

Verzerrte Moleküle: Störungsdesign, Synthesen und Strukturen**

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Christian Näther, Zdenek Havlas,
Hans-Friedrich Herrmann, Claudia Arad, Ilka Göbel, Andreas John,
Jochen Meuret, Sabine Nick, Andreas Rauschenbach, Wolfgang Seitz,
Thorsten Vaupel und Bahman Solouki

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Struktur eines Moleküls kann sich mit seiner Energie und damit seiner Elektronenverteilung innerhalb der Zeitskala dynamischer Relaxation beträchtlich ändern. Ausgehend von Vergleichen geeigneter Meßdaten verwandter Verbindungen und unterstützt durch quantenchemische Näherungsrechnungen lassen sich daher ladungsgestörte und/oder räumlich überfüllte Moleküle entwerfen, deren Synthese, Handhabung und Strukturbestimmung – unter oft extremen und vor allem weitgehend aprotischen Bedingungen – zu manchen Überraschungen führt. Dabei werden neue Strukturprinzipien deutlich und altbekannte bestätigt. So enthalten einige der bei ultraschallförderter Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Natriummetall entstehenden Kontaktionenaggregate von Molekulanionen Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten. Vicinale Dimethylaminosubstituenten bewirken wie die isoelektronischen Isopropylgruppen sterische Überfüllung und erleichtern die Oxidation zu Molekulkationen durch energetisch günstige Delokalisierung der erzeugten positiven Ladung. Moleküle und Molekülionen, in denen sich eine gerade Anzahl von π -Elektronen über ein ungeradzahliges σ -Gerüst verteilt, bilden bevorzugt Cyanin-Untereinheiten aus; dies belegen auch die erstmals isolierten Salze von Ethen-Dikationen und Ethen-Dianionen mit C-C-Einfachbindung und gegeneinander verdrillten Molekühläften. – Insgesamt konnten in zwei Jahren über 50 unbekannte Strukturen bestimmt werden. Aus ihnen haben wir viel gelernt, insbesondere über Elektronentransfer und Kontaktionenpaar-Bildung in aprotischen Lösungen. Wir müssen aber auch erkennen, daß eine Beantwortung vieler Fragen – darunter vor allem „was kristallisiert wie und warum?“ – noch in weiter Ferne liegt.

Eigentlich ist alles viel komplizierter
Vorwort einer Frankfurter Doktorarbeit

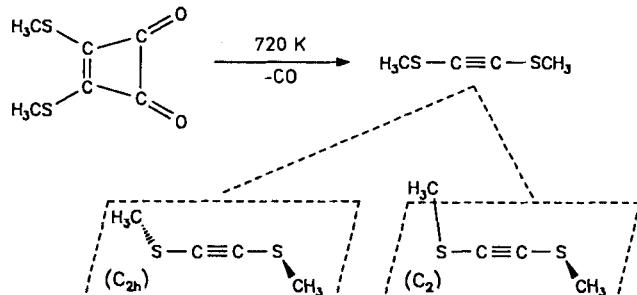
1. Ausgangspunkt: Strukturabschätzungen aus Meßdaten und näherungsweisen Energiehyperflächen-Berechnungen

Auch der überwiegend präparativ engagierte Chemiker profitiert erheblich, wenn er seine Spektren zusätzlich unter dem Gesichtspunkt „Molekülzustands-Fingerabdrücke“ betrachtet^[1]. Je ein Beispiel für Gasphase und Lösung sollen Vorgehen und Erkenntnisgewinn verdeutlichen.

1.1. Die Struktur von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ in der Gasphase

Die Gasphasenthermolyse von Bis(methylthio)cyclobutene-1,2-dion bei 720 K verläuft nach Photoelektronen(PE)-

spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik unter Eliminierung zweier energetisch günstiger Abgangsmoleküle CO ($\Delta H_{f,273}^0 = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$) weitgehend selektiv zu Bis(methylthio)acetylen^[2]. Dieses kann im Grundzustand in zwei Vorzugskonformationen vorliegen, in denen die Methylthiosubstituenten entweder coplanar oder zueinander senkrecht angeordnet sind (Schema 1). Zwischen beiden Möglichkei-



Schema 1. Gasphasen-Darstellung von Bis(methylthio)acetylen und dessen mögliche Konformationen.

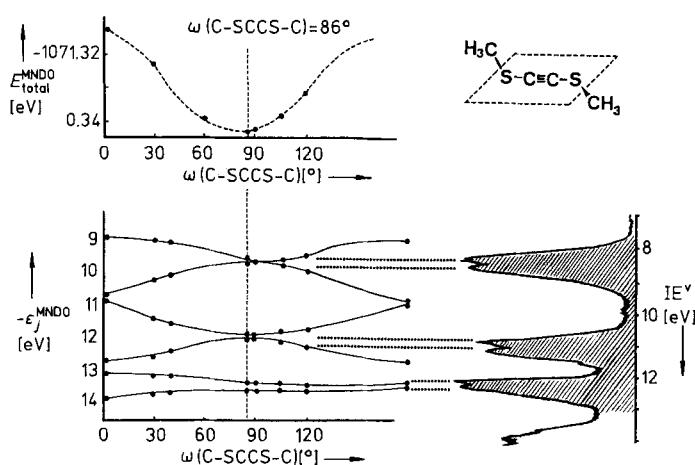
[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dipl.-Chem. C. Näther, Dipl.-Chem. I. Göbel, Dipl.-Chem. A. John, Dipl.-Chem. J. Meuret, Dipl.-Chem. S. Nick, Dipl.-Chem. A. Rauschenbach, Dipl.-Chem. W. Seitz, Dipl.-Chem. T. Vaupel, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main
Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS 16610 Prag (Tschechoslowakei)
Dr. H.-F. Herrmann
Hoechst AG
Postfach 800320, W-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 20. Mitteilung, und Moleküleigenschaften und Modelle, Essay 24. – 19. Mitteilung: H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, unveröffentlicht; Essay 23: [34].

ten lässt sich durch Berechnung einer eindimensionalen MNDO-Energiehyperfläche entscheiden, wobei als einziger der insgesamt $(3n - 6) = 30$ Freiheitsgrade des $n = 12$ Zentren aufweisenden Moleküls der Diederwinkel $\omega(\text{C}-\text{SCCS}-\text{C})$ berücksichtigt wird (Schema 2). Das MNDO-Potentialminimum wird bei einem Diederwinkel von 86° gefunden,

und die für die C_2 -Konformation berechneten MNDO-Eigenwerte reproduzieren über Koopmans-Korrelation, $-\epsilon_j^{\text{MNDO}} = \text{IE}_n^v$, die PE-spektroskopisch beobachteten drei Doppelbanden (Schema 2). Eine Bestimmung der Struktur

Oxidationssystem $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[4] liefert deren Radikalkationen^[1a, 5, 6] im Dublett-Grundzustand [Gl. (a)].

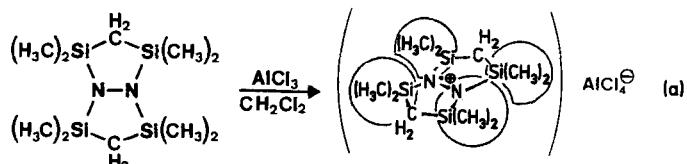


Schema 2. Oben: Eindimensionale Energienkurve für Bis(methylthio)acetylen in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω (C-SCCS-C); unten: Koopmans-Korrelation des Eigenwertmusters mit den PE-spektroskopisch ermittelten sechs niedrigsten vertikalen Ionisierungsenergien IE^v . Die Intensität der Banden im PE-Spektrum ist in Counts pro Sekunde (cps) angegeben.

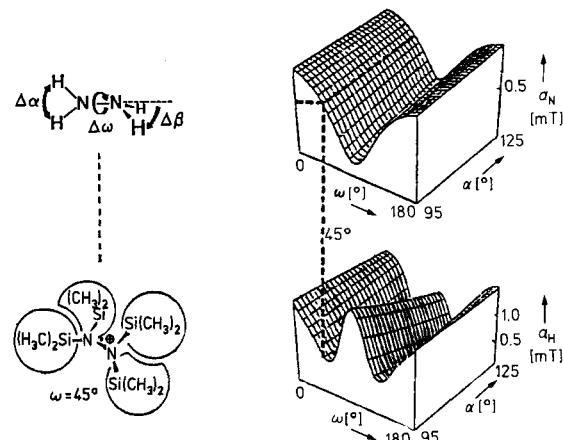
von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[3] bestätigt die aus dem Energienminum und durch den Vergleich der gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien mit dem berechneten Eigenwertmuster gefolgte Konformation; der Diederwinkel ω (C-SCCS-C) wird übereinstimmend zu 86° ermittelt^[3].

1.2. Die Strukturen von Radikalkationen $\text{R}_2\text{NNR}_2^{\cdot+}$ in Lösung

Die Oxidation silylsubstituierter Hydrazinderivate mit dem sauerstofffreien und selektiven Einelektronentransfer-



Das hochauflöste ESR-Spektrum des eingebetteten 1,5-Diaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan-Derivates kann einschließlich der ²⁹Si-Kopplungen (natürliche Häufigkeit 4.5%) zufriedenstellend simuliert werden^[5]. Probleme bereitet dagegen ein Vergleich mit analogen Silylhydrazin-Radikalkationen wie $((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si})_2\text{N}^{\cdot+}\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ^[5], welcher wegen der verschiedenenartigen Winkelabhängigkeit der dominierenden Kopplungen a_N und a_H erst nach deren näherungsweiser quantenchemischer Berechnung an der Modellverbindung $\text{H}_2\text{N}^{\cdot+}\text{NH}_2$ gelingt^[5, 6] (Schema 3).

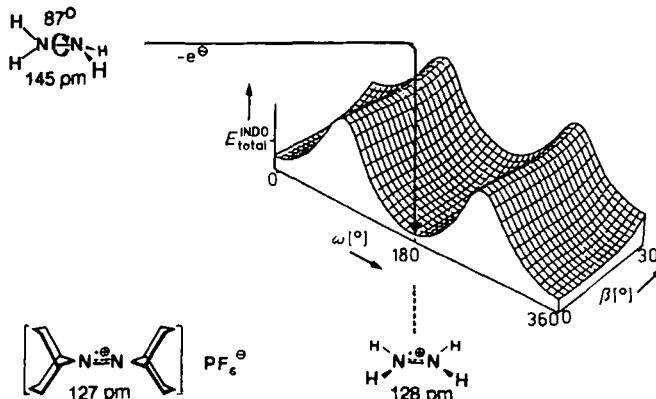


Schema 3. INDO-Hyperflächen zur Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten a_N und a_H von $\text{H}_2\text{N}^{\cdot+}\text{NH}_2$ und Strukturabschätzung (---) für das sterisch überfüllte Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkation in Lösung [5, 6].



Hans Bock promovierte 1958 an der Ludwig-Maximilians-Universität München über Reaktionen des Raketentreibstoffes Hydrazin und habilitierte sich 1964 mit einer Arbeit über Farbe und Konstitutionen bei Azo-Verbindungen. In drei anschließenden Gastdozenten-Jahren an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich entstand unter Federführung seines väterlichen Freundes Edgar Heilbronner das dreibändige „HMO-Modell und seine Anwendung“. 1968 erhielt er den Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften in Göttingen und einen Ruf an die Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt. Präparative Nichtmetall-Chemie, physikalische Messungen und quantenchemische Rechnungen blieben auch weiterhin das Markenzeichen seiner Arbeitsgruppe. Kurzlebige, teils interstellare Moleküle werden unter unimolekularen Bedingungen erzeugt und PE-spektroskopisch nachgewiesen, Radikalkationen und ihre Ionenpaare in aprotischen Lösungen durch ESR/ENDOR-Signalmuster charakterisiert und die zugehörigen Molekülzustände einschließlich Strukturänderungen anhand von Energienkurven-Berechnungen diskutiert. Die Leistungen des engagierten Hochschullehrers brachten ihm zahlreiche Auszeichnungen, darunter die Mitgliedschaft in mehreren Akademien (Mainz, Göttingen, Halle), den Frederic Stanley Kipping Award der American Chemical Society und den Wilhelm-Klemm-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker; die Universität Hamburg verlieh ihm 1988 die Ehrendoktorwürde. Seit 1977 ist er Auswärtiges Wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft und seit 1981 Adjunct Professor der University of Michigan, Ann Arbor.

Für das Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkation in Lösung lässt sich hieraus ein durch die gegenseitige Abstoßung der vier voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen erzwungener Verdrillungswinkel zwischen den beiden Molekülhälften von etwa 45° abschätzen^[1a, 5] (Schema 3). Die dieser Abschätzung zugrundeliegende INDO-Energiehyperfläche für das unsubstituierte Hydrazin-Radikalkation^[5, 6] (Schema 4) sagt dessen vollständige Einebnung (D_{2h} -Symmetrie) und einen infolge der Bildung einer Zweizentren/Dreielektronen-Mehrfachbindung gegenüber $\text{H}_2\text{N} \cdots \text{NH}_2$ um 17 pm (!) auf 128 pm verkürzten N-N-Abstand voraus. Beide Voraussa-



Schema 4. INDO-Energiehyperfläche für $\text{H}_2\text{N} \cdots \text{NH}_2$ und N-N-Bindungslänge im Hexafluorophosphatsalz eines Tetraalkylhydrazin-Radikalkations (vgl. Text).

gen wurden wenig später durch die Strukturbestimmung des Salzes eines durch sterische Umhüllung kinetisch stabilisierten Tetraalkylhydrazin-Radikalkations experimentell bestätigt: Das Radikalkation ist planar und der N-N-Abstand beträgt 127 pm^[7].

1.3. Quintessenz: Strukturen von Molekülen in bestimmten Molekülzuständen

Die aus umfangreichen PE-spektroskopischen Untersuchungen in der Gasphase^[8] und ESR/ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung^[9] ausgewählten Beispiele (Schemata 1–4) belegen, daß geeignete Korrelationen experimenteller und quantenchemischer Molekülzustandsdaten zusammen mit näherungsweisen Energiehyperflächen-Berechnungen^[6] sehr wohl ermöglichen, Strukturen kurzlebiger, präparativ nicht isolierbarer Moleküle und Molekülionen zufriedenstellend abzuschätzen.

Molekülzustände sind – wie beispielsweise photochemische Syntheseschritte oder auch Redoxreaktionen dokumentieren – die eigentlichen „chemischen Bausteine“ und lassen sich insbesondere entlang von Energie^[1a, d] (Abb. 1) und Zeitskalen^[10] (Abb. 2) übersichtlich anordnen.

Zur näheren Erläuterung der heutzutage verfügbaren vielfältigen Molekülzustands-Meßdaten entlang von Energie- und Zeitskalen (Abb. 1 bzw. 2) seien stellvertretend die PE-^[1c, 8] und die ESR/ENDOR-Spektroskopie^[9, 11] herausgegriffen, die sich bei der Planung der hier beschriebenen Strukturuntersuchungen an Molekülen als nützlich erwiesen haben: „Vertikale“, d. h. mit einer Zeitauflösung von

$<10^{-15}$ s registrierte Ionisierungsenergiemuster lassen sich via Koopmans-Theorem, $\text{IE}_n^* = -\varepsilon_j^{\text{SCF}}$, mit den für das Neutralmolekül M berechneten SCF-Eigenwerten näherungsweise korrelieren^[1, 8] (vgl. Schema 2). ESR/ENDOR-Signalmuster werden mit einer geringeren Zeitauflösung von $>10^{-8}$ s, d. h. lange nach Einsetzen der Moleküldynamik bei etwa 10^{-13} s, „adiabatisch“ aufgezeichnet, und die detektierten Spinpopulationen ϱ_μ an Radikalionenzentren μ können z. B. nach der McConnell-Beziehung, $\varrho_\mu \propto c_{j_\mu}^2$ mit den Orbitalkoeffizienten-Quadraten $c_{j_\mu}^2$ in Beziehung gesetzt werden^[11]. Beide Meßmethoden ergänzen sich insbesondere bei Radikalkationen wegen ihrer unterschiedlichen Zeitauflösung und ermöglichen zusammen mit näherungsweise berechneten Hyperflächen (vgl. Schemata 3 und 4) die Strukturänderungen bei adiabatischen Einelektronen-Oxidationen $M \rightarrow M^{+\bullet} + e^\bullet$ abzuschätzen.

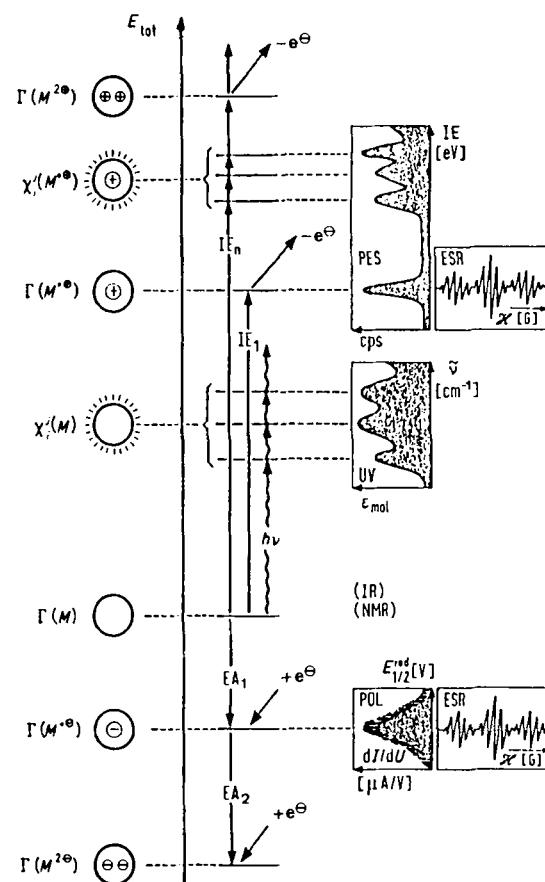


Abb. 1. A: Schematische Energieskala elektronischer Grund- (Γ) und angeregter Zustände (χ) eines Neutralmoleküls M sowie seiner durch Ionisierung oder Oxidation erzeugten Radikalkationen $M^{+\bullet}$ und Dikationen M^{2+} und der bei Elektronenaufnahme entstehenden Radikalanionen $M^{-\bullet}$ und Dianionen M^{2-} . B: Als repräsentative Methoden zur Ermittlung von Zustandsmeßdaten sind die in den hier beschriebenen Untersuchungen verwendeten UV-, PE-, ESR- und ENDOR-Spektroskopievarianten sowie die Polarographie oder Cyclovoltammetrie CV ausgewählt worden.

Zahlreiche Molekülzustands-Meßdaten (Abb. 1) lassen sich vorteilhaft mit einem qualitativen, durch quantenchemische Berechnungen stützbaren Molekülzustandsmodell diskutieren, welches vereinfachend nur die Verknüpfung der Zentren, ihre räumliche Anordnung sowie ihre effektiven Kernpotentiale und die resultierende Elektronenverteilung berücksichtigt^[11] (Schema 5). Diese drastischen Vereinfachungen

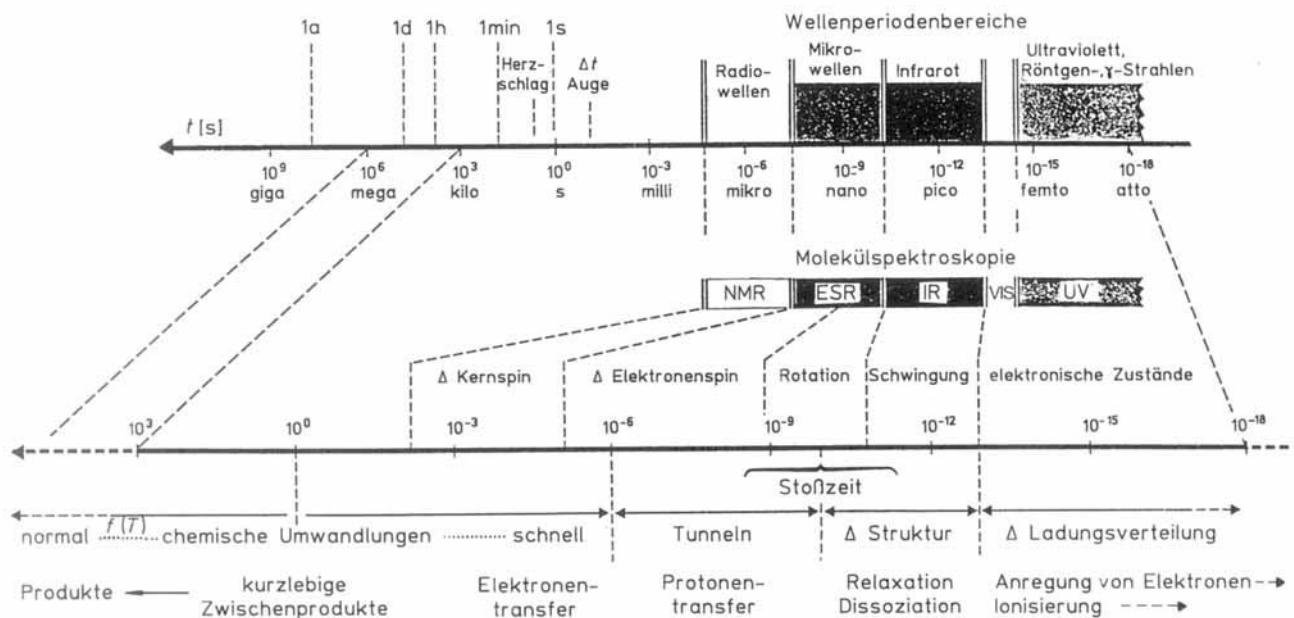
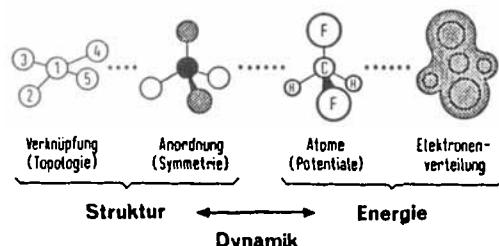


Abb. 2. Schematische Zeitskala für Molekülzustände und ihre Veränderungen (in Sekunden, der zwischen menschlichem Herzschlag und der Auflösung unseres Schlags liegenden Zeiteinheit [10]).

chungen lassen jedoch hervortreten, daß jeder so definierte Molekülzustand eine bestimmte Struktur haben muß und daß Änderungen seiner Energie und Ladungsverteilung (Abb. 1) über die Molekuldynamik (Abb. 2) verlaufende Strukturänderungen bewirken müssen.



Schema 5. Qualitatives Molekülzustandsmodell.

Ausgehend von Molekülzustandsbetrachtungen anhand geeigneter Meßdaten und ergänzt durch quantenchemische Näherungsrechnungen sind die nachstehend beschriebenen Synthesen ladungsgestörter Moleküle, ihre Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung geplant und durchgeführt worden.

2. Alkalimetallorganische Verbindungen mit inter- und intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten – Beispiele für den Nutzen quantenchemischer Strukturberechnungen

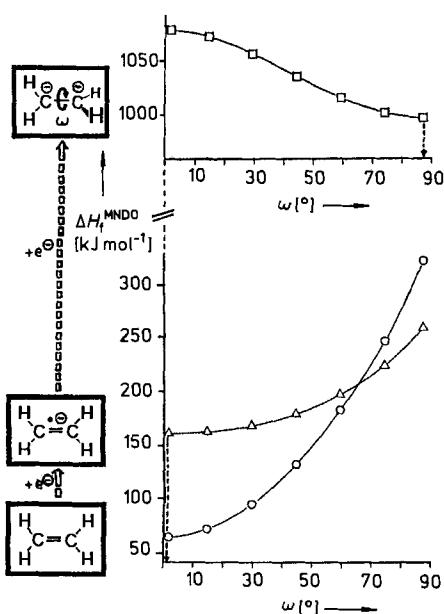
Perphenylierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Tetraphenylethen^[12, 13], Tetraphenylallen^[14, 15] oder Tetraphenylbutadien^[16, 17] lassen sich unter Argon und aprotischen Bedingungen an Alkalimetallspiegeln reduzieren; aus 1,1-Diphenylethen entsteht unter C-C-Verknüpfung das Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dianion^[18]. In den Reduktionsprodukten wie in vielen bereits bekannten^[19] alkalimetall-

organischen Kontaktionen-Aggregaten werden die negativen Ladungen der Molekülionen und -Dianionen durch die Alkalimetall-Kationen kompensiert, die meist solvatisiert und in den hier beschriebenen Natriumverbindungen teilweise sandwichartig durch zwei Benzolringe komplexiert vorliegen. Die Diskussion dieser neuartigen Molekülionen-Salze soll zugleich den Nutzen vorausgehender und nachträglicher quantenchemischer Berechnungen^[14–18] demonstrieren.

2.1. Tetraphenylethen

Ethen, der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff hat interessante Molekülzustandseigenschaften: Bei Energieerhöhung durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung um 418 kJ mol^{-1} geht er aus einem Grundzustand $\tilde{X}^1\text{A}_g$ mit D_{2h} -Symmetrie in den $\tilde{\Lambda}^1\text{B}_{1u}$ -Zustand über, für den nach vibronischer Relaxation zwei senkrecht zueinander angeordnete H_2C -Molekühlhälfte postuliert werden^[20].

