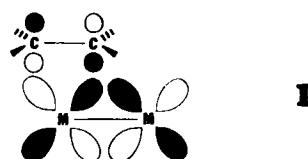
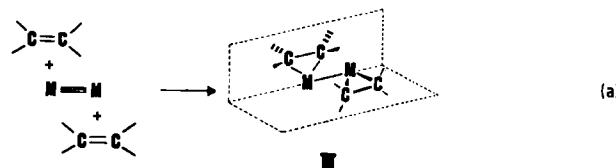


$[W_2(ONp)_6(C_2H_4)_2]$  (\*C entspricht 99 Mol-%  $^{13}C$ ) konnte die Kopplungskonstante  $^1J_{C-C} = 28$  Hz bestimmt werden, und aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum ergeben sich  $^1J_{H-A-C} = 150$ ,  $^1J_{H_H-C} = 163.4$ ,  $^1J_{H_C-C} = 146$  und  $^1J_{H_D-C} = 154$  Hz.

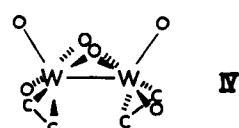
Die Bildung des Bisethylen-Addukts ist reversibel, und es reagiert innerhalb einiger Tage weiter, so daß bisher keine Röntgenstrukturanalyse gelang. Anhand der spektroskopischen Befunde - 1. das Molekül hat die Zusammensetzung  $[W(ONp)_3(C_2H_4)]_n$  und ist  $C_2$ -symmetrisch; 2. es herrscht keine freie Drehbarkeit um die Ethylen-Wolfram-Bindung - können jedoch plausible Strukturvorstellungen gemacht werden: Eine mögliche Struktur, III, ergibt sich direkt aus I; die gehinderte Ethylen-Rotation kann verstanden werden, indem man eine Rückbindung vom Metall zum Ethylen in Betracht zieht, die mit der Metall-Metall-Dreifachbindung konkurriert. Eine derartige Ethylen-W<sub>2</sub>-Wechselwirkung ist schematisch in II dargestellt.



Handelt es sich in II um ein durch Metall-d<sub>xz</sub>-d<sub>xz</sub>-Wechselwirkungen entstandenes M-M- $\pi$ -Orbital, so muß der zweite Ethylen-Ligand rechtwinklig zum ersten an das andere Metallatom gebunden sein, um mit der Metall-d<sub>y2</sub>-d<sub>y2</sub>- $\pi$ -Bindung wechselwirken zu können. Gleichung (a) zeigt, wie zwei C-C-Doppelbindungen und eine M-M-Dreifachbindung ( $\sigma^2\pi^4$ ) reagieren können, wenn man bedenkt, daß die M<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit gewinkelt ist, wobei die beiden M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ebenen einen Winkel von ca. 90° bilden.



Es ist auch eine Struktur mit zwei fünfach koordinierten Wolframatomen denkbar - schematisch als IV gezeigt - in der die Ebene der Ethylen-Koordination senkrecht zur Metall-Metall-Bindung steht, wie dies in  $[W_2R_2(\eta^2-C_2R_2')_2(OiPr)_4]$ -Verbindungen der Fall ist<sup>[11]</sup>.



Anhand der NMR-Spektren kann zwischen den Strukturen III und IV nicht zuverlässig unterschieden werden, doch spricht unserer Ansicht nach mehr für Struktur III: 1.  $[W_2(ONp)_6(C_2H_4)_2]$  ist mit  $[W_2(ONp)_6]$  und freiem Ethylen im Gleichgewicht; 2. in Verbindungen der Zusammensetzung  $[W_2R_2(\eta^2-C_2R_2')_2(OiPr)_4]$  findet eine schnelle Rotation um die W-Alkin-C<sub>2</sub>-Achse statt. Bei III und IV kann von einem Metallacyclopropan gesprochen werden, während Ethylen in I nur als Lewis-Base fungiert. I, III und IV sind Grenzstrukturen, wobei der niedrige  $^1J_{C-C}$ -Wert von 28 Hz auf einen deutlichen Metallacyclopropan-Beitrag in  $[W_2(ONp)_6(C_2H_4)_2]$  hindeutet. In Ethylen<sup>[12]</sup> und Cyclopropan<sup>[13]</sup> beträgt dieser Wert 67.6 bzw. ca. 10 Hz. Mit dem analogen Komplex mit  $CH_2=CD_2$  statt

