

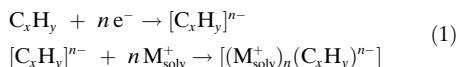
Kontaktionenpaare und -ionentripel

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

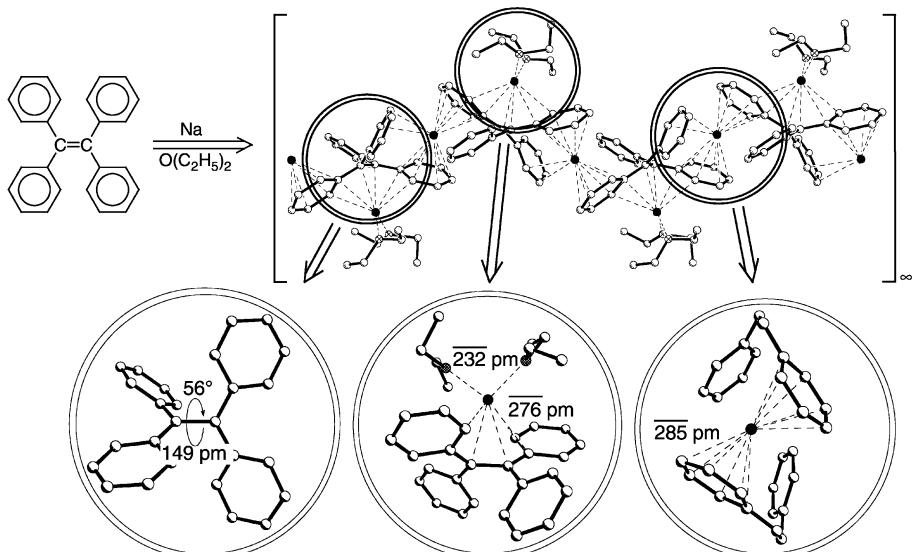
Die Reduktion von Kohlenwasserstoffen mit anschließender Ionenpaarbildung durch solvatisierte Alkalimetall-Ionen gemäß Gleichung (1) führt in die alkalimetallorganische Strukturwunderwelt mannigfaltig verzerrter Kohlenstoff-Skelette.^[1-3]



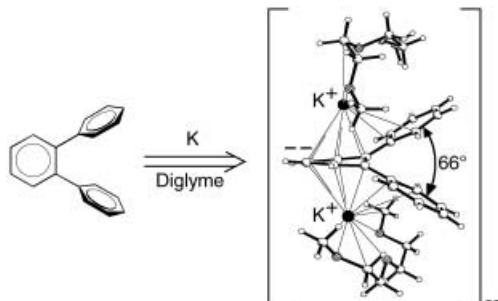
Als Beispiel sei die zweifache Reduktion von Tetraphenylethylen in aprotischer Diethylether-Lösung ($c_{\text{H}^+} < 1 \text{ ppm}$) mit Natrium gewählt, welche grüne, metallisch glänzende Kristalle eines polymeren Dinatriumbis(diethylether)-Salzes des Tetraphenylethylen-Dianions liefert (Schema 1).^[2]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

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 kristallisiert aus der tiefvioletten Diglyme-Lösung dunkelrote Quader des Solvens-verbrückten polymeren Kontaktionentripels $[\{\text{K}(\text{Diglyme})\}^+ \cdot (1,2\text{-Diphenylbenzol})^{2-}]_\infty$ (**1**).^[7,8] Eine Einkristallstrukturbestimmung^[8] 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.^[2] (● = 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-koordinierten K^+ -Ionen verbrückt. Der nahezu planare zentrale Sechsring des neutralen Kohlenwasserstoffs 1,2-Diphenylbenzol^[9] 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 $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6]^{2-}$ (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 C-C_{Ph}-Einfachbindungen werden um 7 auf 142 pm verkürzt, und die *ipso*-Innenwinkel der Phenylsub-

