

Säure zu $[\text{BiCl}_2(\text{[18]Krone-6})]_2^{2+} + [\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ führt, also nur zum Monokation $[\text{BiCl}_2(\text{[18]Krone-6})]^{+1}$. In diesem sind die Bindungslängen Bi-Cl und Bi-O ganz ähnlich wie in 3.

Nach der Kristallstrukturanalyse von **4**^[12] ist der Hohlraum des Kronenethers offensichtlich etwas zu groß, um eine coplanare Anordnung des Bi-Atoms mit den sechs O-Atomen zu ermöglichen (Abb. 4). Stattdessen ist das Bi-Atom

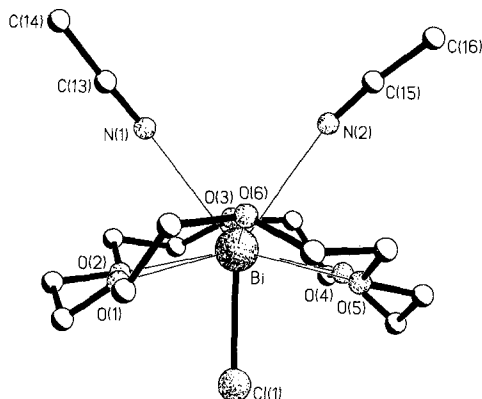


Abb. 4. Struktur des $[\text{BiCl}_2(\text{[18]Krone-6})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ -Ions von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Bi-Cl(1) 247.9(6), Bi-N(1) 282(2), Bi-N(2) 286(3); Cl(1)-Bi-N(1) 141.0(6), Cl(1)-Bi-N(2) 144.8(5), N(1)-Bi-N(2) 74.1(7).

von den O-Atomen des Kronenethers verzerrt prismatisch umgeben, und das Cl-Atom und die N-Atome der Acetonitril-Liganden besetzen je eine Prismenfläche. Damit wird verständlich, warum die Acetonitril-Liganden nicht wie bei **3** an der vom Kronenether abgewandten Seite koordinieren können. Eine denkbare sterische Wirkung des freien Elektronenpaares am Bi-Atom läßt sich, wie meistens bei Bi^{III} -Verbindungen^[13], nicht sicher feststellen. Nicht auszuschließen ist jedoch eine mögliche Vorzugsrichtung des freien Elektronenpaares entlang der Cl-Bi-Achse.

Eingegangen am 5. Oktober 1991 [Z 4955]

CAS-Registry-Nummern:

1, 107198-25-4; **2**, 138694-72-1; **3**, 138694-74-3; **4**, 138694-76-5.

- [1] E. Hough, D. G. Nicholson, A. K. Vasudevan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 427.
- [2] M. Schäfer, J. Pebler, B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, *45*, 1243.
- [3] M. Schäfer, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] G. B. Jameson, E. Blasó, H. R. Oswald, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 350.
- [5] Kristalldaten von **2** · 1.5 CH_3CN (− 65 °C): Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1274.9(3)$, $b = 1937.7(4)$, $c = 2765.6(6)$ pm, $Z = 8$, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\theta = 2-23^\circ$, 2897 beobachtete unabhängige Reflexe ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), H-Atomlagen isotrop, $R = 0.061$, $R_w = 0.045$ [12].
- [6] A. Åström, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3849.
- [7] Für das SbCl_6^- -Ion in $[\text{Rb}_4\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6]\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6$ wird eine Isomerieverschiebung von -3.2 mm s^{-1} angegeben: D. I. Baltrunas, S. P. Ionov, A. Yu. Aleksandrov, E. F. Makarov, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *20*, 55.
- [8] R. H. Herber, G. Carraquillo, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3693.
- [9] M. G. B. Drew, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1543.
- [10] Kristalldaten von **3** (− 80 °C): Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\theta = 2-25^\circ$, 2188 beobachtete unabhängige Reflexe ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), H-Atomlagen mit konstanten Temperaturfaktoren in berechneten Positionen, fehlgeordnete Cl-Atome an Sb(1) mit gemeinsamen Temperaturfaktoren, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 86.1 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.085$, $R_w = 0.060$ [12].
- [11] N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1063.

