

# Strukturen ladungsgestörter oder räumlich überfüllter Moleküle, 108 [1] Strukturänderungen bei der Zweifach-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan zu seinem Dianion

Structures of Charge-Perturbed or Sterically Overcrowded Molecules, 108 [1]  
 Structural Changes of Tetraphenyl-*p*-quinodimethane on Twofold Reduction to its Dianion

Hans Bock\*, Claudia Arad, Christian Näther, Ilka Göbel, Andreas John

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt

Professor Hans Georg von Schnering zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1391–1399 (1996); eingegangen am 15. November 1995

Crystal Structure, Tetraphenyl-*p*-quinodimethane Dianion, Cyclovoltammetry,  
 ESR/ENDOR Measurements, MNDO Calculations

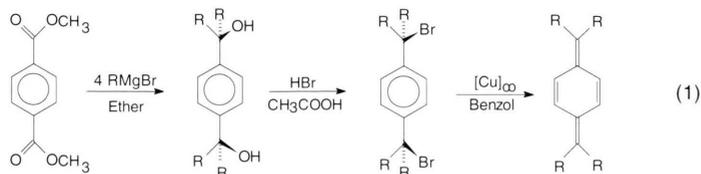
The two-electron reduction of tetraphenyl-*p*-quinodimethane  $M$  via its radical anion  $M^{\ominus}$  to its dianion  $M^{2\ominus}$  is explored both by cyclovoltammetry and ESR/ENDOR spectroscopy. Contact of the diglyme solution with added 15-crown-5 under aprotic conditions with a sodium metal mirror yields black crystals of a solvent-separated contact ion triple  $[M^{2\ominus}][Na^+(OCH_2CH_2)_5(H_3CO(CH_2CH_2O)_5CH_3)]_2$ . The two-electron-insertion into the *p*-quinodimethane derivative  $R_2C=C(HC=\dot{C}H)_2C=CR_2$  changes its structure drastically to that of a twofold carbanion substituted benzene,  $R_2C^{2\ominus}-(C_6H_4)^{\ominus}CR_2$ . MNDO calculations provide a rationale for both the tremendous solvation of a  $Na^+$  center coordinated to seven oxygen centers of 15-crown-5 and of one diglyme molecule and the structural changes as well as the charge distribution in the unique Tetraphenyl-*p*-quinodimethane dianion  $(H_5C_6)_2C^{2\ominus}-(C_6H_4)^{\ominus}C(C_6H_5)_2$ , in which the two negative charges are largely localized at the carbanion center of the benzene *p*-substituents.

## Ausgangspunkte

Tetraphenyl-*p*-chinodimethan, erstmals 1904 von Thiele dargestellt [3], ist im Vergleich zum Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ), dessen Salze organische Leiter sind und teils Ferromagnetismus aufweisen [4], bislang wenig untersucht worden.

Die literaturbekannte Synthese erfolgt in drei Stufen [3] (vgl. Exp. Teil) durch vierfache Grignard-Phenylierung von Terephthalsäuredimethylester zum 1,4-Bis(hydroxyphenylmethyl)-cyclohexa-2,5-dien, dessen Bromierung zu 1,4-Bis-(bromdiphenylmethyl)-cyclohexa-2,5-dien und anschließende zweifache Debromierung mit Kupfer.

Eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse [4] belegt für Tetraphenyl-*p*-chinodimethan  $C_1$ -Symmetrie (2: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]). Das *p*-Xylylen-Gerüst C–C<sub>6</sub>–C ist planar, die terminalen Gruppen CC<sub>2</sub> sind um 14° gegeneinander verdreht und die unverzerrt hexagonalen Phenylringe sind um Torsionswinkel von 38° und 49° aus diesen C<sub>2</sub>C-Ebenen ausgelenkt. Die Verbindung ist - wie ihr Trivialname „*p*-Chinodimethan“ ausdrückt - ein H<sub>2</sub>C-iso(valenz)elektronisches *p*-Benzochinon-Derivat, dessen externe C=C-Bindung vermutlich infolge der van der Waals-Überlappung der ortho-Phenylwasserstoffe [5–7] auf 138 pm gedehnt ist [8]. Ein Vergleich mit