$CH_2=CH_2$  können dem  $^1H$ -NMR-Spektrum darüber hinaus die beiden geminalen H-H-Kopplungskonstanten (7.9 und 6.8 Hz) entnommen werden. Sie sind deutlich größer als der entsprechende Wert von freiem Ethylen (+2.5 Hz;  $^{cis}J_{HH} = +11.7$  Hz,  $^{trans}J_{HH} = 19.1$  Hz<sup>[12]</sup>) und in schwach koordinierten Ethylen-Liganden, wie sie in  $[CpMn(CO)_2(C_2H_4)]$  und  $[CpCr(CO)(NO)(C_2H_4)]$  vorliegen. Die  $^{gem}J_{HH}$ -Werte betragen bei diesen Verbindungen 0.5 bis 1.0 Hz<sup>[14]</sup>. Bemerkenswerterweise sind die  $J_{HH}$ -Werte in Phosphiranen<sup>[15]</sup> den an  $[W_2(ONp)_6(C_2H_4)_2]$  gemessenen Werten sehr ähnlich.

Eingegangen am 10. April,  
ergänzte Fassung am 29. Mai 1987 [Z 2191]

- [1] F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 713.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [3] M. D. Curtis, *Polyhedron* 6 (1987) 759.
- [4] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* 98 (1986) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 21.
- [5] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1014.
- [6] M. H. Chisholm, M. Hampden-Smith, unveröffentlicht.
- [7] 25°C in  $C_6D_6$ , Methylenprotonen:  $\delta = 4.73, 4.42$ ,  $^1J_{HH} = 10.2$  Hz; 4.18, 4.07,  $^2J_{HH} = 9.4$  Hz; 3.95, 3.352,  $^2J_{HH} = 9.7$  Hz; Methylprotonen:  $\delta = 1.20, 1.97, 1.34$ .
- [8] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [9] R. Benn, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 723.
- [10] Dieser Wert ist bedeutend kleiner als für  $^1J(^{183}W\text{-}^{13}C)$  eines  $\sigma$ -W-C<sub>3v</sub>-Alkylkomplex erwartet. Die typischen Werte liegen hier zwischen 60 und 105 Hz. M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, K. Folting, J. C. Huffman, unveröffentlicht.
- [11] M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 861 und unveröffentlicht.
- [12] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon Press, New York 1966, S. 713 und 1029.
- [13] F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6021.
- [14] H. Alt, M. Herberhold, C. Kreiter, H. Strack, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 353.
- [15] In Phosphiranen:  $^{gem}J_{HH} = 5.90$  Hz,  $^{m,m}J_{HH} = 7.80$  Hz,  $^{m,H}J_{HH} = 9.26$  und 10.05 Hz. H. Goldwhite, D. Rowsell, L. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Maratt, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 494.

## Darstellung und Struktur von $[Mo_4(OMe)_2(OiPr)_10]$ ; warum dimerisiert $[W_2(OiPr)_6]$ , nicht aber $[Mo_2(OiPr)_6]$ ?\*\*

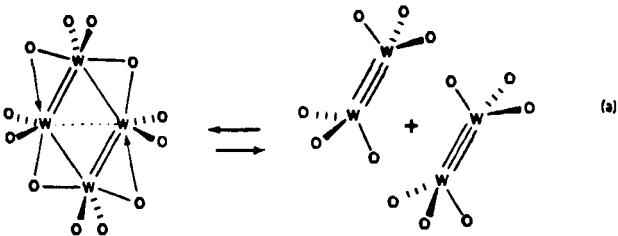
Von *Malcolm H. Chisholm\*, Charles E. Hammond, Mark Hampden-Smith, John C. Huffman und William G. Van Der Sluys*

Nachdem wir kürzlich  $[W_2(OiPr)_6](M=M)$  und dessen Dimer  $[W_4(OiPr)_{12}]$  synthetisieren konnten<sup>[1]</sup>, fragten wir uns, warum eine derartige Dimerisierung nicht auch bei  $[Mo_2(OiPr)_6]$  abläuft<sup>[2]</sup>. Wir haben das Gleichgewicht (a) zwischen  $[W_4(OiPr)_{12}]$  und  $2[W_2(OiPr)_6]$  zwischen +20°C und +38°C bei sechs Temperaturen und zwei Konzentrationen für die Hin- sowie einer für die Rückreaktion in  $[D_8]Toluol$   $^1H$ -NMR-spektroskopisch untersucht<sup>[3]</sup>.

