

## Wechselwirkungen in Kristallen, 63 [1, 2]

### Kristallisation und Strukturbestimmung von 1,2-Dimesitylbenzol und von Bis(hydrogen-1,2-dimesitylbenzol)-dinatrium-bis(ethylendiamin)

Interactions in Crystals, 63 [1, 2]

Crystallization and Structure Determination of 1,2-Dimesitylbenzene and of Bis(hydrogen-1,2-dimesitylbenzene)-disodium-bis(ethylendiamine)

Hans Bock\*, Sabine Nick, Christian Näther, Wolfgang Bensch

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Herrn Prof. Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 605–612 (1995); eingegangen am 18. August 1994

1,2-Dimesitylbenzene, Radical Anion Sodium Salt, Single Crystal Structures, MNDO Calculations

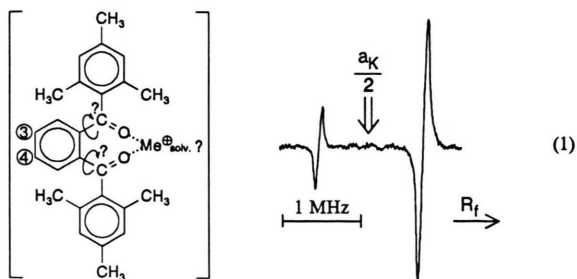
Chelate complexes of 1,2-dimesitylbenzene radical anion with alkali metal cations exhibit in aprotic solution extremely large ESR/ENDOR metal coupling constants. For rationalization, structures of both the neutral molecule  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{H}_2\text{C}_6-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , in which the two carbonyl groups are twisted out of the benzene ring plane by dihedral angles of  $\pm 37^\circ$ , and a sodium contact ion quadruple have been determined. One of the dimers  $[\text{dimesitylbenzeneH}^\ominus (\text{Na}^\oplus \text{H}_2\text{NH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2)]_2$ , although generated by Na metal mirror reduction of 1,2-dimesitylbenzene in aprotic DME solution with added ethylendiamine for better electron transfer, surprisingly contains two 245 pm short (!) hydrogen bridges  $^\ominus\text{O}\cdots(\text{H})\text{O}$  and in addition two solvation bridges  $^\ominus\text{O}\cdots\text{Na}^\oplus(\text{H}_2\text{NH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2)\cdots\text{O}^\ominus$ . Results of MNDO calculations based on the experimental coordinates support the proposed concept.

## Ergebnisse und Diskussion

*Ausgangspunkt: Alkalimetall-ESR-Kopplungen in Kontaktionen-Komplexen von 1,2-Dimesitylbenzol-Radikalanion*

Die Kontaktionen-Komplexe des 1,2-Dimesitylbenzol-Radikalions zeichnen sich durch ungewöhnliche Kopplungskonstanten aus und sind daher ESR/ENDOR-spektroskopisch umfangreich untersucht worden [3]. Im Gegensatz zu den planaren Fünfring-Chelaten in Kontaktionenpaaren von 1,2-Benzosemichinon-Radikalanionen, welche die Spindichte auf das Metallzentrum durch Spin-Polarisation übertragen und in denen daher das Gegenkation in der Knotenebene des paramagnetischen  $\pi$ -Systems lokalisiert sein muß [4], werden für Kontaktionenpaare des 1,2-Di-

mesitylbenzol-Radikalanions Siebenring-Chelate mit verdrehtem Molekülgerüst erwartet. Hiermit übereinstimmend sind die Metallkopplungen weitgehend temperaturunabhängig und extrem groß: So wird für  $^{133}\text{Cs}^\oplus$ -Gegenkationen (nat. Häufigkeit 100%,  $I = 7/2$ ) eine Kopplungskonstante  $a_{\text{Cs}} = 1,02 \text{ mT}$  [4c, 5] gemessen und für das  $^{39}\text{K}^\oplus$ -Gegenkation läßt sich die Kalium-Kopplung  $a_{\text{K}} = 0,133 \text{ mT}$  als einzige literaturbekannte ENDOR-spektroskopisch noch auflösen [4d].



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.

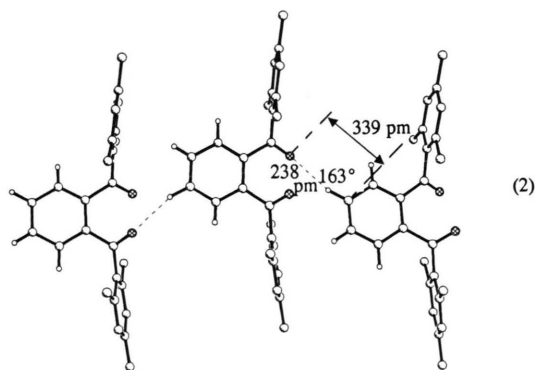
Korrelation der ESR/ENDOR-Meßdaten ergibt, daß die Spindichte am Metallzentrum der 1,2-Dimesitylbenzol-Chelate von  $\text{Li}^{\oplus}$  zu  $\text{Cs}^{\oplus}$  sinkt, gleichzeitig nehmen die  $^1\text{H}$ -Kopplungen an den Ringpositionen 3 und 4 infolge Kontaktionbildung  $\pi \rightarrow \text{C}=\text{O}^{\delta\ominus} \dots \text{Me}^{\delta\oplus}$  zu [4c, 5].