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



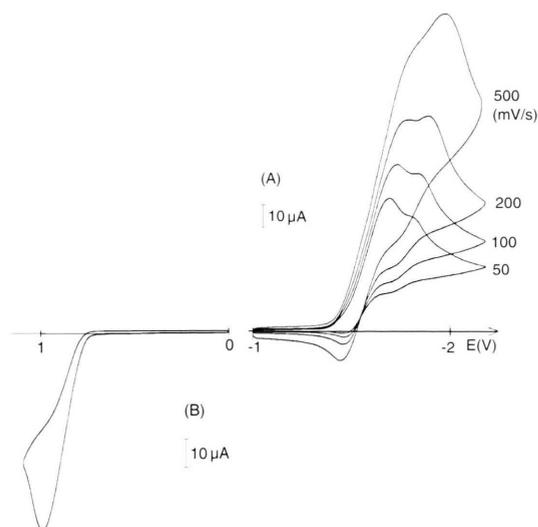


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in THF/0.1 M (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (GCE vs. SCE, 295 K): (A) Geschwindigkeitsabhängige Messung mit  $v = 50, 100, 200, 500$  mV/s und (B) Oxidationsbereich.

läßt sich mit der Annahme erklären, daß das Produkt der ersten Reduktionsstufe eine Folgereaktion eingeht, welche durch eine hohe Vorschubgeschwindigkeit unterdrückt werden kann. Die Kurvenzüge überlagern sich bei 500 mV/s so sehr, daß für die erste Stufe kein Reduktionspotential abzulesen ist. Die CV-Ergebnisse stimmen mit denen der polarographischen Messungen [14] überein und stützen daher die Zuordnungen der ersten Stufe zum Radikalanion sowie der zweiten zum Dianion des Tetraphenyl-*p*-chinodimethans. Im Gegensatz zur quasi-reversiblen Einelektronen-

Tab. I. Geschwindigkeitsabhängige ( $v = 50, 100, 200, 500$  mV/s) CV-Peakspitzenpotentiale ( $E_{pc}$  und  $E_{pa}$ ), Halbstufenreduktionspotentiale ( $E_{1/2}^{Red}$ ) und Differenzpotentiale ( $\Delta E = E_{pc} - E_{pa}$ ) von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in THF/0.1 M (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> bei 295 K (GCE vs. SCE).

Stufe	$v$ [mV/s]	$E_{pc}$ [V]	$E_{pa}$ [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]	$\Delta E$ [mV]
I	50	-1.70	(-1.47)	(-1.59)	(230)
	100	-1.74	-1.47	-1.61	270
	200	-1.80	-1.46	-1.63	340
	500	—	-1.44	—	—
II	50	(-1.81)	(-1.73)	(-1.77)	—
	100	-1.86	(-1.73)	(-1.80)	—
	200	-1.91	(-1.73)	(-1.82)	—
	500	-2.07	—	—	—

Reduktion wird die Verbindung irreversibel oxidiert (Abb. 1: B).

Das Radikalanion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan kann in entgastem Tetrahydrofuran an einem Kalium-Spiegel erzeugt werden. Die zunächst entstehende grüne Lösung färbt sich bei längerem Kontakt mit dem Metallspiegel tiefviolett. Für das Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, welches vier Sätze äquivalenter Wasserstoffe aufweisen sollte - vier am Phenylen-Ring, je acht in den ortho- und meta-Positionen und vier in den para-Positionen der Phenylringe -, sind daher maximal  $5 \cdot 9 \cdot 9 \cdot 5 = 2025$  ESR-Signale zu erwarten. In dem bei 200 K registrierten ESR-Spektrum (Abb. 2: A) finden sich 81 Linien aufgelöst.