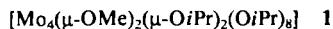
Der vierkernige Cluster ist enthalpisch ( $\Delta H^\circ$ ) 22 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger, entropisch ( $\Delta S^\circ$ ) aber 61 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ungünstiger als der W<sub>2</sub>-Komplex. Die Aktivierungspara-

[\*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, C. E. Hammond, M. Hampden-Smith, Dr. J. C. Huffman, W. G. Van Der Sluys  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA), dem Wrubel Computing Center und der Indiana University Foundation gefördert.

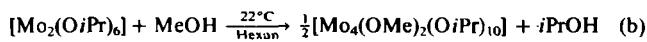


meter für die Hinreaktion (Spaltung) betragen  $\Delta H^+ = +30$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S^+ = +17$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, während die Rückreaktion (Dimerisierung) eine geringe Aktivierungsenthalpie,  $\Delta H^+ = +8$  kcal mol<sup>-1</sup>, aber eine hohe Aktivierungsentropie,  $\Delta S^+ = -44$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> aufweist. Die Aktivierungsparameter für die Dimerisierung ließen uns vermuten, daß die Bildung von Alkoxidbrücken, wie sie in



vorliegen, ein wesentlicher Schritt bei der Clustersynthese ist. Da im Komplex  $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  nur zwei reguläre Alkoxidbrücken – zwei weitere  $\text{O}i\text{Pr}$ -Gruppen sind semiverbrückend<sup>[1,4]</sup> (lange  $\text{W}\cdots\text{O}$ -Abstände 2.59 Å) – vorhanden sind, muß die  $\text{W-W}$ -Bindung einen entscheidenden Beitrag zum  $\Delta H^0$ -Wert von +22 kcal mol<sup>-1</sup> und damit zur Begünstigung des Clusters leisten. Der große  $\Delta S^0$ -Wert setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der durch die Kombination zweier Partikel mit der Molekülmasse von ca. 722 Da zu einem mit einer Masse von ca. 1444 Da hervorgerufene Verlust an Translationsentropie beträgt nach der Sackur-Tetrode-Gleichung<sup>[5]</sup> –44 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 22°C. Zusätzlich resultieren bei der Bildung von  $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  negative Entropiebeiträge aus dem Verlust von Rotationsentropie. Möglicherweise ist aber das koordinativ ungesättigte  $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$ -Molekül selbst in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  stärker solvatisiert als der resultierende Cluster, was zu einem positiven Entropiebeitrag bei der Bildung von  $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  führt. Da  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen Lewis-Basen etwas stärker binden als die entsprechenden  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ -Verbindungen<sup>[6]</sup>, kann man schließen, daß der  $\text{Mo}_4$ -Cluster  $[\text{Mo}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  bei tiefen Temperaturen thermodynamisch begünstigt sein sollte; bei diesen Temperaturen verläuft die Clusterbildung jedoch so langsam, daß  $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$  kinetisch inert ist.

Um diese Hypothese zu beweisen, haben wir einen  $\text{O}i\text{Pr}$ -Liganden in  $[\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Pr})_6]$  durch einen  $\text{OMe}$ -Liganden ersetzt. Die Substitution wurde durch kontrollierte Methanolyse erreicht [Gl. (b)]; dabei entstand direkt ein Dimer:



1

Die rote kristalline Verbindung 1 hat eine zentrosymmetrische Moleküstruktur (Abb. 1). Die rechteckige  $\text{Mo}_4$ -Einheit hat zwei kurze (2.238(1) Å) und zwei lange (3.344(1) Å) Mo-Mo-Abstände (Mo=Mo-Bindung bzw. keine Bindung). Jedes Mo-Atom ist von vier Sauerstoffatomen verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die vier  $\text{Mo}-\mu\text{-O}$ -Abstände betragen 2.11(1) Å, die terminalen Mo-O-Abstände durchschnittlich 1.90 Å, was auf einen Rest-Doppelbindungscharakter hindeutet<sup>[7]</sup>. Die Mo=Mo-Bindungen sind nicht von Alkoxidliganden überbrückt. Das Moleköl kann als Dimer  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-O}i\text{Pr})(\text{O}i\text{Pr})_4]_2$  angesehen werden. In  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  liegt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Da-

ten ein fluktuiierendes Moleköl vor; möglicherweise findet rasches Öffnen und Schließen der Brücken statt. Bei 1 handelt es sich um die erste strukturell charakterisierte  $[\text{Mo}_4(\text{OR})_{12}]$ -Verbindung. Auffälliger Unterschied beim Vergleich der  $\text{W}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Verbindungen mit Alkoxidliganden ist die Tatsache, daß die  $\text{W}_4$ -Verbindung  $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  eine 12-Elektronen- $\text{W}_4$ -Clusterbindung bevorzugt, während in 1 zwei lokalisierte  $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Bindungen erhalten bleiben.

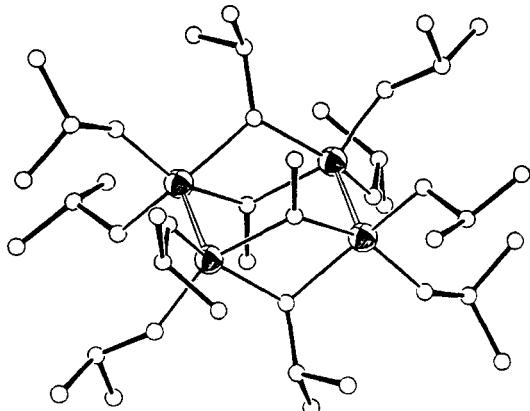


Abb. 1. Struktur von  $[\text{Mo}_4(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2(\text{O}i\text{Pr})_8]$  1 im Kristall. Die nicht überbrückten  $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Bindungen (2.238(1) Å) sind weiß. Der Abstand zwischen den verbrückten Mo-Atomen beträgt 3.344(1) Å; weitere Abstände:  $\text{Mo}-\text{O}(\text{terminal}) = 1.90(1)$  Å,  $\text{Mo}-\mu\text{-O} = 2.11(1)$  Å. – Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Zeldimensionen bei  $-156^\circ\text{C}$ :  $a = 10.207(4)$ ,  $b = 10.856(4)$ ,  $c = 9.536(3)$  Å;  $\alpha = 106.63(1)$ ,  $\beta = 78.06(2)$ ,  $\gamma = 73.76(1)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.56$  g/cm<sup>3</sup> [8].

Wir folgern daraus, daß die  $[\text{Mo}=\text{Mo}]^{6\ominus}$ -Einheit (in bezug auf Clusterbildung) thermodynamisch stabiler ist als die entsprechende  $[\text{W}=\text{W}]^{6\ominus}$ -Einheit. Wir vermuten, daß dieser Befund auf Kernabstoßungseffekte<sup>[9]</sup> zurückzuführen ist; er hat eine Parallele bei Dreifachbindungssystemen zwischen Elementen der 2. und 3. Hauptgruppe hat (z. B.  $2\text{N}_2/\text{N}_4$  und  $2\text{P}_2/\text{P}_4$ <sup>[10]</sup>). Es ist wohlbekannt, daß die M-M-Abstände in  $[\text{W}=\text{W}]^{6\ominus}$ -Systemen ca. 0.1 Å länger sind als in entsprechenden  $[\text{Mo}=\text{Mo}]^{4\oplus}$ -Komplexen<sup>[11]</sup>. Auch in entsprechenden Verbindungen mit einer  $[\text{M}=\text{M}]^{6\ominus}$ -Einheit sind die W-W-Abstände ca. 0.08 Å länger als die Mo-Mo-Abstände<sup>[11]</sup>. In W- und Mo-analogen Verbindungen unterscheiden sich die M-L-Abstände um weniger als 0.01 Å, wobei die W-L-Abstände grundsätzlich kürzer sind<sup>[11]</sup>. Die Kernabstoßung begünstigt die Clusterbildung beim Wolframsystem stärker als beim Molybdänsystem. Diese Hypothese muß durch weitere Fakten gestützt werden, doch sind die Unterschiede in den Molekülstrukturen von  $[\text{W}_4(\text{O}i\text{Pr})_{12}]$  und  $[\text{Mo}_4(\text{OMe})_2(\text{O}i\text{Pr})_{10}]$  allemal beachtenswert.