Angeregt durch diesen spektroskopischen Befund haben wir durch näherungsweise Energiehyperflächen-Berechnungen in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω abgeschätzt, welche Strukturänderungen bei Redoxreaktionen von Ethen^[12, 21] zu erwarten sein könnten: Für den Grundzustand des Neutralmoleküls wird die bekannte D_{2h} -Gasphasenstruktur reproduziert (Schema 6: o). Für eine fiktive, die stabilisierenden Effekte von Gegenkationen nicht berücksichtigende Elektronenaufnahme wäre nach den Enthalpiewerten ΔH_f^{MNDQ} Energie aufzuwenden, und das dabei gebildete Ethen-Radikal anion könnte infolge seiner flachenen Potentialmulde (Schema 6: Δ) gegebenenfalls geringe Abweichungen von der Planarität aufweisen. Die mit „ruder“ Quantenchemie unter unrealistischem Energieaufwand erzwungene Einlagerung eines zweiten Elektrons zum Ethen-Dianion sollte die beiden negativ geladenen Molekühlhälfte beträchtlich gegeneinander verdrillen (Schema 6: \square).



Schema 6. MNDO-Bildungsenthalpien für Ethen, sein Radikal anion und sein Dianion in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω ($\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$).

Trotz erheblicher Bedenken, daß die ohne explizite Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für das Ethen-Dianion erhaltenen semiempirischen Rechenergebnisse eher unter „se non e vero, e ben trovato“^[22] einzuordnen sein könnten, haben wir Phenylsubstituenten zur besseren Ladungsdelokalisierung ausgewählt und Tetraphenylethen^[23] in aprotischem ($c_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm) Diethylether unter Argon mit einem bei 10^{-4} mbar erzeugten Natriumspiegel umgesetzt (Abb. 3a). Die für die grünen, metallisch glänzenden und extrem lufempfindlichen Kristalle im 210 K kalten Stickstoffstrom ermittelte „Band“-Struktur (Abb. 3b), erschließt

sich bei näherem Betrachten (Abb. 3c–e) wie folgt: Die Zweifachreduktion des ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu seinem Dianion^[24] verlängert die C-C-Doppelbindung um 13 pm(!) zu einer C-C-Einfachbindung, und die beiden Molekühlhälfte, in denen die negativen Ladungen energetisch günstig cyaninartig $\text{C}_6^{\delta-}\text{C}=\text{C}_6^{\delta-}$ delokalisiert sind (vgl. Abschnitt 6), verdrillen sich um 56° gegeneinander (Abb. 3c). Im Kontaktionenpaar (Abb. 3d) ist das zweifach Ether-solvatisierte $\text{Na}^{\delta+}$ -Gegenion an eine Kette von sechs Kohlenstoffzentren koordiniert, die von Phenylring I über die zentrale C-C-Bindung zum Ring II reicht. Die Kontaktionenpaar-Einheiten werden durch Dibenzolnatrium-Sandwich-Glieder^[25, 26] (Abb. 3e) zu einer unendlichen Polymerkette (Abb. 3b) verknüpft.

Über die Bildung des Produktes der Zweifachreduktion von Tetraphenylethen mit der unerwarteten Kontaktionen-tripel-Polymerstruktur sind folgende teils experimentell gestützte Spekulationen möglich^[12] (vgl. Abschnitt 4): Tetraphenylethen weist ein ebenes $\text{C}_2\text{C}=\text{C}_2$ -Gerüst auf, um das die vier Phenylgruppen mit Winkeln zwischen 45 und 53° verdrillt sind^[23], so daß sie die Ethen- π -Elektronenwolken durch ihre *ortho*-Wasserstoffatome weitgehend abdecken (Abb. 3a). Bei Einelektronentransfer entsteht zunächst das Radikal anion $M^{\bullet-}$, welches wegen seiner dem sterisch überfüllten Neutralmolekül ähnlichen Struktur nur solvensgetrennte Radikalionenpaare $M_{\text{solv}}^{\bullet-} \cdots \text{Na}_{\text{solv}}^{\bullet+}$ bilden und daher insbesondere in etherischer Lösung vermutlich bevorzugt nach $2M^{\bullet-} \rightarrow M + M^{2-}$ disproportionieren sollte. Das dabei gebildete Dianion wird infolge der beträchtlichen Strukturänderungen, welche die zentrale C-C-Bindung offenlegen (Abb. 3c), als Kontaktionenpaar $[M^{2-}\text{Na}^{\bullet+}(\text{OR}_2)_2]^\bullet$ stabilisiert (Abb. 3d). Unter den gewählten Reduktionsbedingungen kristallisiert die durch Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten (Abb. 3e) verknüpfte Polymerkette aus (Abb. 3b).

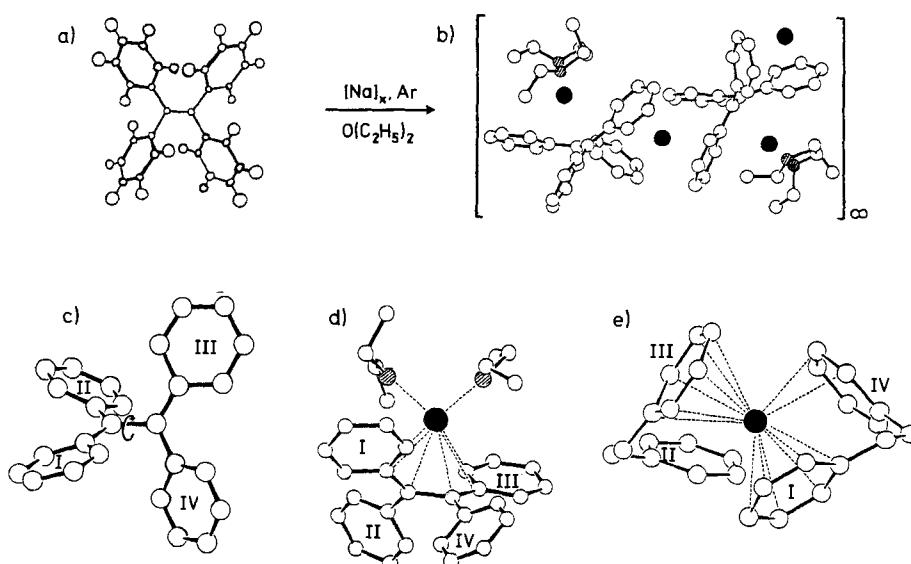
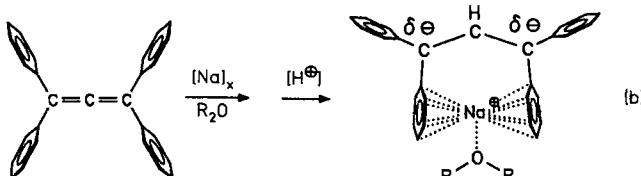


Abb. 3. Die Ergebnisse von Einkristallstrukturuntersuchungen an a) Tetraphenylethen [23], b) dem Produkt seiner Zweifachreduktion mit Natrium in Diethylether, einer Kette aus über Dibenzolnatrium-Sandwich-Glieder (e) verknüpften Kontaktionenpaaren (d) aus dem Dianion (c) mit doppelt Ether-solvatisierten $\text{Na}^{\delta+}$ -Gegenionen [12]. Folgende Strukturdetails (vgl. Schema 13) seien hervorgehoben (●: $\text{Na}^{\bullet+}$, ○: O): Im Tetraphenylethen-Dianion (c) sind die beiden Molekühlhälfte über eine 149 pm lange C-C-Einfachbindung verbunden und um 56° gegeneinander verdrillt. Im Kontaktionenpaar (d) ist das zweifach Ether-solvatisierte Natrium-Ion in einer „Wiege“ aus sechs Kohlenstoffatomen „eingebettet“, die sich von Ring I über die zentrale C-C-Bindung zum Ring II erstreckt. Die Kontaktabstände betragen für $\text{Na}^{\delta+}\text{-C}$ zwischen 270 und 282 pm sowie für $\text{Na}^{\delta+}\text{-O}$ durchschnittlich 232 pm. Die Kontaktionenpaar-Einheiten (d) sind über insgesamt 14fach koordinierte $\text{Na}^{\delta+}$ -Zentren (e) mit neun Abständen $\text{Na}^{\delta+}\text{-C}$ zwischen 276 und 298 pm sowie fünf zwischen 302 und 309 pm zu einer unendlichen Polymerkette (b) verknüpft.

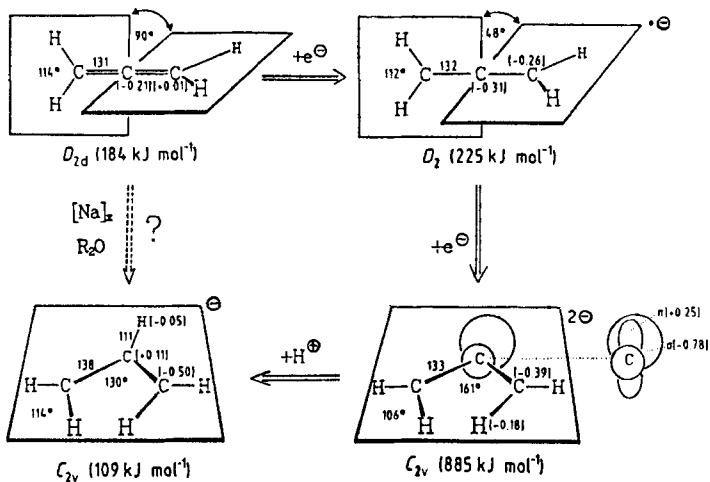
2.2. Tetraphenylallen

Wer hätte vermutet, daß die formelmäßig meist als $M + 2e^\ominus \rightarrow M^{2\ominus}$ unzulässig vereinfachte Zweifachreduktion organischer Verbindungen bei Tetraphenylethen^[12, 24–27] einen so komplexen Verlauf nimmt? Wir haben hieraus viel gelernt und sind zu zahlreichen weiteren Untersuchungen stimuliert worden, so zur analogen Reduktion von Tetraphenylallen mit Natrium^[14]. Bei dieser kann ein Natriumsalz des Tetraphenylallyl-Anions einkristallin isoliert werden, bei dem das $\text{Na}^{8\oplus}$ -Gegenion überraschend in einen intramolekularen Dibenzol-Sandwich eingebettet ist [Gl. (b)].



Der Reduktionsverlauf selbst war durch die Ergebnisse umfangreicher und jeweils vollständig geometrieoptimierter Energiehyperflächen-Berechnungen an der zur Einsparung von Rechenzeit gewählten Modellverbindung Allen nahegelegt worden^[14] (Schema 7): Die Gasphasenstruktur von Allen^[27] wird im Minimum der MNDO-Gesamtenergie zufriedenstellend reproduziert. Einelektronenaufnahme zum Radikal anion sollte den Diederwinkel $\omega(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$ auf etwa die Hälfte verringern. Für die weitere Reduktion zum Dianion wird ein beträchtlicher Energiebedarf $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ ($D_2 \rightarrow C_{2v} \approx 660 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorausgesagt, welcher drastische Strukturänderungen bewirken müßte. So sollte das Molekülgerüst eingeebnet und abgewinkelt werden ($\varphi \text{ CCC} = 161^\circ$). Das dabei resultierende lokalisierte und daher extrem basische Kohlenstoff- σ -Elektronenpaar ($q_\mu^{\text{MNDO}} = -0.78$) könnte z.B. durch das verwendete Lösungsmittel zu einem Allyl-Anion protoniert werden, in dem die negative Ladung auf die beiden äußeren Kohlenstoffzentren und daher energetisch weit günstiger ($\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} \approx 780 \text{ kJ mol}^{-1}$) verteilt wäre.

Gut erfunden? Die im 200 K kalten Stickstoffstrom bestimmte Struktur der schwarzen, metallisch glänzenden und extrem luftempfindlichen Kristalle des Tetraphenylallen-Reduktionsproduktes^[14] bestätigt die quantenchemischen Voraussagen (Schema 7) im Detail: Es ist ein Tetraphenylallyl-Anion (Abb. 4a) mit C-C-Abständen von 139 pm und einem C-C-C-Knickwinkel von 130° entstanden. Unerwartet



Schema 7. Geometrieoptimierte MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen zum Verlauf der Reduktion Allen \rightarrow Allyl-Anion (vgl. Text; Bindungslängen in pm, Bildungsenthalpien in runden und Ladungsordnungen in eckigen Klammern).

ist somit lediglich der nach Literaturrecherche^[25, 26, 28] als Unikat einzustufende Käfig aus einander gegenüberliegenden Phenylringen mit dem $\text{Na}^{8\oplus}$ -Gegenion, den das zusätzlich koordinierte Diethylethermolekül in W-Konformation als „Solvat-Pfropfen“ verschließt.

Zur überraschenden Bildung des intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich sind erneut umfangreiche MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen an der diesmal zur Rechenzeitsparnis gewählten Modellverbindung Diphenylallylnatrium-Diethylether durchgeführt worden^[29]. Die dem Minimum der MNDO-Gesamtenergie entsprechende Struktur (Abb. 4b) gibt die wesentlichen experimentellen Befunde (Abb. 4a) zufriedenstellend wieder und liefert darüber hinaus für das Entstehen des intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich folgende plausible Erklärung: In der energetisch günstigen C_2 -Struktur des Diphenylallyl-Anions finden sich die einander gegenüberliegenden Phenylringe jeweils 41° gegen die C-C-C-Allylebene verdrillt. Für ihre fünf H-tragenden Ringkohlenstoffzentren wird die negative Gesamtladung $\sum q_C$ von -0.47 berechnet, welche die jedes der terminalen Allylkohlenstoffzentren von $q_C = -0.36$ übertrifft (Abb. 4c). Wird daher in der vorgegebenen Ausgangsstruktur das $\text{Na}^{8\oplus}$ -Gegenion an einem der äußeren Allylkohlenstoffzentren angebracht, so „läuft“ es in einem barrierefreien Tal der MNDO-Hyperfläche zwischen die beiden spitzwinklig übereinanderliegenden Phenylringe in das Zentrum größtmöglicher Kontaktionenpaar-Wechselwirkung (Abb. 4b). Die Gesamtladung am $\text{Na}^{8\oplus}$ -Zentrum wird

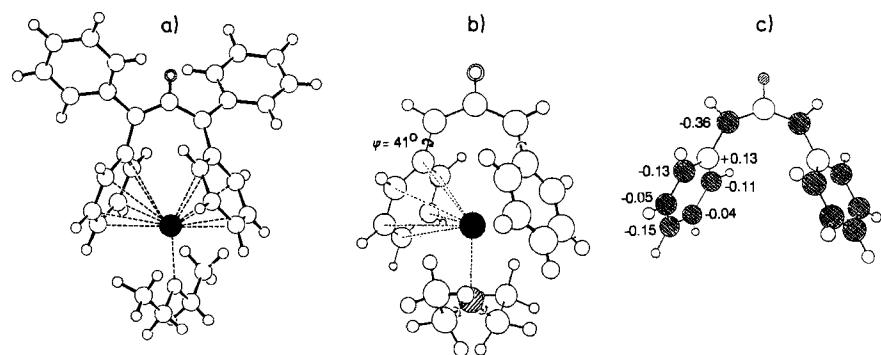
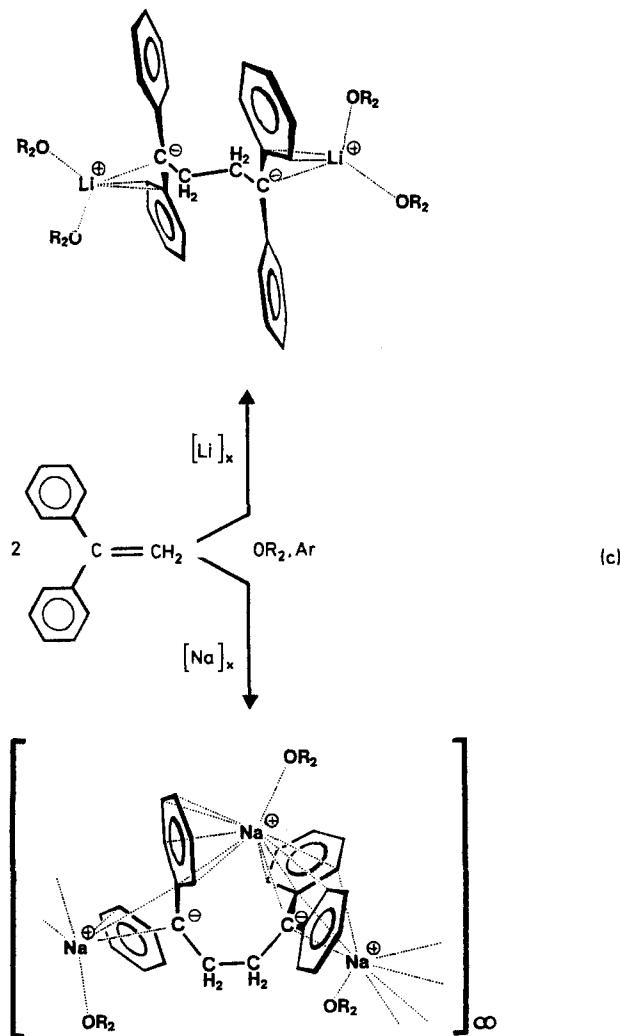


Abb. 4. a) Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von Tetraphenylallylnatrium-Diethylether (●: Na; ○: O; ◑: zentrales Allyl-H); b) MNDO-geometrieoptimierte Struktur des Diphenylderivates; c) MNDO-Ladungsverteilung (vgl. Text). Ausgewählte[14] Abstände [pm] und Winkel [°]: CH_{Allyl} 99, $\text{C-C}_{\text{Phenyl}}$ 146, Na-C 273–310, Na-O 225; $\varphi(\text{C-Phenyl}(\text{Na}))$ 56. Berechnet: Na-C 260–272, Na-O 251; $\varphi(\text{C-Phenyl}(\text{Na}))$ 41.

zu $+0.34$ berechnet; im vorgestellten Allylnatriumsalz sollten somit kovalente Komplexierungsanteile vorliegen. Der den Kohlenwasserstoffkäfig verschließende Solvatether-Pfpfen senkt die MNDO-Bildungsenthalpie beträchtlich.

2.3. 1,1-Diphenylethen

Ein drittes Beispiel der Reduktion phenylsubstituierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen zeigt weitere Facetten auf: Wird 1,1-Diphenylethen mit Natrium oder Lithium in aprotischem Diethylether unter Argon umgesetzt, so entstehen unter C-C-Verknüpfung^[30] Salze des 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyli-Dianions [Gl. (c)] als hy-



drolyseempfindliche Zwischenprodukte einer 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-Synthese. Dies wird für beide Kontaktionentripel durch ihre Einkristallstrukturen^[18] (Abb. 5) belegt.

Bei der Zweielektronen-Reduktion zweier 1,1-Diphenylethenmoleküle mit Lithium oder Natrium entstehen somit verschiedenartige Kontaktionentripel, deren Strukturen (Abb. 5) offensichtlich sowohl durch die unterschiedlichen Solvationsenergien der Kationen (Schema 9a) als auch durch deren verschiedenen großen Radien (Schema 9b) beeinflußt werden: In der monomeren und vierfach Diethylether-solvatisierten Dilithiumverbindung liegt eine antiperiplanare

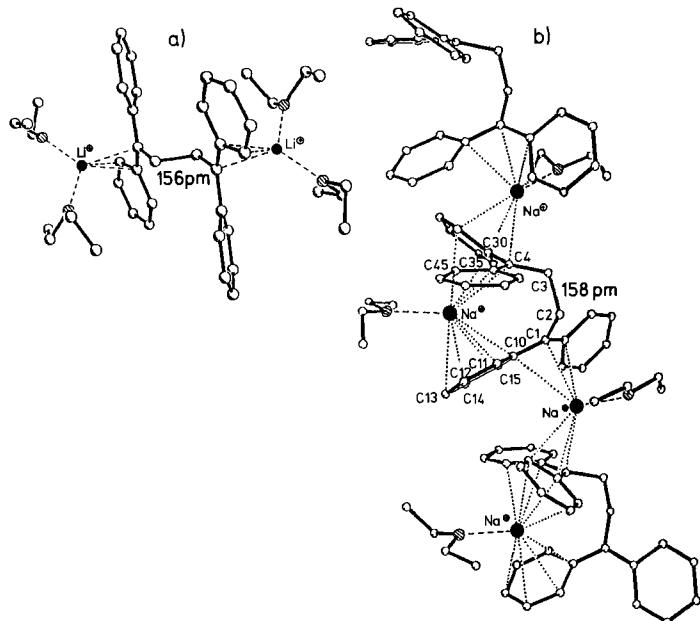
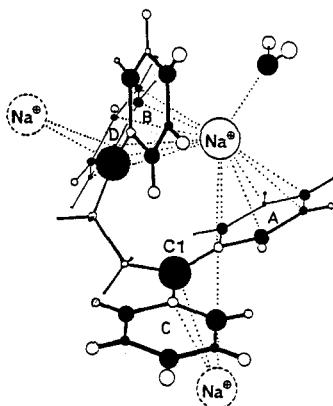


Abb. 5. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen von a) 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyli-dilithium-Tetrakis(diethylether) und b) 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyli-dinatrium-Bis(diethylether). Die Kontaktabstände [pm] betragen: Li⁺-O 193, Li⁺-C 232–258, Na⁺-O 235, Na⁺-C 273–305 (für weitere Strukturdaten siehe Lit. [18] und Schema 13).

Ethankonformation (${}^{\ominus}\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^{\ominus}$) vor. Demgegenüber besteht der Polymerstrang des nur zweifach Diethylether-solvatisierten Dinatrium-Aggregates aus Kontaktionenpaar-Anionen $[\text{M}^{2\ominus}\text{Na}^{\oplus}\text{OR}_2]^\ominus$, welche wiederum intramolekulare, hier durch synclinale ${}^{\ominus}\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^{\ominus}$ -Ketten überbrückte Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten (vgl. Abb. 4a) enthalten. Diese sind über jeweils η^3 -koordinierte, Ether-solvatisierte $\text{Na}^{8\oplus}(\text{OR}_2)$ -Ionen miteinander verknüpft. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen den durch eine Ethanbrücke getrennten Carbanion-Zentren, deren negative Ladungen nur partiell in die Phenylsubstituenten delokalisiert werden, zeigt sich in den auf 156 pm (Abb. 5a) und 158 pm (Abb. 5b) aufgeweiteten zentralen C-C-Einfachbindungen.

Für das Dinatriumsalz des Tetraphenylbutan-1,4-diyli-Dianions mit intramolekularem Dibenzolnatrium-Sandwich haben wir quantenchemische Berechnungen vor allem mit dem Ziel durchgeführt^[18, 33], dem Einfluß der optimalen Ladungsverteilung auf die Bildung von Kontaktionenaggregaten nachzuspüren. Hierzu sind z.B. ausgehend von der experimentell bestimmten Struktur (Abb. 5b) die Unterschiede in den Bildungsenthalpien $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ und in den Ladungsverteilungen q_{μ}^{MNDO} zwischen dem Dianion $\text{M}^{2\ominus}$, seinem zur Rechenzeitverkürzung hydratisierten Natrium-Kontaktionenpaar-Anion $[\text{M}^{2\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{OH}_2)]^\ominus$ sowie der Kettenstrukturseinheit $\text{Na}^{\oplus}\cdots[\text{M}^{2\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{OH}_2)]^\ominus\cdots\text{Na}^{\oplus}$ näherungsweise abgeschätzt worden (Schema 8).

Die MNDO-Modellberechnungen belegen erwartungsgemäß, daß sich in Kontaktionenpaaren die Bildungsenthalpie drastisch erniedrigt. Die Ladungen $\sum q_{\mu}^{\text{MNDO}}$ der verschiedenartigen Phenylringe des Dianions sinken insbesondere in der allerdings ohne zusätzliche Außenliganden angenähernten Kettenstruktur ($\text{Na}^{\oplus}\cdots[\text{M}^{2\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{OH}_2)]^\ominus\cdots\text{Na}^{\oplus}$) beträchtlich, während $q_{\text{C}1}$ für die Butandiylzentren in etwa konstant bleibt. Die bevorzugte Bildung eines intramoleku-



	$M^{2\ominus}$	$[M^{2\ominus}Na^{\oplus}(OH_2)]^{\ominus}$	$(Na^{\oplus}\cdots[\cdot]\cdots Na^{\oplus})$
$\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	0	-1130	-1920
$\sum q^{\text{MNDO}} (M)$	-2	-1.53	-1.15
$\sum q^{\text{MNDO}} (\text{Ring A})$	-0.30	-0.27	-0.12
$\sum q^{\text{MNDO}} (\text{Ring B})$	-0.30	-0.21	-0.06
$\sum q^{\text{MNDO}} (\text{Ring C})$	-0.36	-0.19	-0.13
$\sum q^{\text{MNDO}} (\text{Ring D})$	-0.36	-0.23	-0.09
$q(C1)$	-0.37	-0.34	-0.41

Schema 8. MNDO-Modellberechnungen für ein hydratisiertes Kettenglied aus dem Polymerstrang von Tetraphenylbutan-1,4-diyl-dianium (vgl. Abb. 5b und Text).

laren $Na^{\delta\oplus}(OR_2)$ -Sandwich wird somit das für das Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dianion quantenchemisch gestützt^[18].