Die <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion werden vorteilhaft seinem ENDOR-Spektrum (Abb. 2: C) entnommen, welches sich durch Sättigen der intensivsten Zentrallinie des aufgelösten ESR-Spektrums mit 15 dB MW Leistung registrieren läßt. Die vier erkennbaren ENDOR-Signalpaare sind um die <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz von 14.626 MHz zentriert und über einen weiten Bereich ausgebreitet. Die Simulation des ESR-Spektrums von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion (Abb. 2: B) gelingt bei Zuordnung der größten Kopplungskonstante  $a_H = 0.157$  mT (Tab. II) zu den Phenyl-*p*-Wasserstoffen, welche sich durch eine HMO-Rechnung mit den literaturbewährten [17] Parametern  $h_{CC} = 0.00$  und  $k_{CC} = 1.00$  stützen läßt: Die nach der McConnell-Beziehung [18],  $a_H^{HMO} = |Q^H| \rho_{\pi, \mu}^{HMO} = |Q^H| (c_{J, \mu}^{HMO})^2$  mit  $|Q^H| = 2.5$  mT, aus den Hückel-Koeffizienten  $c_{J, \mu}$  über die HMO-Spindichten  $\rho_{\pi, \mu}^{HMO} = (c_{J, \mu}^{HMO})^2$  abgeschätzten ESR-Kopplungskonstanten  $a_H^{HMO}$  (mT) stimmen mit den experimentellen Werten zufriedenstellend überein (Tab. II).

Tab. II. ENDOR-spektroskopische <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten  $a_H$  (mT) ( $\nu_H = 14.626$  MHz) von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, nach der McConnell-Beziehung abgeleitete Spindichten  $\rho_{\mu}^{exp}$  und Vergleich mit HMO-berechneten Spindichten  $\rho_{\mu}^{HMO}$  sowie Kopplungskonstanten  $a_H^{HMO}$  (mT) (vgl. Text).

$H_{\mu}$	$a_H^{exp}$ (mT)	$\rho_{\mu}^{exp}$	$\rho_{\mu}^{HMO}$	$a_H^{HMO}$ (mT)
H <sub>1</sub> (para)	0.157	0.063	0.058	0.144
H <sub>2</sub> (ortho)	0.130	0.052	0.058	0.145
H <sub>3</sub> (Ring)	0.066	0.026	0.031	0.077
H <sub>4</sub> (meta)	0.046	0.018	0.020	0.050

