

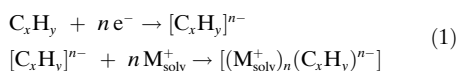
# Kontaktionenpaare und -ionentripel

## Alkalimetallsalze von 1,2-Diphenylbenzol-Dianionen mit drastisch gespreizten Sechsringen\*\*

Hans Bock,\* Zdenek Havlas,\* Katayoun Gharagozloo-Hubmann, Sven Holl und Mark Sievert

Professor Dieter Fenske  
zum 60. Geburtstag gewidmet

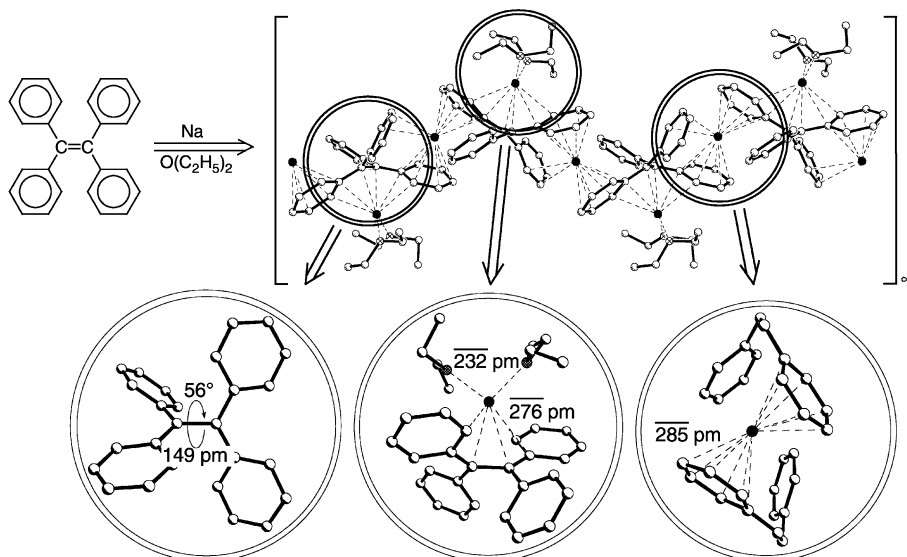
Die Reduktion von Kohlenwasserstoffen mit anschließender Ionenpaarbildung durch solvatisierte Alkalimetall-Ionen gemäß Gleichung (1) führt in die alkalimetallorganische Strukturwunderwelt mannigfaltig verzerrter Kohlenstoff-Skelette.<sup>[1-3]</sup>



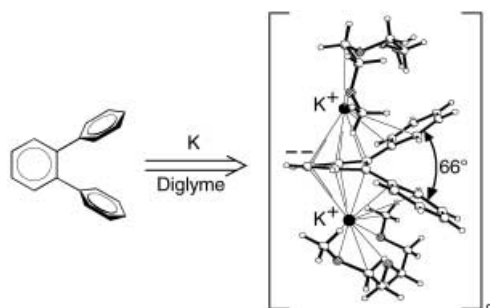
Als Beispiel sei die zweifache Reduktion von Tetraphenylethylen in aprotischer Diethylether-Lösung ( $c_{\text{H}^+} < 1 \text{ ppm}$ ) mit Natrium gewählt, welche grüne, metallisch glänzende Kristalle eines polymeren Dinatriumbis(diethylether)-Salzes des Tetraphenylethylen-Dianions liefert (Schema 1).<sup>[2]</sup> Die Kristallstruktur zeigt, dass sich die zentrale C-C-Doppel- zur  $\text{C}-\text{C}^-$ -Einfachbindung gestreckt hat; die beiden  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Einheiten sind um  $56^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Ether-solvatisierten  $\text{Na}^+$ -Ionen bilden intramolekulare ( $\text{C}_4^-$ )-Kontaktionenpaare, und die einzelnen Polymerbausteine werden durch Dibenzolnatrium-Sandwich-einheiten verbrückt.<sup>[2]</sup> Inzwischen sind vielfältige Ergebnisse hinzugekommen:<sup>[3,4]</sup> Salze von Kohlenwasserstoff-Tetraanionen<sup>[1]</sup> sowie supramolekulare Kontaktionenmultipel<sup>[1,5]</sup> konnten kristallisiert und Wechselwirkungen in den Kristallpackungen korreliert berechnet werden.<sup>[1,6]</sup>

In Alkalimetallsalzen von 1,2-Diphenylbenzol-Dianionen konnten vor kurzem ladungsbedingte Phenylsubstituenten-Spreizungen strukturell nachgewiesen werden (Schema 2).