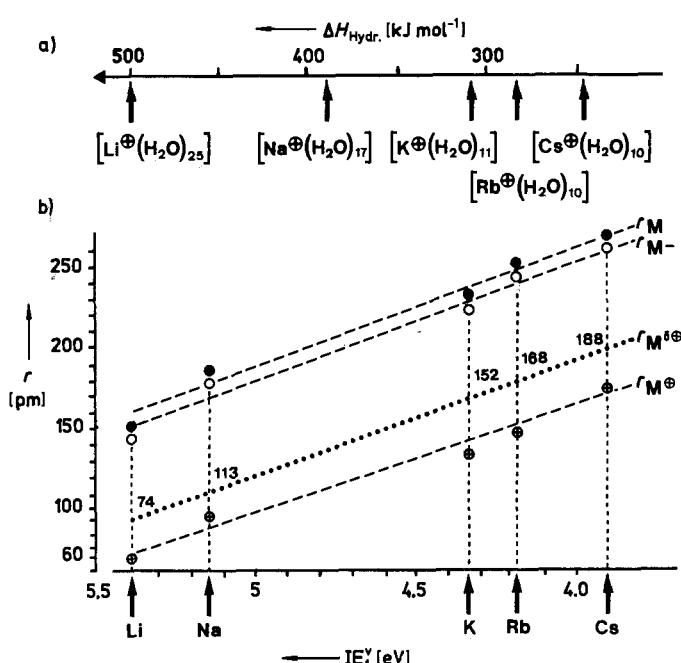
2.4. Warum ausgerechnet Dibenzolnatrium-Sandwiches?

Insgesamt sind vorstehend drei neuartige „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten $Na^{\delta\oplus}$ -Perlen“ vorgestellt worden: die „Band“-Struktur des Tetraphenylethen-Dianion-Salzes^[12] (Abb. 3b) mit intermolekularen sowie der monomere Tetraphenylallyl-Anion-Komplex^[14] (Abb. 4a) und das polymere Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dianion-Aggregat^[18] (Abb. 5b) mit jeweils intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten. Sie alle entstehen unter den drastischen Bedingungen einer Reduktion mit Natriummetall in Ether, addieren neue Facetten zur faszinierenden Welt alkaliometallorganischer Verbindungen^[19] und illustrieren darüber hinaus den Nutzen quantenchemischer Voraussagen und Interpretationen bislang unbekannter Strukturen.

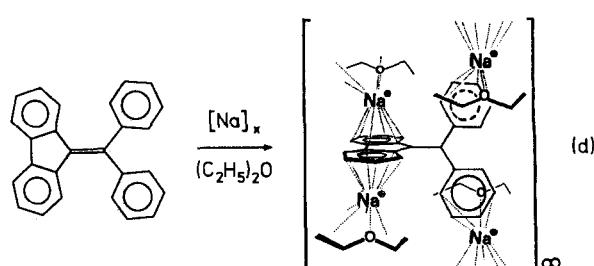
Trotzdem bleiben zahlreiche Fragen zum Thema „Was kristallisiert wie und warum?“ (Abschnitt 8.2) offen, die hier

zunächst die Bildung der inter- und intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten gegebenenfalls bereits in Lösung betreffen (Abschnitt 4). Analoge Anordnungen sind auch in Li^{\oplus} -Komplexen^[19, 25] und als Halbsandwich oder mit η^3 -Koordination auch in anderen Salzen^[19, 26] Phenylringe enthaltender Kohlenwasserstoff-Anionen bekannt. Zweifellos spielen konkurrierende Solvationseffekte eine wichtige und vermutlich entscheidende Rolle, denn die Hydrationsenthalpien verdoppeln sich von $[Cs^{\oplus}(H_2O)_{10}]$ mit 248 kJ mol^{-1} bis $[Li^{\oplus}(H_2O)_{25}]$ mit 500 kJ mol^{-1} ^[31] (Schema 9a). Zusätzlich soll jedoch mit dem nötigen Vorbehalt auch auf mögliche Einflüsse des Gegenkationenradius aufmerksam gemacht werden: Ausgangspunkt ist die Korrelation zwischen den ersten vertikalen Ionisierungsenergien der Alkalimetallatome als Maß der nach Slater definierten effektiven Kernladung^[32] und ihren Atom- (r_{Met}), Kovalenz- ($r_{\text{Met}\text{-}}$), Ionen- ($r_{\text{Met}^{\oplus}}$) sowie den für 80% Ionencharakter definierten Radien ($r_{\text{Met}^{0.8}}$)^[19] (Schema 9b).

Für einen Ring maximaler π -Elektronendichte von Benzol lässt sich, da ein Hexagon der Kantenlänge d den Innenkreisradius $r_{\text{innen}} = d\sqrt{3}/2$ aufweist, mit der Bindungslänge $d_{CC} = 139 \text{ pm}$ dieser zu etwa 120 pm abschätzen. Sofern die Radienverhältnisse (Schema 9b) von Bedeutung sind, sollte sich für eine Sechsring-Sandwichkomplexierung daher das $Na^{\delta\oplus}$ -Gegenion bevorzugt anbieten^[18]. Weitere unterdessen ermittelte Strukturen von Produkten der Reduktion Benzolringe enthaltender Kohlenwasserstoffe mit Natrium stimmen hiermit überein. So enthält das sterisch rigide (Biphenyl-2,2-diyl)diphenylethennatrium-Diethylether^[13] [Gl. (d)] in seiner komplexen Schichtstruktur η^6 -gebundene Fluoren-Sechsringe mit $Na^{\delta\oplus}$ -Kontaktabständen zwischen 281 und 298 pm. Die zweite Hemisphäre des insgesamt zehnfach koordinierten $Na^{\delta\oplus}$ -Zentrums ist mit dem Sechsring der nächstbenachbarten Diphenylethen-Molekülhälfte über Kontaktabstände von 269 pm, 275 pm und 295 pm allerdings nur η^3 -allylartig verknüpft^[13].



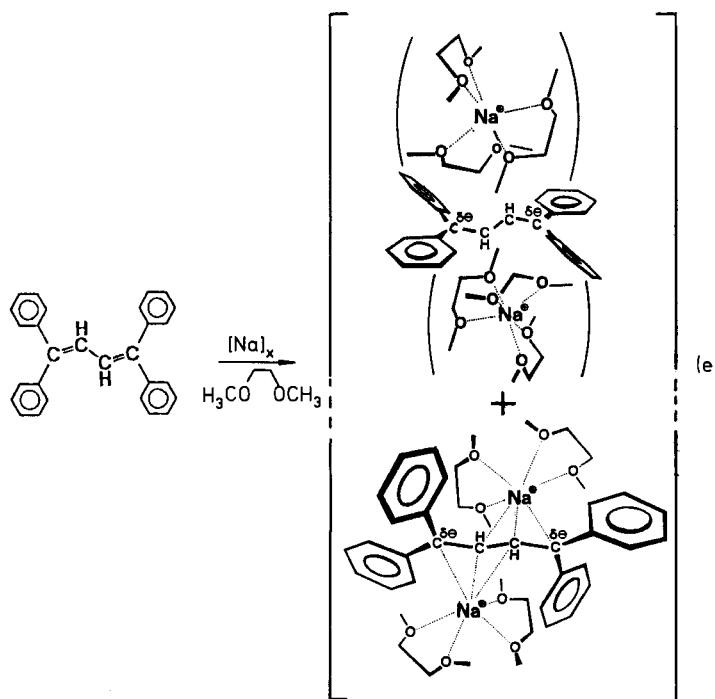
Schema 9. a) Hydrationsenthalpien von Alkalimetall-Kationen [31]; b) Korrelation der Atom-, Kovalenz- und Ionenradien (die Zahlenwerte gelten für 80% Ionencharakter [19]) mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien der Alkalimetallatome.



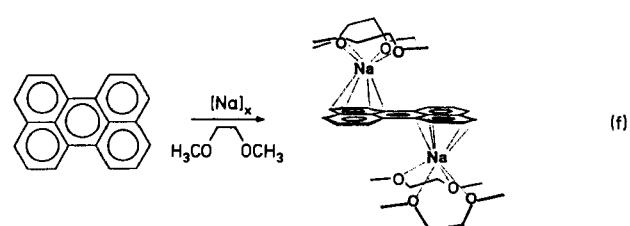
Nicht verschwiegen seien „Gegenbeispiele“. Das interessanteste unter ihnen lieferte einer der zahlreichen Einkristallzüchtungsversuche mit Produkten der Reduktion von Tetraphenylbutadien mit Natrium im chelatbildenden Lösungsmittel Dimethoxyethan (DME) (vgl. Abschnitt 3.2): Die Auswertung unseres mit 9000 Reflexen bislang umfangreichsten Datensatzes ergab, daß die Elementarzelle der schwarzroten, metallisch glänzenden Kristalle je ein Kontaktionentriplett $[M^{2\ominus}\{\text{Na}^\oplus(\text{dme})_2\}_2]$ und ein Dianion $M^{2\ominus}$ mit zwei getrennten, oktaedrisch solvatisierten Gegenionen $[\text{Na}^\oplus(\text{dme})_3]$ enthält^[33] [Gl. (e)]. Aus dieser überraschenden

Dieser Strukturbefund läßt sich im Zusammenhang [Schema 9 und Gleichung (e)] zunächst damit erläutern, daß bei Konkurrenz zwischen einer η^6 -Koordination der Na^\oplus -Gegenionen und ihrer dreifachen DME-Solvatation hier erstere gewinnt. Möglicherweise liefert jedoch die Stapelung der Kontaktionentriplett im Kristall einen entscheidenden Beitrag (Abschnitt 8.2).

Die Frage „Warum ausgerechnet Dibenzolnatrium-Sandwiches?“ kann wegen ihrer vielfältigen Aspekte somit nicht geradewegs beantwortet werden. Weiterhin geplante Experimente zu Reduktion Benzolringe enthaltender ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter Variation sowohl des Alkalimetalls als auch des Lösungsmittels sollen nicht nur die Ursache der offensichtlich vorteilhaften Bildung von Dibenzolnatrium-Sandwiches klären helfen, sondern darüber hinaus Beiträge zur interessanten Konkurrenz zwischen der Solvatisierung von Gegenkationen und ihrer π -Koordination an Molekülionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe liefern.



Struktur ist abzulesen: Die günstige Ladungsdelokalisierung entlang einer Buten-1,4-diyl-Kette führt dazu, daß η^3 -Allylkoordination durch diese Kette gegenüber der η^6 -sandwichartigen Bindung an die Phenylringe [Gl. (c) und Abb. 5] bevorzugt wird. Die relativ zu Diethylether stärkere Solvatisierung durch das chelatbildende Lösungsmittel Dimethoxyethan ist der η^3 -Allylkoordination an das Buten-1,4-diyl-Dianion energetisch vergleichbar.



Wie eingangs angemerkt „ist eigentlich alles viel komplizierter“. So entsteht bei der Reduktion von Perylen mit Natrium in Dimethoxyethan ein Kontaktionentriplett, in dem das Dianion mit jeweils nur zweifach DME-solvatisierten Na^\oplus -Gegenionen η^6 -Halbsandwich-Einheiten ausbildet^[33] [Gl. (f)].

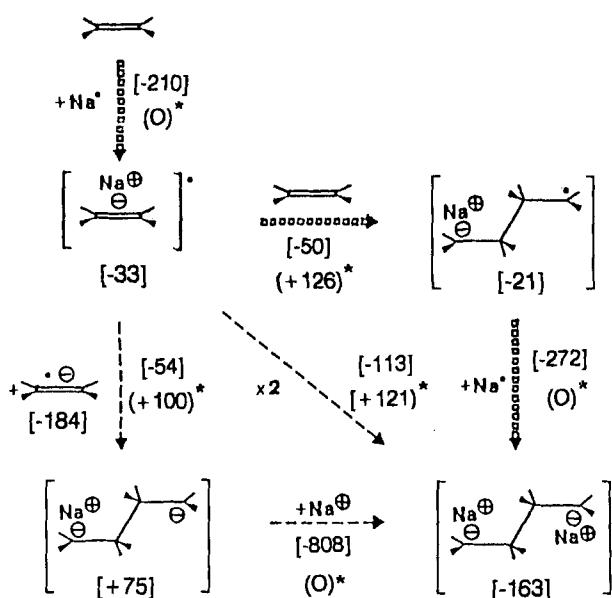
3. Strukturänderungen bei der Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Nach Molekülzustandsbetrachtungen (Abschnitt 1.3) muß jede Redoxreaktion wegen der mit der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen verknüpften Änderungen der Energie und der Ladungsverteilung zwangsläufig zu Strukturänderungen führen: Bei Atomen und Ionen ändern sich die Radien, bei zweiatomigen Molekülen die Bindungslängen und bei größeren mit mehr Freiheitsgraden häufig bevorzugt die Bindungswinkel^[14, 34]. Da eine Diskussion der Einzeldaten aller hier präsentierten Strukturen alkalimetallorganischer Verbindungen und insbesondere ihr Vergleich mit den unzähligen literaturbekannten^[19] jeden Rahmen sprengen würden, sollen zur Illustration drei charakteristische Veränderungen bei der Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu ihren Molekülionen ausgewählt werden.

3.1. C-C-Verknüpfung

1,1-Diphenylethen wird durch Lithium- oder Natriummetall zum Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dianion reduziert^[18] [Gl. (c) und Abb. 5]. Die C-C-Verknüpfung wird bei dieser Dimerisierung vermutlich durch eine heterogene Reduktion an der Metalloberfläche eingeleitet, während sie bei anionischen Polymerisationen von Kohlenwasserstoffen wie den Styrol-Copolymerisationen im technischen Maßstab in flüssiger Phase abläuft^[18]. Wegen der allgemeineren Bedeutung ist daher durch MNDO/CI-Energiehyperflächen-Berechnungen^[35] am Modellsystem Ethen versucht worden, Anhaltspunkte für den Ablauf der C-C-Verknüpfung zu den von uns einkristallin isolierten Reduktionszwischenprodukten zu erhalten (Schema 10).

Als mutmaßlicher Reaktionspfad (Schema 10: →) wird vorgeschlagen^[18]: Am Natriummetsalzspiegel entsteht energetisch begünstigt das Kontaktionenpaar-Radikal $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2^\ominus\text{Na}^\oplus]$, welches ein Ethenmolekül anlagert. Dieses wird mit Natrium zum diamagnetischen Tripelion $[\text{Na}^\oplus\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\ominus\text{Na}^\oplus]$ weiter reduziert. Phenylsubstituenten erniedrigen alle Enthalpiewerte^[35].



Schema 10. MNDO/Cl-Berechnungen zur C-C-Verknüpfung bei der Reduktion von Ethen mit Natrium (Enthalpiedifferenzen $\Delta\Delta H^\circ_{\text{MNDO}}$ in eckigen Klammern und Aktivierungsenthalpien in runden Klammern jeweils in kJ mol^{-1}).

3.2. C-C-Doppelbindungsverschiebung

Bei den Reduktionen von 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien mit Natrium in Dimethoxyethan oder mit Kalium in Diethylether, die ebenfalls (vgl. Abb. 5) zu Kontaktionenaggregaten mit verschiedenartigen Strukturen führen^[16] (Abb. 6), kehrt sich die Alternanz in den Bindungslängen der C_4 -Kette um.

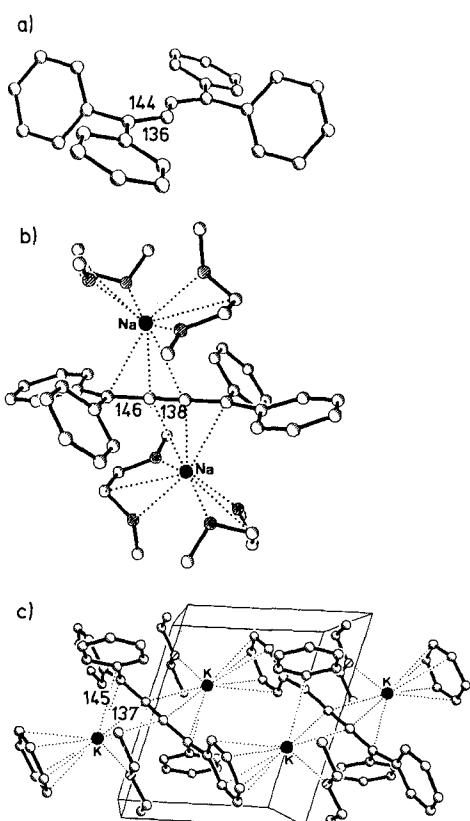
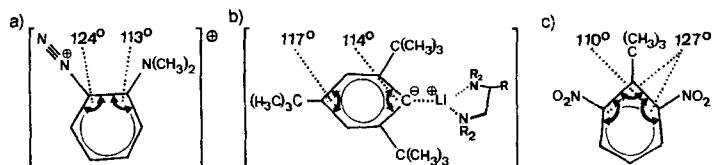


Abb. 6. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen von a) 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien, b) seinem monomeren Na/DME- und c) seinem polymeren K/ $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Reduktionsprodukt.

Bei der Umsetzung mit Natrium im chelatbildenden Dimethoxyethan entsteht ein monomeres Kontaktionentripel, in dem auf beiden Seiten der zentralen C_4 -Kette jeweils ein zweifach DME-solvatisiertes Na^\oplus -Gegenion η^3 -gebunden ist [Abb. 6 b und Gl. (e)]. Im Gegensatz hierzu führt die Reduktion mit Kalium in Diethylether als weniger stark solvatisierendem Liganden zu einer komplexen Schichtstruktur mit unendlichen Ketten (Abb. 6 c), in der die Tetraphenylbut-2-en-1,4-diy-Dianionen über insgesamt neunfach koordinierte, jedoch nur einfach Ether-solvatisierte K^\oplus -Gegenionen abwechselnd η^3 - und η^5 -verknüpft sind. Trotz dieser durch die abnehmende Solvatisierung der Gegenkationen und deren zunehmende Radien (Schema 9) bedingten Strukturunterschiede führt die Zweielektronen-Reduktion von Tetraphenylbutadien zum Dianion^[19] in beiden Kontaktionenaggregaten zu einer augenfälligen und vergleichbar großen Änderung der C-C-Bindungslängen entlang der C_4 -Kette. Die beiden äußeren C-C-Bindungen werden von 136 auf etwa 146 pm verlängert, während sich die innere von 144 auf etwa 138 pm verkürzt! Die negativen Ladungen befinden sich überwiegend an den Kettenenden C1 und C4 und werden, wie sich an deren 144 bzw. 148 pm langen Bindungen zu den 23 bzw. 51° verdrillten Phenylsubstituenten ablesen lässt, erneut (vgl. Schema 8) nur teilweise in diese delokalisiert. Unter den zahlreichen weiteren Strukturveränderungen bei der Zweielektronen-Reduktion von 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien^[16] fallen die aufgeweiteten C-C-C-Winkel von 129° an den inneren Buten-C-Zentren auf, die vermutlich auf die Coulomb-Abstoßung zwischen den endständigen Carbanionenzentren zurückzuführen sind, sowie die zum Teil bis auf 114° verringerten Innenwinkel an den *ipso*-Kohlenstoffzentren der Phenylsubstituenten, („*ipso*-Winkel“) die nachfolgend verallgemeinert diskutiert werden.

3.3. Variation der *ipso*-Winkel in Benzolderivaten

Diese häufige Strukturverzerrung in ebenen Sechsringen sollen hier zunächst drei spektakuläre Befunde^[36–38] illustrieren (Schema 11): Der mit einer Innenwinkelsumme von 720° planare Sechsring des 2-Dimethylaminobenzoldiazonium-Ions (Schema 11 a) zeigt am Acceptor-substituierten Ring-C-Atom einen auf 124° aufgeweiteten *ipso*-Winkel und am Donator-substituierten einen auf 113° verringerten^[36].

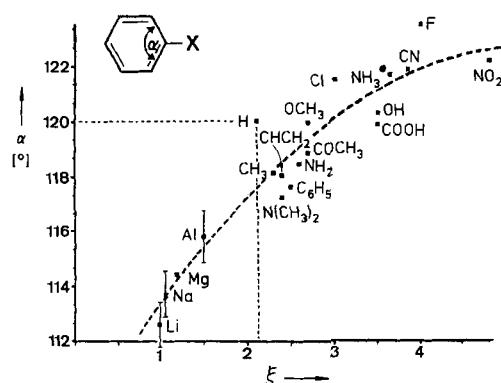


Schema 11. Beispiele durch Substituenteneffekte gestörter *ipso*-Winkel in Benzolderivaten. $\text{R} = \text{CH}_3$.

Das (Pentamethylethylendiamin) Li^\oplus -Salz des Supermesityl-Carboniums (Schema 11 b) weist einen ebenfalls planaren, jedoch in der C^\ominus - Li^\oplus -Achse gestreckten Sechsring auf: Der *ipso*-Winkel am C^\ominus -Zentrum ist auf 114°, der am gegenüberliegenden, *tert*-butylsubstituierten Zentrum auf 117° verengt^[37]. Die Strukturdaten für 2-*tert*-Butyl-1,3-dinitrobenzol^[38] (Schema 11 c) belegen, daß auch ungeladene Ben-

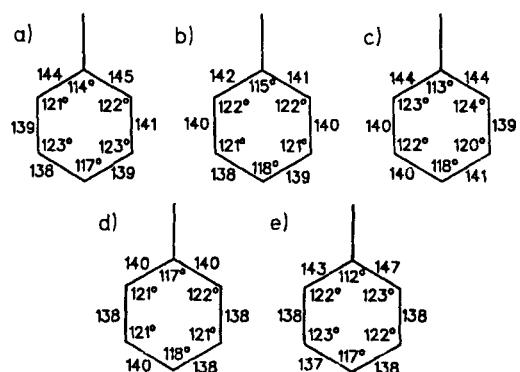
zolderivate beträchtliche Verzerrungen des Sechsringes aufweisen und daß zusätzlich sterische Effekte (Abschnitt 7) zu berücksichtigen sein können: Die ipso-Winkel der Acceptor-substituierten Zentren sind auf 127° (!) vergrößert, der am sterisch überfüllten Donor-substituierten Zentrum ist auf 110° (!) verkleinert.

Eine Verallgemeinerung der in der Literatur umfangreich dokumentierten und diskutierten^[37, 39] Variationen der ipso-Winkel an substituierten Sechsringzentren wird durch eine vermutlich nichtlineare Korrelation mit angenähertem Substituenten-Störungsparameter ξ ermöglicht^[37] (Schema 12). Auf den Sechsring-ipso-Winkel von Benzol (Schema 12: X = H) wirken somit Donor-substituenten stark verkleinernd und Acceptorgruppen schwächer vergrößernd.



Schema 12. Korrelation der ipso-Winkel α von Benzolderivaten mit Substituenten-Elektronegativitätswerten ξ [37].

In den Strukturen von Natriumsalzen phenylsubstituierter Kohlenwasserstoff-Anionen und -Dianionen (Abb. 3 bis 5) treten erwartungsgemäß teils erhebliche Sechsring-Deformationen auf (Schema 13).



Schema 13. Repräsentative Sechsring-Deformationen in phenylsubstituierten Kohlenwasserstoff-Anionen (Abb. 4) und -Dianionen (Abb. 3 und 5). a) Ring I, b) Ring III, c) Ring IV aus Abbildung 3e; d) Sandwich-Ring aus Abbildung 4a; e) Sandwich-Ring C10-C15 aus Abbildung 5b.

Im Tetraphenylethen-Dianion sind die Ringe I und III (Schema 13 a bzw. b) sowohl am Na^+ -Kontaktionenpaar als auch – auf ihrer „Rückseite“ – an den Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten beteiligt. Stärker verzerrt ist jedoch der keine Na^{5+} -Kontakte aufweisende Ring IV (Schema 13c): Hier wird durch die vom nur 146 pm entfernten Carbanionenzentrum ausgehende Störung der ipso-Winkel auf 113° verkleinert, und zugleich werden die in flankierenden C-C-

Bindungen auf 144 pm verlängert. Im Gegensatz hierzu sind in den Sechsringen des intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwich im Tetraphenylallyl-Anion (Schema 13d) die C-C-Bindungslängen wegen ausgeprägter η^6 -Koordination weitgehend ausgeglichen, und der ipso-Winkel ist wegen der nur geringen negativen Teilladung am benachbarten Alkylkohlenstoffzentrums lediglich auf 117° verringert. Die stärkste Verzerrung in den Strukturen der hier untersuchten Natriumsalze findet sich im Sandwich-Phenylring des Butan-1,4-diyl-Dianions (Schema 13e); sie wird durch die beträchtliche negative Teilladung am benachbarten C^{\ominus} -Zentrum der gesättigten C_4 -Kette ($q_{\text{C}1}$ in Schema 8) verursacht: Der ipso-Winkel sinkt auf 112° und die ihn einschließenden C-C-Bindungen werden wie im Ring III des Tetraphenylethen-Dianions (Schema 13 b) erheblich verlängert.

