

# Wechselwirkungen in Kristallen 99. <sup>1</sup> Alkalimetall-Kontaktionenmultipel von Acenaphthylen- und Fluoranthen-Dianionen: Fünfring- und Sechsring-Koordination <sup>2</sup>

Hans Bock <sup>\*</sup>, Claudia Arad, Christian Näther

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, D 60439 Frankfurt, Germany*

Eingegangen den 2. November 1995

## Abstract

Stimulated by qualitative MO considerations, the non-alternant  $\pi$ -hydrocarbons acenaphthylene and fluoranthene have been reduced in their ether solutions under aprotic conditions by alkali metals to their dianions. These crystallize as contact ion multiples of different structures: the (15-crown-5)-solvated sodium salt of acenaphthylene is a monomeric contact ion triple  $[(H_2CH_2CO)_5Na^+C_{12}H_8^{2-}Na^+(OCH_2CH_2)_5]_1$  with the ten-fold coordinated  $Na^+$  counter cations above and below the cyclopentadienyl ring. In contrast, the DME- or diglyme-solvated  $Na^+$ - and  $Li^+$ -salts of fluoranthene dianion  $[(R_2O)_2Me^+C_{16}H_{10}^{2-}Me^+(OR)_2]_{\infty}$  crystallize in polymer strings containing eight-fold coordinated  $Li^+$  or ten-fold coordinated  $Na^+$  counter cations above and below different of the two naphthalene six-membered rings. For these rather unexpected coordination differences, MNDO calculations based on the structural data provide a plausible rationale: the negative charge in the acenaphthylene dianion is predominantly located within the five-membered ring and in the fluoranthene dianion within the naphthalene six-membered rings.

## Zusammenfassung

Ausgehend von qualitativen MO-Betrachtungen sind die nichtalternierenden  $\pi$ -Kohlenwasserstoffe Acenaphthylen und Fluoranthen in Ether-Lösungen unter aprotischen Bedingungen mit Alkalimetallen zu ihren Dianionen reduziert worden. Diese kristallisieren als Kontaktionenmultipel unterschiedlicher Struktur: Das 15-Krone-5-solvatisierte Natrium-Salz von Acenaphthylen ist ein monomeres Kontaktionentripel  $[(H_2CH_2CO)_5Na^+C_{12}H_8^{2-}Na^+(OCH_2CH_2)_5]_1$  mit zehnfach koordinierten  $Na^+$ -Gegenkationen über und unter dem Cyclopentadienyl-Ring. Im Gegensatz hierzu kristallisieren die DME- oder Diglyme-solvatisierten  $Na^+$ - und  $Li^+$ -Salze von Fluoranthendianionen  $[(R_2O)_2Me^+C_{16}H_{10}^{2-}Me^+(OR)_2]_{\infty}$  als Polymerstränge mit den achtfach koordinierten  $Li^+$ - oder den zehnfach koordinierten  $Na^+$ -Gegenkationen oberhalb und unterhalb verschiedener der beiden Naphthalin-Sechsringe. Für diese zunächst unerwarteten Koordinationsunterschiede liefern MNDO-Berechnungen ausgehend von den Strukturdaten eine plausible Erklärung: In Acenaphthylen-Dianion ist die negative Ladung überwiegend im Fünfring, in Fluoranthen dagegen in den Naphthalin-Sechsringen lokalisiert.

**Keywords:** Contact ion multiples; Acenaphthylene and fluoranthene dianions; Sodium organic compounds; Single crystal structure analysis; MNDO calculations

## 1. Ausgangspunkte

Eine wichtige topologische Eigenschaft chemischer Verbindungen ist ihre Alternanz: So weisen Radikalkation und Radikalanion eines alternierenden Moleküls weitgehend deckungsgleiche ESR-Linienmuster auf, bei

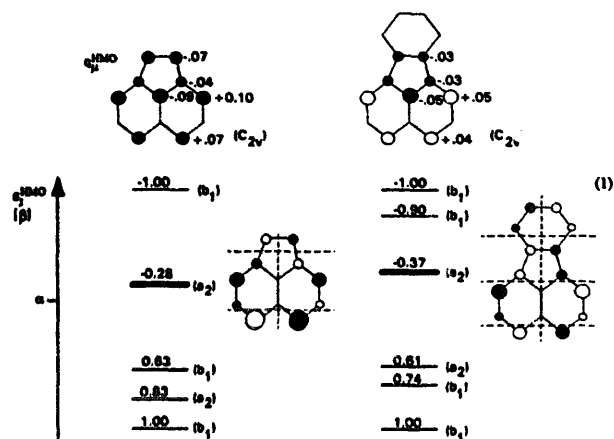
einem nichtalternierenden dagegen völlig verschiedene [5,6]. Besonders eindruckliche Lehrstücke liefern  $\pi$ -Kohlenwasserstoffe mit alternierenden geradzahigen und nicht-alternierenden ungeradzahigen Ringen [7]. Für Acenaphthylen und Fluoranthen sagen die  $\pi$ -Eigenwerte ( $\epsilon_j^{HMO}$ ), Molekülorbital-Diagramme ( $c_{\mu}^{HMO}$ )<sup>2</sup> und

<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>1</sup> For Part 98 see Ref. [1]. For preceding discussions of contact ion pairs see Ref. [2–4].

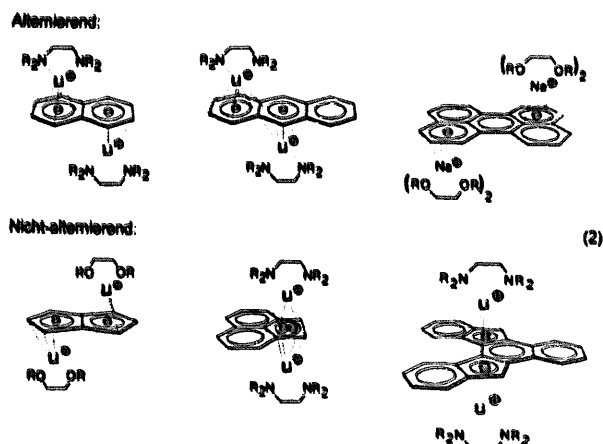
<sup>2</sup> Dedicated to the memory of Professor H. Takaya.

Ladungsordnungen  $q_{\mu}^{\text{HMO}}$  folgende Eigenschaften voraus [8]:



Wie ersichtlich sollten beide planaren und nicht-alternierenden  $\pi$ -Polycyclen in der Reihenfolge Acenaphthylen > Fluoranthen zu ihren Dianionen reduzierbar sein ( $\epsilon^{\text{HMO}}$ :  $-0.28$  und  $-0.37\beta$ ). Die jeweils untersten unbesetzten Molekülorbitale  $\Psi_{-1}$  ( $a_2$ ) der  $C_{2v}$ -Moleküle weisen jeweils eine Knotenebene (1: ---) durch die zentrale "Naphthalin"- $\pi_{\text{CC}}$ -Bindung auf, und die Ladungsordnungen  $q_{\mu}^{\text{HMO}}$  deuten "Cyclopentadienylanion"-Polarisation im Fünfring an. Erwartungsgemäß konnten wir von beiden Molekülen M durch Reduktion mit Alkalimetallen  $[\text{Me}]_x$  die Dianionen  $\text{M}^{\ominus\ominus}$  herstellen und als  $L_n$ -solvatisierte Kontaktionentripel  $[(L_n\text{Me}^{\oplus})\text{M}^{\ominus\ominus}(\text{Me}^{\oplus}L_n)]$  kristallisieren (vgl. Exp. Teil).

Eine ausführliche Literaturrecherche [9] fördert mehrere Analog-Strukturen von Alkali-Salzen planarer Kohlenwasserstoff-Dianionen, zutage die eine Naphthalin-Einheit aufweisen, ( $R = \text{CH}_3$ ):



Literaturbekannte Alkali-Salze alternierender  $\pi$ -Kohlenwasserstoffe umfassen Naphthalin-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin) [10], Anthracen-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin) [11]

und Perylen-Dinatrium-Tetrakis(Dimethoxyethan) sowie -Bis(Tetraglyme) [4a]. Die Gegenkationen koordinieren meist beidseitig der Molekülebene an verschiedene Ringe. An den  $\text{Na}^{\oplus}$ -Salzen ist der Effekt zunehmender Kation-Solvatation ausdrücklich demonstriert worden:  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$  mit vierfacher O-Solvatation koordiniert  $\eta^6$  an das Kohlenwasserstoff-Dianion mit  $\text{O}_5$ -Umgebung,  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)_1]$  nur noch  $\eta^2$  und komplexiert an 6 O im 18-Krone-6-Liganden nicht mehr [4a]. In den  $\pi$ -Dianionen der nicht-alternierenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe Pentalen-Dilithium-Bis(Dimethoxyethan) [12], dem im Kristall fehlgeordneten Acenaphthylen-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin) [13] und dem Di(indeno(2,3-a; 3,2-b)naphthalin-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin) [14] werden die  $\text{Li}^{\oplus}$ -Gegenkationen stets auf entgegengesetzten Seiten der CC-Ebenen und gegebenenfalls an verschiedene Fünfringe koordiniert.