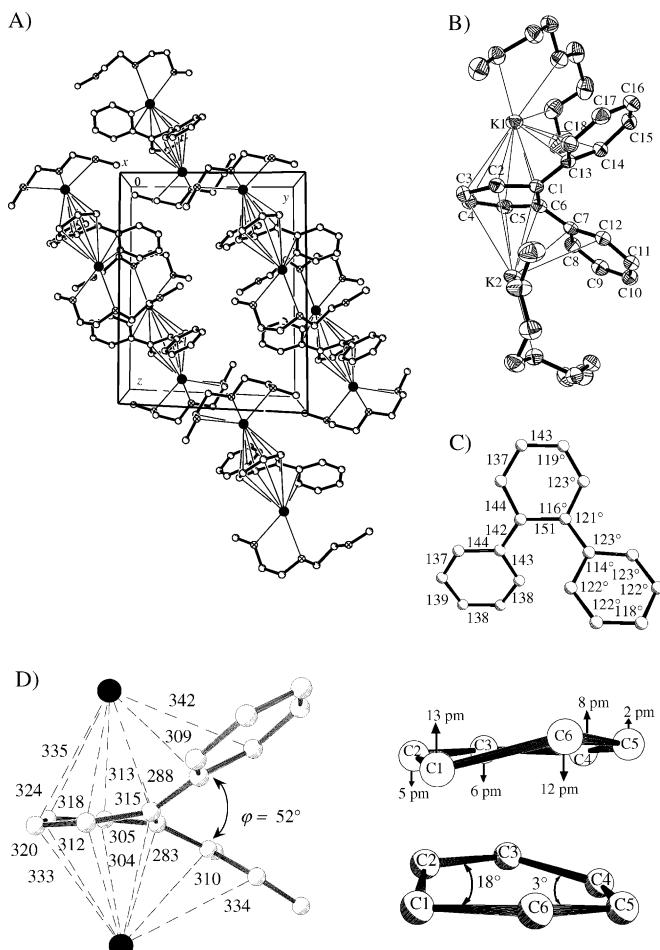


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall bei 150 K: A) Ansicht der Einheitszelle entlang der kristallographischen x -Achse, B) Kontaktionentripel (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), C) Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] im 1,2-Diphenylbenzol-Dianion, D) Seitenansichten eines Kontaktionentripels mit $\text{K}^+ \cdots \text{C}$ -Abständen und Abweichung der Kohlenstoffzentren aus der gemittelten Sechsring-Ebene des Dianions.

stituenten verkleinern sich erwartungsgemäß^[3] ladungsbedingt um 6 auf 114° (!).

Die Koordinationssphären der η^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 $\text{K}^+ \cdots \text{C}$ -Abstände zu den Phenylsubstituenten (Abbildung 1D) sind $\text{K}^+ \cdots \text{C}_{ipso}$ 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^[7] gefundenen.

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

$zol]^{2-}]$ Dichtefunktionalrechnungen zur Energieminimierung mit anschließender „Natural-Bond-Orbital“-Analyse (DFT/NBO) durchgeführt worden:^[10] 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

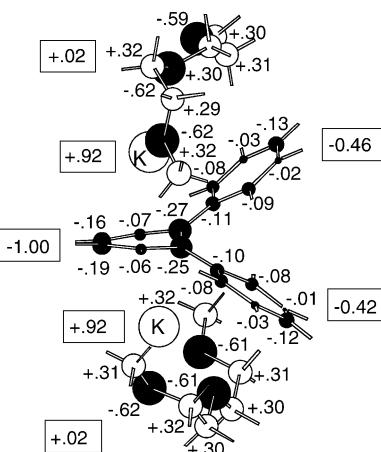
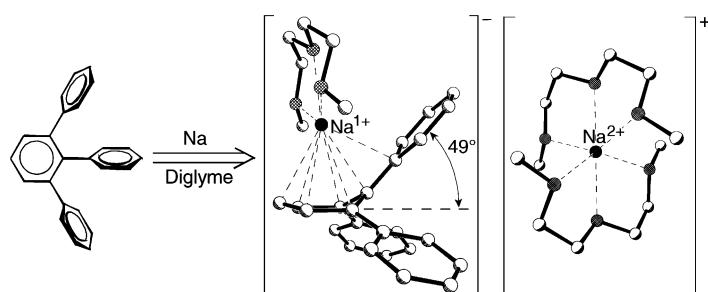


Abbildung 2. DFT/NBO-Ladungsverteilung von **1**. Neben den Zentren sind die berechneten Ladungen angegeben.

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 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 K^+ -Ionen nur wenig verringerte Einheitsladungen ($+0.92$) errechnet.^[10]

Die Spreizung von Phenylsubstituenten eines Sechsring-Dianions ist nicht nur durch beidseitige Kontakt $\text{K}^+ \cdots \text{C}_6^2 \cdots \text{K}^+$ 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^[11] 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 Na^+ -Ion und zweifach Diglyme-solvatisiertem Na^+ -Gegenion^[11] (Schema 3 und Abbildung 3).