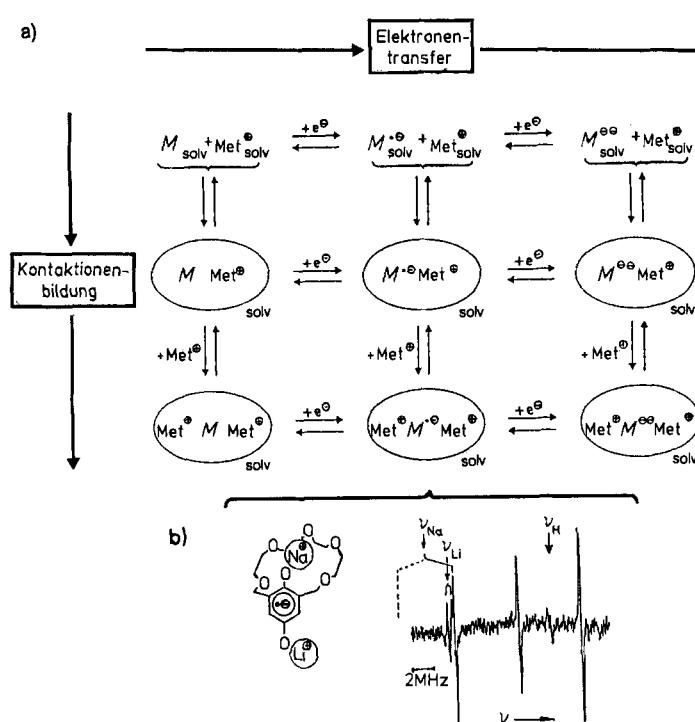
Insgesamt verdeutlichen die ipso-Winkelverkleinerungen in phenylsubstituierten Natrium-Kontaktionenaggregaten zusammen mit den beobachteten Gerüstverdrillungen und Bindungsverlängerungen sowie mit den oben detaillierter diskutierten C-C-Verknüpfungen und Doppelbindungsverschiebungen, welche frappante Strukturveränderungen die Reduktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe M zu ihren Anionen M^{\ominus} und Dianionen $M^{2\ominus}$ begleiten können.

4. Strukturen von Radikal anionensalzen – „Eisbergspitzen“ von Gleichgewichtsnetzwerken in Lösungen?

4.1. Nachweis von Einelektronen-Reduktionsprodukten in Lösung und die Kristallisation von Fluorenonnatrium-Bis(dimethoxyethan)

Bei den bislang vorgestellten Alkalimetallsalzen phenylsubstituierter Kohlenwasserstoff-Anionen handelt es sich ausschließlich um diamagnetische Endprodukte von Zweielektronen-Reduktionen mit Alkalimetallen bei Raumtemperatur (Abschnitte 2 und 3.2). Ihre Strukturen belegen insbesondere die überraschende Bildung inter- (Abb. 3) und intramolekularer Dibenzolnatrium-Sandwich-Einheiten (Abb. 4 und 5), die C-C-Verknüpfung zu Dianionen (Abb. 5) und deren Protonierung (Abb. 4) sowie die Kristallisation teils als monomere Kontaktionenmultipel (Abb. 4, 5a und 6b) und teils als kationenverknüpfte Polymerketten (Abb. 3b, 5b und 6c). Immer wieder sind ausgehend von experimentellen oder quantenchemischen Zusatzinformationen (vgl. z.B. Abb. 4 sowie Schemata 7 und 10) Vorschläge für ihr Entstehen unterbreitet worden: Trotz der enormen Zahl bekannter alkalimetallorganischer Verbindungen^[19], von denen zahlreiche interessante Strukturen haben, sind jedoch nicht nur die Einflüsse der jeweiligen Gegenionen und ihrer Solvatation auf das auskristallisierende Produkt (Abschnitt 2.4), sondern auch zahlreiche Details des Redoxgeschehens (Schema 14) noch unbekannt. Diese aufzuklären wäre auch deshalb von Interesse, weil zahlreiche chemische und biochemische Reaktionen durch Ionenpaarwechselwirkungen gesteuert werden^[40]. Vom Strukturstandpunkt aus erhebt sich vor allem die Frage, ob eine Einelektronen-Reduktion ähnlich drastische Änderungen bewirken kann wie die Einelektronen-Oxidation von Tetraalkylhydrazinen (Abschnitt 1.2).

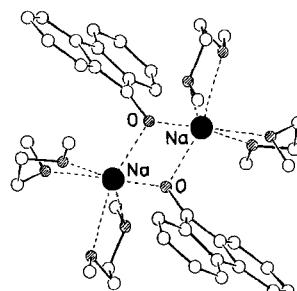
Der raschen Klärung all dieser Aspekte steht entgegen, daß Reduktionen in Lösung über ein vieldimensionales Netzwerk aus Elektronentransfer-, Solvatations-, Komplexbildungs- und Aggregationsgleichgewichten^[41] verlaufen (Schema 14a), das oftmals durch die Reaktionsbedingungen wie weitgehende Protonenfreiheit, gewähltes Lösungsmittel (solv), Reaktantenkonzentrationen oder Temperatur entscheidend beeinflußt werden kann. Durch dieses Gleichgewichtsnetzwerk führen für ein Molekül M je nach den Metall-Gegenionen Met^\oplus und den Umsetzungsbedingungen verschiedene Routen^[42, 43]. So ist für die Kristallisation von Tetraphenylethan-dinatrium-Bis(diethylether) der Weg über $\{M^{2\ominus} + \text{Met}^\oplus\}$ vorgeschlagen worden (Abschnitt 2.1), während das „shape“-selektive Radikalkationentripel aus [18]Krone-6-benzochinon^[43a] (Schema 14b) über $\{M + \text{Na}^\oplus\}$ und $\{M^{2\ominus}\text{Na}^\oplus\} + \text{Li}^\oplus$ entstehen sollte. Allgemein lassen sich Kontaktionenpaare von Radikal-anionen zwar in Lösung bei tiefer Temperatur durch ihre ENDOR-Signal-muster^[11] auch strukturell charakterisieren^[43, 44], sie zersetzen sich jedoch bei Isolierungsversuchen häufig unter Disproportionierung gemäß $2M^{2\ominus} \rightarrow M + M^{2\ominus}$.



Schema 14. a) Zweidimensionaler Ausschnitt aus dem vieldimensionalen Gleichgewichtsnetzwerk für Reduktionen. M = Molekül, Met = Metall. b) ENDOR-Nachweis eines Kontaktionentripel-Radikalkations in aprotischem ($c_{\text{H}} < 1 \text{ ppm}$) THF bei 200 K [43a].

Für die gezielte Darstellung eines Radikal-Kontaktionen-paares $[M^{2\ominus}\text{Met}^\oplus]$ bot sich als geeignete Modellverbindung Fluoren an: Seine beiden niedrigsten und jeweils reversiblen Halbstufen-Reduktionspotentiale lassen wegen ihrer relativ großen Differenz, $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.29 - (-1.95) = 0.66 \text{ V}$ ^[45a], eine nur geringe Disproportionierungsneigung des Fluoren-Radikal-anions erwarten, dessen Radikal-Kontaktionenpaare bereits bei tiefen Temperaturen in THF-Gläsern untersucht werden konnten^[45b]. Bei der ultraschallaktivierten stöchiometrischen Umsetzung von Fluoren in Dimethoxyethan mit Natriummetall unter Argon sowie

aprotischen Bedingungen ($c_{\text{H}} < 1 \text{ ppm}$) bei 260 K entsteht eine dunkelrote Lösung, deren langstes Abkühlen auf 230 K zur Kristallisation von roten Nadeln mit grünem, metallischem Glanz führt^[46]. Die Strukturbestimmung der extrem luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlichen Kristalle im 180 K kalten Stickstoffstrom belegt, daß ein Kontaktionenpaar-Dimer (Schema 15) entstanden ist.



Schema 15. Struktur des dimeren Kontaktionenpaars Fluoren-natrium-Bis(dimethoxyethan) [46].

Diese vermutlich erste^[46, 47] Einkristallstrukturanalyse eines dimeren Radikal-Kontaktionenpaars liefert vielfältige Informationen: Die offensichtlich angestrebte Koordinationszahl 6 der zweifach DME-solvatisierten Na^\oplus -Gegenionen bedingt die Bildung eines $\text{Na}_2\text{O}_2^{2\ominus}$ -Parallelogramms mit $d_{\text{NaO}} = 228$ und 240 pm. Dies führt die Aggregation von Kontaktionenpaaren^[41] im vieldimensionalen Gleichgewichtsnetzwerk (Schema 14a) vor Augen, ist mit den Ergebnissen der Festkörper-ENDOR-Messungen^[45b] in Einklang und sollte bei Spekulationen über den Verlauf der Reduktion organischer Carbonylverbindungen mit Natriummetall zu α, β -Diolen $\text{HOR}_2\text{C}-\text{CR}_2\text{OH}$ beachtet werden^[48]. Das mit dem Fluoren-Radikal-anion jeweils am stärksten wechselwirkenden Na^\oplus -Gegenion befindet sich 115 pm über der Molekülebene und 28 pm neben der π_{CO} -Ebene. Der hierdurch ermöglichte direkte π -Spintransfer vom Radikal-anion entspricht nach den weithin verwendeten empirischen Hirota-Regeln^[11, 43, 44] dem beobachteten positiven Vorzeichen der ^{23}Na -ENDOR-Kopplung^[44] und liefert für diese nützlichen Regeln daher den Strukturbeweis. Demgegenüber wird die vom Strukturstandpunkt aus interessierende Frage nach den durch eine negative Ladung hervorgerufenen Änderungen enttäuschend beantwortet: Bei der Einelektronen-Reduktion von Fluoren werden wegen weitgehender Ladungsdelokalisierung über das 13-Zentren-Molekülgerüst nur geringe Unterschiede beobachtet; so verlängert sich die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung lediglich von 122 pm^[49] auf 128 pm^[46].

4.2. Solvensgetrennte Radikalionenpaare von Tetraphenylbutadien und -butatrien

Die bei tiefen Temperaturen geglückte Reduktion von Fluoren mit Natrium und die Züchtung von Einkristallen des dimeren Kontaktionenpaars $[\text{Fluoren}^{2\ominus}\text{Na}^\oplus]_2$ im gemeinsamen Lösungsmittelkäfig aus vier Dimethoxyethan-molekülen ließ nach weiteren Strukturbestimmungen an Radikal-anionensalzen ungesättigter Kohlenwasserstoffe Ausschau halten. Eine Literatursuche ergab zahlreiche solvensgetrennte Radikalionenpaare^[19] wie $[\text{Biphenyl}^{2\ominus}]$ -

$[K^{\oplus}(\text{tetraglyme})_2]^{[50a]}$, $[\text{Terphenyl}^{\bullet\ominus}][Na^{\oplus}(\text{dme})_3]^{[50b]}$ oder $[\text{TCNE}^{\bullet\ominus}][\text{Cp}_2^*\text{Fe}](\text{H}_3\text{CCN})^{[50c]}$. Hierbei fällt auf, daß auch bei TCNE die Differenz der ersten und zweiten Halbstufen-Reduktionspotentiale mit 1 V (in H_3CCN)^[51] groß ist und daß Alkalimetall-Kationen trotz der Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikal anionen durch Polyether vollständig solvatisiert werden können [vgl. Gl. (e)]. Derartige Strukturbefunde sichern zugleich den gegenüber zahlreichen bekannten Donor-Acceptor-Molekülkomplexen^[52] vollständigen Elektronentransfer auf die Kohlenwasserstoff-Komponente unter Bildung des betreffenden Radikal anions.

In Fortführung der Reduktion phenylsubstituierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen (Abschnitte 2 und 3) haben wir 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien mit Lithiumspänen^[53] und Tetraphenylbutatrien mit einem Natriumspiegel^[53] jeweils 1:2 im chelatbildenden Lösungsmittel Dimethoxyethan bei Raumtemperatur umgesetzt und dabei unerwartet Kristalle des dunkelroten $[\text{Tetraphenylbutadien}^{\bullet\ominus}][\text{Li}^{\oplus}(\text{dme})_3]$ (Abb. 7a) bzw. des violetten $[\text{Tetraphenylbutatrien}^{\bullet\ominus}][\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})_3]$ (Abb. 7b) erhalten.

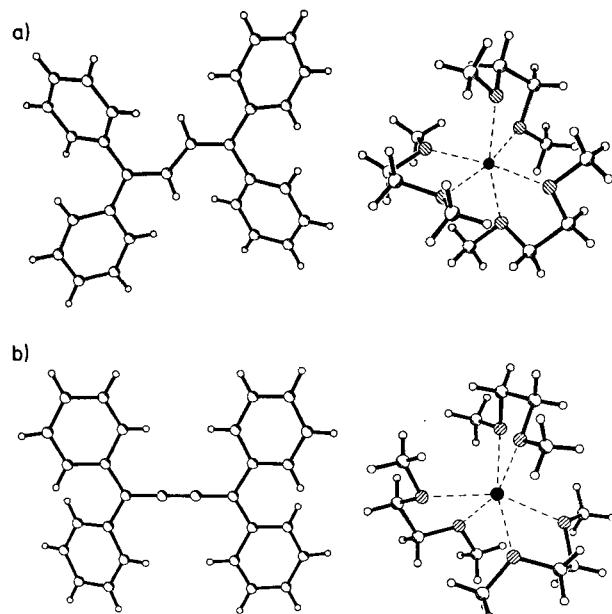
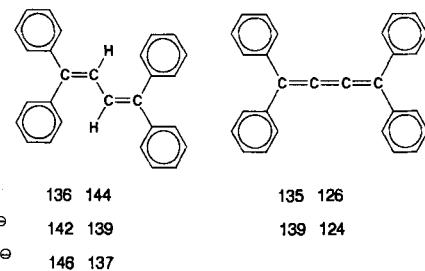


Abb. 7. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen der solvensgetrennten Radikal anionensalze a) 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-lithium-Tris(dimethoxyethan) und b) Tetraphenylbutatriennatrium-Tris(dimethoxyethan). ● = Li^{\oplus} , ○ = Na^{\oplus} ; ○ = O. Für Strukturdetails siehe Schema 16.

Die Strukturbestimmungen belegen, daß in beiden Fällen die dreifache DME-Solvatation des Kations gegenüber der π -Komplexierung durch das Kohlenwasserstoff-Gerüst bevorzugt ist. Die resultierenden „nackten“ Radikal anionen ermöglichen einen unmittelbaren Strukturvergleich (Schema 16) mit den Neutralmolekülen $M^{[16]}$ (Abb. 6a, siehe auch Lit.^[54]) sowie mit dem ebenfalls „nackten“ Dianion $M^{2\ominus}[3]$ von 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien [Gl. (e)].

Mit zunehmender Ladung $M \rightarrow M^{\bullet\ominus} \rightarrow M^{2\ominus}$ werden in den C_4 -Ketten die äußeren C-C-Bindungen länger und die inneren kürzer (Schema 16). Diese beim Tetraphenylbutadien stärker ausgeprägten Strukturänderungen werden durch die Coulomb-Abstoßung zwischen den überwiegend an den Kettenenden lokalisierten negativen Ladungen be-

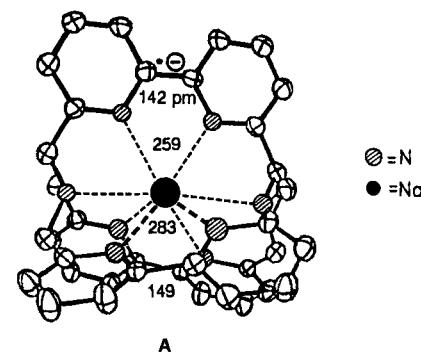


Schema 16. Vergleich der C-C-Bindungslängen [pm] in den C_4 -Ketten von Tetraphenylbutadien und -butatrien in Abhängigkeit von der Gesamtladung.

dingt. Die Herstellung des noch unbekannten Tetraphenylbutatrien-Dianions, für das nach quantenchemischen Berechnungen eine deutlichere Abknickung^[54] der C_4 -Kette zu erwarten ist, wird zur Zeit durch Deprotonierung von 1,1,4,4-Tetraphenylbut-2-in versucht^[53].

4.3. Stapel- und Raumnetzstrukturen der Alkalimetallsalze von 2,3-Diphenylchinoxalin- und Tetracyanethylen-Radikal anionen

Radikal anionensalze vom Fluorenennatrium-Typ (Schema 15) mit isolierten Kontaktionenpaaren haben noch immer Seltenheitswert. Kürzlich ist das neuartige intramolekulare Natriocryptatium A^[55] hinzugekommen, in welchem eine der drei α, α' -Bipyridyl-Brücken des Cryptanden erkennbar zum Radikal anion reduziert wurde: Diese C-C-Bindung hat sich von 149 auf 142 pm verkürzt, und auch die beiden Kontaktabstände ($\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{N}^{\bullet\ominus}$) sind mit je 259 pm kürzer als die 283 pm langen restlichen vier.



Die zur Zeit insbesondere wegen ihrer magnetischen Eigenschaften^[56a] untersuchten Radikal anionensalze organischer Verbindungen kristallisieren häufig entweder begünstigt durch flache Molekülgerüste in getrennten Stapeln oder bei starker ausgeprägtem „Salz“-Charakter in Raumnetzstrukturen. Aus der Vielzahl bekannter Substanzen^[19a] seien hier $[\text{Hexaazaoctadecahydrocoronen}^{\bullet\ominus}][\text{TCNE}^{\bullet\ominus}]^{[56a]}$, $[\text{Tetracyan}-p\text{-chinodimethan}^{\bullet\ominus}\text{Rb}^{\oplus}]_{\infty}^{[56b]}$, $[\text{Chloranil}^{\bullet\ominus}\text{K}^{\oplus}]_{\infty}^{[56c]}$ und das ebenfalls lösungsmittelfreie $[\text{TCNE}^{\bullet\ominus}\text{Cs}^{\oplus}]_{\infty}^{[56d]}$ genannt. Wir konnten bei Alkalimetall-Reduktionen im chelatbildenden Lösungsmittel Dimethoxyethan die Radikal anionensalze $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\bullet\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}^{[57]}$, $[\text{TCNE}^{\bullet\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}^{[58]}$ und $[\text{TCNE}^{\bullet\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}^{[59]}$ mit solvatisierten Kationen einkristallin erhalten. Ihre Strukturen (Abb. 8) sollen, um den Durchblick durch die räumliche Anordnung zu erleichtern, zunächst kurz charakterisiert

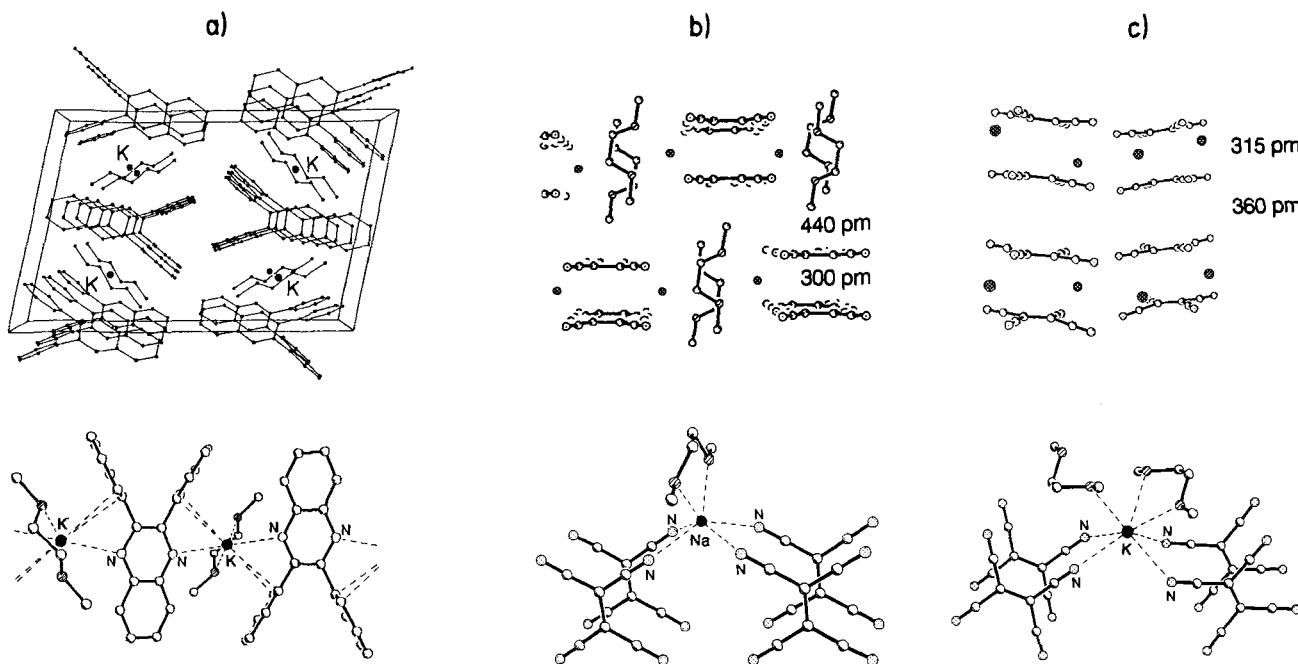


Abb. 8. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen von Radikal anionensalzen mit solvatisierten Gegenionen. a) $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\bullet-}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$: Elementarzelle entlang der Stapelachse (oben) und Details des Polymerstranges (unten); b) $[\text{TCNE}^{\bullet-}\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$: Blick in Richtung 100 (oben) und Koordinationssphäre um die Na^{\oplus} -Ionen (unten); c) $[\text{TCNE}^{\bullet-}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$: Schichten (ohne dme) in Richtung 010 (oben) und Koordinationssphäre um die K^{\oplus} -Ionen (unten). ● = Gegenionen; ○ = O; □ = N (vgl. Text und Schema 18).

werden: $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\bullet-}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$ (Abb. 8 a) kristallisiert schichtweise in Stapeln aus Diphenylchinoxalin-Radikal anionen, welche vermutlich zur Erzielung optimaler Packung (siehe Abschnitt 8.2) alternierend um die Stapelachse gedreht sind^[57]. Zwischen diesen Stapeln befinden sich die einfach dme-solvatisierten K^{\oplus} -Gegenionen, deren achtfache Koordination^[57] verdeutlicht ist: Wie ersichtlich koordinieren das Chinoxalin-Stickstoffzentrum und die beiden nächstliegenden C-Zentren der um jeweils 55° aus der Molekülebene verdrillten Phenylringe zweier Chinoxalinmoleküle das K^{\oplus} -Ion doppelt η^3 -artig. Die Kontaktabstände C-K[⊕] von 312 und 333 pm sind wesentlich länger als die von 277 und 281 pm zu den elektronenreichen O- bzw. N-Zentren^[57]. $[\text{TCNE}^{\bullet-}\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$ und $[\text{TCNE}^{\bullet-}\text{K}^{\oplus}(\text{dme})]_{\infty}$ (Abb. 8 b bzw. c) zeigen von der Kationengröße abhängige Strukturunterschiede: So ist Na^{\oplus} insgesamt sechsfach durch vier TCNE^{•-}- und ein DME-Molekül koordiniert^[58], K^{\oplus} formal siebenfach durch vier TCNE^{•-}- und zwei DME-Moleküle^[59]. Im Kristallgitter des Natriumsalzes^[58] bilden die TCNE^{•-}-Radikal anionen zueinander parallele und gegeneinander versetzte Bänder, welche durch die einfach DME-solvatisierten Na^{\oplus} -Ionen zwischen ihnen zu unendlichen Röhren verknüpft werden (Abb. 8 b). Im Kaliumsalz sind die TCNE^{•-}-Einheiten in Stapeln gepackt und in leicht gewellten parallelen Schichten mit Abständen von 360 und 315 pm angeordnet; zwischen die Schichten mit 315 pm Abstand sind die K^{\oplus} -Ionen eingelagert^[59] (Abb. 8 c).

Bei den Radikal anionenstrukturen interessiert vor allem die Wirkung nur einer negativen Ladung auf das Molekülgerüst von TCNE, denn dessen „nacktes“ Dianion im Komplexsalz $[\text{Cp}_2^*\text{Co}^{\oplus}]_2[\text{TCNE}^{2\ominus}]$ weist zwei durch eine 149 pm lange C-C-Einfachbindung verknüpfte und um $87^{\circ}(!)$ gegenüberliegender verdrillte Molekühlhälfte auf^[24b, 56a] (Tabelle 1). Diese grundlegenden Strukturänderungen beruhen wie beim

Tetraphenylethen-Dianion (Abb. 3 b) auf der Bildung zweier energetisch günstiger Cyanin-Untereinheiten (siehe Abschnitt 6.1) im zweiten Reduktionsschritt $M^{\bullet\ominus} \rightarrow M^{2\ominus}$ und lassen sich quantenchemisch reproduzieren (vgl. Schema 6). Für die Einlagerung nur eines Elektrons, $M \rightarrow M^{\bullet\ominus}$, werden zwar gleichsinnige, jedoch deutlich geringere Effekte erwartet und gefunden (Tabelle 1): Die zentrale C-C-Bindung wird kationenabhängig um 3 bis 7 pm länger und die beiden Molekühlhälfte werden bis zu 18° gegeneinander verdrillt.