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen sind die zwar gleichartigen, jedoch verschiedenen starken HMO-Ladungspolarisationen in den ausgewählten nichtalternierenden  $\pi$ -Kohlenwasserstoffen Acenaphthylen und Fluoranthen ( $\Sigma q^{\text{HMO}}$  (Fünfring)  $-0.31$  und  $-0.17$ ) und die Strukturanalysen weiterer  $\text{Na}^{\oplus}$ -Salze [2,4]. Hier berichten wir über Darstellung und Kristallzüchtung folgender Kontaktionentripel (vgl. Exp. Teil).



$\text{M}^{\ominus\ominus}$	$\text{Me}^{\oplus}$	L
Acenaphthylen	$\text{Na}^{\oplus}$	15-Krone-5
Fluoranthen	$\text{Na}^{\oplus}$	DME
Fluoranthen	$\text{Na}^{\oplus}$	Diglyme
Fluoranthen	$\text{Li}^{\oplus}$	DME

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmungen illustrieren erneut [2,4] die delicate Energiebilanz zwischen Kationen-Solvatation und -Ionenpaarbildung in Kontaktionentripeln [2,4a].

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Ausgangsmaterialien

Acenaphthylen (Aldrich, 95 + %) wird mehrfach aus Toluol umkristallisiert und anschließend 3 d bei  $10^{-5}$  mbar getrocknet. Fluoranthen (Aldrich, 98 + %) wird 1 d bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel werden wie folgt gereinigt: Dimethoxyethan wird zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorrats-

gefäß abdestilliert. Diglyme wird über Molekularsieb getrocknet.

## 2.2. Alkalimetall-Reduktionen

### 2.2.1. Mit Natrium

In eine sorgfältig getrocknete Schlenk-Falle werden 4 bis 11 mmol frisch geschnittenes und mit n-Hexan entfettetes Natrium unter Argon eingebracht und bei  $10^{-5}$  ein Natriumspiegel erzeugt. Anschließend werden unter Argon 1 bis 4 mmol des Kohlenwasserstoffes eingewogen und das jeweilige, sorgfältig getrocknete ( $c_{\text{H}}^{\oplus} < 1$  ppm) und bei  $10^{-5}$  mbar mehrfach entgaste Lösungsmittel einpipettiert. Seine Menge wird so gewählt, daß die für die Kristallzucht entscheidende Konzentration des Kohlenwasserstoffes erzielt wird.

### 2.2.2. Mit Lithium

In eine Schlenk-Falle werden Lithium-Stücke unter Argon eingebracht, das sorgfältig getrocknete ( $c_{\text{H}}^{\oplus} < 1$  ppm), bei  $10^{-5}$  mbar mehrfach entgaste Lösungsmittel einpipettiert und unter Argon 1.5 mmol des Kohlenwasserstoffes eingewogen. Das Lithium wird in großem Überschuß eingesetzt und die Suspension bis zur Verfärbung im Ultraschall aktiviert.

## 2.3. Einkristallzüchtungen

### 2.3.1. Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5)

Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 40 mg (1.7 mmol) Natrium bei  $10^{-5}$  mbar erzeugt, und es werden 50 mg (0.3 mmol) Acenaphthylen, 10 mL trockenes Dimethoxyethan und 0.06 mL 15-Krone-5 (0.3 mmol) hinzugefügt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelblau, nach einem Tag dunkelgrün und innerhalb von zwei Tagen kristallisieren schwarze Blöcke.

### 2.3.2. Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan)

Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 100 mg (4.3 mmol) Natrium bei  $10^{-5}$  mbar erzeugt und es werden 200 mg (1.0 mmol) Fluoranthen sowie 10 mL trockenes Dimethoxyethan hinzugefügt. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisieren innerhalb von sechs Tagen schwarze Prismen aus.

### 2.3.3. Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Diglyme)

Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 130 mg (5.6 mmol) Natrium bei  $10^{-5}$  mbar erzeugt, und es werden 300 mg (1.5 mmol) Fluoranthen sowie 10 mL trockenes Diglyme hinzugefügt. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisieren innerhalb von einem Tag schwarze Rauten aus.

### 2.3.4. Fluoranthen-Dilithium · 2.5 Dimethoxyethan

300 mg (1.5 mmol) Fluoranthen werden in 10 mL abs. Dimethoxyethan gelöst, Lithium-Stücke im

Überschuß hinzugefügt und bis zur Dunkelrotfärbung mit Ultraschall aktiviert. Die Suspension wird nach zwei Tagen mit 5 mL n-Hexan überschichtet, und innerhalb von zwei Tagen kristallisieren aus der dunkelbraunen Lösung schwarze Polyeder aus.

## 2.4. Kristallstrukturbestimmungen

### 2.4.1. Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5)

Schwarze Blöcke,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (M.G. = 638.68),  $a = 2004.5(1)$ ,  $b = 1061.5(1)$ ,  $c = 3103.7(2)$  pm,  $\beta = 101.78(1)$ ,  $V = 6464.7 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> ( $T = 130$  K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.312$  g cm<sup>-3</sup>, monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 8$ , Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo K  $\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.12$  mm<sup>-1</sup>, 7666 gemessene Reflexe im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , davon 7066 unabhängige und 7061 Reflexe zur Verfeinerung verwendet ( $R_{\text{int}} = 0.0177$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-93), 397 Parameter,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0305P)^2 + 5.04P]$ ,  $R$  für 5287  $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0384$ ,  $wR2$  für alle 7061 Daten = 0.0934, GOOF = 1.083, Restelektronendichte: 0.23/–0.19 e/Å<sup>3</sup>, Alle C-, O- und Na-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungs-Parametern nach dem Reitermodell verfeinert.

### 2.4.2. Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan)

Schwarze Prismen,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Na}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  (M.G. = 428.48),  $a = 1541.3(1)$ ,  $b = 1090.0(1)$ ,  $c = 1377.5(1)$  pm,  $\beta = 108.73(1)$ ,  $V = 2191.5 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> ( $T = 200$  K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.299$  g cm<sup>-3</sup>, monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ , STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo K  $\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.11$  mm<sup>-1</sup>, 3940 gemessene Reflexe im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , davon 2491 unabhängige und 1906 Reflexe ( $I > 1.5 \sigma(I)$ ) zur Verfeinerung verwendet ( $R_{\text{int}} = 0.0158$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXL-PC), Extinktionskorrektur, 168 Parameter,  $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00008 F^2$ ,  $R = 0.0345$ ,  $Rw = 0.0368$ ,  $Rg = 0.0433$ , GOOF = 2.1052, Restelektronendichte 0.24/–0.23 e/Å<sup>3</sup>. Die C-, O- und Na-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und gruppenweise für Methyl- und Methylen-Einheiten mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

### 2.4.3. Fluoranthen-Dinatrium-bis(diglyme)

Schwarze Rauten,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Na}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$  (M.G. = 516.58),  $a = 994.0(2)$ ,  $b = 1096.6(3)$ ,  $c = 1441.1(2)$  pm,  $\alpha = 67.75(1)^\circ$ ,  $\beta = 84.12(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69.61(1)^\circ$ ,  $V = 1361.87 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> ( $T = 200$  K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.271$  g cm<sup>-3</sup>, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ , STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo K  $\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.11$  mm<sup>-1</sup>, 5043

gemessene Reflexe im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , davon 4742 unabhängige und 3866 Reflexe ( $I > 1.0 \sigma(I)$ ) zur Verfeinerung verwendet ( $R_{\text{int}} = 0.0093$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), Extinktionskorrektur, 360 Parameter,  $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ ,  $R = 0.0428$ ,  $R_w = 0.0413$ ,  $R_g = 0.0478$ ,  $\text{GOOF} = 2.3907$ , Restelektronendichte  $0.27 / -0.19 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die C-, O- und Na-Positionen wurden mit Ausnahme der Splitlagen mit kleinerem Besetzungsfaktor anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und gruppenweise für Methyl- und Methylen-Einheiten mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Ein Dimethoxyethan-Moleküle ist in zwei Orientierungen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert.

#### 2.4.4. Fluoranthen-Dilithium · 2.5 (Dimethoxyethan)

Schwarze Polyeder,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Na}_2 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  (M.G. = 441.42),  $a = 900.2(1)$ ,  $b = 1181.8(1)$ ,  $c =$

$1223.1(1) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 71.14(1)^\circ$ ,  $\beta = 81.81(1)^\circ$ ,  $\gamma = 80.69(1)^\circ$ ,  $V = 1209.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$  ( $T = 200 \text{ K}$ ),  $\rho_{\text{ber}} = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ , Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo K  $\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ , 5233 gemessene Reflexe im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ , davon 4898 unabhängige und 4017 Reflexe ( $I > 1.0 \sigma(I)$ ) zur Verfeinerung verwendet ( $R_{\text{int}} = 0.0301$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 156 Parameter,  $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00025 F^2$ ,  $R = 0.0440$ ,  $R_w = 0.0434$ ,  $R_g = 0.0489$ ,  $\text{GOOF} = 1.6130$ , Restelektronendichte  $0.24 / -0.16 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die C-, O- und Na-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und gruppenweise für Methyl- und Methylen-Einheiten mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Ein Dimethoxyethan-Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert.