Nach Zweielektronen-Reduktion von 1,2-Diphenylbenzol mit Kalium kristallisieren aus der tiefviolettten Diglyme-Lösung dunkelrote Quader des Solvens-verbrückten polymeren Kontaktionentripels  $[\{\text{K}(\text{Diglyme})\}^+_2(1,2\text{-Diphenylbenzol})^{2-}]_\infty$  (**1**).<sup>[7,8]</sup> Eine Einkristallstrukturbestimmung<sup>[8]</sup> belegt, dass die Kontaktionentripel entlang der  $x/y$ -Diagonale gestapelt sind (Abbildung 1A); benachbarte Ionentripel werden durch vicinale Sauerstoffzentren der Diglyme-Ligan-



**Schema 1.** Reduktion von Tetraphenylethylen mit Natrium liefert ein polymeres Dinatriumbis(diethylether)-Salz des Tetraphenylethylen-Dianions. Unten: Vergrößerte Ausschnitte zeigen die grundlegenden Strukturmerkmale.<sup>[2]</sup> (● = Na, ⊗ = O, ○ = C).



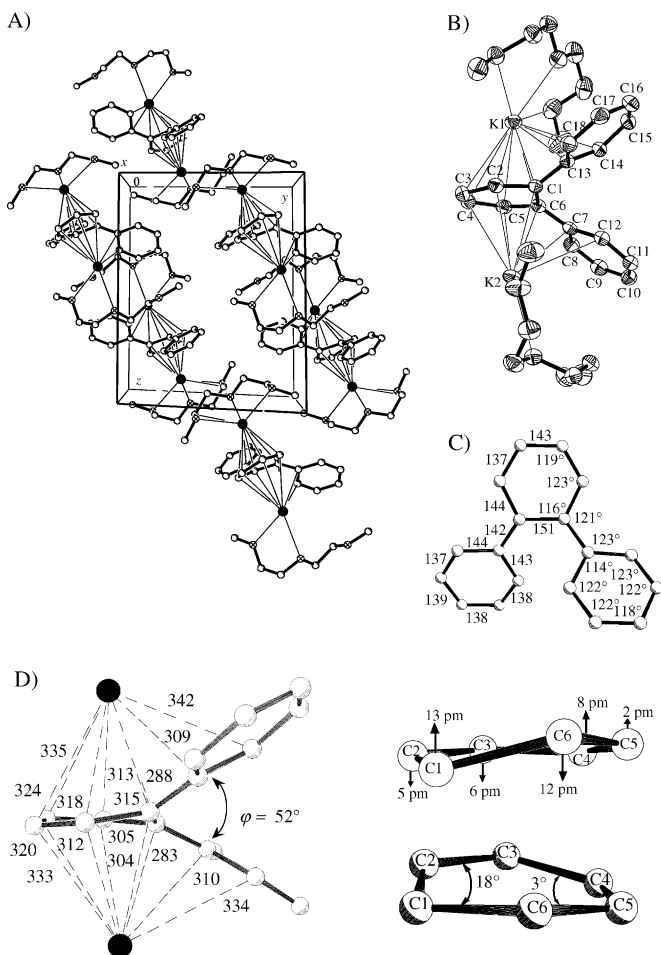
**Schema 2.** Synthese von **1** durch Reduktion von 1,2-Diphenylbenzol mit Kalium in Diglyme. (● = K, ⊗ = O, ○ = C).

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. K. Gharagozloo-Hubmann, Dr. S. Holl, Dr. M. Sievert  
Chemische Institute der Universität  
Marie-Curie-Straße 11  
60439 Frankfurt am Main (Deutschland)  
Fax: (+49) 69-798-29188

Dr. Z. Havlas  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Tschechische Akademie der Wissenschaften  
Flemingovo Nam 2, 16610 Prag (Tschechische Republik)

[\*\*] Wechselwirkungen in Kristallen, 182. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, der deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert.

