

Notiz / Note

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 53^[1]**Synthese und Struktur von [9,10-Dihydroanthracenylnatrium(tmeda)]_n und [9,10-Dihydroanthracenylnatrium(pmdta)] (tmeda = Tetramethylethylendiamin, pmdta = Pentamethyldiethylentriamin)**

Heiko Viebrock, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, F.R.G.

Eingegangen am 28. Februar 1994

Key Words: Organosodium compounds / Aromatic carbanions / Solvation effects**On Alkyl- and Arylmetal Compounds, 53^[1]. – Synthesis and Structure of [9,10-Dihydroanthracenylsodium(tmeda)]_n and [9,10-Dihydroanthracenylsodium(pmdta)] (tmeda = tetramethylethylenediamine, pmdta = pentamethyldiethylenetriamine)**

The metalation of 9,10-dihydroanthracene with *n*-butylsodium (*n*BuNa) in the presence of the N bases Me₂NCH₂CH₂NMe₂ (tmeda) and Me₂NCH₂CH₂N(Me)CH₂CH₂NMe₂ (pmdta) yields the solvated 9,10-dihydroan-

thracenylsodium–base adducts **1** and **2**, respectively. According to X-ray diffraction studies the tmeda adduct **1** is a linear polymer in the solid state whereas the pmdta adduct **2** is monomeric.

In Fortführung systematischer Strukturuntersuchungen an Alkalimetallorgano-Verbindungen^[2] berichten wir über zwei Solvate von 9,10-Dihydroanthracenylnatrium mit den Chelat-Basen Me₂NCH₂CH₂NMe₂ (tmeda) und Me₂NCH₂CH₂N(Me)CH₂CH₂NMe₂ (pmdta) (**1** und **2**). Zur Darstellung von **1** und **2** wurden jeweils äquivalente Mengen an 9,10-Dihydroanthracen, N-Base und *n*-Butylnatrium umgesetzt. Da Dihydroanthracen eine deutlich stärkere C–H-Säure als Butan ist, bereitet die Metallierung in Gegenwart des Chelat-Liganden keine Schwierigkeiten. Die Reaktionen wurden wie üblich^[3–5] bei Raumtemperatur in Hexan/Benzol-Gemischen durchgeführt und ergaben dunkelblau-grünes **1** und blaugrünes **2** mit 70% Ausbeute.

Die Struktur von **2** ist sehr einfach. Die Verbindung bildet wie Diphenylmethylnatrium(pmdta)^[3] und Fluorenylnatrium(pmdta)^[5] monomere Einheiten (Abb. 1). Im Gegensatz zu letzteren Verbindungen kommt es hier aber aufgrund der sterischen Hinderung durch die zusätzliche Methylen-Brücke zwischen den Phenyl-Ringen nur zu einem kurzen Na–C-Kontakt (Na–C1 257.1 pm). Der Abstand zum nächsten Kohlenstoff-Atom C2 ist mit 287.6 pm deutlich länger. Im Fluorenylnatrium(pmdta)^[5] werden dagegen zwei kurze (262, 271 pm) und drei längere (283–304 pm), im Diphenylmethylnatrium(pmdta)^[3] drei kurze (263–278 pm) und zwei längere (295, 302 pm) Na–C-Kontakte gefunden. Interessant ist, daß das Wasserstoff-Atom H81 der die beiden Phenyl-Ringe verbrückenden Methylen-Gruppe dem Natrium-Atom recht nahe kommt (Na–H81 268 pm). Diese „agostische“ Metall–Wasserstoff-Wechselwirkung erhöht die Koordinationszahl des Natrium-Atoms auf fünf.

Verbindung **1** kristallisiert als eindimensionale Kette (Abb. 2), vergleichbar mit der Struktur von Fluorenylnatrium(tmeda)^[5]. Das Natrium-Atom ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Stickstoff-Atomen des tmeda-Liganden, dem anionischen Kohlenstoff-Atom C1 (Na–C1 271.7 pm) und den Kohlenstoff-Atomen C4, C5 des

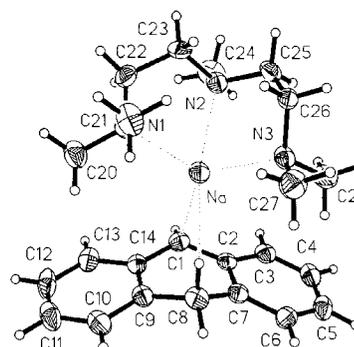


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Na–C1 257.1(2), Na–N1 245.3(2), Na–N2 243.7(2), Na–N3 246.2(2), C1–C2 143.7(3), C1–C14 142.6(3), C1–H1 93(3), C8–H81 111(4), C8–H82 100(3); N1–Na–N3 110.9(1), N1–Na–N2 76.1(1), N2–Na–N3 76.0(1), N1–Na–C1 118.7(1), N2–Na–C1 131.7(1), N3–Na–C1 127.2(1)

Phenyl-Rings (η^2 -Koordinat: Na–C4 275.3, Na–C5 273.8 pm) eines benachbarten Dihydroanthracenyl-Anions umgeben. In beiden Verbindungen **1** und **2** sind die aromatischen Ringe des Carbanions gegeneinander geneigt (**1**: 153.5°; **2**: 155.4°). Im neutralen Dihydroanthracen ist diese Winkelung deutlich größer (144.7°)^[6].