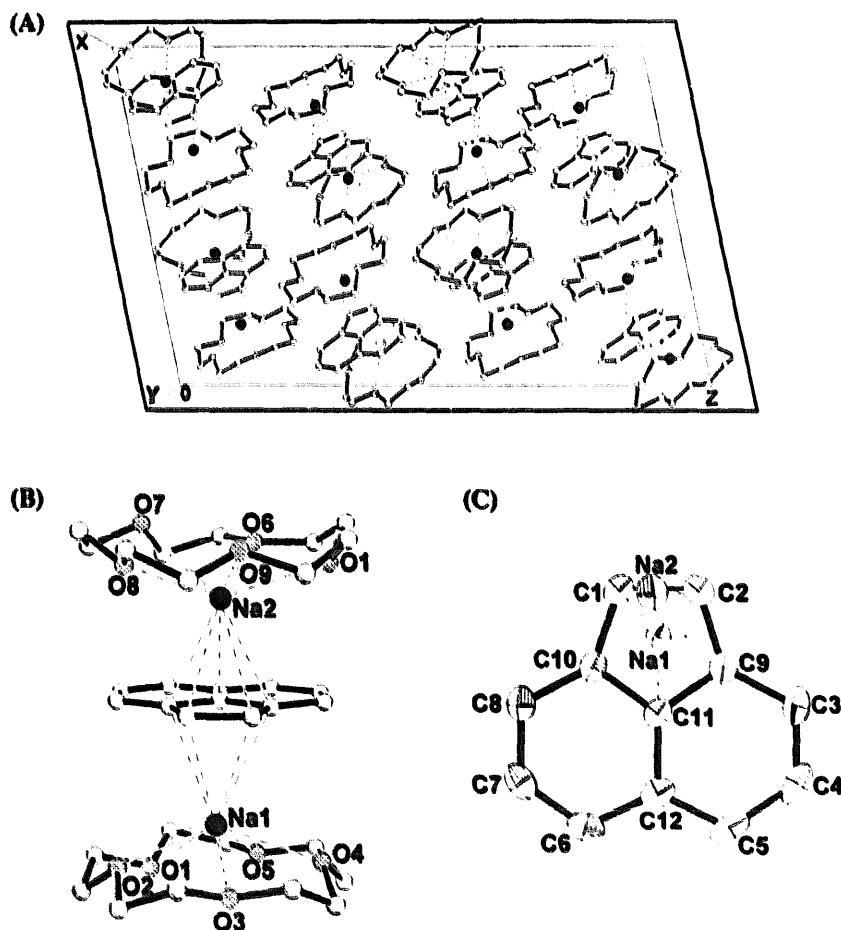


Abb. 1. Einkristallstruktur von Acenaphthylen-Dilithium-Bis(15-Krone-5) bei 130 K: (A) Einheitszelle (monoklin,  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ) entlang der b-Achse; (B) Seitenansicht des Kontaktionentripels mit Koordination der  $\text{Na}^+$ -Gegenkationen (●: Na, ⊙: O, ○: C) und (C) Aufsicht auf das Acenaphthylen-Gerüst (50% thermische Ellipsoide) mit Centroid-Auslenkung der  $\text{Na}^+$ -Zentren.

## 2.5. MNDO-Berechnungen

Diese sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden [15]. Die Bildungsenthalpien und Ladungsverteilungen sind ausgehend von den Kristallstrukturen von Acenaphthylen [16], Fluoranthen [17] und der Salze Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5), Fluoranthen-Dinatrium-Bis(dimethoxyethan), Fluoranthen-Dinatrium-Bis(diglyme) und Fluoranthen-Dilithium · 2.5 Dimethoxyethan berechnet worden.

## 3. Einkristall-Strukturbestimmungen

### 3.1. Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5)

Bei der Umsetzung von Acenaphthylen mit einem Natriummetall-Spiegel in Dimethoxyethan-Lösung unter aprotischen Bedingungen (Exp. Teil) kristallisiert das Reduktionsprodukt Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5) in schwarzen Blöcken aus. Die Strukturbestimmung ergibt die monokline Raumgruppe  $C2/c$  mit

Tabelle 1  
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel in Acenaphthylen-Dinatrium-Bis(15-Krone-5) (Numerierung: Abb. 1)

C(1)–C(9)	141.0(2)	C(1)–C(2)	143.8(2)
C(2)–C(10)	141.2(2)	C(3)–C(4)	137.2(3)
C(3)–C(10)	144.3(2)	C(4)–C(5)	141.3(3)
C(5)–C(11)	141.9(2)	C(6)–C(7)	140.6(2)
C(6)–C(11)	142.8(2)	C(7)–C(8)	137.7(2)
C(8)–C(9)	144.4(2)	C(9)–C(12)	143.2(2)
C(10)–C(12)	142.7(2)	C(11)–C(12)	141.9(2)
Na(1)–O(5)	232.0(1)	Na(1)–O(3)	245.0(1)
Na(1)–O(2)	250.8(1)	Na(1)–O(4)	252.6(1)
Na(1)–O(1)	257.3(1)	C(1)–Na(1)	263.3(2)
C(2)–Na(1)	268.5(2)	C(9)–Na(1)	293.6(2)
C(10)–Na(1)	301.4(2)		
Na(2)–O(6)	230.3(1)	Na(2)–O(8)	248.1(1)
Na(2)–O(9)	248.2(1)	Na(2)–O(10)	251.3(1)
Na(2)–O(7)	286.3(1)	C(1)–Na(2)	269.0(2)
C(2)–Na(2)	268.3(2)	C(9)–Na(2)	287.4(2)
C(10)–Na(2)	286.2(2)	C(12)–Na(2)	295.1(2)
C(9)–C(1)–C(2)	108.8(1)	C(10)–C(2)–C(1)	108.6(1)
C(4)–C(3)–C(10)	118.1(2)	C(3)–C(4)–C(5)	124.2(2)
C(4)–C(5)–C(11)	120.4(2)	C(7)–C(6)–C(11)	120.5(2)
C(8)–C(7)–C(6)	124.0(2)	C(7)–C(8)–C(9)	118.3(2)
C(1)–C(9)–C(12)	106.3(1)	C(1)–C(9)–C(8)	136.7(1)
C(12)–C(9)–C(8)	117.0(1)	C(2)–C(10)–C(12)	106.4(1)
C(2)–C(10)–C(3)	136.5(2)	C(12)–C(10)–C(3)	117.1(2)
C(5)–C(11)–C(12)	115.1(2)	C(5)–C(11)–C(6)	129.7(2)
C(12)–C(11)–C(6)	115.2(1)	C(11)–C(12)–C(10)	125.1(1)
C(11)–C(12)–C(9)	124.9(1)	C(10)–C(12)–C(9)	110.0(1)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel in Fluoranthen-Dinatrium-Bis(dimethoxyethan) (Numerierung: Abb. 2)

C(1)–C(2)	137.5(3)	C(1)–C(1A)	141.7(5)
C(2)–C(3)	141.0(2)	C(3)–C(4)	141.8(2)
C(3)–C(3A)	147.0(3)	C(4)–C(5)	144.8(2)
C(4)–C(9)	142.6(2)	C(5)–C(6)	138.0(2)
C(6)–C(7)	142.2(2)	C(7)–C(8)	142.3(2)
C(8)–C(9)	142.9(3)	C(8)–C(7A)	142.3(2)
C(9)–C(4A)	142.6(2)		
C(4)–Na(1)	273.7(1)	C(5)–Na(1)	267.8(2)
C(6)–Na(1)	267.8(2)	C(7)–Na(1)	277.6(1)
C(8)–Na(1)	288.5(1)	C(8)–Na(1A)	288.5(1)
C(9)–Na(1)	282.6(1)	C(9)–Na(1A)	282.6(1)
Na(1)–O(1)	247.3(1)	Na(1)–O(2)	230.4(1)
O(1)–Na(1A)	243.4(1)	C(11)–Na(1A)	304.9(2)
C(2)–C(1)–C(1A)	120.9(1)	C(1)–C(2)–C(3)	120.3(2)
C(2)–C(3)–C(4)	132.9(2)	C(2)–C(3)–C(3A)	118.8(1)
C(4)–C(3)–C(3A)	108.2(1)	C(3)–C(4)–C(5)	135.8(1)
C(3)–C(4)–C(9)	106.0(1)	C(5)–C(4)–C(9)	118.2(1)
C(4)–C(5)–C(6)	117.8(1)	C(5)–C(6)–C(7)	123.6(1)
C(6)–C(7)–C(8)	120.9(1)	C(7)–C(8)–C(9)	115.3(1)
C(7)–C(8)–C(7A)	129.3(2)	C(9)–C(8)–C(7A)	115.3(1)
C(4)–C(9)–C(8)	124.2(1)	C(4)–C(9)–C(4A)	111.5(2)
C(8)–C(9)–C(4A)	124.2(1)		

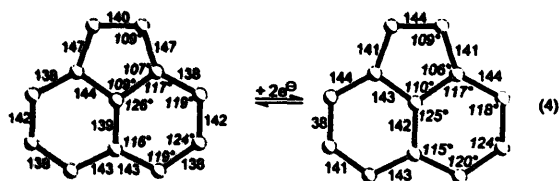
$Z = 8$  Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 1(A)).