Eingegangen am 5. Mai 1987 [Z 2227]

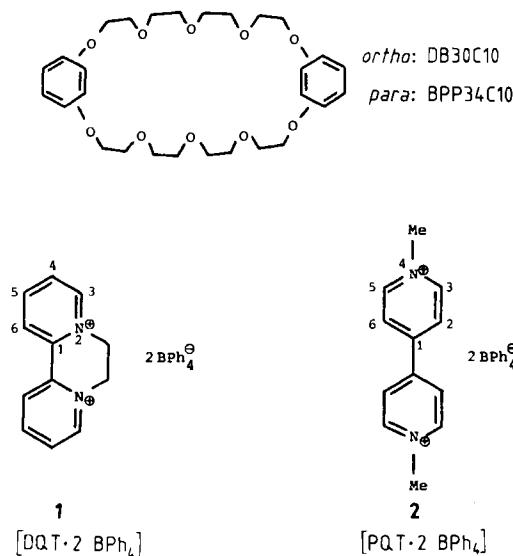
- [1] M. H. Chisholm, D. L. Clark, K. Folting, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1014.
- [2] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1801.
- [3] M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. Hampden-Smith, unveröffentlicht.
- [4] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 188.
- [5] D. A. McQuarrie: *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York 1976, S. 86.
- [6] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2266.
- [7] M. H. Chisholm, *Polyhedron* 2 (1983) 681.
- [8]  $\text{Mo}_{n,6} \cdot 6 < 2\theta < 45^\circ$ . 2917 gesammelte Reflexe, 2884 unabhängige Reflexe; 2543 Reflexe mit  $F > 2.33\sigma(F)$  wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert;  $R_f = 0.028$ ,  $R_w(F) = 0.032$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-

- Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52610, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) T. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5901; *ibid.* **107** (1985) 4453; b) E. M. Kober, D. L. Lichtenberger, *ibid.* **107** (1985) 7199; c) W. C. Troegler, *J. Chem. Educ.* **57** (1980) 424.
- [10] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*. 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford 1984; c) H. Block, H. Müller, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4365.
- [11] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York 1982.

## Nicht-kovalente bindende Wechselwirkungen zwischen Tetraphenylborat-Anionen und Paraquat- oder Diquat-Dikationen\*\*

Von *Gwyn J. Moody, Richard K. Owusu, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart\*, J. D. Ronald Thomas und David J. Williams*

Die kürzlich gemachte Beobachtung<sup>[1]</sup>, daß Dibenzo[30]krone-10 (DB30C10) mit Diquat DQT<sup>2+</sup>, aber nicht mit Paraquat PQT<sup>2+</sup> Komplexe bildet<sup>[2]</sup>, hatte die Entwicklung einer ionensensitiven Elektrode für Diquat ermöglicht<sup>[3]</sup>. Der Sensor, der mit 2-Nitrophenyl(phenyl)ether als Weichmacher und Solvensvermittler in einer PVC-Matrixmembran eingesetzt wird, basiert auf einer Mischung von DB30C10 mit Diquat-bis(tetraphenylborat) **1**. Durch den neutralen Kronenetherliganden wird die Sensorqualität



von **1** verbessert. Vor kurzem fanden wir, daß BPP34C10, ein Konstitutionsisomer von DB30C10 mit 1,4-verknüpften Benzolringen („Bisparaphenylen[34]krone-10“), sowohl mit PQT<sup>2+</sup> als auch mit DQT<sup>2+</sup> Komplexe bildet<sup>[4]</sup>. Überraschenderweise ist die auf **2** basierende PQT<sup>2+</sup>-Elektrode jedoch besser, wenn BPP34C10 nicht zugegen ist<sup>[3]</sup>. Aus

[\*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. N. Spencer  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. J. D. R. Thomas, Dr. G. J. Moody, Dr. R. K. Owusu  
Department of Applied Chemistry, PO Box 13, UWIST  
Cardiff CF1 3XF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering und vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom gefördert. Wir danken dem Leverhulme Trust für ein Forschungsstipendium für J. F. S.