den zwischen zwei jeweils vierfach Sauerstoff-koodinierten  $\text{K}^+$ -Ionen verbrückt. Der nahezu planare zentrale Sechsring des neutralen Kohlenwasserstoffs 1,2-Diphenylbenzol<sup>[9]</sup> ist in **1** zu einer Twist-Konformation verzerrt (Abbildung 1D, mittlere Abweichung aus der gemittelten Ringebene: ca. 8 pm). Von den tiefgreifenden Änderungen der Bindungslängen und -winkel bei der Reduktion  $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow [\text{C}_x\text{H}_y]^{2-}$  (Abbildung 1C) seien vor allem diejenigen um die *ipso*-Kohlenstoffzentren hervorgehoben: Vier C-C-Bindungen im zentralen Sechsring verlängern sich um 4 bis 11 pm (!), die exocyclischen  $\text{C}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Einfachbindungen werden um 7 auf 142 pm verkürzt, und die *ipso*-Innenwinkel der Phenylsub-



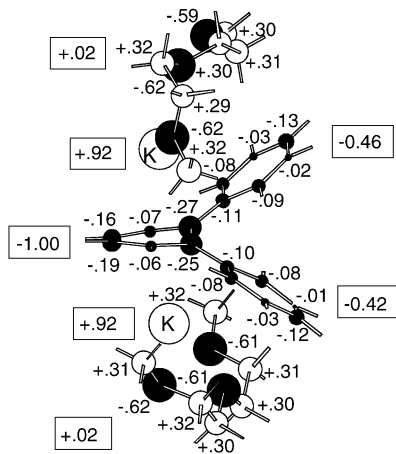
**Abbildung 1.** Struktur von **1** im Kristall bei 150 K: A) Ansicht der Einheitszelle entlang der kristallographischen x-Achse, B) Kontaktionentripel (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), C) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im 1,2-Diphenylbenzol-Dianion, D) Seitenansichten eines Kontaktionentripels mit K<sup>+</sup>...C-Abständen und Abweichung der Kohlenstoffzentren aus der gemittelten Sechsering-Ebene des Dianions.

stituenten verkleinern sich erwartungsgemäß<sup>[3]</sup> ladungsbedingt um 6 auf 114° (!).

Die Koordinationssphären der  $\eta^8$  an das Dianion sowie an vier Sauerstoffzentren gebundenen  $K^+$ -Ionen unterscheiden sich (Abbildung 1): K1 wird von seinem Diglyme-Liganden mit drei Sauerstoffzentren sowie von einem Sauerstoffzentrum eines Diglyme-Liganden eines benachbarten Kontaktionentripels koordiniert; K2 bindet an zwei Diglyme-Liganden über je zwei Sauerstoffzentren. Die kleinsten  $K^+ \cdots C$ -Abstände zu den Phenylsubstituenten (Abbildung 1 D) sind  $K^+ \cdots C_{ipso}$  mit nur 309 bzw. 310 pm. Dass diese Kohlenstoffzentren, die dem zentralen Ring am nächsten liegen, beteiligt sind, sollte wesentlich zur Spreizung der Sechsringe beitragen. Der Interplanarwinkel ist mit  $\varphi = 52^\circ$  größer als alle in einer umfangreichen CSD-Recherche<sup>[7]</sup> gefundenen.

Zur Erklärung der ungewöhnlichen Struktur sind ausgehend von den Kristallstruktur-Daten des Kon-taktionentripels  $[\{K(\text{Diglyme})\}^+_2(1,2\text{-Diphenylben-}$

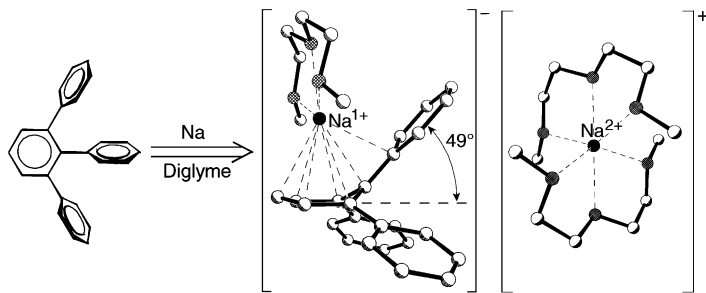
zol)<sup>2-</sup>] Dichtefunktionalrechnungen zur Energieminimierung mit anschließender „Natural-Bond-Orbital“-Analyse (DFT/NBO) durchgeführt worden.<sup>[10]</sup> Die DFT-optimierte und die experimentell bestimmte Struktur stimmen in Bindungslängen und -winkeln einschließlich des Interplanarwinkels weitgehend überein. Gemäß DFT/NBO-Ladungsverteilung (Abbildung 2) befinden sich die beiden negativen Ladungen überwiegend im zentralen Benzolring (−1.00) und den beiden