Wie ersichtlich (Abb. 1(A)) werden zwischen den monomeren Formeleinheiten, welche im Gitter abwechselnd gegeneinander geneigt in  $X$ ,  $Y$ -Schichten angeordnet sind, keinerlei Kontakte ausgebildet. Lösungsmittel-Moleküle werden bei der Kristallisation nicht eingelagert.

Die Natrium-Gegenkationen koordinieren beidseits an den Fünfring des Acenaphthylen-Dianions. Die Kontaktabstände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{C}$  betragen für Na1 263 bis 301 pm sowie für Na2 268 bis 295 pm und liegen somit im für Natrium-organische Kohlenwasserstoffe üblichen Bereich [18]. Bei Berücksichtigung von Kontakten  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{C}$  bis 301 pm sind Na1 und Na2 an das Acenaphthylen  $\eta^4$ - und  $\eta^5$ -koordiniert (Abb. 1(B)). Die Fünfring-Koordination (Abb. 1(C)) erfolgt unsymmetrisch: beide  $\text{Na}^{\oplus}$ -Gegenkationen sind zur Bindung C1–C2 verschoben und Na1 zusätzlich in Richtung der Bindung C1–C9. Die Natrium-Kationen koordinieren an fünf Sauerstoff-Zentren, und es werden daher Na1 die Koordinationszahl neun sowie Na2 zehn zugeordnet. Die Kontaktabstände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  betragen für Na1 von 232 bis 257 pm und für Na2 von 230 bis 286 pm. Beide Liganden 15-Krone-5 sind parallel zur Dianion-Ebene angeordnet, sodaß das Kontaktionentripel als ein "doppelter Sandwich" gekennzeichnet werden kann.

Das Molekülgerüst des Acenaphthylens, welches wegen Fehlordnung durch Neutronenbeugung bestimmt

worden ist [16], wird bei der Zweielektronen-Einlagerung zum Dianion beträchtlich verzerrt:



Wie ersichtlich wird die Bindungslängen-Alternanz umgekehrt. Die größte Änderung erfährt die Fünfring-

Bindung C2–C10, welche von 147 pm um 6 pm (!) auf 141 pm verkürzt wird. Die Bindung C1–C2 verlängert sich um 4 pm; die Naphthalin-Bindung C3–C4 wird 5 pm kürzer. Demgegenüber läßt die Acenaphthylen-Reduktion die Ringwinkel innerhalb der Meßgenauigkeit von rund  $\pm 1^\circ$  unverändert, das Dianion bleibt planar.

### 3.2. Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan)

Bei der Umsetzung von Fluoranthren mit einem Natriummethyl-Spiegel in Dimethoxyethan-Lösung unter aprotischen Bedingungen (Exp. Teil) kristallisiert das

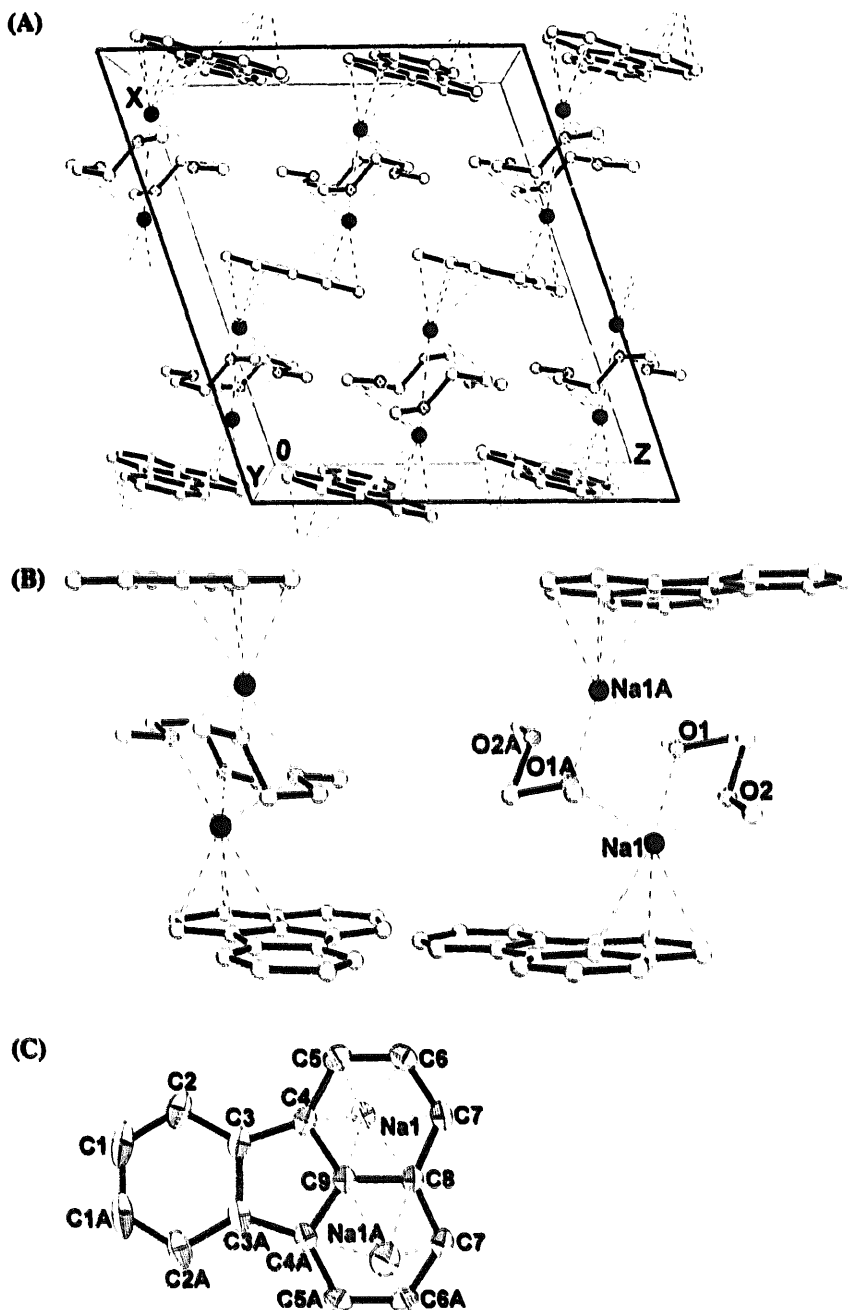


Abb. 2. Einkristallstruktur von Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) bei 200 K: (A) Einheitszelle (monoklin,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ) entlang der  $b$ -Achse; (B) Seitenansicht der dimeren Untereinheiten mit Koordination der  $\text{Na}^\oplus$ -Gegenkationen ( $\bullet$ : Na,  $\circ$ : O,  $\circ$ : C) und (C) Aufsicht auf das Fluoranthren-Gerüst (50% thermische Ellipsoide) mit Centroid-Auslenkung der  $\text{Na}^\oplus$ -Zentren.

Reduktionsprodukt Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) in schwarzen Prismen aus. Die Strukturbestimmung ergibt die monokline Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z=4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2(A)).

In der Kristallstruktur von Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) (Abb. 2(A)) werden die Fluoranthren-Dianionen jeweils durch zwei Natrium-Gegenkationen unter Ausbildung von Polymersträngen verbrückt. Die  $\text{Na}^+$ -Zentren sind beidseits an verschiedene Ringe

der Naphthalin-Einheit  $\eta^6$ -koordiniert (Abb. 2(C)), und die Kontaktabstände  $\text{Na}^+ \cdots \text{C}$  zwischen 268 bis 289 pm liegen im üblichen Bereich Natrium-organischer Verbindungen [14]. Jedes Natrium-Kation wird zusätzlich durch zwei Dimethoxyethan-Moleküle solvatisiert, wobei Koordination an zwei Sauerstoff-Zentren des einen und an ein Sauerstoff-Zentrum eines zweiten so erfolgt, daß die beiden symmetrieäquivalenten  $\text{Na}^+$ -Ionen zu einem Dimer verbrückt werden (Abb. 2(B)). Die neunfach koordinierten Kationen weisen Kontaktab-