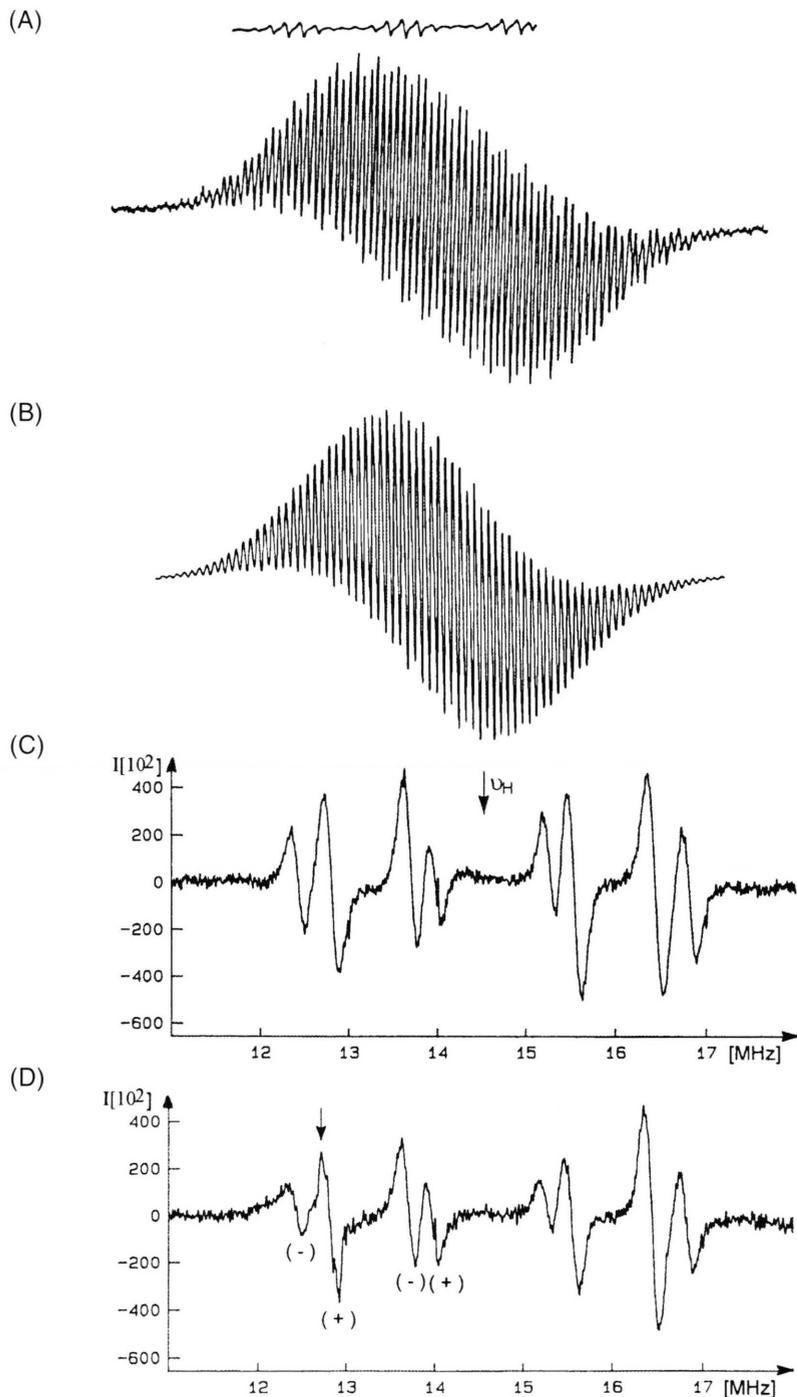


Abb. 2. Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, erzeugt durch Reduktion mit Kalium, in THF-Lösung bei 200 K: (A) ESR-Spektrum (Eichung mit Perylen-Radikalanion), (B) Simulation, (C) ENDOR-Spektrum bei 180 K und (D) „General Triple“-Experiment bei 180 K in THF ( $\Downarrow$ ): eingestrahlte Frequenz).

Zusätzlich sind mit einem „General Triple“-Experiment (Abb. 2: D) die Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmt worden. Unter der plausible

Annahme, daß auch im Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion die  $^1\text{H}$ -Kopplung der para-Ringwasserstoffe  $a_{\text{H1}} = 0.157 \text{ mT}$  (Tab. II) ein

negatives Vorzeichen aufweist, sollte auch die Kopplung  $a_{H_3}$  negativ sein (Abb. 2: D), während den Kopplungen  $a_{H_2}$  und  $a_{H_4}$  der ortho- und meta-ständigen Wasserstoffe jeweils positive Vorzeichen zuzuweisen wären.

Die CV- und ESR/ENDOR-Resultate (Tab. I und II) bieten Anhaltspunkte dafür, daß eine Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in präparativem Maßstab zu einem isolierbaren Molekülanion-Salz führen könnte.

### Einkristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium)

Nach der Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in wasserfreiem Diglyme unter Zusatz von 15-Krone-5 an einem Natriummethall-Spiegel kristallisieren schwarze Prismen des Dianion-Salzes (Exp. Teil). Die Strukturbestimmung von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-

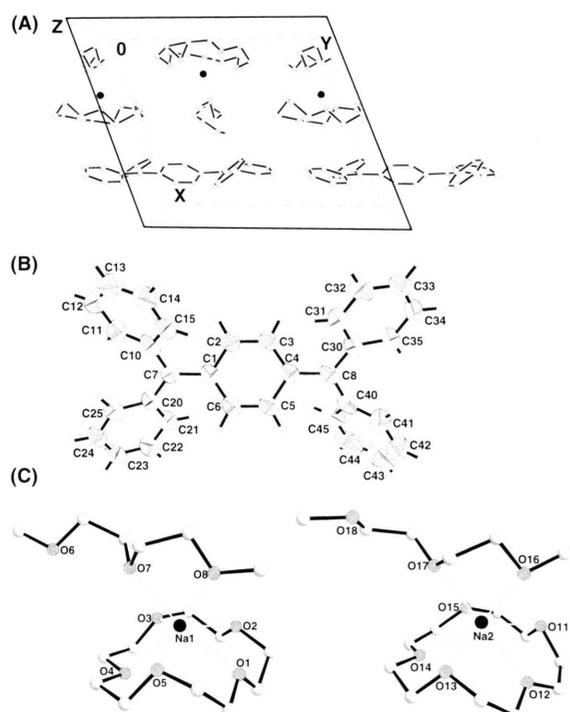


Abb. 3. Einkristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) bei 210 K: (A) Einheitszelle entlang der *c*-Achse, (B) Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Dianion (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrennumerierung und (C) Koordinationssphäre der Natrium-Kationen Na1 und Na2 (50% thermische Ellipsoide).