**Abbildung 2.** DFT/NBO-Ladungsverteilung von **1**. Neben den Zentren sind die berechneten Ladungen angegeben.

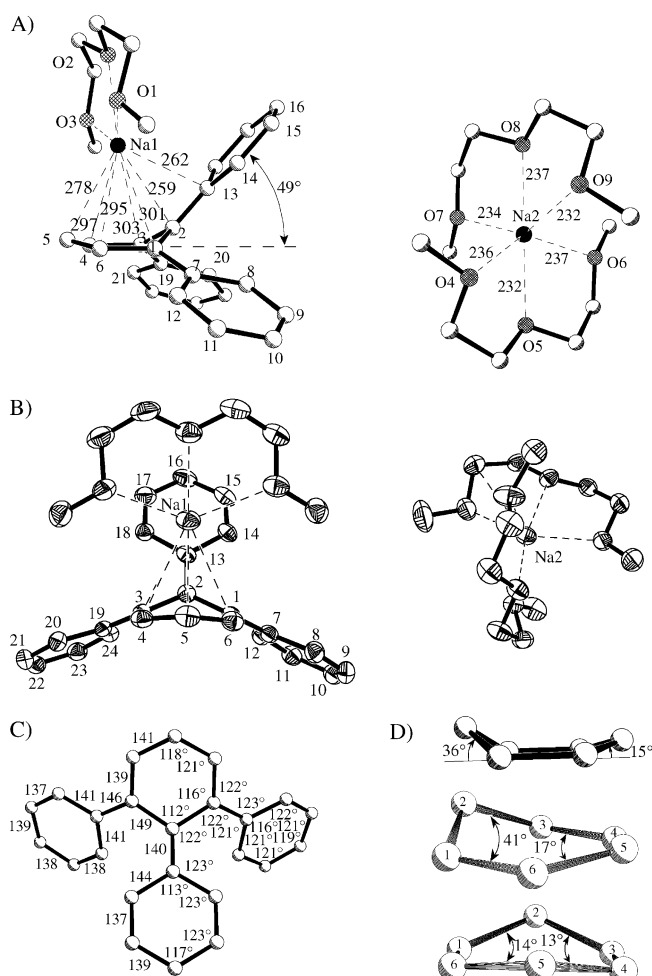
Phenylringen ( $-0.45$  sowie  $-0.42$ ). Die hohen negativen Teilladungen der Phenyl-substituierten Kohlenstoffzentren C1 und C6 (Abbildung 1B) von  $-0.25$  und  $-0.27$  sind verantwortlich für die deutliche Streckung von C1-C6 um  $10\text{ pm}$  und erlauben, weitere der teilweise beträchtlichen Twist-Ringdeformationen (Abbildung 1C und D) zu verstehen. Für die Diglyme-Liganden werden nur geringe positive Gesamtladungen ( $+0.02$ ), für die  $\text{K}^+$ -Ionen nur wenig verringerte Einheitsladungen ( $+0.92$ ) errechnet.<sup>[10]</sup>

Die Spreizung von Phenylsubstituenten eines Sechsring-Dianions ist nicht nur durch beidseitige Kontakte  $\text{K}^+ \cdots \text{C}_6^{2-} \cdots \text{K}^+$  möglich, sondern kann auch durch einseitigen Kontakt  $\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6^{2-}$  wie im Solvens-getrennten Ionentripel des 1,2,3-Triphenylbenzol-Dianions bewirkt werden, das bei der Reduktion mit Natrium entsteht (Schema 3). Die Strukturbestimmung der blauvioletten Kristalle<sup>[11]</sup> zeigt ein Solvens-