Zur Aufklärung der ungewöhnlichen Spinverteilung in den bislang nur ESR/ENDOR-spektroskopisch gekennzeichneten Kontaktionen-Multipeln [6, 7] sind Kristalle des  $\text{Na}^{\oplus}$ -Salzes von 1,2-Dimesityl-Anion, erzeugt durch Natriummetallspiegel-Reduktion in DME-Lösung mit Ethylendiamin-Zusatz unter Argon und aprotischen Bedingungen, gezüchtet und ihre Struktur bestimmt worden. Die Strukturänderungen werden anhand einer zusätzlichen Kristallstrukturanalyse der Neutralverbindung diskutiert.

#### Kristallstruktur von 1,2-Dimesitylbenzol

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abb. 1).

Im Kristall sind die zentralen Sechsringe der Moleküle entlang der kristallographischen  $a$ -Achse gestapelt, die Mesitylringe stehen nahezu senkrecht dazu. Benachbarte Stapel sind durch Wasserstoffbrücken  $\text{C}-\text{H} \dots \text{O}$  miteinander verknüpft.



Einer der beiden Carbonyl-Sauerstoffe ist über eine Wasserstoffbrücke  $\text{O} \dots \text{H} \text{C}$  mit  $d_{\text{O} \dots \text{H}} = 238$  pm,  $d_{\text{O} \dots \text{(H)C}} = 339$  pm in einem Winkel  $\angle \text{O} \dots \text{H} \text{C} = 163^\circ$  an eine HC-Gruppe des benachbarten Sechsrings gebunden, so daß unendliche, zick-zack-förmige Bänder entlang der  $b$ -Achse und Schichten parallel zur  $b,c$ -Ebene ausgebildet

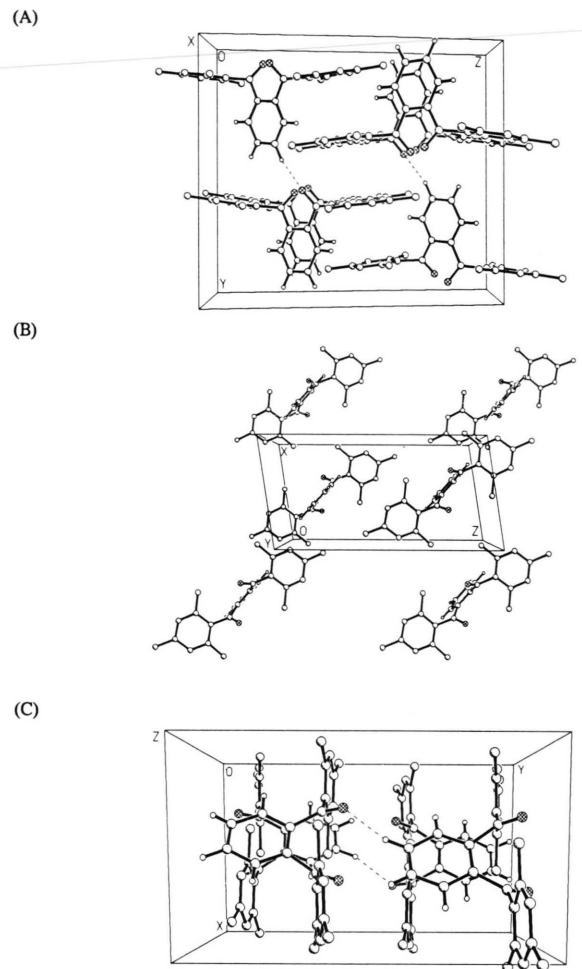
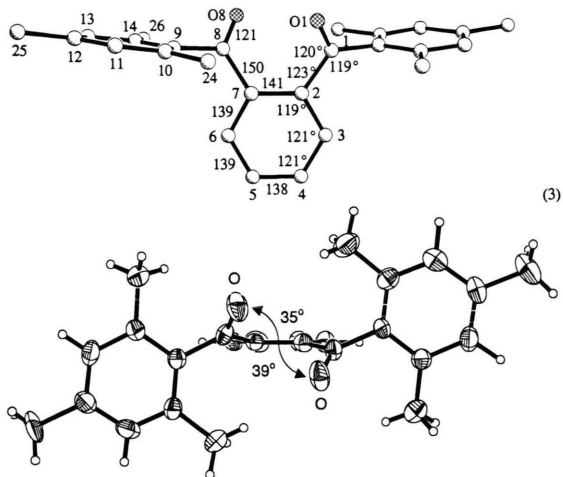


Abb. 1. Einkristallstruktur von 1,2-Dimesitylbenzol bei 220 K (monoklin,  $\text{P2}_1/c$  mit  $Z = 4$ ): (A) Einheitszelle entlang der  $a$ -Achse, (B) entlang der  $b$ -Achse und (C) entlang der  $c$ -Achse. (Zur besseren Übersicht sind nur die Wasserstoffatome der  $\text{C}-\text{H} \dots \text{O}$ -Brücken in den Darstellungen enthalten.)  $\bullet = \text{O}$ .