[12] Kristalldaten von **4** (− 80 °C): Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\theta = 1.5-28^\circ$, 4388 beobachtete unabhängige Reflexe ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), H-Atomlagen mit konstanten Temperaturfaktoren in berechneten Positionen, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 69.9 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.089$, $R_w = 0.079$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55941, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**.

Starke hyperkonjugative und induktive Effekte auf C-C-X-Bindungswinkel (X = Hauptgruppenelement): Kristallstruktur von Triethylboran und ab-initio-Untersuchungen**

Von Roland Boese*, Dieter Bläser, Norbert Niederprüm, Markus Nüsse, Waldemar A. Brett, Paul von Ragué Schleyer*, Michael Bühl und Nicolaas J. R. van Eikema Hommes

In scheinbar einfachen Verbindungen sind bemerkenswerte Abweichungen von erwarteten Geometrien zu finden. So ergaben Strukturbestimmungen von Molekülen mit dreifach koordiniertem Bor und dem Strukturelement $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}$ ungewöhnlich große C-C-B-Winkel von bis zu $120.2(5)^\circ$ ^[1]. Derart starke Aufweitungen des Tetraederwinkels (109.47°) beruhen sicherlich nicht alleine auf abstoßenden intramolekularen^[2] oder intermolekularen^[3] Wechselwirkungen. So beträgt der C-C-B-Winkel in der Hochtemperaturphase von Triethylboroxin **1** $118.3(1)^\circ$ ^[3], wobei keine starken abstoßenden Wechselwirkungen erkennbar sind – die kürzesten intermolekularen nichtbindenden $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände betragen 2.39 \AA .

Sind die großen C-C-B-Bindungswinkel auf Hyperkonjugation zurückzuführen? Um diese Frage zu beantworten, verglichen wir die Resultate der Röntgenstrukturanalyse von Et_3B **2**^[4], das ein formal unbesetztes Bor-p-Orbital aufweist, mit denen des Natriumsalzes von Et_4B^- **3**^[6], in dem keine Hyperkonjugation möglich ist. Weiterhin haben wir ab-initio-Geometrieoptimierungen auf dem MP2/6-31 G*-Niveau^[7] an **2** und **3** durchgeführt und darüber hinaus an Ethylboran (in mehreren Konformationen), an $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_3^-$, sowie der gesamten Serie von Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ mit Elementen der zweiten (X = Li, BeH, BH_2 , CH_3 , NH_2 , OH, F) und dritten (Na, MgH, AlH_2 , SiH_3 , PH_2 , SH, Cl) Periode. Mit all diesen Daten ist es möglich, die Befunde bei den Borverbindungen in einem allgemeinen Zusammenhang zu interpretieren.

Die Molekülstruktur von **2** (Abb. 1 links) weicht nur leicht von der erwarteten C_{3h} -Symmetrie ab. Die B-C-Abstände betragen $1.573(1) \text{ \AA}$ (Mittelwert). Die kürzesten nichtbindenden $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände sind 2.50 \AA (intramolekular, zwischen den Ethylgruppen) und 2.44 \AA (intermolekular,

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser, Dr. N. Niederprüm, M. Nüsse, Dr. W. A. Brett
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 3–5, W-4300 Essen 1
Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. N. J. R. van Eikema Hommes,
Dipl.-Chem. M. Bühl
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen, Germany

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, in Erlangen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Convex Computer Corporation unterstützt. N. J. R. van E. H. war Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und M. B. Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