Tabelle 1. Bindungslängen d_{CC} und $d_{\text{CC}(\text{N})}$ [pm] sowie Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{C}-\text{CC}_2)$ [°] für TCNE, neutral, als Radikal anion mit verschiedenartigen Gegenionen und als Dianion (in Klammern: Mittelwerte).

TCNE	TCNE ^{•-}				TCNE ^{2\ominus} [Cp ₂ [*] Co ²⁺] ₂
	[Cp ₂ [*] Fe ²⁺] [59]	[Na(dme)] ²⁻ [58]	[K(dme)] ²⁻ [59]	Cs ²⁺ [56d]	
d_{CC}	136	139	142	142	(143)
ω	0	0	8	12	18
$d_{\text{CC}(\text{N})}$	143	142	142	142	(142)
					139

Die eingangs gestellte Frage, ob eine negative Ladung eine ähnlich drastische Strukturänderung bewirken kann wie eine positive im Spezialfall Elektronenpaar-reicher Moleküle (Abschnitt 1.2), ist nach den bislang bekannten Strukturen von Molekül anionensalzen somit nur bei der Bildung intramolekularer Kontaktionenpaare (Abschnitt 2.2) zu bejahen. Bei den hier vorgestellten Radikal anionen (Schema 15, Abb. 7 und 8) sind die Strukturunterschiede zu den Neutralverbindungen meist deutlich geringer als die zu den Molekuldianionen und stützen daher die Vorschläge zu deren Bildung über solvensgetrennte Radikal anionenpaare (Abschnitt 2.1).

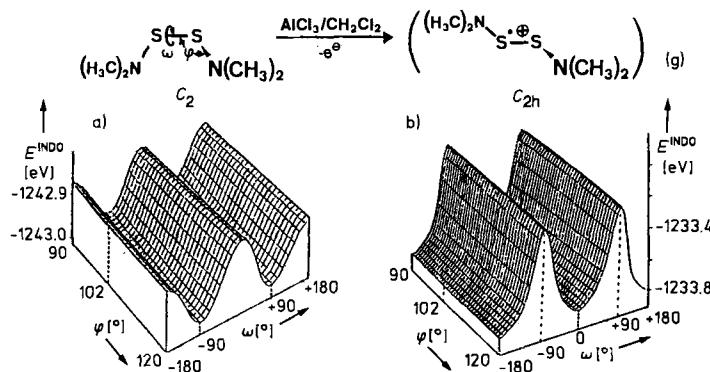
Allgemein werden die in Lösung häufig zersetzbaren Radikal anionen $M^{\bullet\ominus}$ bei ihrem Einbau in Kristallgitter erwar-

tungsgemäß oft beständiger. Über die aufschlußreichen Strukturvergleiche mit den zugehörigen Neutralmolekülen M und den Dianionen M^{2-} hinaus ermöglichen die Strukturen von Radikal-anionensalzen vielfältige und interessante Einblicke in das vieldimensionale Netzwerk von Elektronen-transfer-, Solvations-, Komplexbildungs- und Aggregationsgleichgewichten (Schema 14a), in dem je nach Molekül, Gegenkation, Lösungsmittel und Umsetzungsbedingungen die letztendlich isolierten Reduktionsprodukte auf unterschiedlichen Routen entstehen, und sind auch aus diesem Grunde verstärkter Untersuchung wert.

5. Molekül-Mehrfachkationen und ihr Design anhand geeigneter Meßdaten

5.1. Vertikale Ionisation in der Gaspause und adiabatische Oxidation in Lösung

Diese beiden Elektronenentnahm-Prozesse finden an verschiedenen Stellen der „chemischen“ Zeitskala (Abb. 2) statt: Die vertikale Ionsierung erfolgt mit $<10^{-15}$ s schneller als die bei etwa 10^{-13} s einsetzenden Schwingungsvorgänge, und in PE-Spektren werden daher die Radikal-kationenzustände (Abb. 1) mit der „eingefrorenen“ Struktur des Neutralmoleküls M beobachtet. Die Oxidation in Lösung ist dagegen mit $>10^{-8}$ s langsamer und ermöglicht infolgedessen dem entstehenden Molekül-Radikal-kation durch „adiabatische Relaxation“ über seine $(3n-6)$ Freiheitsgrade energetisch bevorzugte Strukturänderungen. Diese Zeit-abhängigkeit aller molekularen Redoxreaktionen in Lösung^[34] soll am Beispiel des elektronenreichen Moleküls Bis(dimethylamino)disulfid [Gl. (g)]^[9d] verdeutlicht werden (Schema 17).



Schema 17. INDO-Energiehyperflächen für die vertikale Ionisierung (a) und die adiabatische Oxidation (b) der Modellverbindung $H_2N-SS-NH_2$ in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω (NS-SN) und vom Innenwinkel ϕ (SSN) (vgl. Text). Gleichung (g) beschreibt die Oxidation der experimentell untersuchten Verbindung Bis(dimethylamino)disulfid.

Die vertikale Ionisierung von $(H_3C)_2N-SS-N(CH_3)_2$ bei 8.02 eV führt in den Grundzustand des Radikal-kations, der unverändert C_2 -Symmetrie aufweist und in dem die erzeugte positive Ladung weitgehend über die N- und S-Elektronen-paare delokalisiert ist; die erste adiabatische Ionisierungs-energie liegt bei 7.2 eV und damit etwa $0.8 \text{ eV} = 77 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedriger^[9d]. Adiabatische Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 ^[4] erzeugt, wie das mit einer Zeitauflösung

von $>10^{-8}$ s registrierte ESR-Spektrum belegt^[9d], ein eingegebnetes Radikal-kation mit C_{2h} -Symmetrie. Begleitende INDO-closed- und -open-shell-Energiehyperflächen-Berechnungen für die Modellverbindung $H_2N-SS-NH_2$ (Schema 17) stützen wie bei $H_3CS-C\equiv C-SCH_3$ (Schema 2) und $R_2N-NR_2^{\oplus}$ (Schemata 3 und 4) die durch die Meßdaten nahegelegten Strukturen und sagen für die Neutralverbindung einen Diederwinkel ω (NS-SN) von 90° (Schema 17a) und für ihr eingegebnetes Radikal-kation ω (NS-SN) = 0° (Schema 17b) voraus.

Zu den vielen Merkregeln der „Oxidationskunst“, welche Planung und Durchführung von Redoxreaktionen erleichtern und hierdurch Probleme bei nachfolgenden präparativen Bemühungen zu Isolierung und insbesondere Einkristallzüchtung bei mehrfach oxidierten Molekülen mindern helfen, gehören:

1) Für eine Ionsierung mittelgroßer Moleküle in der Gasphase sind mit IE_1^{\oplus} zwischen 6 und 11 eV wesentlich höhere Energiebeträge aufzuwenden, als sie bei Elektroneneinlage- rung mit EA_1 von häufig unter 1 eV frei werden.

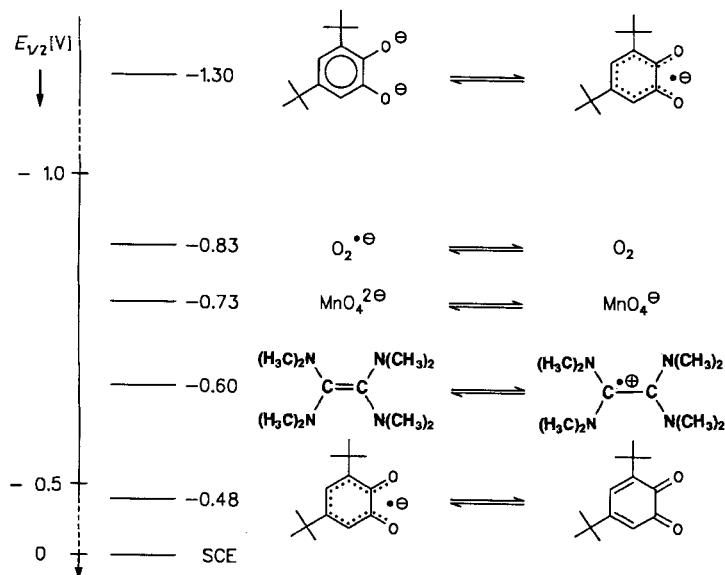
2) Das Oxidationspotential von etwa +1,6 V^[4] des Systems $AlCl_3/CH_2Cl_2$, welches sich wegen seiner Sauerstoff-freiheit insbesondere für die Oxidation luft- und wasseremp-findlicher Nichtmetallverbindungen bewährt^[1a, 4, 60], ent-spricht ersten vertikalen Ionisierungsenergien $IE_1^{\oplus} < 8 \text{ eV}$ ^[4] und kann durch Austausch der Lewis-Säure $AlCl_3$ gegen $SbCl_5$ noch erhöht werden. Für den Einelektronentransfer legen strukturell charakterisierte Radikal-kationensalze $[M^{\oplus}][AlCl_4^{\ominus}]$ und das im Reaktionsgemisch gaschromato-graphisch nachgewiesene CH_2C-CH_2Cl ^[61] nahe, daß das vermutlich durch Cl^{\ominus} -Abstraktion aus CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ ($\rightarrow AlCl_4^{\ominus}$) erzeugte Carbokation nach $CH_2Cl^{\oplus} + e^{\ominus} \rightarrow CH_2CCl^{\bullet}$ zum Chlormethyl-Radikal reduziert wird, welches z.B. unter Dimerisierung abreagiert^[4].

3) Wichtig sind auch bei Oxidationen $M \rightarrow M^{\oplus} \rightarrow M^{2\oplus}$ stets weitgehend aprotische Bedingungen ($c_{H^{\oplus}} < 1 \text{ ppm}$), die sich z.B. durch Nachbehandlung der Lösung mit im Vakuum geglühten Al_2O_3 erreichen lassen^[62], denn im zweiten Redox-Halbsystem erfolgt zwangsläufig Reduktion zu einer elektronenreicherem und daher meist leicht protonierbaren Spezies.

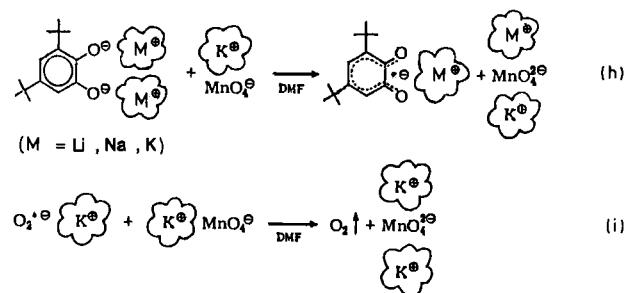
4) Für die Wahl eines zur Vermeidung von Neben- oder Weiterreaktionen möglichst selektiven Oxidationsmittels empfiehlt es sich, für die geplanten Redoxbedingungen eine elektrochemische Spannungsreihe zu erstellen. Aus einer solchen für Dimethylformamid (DMF)^[63] (Schema 18) folgt beispielsweise, daß eine purpurfarbene $KMnO_4$ -Lösung 3,6-Di-*tert*-butylcatecholat-Salze nur zum Semichinon-Radikal-anion und nicht zum *ortho*-Chinon oxidiert^[63] [Gl. (h)] und von Hyperoxid-Radikal-anionen selektiv und wegen des entweichenden O_2 quantitativ zum tiefgrünen Manganat(vi)-Dianion reduziert wird^[63] [Gl. (i)].

5) Die beiden als Beispiele ausgewählten Redoxreaktionen [Gl. (h) und (i)] illustrieren zugleich die vorteilhafte Verwen-dung von Kronenethern^[64a] oder Cryptanten^[64b] mit kationenselektivem Innendurchmesser als Löslichkeitsvermittler für unlösliche Salze.

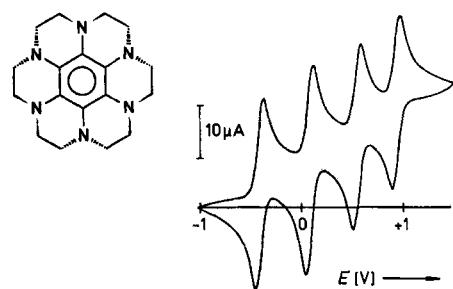
6) Die oft vorteilhafte Reversibilität von Elektronen-transfer-Prozessen läßt sich z.B. cyclovoltammetrisch sicherstellen, wobei allerdings die an der Elektrodenoberfläche herrschenden andersartigen Oxidationsbedingungen zu berücksichtigen sind. Als spektakuläres Beispiel sei Hexa-



Schema 18. Ausschnitt aus einer elektrochemischen Spannungsreihe in DMF [63].



azaoctadecahydrocoronen ausgewählt, für welches vier reversible Einelektronen-Oxidationsschritte beobachtet^[56a] (Schema 19) und hiermit übereinstimmend Salze $M^{n\oplus}(X^\ominus)$, der Oxidationsstufen $n = 1-4$ isoliert und strukturell charakterisiert^[56a] werden konnten.



Schema 19. Cyclovoltammogramm von Hexaazaoctadecahydrocoronen [56a].

Für Mehrfachoxidationen existieren zahlreiche weitere „Daumenregeln“. So lassen sich größere Moleküle insbesondere bei weitgehender Ladungsdelokalisierung – gegebenenfalls auch in geeignete Donorsubstituenten – meist leichter oxidieren, und die entstehenden Molekülkationen sind bei zusätzlicher Umhüllung mit raumerfüllenden Gruppen oft kinetisch stabil. Mit zunehmender Molekülgröße werden aber häufig geringere Strukturänderungen beobachtet. Im Einzelfall sind quantenchemische Berechnungen eine wertvolle Hilfe^[21].

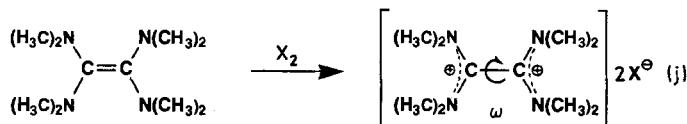
Wesentliche Voraussetzungen für erfolgreiche Mehrfachoxidationen organischer Moleküle und die Isolierung ihrer (Mehrfach)kationensalze sind somit: Der „richtige Riecher“, welcher vorteilhaft von Störungsvergleichen literaturbekannter, chemisch verwandter Verbindungen ausgeht und jedenfalls an geeigneten PE-spektroskopischen, cyclovoltammetrischen und ESR/ENDOR-Meßdaten sowie durch quantenchemische Vorausberechnungen überprüft werden sollte, eine „Portion Glück“ bei der Wahl von Oxidans und Lösungsmittel und vor allem „geschickte Hände“, welche – wie auch bei den Synthesen der Dibenzolnatrium-Sandwich- (Abschnitt 2) und der Radikal-Kontaktionskomplexe (Abschnitt 4) – die jeweiligen Redox- und Kristallisationsbedingungen optimieren.

5.2. Dikationensalze von Tetrakis(dimethylamino)ethen, Tetramethoxythianthren und Tetrakis(dimethylamino)-para-benzochinon

Alle Ausgangsverbindungen für die nachstehend kommentierten Dikationensalze sind, da selbst Zweifach-Ionisierungen zu energetisch günstigen Dikationen $M^{2\oplus}$ noch Energiebeträge zwischen 12 und 15 eV erfordern, vierfach Donor-substituiert.

5.2.1 Tetrakis(dimethylamino)ethen

Dieses ungewöhnliche Molekül^[65] weist eine erste vertikale Ionisierungsenergie von nur 6.13 eV^[66] auf (Abb. 9 a), welche nur 1 eV über der des Natriumatoms von 5.14 eV (Schema 9) liegt. Umsetzung mit sauerstofffreiem Wasser oxidiert diese, mit vier N-Elektronenpaaren elektronenreiche Verbindung M daher unter Entwicklung von Wasserstoff spontan zu ihrem ENDOR-spektroskopisch charakterisierten Radikalkation $M^{2\oplus}$ ^[67] (Abb. 9 b). Mit Halogenen wie Cl_2 oder Br_2 erfolgt Zwielektronen-Oxidation zum Dikation $M^{2\oplus}$ ^[21, 68] [Gl. (j)].



Die Dichlorid-, Dibromid- und Bis(hexafluorophosphat)salze können in Substanz isoliert, als Einkristalle gezüchtet und strukturell charakterisiert werden^[21, 68] (Abb. 9 c); quantenchemische Berechnungen^[21] sagen für diese Dikationen C-C-Einfachbindungen und gegeneinander verdrillte Molekülhälften voraus (Schema 6 und Abschnitt 6).

Drastischer als bei Tetrakis(dimethylamino)ethen können die Strukturänderungen eines Moleküls durch Zwiefachoxidation kaum noch ausfallen! Im Vergleich zur Neutralverbindung (Abschnitt 7.2) sind die beiden Molekülhälften nunmehr um 76° gegeneinander verdrillt, die C-C-Doppelbindung ist um 14 pm (!) zu einer C-C-Einfachbindung verlängert, und die $(H_3C)_2N$ -Gruppen werden vollständig planar. Ursache hierfür ist die energetisch günstige

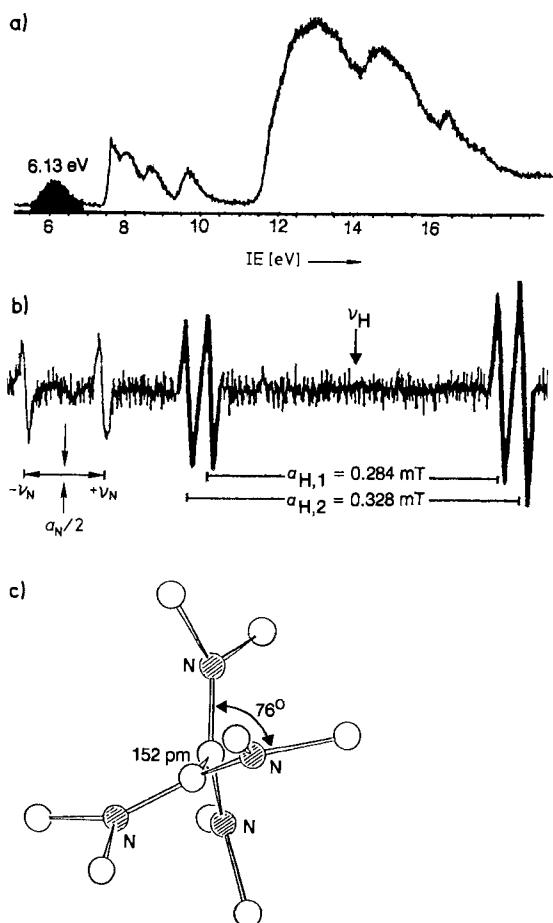


Abb. 9. Tetrakis(dimethylamino)ethen: a) Helium(I)-PE-Spektrum (Intensität in cps) der Verbindung in der Gasphase; b) ENDOR-Spektrum des Radikal-Kations in Wasser mit ^{14}N -Kopplung sowie zwei verschiedenen ^1H -Kopplungen; c) Struktur des Dikations [21] von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}^{\oplus}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2_2^{\oplus}(\text{ClO}_4)^{\ominus}$ im Kristall.

Ladungsdelokalisierung in zwei Cyanin-Untereinheiten $>\text{N}\cdots\text{C}^{\oplus}\cdots\text{N}<$ mit je drei Zentren und vier π -Elektronen (Abschnitt 6.1).

5.2.2. 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren

2,3,6,7-Tetramethoxythianthren^[69a] ist im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff Anthracen mit 14 π -Elektronen nicht planar, sondern infolge der durch den Schwefeleinbau um zwei erhöhten π -Elektronenzahl wie der unsubstituierte Grundkörper $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$ ^[69b] schmetterlingsartig gefaltet (Abb. 10 b). Seine Einelektronen-Oxidation mit $\text{NO}^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ oder I_2 führt zu einem blauen Radikalkation, das trotz der noch immer um eins überschrittenen „idealen“ 14 π -Elektronen-Konfiguration bereits ein eingeeignetes σ -Gerüst aufweist^[69c] (Abb. 10 b). Cyclovoltammetrische Messungen unter aprotischen Bedingungen und mit höheren Registriergeschwindigkeiten^[70] zeigen zusätzlich zum ersten Halbstufen-Potential bei $+0.88$ V eine zweite reversible Oxidationsstufe bei $+1.27$ V (Abb. 10 a). Umsetzung mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 (vgl. Abschnitt 5.1) unter Argon und aprotischen Bedingungen ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1$ ppm) führt zu einer grünen Lösung, aus der nach mehrtagigem Stehen bei 278 K schwarze, metallisch glänzende und in Durchsicht dunkelrote Rhomben kristallisieren, deren Tieftemperatur-Strukturbestimmung^[70] ein unerwartetes Ergebnis liefert (Abb. 10 c).

Entgegen der Erwartung, daß das Tetramethoxythianthren-Dikation mit nunmehr 14 π -Elektronen in den drei anellierten Sechsringen aromatisch sein sollte, liegt ein um die Methoxysauerstoffzentren erweitertes π -System mit insgesamt 18 Zentren vor, dessen σ -Skelett auf 132 und 170 pm verkürzte C-C- bzw. C-S-Bindungen sowie auf 147 und 145 pm verlängerte seitliche bzw. innere Ring-C-C-Bindungen aufweist (Abb. 10 c). Ein Vergleich mit den wesentlichen

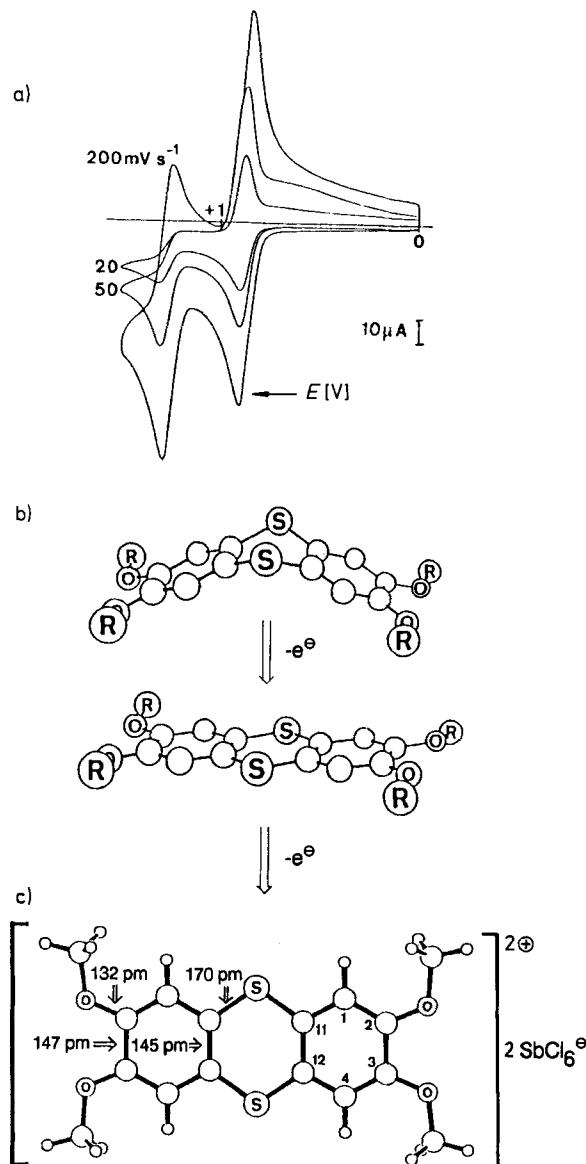
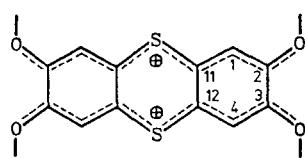


Abb. 10. 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren: a) Cyclovoltammogramme in Al_2O_3 -getrocknetem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ unter Argon mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 und 200 mVs^{-1} ; b) Strukturdiagramme zur Einelektronen-Oxidation zum Radikalkation [69a, c] und für das Dikation-bis(hexachloroantimonat) [70] (vgl. Tabelle 2).

Bindungslängen d_{CX} von Neutralmolekül M ^[69a] und Radikalkation M^{\oplus} ^[69c] (Tabelle 2) legt nahe, daß die Struktur des Dikations $M^{2\oplus}$ durch zwei vierfach C-C-verknüpfte, positiv geladene Ketten $\text{H}_3\text{CO}-\text{CCC}-\text{S}^{\oplus}-\text{CCC}-\text{OCH}_3$ zu beschreiben ist. Diese Annahme wird durch geometrieeoptimierte MNDO-Berechnungen^[70] gestützt, welche sowohl die Struktur als auch die Farbe des Dikations zufriedenstellend wiedergeben. Die Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} [kJ mol^{-1}] werden für Tetramethoxythianthren M zu -311 ,

Tabelle 2. Bindungslängen in 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren und seinen Molekülkationen.