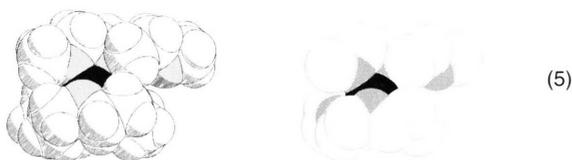
Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Tetraphenylchinodimethan-bis(Natrium-15-Krone-5-Dimethoxyethan)

C(1)-C(6)	140.5(10)	C(1)-C(2)	141.3(7)
C(1)-C(7)	147.4(10)	C(2)-C(3)	138.0(9)
C(3)-C(4)	140.9(10)	C(4)-C(5)	142.9(8)
C(4)-C(8)	146.1(10)	C(5)-C(6)	137.8(10)
C(7)-C(20)	144.2(7)	C(7)-C(10)	146.0(10)
C(8)-C(30)	144.6(8)	C(8)-C(40)	148.0(11)
C(10)-C(11)	138.6(11)	C(10)-C(15)	141.7(8)
C(11)-C(12)	140.3(12)	C(12)-C(13)	138.3(11)
C(13)-C(14)	137.0(13)	C(14)-C(15)	140.4(11)
C(20)-C(25)	141.5(10)	C(20)-C(21)	144.0(9)
C(21)-C(22)	139.5(8)	C(22)-C(23)	136.7(11)
C(23)-C(24)	138.3(11)	C(24)-C(25)	138.0(8)
Na(1)-O(8)	240.3(5)	Na(1)-O(7)	242.8(5)
Na(1)-O(5)	243.5(5)	Na(1)-O(4)	243.8(6)
Na(1)-O(1)	246.4(6)	Na(1)-O(3)	249.6(5)
Na(1)-O(2)	254.0(6)		
Na(2)-O(16)	241.0(5)	Na(2)-O(12)	242.2(8)
Na(2)-O(14)	242.4(6)	Na(2)-O(17)	245.3(6)
Na(2)-O(11)	246.4(5)	Na(2)-O(13)	252.9(6)
Na(2)-O(15)	254.7(7)		
C(6)-C(1)-C(2)	113.7(6)	C(6)-C(1)-C(7)	124.3(5)
C(2)-C(1)-C(7)	122.0(6)	C(3)-C(2)-C(1)	123.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	123.0(5)	C(3)-C(4)-C(5)	113.2(6)
C(3)-C(4)-C(8)	124.7(5)	C(5)-C(4)-C(8)	122.1(6)
C(6)-C(5)-C(4)	123.3(6)	C(5)-C(6)-C(1)	123.1(5)
C(20)-C(7)-C(10)	120.5(7)	C(20)-C(7)-C(1)	121.5(6)
C(10)-C(7)-C(1)	118.0(5)	C(30)-C(8)-C(4)	122.8(7)
C(30)-C(8)-C(40)	118.9(7)	C(4)-C(8)-C(40)	118.2(6)
C(11)-C(10)-C(15)	115.3(7)	C(11)-C(10)-C(7)	123.4(5)
C(6)-C(10)-C(7)	121.3(7)	C(10)-C(11)-C(12)	123.2(7)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0(10)	C(14)-C(13)-C(12)	118.8(8)
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(8)	C(14)-C(15)-C(10)	121.6(9)
C(25)-C(20)-C(21)	113.3(5)	C(25)-C(20)-C(7)	125.2(6)
C(21)-C(20)-C(7)	121.4(6)	C(22)-C(21)-C(20)	121.1(7)
C(23)-C(22)-C(21)	123.0(7)	C(22)-C(23)-C(24)	117.6(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.7(8)	C(24)-C(25)-C(20)	124.3(7)

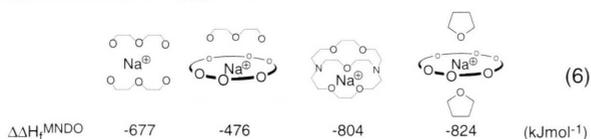
diglyme-natrium) ergibt die trikline Raumgruppe  $P1$  mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abb. 3: A). Der unbefriedigende  $R$ -Wert von 0.0963 ist durch die geringe Streukraft und schlechte Qualität des untersuchten Einkristalls bedingt und limitiert die Strukturangaben auf  $\pm 2$  pm und  $\pm 2^\circ$  (vgl. die Diskussion im Exp. Teil).