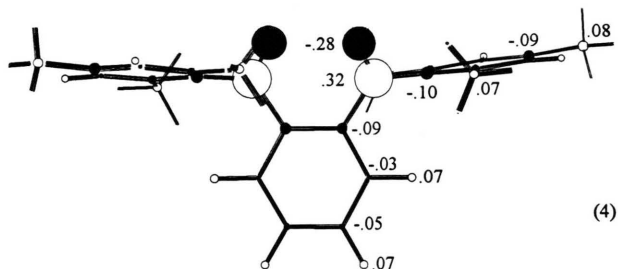
werden. Zwischen den Schichten sind keine kurzen intermolekularen Abstände zu erkennen.

Die Bindungslängen und -winkel der Titelverbindung entsprechen Standardwerten. Die Innenwinkel  $\angle \text{CCO} = 123^\circ$  an den Carbonylgruppen sind durch die Raumbeanspruchung der Mesitylsubstituenten aufgeweitet, und die beiden  $\text{O}=\text{C}$ -Bindungen sind um  $\omega(\text{CC}-\text{CO}) = 35^\circ$  und  $39^\circ$  aus einer idealisierten Ebene des zentralen Sechsrings verdreht. Der intramolekulare Abstand  $\text{O} \dots \text{O}$  liegt mit 292 pm geringfügig unter der van-der-Waals-Radiensumme zweier Sauerstoffzentren

$2 \cdot r_0^{\text{vdW}} = 300 \text{ pm}$  [6, 8]). Die Verdrehungswinkel der Mesitylringe relativ zur zentralen Ringebene betragen  $86^\circ$  und  $84^\circ$ . Die *ipso*-Winkel an den Methyl-substituierten Ringzentren sind durch den geringen Donator-Effekt geringfügig auf  $117^\circ$  bis  $118^\circ$  verkleinert.



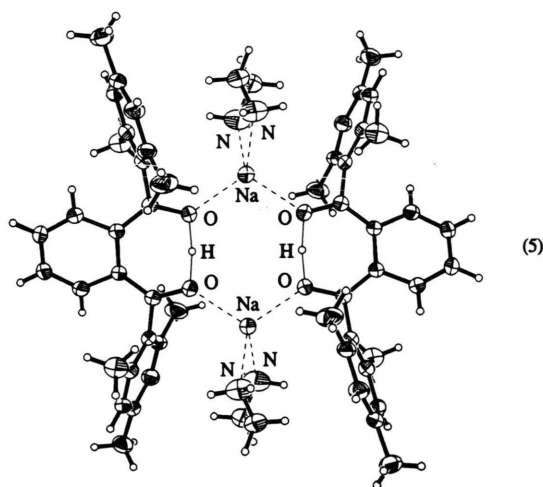
Eine MNDO-Ladungsdichte-Berechnung [9], ausgehend von den Kristallstrukturdaten, ermittelt größere Beträge  $q_{\text{M}}^{\text{MNDO}}$  nur für die beiden Carbonylgruppen, deren Kohlenstoffzentrum  $+0,32$  und deren Sauerstoff-Zentrum  $-0,28$  geladen sein sollte. Beachtenswert sind die negativen Ladungen von  $-0,09$  bis  $-0,05$ , welche für die benachbarten Ringzentren vorausgesagt werden.



#### Kristallstruktur von Bis(hydrogen-1,2-dimesitylbenzol)-dinatrium-bis(ethylendiamin)

Die Umsetzung von 1,2-Dimesitylbenzol in aprotischen Lösungen an Alkalimetall-Spiegeln liefert meist nur amorphe Feststoffe [2]. Aus diesem Grunde bot sich ein bei der Darstellung von Metalliden und Elektriden [10] bewährter Zusatz von Ethylendiamin als Transfer-Agens und Che-