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfordern strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung, die N-Basen tmeda (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) und pmdta (N,N',N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) über CaH₂ getrock-

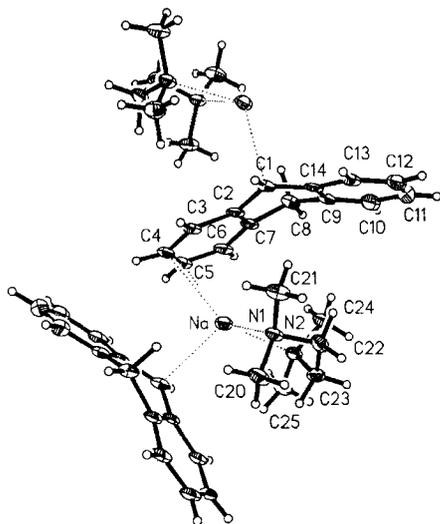


Abb. 2. Molekülstruktur von **1**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Na–C1 271.7(2), Na–N1 251.9(2), Na–N2 246.9(2), Na–C4 275.3(2), Na–C5 273.8(2), C1–C2 142.5(2), C1–C14 144.0(2), C1–H1 97(2), C8–H81 102(2), C8–H82 106(2); N1–Na–N2 76.8(1), N1–Na–C1 121.3(1), N2–Na–C1 106.1(1), N1–Na–C4 121.8(1), N2–Na–C4 142.0(1), C1–Na–C4 92.1(1), N1–Na–C5 144.0(1), N2–Na–C5 116.2(1), C1–Na–C5 88.7(1)

net und anschließend destilliert. *n*-Butylnatrium wurde nach Lit.^[4] synthetisiert.

9,10-Dihydroanthracenylsodium(tmeda) (**1**): 0.91 g (11 mmol) *n*-Butylnatrium werden in 50 ml Hexan mit 1.6 ml (1.2 g, 10 mmol) *tmeda* unter Rühren versetzt. Die entstandene gelbliche Lösung wird schnell durch eine G3-Glasfritte zu einer Lösung von 1.8 g (10 mmol) 9,10-Dihydroanthracen in 100 ml Benzol gegeben. Die Lösung verfärbt sich dunkelblaugrün. Nach 24stdg. Rühren wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und getrocknet. Die erhaltene Lösung wird zur Kristallzüchtung bei 7°C unter Lichtausschluß aufbewahrt; Ausb. 2.3 g (72%); extrem luft- und hydrolyseempfindlich; löslich in Benzol. – C₂₀H₂₇N₂Na (318.4): ber. C 75.44, H 8.54, N 8.80, Na 7.22; gef. C 75.97, H 7.89, N 8.22, Na 7.64.

9,10-Dihydroanthracenylsodium(pmdta) (**2**): 1.7 g (21 mmol) *n*-Butylnatrium werden in 70 ml Hexan unter Rühren mit 4.1 ml (3.4 g, 20 mmol) *pmdta* versetzt. Die entstandene Lösung wird schnell in eine Lösung von 3.6 g (20 mmol) 9,10-Dihydroanthracen in 100 ml Benzol gegeben. Die Lösung verfärbt sich dunkelblau. Nach 24 h wird der blaugrüne Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die erhaltene Lösung wird zur Kristallzüchtung bei 7°C aufbewahrt;

Ausb. 5.0 g (67%); sehr luft- und hydrolyseempfindlich; löslich in Benzol. – C₂₃H₃₄N₃Na (375.5): ber. C 73.56, H 9.13, N 11.19, Na 6.12; gef. C 73.90, H 8.63, N 10.41, Na 6.38.

Röntgenstrukturanalysen^[7]: Intensitätsmessung bei 173 K; Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Cu-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator), ω/2θ-Scan, Meßbereich 2.25° < θ < 76.5°, Strukturlösungen mit Direktmethoden (Programm SHELXS-86^[8]), Verfeinerungen mit Programm SHELXL-93^[9] (H-Atomlagen der aromatischen Ringe berechnet, die Position der drei H-Atome an C1 und C8 jeweils verfeinert); Strukturzeichnungen mit dem Programmsystem SHELXTL^[10].

Kristalldaten von 1: C₂₀H₂₇N₂Na (318.4); Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.2 mm; monoklin; *P*2₁/*n*; *a* = 1149.8(2), *b* = 1267.6(3), *c* = 1363.1(3) pm; β = 110.38(3)°; *V* = 1862.3(7) · 10⁶ pm³; *Z* = 4; *d*_{ber.} = 1.136 g cm⁻³; μ = 0.71 mm⁻¹; 3735 symmetrieunabhängige Reflexe; Indexbereich: *h*: 0 bis 13, *k*: 0 bis 15, *l*: -17 bis 16; 228 verfeinerte Parameter; Reflex/Parameterverhältnis 16.4; Verfeinerung bis *R*₁ = 0.068 (*wR*₂ = 0.187).

Kristalldaten von 2: C₂₃H₃₄N₃Na (375.5); Kristallgröße 0.4 × 0.3 × 0.15 mm; monoklin; *P*2₁/*n*; *a* = 914.4(2), *b* = 1964.5(4), *c* = 1277.2(3) pm; β = 107.59(3)°; *V* = 2187.0(8) · 10⁶ pm³; *Z* = 4; *d*_{ber.} = 1.140 g cm⁻³; μ = 0.69 mm⁻¹; 4603 symmetrieunabhängige Reflexe; Indexbereich: *h*: 0 bis 11, *k*: 0 bis 24, *l*: -16 bis 15; 265 verfeinerte Parameter; Reflex/Parameterverhältnis 17.4; Verfeinerung bis *R*₁ = 0.066 (*wR*₂ = 0.175).

[1] 52. Mitteilung; H. Viebrock, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1364–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1257–1259.

[2] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523.

[3] S. Corbelin, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293–313.

[4] C. Schade, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, C25–C28.

[5] S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2417–2422.

[6] F. H. Herbststein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1986**, *B42*, 181–187.

[7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400675 (**1**) und -380051 (**2**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.

[9] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1993**.

[10] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, *Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc.*, **1990**.

[79/94]