Im Kristallgitter des Kontaktionentripels sind die Dianionen  $[M^{\ominus\ominus}]$  und die alternierend angeordneten, solvens-separierten Natrium-Gegenkationen  $[Na^{\oplus}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)]$  offensichtlich optimal gepackt, ohne daß zwischen ihnen signifikant kurze intermolekulare Abstände auftreten. Auffällig ist auch die  $Na^{\oplus}$ -Koordinationszahl sieben [19, 20], welche zusätzlich zur pentadentaten 15-Krone-5 durch zwei weitere O-Zentren

eines Diglyme-Moleküls erreicht wird, obwohl der Kronenether-Innenhohlraum zwischen 170 und 220 pm für den  $\text{Na}^{\oplus}$ -Durchmesser von etwa 190 pm passend wäre [19], und das dritte Diglyme-O-Zentrum nicht zur Solvataion genutzt wird. Die Kontaktabstände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  von 240 bis 245 pm entsprechen dem literaturbekannten Bereich [8]. Insgesamt bildet sich eine Kryptand-artige dreidimensionale Verkapselung aus, welche insbesondere ohne umhüllende Wasserstoffe deutlich wird (●:  $\text{Na}^{\oplus}$ , schraffierte Kugel: O, ○: C):

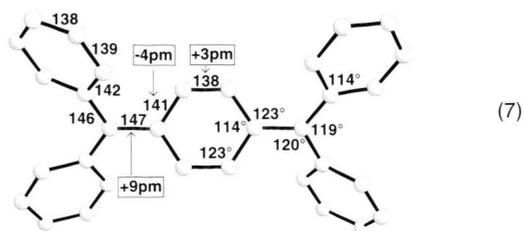


Eine Abschätzung von MNDO-Bildungsenthalpien [20] ergibt, daß die siebenfache  $\text{Na}^{\oplus}$ -Solvataion mit je einem (15-Krone-5)- und einem bidentaten Diglyme-Liganden diejenige durch zwei Diglyme übertrifft und nahezu diejenige durch einen 2.2.1-Kryptanden oder durch 18-Krone-6 und zwei zusätzliche THF-Liganden [21] erreicht wird.



Eine Recherche in der Cambridge Structural Database [16] ergibt 64 Strukturen (15-Krone-5)-solvatisierter Alkalimetall-Kationen, von denen jedoch keines zusätzlich durch ein Diglyme-Molekül umhüllt ist. Demgegenüber gibt es (18-Krone-6) umhüllte  $\text{Na}^{\oplus}$ -Kationen, welche oberhalb und unterhalb dieser Ring-Komplexierung noch zwei zusätzliche THF-Liganden angelagert haben (6) [21], teils sogar mit Dibenzo-18-Krone-6 [22].

Die Zweielektronen-Einlagerung in Tetraphenyl-*p*-chinodimethan (2) zum Dianion bewirkt drastische Strukturänderungen (7). Ins Auge fällt insbesondere das Umklappen des *p*-Chinodimethan-Gerüsts in das eines 1,4-di(carbanion)-substituierten Benzols: Sämtliche CC-Bindungen des zentralen Sechsrings werden entsprechend weitgehend gleichmäßiger cyclischer  $\pi$ -Delokalisation ausgeglichen, so wird die 135 pm lange C=C-Doppelbindung (2) um 4 pm auf 139 pm verlängert



oder die 145 pm langen alternierenden C-C-Bindungen beidseits der chinoiden Verzweigung werden um 3 pm auf 142 pm verkürzt (7: umrahmt). Eine exorbitante Streckung um 9 pm (!) auf 147 pm erfahren die ehemals externen C=C-Doppelbindungen. Die Chinon-Bindungsalternanz (3) verschwindet somit weitestgehend zugunsten einer zweifachen Carbanion-Lokalisierung der negativen Ladungen!