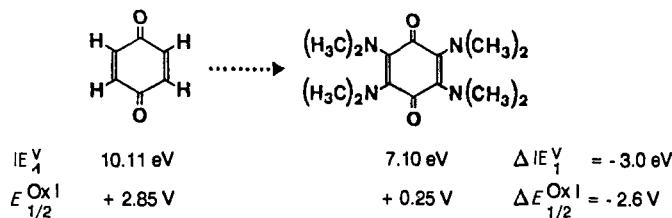


d_{cx} [pm]	M	$M^{\cdot\ominus}$	$M^{2\ominus}$
C2-C3	141.0	143.0	147.2
C11-C12	138.3	139.5	145.3
C1-C2	138.0	136.2	138.7
C1-C11	139.7	140.0	140.1
C11-S	177.6	172.3	169.5
C2-O	136.9	134.9	131.5

für sein Radikalkation $M^{\cdot\ominus}$ zu +406 und für das Dikation $M^{2\ominus}$ zu +1501 berechnet, so daß als adiabatische Ionisierungsenergien $IE_1^a(M \rightarrow M^{\cdot\ominus}) \approx 7.4$ eV und $IE_2^a(M^{\cdot\ominus} \rightarrow M^{2\ominus}) \approx 11.4$ eV resultieren. Ihre Summe, ca. 18.8 eV = 1810 kJ mol⁻¹, verdeutlicht die Energiebeträge, welche für eine Zweifach-Ionisation von Molekülen in der Gasphase aufzuwenden sind (Abschnitt 5.1). Für die Zweifachoxidation in Lösung kann der Energieaufwand infolge der Solvation erheblich geringer sein; so wird für das im nächsten Abschnitt vorgestellte Dikation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon bei geometrieeoptimierter Solvatation durch acht Wassermoleküle eine MNDO-Bildungsenthalpie-Differenz von etwa -500 kJ mol⁻¹ abgeschätzt.

5.2.3. Tetrakis(dimethylamino)-*para*-benzochinon

p-Benzochinon, das Lehrbuchbeispiel für aufeinanderfolgende und jeweils reversible Einelektronentransfer-Reduktionen organischer π -Systeme, lässt sich durch vier Dimethylaminosubstituenten „umpolen“^[60d] (Schema 20). Tetrakis-



Schema 20. Erste vertikale Ionisierungsenergien und Halbstufen-Oxidationspotentiale von *p*-Benzochinon und seinem Tetrakis(dimethylamino)-Derivat.

(dimethylamino)-*p*-benzochinon kann daher sowohl zum Semichion-Radikalanion reduziert als auch zum Semichinon-Radikalkation oxidiert werden^[60d] (Abb. 11 a).

Dieses ungewöhnliche Redoxverhalten der mit vier N-Elektronenpaaren elektronenreichen Verbindung ist auf die Delokalisierung der positiven Ladung in die Dimethylaminosubstituenten zurückzuführen. Durch Oxidation mit $SbCl_5/CH_2Cl_2$ (Abschnitt 5.1) kann ein schwarzes Dikationsalz $M^{2\ominus}[SbCl_6^{\ominus}]_2$ ^[71] hergestellt werden, dessen Einkristallstruktur ebenso wie die der ebenfalls schwarzen, räumlich überfüllten Neutralverbindung M (Abschnitt 7.1, Schema 31) bestimmt wurde (Abb. 11 b). Sie belegt, daß das Mo-

lekülgerüst des Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinons – entgegen der Erwartung aufgrund seines irreversiblen zweiten Oxidationspotentials (Abb. 11 a) – auch bei zweifacher Elektronenentnahme erhalten bleibt (Abb. 11 b). Es werden

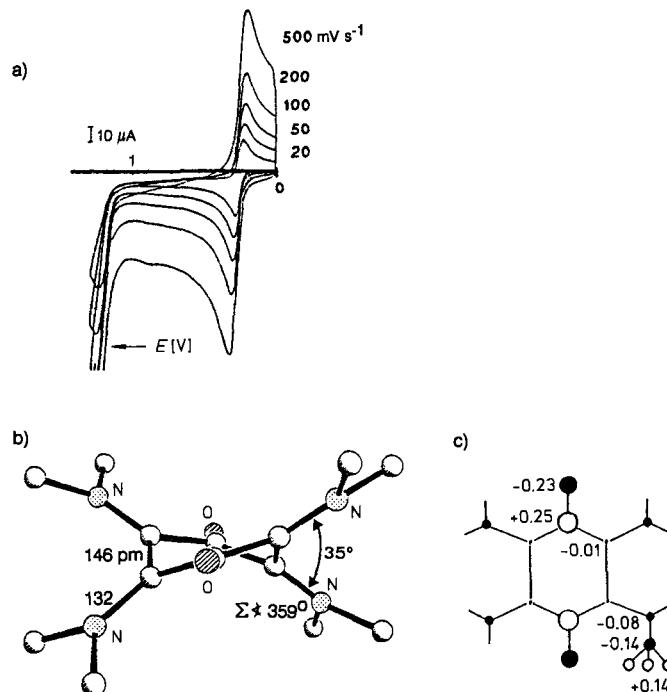


Abb. 11. Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon: a) Cyclovoltammogramme in DMF/0.1 M $R_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ ($v = 20$ bis 500 mV s $^{-1}$, $\Delta E_1 = 70$ mV, ΔE_2 irreversibel), b) Einkristallstruktur des Dikations des Bis(hexachloroantimonat)-Salzes und c) AM1-Ladungsordnungen.

zwei gegeneinander um 35° verdrillte 6π -Elektronen-5-Zentren-Cyaninketten gebildet^[71], welche die sterische Überfüllung im Neutralmolekül mindern (vgl. Abb. 11 b und Schema 31): Die C-C-Doppelbindungen strecken sich um 9 pm(!) in Richtung von C-C-Einfachbindungen, die unterschiedlichen Bindungslängen beidseits der O=C-Verzweigungen gleichen sich aus, die C-N-Bindungen verkürzen sich bis zu 10 pm(!), und es sind nunmehr alle Dimethylaminogruppen eingeebnet. Die berechnete Ladungsverteilung q_{μ}^{AM1} (Abb. 11 c) in der durch Geometrieeoptimierung quantenchemisch reproduzierbaren Struktur^[71] ist mit einer Delokalisierung der positiven Teilladungen entlang zweier N-C-C(O)-C-N $^{\oplus}$ -Cyaninketten in Einklang (Abschnitt 6.1), bei der die Ladungen überwiegend in den peripheren Methylgruppen lokalisiert werden.

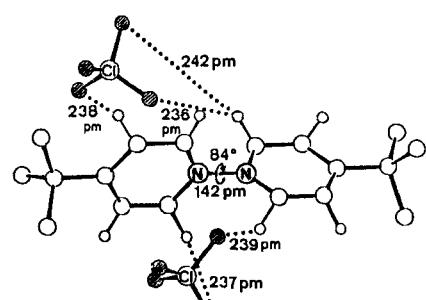
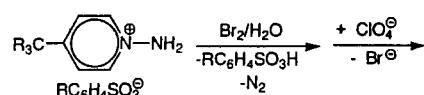
5.3. Ausblicke: Molekül-Mehrachtkationen durch oxidative Kupplung oder durch Säure-Base-Reaktionen

Molekülpolykationensalze können nicht nur durch die Verringerung der Elektronenzahl eines Moleküls M durch Oxidation ($M - n e^{\ominus} \rightarrow M^{n\oplus}$, Abschnitte 5.1 und 5.2), sondern auch auf zahlreichen anderen Wegen erhalten werden. Von diesen sollen nachfolgend die oxidative Kupplung $2 M - 2 e^{\ominus} \rightarrow M^{\oplus} - {}^{\oplus}M$ und die mehrfache Säure-Base-Reaktion, z.B. die Aminierung $MX_n + n B \rightarrow [MB_n^{\oplus}](X^{\ominus})_n$, die Protonierung $M + 2 H^{\oplus} \rightarrow [H^{\oplus} M^{\oplus} H]$ oder die Chelatisie-

nung von Metall-Kationen Met^{\oplus} nach $\text{M} + 2 \text{Met}^{\oplus} \rightarrow [\text{Met}^{\oplus}\text{M}\text{Met}^{\oplus}]$, sowie die hierbei beobachtbaren Strukturunterschiede an repräsentativen Beispielen aus unserer Arbeitsgruppe^[72–75] erläutert werden.

5.3.1. 4,4'-Di-*tert*-butyl-1,1'-dipyridinium-diperchlorat

Oxidation geeigneter substituierter *N*-Aminopyridinium-Salze führt – möglicherweise über eine Tetrazen-Zwischenstufe^[76] – zu Dipyridiniumsalzen (Schema 21). Einkristalle ließen sich erst nach Anionenaustausch $\text{Br}^{\ominus} \rightarrow \text{ClO}_4^{\ominus}$ züchten. Die im 100 K kalten Stickstoffstrom durchgeführte Strukturbestimmung^[72a], bei der alle Wasserstoffzentren gefunden wurden, bereitet wegen des Diederwinkels ω zwischen den beiden planaren und durch eine 143 pm lange N-N-Einfachbindung verknüpften Pyridiniumringen (84°) Kopfzerbrechen: Die isoelektronische Korrespondenz $>\text{C}=\text{C}< \leftrightarrow >\text{N}^{\oplus}\text{--}^{\ominus}\text{N}<$ würde Planarität nahelegen, wie sie beispielsweise für das im Festkörper eingeebnete Biphenyl^[77] oder für sterisch umhüllte Tetraalkylhydrazin-Dikationen^[78] nachgewiesen ist.



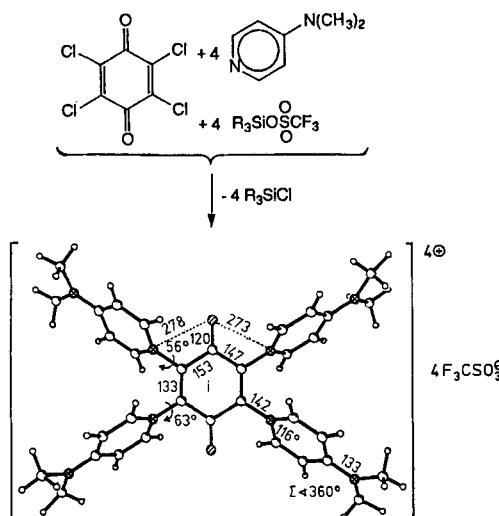
Schema 21. Synthese und Struktur von 4,4'-Di-*tert*-butyl-1,1'-dipyridinium-diperchlorat, $\text{R} = \text{CH}_3$.

Umfangreiche MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen^[72a] ergaben, daß eine erzwungene Coplanarität der beiden Pyridiniumringe in dem als anomer^[79] klassifizierbaren Dikation beachtliche 75 kJ mol^{-1} erfordern würde. Hierbei blieb unberücksichtigt, daß die Abstände bestimmter Ringwasserstoffzentren zu den Perchlorat-Gegenionen nur zwischen 236 und 242 pm betragen (Schema 21), d. h. im Bereich der Längen von Wasserstoffbrückenbindungen^[80, 81] liegen. Diese unterstützen die unerwartete und überwiegend durch eine energetisch günstige Ladungsverteilung bedingte Verdrillung der beiden Molekühlhälfte des 1,1'-Dipyridinium-Dikations nahezu senkrecht zueinander^[72a].

5.3.2. Tetrakis(dimethylaminopyridinio)-*p*-benzochinon-tetrakis(triflat)

Unter den vielfältigen Derivaten von *p*-Benzochinon ragt auch sein vierfach Dimethylaminopyridinio-substituiertes,

dunkelrotes Tetrakation durch ungewöhnliche Molekül-eigenschaften hervor. So werden die beiden reversiblen Halbstufen-Reduktionspotentiale um +1.22 und +1.30 V auf +0.73 bzw. +0.16 V erniedrigt(!)^[82]. Die elegante und nahezu quantitative Eintopfsynthese aus Chloranil erfolgt über eine rasch ablaufende Transaminierung durch das zunächst gebildete 4-Dimethylamino-*N*-trimethylsilylpyridinium-triflat unter Abspaltung von R_3SiCl ^[82] (Schema 22).



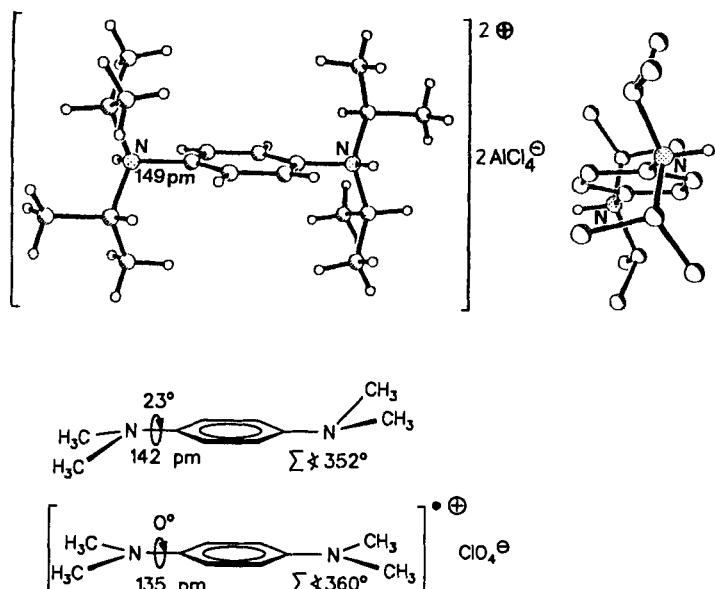
Schema 22. Synthese und Struktur von Tetrakis(dimethylaminopyridinio)-*p*-benzochinon-tetrakis(triflat) (vgl. Text; i = Inversionszentrum, $\text{R} = \text{CH}_3$).

Die Strukturbestimmung^[72b] ergibt Schichten der voluminösen Tetrakationen, zwischen denen jeweils zwei fehlgeordnete unabhängige und zwei mit Kontaktabständen um 280 pm über der längeren (O)C-C-Bindung angeordnete Triflat-Anionen eingelagert sind. Die mit 147 und 153 pm verschiedenen langen C-C-Bindungen beidseits der Chinon-Carbonylgruppen (Abschnitt 6.2) fallen ebenso auf wie die vollständig eingeebneten Dimethylaminogruppen mit 132 pm kurzer N-C-Bindung zum Pyridinring, in dem der ipso-Winkel am Stickstoffatom nur 116° beträgt (Schema 12). Der intramolekulare O-N-Abstand ist mit 278 pm geringer als die Summe der Interferenzradien von 290 pm (Abschnitt 7.1). MNDO-Berechnungen ergeben für Pyridinio- wie Amino-Stickstoffzentren jeweils Ladungsordnungen q_N^{MNDO} von -0.2 und stützen damit auch für dieses lagerbeständige Tetrakationensalz (vgl. Schema 19) eine weitgehende Delokalisierung der vier positiven Ladungen über das gesamte cyaninartig verzerrte Molekülgerüst.

5.3.3. *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*para*-phenylen-diammonium-bis(tetrachloroaluminat)

Dieses Salz eines „Nichtredox“-Dikations ist bei Versuchen kristallin angefallen, in denen das *N*-Tetraisopropyl-substituierte *p*-Phenyldiamin wegen seiner niedrigen Ionisierungsenergie von nur 6.6 eV(!)^[73] mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[4] (Abschnitt 5.1) über die Stufe der vielfach untersuchten „Wursters-Blau“-Salze^[83] hinaus zu einem äußerst Hydrolyse-empfindlichen Oxidationsprodukt noch unbekannter Struktur umgesetzt wurde^[73]. Obwohl die Struktur des

Salzes (Schema 23) keine unerwarteten Besonderheiten aufweist, eignet sie sich – wie zahlreiche analoge Literaturbeispiele – dazu, Unterschiede zwischen oxidierten und protonierten Molekülkationen aufzuzeigen.

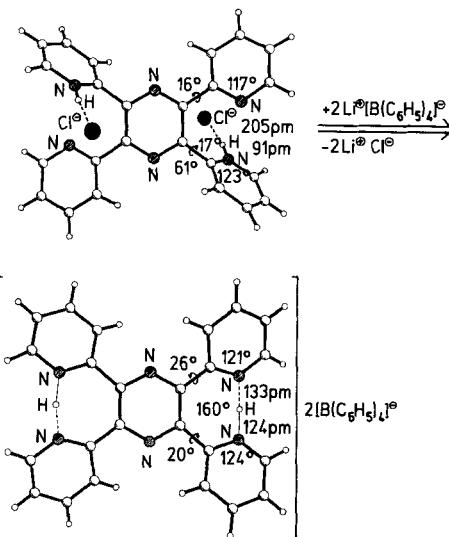


Schema 23. Struktur von *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylen diammonium-Bis(tetrachloroaluminat) [73] (zwei Ansichten des Kations) sowie ausgewählte Strukturdaten für *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylen diamin [84] und sein „Würstchen-Blau“-Perchlorat [83 c].

Der Strukturvergleich (Schema 23) belegt, daß die Bindung $(R)_2N-C_{\text{phenyl}}$ bei der Protonierung des Neutralmoleküls M verlängert, bei seiner Oxidation dagegen verkürzt wird. Im Diammoniumsalz sind die verschiedenartigen Isopropylgruppen um 56 und 77° aus der Ringebene gedreht; bei Elektronenentnahme, $M \rightarrow M^{\oplus}$, sinkt der Diederwinkel $\omega(\text{CC-NC})$ von 23 auf 0° , und die Dimethylaminogruppen werden vollständig eingeebnet. Auch die ipso-Winkel im Benzolring (Schema 12) spiegeln die verschiedenartige Ladungsdelokalisierung wider: Für die $R_2\text{HN}^{\oplus}$ -Acceptorgruppen betragen sie 122° , während sie für die $R_2\text{N}$ -Donorgruppen mit 117 und 116° erwartungsgemäß unter dem Normalwert von 120° liegen.

5.3.4. Diprotoniertes Tetra(2-pyridyl)pyrazin – ein Beispiel für „chemische Mimese“ durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eines Moleküls in Abhängigkeit vom Anion

Zunehmendes Interesse an konformativen Änderungen insbesonders von biochemischer Relevanz führte zur Wahl von Tetra(2-pyridyl)pyrazin als Modellverbindung^[62]: Dieses enthält sechs N-Elektronenpaare in fünf weitgehend starren Ringen, welche jedoch um die verknüpfenden C-C-Bindungen beweglich sind. Bislang sind Einkristalle der Dichlorid- und Bis(tetraphenylborat)-Salze des diprotonierten Tetra(2-pyridyl)pyrazins gezüchtet und deren Strukturen bestimmt worden^[74] (Schema 24), welche infolge der „nackten“ Cl^- - und der phenylumhüllten R_4B^- -Gegenionen verschiedenartige Wasserstoffbrückenbindungen enthalten.



Schema 24. Vergleich des Strukturen des Dichlorids und Bis(tetraphenylborats) von diprotoniertem Tetra(2-pyridyl)pyrazin [74].

Im Neutralmolekül Tetra(2-pyridyl)pyrazin sind die beiden Pyridinringe auf jeder Seite des Pyrazinrings gleichsinnig um 50° verdrillt, und die C-N-C-Ringwinkel betragen 116°^[74]. Bei zweifacher HCl-Addition werden diagonal gegenüberliegende Pyridinringe protoniert und ihre Verdrillungswinkel infolge der 205 pm langen H-Brücken^[81] zu den elektronenreichen Chlorid-Ionen auf 61° erhöht, zugleich weiten sich erwartungsgemäß (Schema 12) die ipso-Winkel an den Pyridinio-Stickstoffzentren auf 123°. Umsalzen mit Lithiumtetraphenylborat und Rekristallisation des Salzes mit nunmehr phenylumhüllten und daher nicht mehr protonierbaren Gegenionen erzeugt zwei mit N-H-Abständen von 124 und 133 pm nahezu symmetrische und gewinkelte (160° intramolekulare H-Brücken^[81] zwischen jeweils benachbarten Pyridinringen, deren Stickstoff-ipso-Winkel hierdurch auf 121° steigen^[75] (Schema 24). Zusätzlich wird zur Zeit die Kristallisation eines analogen Tetraphenylboratsalzes, in dem die beiden Protonen durch zwei Metall-Ionen M[⊕] ersetzt sind, versucht^[75]. In diesem müßten zur mutmaßlichen Bildung zweier energetisch bevorzugter M[⊕]-Tris(N-Chelate) alle Pyridinsubstituenten um ihre Bindungen zum Pyrazinring rotieren. Gelungen ist unterdessen die Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung zahlreicher weiterer Verbindungen mit ungewöhnlichen Wasserstoffbrückenbindungen^[75].

Am Schluß dieses Ausblickes sei festgehalten, daß die auf vielerlei Wegen zugänglichen Molekül-Mehrfachkationen ein reizvolles Forschungsgebiet darstellen: Vielfältige Meßdaten – von vertikalen Ionisierungsenergien in der Gasphase bis zu adiabatischen Halbstufen-Oxidationspotentialen in Lösung (Abschnitt 5.1) – bieten interessante Anregungen, und die beobachteten Strukturänderungen sind – vom verdrillten Ethen-Dikation über das gestreckte Thianthren-Dikation bis zum „twist“-Chinon-Dikation (Abschnitt 5.2) – beachtlich. Aus der Fülle literaturbekannter Nichtmetall-Mehrfachkationen sollen hier stellvertretend die planaren S_4^{2+} -, $N_2S_2^{2+}$ - und $S_4N_4^{2+}$ -Ringe, die S_7^{\oplus} - S_5 - S_7^{\oplus} -Hantel und das Te_6^{4+} -Prisman^[185] hervorgehoben werden. Sie runden wie auch die vorstehend diskutierten z.B. durch Protonierung, Alkylierung, Aminierung oder Metallkationen-Chelatisierung zugänglichen „Nichtredox“-Mehrfachkationen das

Bild vielfältiger Möglichkeiten ab, durch positive Ladungen gestörte Moleküle vorauszusagen, herzustellen und aus ihren Strukturen Folgerungen zu ziehen.

6. Strukturänderungen bei Redoxreaktionen: günstigere Ladungsdelokalisierung durch Cyanin-Verzerrung

6.1. Ethen- und Sechsring-Dianionen und -Dikationen als Prototypen

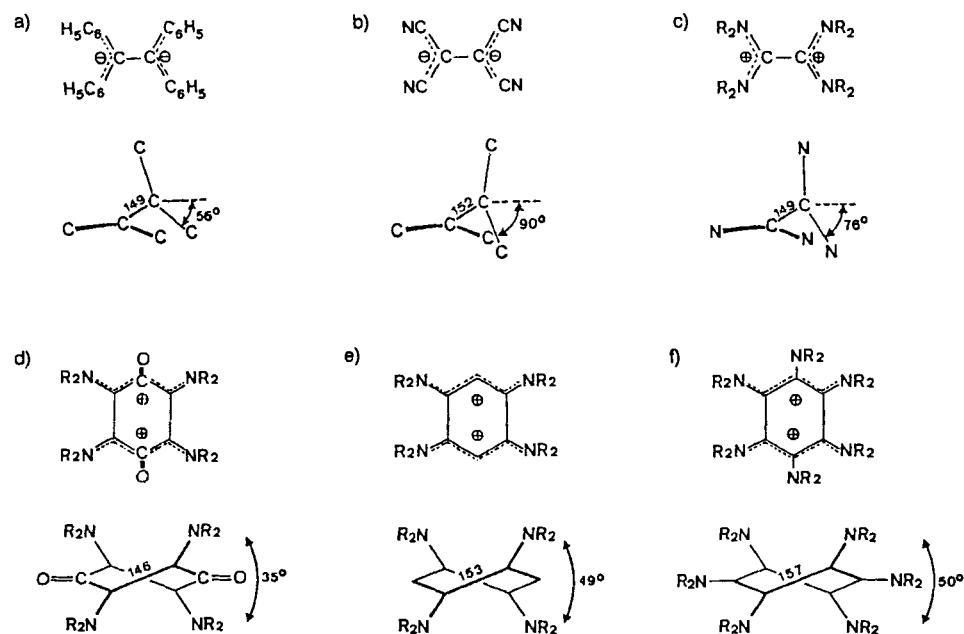
In einer ersten Zwischenbilanz (Abschnitt 3) sind unter den bemerkenswerten Strukturänderungen bei der Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe die C-C-Verknüpfung, die Doppelbindungsverschiebung und die substituentenabhängige Verkleinerung oder Vergrößerung von Sechsring-ipso-Winkeln hervorgehoben worden. Bei der Zweifachreduktion von Ethenderivaten verlängert sich die Doppelbindung zur Einfachbindung und die beiden negativ geladenen Molekühlhälfte verdrillen sich gegeneinander (Abschnitte 2.1 und 4.3). Die Zweifachoxidation eines donorsubstituierten Ethens führt zu gleichartiger Gerüstverzerrung (Abschnitt 5.2): Im Sechsring-Dikation von Tetrakis-(dimethylamino)-*p*-benzochinon sind die C-C-Abstände ebenfalls vergrößert und die beiden positiv geladenen Untereinheiten $R_2N-CC(O)C-NR_2^+$ zur twist-Konformation verzerrt. Eine Literatursuche förderte weitere Beispiele wie die Dikationen von 1,2,4,5-Tetrakis- und von Hexakis-(dimethylamino)benzol^[86] zutage (Schema 25).

tier, ist hierbei jedoch insbesondere die Veränderung des σ -Molekülgerüsts wichtig^[88]. Allgemein sind Cyaninketten dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Anzahl n von π -Elektronen über eine ungerade Anzahl N von π -Zentren verteilt^[87]. Die als Prototypen ausgewählten Beispiele (Schema 25) sind demnach wie folgt zu klassifizieren: Ethen-Dianionen mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25a: $n = 4$, $N \approx 3$; 26 b: $n = 6$, $N = 5$), Ethen-Dikation mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25c: $n = 4$, $N = 3$) und Sechsring-Dikationen mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25d bis f: $n = 6$, $N = 5$, teils verzweigt). Zwischen den Cyanineinheiten betragen die C-C-Abstände 146 pm (d) bis 157 pm (f) und die zugehörigen Diederwinkel ω liegen zwischen 35° (d) und 90° (b).