**Schema 3.** Synthese von **2** durch Reduktion von 1,2-Diphenylbenzol mit Natrium in Diglyme. (● = Na, ⊗ = O, ○ = C).

getrenntes Kontaktionenpaar  $[\text{Na}(\text{Diglyme})]^+[\text{Na}(\text{Diglyme})_2]^+(1,2,3\text{-Triphenylbenzol})^{2-}$  (**2**) aus einem anionischen Kontaktionenpaar mit einfach Diglyme-solvatisiertem  $\text{Na}^+$ -Ion und zweifach Diglyme-solvatisiertem  $\text{Na}^+$ -Gegenion<sup>[11]</sup> (Schema 3 und Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Struktur von **2** im Kristall bei 150 K: A) Seitenansicht mit ausgewählten Abständen, B) Aufsicht auf das Kontaktionentripel (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), C) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Triphenylbenzol-Dianion, D) Benzol-Dianion-Sechsring mit Interplanarwinkeln der „Bootspitzen“ zur idealisierten Sechsring-Ebene und vier der sechs Torsionswinkel.

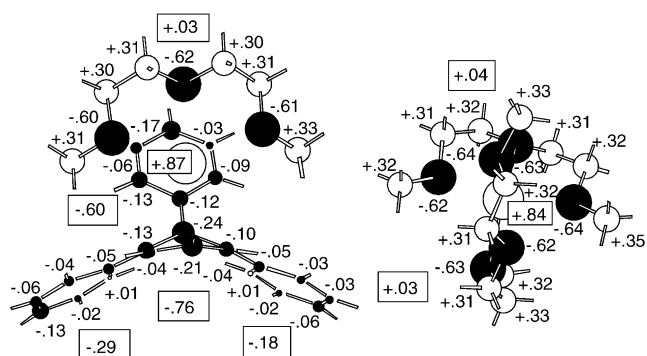
Die Zweielektronen-Reduktion zum 1,2,3-Triphenylbenzol-Dianion verzerrt das Kohlenwasserstoff-Gerüst in **2** beträchtlich (Abbildung 3): Die Bindungen C1-C2 und C2-C3 sind auch hier um jeweils 10 pm (!) verlängert, während die exocyclische Bindung C2-C13 um ca. 10 pm (!) auf 140 pm verkürzt ist (Abbildung 3 C). Mit *ipso*-Innenwinkeln von 113 bis 116° sind die drei Phenylsubstituenten jeweils in Richtung des zentralen Benzol-Dianions verzerrt, dessen *ipso*-Innenwinkel sogar nur 112° beträgt. Durch die Zweielektronen-Reduktion wird der planare zentrale Sechsring von 1,2,3-Triphenylbenzol<sup>[12]</sup> zweifach zur Boot-Konformation geknickt: Die beiden Spitzen C2 und C5 ragen aus einer

idealisierten Ringebene heraus (Abbildung 3 D, Interplanarwinkel: 36 bzw. 15°). Der abgespreizte Phenylsubstituent ist um insgesamt ca. 65° aus dieser Ebene ausgelenkt (49° in der Seitenansicht in Schema 3 und Abbildung 3 A).

Das Gegenion Na2 wird von den sechs Sauerstoffzentren zweier Diglyme-Liganden optimal oktaedrisch umgeben (Abbildung 3 C,  $\text{Na}^+\cdots\text{O}$  232–237 pm). Das Dianion-komplexierte und insgesamt zehnfach koordinierte Na1 bindet  $\eta^6$  an den zentralen Benzolring und zusätzlich  $\eta^1$  an C13 des Phenylsubstituenten in 2-Position; die  $\text{Na}^+\cdots\text{C}$ -Abstände zu C1–C6 liegen zwischen 259 und 303 pm,  $\text{Na}^+\cdots\text{C13}$  beträgt 262 pm (Abbildung 3 A). Ein Diglyme-Ligand vervollständigt die Koordinationssphäre von Na1 ( $\text{Na}^+\cdots\text{O}$  230–252 pm).