Die acht *p*-Xylylen-C-Zentren bleiben unverändert planar und die  $\text{H}_5\text{C}_6$ -Substituenten sind aus deren Ebene  $>\text{C}-\text{C}_6-\text{C}<$  um Torsionswinkel zwischen  $31^\circ$  und  $38^\circ$  ausgelenkt. Alle Phenylringe im Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Dianion bleiben innerhalb der Meßgenauigkeit planar, weisen jedoch erwartungsgemäß [2] infolge der benachbarten Carbanion-Zentren kleine ipso-Winkel zwischen  $114^\circ$  und  $116^\circ$  auf - ein Befund, der die unterstellte Elektronenverteilung eines 1,4-Di(carbanion)-substituierten Benzols [2] weiterhin untermauert.

Zusammenfassend liefert die Natriummeter-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan ein zweifaches Lehrstück: unter einer erstmals beobachteten und starken  $\text{Na}^{\oplus}$ -Doppelsolvataion durch 15-Krone-5 und Diglyme verwandelt sich ein chinoides  $\text{D}_{2h}$ -System in einen Sechsring mit weitgehendem Bindungsausgleich.

### MNDO-Abschätzungen der $\text{Na}^{\oplus}$ -Solvataion und der Dianion-Ladungsverteilung

Aus den Kristallstrukturdaten von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) läßt sich der Enthalpiegewinn durch die bidentate Solvataion mit einem zusätzlichen Diglyme-Liganden mithilfe von MNDO-Berechnungen [23, 24] gemäß (8) abschätzen. Die MNDO-Bildungsenthalpie für  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)]$  beträgt danach  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 1401 - 470 = 931 \text{ kJmol}^{-1}$  und die Diglyme-,Stabilisierung\*  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 931 - 850 = 81 \text{ kJmol}^{-1}$ .



(Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff GCE; Gegenelektrode: Platin und Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode SCE) wird unter Schutzgas eine Substanzkonzentration von  $\approx 10^{-3}$  mol in einer 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat-Lösung in wasserfreiem und entgastem Tetrahydrofuran mit Vorschubgeschwindigkeiten von  $\bar{v} = 50, 100, 200$  und  $500 \text{ mVs}^{-1}$  gemessen.

*ESR-Spektren* werden mit einem Varian-E9-Spektrometer (Frequenz  $\sim 9.4$  GHz, Feldstärke  $\sim 0.33$  T, Modulation 100 kHz) aufgenommen. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lösung des Perylen-Radikalanions ( $g = 2.002656$ ) in einer Doppelcavity. Die Meßtemperatur regelt eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT.

*ENDOR-Spektren* werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D aufgenommen. Zur Sättigung geeigneter ESR-Übergänge dient ein leistungsstarkes Klystron im X-Band-Bereich mit  $\sim 9.1$  GHz, welches eine maximale Leistung (0 dB) von 1000 mW oder mit „Power Leveller“ von maximal (0 dB) 430 mW aufweist. Die Steuerung des Spektrometers, die digitale Spektren-Akkumulation und Auswertung der Spektren erfolgt mit einer zentralen Rechneinheit ESP 300.

*Reduktion und Kristallzüchtung:* Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 50 mg (2.2 mmol) Natrium bei  $10^{-5}$  mbar erzeugt, und es werden 100 mg (0.25 mmol) Tetraphenyl-*p*-chinodimethan sowie 10 ml trockenes Diglyme hinzugefügt. Die schwarzen Prismen kristallisieren aus der tiefvioletten Lösung innerhalb von drei Tagen aus.