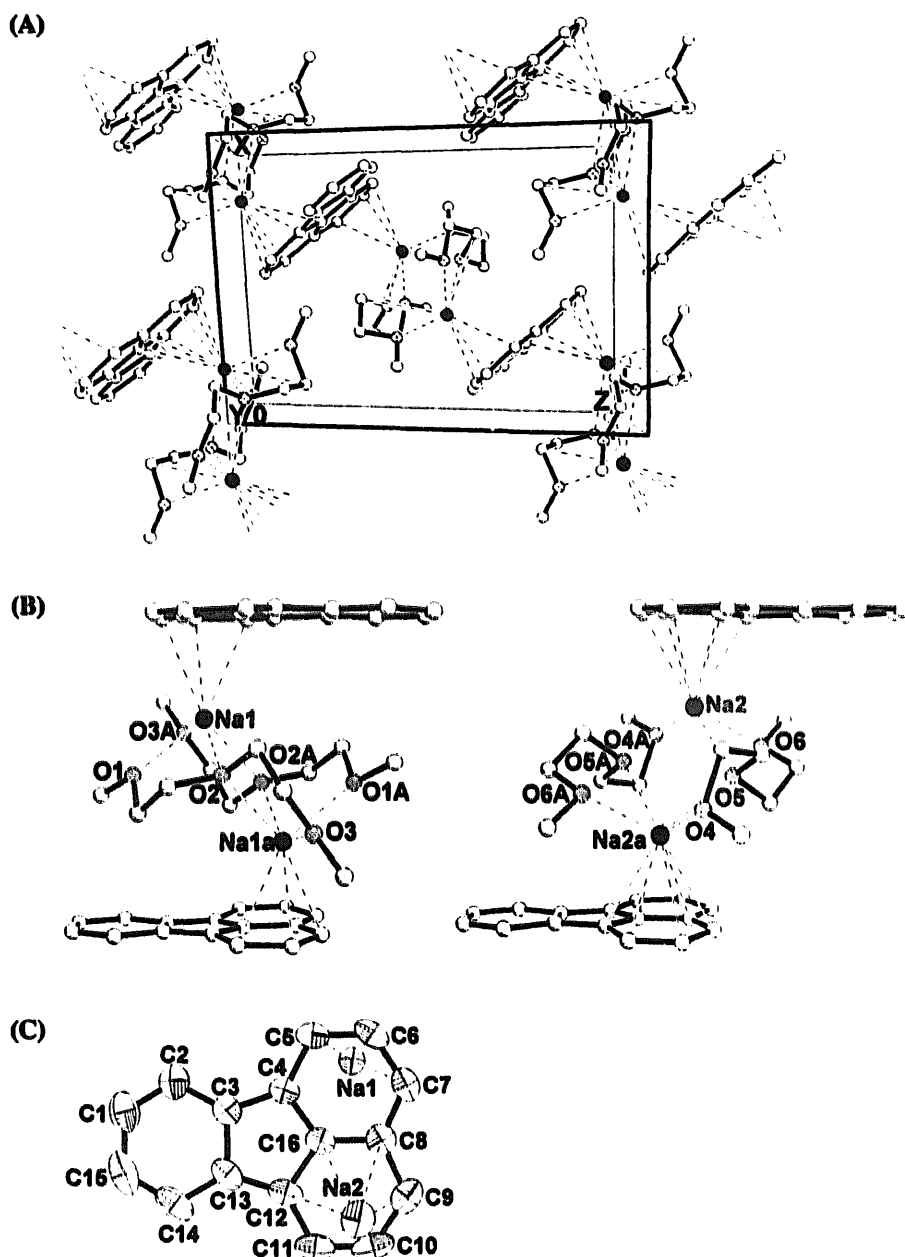
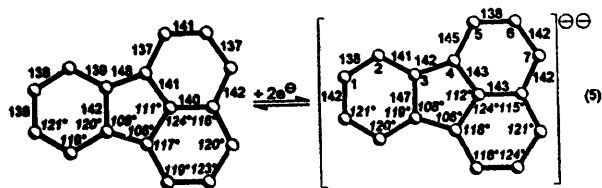


Abb. 3. Einkristallstruktur von Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Diglyme) bei 200 K: (A) Einheitszelle (triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ) entlang der  $a$ -Achse; (B) Seitenansicht der dimeren Untereinheiten mit Koordination der  $\text{Na}^+$ -Gegenkationen ( $\bullet$ : Na,  $\ominus$ : O,  $\circ$ : C) und (C) Aufsicht auf das Fluoranthren-Gerüst (50% thermische Ellipsoide) mit Centroid-Auslenkung der  $\text{Na}^+$ -Zentren.

stände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  zwischen 230 und 247 pm auf (Tabelle 2).

Das Molekülgerüst des Fluoranthens [17] wird durch die Zweielektronen-Einlagerung zum Dianion beträchtlich verzerrt:



Wie ersichtlich wird die Bindungslängen-Alternanz umgekehrt. Die größten Änderungen zeigen die Bindungen C4–C5 der Naphthalin-Einheit (Numerierung Abb. 2(C)), die sich von 137 auf 145 pm verlängern, und die Bindungen C3–C4 des Fünfrings, welche um 6 pm kürzer werden. Die Bindungen C6–C7 und die Fünfring-Querbindung werden jeweils um 5 pm auf 142 pm gestreckt. Die Bindungslängen im annelierten Sechsring ändern sich vergleichsweise geringer. Ein Gleiches gilt für die Ringwinkel innerhalb der Meßgenauigkeit von rund  $\pm 1^\circ$ . Als einzige bleibt die Bindung C7–C8 unverändert 142 pm lang. Die Fluoranthen-Reduktion zum Dianion läßt das Bindungsgerüst unverändert planar.

### 3.3. Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Diglyme)

Nach der Umsetzung von Fluoranthen mit einem Natriummetall-Spiegel in Diglyme-Lösung unter aprotischen Bedingungen (Exp. Teil) kristallisiert nach Übersichten mit n-Hexan das Reduktionsprodukt Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Diglyme) in schwarzen Rauten aus. Die Strukturbestimmung ergibt die triklone Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 3(A)) und zwei kristallographisch unabhängigen Natrium-Gegenionen in der asymmetrischen Einheit.

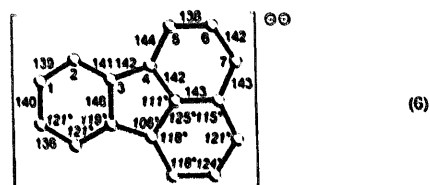
Im zweifachen Natrium(Diglyme)-Salz (Abb. 3(A)) werden wie im Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) (Abb. 2(A)) jeweils zwei Fluoranthen-Dianionen durch die Natrium-Gegenkationen, welche beidseits an verschiedene Ringe der Naphthalin-Einheit koordinieren, zu Polymer-Strängen verknüpft. Die Kontaktabstände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{C}$  von 259 bis 281 pm für Na1 und von 273 bis 305 pm für Na2 liegen im üblichen Bereich Natrium-organischer Verbindungen [14]. Werden Kontakte  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{C}$  bis 305 pm berücksichtigt, so sind Na1 und Na2 an das Fluoranthen-Dianion  $\eta^3$ - oder  $\eta^6$ -koordiniert (Abb. 3(C)); beide Gegenkationen sind aus der Ringmitte in Richtung der Zentren C6 und C10 verschoben. Jedes  $\text{Na}^{\oplus}$ -Zentrum ist von einem Dianion-Molekül und zwei Diglyme-Molekülen so umgeben, daß Kontakte  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  nur zu zwei der drei

Tabelle 3  
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel in Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Diglyme) (Numerierung: Abb. 3)

C(1)–C(2)	136.2(4)	C(1)–C(15)	139.5(3)
C(2)–C(3)	141.5(4)	C(3)–C(4)	141.6(3)
C(3)–C(13)	146.0(2)	C(4)–C(5)	144.5(2)
C(4)–C(16)	143.0(3)	C(5)–C(6)	137.6(4)
C(6)–C(7)	142.1(3)	C(7)–C(8)	141.4(2)
C(8)–C(9)	143.0(3)	C(8)–C(16)	142.5(3)
C(9)–C(10)	141.9(3)	C(10)–C(11)	136.4(4)
C(11)–C(12)	143.7(3)	C(12)–C(13)	142.2(3)
C(12)–C(16)	141.9(2)	C(13)–C(14)	141.3(3)
C(14)–C(15)	138.9(5)		
C(6)–Na(1)	259.1(2)	C(5)–Na(1)	279.1(2)
O(3)–Na(1A)	243.1(1)	C(7)–Na(1)	280.9(2)
Na(1)–O(1)	237.2(2)	Na(1)–O(2)	248.3(1)
O(3)–Na(1A)	243.1(1)		
C(8)–Na(2)	305.1(2)	C(9)–Na(2)	286.2(2)
C(10)–Na(2)	273.3(2)	C(11)–Na(2)	273.1(2)
C(12)–Na(2)	282.6(2)	C(16)–Na(2)	298.8(2)
Na(2)–O(4)	241.7(2)	Na(2)–O(5)	245.5(2)
Na(2)–Na(2A)	404.3(2)	O(5)–Na(2A)	265.3(2)
O(6)–Na(2A)	236.4(2)		
C(2)–C(1)–C(15)	121.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	120.7(2)
C(2)–C(3)–C(4)	132.6(1)	C(2)–C(3)–C(13)	119.1(2)
C(4)–C(3)–C(13)	108.3(2)	C(3)–C(4)–C(5)	135.8(2)
C(3)–C(4)–C(16)	106.2(1)	C(5)–C(4)–C(16)	117.8(2)
C(8)–C(16)–C(12)	124.6(2)	C(4)–C(5)–C(6)	117.6(2)
C(5)–C(6)–C(7)	124.0(2)	C(6)–C(7)–C(8)	120.5(2)
C(7)–C(8)–C(9)	129.6(2)	C(7)–C(8)–C(16)	115.5(2)
C(9)–C(8)–C(16)	114.9(2)	C(8)–C(9)–C(10)	120.1(3)
C(9)–C(10)–C(11)	124.2(2)	C(10)–C(11)–C(12)	117.9(2)
C(11)–C(12)–C(13)	135.3(2)	C(11)–C(12)–C(16)	118.0(2)
C(13)–C(12)–C(16)	106.2(1)	C(3)–C(13)–C(12)	108.2(2)
C(3)–C(13)–C(14)	117.8(2)	C(12)–C(13)–C(14)	133.9(2)
C(13)–C(14)–C(15)	120.5(2)	C(1)–C(15)–C(14)	120.8(3)
C(4)–C(16)–C(8)	124.3(1)	C(4)–C(16)–C(12)	111.1(2)