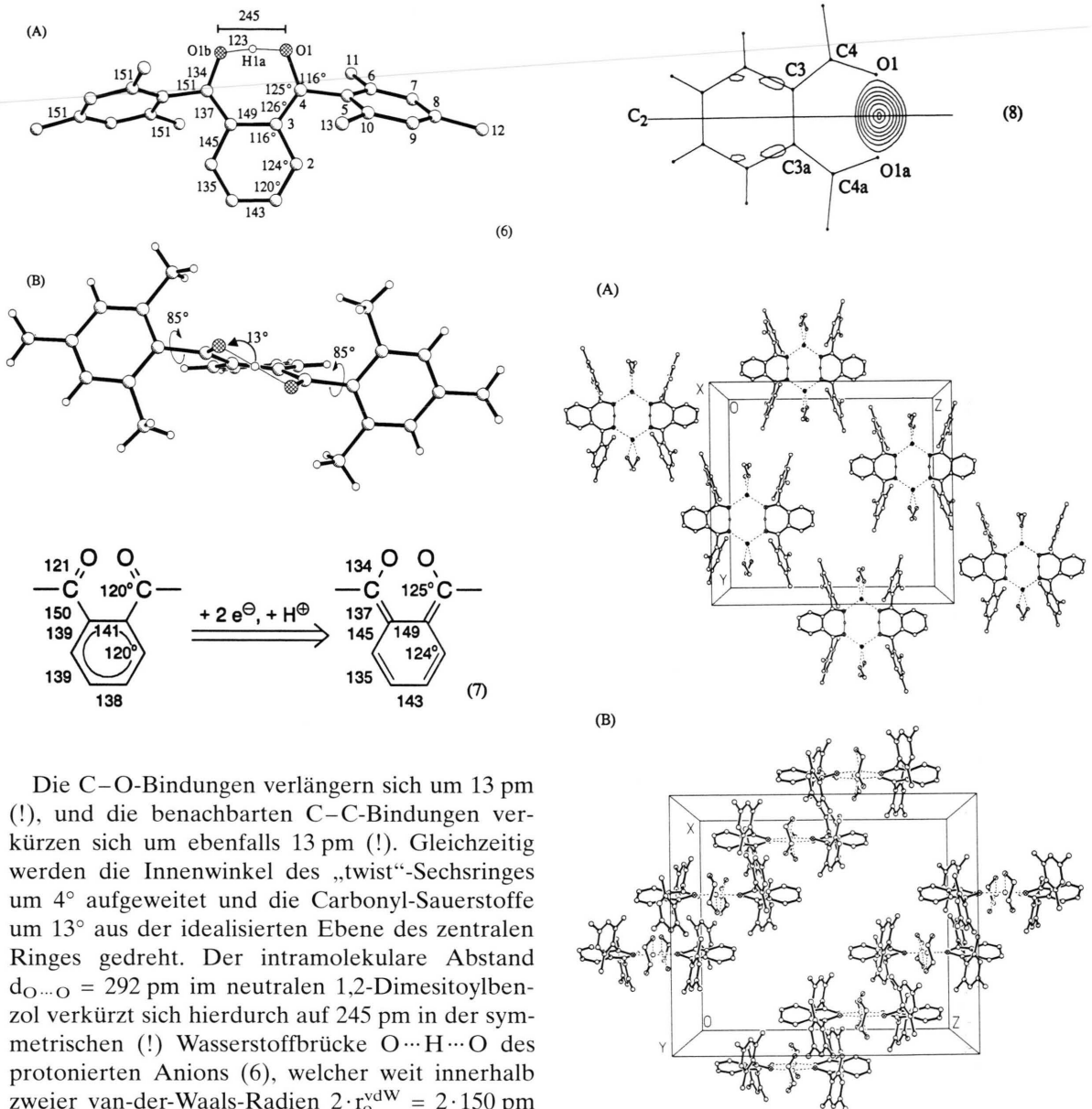
latbildner sowohl für Elektronen als auch für Metallkationen zur kinetisch wie thermodynamisch kontrollierten Kristallzüchtung an. Die Strukturbestimmung der hierbei erhaltenen Einkristalle (Exp. Teil) ergibt, daß trotz der aprotischen Bedingungen in Gegenwart eines Natriummetall-Spiegels nicht das Natriumsalz des 1,2-Dimesitylbenzol-Radikalanions, sondern ein dunkelrotes dimeres  $\text{Na}^+(\text{ethylendiamin})$ -Salz protonierter 1,2-Dimesitylbenzol-Dianionen entstanden ist:



Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fddd$  mit 16 Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abb. 2). Im Kristall sind zwischen den durch Natrium-Kationen verknüpften 1,2-Dimesitylium-Anionen keine weiteren kurzen intermolekularen Abstände zu erkennen.

Die beiden Natrium-Kationen sind – recht ungewöhnlich [11] – nur (verzerrt) tetraedrisch koordiniert und bilden jeweils zwei Kontakte  $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$  von  $229 \text{ pm}$  und zwei Kontakte  $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$  von  $245 \text{ pm}$  Länge aus.

Das bei der Natrium-Reduktion von 1,2-Dimesitylbenzol in Dimethoxyethan-Lösung mit Ethylendiamin-Zusatz erhaltene (protonierte) Monoanion (6) zeigt gegenüber der Neutralverbindung (Abb. 1 und (3)) drastische Strukturänderungen. Die Diskussion sei mit dem zentralen Benzolring und den beiden Carbonylgruppen begonnen, welche ein chinoides System ausbilden ( $d_{XY}$  in  $\text{pm}$ ,  $\sphericalangle$  in  $^\circ$ ).