*Kristallstrukturanalyse:* Schwarze Prismen,  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Na}_2 \cdot 2 \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , (M. G. = 1163.40),  $a = 1264.7$  (2),  $b = 1489.8$  (2),  $c = 1797.7$  (3) pm,  $\alpha = 84.90$  (2)°,  $\beta = 84.60$  (2)°,  $\gamma = 68.26$  (2)°,  $V = 3126.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  ( $T = 210 \text{ K}$ ),  $\rho_{\text{ber}} = 1.236 \text{ g cm}^{-3}$ , triklin, P1̄ (Nr. 2),  $Z = 2$ , STOE Image-Plate-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -

Strahlung,  $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$ , 15256 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ , davon 11428 unabhängige und 11428 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung, Extinktionskorrektur, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-93), 797 Parameter,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1369 \cdot P)^2 + 1.71 P]$ ,  $R$  für 3872  $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0961$ ,  $wR2$  für alle 11428 Daten = 0.3463, GOOF = 1.014, Restelektronendichte: 0.22/−0.28  $e/\text{Å}^3$ . Alle C, N, O und Na wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [ $U(\text{H})_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{aromatisch}}) / = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl/Methylen}})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert. Die relativ hohen Zuverlässigkeits-Faktoren sind auf die unzureichende Qualität des Einkristalles zurückzuführen sowie auf die infolge langsamen Kristall-Zerfalls bei längeren Messungen erforderliche höhere Meßgeschwindigkeit, welche die Anzahl beobachteter Daten verringerte. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchung können bei Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405045 angefordert werden.

*MNDO-Berechnungen* sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Den berechneten Bildungsenthalpien liegt die Kristallstruktur des Salzes Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) zugrunde.

#### Dank

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen und der A. Messer-Stiftung gefördert. Herrn Professor D. Fenske, Technische Universität Karlsruhe, danken wir für Meßzeit am Diffraktometer mit Flächenzähler.

- [1] 103. Mitteilung: H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, R. Baur, Z. Naturforsch. **51b**, 1381 (1996).
- [2] Zusammenfassung: 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. **104**, 564 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31**, 550 (1992) und zit. Lit.
- [3] J. Thiele, H. Balhorn, Chem. Ber. **37**, 1463 (1904).
- [4] L. K. Montgomery, J. C. Huffmann, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, J. Am. Chem. Soc. **108**, 6004 (1986).
- [5] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, Angew. Chem. **105**, 413 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 414 (1993) sowie J. Organomet. **445** 19 (1993).
- [6] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, Angew. Chem. **105**, 1823 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 1755 (1993).
- [7] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, Tetrahedron Lett. **34**, 7553 (1993), Chem. Ber. **127**, 55 (1994).
- [8] Vgl. Structure Correlation (Ed. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz) Volume 2, Appendix A, VCH Verlag, Weinheim (1994).
- [9] Z. P. Poveteva, L. A. Chelkina, V. V. Kopilov, Z. Strukt. Khim. **21**, 118 (1980).
- [10] H. Bock, S. Nick, W. Seitz, C. Näther, J. W. Bats, Z. Naturforsch. **51b**, 153 (1996) und zit. Lit.
- [11] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **33**, 115 (1960).
- [12] Vgl. H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, Angew. Chem. **105**, 416 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 416 (1993) und zit. Lit.
- [13] H.-D. Brauer, E.-A. Reinsch, Ber. Bunsenges. **77** (5), 348 (1973).
- [14] G. Kothe, W. Sümmermann, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Tetrahedr. Lett. **28**, 5949 (1972) sowie **43**, 3807 (1969).
- [15] (a) M. Konno, Y. Saito, Acta Crystallogr. B **30**, 1294 (1974) und **31**, 2007 (1975); (b) M. Konno, T. Ishii, Y. Saito, Acta Crystallogr. B **33**, 763 (1977) und **34**, 788 (1978).
- [16] CSD-Version (5.08) Juni 1995. Verwendetes Suchprogramm: GSTAT (F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, J. Chem. Info. Comp. Sci. **31**, 187 (1991).
- [17] H.J. Sipe, R. West, J. Organomet. Chem. **70**, 353 (1974).
- [18] H. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956).
- [19] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, Teubner, Stuttgart (1988).
- [20] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106**, 931 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 875 (1994).
- [21] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, Z. Naturforsch. **49b**, 1012 (1994).
- [22] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, Inorg. Chem. **23**, 3192 (1984).
- [23] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [24] Na-Parameter: Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, Int. J. Quant. Chem. **44**, 449 (1992).