Diglyme-Sauerstoffzentren entstehen, und daß der mittlere Sauerstoff die symmetriäquivalenten Kationen zu einem Dimer verbrückt (Abb. 3(B)). Die  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$ -Kontaktabstände zwischen 236 und 265 pm liegen im üblichen Bereich [14]. Die Gesamtkoordinationszahlen betragen für Na1 sieben und für Na2 zehn.

Die Molekülstruktur des Fluoranthen-Dianions [17] im Kontaktionentripel mit zwei Natrium-bis(Diglyme)-Gegenkationen (Tabelle 3) entspricht der im Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) (5):



Erneut wird die Bindungsalternanz umgekehrt und es finden sich insbesondere die Bindungen C3C4, C4C5



und C6C7 in den Kontaktanion-Sechsringen um 5 pm und mehr verlängert.

### 3.4. Fluoranthen-Dilithium · 2.5 Dimethoxyethan

Bei der Umsetzung von Fluoranthen mit Lithium in Dimethoxyethan-Lösung unter aprotischen Bedingungen und Ultraschall-Aktivierung (Exp. Teil) kristallisiert das

Reduktionsprodukt Fluoranthen-Dilithium · 2.5 Dimethoxyethan in schwarzen Prismen aus. Die Strukturbestimmung ergibt die trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 4(A)).

In der Dilithium-Verbindung sind die Fluoranthen-Dianionen wie in den bereits vorgestellten Dinatrium-Kontaktentripeln (Abb. 2 und 3) durch die  $\text{Na}^{\ominus}$ -Gegenkationen zu Polymersträngen verbrückt (Abb.

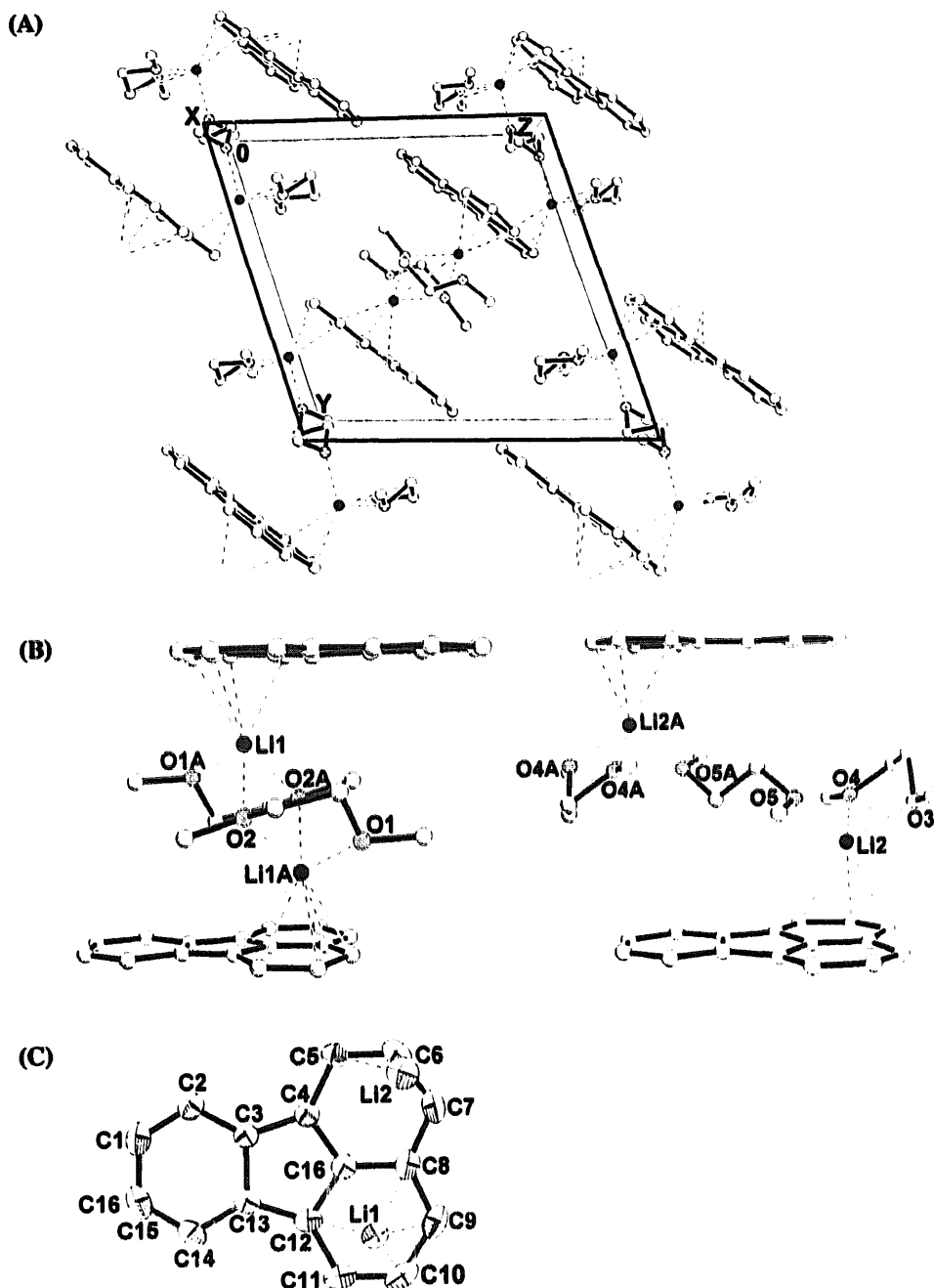


Abb. 4. Einkristallstruktur von Fluoranthen-Dilithium · 2.5 Dimethoxyethan bei 200 K: (A) Einheitszelle (triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ) entlang der a-Achse; (B) Seitenansicht der dimeren Untereinheiten mit Koordination der  $\text{Na}^{\ominus}$ -Gegenkationen ( $\bullet$ : Na,  $\circ$ : O,  $\square$ : C) und (C) Aufsicht auf das Fluoranthen-Gerüst (50% thermische Ellipsoide) mit Centroid-Auslenkung der  $\text{Na}^{\ominus}$ -Zentren.

Tabelle 4  
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel in Fluoranthen-Dilithium-2,5-Dimethoxyethan (Numerierung: Abb. 4)