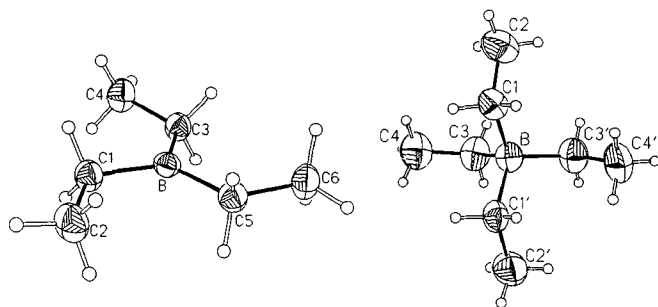


Abb. 1. Links: Struktur von **2** im Kristall, die Ellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Bindungslängen [Å] und Winkel [°], Standardabweichungen 0.001 Å und 0.1°: B-C1 1.575, B-C3 1.573, B-C5 1.572, C1-C2 1.533, C3-C4 1.525, C5-C6 1.530; C1-B-C3 120.2, C1-B-C5 120.0, C3-B-C5 119.7, B-C1-C2 118.7, B-C3-C4 118.7, B-C5-C6 119.3; C2-C1-B-C3 178.4, C2-C1-B-C5 -0.9, C4-C3-B-C1 6.5, C4-C3-B-C5 -174.2, C6-C5-B-C1 -177.1, C6-C5-B-C3 3.7. Rechts: Struktur von **3** im Kristall, die Ellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Das Kation mit drei umgebenden Dioxanmolekülen wurde in der Darstellung weggelassen. Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B-C1 1.643(5), B-C3 1.649(6), C1-C2 1.540(6), C3-C4 1.519(7); C1-B-C1' 107.4(4), C1-B-C3 109.6(2), C1-B-C3' 110.8(3), C3-B-C3' 108.6(4), B-C1-C2 116.4(3), B-C3-C4 116.3(3).

siehe Packungsdarstellung Abb. 2), sie sollten daher für die Molekülgeometrie von untergeordneter Bedeutung sein. Der mittlere C-C-B-Winkel in **2** beträgt $118.9(2)^\circ$ und ist fast so stark aufgeweitet wie der in Triethylboroxin **1**. Die MP2/6-31 G*-Geometrie von **2** (C_{3h} -Symmetrie) hat den gleichen C-C-B-Bindungswinkel (118.4°).

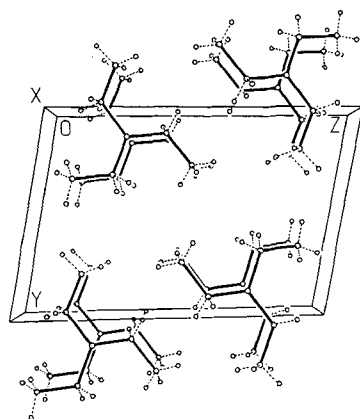


Abb. 2. Packung von **2** in der Elementarzelle, die intermolekularen H...H-Abstände zwischen den Stapeln betragen 2.44 Å.

Die kristallographische Symmetrie von **3** ist C_2 (Abb. 1 rechts). Die B-C-Abstände (1.646(4) Å, Mittelwert) sind größer (0.06–0.10 Å) als die von **2** und von tetrakoordinierten Mono- und Diethyl-Borverbindungen^[8] (1.599 Å, Mittelwert). Die C-C-B-Winkel in **3** liegen mit $116.4(2)^\circ$ in derselben Größenordnung wie in ähnlichen Verbindungen^[8] (115.6° , Mittelwert) und sind nur geringfügig kleiner als in **1** und **2**. Die kürzesten intramolekularen nichtbindenden H...H-Abstände zwischen den Ethylgruppen (2.35 Å) und die kürzesten intermolekularen Abstände (2.41 Å) sollten wie in **2** für die C-C-B-Winkel von untergeordneter Bedeutung sein. Daher müssen eher induktive als sterische und hyperkonjugative Effekte für die großen C-C-B-Winkel in **3** verantwortlich sein. Dies bestätigt der C-C-B-Winkel von 113.1° , den wir für die kleinere Stammverbindung, das Anion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_3^-$ berechnen, in dem keine sterischen Ab-

stoßungen vorhanden sind, sowie der Wert für **3** mit D_{2d} -Symmetrie (116.1° ; MP2/6-31 G*).

Wie in Abbildung 3 zusammenfassend gezeigt, erstreckt sich der Bereich von C-C-X-Winkeln (ab initio, MP2/6-31 G*-Niveau) in der ganzen Reihe von Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Li}-\text{F}$, $\text{Na}-\text{Cl}$) von ca. 105° für $\text{X} = \text{BH}_2$ bis 118° für $\text{X} = \text{Li}$ (Recherchen in der Cambridge Structural Database lassen ebenfalls erkennen, daß stark aufgeweitete C-C-X-Winkel durchaus üblich sind; Tabelle 1^[9]). Die allgemeine Tendenz ist, daß die C-C-X-Winkel mit den Elektronegativitäten (nach Allred-Rochow) von X ^[12] korrelieren (Element- und Gruppenelektronegativitäten sind hier ähnlich), wie die unterbrochene Linie in Abbildung 3 verdeutlicht.