6.2. Das Cyanin-Prinzip

Zahlreiche weitere Moleküle und Molekülionen haben ebenfalls cyaninartig verzerrte Strukturen: So ist im Gegensatz zu 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon^[89a] (Schema 26 a) in den 2,5-Dialkylaminoderivaten mit ebenfalls planarem Sechsring (Schema 26 b) ein Ausgleich der Bindungslängen in den NCCCO-Ketten zu erkennen^[89b], und auch im planaren Dianionensalz^[90a] des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinons^[90b], welches durch Säure-Base-Reaktion bei konstanter Elektronenzahl hergestellt wird, sind beträchtliche Strukturänderungen zu beobachten (Schema 26 c und d).

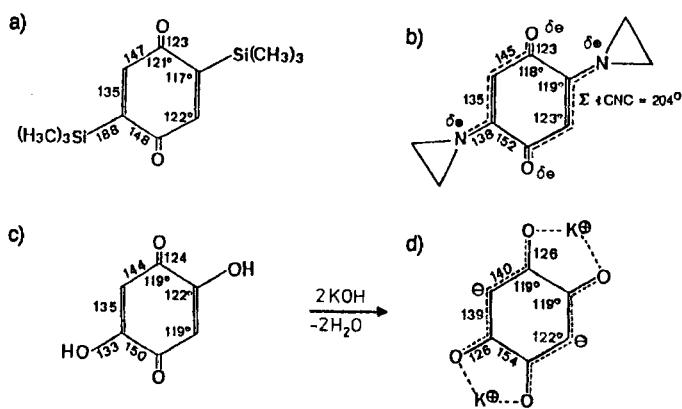
Das Cyanin-Prinzip^[87] ist bislang überwiegend mit parametrisierten π -LCAO/MO-Berechnungen^[87a, b, 91] erläutert



Schema 25. Prototypen cyaninartig verzerrter Ethen- und Sechsring-Dianionen und -Dikationen. a) Vgl. Abb. 3 [12]; b) vgl. Tabelle 1 [50c]; c) vgl. Abb. 9c [21]; d) vgl. Abb. 11b [71]; e) [86a]; f) [86b].

Die Strukturänderungen in Ethen- und Sechsring-Dianionen und -Dikationen (Schema 25) lassen sich mit einem vor nunmehr 25 Jahren(!) entwickelten einfachen Modell für „Kopplungsprinzipien organischer Farbstoffe“^[87a] rationalisieren: Obwohl zunächst als energetisch günstige π -Ladungsdelokalisierung in Cyanin-Substrukturen^[87] diskutiert, ist hierbei jedoch insbesondere die Veränderung des σ -Molekülgerüsts wichtig^[88]. Allgemein sind Cyaninketten dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Anzahl n von π -Elektronen über eine ungerade Anzahl N von π -Zentren verteilt^[87]. Die als Prototypen ausgewählten Beispiele (Schema 25) sind demnach wie folgt zu klassifizieren: Ethen-Dianionen mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25a: $n = 4$, $N \approx 3$; 26 b: $n = 6$, $N = 5$), Ethen-Dikation mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25c: $n = 4$, $N = 3$) und Sechsring-Dikationen mit zwei Cyanineinheiten (Schema 25d bis f: $n = 6$, $N = 5$, teils verzweigt). Zwischen den Cyanineinheiten betragen die C-C-Abstände 146 pm (d) bis 157 pm (f) und die zugehörigen Diederwinkel ω liegen zwischen 35° (d) und 90° (b).

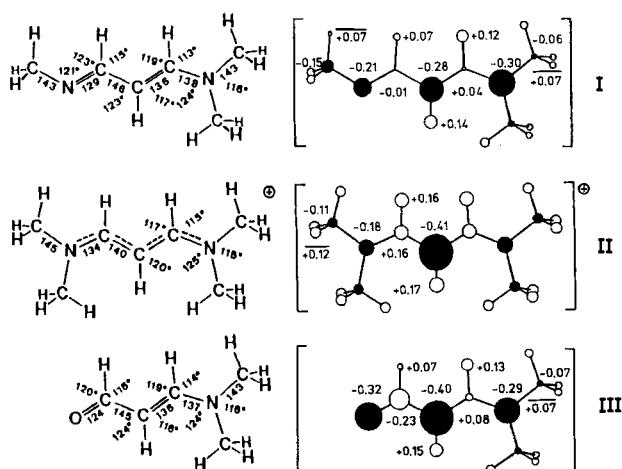
und die langwelligen Anregungsenergien von Cyaninketten sind mit dem Modell des „Elektrons im Kasten“ (FEM)^[92] simuliert worden. Wegen der beträchtlichen Veränderungen im σ -Molekülgerüst haben wir daher die wesentlichen Bausteine der als Prototypen vorgestellten Verbindungen (Schema 25 und 26) erneut semiempirisch^[87c] und unter voll-



Schema 26. Vergleich der Strukturen ausgewählter *p*-Benzochinon-Derivate (vgl. Text).

ständiger Geometrieoptimierung mit dem AM1-Verfahren^[93] berechnet^[94].

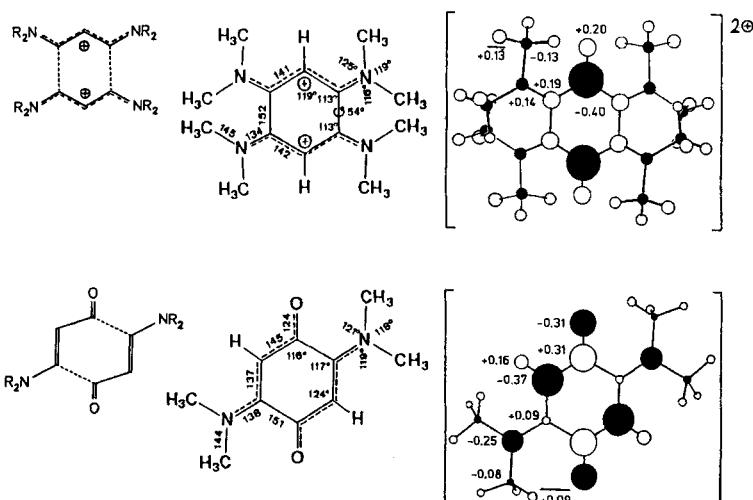
Für die Neutralverbindungen werden entlang der zentralen NCCCN- oder OCCCN-Ketten stark alternierende Bindungslängen berechnet (Schema 27, I und III), für das Cyanin-Kation NCCCN⁺ dagegen weitgehend ausgeglichene (Schema 27, II). Zusätzlich werden insbesondere für das Merocyanin-Derivat III und für das Tetramethyl-1,5-diazapentadien-Kation II eine ausgeprägte Ladungsalternanz vorausgesagt.



Schema 27. Geometrieoptimierte AM1-Strukturdaten (links) und Ladungsordnungen (rechts) für Cyaninbausteine mit verschiedenenartigen Endgruppen (vgl. Text).

Fügt man nach Art eines „Moleküle-im-Molekül“-Baukastens zwei Cyanin-Untereinheiten $R_2N-CCC-NR_2^+$ zum Dikation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol (Schema 25 e) oder zwei Merocyanine III zum 2,5-Bis(dimethylamino)-*p*-benzochinon (Schema 26 b) zusammen, so resultieren nach jeweils vollständiger Geometrieoptimierung die in Schema 28 wiedergegebenen AM1-Strukturparameter und -Ladungsordnungen^[94]. Beide berechneten Strukturen stimmen mit den experimentellen (Schemata 25 e und 26 b) selbst in Details überein (Bindungslängen ± 2 pm, Bindungswinkel $\pm 2^\circ$): So werden beim 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol-Dikation die gestreckten Ring-C-C-Bindungen von 153 pm Länge mit 152 pm und selbst der

twist-Winkel zwischen den Cyanin-Untereinheiten von 49° mit 54° zufriedenstellend angenähert; es resultieren entlang der $R_2N-CCC-NR_2^+$ -Ketten alternierende Ladungsverteilungen, und die positiven Ladungen befinden sich nach den beträchtlichen Anteilen von +0.26 an jeder H_3C -Gruppe bevorzugt in der Molekülperipherie. Im Sechsring sind alle C-Zentren der langen C-C-Ringbindungen partiell positiv geladen und die Elektronendichten zwischen ihnen entsprechend erniedrigt. Auch im 2,5-Bis(dimethylamino)-*p*-benzochinon tritt bei Vergleich mit den Merocyanin-Bausteinen (Schema 27: III) die Cyanin-Verzerrung, d. h. der Bindungslängenausgleich entlang der 6-Elektronen-5-Zentren- π -Untereinheiten, augenfällig hervor, und zwischen den Cyaninketten werden erwartungsgemäß lange C-C-Bindungen berechnet (Schema 28: 151 pm). Deren C-Zentren sind wie-



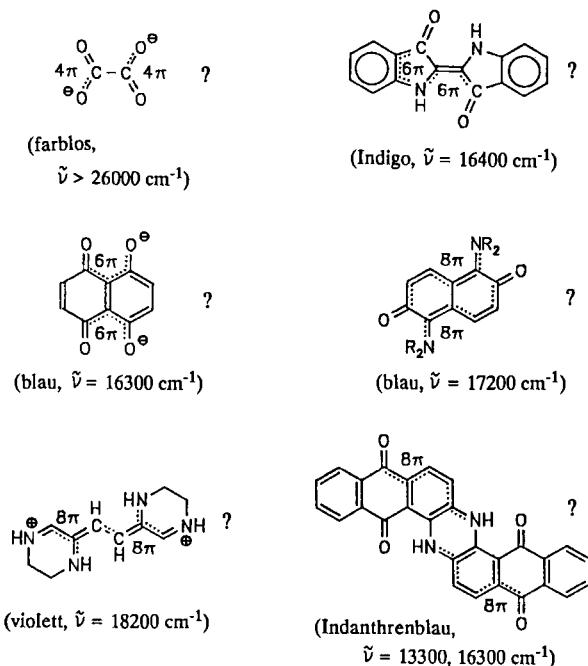
Schema 28. Geometrieoptimierte AM1-Strukturdaten (links) und Ladungsordnungen (rechts) für das 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol-Dikation und für 2,5-Bis(dimethylamino)-*p*-benzochinon.

derum partiell positiv geladen und liefern daher eine plausible Erklärung für die auf den ersten Blick befremdliche unterschiedliche Länge der C-C-Bindungen, welche die $O=C$ -Gruppen in 2,5-Bis(dialkylamino)-*p*-benzochinonen flankieren. Hingewiesen sei auch darauf, daß die Aminosubstituenten mit einer Winkelsumme am Stickstoffzentrum von ca. 359° nahezu planar und die Molekülgerüste leicht verdrillt sein sollten und daß für jede der vier H_3C -Gruppen eine Gesamtladungsordnung von +0.19 berechnet wird (Schema 28).

Es ist somit die energetisch günstige alternierende ($\sigma + \pi$)-Ladungsverteilung entlang der Cyaninketten, welche eine Streckung der Bindungen zwischen den partiell positiv geladenen Ring-C-Zentren bewirkt und damit eine Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander erleichtert. Selbst bei Vorgabe hexagonaler Sechsring-Molekülgerüste führt die quantenchemische ($\sigma + \pi$)-Geometrieoptimierung in kein lokales Energieminimum mit verstärkter cyclischer und häufig irreführend als „aromatisch“ bezeichneter Ladungsdelokalisierung. Ergebnis ist vielmehr die bevorzugte Verteilung einer geraden Anzahl von π -Elektronen über ein verzerrtes σ -Gerüst aus einer ungeraden Anzahl N von Zentren^[88] und damit das Cyanin-Prinzip als allgemeines^[87] und kraftvolles Strukturstörungskonzept^[21, 70, 71, 86, 90a].

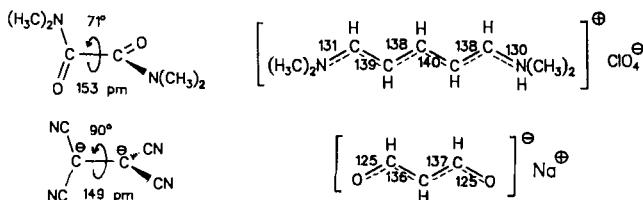
6.3. Cyanin-Störungen: vielfältige Möglichkeiten und CSD-Recherchen

Bereits vor über 25 Jahren sind – zusätzlich zu Ethen- und Sechsring-Gerüstverzerrungen (Schemata 25 und 26) – unter anderem folgende Testsubstanzen für Cyanin-Störungen^[87a] vorgeschlagen worden (Schema 29).



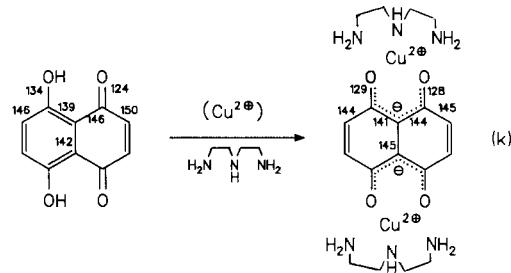
Schema 29. Vorgeschlagene Testsubstanzen für Cyanin-Störungen [87a].

Daraufhin durchgeführte Recherchen in der C(ambridge)-S(structural)-D(ata)-Base ergaben, daß für viele der vorgeschlagenen Testsubstanzen entweder keine Eintragungen existieren oder unerwartete Strukturen beschrieben werden: So liegt das Oxalat-Dianion im Dikaliumsalz^[95] – möglicherweise infolge günstiger (Packungs)Stapelung – planar vor; trotzdem ist die C-C-Bindungslänge mit 157 pm unerwartet lang. Indigo ist ebenfalls eingebettet^[96a] – wie auch Thioindigo^[96b], in welchem sich keine intramolekularen H-Brücken bilden – und seine Fünfring-C-C-Bindungslängen zwischen 135 und 158 pm lassen zusammen mit der 132 pm langen C=C-Bindung keinerlei merocyaninartigen Ausgleich erkennen. Ein Gleiches gilt für die ebenfalls bekannte Struktur von Indanthrenblau^[97]. Cyaninartige Gerüstverzerrungen zeigen dagegen erwartungsgemäß^[87a] z.B. Tetramethyloxamid^[98], (5-Dimethylamino-2,4-pentadienyliden)-dimethyl-ammonium-perchlorat^[99], das Tetracyanethylen-Dianion^[56] (siehe auch Schema 25) und das Natriumsalz von 3-Hydroxyprop-2-enal^[100] (Schema 30).

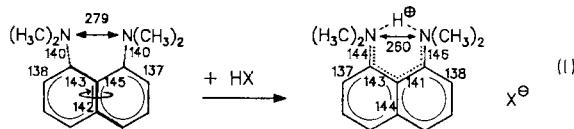


Schema 30. Verbindungen mit cyaninartigen Gerüstverzerrungen.

Überzeugend sind auch die Gerüstveränderungen, die an 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon^[101a] bei der Komplexbildung^[101b] von Cu²⁺-Ionen ($r_{Cu^{2+}} = 72$ pm) beobachtet werden [Schema 29 und Gl. (k)]. Die um 10 pm differierenden Bindungen C–OH und C=O werden gleich kurz, die flankierenden C–C-Bindungen gleichen sich aus, und die zentrale Ringbindung verlängert sich.



Ähnliche Veränderungen zeigt auch 1,8-Dimethylaminonaphthalin, der Prototyp eines Protonenschwammes^[81], bei der Salzbildung [Gl. (l)] beispielsweise mit H₂TeF₅^[102a, b] oder mit dem C-Hydroxy-*ortho*-carboran 1,2-HOC(HC)B₁₀H₁₀^[102c, d]. Bei der Protonierung wird zu-



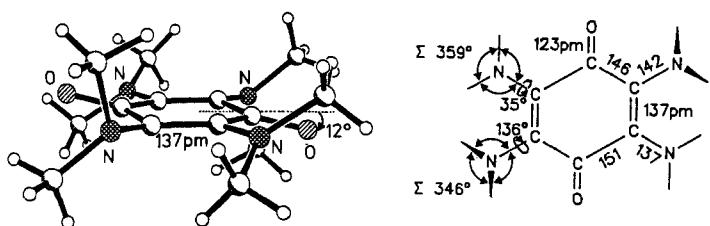
gleich die sterische Spannung durch die beiden Dimethylaminosubstituenten in den Naphthalin-*peri*-Positionen aufgehoben, welche den N–N-Abstand unter Verzerrung des Molekülgerüstes auf 279 pm aufweitet. Da die gebildete N–H–N-Brücke aus der Molekülebene nur wenig ausgelenkt ist, werden wie bei Komplexbildung [Gl. (k)] vor allem die Wirkungen der positiven Ladung auf das σ-Gerüst^[88] sichtbar.

Summa summarum ist das Cyanin-Strukturstörungsprinzip^[87a], mit Vorsicht und Augenmaß angewendet, eine zum Ersinnen von Experimenten nützliche heuristische Regel. Zur genaueren Vorausplanung empfiehlt sich jedoch eine quantenchemische Geometrieeoptimierung des Zielmoleküls oder -moleküliums^[93] (Schemata 6, 27 und 28). Bestätigt diese insbesondere auch bezüglich der resultierenden Ladungsverteilung (Abschnitte 5.2 und 6.2) die „Cyanin-Intuition“, dann allerdings ist die Trefferquote unerwarteter Strukturen [z.B. Schema 25 und Gl. (k)] hoch. Insgesamt liegt hier, da sich mancherlei Kombinationen von Donor- und Acceptor-substituenten an einer Vielfalt von Verbindungstypen vorstellen lassen und positiv geladene Molekülionen außer durch Redoxreaktionen (Abschnitt 5.1) auch durch Protonierungen, Alkylierungen, Aminierungen und Kationen-chelatisierungen zugänglich sind (Abschnitt 5.3), ein weites Betätigungsfeld vor. Die zu erwartenden Resultate sollten auch die „Ei-oder-Henne-zuerst?“-Frage klären helfen^[88], ob eine energetisch günstige π-Delokalisierung überhaupt Strukturdeformationen bewirken kann oder ob nicht vielmehr ein verzerrtes σ-Molekülgerüst die unabdingbare Voraussetzung dafür ist.

7. Sterische Überfüllung durch $(H_3C)_3Si$ -, $(H_3C)_2N$ - oder $(H_3C)_2HC$ -Substituenten

7.1. Ausgewählte Literaturbeispiele und Wirkungsradien

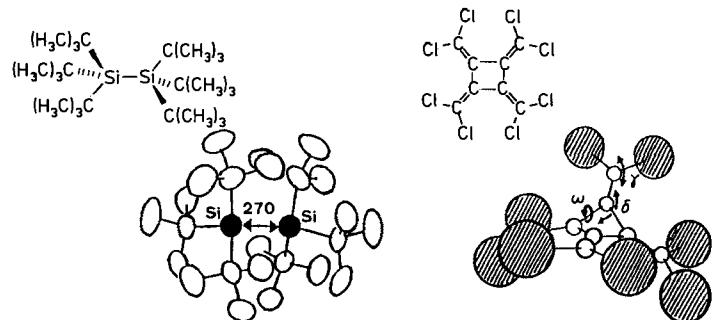
Räumlich überfüllte und daher strukturell deformierte Moleküle und Molekülionen sind bereits mehrfach diskutiert oder erwähnt worden, so das Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkation (Abschnitt 1.2), Tetraphenylethen (Abschnitt 2.1) und 2-*tert*-Butyl-1,3-dinitrobenzol (Schema 11c). Auch das „umgepolte“ Molekül 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon mit ungewöhnlichen Eigenschaften (Schema 20) weist nach einer Kristallstrukturanalyse eine sterisch erzwungene Sesselkonformation auf^[711] (Schema 31): Die raumerfüllenden $(H_3C)_2N$ -Substituenten^[81], in denen der Wirkungsradius jeder Methylgruppe 200 pm beträgt, pressen die zwischen ihnen liegenden C=O-Bindungen um 12° nach oben und unten aus der zentralen C_4 -Gerüstebene des Chinons. Die unterschiedlich verdrillten und eingeebneten und daher mit dem Sechsring durch ungleich lange C-N-Bindungen verknüpften Dimethylaminosubstituenten bewirken infolge verschieden starker „ n/π - und σ_{CN} -Wechselwirkungen“ eine Deformation des Chinongerüstes: Die Längen der die O=C-Gruppen flankierenden C-C-Bindungen differieren um 5 pm und sind ein weiteres Beispiel für merocyaninartige Verzerrungen Dialkylamino-substituierter Chinone (Abschnitt 6.2).



Schema 31. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon.

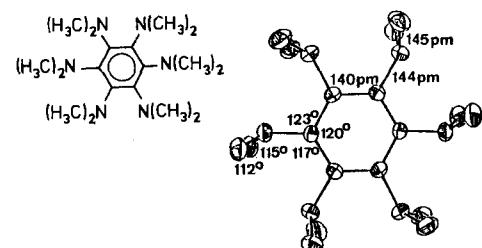
Aus den Tausenden in der Literatur dokumentierten Verbindungen, deren Molekülgerüste infolge räumlicher Überfüllung durch voluminöse Substituentengruppen verzerrt sind, seien hier Hexa-*tert*-butyldisilan^[103a] für eine spektakulär verlängerte Bindung sowie Octachlortetraradialen^[104] für drastische Winkeländerungen ausgewählt (Schema 32). Das Disilanderivat mit den zahnradartig ineinandergreifenden *tert*-Butylgruppen, dessen Kalottenmodell ein Ellipsoid mit nahezu geschlossener Oberfläche aus den in Schema 32 weggelassenen Wasserstoffatomen darstellt, weist auf 199 pm gestreckte Si-C-bindungen und insbesondere eine relativ zu $(H_3C)_3Si-Si(CH_3)_3$ um 36 pm(!) auf 270 pm(!) verlängerte Si-Si-Bindung auf^[103]. Deren Pauling-Bindungsordnung, $n = 10^{(d(1) - d(n))/60}$ ($d(1)$ = Länge einer normalen Einfachbindung, $d(n)$ = Länge der interessierenden Bindung), beträgt nur noch 0.26, und es müssen daher zum Zusammenhalt dieses und anderer „absonderlicher“ Organosiliciummoleküle Wechselwirkungen innerhalb der „van-der-Waals-Haut“ nennenswert beitragen^[105]. Im Gegensatz hierzu baut Octachlortetraradialen (Schema 32) seine sterische Spannung – bei vollständiger Planarität würden die vier Cl-Cl-Kontaktabstände zwischen benachbarten Cl_2C -Gruppen mit nur

noch 270 pm beträchtlich innerhalb der Summe zweier Cl-van-der-Waals-Radien von 360 pm liegen^[104] – nahezu ausschließlich durch drei Winkeländerungen ab: Der Vierring faltet sich bis zu einem Diederwinkel $\omega(CC-CC)$ von 27° und die Cl_2C -Gruppen werden durch zusätzliche Abwinkelungen an den beiden Doppelbindungszentren um $\delta = 194^\circ$ und $\gamma = 188^\circ$ noch weiter abwechselnd nach oben und nach unten ausgelenkt, so daß ein offensichtlich noch tolerierbarer Cl-Cl-Kontaktabstand von 332 pm^[104] erreicht wird.



Schema 32. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen von Hexa-*tert*-butyldisilan und Octachlortetraradialen.

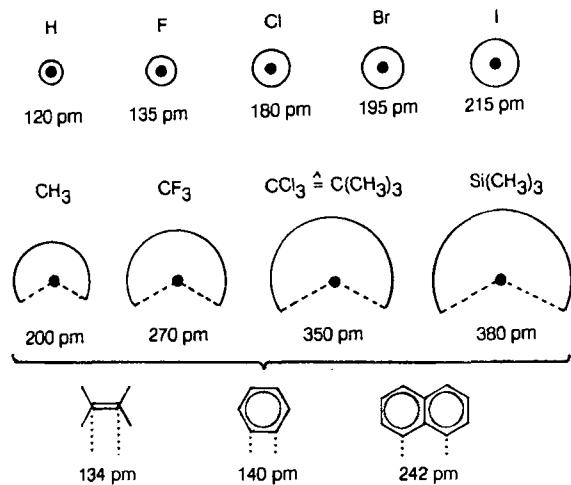
Wer jedoch ausgehend von bekannten drastischen Abstands- oder Winkeländerungen (Schema 32) oder von den gewellten Sechsringen räumlich überfüllter Benzolderivate wie $C_6(CF_3)_6$ ^[106a], $C_6(Si(CH_3)_3)_6$ ^[106b] und $C_6(NO_2)_3-(N(CH_3)_2)_3$ ^[106c] annehmen würde, daß Hexakis(dimethylamino)benzol mit seinen sechs raumbeanspruchenden $(H_3C)_2N$ -Substituenten eine noch stärkere Strukturverzerrung als Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon (Schema 31) aufweisen müßte, der sieht sich arg enttäuscht^[186b] (Schema 33). Das C_6N_6 -Gerüst weist angenähert C_{6h} -Symmetrie(!) auf, und alle Bindungslängen und -winkel liegen innerhalb der üblichen Toleranzgrenzen.