Die C–O-Bindungen verlängern sich um 13 pm (!), und die benachbarten C–C-Bindungen verkürzen sich um ebenfalls 13 pm (!). Gleichzeitig werden die Innenwinkel des „twist“-Sechsrings um  $4^\circ$  aufgeweitet und die Carbonyl-Sauerstoffe um  $13^\circ$  aus der idealisierten Ebene des zentralen Ringes gedreht. Der intramolekulare Abstand  $d_{O\dots O} = 292$  pm im neutralen 1,2-Dimesitylbenzol verkürzt sich hierdurch auf 245 pm in der symmetrischen (!) Wasserstoffbrücke  $O\dots H\dots O$  des protonierten Anions (6), welcher weit innerhalb zweier van-der-Waals-Radien  $2 \cdot r_0^{vdW} = 2 \cdot 150$  pm [6, 8] liegt.

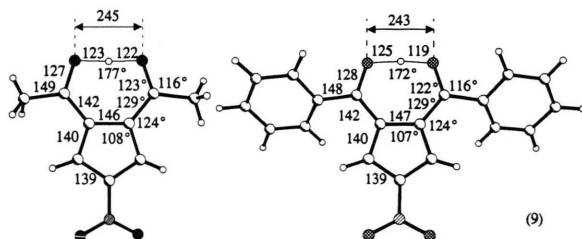
Die intramolekulare Wasserstoffbrücke des dimeren Natriumsalzes protonierter 1,2-Dimesitylbenzol-Anionen gehört mit ihrem  $O\dots O$ -Abstand von nur 245 pm zu den kürzesten bekannten Wasserstoffbrücken in organischen Verbindungen [12]. Das verbrückende Wasserstoffatom befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse, und es resultieren daher zwingend gleich lange O–H-Kontakte. Die Differenzelektronendichte-Karte zeigt ein eindeutiges Maximum von  $0,45 \text{ e}/\text{\AA}^3$ :

Abb. 2. Einkristallstruktur von dimerem Hydrogen-1,2-dimesitylbenzol-natriummethylenediamin bei 150 K (orthorhombisch, Raumgruppe  $Fddd$ ,  $Z = 16$ ): (A) Einheitszelle entlang der  $a$ -Achse und (B) der  $b$ -Achse ( $\odot = O$ ;  $\ominus = N$ ;  $\bullet = Na$ , nur H der Brücken  $O\dots H\dots O$ ).

Die experimentellen Befunde seien nochmals wie folgt subsummiert: Die strukturell belegte Stöchiometrie von einem  $Na^+$  pro reduziertem Dimesitylbenzol fordert zusammen mit dem ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Diamagnetismus

der Verbindung ein  $\text{H}^{\oplus}$ , welches im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Exp. Teil) als Singulett bei 13 ppm auftritt.

Zu literaturbekannten Analog-Beispielen gehören Kristallstrukturen wie die der beiden  $\zeta$ -Diketo-enole des 2,3-Diacetyl- und des 2,3-Dibenzoyl-5-nitrocyclopentadiens [13].



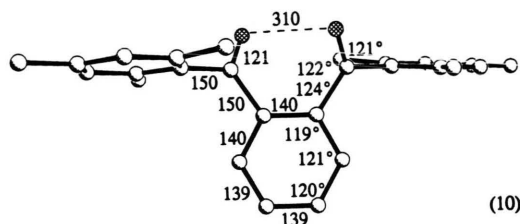
Ihre intramolekularen  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände liegen mit 243 und 246 pm ebenfalls weit innerhalb der van-der-Waals-Radiensumme [6, 8] von 300 pm für zwei Sauerstoffe, und es resultieren nahezu symmetrische Wasserstoffbrücken  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ . Hinzuweisen ist darauf, daß sich die Wasserstoffzentren in (9) – anders als im 1,2-Dimesitylbenzol-Anion – auf allgemeinen Positionen befinden. Die CO-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 128 pm zwischen denen von CO-Einfach- und -Doppelbindungen. Die angrenzenden und 142 pm langen CC-Bindungen besitzen Doppelbindungsanteile, und die zentralen CC-Bindungen der H-verbrückten Siebenringe lassen sich mit Längen von 146 und 147 pm nahe dem CC-Einfachbindungsbereich einordnen. Ein Vergleich mit den Strukturdaten für das 1,2-Dimesitylium-Anion (6) zeigt, daß in diesem die Delokalisation der negativen Ladung über das zentrale Dicarboxyl-System den bei den Diketo-enol-Derivaten bereits erkennbaren Trend zu einer symmetrischen Wasserstoffbrücke  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  begünstigt.