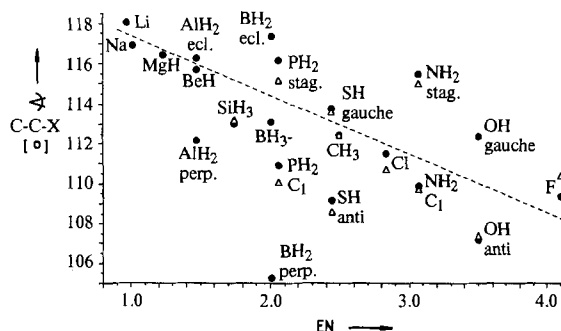


Abb. 3. Elektronegativität EN (nach Allred-Rochow) und C-C-X-Winkel (MP2/6-31 G*) von Hauptgruppenelement-Ethylverbindungen (schwarze Punkte). Die experimentellen Daten stammen aus „Landolt-Börnstein“, II, Band 15, Springer, Berlin, 1987, und wurden zum Vergleich mit angegeben (Dreiecke). Die unterbrochene Linie deutet den allgemeinen Trend zu kleineren Winkeln mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten an (induktiver Effekt). Abweichungen sind vornehmlich auf hyperkonjugative Effekte zurückzuführen (siehe Text). Beachtenswert sind die großen Winkelunterschiede, wenn zwei Konformationen möglich sind. ecl. = ecliptisch, stag. = gestaffelt, perp. = perpendicular („senkrecht“). Näheres siehe Text.

Tabelle 1. Röntgenographisch bestimmte Bindungswinkel $\alpha \cong \text{C-C-X}$, $\text{X} =$ Hauptgruppenelement) von Verbindungen mit dem Strukturelement Et-X.

X	n [a]	$\alpha \pm \sigma [^\circ]$	$\alpha_{\min} [^\circ]$	$\alpha_{\max} [^\circ]$
Be	2	115.35 ± 0.95	114.67	116.02
Mg	7	120.73 ± 6.98	111.65	129.58
B	88	115.50 ± 3.38	100.08	128.07
Al	51	116.82 ± 4.78	105.59	133.74
C	3431	113.50 ± 4.53	74.88	159.66
Si	24	116.69 ± 3.88	112.87	132.03
N	3105	118.60 ± 3.41	75.42	145.88
P	1410	115.64 ± 3.89	95.85	137.47
O	1751	110.01 ± 5.44	83.96	164.32
S	245	112.69 ± 3.99	88.83	139.53

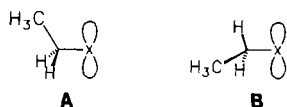
[a] n = Anzahl der untersuchten Verbindungen [9].

Substituenten mit höheren Elektronegativität haben kleinere C-C-X-Winkel zur Folge. Die Situation ist vergleichbar mit der eines Carbokation/Anion-Paares: Elektroposivere Substituenten X führen zu den größeren Winkeln in den stark pyramidalisierten Carbanionen (z.B. in polaren metallorganischen Verbindungen). Daraus ist erkennbar, daß die aufgeweiteten C-C-B-Winkel, $\text{C-C-B} = 113.1^\circ$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_3^-$ (MP2/6-31 G*) und in Et_4B^- , $\text{C-C-B} = 116.4^\circ$ in der Röntgenstrukturbestimmung und 116.1° in der MP2/6-31 G*-Struktur, primär eine Folge des Sigma- (induktiven) Effektes von Bor ohne freiem p-Orbital sind.

Abweichungen vom „normalen“ Befund (d.h. Punkte, die weit von der unterbrochenen Linie in Abb. 3 entfernt liegen), sind primär auf Hyperkonjugationseffekte zurückzuführen. Besonders deutlich ist dies bei der Verkleinerung des C-C-B-Winkels auf 105.3° in der Konformation von $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{BH}_2$, in der die BH_2 -Ebene senkrecht zur C-C-B-Ebene steht (perp. in Abb. 3) und damit das leere Bor-p-Orbital in der C-C-B-Ebene liegt, was die Hyperkonjugation mit der C-C-Bindung ermöglicht.