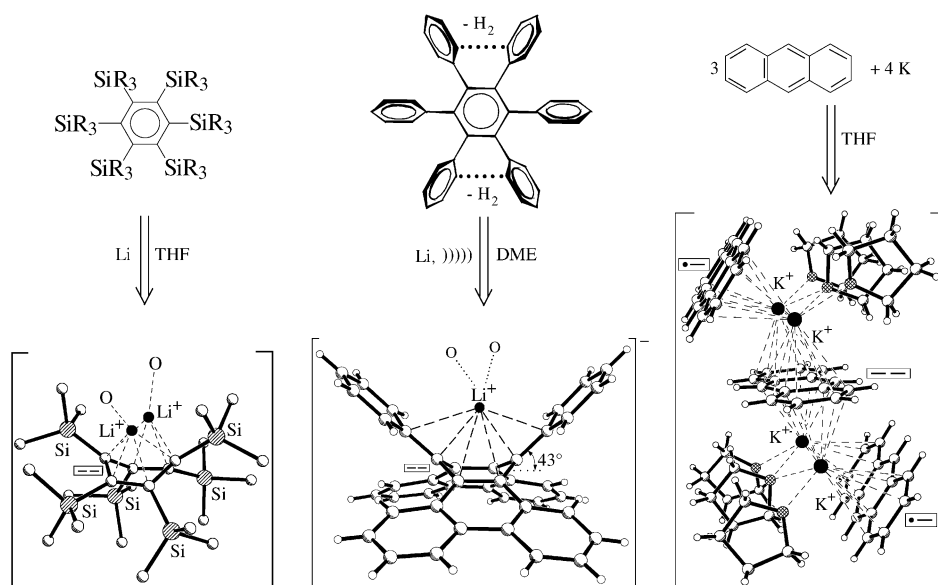
Die Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts von 1,2,3-Triphenylbenzol in **2** infolge Zweielektronen-Reduktion ist drastisch, obwohl nur ein  $\text{Na}^+$ -Ion  $\eta^6$  an den zentralen Benzol-Sechsring koordiniert ist und nicht zwei  $\text{K}^+$ -Ionen wie in **1** (Abbildung 1). Die Störung, welche der zentrale Benzolring in **2** durch die positive Ladung von Na1 im Abstand  $\text{Na}^+\cdots\text{C}$  von nur 262 pm erfährt, entspricht jedoch etwa derjenigen, welche in **1** durch die beiden weiter entfernten  $\text{K}^+$ -Ionen ( $\text{K}^+\cdots\text{C}$  = 310 pm) verursacht wird.

Ergänzende DFT-Rechnungen<sup>[10]</sup> ausgehend von den Kristallstrukturdaten von **2** stützen diese Vermutung (Abbildung 4). Die Ladungsdichte ist im erheblich verzerrten 1,2,3-



**Abbildung 4.** DFT/NBO-Ladungsverteilung von **2**. Neben den Zentren sind die berechneten Ladungen angegeben.

Triphenylbenzol-Dianion ungleichmäßig über die vier Ringe verteilt: Für den zentralen Benzolring werden  $-0.76$  und für den Phenylsubstituenten in 2-Position  $-0.60$  errechnet, für die Phenylsubstituenten in 1- und 3-Position hingegen nur  $-0.29$  bzw.  $-0.18$ . Die Ladungsverteilungen innerhalb der drei Phenylsubstituenten weisen jeweils vergleichbare Muster auf: Die *ipso*-, *ortho*- und *para*-Kohlenstoffzentren tragen insgesamt etwa zwei Drittel der Ringladung. Im zentralen Benzolring tragen die beiden in der Boot-Konformation ausgelenkten Kohlenstoffzentren C2 und C5 (Abbildung 3 A) mit  $-0.24$  bzw.  $-0.21$  überdurchschnittlich große negative Ladungen; diese Zentren haben auch die kürzesten Kontakte mit Na1 ( $\text{Na}^+\cdots\text{C}$  259 (!) bzw. 278 pm, Abbildung 2 D). Für die beiden verschiedenartigen  $\text{Na}^+$ -Ionen von **2** werden vergleichbare positive Ladungen von  $+0.87$  für Na1 und  $+0.84$  für Na2 berechnet, welche durch die negativen



Schema 4. Beispiele für neuartige Sechsring-Dianionen<sup>[6,15,16]</sup>

Teilladungen der Diglyme-Sauerstoffzentren (ca.  $-0.6$ ) teilweise kompensiert werden.

Ein Vergleich der Ladungsdichteverteilungen in beidseitig Kalium- (**1**) und einseitig Natrium-kordinierten (**2**) Benzol-Dianion-Ringen lässt trotz der verschiedenartigen Twist- bzw. Boot-Konformationen Ähnlichkeiten erkennen: Die Gesamtladungen von  $-1.00$  (**1**) bzw.  $-0.76$  (**2**) unterscheiden sich weniger als erwartet, und die vergleichbaren Teilladungssummen der phenylsubstituierten Kohlenstoffzentren von  $-0.52$  (**1**) bzw.  $-0.47$  (**2**) legen nahe, dass die beiden verschiedenartigen Kationen-Störungen von gleicher Größenordnung sind.