Lösungen von **2** können orangefarbene Membranen erhalten werden<sup>[5]</sup>. Dieser Befund ließ uns vermuten, daß zwischen BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> und PQT<sup>2+</sup> in **2** eine π-π-Charge-Transfer-Wechselwirkung vom Donor/Acceptor-Typ<sup>[6]</sup> vorliegt – zusätzlich zu den stärkeren anziehenden Wechselwirkungen bei der Ionenpaarbildung<sup>[7]</sup> und den schwächeren stabilisierenden Kräften, die aus dispersiven und aus van-der-Waals-Wechselwirkungen resultieren<sup>[8]</sup>. Wir konnten diese Hypothese anhand der Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> eines roten Einkristalls<sup>[10]</sup> von **2** bestätigen.

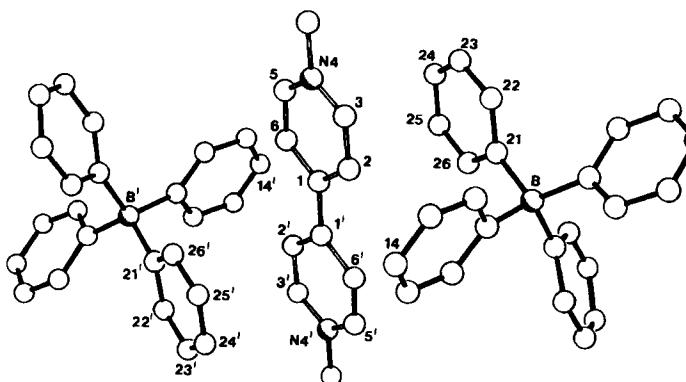


Abb. 1. Struktur von Paraquat-bis(tetraphenylborat) [PQT·2 BPh<sub>4</sub>] **2** im Kristall [9].

Im Kristall ist das planare Dikation Paraquat sandwichartig zwischen zwei Tetraphenylborat-Ionen eingebettet (Abb. 1). Diese stehen über ein kristallographisches Symmetriezentrum in der Mitte der C1–C1'-Bindung miteinander in Beziehung. Ein Phenylring jedes Anions ist nahezu parallel zu jeweils einem der Pyridiniumringe von PQT<sup>2+</sup> angeordnet (die Neigung zwischen den Hauptebenen beträgt 10°) und überlappt diesen teilweise (Abb. 2).

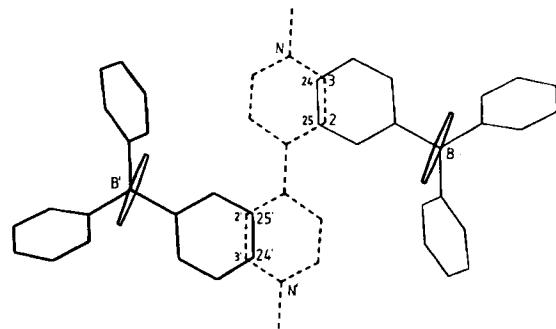


Abb. 2. Überlappung zwischen den Pyridiniumringen des Dikations PQT<sup>2+</sup> (unterbrochene Linien) und jeweils einem Phenylring der Anionen BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> (durchgezogene Linien) von **2**, schematisch.

Im Bereich der Ringüberlappung betragen die Abstände von C24 und C25 zur Ebene des Pyridiniumrings jeweils 3.38 Å und die von C2 und C3 zur Ebene des Phenylrings jeweils 3.27 Å. Diese Kontakte stehen in Einklang<sup>[11]</sup> mit π-π-Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die sowohl in Lösung<sup>[5]</sup> als auch im festen Zustand die Farbe hervorrufen. Neben der sandwichartigen Lage des Dikations Paraquat zwischen zwei Anionen zeigt das Kalottenmodell (Abb. 3) zusätzliche Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen zwischen dem Dikation und den benachbarten Phenylringen der Anionen. Diese T-förmigen Anordnungen der π-elektronenarmen Pyridiniumringe und der π-elektronenreichen Phenylringe sind – in Kombination mit einem Centroid-Centroid-Abstand von 5.0 Å und einer Neigung der entsprechenden