In der *ecliptischen* Konformation, in der das leere Bor-p-Orbital senkrecht zur C-C-B-Ebene steht, wird der C-C-B-Winkel indirekt beeinflusst. Hier findet Hyperkonjugation mit dem leeren p-Orbital über die beiden bindenden Orbitale der äquivalenten α -C-H-Bindungen statt (die einen Diederwinkel von etwa 30° aufweisen). Der elektronenziehende Effekt aus dem CH_2 -Orbital mit π -Symmetrie bewirkt, daß die antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen reduziert werden, dadurch gewinnt das Orbital mit $\text{H}\cdots\text{H}$ -bindendem Charakter einen größeren Einfluß. Als Folge verringert sich der H-C-H-Winkel in Et_3B (MP2/6-31 G*) auf 103.1° und entsprechend der Thorpe-Ingold-Hypothese^[13] wird der C-C-B-Winkel auf 117.4° geöffnet.

Hat die Gruppe X mehr π -Donor- als π -Acceptor-eigenschaften, bewirkt negative Hyperkonjugation mit einem freien Elektronenpaar einen größeren C-C-X-Winkel. So wird z.B. für $\text{X} = \text{NH}_2$ in der *gestaffelten* (staggered) Konformation mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in *anti*-Position zur C-C-Bindung ein größerer C-C-X-Winkel von 115.5° errechnet. In *trans*-Konformation, z.B. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ sind daher die kleineren C-C-X-Winkel (ca. 107.2°) indirekt verursacht, wie in Schema 1 zusammengefaßt.



Schema 1. Grenzfälle der Orientierung des p-Orbitals des Hauptgruppenelements X zur Ethylgruppe. Links „senkrechte“, rechts ecliptische Konformation A bzw. B. Bei einem leeren Orbital in A wird der C-C-X-Winkel kleiner, bei einem besetzten größer. In B wird bei einem leeren Orbital der H-C-H-Winkel kleiner, der C-C-X-Winkel größer, bei einem besetzten der H-C-H-Winkel größer und der C-C-X-Winkel kleiner.

Der ideale „ sp^3 “-Bindungswinkel von 109.47° erfordert grundsätzlich tetraedrische Symmetrie und kann daher nicht allgemein erwartet werden. Er ist „eher die Ausnahme als die Regel in der Organischen Chemie“^[14]. Abbildung 3 und Tabelle 1 verdeutlichen, wie vielfältig Molekülgeometrien sind und daß allzu häufig die Bindungswinkel sogar in einfachen organischen Verbindungen den immer wieder gemachten Verallgemeinerungen nicht entsprechen.

Eingegangen am 14. Oktober 1991 [Z 4968]

CAS-Registry-Nummern:

2, 97-94-9; 3, 15523-24-7; 3·3 Dioxan, 138785-29-2; EtBeH , 6917-57-3; EtMgH , 63533-53-9; EtBH_2 , 25070-50-2; EtAlH_2 , 14914-86-4; EtCH_3 , 74-98-6; EtSiH_3 , 2814-79-1; EtNH_2 , 75-04-7; EtPH_2 , 593-68-0; EtOH , 64-17-5; EtSH , 75-08-1.

- [1] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 597–615.
- [2] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1013–1028.
- [3] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247.
- [4] 2 (Fp = 182.3 K) wurde in einer Kapillare mit einem rechnergesteuerten Miniaturzonenschmelzverfahren [5] bei 161 K kristallisiert, die Datensammlung erfolgte bei 150 K . Nicolet R3/mV-Diffraktometer mit Tieftemperaturanlage eigener Konstruktion, MoK_α -Strahlung, verwendete Programme: SHELXTL-plus (Version 4.11). Kristallgröße: 0.3 mm Durchmesser (zylindrisch). Triklin, $a = 4.172(1)$, $b = 7.803$, $c =$

$11.727(2)\text{ Å}$, $\alpha = 100.23(1)$, $\beta = 96.35(1)$, $\gamma = 94.60(1)^\circ$, $V = 368.3(1)\text{ Å}^3$, $Z = 2$. Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{ver.}} = 0.884\text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 2133 unabhängige Intensitäten, 1815 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), 124 Parameter, Wasserstoffatome ohne geometrische Einschränkungen und mit individuellen isotropen Versetzungsfaktoren verfeinert, alle anderen Atome mit anisotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.048$, $R_w = 0.058$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 6.63 \times 10^{-3} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.28 e Å^{-3} .