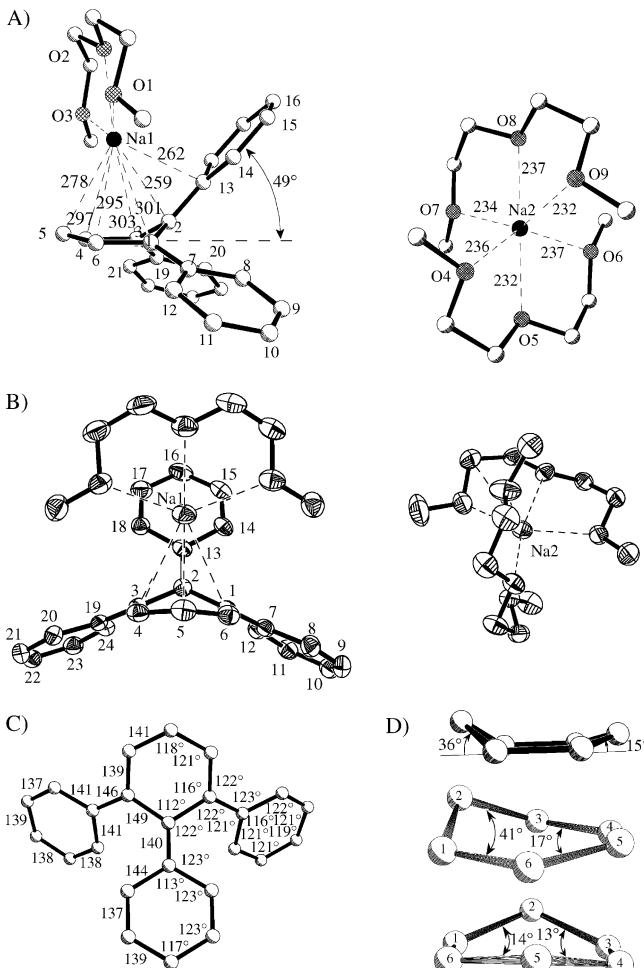


Abbildung 3. Struktur von **2** im Kristall bei 150 K: A) Seitenansicht mit ausgewählten Abständen, B) Aufsicht auf das Kontaktionentripel (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), C) Bindungsängste [pm] und -winkel [°] im Triphenylbenzol-Dianion, D) Benzol-Dianion-Sechsring mit 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 3C). 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^[12] zweifach zur Boot-Konformation geknickt: Die beiden Spitzen C2 und C5 ragen aus einer

idealisierten Ringebene heraus (Abbildung 3D, 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 Na^+ wird von den sechs Sauerstoffzentren zweier Diglyme-Liganden optimal oktaedrisch umgeben (Abbildung 3C, $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ 232–237 pm). Das Dianion-komplizierte und insgesamt zehnfach koordinierte Na^+ bindet η^6 an den zentralen Benzolring und zusätzlich η^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 Koordinationsssphäre von Na^+ ($\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ 230–252 pm).

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

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

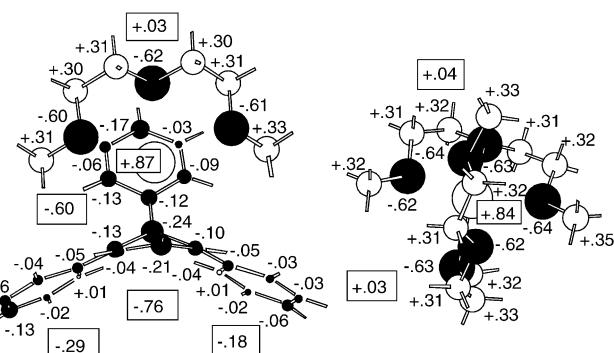
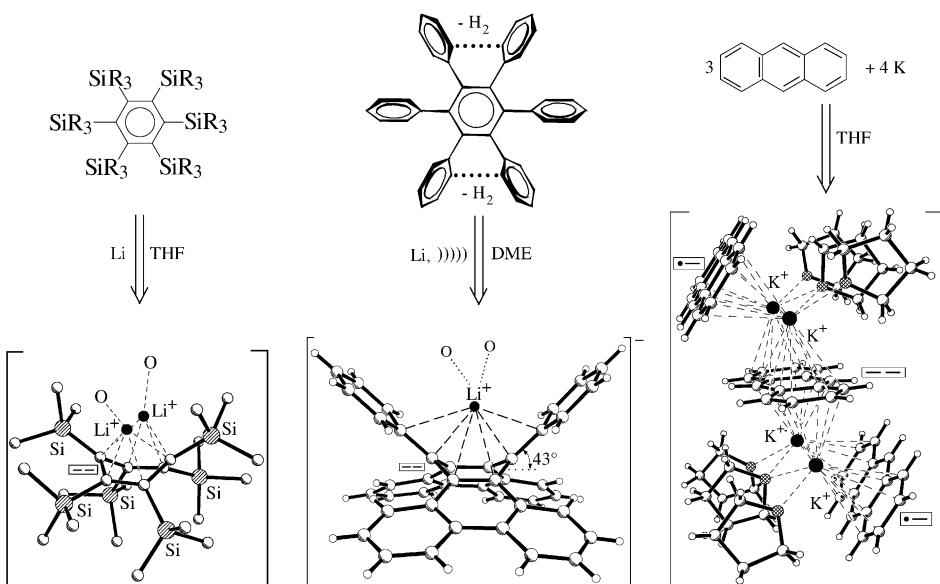