Die strukturellen Veränderungen bei der Reduktion von 1,2-Dimesitylbenzol führen zur Annahme, daß das anfangs in der Reaktionsmischung nachweisbare paramagnetische Radikalanion erst nach einem weiteren Elektronentransfer zum Dianion mit nachfolgender Protonierung eines Carbonylsauerstoffes die intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet. Das Proton könnte aus Ethylen-diamin unter Natriumamid-Bildung abgespalten worden sein, denn auch in Alkalkation-Kontaktionenpaaren, welche durch Metallreduktion in Di-

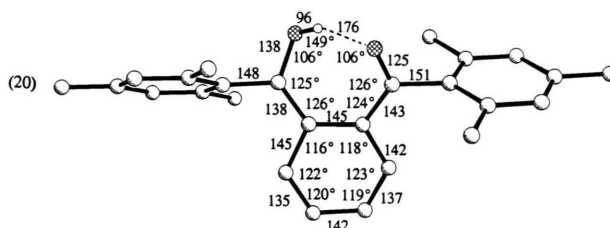
methoxyethan hergestellt werden, finden sich wie im Tetraphenylallylanion neue CH-Bindungen [6] der Solvatliganden  $^{\ominus}\text{OH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  [14].

### MNDO-Berechnungen

Die experimentell bestimmte Struktur des neutralen 1,2-Dimesitylbenzols (3) läßt sich durch vollständige PM3-Geometrieoptimierung [15] des Molekülgerüsts reproduzieren; lediglich die Torsionswinkel der Carbonylgruppen von  $50^\circ$  weichen geringfügig von den gefundenen  $37^\circ$  ab. Der intramolekulare Abstand der Sauerstoffzentren von 292 pm wird angesichts der komplizierten Gerüstverdrillungen (6) durch den berechneten Wert von 310 pm noch zufriedenstellend angenähert.



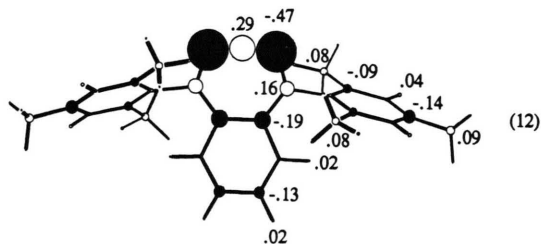
Eine PM3-Geometrieoptimierung des protonierten Dianions von 1,2-Dimesitylbenzol ergibt ein verzerrtes Molekülgerüst.



Wie ersichtlich, stimmen die Bindungslängen und -winkel des zentralen Ringes mit den Strukturdaten (6) zufriedenstellend überein. Infolge der berechneten unsymmetrischen Wasserstoffbrücke unterscheiden sich die C–O-Bindungslängen allerdings erheblich voneinander: Der Abstand zum protonierten Sauerstoffzentrum wird mit 138 pm um 13 pm länger vorausgesagt. Für die angrenzenden C–C-Bindungen zum zentralen Sechsering werden mit Längen von 138 und 143 pm erhebliche Doppelbindungsanteile berechnet und damit die experimentelle Molekülstruktur in etwa reproduziert. Der intramolekulare  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand soll zwar nunmehr 263 pm betragen, wird somit jedoch

auch in der geometrieoptimierten Struktur innerhalb der Summe zweier van-der-Waals-Radien  $2 \cdot r_0^{\text{vdW}} = 300 \text{ pm}$  [6, 8] berechnet.

Die MNDO-Berechnung [9], ausgehend von den Kristallstrukturdaten, sagt für die Sauerstoffzentren beträchtliche negative Ladungen voraus:



Der Brückenwasserstoff sollte die größte positive Ladung des gesamten Anions aufweisen. Die Ladungsalternanz entlang der O–C–C–C–O-Kette wird zwischen den mittleren Kohlenstoffzentren unterbrochen und erklärt so deren Sechsring-CC-Bindungslänge von 149 pm (6), welche die benachbarten und 137 pm kurzen C=C-Doppelbindungen um 12 pm übersteigt. Zur Abschätzung der Solvatationsenthalpie wird als Modellverbindung Bis(1,2-diacetylbenzol)-dinatrium-bis(ethylendiamin) verwendet. Als Koordinaten dienen die für das Mesitylsalz experimentell bestimmten mit ideal positionierten Wasserstoffzentren.