- [5] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316–319.
- [6] Strukturbestimmung von 3, kristallisiert mit drei Molekülen Dioxan: Der Kristall mußte in der Mutterlauge gehalten werden und unterhalb 270 K präpariert werden; ein Abkühlen unter 250 K zerstört den Einkristall. Größe $0.33 \times 0.27 \times 0.18\text{ mm}^3$. Monoklin, $a = 18.071(3)$, $b = 10.916(2)$, $c = 15.453(3)\text{ Å}$, $\beta = 125.31(1)^\circ$, $V = 2487.4(8)\text{ Å}^3$; $Z = 4$, $T = 250\text{ K}$, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.283$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2212 unabhängige Intensitäten, 1193 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), 141 Parameter, Wasserstoffatome verfeinert als starre Gruppe mit gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren für jede Gruppe, alle anderen Atome wurden mit anisotropen Versetzungsfaktoren verfeinert. $R = 0.056$, $R_w = 0.051$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 1.7 \times 10^{-4} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.26 e Å^{-3} . Weitere Daten wie unter 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320332 für 2, CSD-320331 für 3, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [8] a) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2109–2116; b) M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *ibid.* **1990**, *123*, 713–718; c) R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1988**, *121*, 1381–1392; d) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1988**, *121*, 597–615; e) M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *ibid.* **1990**, *123*, 707–712.
- [9] Die Daten stammen aus der Cambridge Structural Database (CSD), Version vom 8.5.1991 mit 90296 Einträgen unter Verwendung des Cambridge Structural Database System (CSDS) Version 4.40 [10]. Nur Kristallstrukturen, die das Strukturelement X-Et (X = Element der zweiten und dritten Periode) beinhalten, mit R-Werten zwischen 0.001 – 0.08 wurden berücksichtigt. Der Bindungstyp und die Geometrie an den jeweils angegebenen Elementen wurde nicht speziell berücksichtigt. Trotz der relativ hohen Standardabweichungen ergab der t-Test [11], daß die Winkel im Vergleich der verschiedenen Gruppen untereinander mit Ausnahme zu denen mit Be und Si signifikant verschieden sind.
- [10] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146.
- [11] R. Kaiser, G. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1972**, S. 25.
- [12] a) T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419; b) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1647–1660.
- [13] Siehe P. von R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1368–1373.
- [14] K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin, New York, **1966**, S. 13.

Durchflußreaktor-getriebene Chemilumineszenz-oszillationen bei der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -katalysierten Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

Von Harry R. Weigt*

Die Belousov-Zhabotinskii(BZ)-Reaktion^[1] – im engeren Sinn die Metall-Ionen-katalysierte Oxidation von Malonsäure durch Bromat/Schwefelsäure – gilt als schon klassisches Modellsystem für die Bildung dissipativer Strukturen^[2]. In ihrem Verlauf treten beim Überschreiten bestimmter, kritischer Parameter und bei geeigneter Reaktionsführung fern vom Gleichgewicht zum Beispiel selbstregte Konzentrationsoszillationen oder auch räumlich sowie raumzeitlich organisierte Reaktionszustände auf^[3]. Der zugrundeliegende, äußerst komplexe Mechanismus ist jedoch noch lange nicht geklärt^[4].

Eine interessante Erweiterung herkömmlicher Untersuchungsmethoden ist die Einbeziehung auch elektronisch angeregter Spezies auf der Basis einer in mehreren BZ-Systemen selbstentstehenden, oszillierenden Chemilumineszenz

[*] Dr. H. R. Weigt
Fachbereich Physik der Universität
Am Neuen Palais 10, O-1571 Potsdam