Abbildung 4. DFT/NBO-Ladungsverteilung von **2**. Neben den Zentren sind die berechneten Ladungen angegeben.

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 Na^+ ($\text{Na}^+ \cdots \text{C}$ 259 (!) bzw. 278 pm, Abbildung 2D). Für die beiden verschiedenenartigen Na^+ -Ionen von **2** werden vergleichbare positive Ladungen von $+0.87$ für Na^+ und $+0.84$ für Na^+ berechnet, welche durch die negativen



Schema 4. Beispiele für neuartige Sechsring-Dianionen^[6,15,16]

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

Ein Vergleich der Ladungsdichteverteilungen in beidseitig Kalium- (**1**) und einseitig Natrium-koordinierten (**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 Solvens-getrennten Ionenpaares **2** (Abbildung 3) zeigen sich die Störungen der Kohlenwasserstoff-Polyanionen durch Kationen besonders deutlich an der Spreizung der Phenylsubstituenten. Diese Bildung von Kontaktionenmultipeln als Folge starker Coulomb-Wechselwirkungen $M^+ \cdots C_6^{2-}$ ist ein allgemeines Phänomen,^[3,13] sie umfasst eine Vielzahl verschiedenartiger Strukturen,^[3-6] zeigt wesentliche Einflüsse der Kationengröße sowie -solvatation auf^[14,15] und liefert Informationen zum Verlauf von Reduktionen^[6] und über vielversprechende neue Materialien.^[16] Drei Beispiele neuer Sechsring-Dianionen zeigen einige dieser Aspekte: Reduktion von Hexakis(trimethylsilyl)benzol mit Lithium (Schema 4, links^[15]) 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-Diphenyltetrabenz[a,c,h,j]anthracen-Dianion mit extrem geknickter Bootkonformation als Folge starker Wechselwirkungen mit einem Li^+ -Ion (Schema 4, Mitte^[6]). 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^[16]) 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.^[16]

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 violettschwarze, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, C₃₀H₄₂K₂O₆, $M_r = 576.84$, monoklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 1026.6(1)$, $b = 1124.5(1)$, $c = 13.708(2)$ pm, $\alpha = 87.05(1)$, $\beta = 83.80(1)$, $\gamma = 74.43(1)$ °, $V = 1515.1(3) \times 10^6$ pm³, $T = 150$ K, $\rho_{\text{ber}} = 1.264$ g cm⁻³, $\mu = 0.352$ mm⁻¹, 6921 gemessene Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°, davon 6555 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0317$), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-97),^[17] Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97),^[18] 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 für alle 6921 Daten = 0.0976, GOOF = 1.036, min./max. Restelektronendichte = 0.294/−0.246 e Å⁻³. K-, O- und C-Zentren wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, Wasserstoffzentren wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.2 U_{\text{eq}(\text{C})}$ (CH/CH₂)]; [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.5 U_{\text{eq}(\text{C})}$ (CH₃)] 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 Hochleistungsrechenzentrums 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, Mo_{Kα}-Strahlung, C₄₂H₆₀Na₂O₉, $M_r = 754.88$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1260.0(2)$, $b = 2246.7(3)$, $c = 1536.7(2)$ pm, $\beta = 100.29(1)$ °, $V = 4280.2(10) \times 10^6$ pm³, $T = 150$ K, $\rho_{\text{ber}} = 1.171$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\alpha = 0.098$ mm⁻¹, 9050 gemessene Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°, davon 7486 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0257$), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-97),^[17] Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97),^[18] 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 für alle 9050 Daten = 0.1091, GOOF = 1.018, min./max. Restelektronendichte = 0.219/−0.216 e Å⁻³. 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 [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.2 U_{\text{eq}(\text{C})}$ (CH/CH₂)]; [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.5 U_{\text{eq}(\text{C})}$ (CH₃)] 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 erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder 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. 1, 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**.