet. Die Ladungsverteilung des polaren Komplexes ist mit „Natural Population Analysis“ (A. E. Reed, R. B. Weinhold, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 107, 6788) angenähert worden. Die Spinpopulationen betragen in der dreifach koordinierten Bianthranyl-Hälfte nur 0.043, in der weitgehend unkomplexierten dagegen 0.354 und in den drei $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ -Gegenionen 0.364 (Na1), 0.050 (Na2) sowie 0.274 (Na3).
- [6] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1339.
- [7] a) K. Müllen, M. Baumgarten, K. Müller, A. Böhnen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 448; b) J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 175, 333; M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 508; c) vgl. auch M. Hoshino, K. Kimura, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 20, 294; d) W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 698.
- [8] Der mutmaßliche Redoxreaktionsverlauf wird mit MNDO/Cl-Berechnungen angenähert (vgl. hierzu Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 44, 449): Im Dianiondiradikal ($\Delta H_f^{\text{MNDO/Cl}} = 595 \text{ kJ mol}^{-1}$) sollten beiden Anthracenreste mit je einem Elektron besetzt sein und Berechnungen mit (6,6)- oder auch (2,2)-CI ergaben vernachlässigbar geringe Singulett/Triplett-Energieaufspaltungen ($\Delta E_{S/T} < 0.000$). Wird das erste $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ unter Geometrieoptimierung angenähert, so sinkt die Bildungsenthalpie auf $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$, und die Ladung im Anthracen-Ring des Kontaktionen-Paares ist mit -0.80 um -0.16 geringer als im unkomplexierten. Für das Andocken des zweiten $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ werden am gleichen Anthracen-Sechsring -196 kJ mol^{-1} und am diagonal entfernten -181 kJ mol^{-1} berechnet; die Diradikalzustands-Anteile bleiben mit 27% sowie 26% und die Singulett/Triplett-Aufspaltungen mit 1.6 sowie 1.9 kJ mol^{-1} vergleichbar. Die Ladungen im doppelt komplexierten Anthracenteil werden zu -0.50 vorausgesagt, gegenüber -0.82 in der unkomplexierten. Dimere mit zusätzlichen Kontakten ($\text{Na}3\text{-C}26\text{-Na}1$) wurden nicht berechnet.
- [9] H. Bock, D. Heß, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht; vgl. D. Heß, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1996**.

Tieftemperaturphotochemie von Prävitamin D: Hula-Twist-Isomerisierung eines Triens**

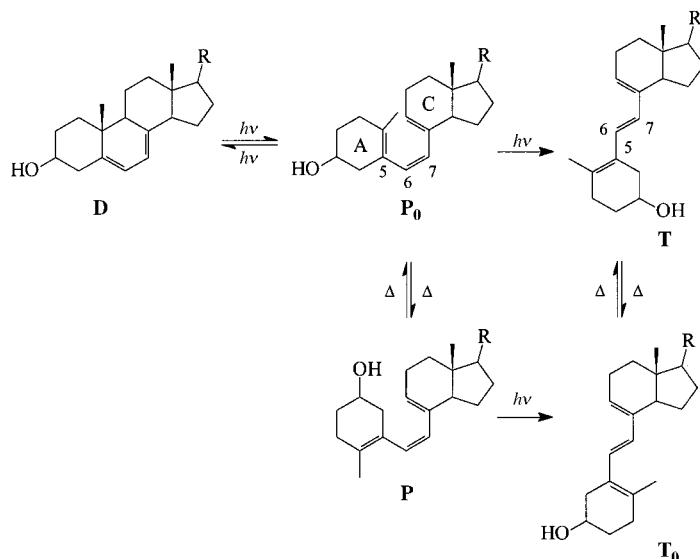
Astrid M. Müller, Stefan Lochbrunner,
Wolfram E. Schmid und Werner Fuß*

Zur Untersuchung der Stereochemie chemischer Reaktionen ist es vorteilhaft, wenn Verbindungen eingesetzt werden, deren Substitutionsmuster eine Unterscheidung zwischen Konformeren ermöglichen. Prävitamin D, ein Trien aus der Steroidreihe, bietet diese Möglichkeit. Die thermische Umwandlung der Konformere ineinander lässt sich in einer kalten

[*] Dr. W. Fuß, A. M. Müller, S. Lochbrunner, Dr. W. E. Schmid
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
D-85748 Garching
Telefax: Int. + 89/32905-200
E-mail: w.fuss@mpq.mpg.de

[**] Wir danken D. Proch für die Überlassung seines Lasers, M. Garavelli und M. Olivucci für anregende Diskussionen, R. S. H. Liu für wertvolle Hinweise und V. E. Bondybey für die Unterstützung.

Matrix unterdrücken. Bereits 1983 bestrahlten Havinga und Mitarbeiter Prävitamin D in einer Matrix bei 92 K und fanden, daß bei der *cis-trans*-Isomerisierung zunächst ein instabiles Konformer (**T₀**) des Tachysterins entsteht, das sich erst beim Aufwärmen in die stabile Form **T** umwandelt (Schema 1).^[1] Die beiden Konformere, deren UV-Spektren



Schema 1. Photochemische und thermische Reaktionen im Prävitamin-D-System. **D**: 7-Dehydrocholesterin; **P₀** und **P**: s-cis,Z,s-cis- bzw. s-trans,Z,s-cis-Konformer von Prävitamin D; **T** und **T₀**: s-trans,E,s-cis- bzw. s-cis,E,s-cis-Konformer von Tachysterin. (In Wirklichkeit handelt es sich jeweils um eine Gruppe von Konformeren, weil die Moleküle nicht eben sind und verschiedenen Schraubensinn haben können, und da besonders der A-Ring flexibel ist.^[4]) Der Index 0 in **P₀** und **T₀** bezeichnet jeweils das thermisch weniger stabile Konformer. R = $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

sich deutlich unterscheiden, wurden anhand ihres Circulardichroismus zugeordnet. Havinga et al. nahmen an, daß bei tiefer Temperatur hauptsächlich **P₀**, die nach ihrer Ansicht thermodynamisch stabilere Form des Prävitamins D, vorliegt und sich folglich **T₀** aus **P₀** bilden würde.^[1]

Durch direkte photochemische Ringöffnung von 7-Dehydrocholesterin **D** in der kalten Matrix stellten wir sicher, daß ein Edukt mit ringähnlicher Geometrie vorlag (Schema 1). Hierzu bestrahlten wir **D** im Lösungsmittelgemisch „EPA“ (Diethylether:2-Methylbutan:Ethanol = 5:5:2) bei 90 K mit UV-Pulsen (70 μJ , 10 ns bei 291, 293, 295 und 297.5 nm) aus einem frequenzverdoppelten Rhodamin-6G-Laser und erzeugten so **P₀**. Die Reaktion wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten 1 cm-Küvette, umgeben von einem Vakuummantel, durchgeführt und UV-spektroskopisch verfolgt. Bei den verschiedenen Wellenlängen unterschied sich nur der Umsatz von **D** und **P₀**, entsprechend den jeweiligen Absorptionsquerschnitten. Ein **P₀**-Spektrum wurde früher schon publiziert.^[2]

Nach Entstehung von **P₀** führt die weitere Bestrahlung direkt zum stabilen Konformer **T** von Tachysterin, das über sein strukturiertes UV-Spektrum^[1] identifiziert wurde (Abb. 1). Nach kinetischen Messungen sind im Prävitamin-D-System thermische Reaktionen in der kalten Matrix eingefroren;^[3] dabei unterdrückt vor allem die Lösungsmittelviskosität η und weniger die interne Aktivierungsenergie