C(1)–C(2)	137.4(2)	C(1)–C(15)	140.8(2)
C(2)–C(3)	140.5(2)	C(3)–C(4)	141.9(2)
C(3)–C(13)	146.1(2)	C(4)–C(5)	143.8(2)
C(4)–C(16)	141.7(2)	C(5)–C(6)	137.5(3)
C(6)–C(7)	142.0(2)	C(7)–C(8)	141.9(2)
C(8)–C(9)	142.2(2)	C(8)–C(16)	142.5(2)
C(9)–C(10)	141.8(2)	C(10)–C(11)	136.7(3)
C(11)–C(12)	144.4(2)	C(12)–C(13)	142.0(2)
C(12)–C(16)	142.8(2)	C(13)–C(14)	141.5(2)
C(14)–C(15)	137.2(3)		
C(8)–Li(1)	275.8(3)	C(9)–Li(1)	240.6(3)
C(10)–Li(1)	228.6(3)	C(11)–Li(1)	243.7(3)
C(12)–Li(1)	269.7(3)	Li(1)–O(2)	224.7(2)
O(1)–Li(1A)	200.0(3)	O(2)–Li(1A)	216.5(3)
C(5)–Li(2)	258.5(3)	C(6)–Li(2)	231.1(3)
C(7)–Li(2)	242.1(3)	Li(2)–O(3)	205.8(3)
Li(2)–O(4)	201.1(3)	Li(2)–C(42)	278.5(3)
Li(2)–O(5)	197.8(3)		
C(2)–C(1)–C(10)	120.6(2)	C(1)–C(2)–C(3)	123.7(2)
C(2)–C(1)–C(15)	121.0(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120.0(1)
C(2)–C(3)–C(4)	132.5(1)	C(2)–C(3)–C(13)	119.1(1)
C(4)–C(3)–C(13)	108.3(1)	C(3)–C(4)–C(5)	135.4(1)
C(3)–C(4)–C(16)	106.1(1)	C(5)–C(4)–C(16)	118.4(1)
C(4)–C(5)–C(6)	117.9(1)	C(5)–C(6)–C(7)	123.2(1)
C(6)–C(7)–C(8)	120.9(2)	C(7)–C(8)–C(9)	129.5(2)
C(7)–C(8)–C(16)	115.2(1)	C(9)–C(8)–C(16)	115.3(1)
C(10)–C(11)–C(12)	118.1(1)	C(8)–C(9)–C(10)	120.6(2)
C(9)–C(10)–C(11)	123.7(2)	C(11)–C(12)–C(13)	136.2(1)
C(11)–C(12)–C(16)	117.7(1)	C(13)–C(12)–C(16)	105.7(1)
C(3)–C(13)–C(12)	108.3(1)	C(3)–C(13)–C(14)	118.7(1)
C(12)–C(13)–C(14)	133.0(1)	C(13)–C(14)–C(15)	120.0(1)
C(1)–C(15)–C(14)	121.1(2)	C(4)–C(16)–C(8)	124.2(1)
C(4)–C(16)–C(12)	111.6(1)	C(8)–C(16)–C(12)	124.2(1)

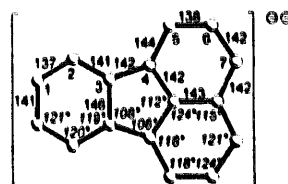
4(A)). Die Koordination erfolgt beidseits an verschiedene Sechsringe des Naphthalin-Gerüsts, und die Kontaktabstände  $\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{C}$ , welche für Li1 229 bis 276 pm und für Li2 231 bis 259 pm betragen, liegen in dem für Lithium-organische Verbindungen üblichen Bereich [17]. Werden Kontakte  $\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{C}$  bis 280 pm berücksichtigt, so sind Li1 und Li2 an das Fluoranthendianion  $\eta^5$ - und  $\eta^3$ -koordiniert (Abb. 4(B)). Beide  $\text{Li}^{\oplus}$ -Kationen sind aus der jeweiligen Sechsring-Mitte verschoben: Li1 in Richtung der Bindung C9C10 und Li2 in Richtung des Zentrums C6 (Abb. 4(C)). Im Gegensatz zur  $\text{Na}^{\oplus}$ -Solvatation (Abb. 2 und 3) werden die beiden  $\text{Li}^{\oplus}$ -Gegenkationen durch ein zusätzliches Dimethoxyethan-Molekül auseinander gehalten.

Die unterschiedlichen "Solvathüllen" der  $\text{Li}^{\oplus}$ -Gegenkationen bedingen deren verschiedenartige Koordination an die Fluoranthendianionen: Jedes  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ion ist von zwei Dimethoxyethan-Molekülen umgeben und an drei ihrer Sauerstoffe koordiniert. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch, daß Li1 und Li1A zweifach, Li2 und Li2A jedoch nur durch einen gemeinsamen Liganden von insgesamt drei (1,5 DME pro  $\text{Li}^{\oplus}$ ) verknüpft

sind (Abb. 4(B)). Diese beiden Verbrückungsvarianten alternieren im Polymer-Strang mit anti-parallel zueinander angeordneten Moleküldianionen. Die Kontakte  $\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{O}$  entsprechen mit Abständen zwischen 198 und 225 pm Literatur-Standardwerten [17]. Die Gesamtkoordinationszahlen betragen acht für Li1 und sechs für Li2.

Die verschiedenartige Koordination der  $\text{Na}^{\oplus}$ - (Abb. 2 und 3) und  $\text{Li}^{\oplus}$ -Gegenkationen (Abb. 4) läßt sich weitgehend mit deren unterschiedlichen Radien sowie den Solvatationsunterschieden zwischen Dimethoxyethan und Diglyme erläutern: Im Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) weisen die  $\text{Na}^{\oplus}$ -Zentren nur drei Kontakte  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  zu zwei Ether-Molekülen auf und können wegen ihres größeren Ionenradius an das Dianion noch  $\eta^6$ -koordinieren (Abb. 2). Austausch gegen den Tridentat-Liganden Diglyme im Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Diglyme) resultiert in zwei verschiedenartigen  $\text{Na}^{\oplus}$ -Koordinationen (Abb. 3): einerseits zu drei Kontakten  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  und  $\eta^6$  an das Dianion und andererseits zu vier Kontakten  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  und  $\eta^3$  an das Dianion. Austausch  $\text{Na}^{\oplus} \rightarrow \text{Li}^{\oplus}$  im Fluoranthendilithium-Bis(Dimethoxyethan) führt bei gleicher Anzahl von drei Kontakten  $\text{Li}^{\oplus} \cdots \text{O}$  zu  $\eta^5$ - oder sogar  $\eta^3$ -Koordination an das Dianion (Abb. 4), da das kleinere  $\text{Li}^{\oplus}$  nicht mehr mit allen Sechsring-Zentren wechselwirkt.

Im Fluoranthendilithium-Bis(Dimethoxyethan) ist das Fluoranthendianion-Gerüst infolge der Zweielektronen-Einlagerung wiederum beträchtlich verzerrt (Tabelle 4).



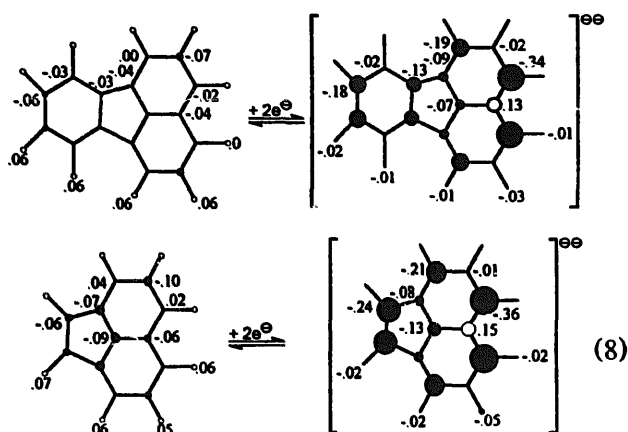
(7)

Die Änderung der Molekülstruktur entspricht weitgehend den bereits beschriebenen in Fluoranthen-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) (5) und Fluoranthendinatrium-Bis(Diglyme) (6).

#### 4. Vergleichende Strukturdiskussion und MNDO-Berechnungen

In allen Fluoranthendianion-Natriumsalzen (Abb. 2) sind die Alkalimetall-Gegenkationen an die Sechsringe der Naphthalin-Untereinheit koordiniert—in enger Analogie zu den bereits literaturbekannten Verbindungen wie Naphthalin-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) [10] oder Anthracen-Dilithium-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) [11] (2). Im Gegensatz hierzu findet sich im Natrium-Salz von Ace-

naphthylen-Dianion (Abb. 1) die zu erwartende  $\eta^5$ -Koordination an den Fünfring mit je einem Kation-solvatisierten  $\text{Na}^\oplus$  oberhalb und unterhalb der Molekülebene. Zur Klärung dieser voneinander abweichenden Struktur-befunde sind MNDO Ladungsdichte-Berechnungen ausgehend von Kristallstrukturdaten durch geführt worden.

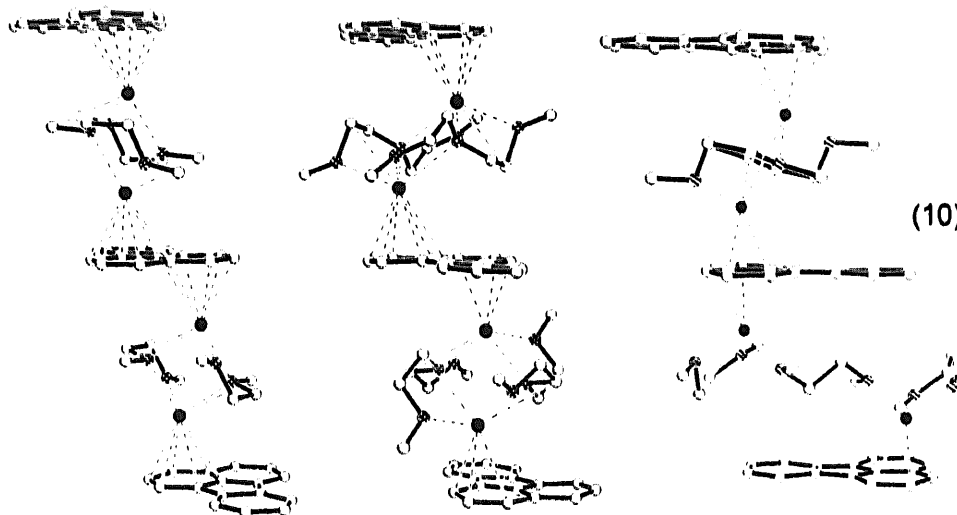
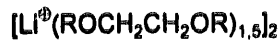
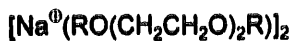
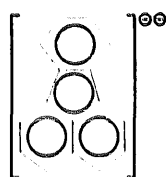