In den Strukturen des Solvens-umhüllten polymeren Kontaktionentripels **1** (Abbildung 1) und des Solvensgetrennten Ionenpaars **2** (Abbildung 3) zeigen sich die Störungen der Kohlenwasserstoff-Polyanionen durch Kationen besonders deutlich an der Spreizung der Phenylsubstituenten. Diese Bildung von Kontaktionentripeln als Folge starker Coulomb-Wechselwirkungen  $M^+ \cdots C_6^{2-}$  ist ein allgemeines Phänomen;<sup>[3,13]</sup> sie umfasst eine Vielzahl verschiedenartiger Strukturen,<sup>[3–6]</sup> zeigt wesentliche Einflüsse der Kationengröße sowie -solvatation auf<sup>[14,15]</sup> und liefert Informationen zum Verlauf von Reduktionen<sup>[6]</sup> und über vielversprechende neue Materialien.<sup>[16]</sup> Drei Beispiele neuer Sechsring-Dianionen zeigen einige dieser Aspekte: Reduktion von Hexakis(trimethylsilyl)benzol mit Lithium (Schema 4, links<sup>[15]</sup>) erzeugt ein stark verzerrtes Dianion mit  $C_6^{2-}$ -Ring in Bootkonformation, die für eine neuartige Koordination von zwei  $[Li(thf)]^+$ -Ionen Platz bietet. Bei der Ultraschall-vermittelten Reduktion von Hexaphenylbenzol entsteht unter zweifacher dehydrierender C-C-Kupplung ein 9,10-Diphenyltetraabenz[*a,c,h,j*]anthracen-Dianion mit extrem geknickter Bootkonformation als Folge starker Wechselwirkungen mit einem  $Li^+$ -Ion (Schema 4, Mitte<sup>[6]</sup>). Diese Verbindung und entsprechende DFT-Rechnungen liefern Hinweise auf einen unerwarteten mikroskopischen Reaktionspfad mit praktischer Bedeutung für die Synthese. Bei der

Umsetzung von Anthracen mit Kalium in THF (Schema 4, rechts<sup>[16]</sup>) erhält man ein THF-umhülltes Kontaktionenseptupel, in dem vier  $K^+$ -Ionen zwischen den Anthracen-Einheiten eines Tripeldecker-Tetraanions eingelagert sind, das aus einem zentralen Dianion und zwei flankierenden Radikalanionen aufgebaut ist. Die Verbindung weist gemäß DFT-Rechnungen und EPR-Experiment einen Triplett-Grundzustand ( $S=1$ ) auf, der für die Entwicklung neuer Materialien interessant ist.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 23. Dezember 2002,  
veränderte Fassung am 11. Juni 2003 [Z50841]

**Stichwörter:** Alkalimetalle · Carbanionen ·  
Dichtefunktionalrechnungen · Kohlenwasserstoffe · Reduktionen

- [1] H. Bock, *Nachr. Chem.* **2001**, 49, 18–21, zit. Lit.
- [2] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1685.
- [3] 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.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.
- [4] Siehe z.B.: C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169, zit. Lit.; E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1505; D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 47, 267.
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; H. Bock, J.-M. Lehn, J. Pauls, S. Holl, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 952.
- [6] Vgl. z.B.: H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2240.
- [7] K. Gharagozloo-Hubmann, Dissertation, Universität Frankfurt, **2000**; M. Sievert, Dissertation, Universität Frankfurt, **1997**.
- [8] **1**: Kalium (170 mg, 4.4 mmol) wird im Vakuum zu einem Metallspiegel verdampft; *o*-Terphenyl (140 mg, 0.6 mmol) wird als Feststoff und wasserfreies Diglyme (5 mL) mit einer Pipette