Die Bildungsenthalpie des Dimeren (5) beträgt  $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -985 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ohne Ethylendiamin-Solvatation  $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -659 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Bildungsenthalpie des Ethylendiamins wird zu  $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -3 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Nach  $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = \Delta H_f(\text{H}_2\text{NH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2) + \Delta H_f(\text{M}^\ominus\text{Na}^\oplus) - \Delta H_f(\text{M}^\ominus\text{Na}^\oplus_{\text{solv}})$  resultiert für das Dimer eine Solvatationsenthalpie von  $\Delta \Delta H_f^{\text{MNDO}} = -320 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ein Vergleich mit 2,5-Bis(trimethylsilyl)hydrochinon-natrium-bis(dimethoxyethan) [1] zeigt, daß die  $\text{Na}^\oplus$ -Solvatation durch die Sauerstoffzentren des Dimethoxyethans gegenüber der durch die Stickstoffzentren des Ethylendiamins energetisch erheblich günstiger sein sollte. Die sterische Raumbeanspruchung der Mesitylreste scheint jedoch die im Reaktionsgemisch mögliche Dimethoxyethan-Solvatation der Kationen zu verhindern und führt daher zur Anlagerung je eines sterisch anspruchsloseren Ethylendiamins an die  $\text{Na}^\oplus$ -Kationen. Die energetisch günstigen  $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ -Kontakte werden im

Falle des Bis(hydrogen-1,2-dimesitylbenzol)-dinatrium-bis(ethylendiamins) durch die zusätzliche Dimerenbildung erreicht.

### Experimenteller Teil

*1,2-Dimesitylbenzol* [16]: 2 g (82 mmol) Magnesiumspäne werden unter Argon mit etwa 15 ml wasserfreiem Ether überschichtet, 12 ml (80 mmol) Brommesitylen in 15 ml Ether eingetropt und zur vollständigen Auflösung des Magnesiums zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird eine Lösung von 5,7 ml (40 mmol) Phthalsäuredichlorid in 10 ml wasserfreiem Ether zugeetropt, die rotbraune Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß gekocht und 100 g einer 2 N Salzsäure/Eis-Mischung gegossen. Die orangegefärbte Emulsion wird mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Natriumhydrogensulfat und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und bei  $10^{-1}$  mbar eingedampft. Das hinterbleibende rotorange Öl wird in 200 ml Ether ultrabeschallt und der isolierte, hellgelbe Feststoff aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute nach mehrfacher Aufarbeitung der Mutterlauge 2,9 g (20%) hellgelbe Kristalle mit Schmp.  $240^\circ \text{C}$  (Lit. [16]  $230\text{--}231^\circ \text{C}$ ). IR:  $3060\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$  (m) C–H,  $1670 \text{ cm}^{-1}$  (s) C=O.

### Elementaranalyse:

Ber. C 84,28 H 7,07%,  
Gef. C 83,67 H 7,11%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,2 \text{ ppm}$  (s, 12 H),  $\delta = 2,3 \text{ ppm}$  (s, 6 H),  $\delta = 6,78 \text{ (s, 4 H)}$ ,  $\delta = 7,38 \text{ (m, 4 H)}$ . Einkristalle mit geeigneten Reflexprofilen für die Strukturbestimmung werden durch isotherme Destillation von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung der Verbindung in Dimethoxyethan gezüchtet.

*Kristallstrukturbestimmung:*  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , weiße, transparente Nadeln,  $\text{MG} = 370,5$ ,  $a = 845,0(1)$ ,  $b = 1460,7(2)$ ,  $c = 1682,8(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98,49(1)$ ,  $V = 2054,3 \cdot 10^6 \cdot \text{pm}^3$  ( $T = 220 \text{ K}$ ),  $\rho_{\text{ber}} = 1,198 \text{ g cm}^{-3}$ , monoklin,  $\text{P}2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0,07 \text{ mm}^{-1}$ . Mit einem STOE-AED-II-Vierkreis-Diffraktometer wurden 7603 Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$  gemessen, davon 3632 unabhängige und 3632 unabhängige mit zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-93).  $R1 = 0,0570$  für 1610  $F_o > 4\sigma(F_o)$ .  $\text{WR}2 = 0,1408$  für 275 Parameter und 3632 Reflexe.  $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0608 \cdot P)^2 + 0,0 \cdot P]$ ,  $\text{GOOF} = 0,986$ ,  $\text{Shift/Error} \leq 0,001$ , Rest-



elektronendichte  $0,17/-0,16 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die C-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Analyse läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen, welche geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert werden. Die Auslenkungsparameter sind für aromatische Wasserstoffe aus den 1,2-fachen und für Methyl-Wasserstoffe auf den 1,5-fachen Wert des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters der C, N und O gesetzt worden.

*(Bis(hydrogen-1,2-dimesitylbenzol)-dinatriumbis(ethylendiamin):* In einem getrockneten Schlenkgefäß werden 50 mg (2 mmol) Natriummetall bei  $10^{-3}$  mbar und  $300^\circ\text{C}$  an die Glaswand destilliert und nach dem Abkühlen unter Argon 200 mg (0,5 mmol) 1,2-Dimesitylbenzol, 10 ml wasserfreies Dimethoxyethan und 0,2 ml über Natriummetall getrocknetes Ethylendiamin zugefügt. Die Reaktionsmischung wird 3 min ultrabeschallt und bei Raumtemperatur stehengelassen: Nach 4 d hat der Metallspiegel abreagiert. Der ausgefallene hellorange Feststoff wird unter Argon abfiltriert und das orangerotgefärbte Filtrat mehrmals mit insgesamt 40 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach 2 Tagen wachsen die ersten Kristallkeime, welche nach weiteren 5 Tagen die für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Größe erreichen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kristalle in Deutero-THF findet sich ein Singulett-Signal mit der Intensität eines Wasserstoffes bei 13 ppm und damit im Bereich stark gebundener Protonen wie in Wasserstoffbrücken  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  [17].