(8)

bare Ladungsordnungen. Im Gegensatz hierzu zeigen ihre bei Zweielektronen-Einlagerung resultierenden Dianionen signifikante Unterschiede: Im Fluoranthren-Dianion ist die zusätzliche negative Ladung überwiegend — die Summe  $\sum q_\mu^{\text{MNDO}}(\text{C}_{10}\text{H}_6)$  beträgt  $-1.24$  — in der Naphthalin-Untereinheit lokalisiert, während sich nur  $\sum q_\mu^{\text{MNDO}}(\text{C}_5\text{H}_4) = -0.51$  an den Fünfring-Zentren befinden. Im Dianion von Acenaphthylen drehen sich diese Anteile um: Die 5 Zentren des Fünfringes enthalten  $-0.77$  und die 10 Zentren der Doppel-Sechsringe  $-1.30$  Ladungen und somit nur  $-0.65$  pro Ring. Nach der müzzichen Regel [2–4,6], daß im Minimum der Gesamtenergie die optimale Ladungsverteilung vorliegt, erläutern die mit den Strukturdaten berechneten MNDO-Ladungsdichten zwanglos die unerwarteten Koordinationsunterschiede (Abb. 2 sowie (3) und (4)).

Alle vorgestellten Fluoranthren-Dianion-Salze (Abb. 2 bis 4) kristallisieren in polymeren Bandstrukturen, in denen die parallel zueinander angeordneten Moleküldianion-Scheiben durch Solvens-verbrückte beidseitige Gengenation-Aggregate verknüpft sind ( $q$ :  $\text{R} = \text{CH}_3$ ).

Wie ersichtlich besitzen die Neutalmoleküle trotz ihrer Nichtalternanz (1) relativ ausgeglichene und vergleich-

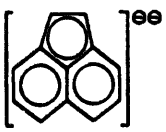
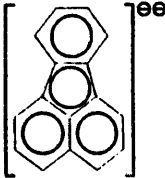


(10)

Die Strukturmuster (10) unterscheiden sich nur geringfügig: Beispielweise findet sich nur im Fluoranthren-Dinatrium-Bis(Dimethoxyethan) eine weitgehend centrosymmetrische  $\eta^6$ -Koordination an den Sechsringen (Abb. 2); möglicherweise ein Packungseffekt. Die  $\text{Na}^\oplus$ -Zentren sind jeweils von zwei Polyether-Molekülen umgeben; im  $\text{Li}^\oplus$ -Salz enthält eine der beiden ver-

schiedenenartigen Zwischenschichten drei Dimethoxyethan-Liganden.

Abschließend werden die verschiedenartigen charakteristischen Strukturmerkmale der Acenaphthylen- und fluoranthren-Salze einander gegenübergestellt (10:  $\text{R} = \text{CH}_3$ ).

$\text{Me}^\ominus\ominus$				
$\text{Me}^\oplus_{\text{solv}}$	$[\text{Na}^\oplus(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]$	$[\text{Na}^\oplus(\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OR})_2]$	$[\text{Na}^\oplus(\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{R})_2]$	$[\text{Li}^\oplus(\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OR})_{1,5}]_2$
Struktur	Monomer	Polymer	Polymer	Polymer
Koordination		(10)		
$\Sigma \text{Me}^\oplus_{\text{Gesamt}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 9 (\text{Na1}) \\ 10 (\text{Na2}) \end{array} \right.$	9	$\left\{ \begin{array}{l} 7 (\text{Na1}) \\ 10 (\text{Na2}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 (\text{Li1}) \\ 6 (\text{Li2}) \end{array} \right.$
$\Sigma \text{Me}^\oplus_{\text{c}}$	$\left\{ \begin{array}{l} \eta^4 \\ \eta^5 \end{array} \right.$	$\eta^6$	$\left\{ \begin{array}{l} \eta^3 \\ \eta^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \eta^5 \\ \eta^3 \end{array} \right.$
Kontakte				
$\text{Me}^\oplus \cdots \text{C}$	263-295 (301)	268-289	259-281 (305)	220-259 (276)
$\text{Me}^\oplus \cdots \text{O}$	230-286	230-247	236-265	198-225

Herausgehoben seien: Das solvens-umhüllte Kontaktionentripel  $[\text{Acenaphthylen}^{\ominus\ominus}(\text{Na}^\oplus\text{DME})_2]_1$  ist monomer, die des Fluoranthendianions  $[\text{Fluoranthren}^{\ominus\ominus}(\text{Me}^\oplus \cdot (\text{O}_n\text{R}_2)_m)_2]$  bilden Polymerstränge (10) aus. Die Koordinationszahlen 7 bis 10 für  $\text{Na}^\oplus$  und 6 bis 8 für  $\text{Li}^\oplus$  liegen im Normalbereich; desgleichen die meisten Kontaktabstände  $\text{Me}^\oplus \cdots \text{C}$  und  $\text{Me}^\oplus \cdots \text{O}$ . Der signifikante Unterschied besteht darin, daß die solvatisierten Gegenkationen übereinstimmend mit berechneten Ladungsverteilungen (8) und (9) entweder beidseits der beiden Sechsringe oder aber beidseits des Fünfringes koordiniert sind — ein angesichts der gemeinsamen Nichtalternanz (1) unerwarteter, durch die verschiedenartige Ladungslokalisation in den Acenaphthylen- und Fluoranthren-Dianionen bedingter Strukturbe-

## Dank

Die Untersuchungen wurden von der A. Messer-Stiftung, dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- [1] H. Bock, T.T.H. Van und H. Schödel, *Helv. Chim. Acta*, 79 (1996), im Druck.
- [2] 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 und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 564; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 550.

- [3] Zusammenfassungen H. Bock: (a) *Acta Nova Leopoldina*, 38 (1993) 221; (b) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240 (1994) 155 sowie (c) Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz, *Abh. Math.-Naturw. Klasse.*, Jrg. 1994, Nr. 1, F. Steiner Verlag Wiesbaden GmbH, Stuttgart.
- [4] Veröffentlichungen der Frankfurter Gruppe zu Kontaktionenpaaren: (a) [2]; (b) H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 3869; (c) H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John und C. Arad, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 931; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 875; (d) H. Bock, A. John, C. Näther und Z. Havlas, *Z. Naturforsch.*, B49 (1994); (e) H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas und E. Mihokava, *Helv. Chim. Acta*, 77 (1994) 41; (f) H. Bock, S. Nick, C. Näther und J.W. Bats, *Helv. Chim. Acta*, 77 (1994) 2162; oder (g) H. Bock, T. Hauck, C. Näther und Z. Havlas, *Z. Naturforsch.*, B49 (1994) 1012.
- [5] Vgl. z.B. H. Bock und G. Rohn, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 1221.
- [6] Vgl. z.B. H. Bock, Molekülzustände und Molekülorbitale, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 631; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 613 und zit. Lit.
- [7] Vgl. z.B. E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2 Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1978, S. 120f.; englische Übersetzung: Wiley, London, 1976, p. 140; japanische Übersetzung: Hirokawa, Tokyo, 1972, p. 118; chinesische Übersetzung: Kirin Univ. Press, 1986, p. 104.
- [8] Vgl. Heilbronner/Straub: *Hückel Molecular Orbitals*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
- [9] CSD-Recherche in Version 5.08 im Oktober 1995 mit dem Suchprogramm von 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 und D.G. Watson, *J. Chem. Info. Comp. Sci.*, 31 (1991) 187.
- [10] J.J. Brooks, W.E. Rhine und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7346.
- [11] W.E. Rhine, J. Davis und G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2079.
- [12] J.J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark und P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18 (1985) 1263.
- [13] W.E. Rhine, J. Davis und G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 139.
- [14] W.J. Youngs, A. Djebli und C.A. Tessier, *Organometallics*, 10 (1991) 2089.
- [15] M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899. Na-Parameter: H. Bock, Z. Havlas und S. Nick, *Int. J. Quantum Chem.*, 44 (1992) 449.
- [16] R.A. Wood, T.R. Welberry und A.D. Rae, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1985) 451. Vgl. auch T.R. Welberry, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 334 (1973) 19 sowie F. Cser, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungary*, 80 (1974) 317.
- [16] A.C. Hazell, *Acta Crystallogr.*, B, 33 (1977) 1516.
- [17] Houben-Weyl, *Methoden d. Org. Chemie*, 4th Ed. 1952-, Bd. E19d, (C. Lambert, P. von R. Schleyer) Thieme Verlag, Stuttgart, 1993.
- [18] W. Setzer und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 353.