- zugegeben. Binnen 3 d färbt sich die Reaktionslösung über Grün und Rot schließlich violett-braun. Nach Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan (10 mL) kristallisieren innerhalb 2 d violett-schwarze, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{K}_2\text{O}_6$ ,  $M_r = 576.84$ , monoklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a = 1026.6(1)$ ,  $b = 1124.5(1)$ ,  $c = 13.708(2)$  pm,  $\alpha = 87.05(1)$ ,  $\beta = 83.80(1)$ ,  $\gamma = 74.43(1)^\circ$ ,  $V = 1515.1(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.264 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.352 \text{ mm}^{-1}$ , 6921 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , davon 6555 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0317$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-97),<sup>[17]</sup> Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97),<sup>[18]</sup> 359 Parameter,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0435 P)^2 + 0.5944 P]$ ,  $R$  für 5409  $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0363$ ,  $wR_2$  für alle 6921 Daten = 0.0976, GOOF = 1.036, min./max. Restelektronendichte = 0.294/−0.246 e Å<sup>−3</sup>. K-, O- und C-Zentren wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, Wasserstoffzentren wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [ $U_{\text{iso(H)}} = 1.2 U_{\text{eq(C)}} (\text{CH/CH}_2)$ ]; [ $U_{\text{iso(H)}} = 1.5 U_{\text{eq(C)}} (\text{CH}_3)$ ] nach dem Reitermodell verfeinert.
- [9] G. M. Brown II, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 785.
- [10] DFT-Rechnungen erfolgten ausgehend von den Kristallstrukturdaten mit normierten Bindungslängen C-H = 109 pm auf B3LYP6-31G\*-Niveau mit dem Programm GAUSSIAN 94 an den NEC-SX-4 Supercomputern des Höchstleistungsrechenzentrums der Universität Stuttgart sowie der Akademie der Wissenschaften, Prag.
- [11] 2: In einer Schlenk-Falle wird aus Natrium (150 mg, 6.5 mmol) thermisch ein Metallspiegel erzeugt. Unter Argon werden 1,2,3-Triphenylbenzol (50 mg, 0.2 mmol) eingewogen und Diglyme (8 mL) aufpipettiert. Binnen 2 d färbt sich die Reaktionsmischung über Blau und Rot nach Braun-Grün. Nach Überschichten der Lösung mit wasserfreiem *n*-Hexan (15 mL) kristallisieren in 2 d blau-violette Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Na}_2\text{O}_9$ ,  $M_r = 754.88$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 1260.0(2)$ ,  $b = 2246.7(3)$ ,  $c = 1536.7(2)$  pm,  $\beta = 100.29(1)^\circ$ ,  $V = 4280.2(10) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $T = 150 \text{ K}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.171 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\alpha = 0.098 \text{ mm}^{-1}$ , 9050 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , davon 7486 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0257$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-97),<sup>[17]</sup> Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97),<sup>[18]</sup> 479 Parameter,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0370 P)^2 + 2.4660 P]$ ,  $R$  für 5540  $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0445$ ,  $wR_2$  für alle 9050 Daten = 0.1091, GOOF = 1.018, min./max. Restelektronendichte = 0.219/−0.216 e Å<sup>−3</sup>. Na-, O- und nicht fehlgeordnete C-Zentren wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; das fehlgeordnete C-Zentrum wurde mit isotropem Auslenkungsparameter verfeinert. Wasserstoffzentren wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [ $U_{\text{iso(H)}} = 1.2 U_{\text{eq(C)}} (\text{CH/CH}_2)$ ]; [ $U_{\text{iso(H)}} = 1.5 U_{\text{eq(C)}} (\text{CH}_3)$ ] nach dem Reitermodell verfeinert. Eine Methylgruppe eines Diglyme-Moleküls ist über zwei Positionen fehlgeordnet (je 50 %). CCDC-200201 (1) und CCDC-200202 (2) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [12] Eine CSD-Recherche zu 1,2,3-Triphenylbenzol ergab keinen Treffer. Eigene Bemühungen, durch Umkristallisation oder Sublimieren zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten, blieben erfolglos. Zum Strukturvergleich wurden daher die Daten von 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol sowie Hexaphenylbenzol herangezogen.
- [13] Siehe z.B.: E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. I, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 120; englisch: E. Heilbronner, H. Bock, *The HMO-Model and its Application*, Wiley, London, **1976**, S. 140; japanische Übersetzung: Hirokawa, Tokyo, **1972**, S. 118; chinesische Übersetzung: Kirin University Press, **1986**, S. 104.
- [14] Siehe z.B.: H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 875.
- [15] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1464; A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7021.
- [16] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert, Z. Havlas, T. Prisner, *Nature* **2000**, 404, 267.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.