#### Kristallstrukturbestimmung:

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Na}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ , rote Oktaeder, Kristallgröße:  $0,6\times 0,6\times 0,6 \text{ mm}^3$ ,  $\text{MG} = 452,47$ ,  $a = 1989,5(2)$ ,  $b = 2172,3(2)$ ,  $c = 2370,8(2) \text{ pm}$ ,  $V = 10245,99\cdot 10^6\cdot \text{pm}^3$  ( $T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ),  $\rho_{\text{ber}} = 1,174 \text{ g cm}^{-3}$ , orthorhombisch Fddd (Nr. 70),  $Z = 16$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0,09 \text{ mm}^{-1}$ . Mit einem Siemens-AED-II-Vierkreis-Diffraktometer wurden mit der Learn-Profile-Methode (50 gelernte Profile mit Fit: 0,0274) 3147 Reflexe im

Bereich  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$  gemessen, davon 2896 unabhängige und 2296 unabhängige mit  $I < 2,0\sigma(I)$ . Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL PLUS).  $R = 0,0468$ ,  $R_w = 0,0510$  für 180 Parameter.  $W = 1/(\sigma^2(F) + 0,00004 F^2)$ ,  $\text{GOOF} = 3,4627$ ,  $\text{Shift/Error} \leq 0,001$ , Restelektronendichte  $0,27/-0,19 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die Schweratome werden anisotrop, die Wasserstoffe des 1,2-Dimesitylbenzols geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert. Der Brückenwasserstoff  $\text{O(H)O}$  sowie die Wasserstoffe des Ethylendiamins sind frei verfeinert worden.

Das Ethylendiamin ist um die C20A–C20C-Bindung fehlgeordnet und wurde mit einem Splitmodell wie folgt verfeinert: C20A anisotrop, C20B isotrop. Eine Differenz-Fourier-Analyse ohne  $\text{H1O}$  zeigt einen Peak zwischen den beiden Sauerstoffen, welcher sich deutlich vom Rest abhebt\*.

*MNDO*- [9] und *PM3-Rechnungen* [15] sind mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar und T. Clark (Universität Erlangen) auf der IBM RISC 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Ladungsdichteberechnungen werden, ausgehend von den Kristallstrukturdaten, mit idealisierten C–H-Bindungslängen von 109 pm durchgeführt.

#### Dank

Unsere Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert worden.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58902, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] 62. Mitteilung: H. Bock, S. Nick, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Naturforsch.* **50b**, 537 (1995).
- [2] Dissertation S. Nick, Universität Frankfurt (1994). Zur Struktur der Neutralverbindung vgl. auch Dissertation P. Welkerling, Universität Frankfurt (1992).
- [3] a) M. Brustolon, M. Corvaja, L. Pasimeni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 2150 (1972);  
b) M. Plato, W. Lubitz, K. Möbius, *J. Phys. Chem.* **85**, 1202 (1981);  
c) E. van Drift, J. Smid, *J. Magn. Reson.* **46**, 9 (1982);  
d) E. van Drift, J. Smid, A. J. Dammers, M. Plato, K. Möbius, *J. Magn. Reson.* **40**, 551 (1980);  
e) H. van Willingen, M. Plato, R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius, *Mol. Phys.* **26**, 793 (1973);  
f) N. M. Atherton, B. Day, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69**, 1801 (1973);  
g) N. M. Atherton, A. J. Blackhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **68**, 470 (1972).
- [4] a) D. S. Leiniart, H. D. Connor, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **63**, 165 (1975);  
b) D. R. Eaton, *Inorg. Chem.* **3**, 1268 (1964);  
c) H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, in: *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988);  
d) W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **26**, 3402 (1979) und *zit. Lit.*
- [5] M. Szwarc, in: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, J. Wiley, New York (1986).
- [6] Vgl. z. B. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [7] H. Bock, H.-F. Hermann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1067 (1988).
- [8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [9] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [10] a) F. J. Tehan, B. L. Barnett, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7203 (1974);  
b) S. B. Dawes, D. L. Ward, O. Fussa-Rydel, Rui-H. Huang, J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **28**, 3132 (1989); R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46**, 1833 und 1835 (1990).
- [11] C. Schade, P. v. Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27**, 169 (1988).
- [12] Vgl. z. B. J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9**, 91 (1980).
- [13] G. Ferguson, W. C. Marsh, R. J. Restivo, D. Lloyd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 998.
- [14] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [16] Fuson, Speck, *J. Org. Chem.* **1945**, 55.
- [17] Vgl. z. B. M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984).