Schema 33. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von Hexakis(dimethylamino)benzol.

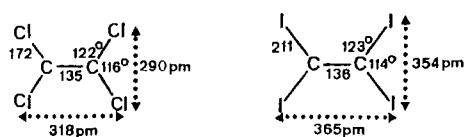
Eine qualitative Abschätzung der Raumerfüllung von Substituenten ist auch für die kinetische Stabilisierung von in der Gasphase unter unimolekularen Bedingungen erzeugten und thermodynamisch beständigen, jedoch bei Kondensation rasch polymerisierenden Molekülen wichtig^[107, 108]; die Verwendung der „richtigen“ Substituenten kann die Isolierung in „Alkylwatte verpackter“ Derivate kurzlebiger Stammverbindungen wie $H_2C=NH$ ^[107a] oder $H_2Si=CH_2$ ^[107b] ermöglichen. Für solche Abschätzungen werden häufig die Interferenz-, Wirkungs- oder van-der-Waals-Radien^[109] herangezogen (Schema 34), welche sich

aus Ionenradien oder Molekülstrukturen^[109a], de-Broglie-Wellenlängen, Stoßquerschnitten sowie kritische Dichten^[109b] oder Kraftfeld-Berechnungen^[109c] ermitteln lassen. Sie sind winkel- und richtungsabhängig^[109a, d] und werden gelegentlich als unrealistisch groß eingeschätzt^[109e]. Als Definition wird unter anderem ausgehend vom van-der-Waals-Volumen einer Gruppe oder eines Moleküls vorgeschlagen, daß dieses von einem anderen mit bei Raumtemperatur üblicher thermischer Energie nicht durchdrungen werden kann^[109b]. Eine Auswahl häufig verwendeter Literaturwerte^[109a, f] sei hier den C-C-Abständen in den Basis-Kohlenwasserstoffen Ethen, Benzol und Naphthalin zur Skalierung gegenübergestellt (Schema 34).



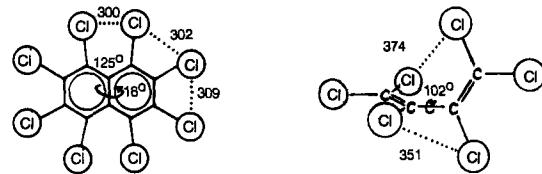
Schema 34. Vergleich der Wirkungsradien häufiger Substituenten mit den C-C-Abständen in Basis-Kohlenwasserstoffen.

Trotz des offensichtlichen Nutzens von Wirkungsradien für qualitative Abschätzungen sind Einschränkungen angebracht. Begonnen sei mit Einzentren-Substituenten, welche eindeutigere Aussagen ermöglichen: So sind nach Strukturbestimmungen durch Gasphasen-Elektronenbeugung im planaren Tetrachlor- und Tetraiodethen^[110] die Abstände sowohl zwischen den vicinalen als auch vor allem zwischen den geminalen Halogenzentren weit kleiner als die Summen ihrer Wirkungsradien (Schemata 34 und 35). Insbesondere



Schema 35. Durch Elektronenbeugungsanalyse bestimmte Strukturen von Tetrachlor- und Tetraiodethen in der Gasphase.

für Hal₂C-Gruppen ist daher die Annahme einer kugelförmigen Elektronendichtevertteilung um die einzelnen Halogenzentren erwartungsgemäß^[109a, d] nicht gerechtfertigt. Dagegen lassen sich z.B. die intramolekularen Kontakte in Octachlortetradralen (Schema 32) noch innerhalb des Wirkungsradienkonzeptes diskutieren: Relativ zur van-der-Waals-Radiensumme von 360 pm (Schema 34) sind die nach vielfältigen Winkeländerungen 332 pm großen Cl-Cl-Abstände um etwa 8 % „komprimiert“. Zwei weitere Strukturfunde an perchlorierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen



Schema 36. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturen von Octachlornaphthalin und Hexachlorbutadien.

fen sollen das Bild abrunden (Schema 36): Eine der kürzesten intramolekularen Cl-Cl-Entfernung wird mit 300 pm zwischen den *peri*-Positionen im chiralen Octachlornaphthalin (Symmetrie D_2) gefunden^[111], und in *gauche*-Hexachlorbutadien (Symmetrie C_2) sind die beiden Molekühläften, um den bei *trans*-Planarität nur etwa 270 pm langen Cl-Cl-Kontaktabstände auszuweichen, um 102° gegeneinander verdrillt^[112].

Bei Mehrzentren-Substituenten repräsentiert deren Wirkungsradius (Schema 34) lediglich einen Maximalwert für ungehinderte Rotation, der bei raumsparender und insbesondere gestaffelter Konformation teils beträchtlich unterschritten werden kann (Schema 33). So beträgt in Hexatert-butylsilan mit zahnradartig ineinander greifenden Substituenten (Schema 32) der kürzeste intramolekulare C-C-Abstand zwischen den gegeneinander verdrillten Molekühläften 334 pm und ist damit 17 % kürzer als die van-der-Waals-Radiensumme zweier Methylgruppen von 400 pm (Schema 34).

Die vorstehenden Bemerkungen erfassen Vorteile, Merkregeln und Mahnungen zur Vorsicht beim Umgang mit Wirkungsradien zwangsläufig nur unvollständig. So kann im vorgegebenen Rahmen auf dynamische Aspekte^[109c, d] (siehe Abb. 2) und den Nutzen von Strukturvorhersagen durch Kraftfeld-^[109c] und Energiehyperflächen-Berechnungen^[11, 61] (Abschnitte 1.1 und 5.1), welche heutzutage auf schnellen Work-Stationen auch für größere Moleküle möglich sind, nur hingewiesen werden. Für die nachfolgenden eigenen Beiträge zum Studium räumlich überfüllter Moleküle hat sich eine Kombination aus teils intuitiven Wirkungsradien-Betrachtungen, der Messung charakteristischer Moleküleigenschaften und möglichst sorgfältiger quantenchemischer Exploration der zahlreichen lokalen Minima aufweisenden Pfade durch die von den (3n – 6) Freiheitsgraden n-atomiger Ensembles aufgespannten Räume bewährt.

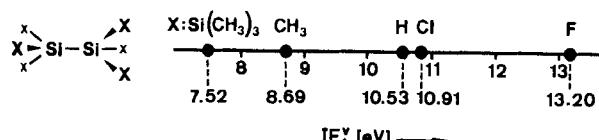
7.2. Frankfurter Prototypen: $((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$, $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ und $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$

Diese drei Verbindungen sind untersucht worden, weil ihre raumerfüllenden Substituenten in den durch vertikale Ionisierung oder adiabatische Oxidation (Abschnitt 5.1) zugänglichen Radikalkationen-Grundzuständen eine weitgehende und energetisch günstige Delokalisierung der positiven Ladung ermöglichen.

7.2.1. Hexakis(trimethylsilyl)disilan

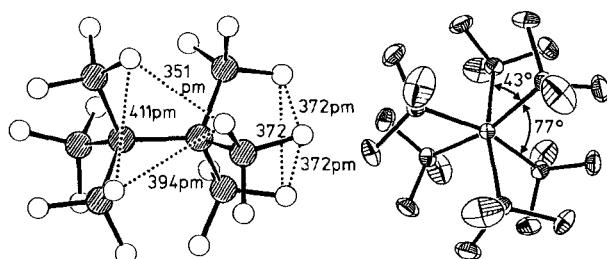
Die Titelverbindung weist in Übereinstimmung mit einem parametrisierten $\sigma_{\text{SiSi}}/\sigma_{\text{SiSi}}$ -Wechselwirkungsmodell^[1a, 8h, 113]

die niedrigste erste vertikale Ionisierungsenergie aller bisher untersuchten Disilanderivate auf^[104] (Schema 37).



Schema 37. Erste vertikale Ionisierungsenergien von Disilanderivaten.

Hexakis(trimethylsilyl)disilan kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit zwölf Molekülen von D_3 -Symmetrie pro Elementarzelle^[114]. Die räumliche Überfüllung durch die 18 peripheren Methylgruppen (Schema 38) zeigt sich insbesondere in der auf 240 pm verlängerten zentralen Si-Si-Bindung und den 239 pm langen restlichen Si-Si-Bindungen, in den unterschiedlichen Diederwinkeln ω (SiSi-SiSi) von 43 und 77° sowie in den bis zu 351 pm kurzen intramolekularen C-C-Kontaktabständen, welche eine Verzahnung der Methylgruppen, deren maximale Wirkungsradien etwa 20 pm betragen (Schema 34), belegen. Das zahnradartige Ineinanderreichen der beiden Molekülhälften verringert die Substituenten-Kompression offenbar beträchtlich, denn auch das sterisch noch stärker belastete Hexa-*tert*-butyl-Derivat (Schema 32) weist vergleichbare Diederwinkel ω (CSi-CSi) von 45 und 75°^[115] auf.



Schema 38. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von Hexakis(trimethylsilyl)disilan. Links: Seitenansicht; rechts: Blick entlang der Si-Si-Achse.

Ein bei 190 K registriertes ^1H -NMR-Spektrum zeigt keine Signalaufspaltung für die 42 Methylwasserstoffzentren; die Rotationsbarrieren müssen daher weniger als 20 kJ mol^{-1} betragen. Bedauerlicherweise lässt sich trotz der niedrigen ersten vertikalen Ionisierungsenergie (Schema 37) übereinstimmend mit dem irreversiblen ersten Oxidationspotential in aprotischer Lösung (Abschnitt 5.1) kein persistentes Radikalkation erzeugen.

7.2.2. Tetrakis(dimethylamino)ethen

Dieses mit vier Stickstoffelektronenpaaren extrem elektronenreiche Molekül M ^[65] weist eine erste vertikale Ionisierungsenergie von nur 6.13 eV auf^[66] und wird daher wie Natriummetall beim Auflösen in Wasser sofort oxidiert, vermutlich gemäß $2 M + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 (M^{\oplus}\text{OH}^{\ominus}) + \text{H}_2$ (Abschnitt 5.2). Das ENDOR-Spektrum^[67] des bislang nicht isolierbaren Radikalkations (Abb. 9) zeigt unerklärlicherweise zwei unterschiedliche ^1H -Kopplungen und war daher zusammen mit der Cyanin-Deformation des Dikations (Ab-

schnitte 5.2 und 6.1) Anlaß, auch die Struktur der Neutralverbindung zu bestimmen^[116] (Abb. 12). Der Einkristall mußte wegen des Schmelzpunktes von 0 °C durch Abkühlen eines Tropfens auf der Goniometer-Nadel im kalten N_2 -Strom gezüchtet werden^[116], und bei der Gasphasen-Elektronenbeugung durfte wegen thermischer Zersetzung der schwerflüchtigen Verbindung^[65] die Verdampfungstemperatur 100 °C nicht überschreiten.

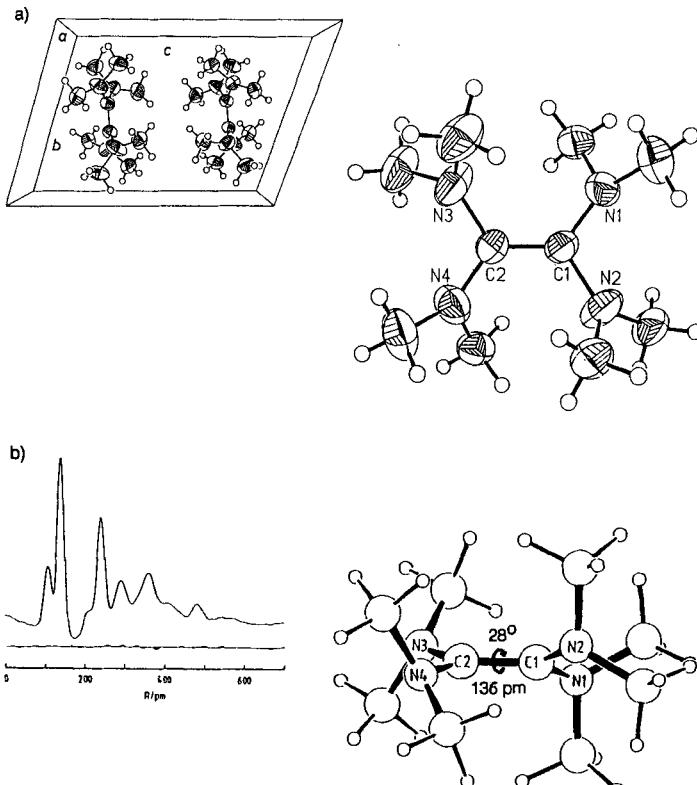


Abb. 12. Strukturen von Tetrakis(dimethylamino)ethen. a) Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Elementarzelle mit zwei Molekülen (intramolekulare H-H-Abstände > 243 pm) und gemittelte Molekülstruktur. Wichtige Abstände und Winkel: C-C 135, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}$ 140, $\text{N}-\text{CH}_3$ 141–145 pm; $\omega(\text{N}_2\text{-C}-\text{CN}_2)$ 28, $\Sigma \times \text{CNC}$ 352°. b) Durch Elektronenbeugungsanalyse: Radialverteilungsfunktion und Molekülstruktur. Wichtige Abstände und Winkel: C-C 136, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}$ 140, $\text{N}-\text{CH}_3$ 145 pm; $\omega(\text{N}_2\text{-C}-\text{CN}_2)$ 28, $\omega(\text{C}-\text{C}-\text{N})$ 55, $\Sigma \times \text{CNC}$ 351°.

Die Strukturen von Tetrakis(dimethylamino)ethen im Kristall und in der Gasphase stimmen weitgehend überein^[116], geringe Abweichungen lassen sich insbesondere auf eine Fehlordnung der Dimethylaminogruppen im Kristallgitter zurückführen. Die räumliche Überfüllung durch die vier voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten^[71, 81, 86b] wird in deren weitgehender Einebnung (Abb. 12 b: $\Sigma \times \text{CNC}$ 351°) und insbesondere in der Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander (Abb. 12: $\omega(\text{N}_2\text{-C}-\text{CN}_2) = 28^\circ$) sichtbar. Dies unterstreicht ein Vergleich mit den Diederwinkeln anderer Ethenderivate^[117]: Den derzeitigen Weltrekord halten mit 40° Bis(biphenyl-2,2'-diyl)ethene, in denen zusätzlich die C-C-Doppelbindung auf 139 pm gestreckt ist. Die dem noch unbekannten Tetra-*tert*-butylethen am nächsten kommenden Tetrakis(trimethylsilyl)- und Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethene sind um 29.5^[118] bzw. 20°^[117] verdrillt. Das zu Tetrakis(dimethylamino)ethen isoelektronische Tetraisopropylidederivat weist überraschend ein planares $\text{C}_2\text{C}-\text{CC}_2$ -Gerüst

auf^[117], was einen beträchtlichen Raumbedarf der Stickstoff-Elektronenpaare nahelegt.

Die mit einem Aufwand am Einkristall und, um Packungseffekte ausschließen zu können, in der Gasphase ermittelten Strukturdaten von Tetrakis(dimethylamino)ethen (Abb. 12) erklären wesentliche Moleküleigenschaften: So läßt sich die niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie^[66] trotz der aus einer gemittelten π -Ebene um etwa 40° ausgelenkten Stickstoff-Elektronenpaare und der damit erheblich verringerten n_N/π -Wechselwirkungen ($\cos^2 40^\circ = 0.6$)^[118] auf die weitgehende Einebnung der Dimethylaminogruppen zurückführen, denn auch Triisopropylamin^[119] (siehe Abb. 13) mit nahezu planarem NC_3 -Gerüst weist mit nur 7.18 eV einen extrem niedrigen Wert auf. Die hiermit verknüpfte Absenkung der N-Inversionsbarriere liefert zugleich ein moleküldynamisches Argument (Abb. 2) für das bei Raumtemperatur gemessene ^1H -NMR-Signal^[65]. Nicht verhehlt sei, daß die Struktur des Neutralmoleküls M das Problem der beiden unterschiedlichen ^1H -ENDOR-Koppungen im Radikalkation M^{\oplus} (Abb. 9) nicht löst; verstärkte Bemühungen gelten daher der Züchtung von Einkristallen eines Radikalkationensalzes $M^{\oplus} X^{\ominus}$.

7.2.3. Triisopropylamin

Dieses Molekül^[119] ist ein Paradebeispiel dafür, daß Meßdaten Rückschlüsse auf die Struktur ermöglichen (Abschnitt 1). Ziel der Untersuchungen war es zunächst, ein Trialkylamin mit niedriger erster vertikaler Ionisierungsenergie, d. h. einem durch Umhüllung mit Alkylgruppen ladungsstabilisierten Radikalkationen-Grundzustand herzustellen, welches gegebenenfalls auch adiabatisch oxidierbar und als Radikalkationensalz $M^{\oplus} X^{\ominus}$ isolierbar wäre (Abschnitt 5.1). In der Tat hat das nach Literaturvorschrift in dreistufiger Synthese über $\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3$ -Grignard-Austausch zugängliche Triisopropylamin eine erste Ionisierungsenergie von nur 7.18 eV (Abb. 13a), die um 1.3 eV(!) niedriger als die von Trimethylamin ist und im Bereich der Ionisierungsenergien von Phosphor-Yliden(!) liegt^[120]. Stutzig wurden wir, als sich cyclovoltammetrisch eine reversible Einelektronen-Oxidation nachweisen ließ (Abb. 13b), denn die ist nur bei H-C-Bindungen senkrecht zum N-Elektronenpaar, d. h. bei Behinderung der üblichen H-Eliminierung zum Immonium-Ion $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_2^{\oplus}$ zu erwarten^[119]. Gewißheit über eine eingebnete Struktur des Radikalkations brachte das nur aus

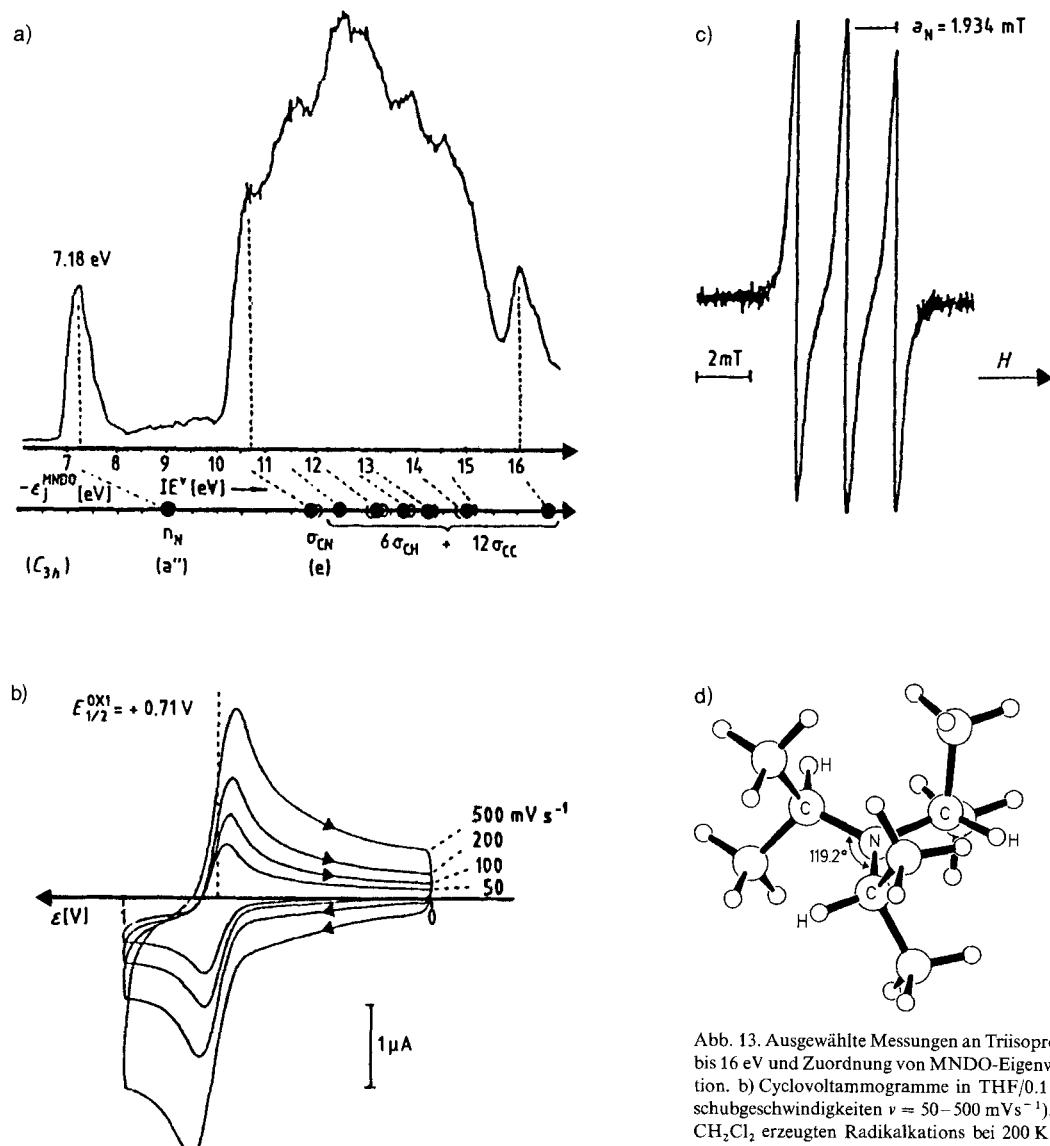
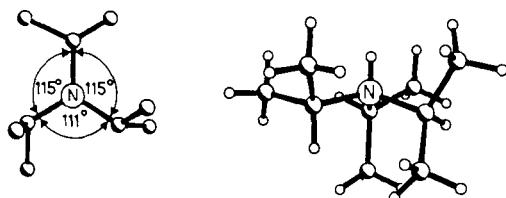


Abb. 13. Ausgewählte Messungen an Triisopropylamin: a) He(I)-PE-Spektrum bis 16 eV und Zuordnung von MND-Eigenwerten durch Koopmans-Korrelation. b) Cyclovoltammogramme in THF/0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ bei 243 K (Vorschubgeschwindigkeiten $v = 50$ –500 mV s⁻¹). c) ESR-Spektrum des mit $\text{SbF}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erzeugten Radikalkations bei 200 K. d) Durch Elektronenbeugungsanalyse bestimmte Struktur in der Gasphase.

einem N-Triplett bestehende ESR-Spektrum (Abb. 13c), denn etwaige Kopplungen mit den 21(!) Wasserstoffkernen mußten kleiner sein als die Signalbreite. Quantenchemische Geometrieeoptimierungen stützten für das Radikalkation ein eingebnetes NC_3 -Gerüst und legten ein solches auch für das Neutralmolekül nahe.

Triisopropylamin ist nach sorgfältiger Literaturrecherche das erste Trialkylamin, für das eine durch räumliche Überfüllung erzwungene Einebnung der NC_3 -Pyramide und die hiermit verknüpfte Bildung eines p-Typ-Stickstoffelektronenpaars strukturell gesichert werden konnte^[121]. Mit dieser Struktur (Abb. 13d), stimmen nicht nur alle bislang ermittelten Meßdaten (Abb. 13a–c) überein, sondern auch die Ergebnisse quantenchemischer Näherungsrechnungen^[119]. Nach diesen sollte das Dipolmoment μ klein und die Ladungsverteilung entsprechend den effektiven Kernladungen vom negativen Stickstoffzentrum zu den positiven Isopropylgruppen polarisiert sein. Die nach MNDO-FORCE- und AM1-Berechnungen für unterschiedliche C-N-C-Winkel abgeschätzten niedrigen Inversionsenthalpien legen für Triisopropylamin ein allerdings nur schwach ausgeprägtes Doppelminimum-Potential nahe.

Unterdessen sind Einkristalle von $((\text{H}_3\text{C})_2\text{HC})_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ gezüchtet und ihre Struktur bei 90 K bestimmt worden^[122] (Schema 39). Obwohl wir eine Protonierung am p-artigen

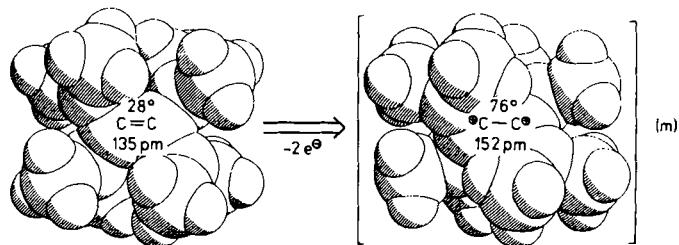


Schema 39. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur von Triisopropylamin-hydrochlorid bei 90 K (gezeigt ist nur das Amin).

Stickstoff-Elektronenpaar des nahezu planaren Triisopropylamins vorgezogen hätten, zeigt die beobachtete Strukturänderung bei der Protonierung eine interessante Möglichkeit auf, wie sich drei raumerfüllende Isopropylgruppen um ein vierfach koordiniertes Zentrum arrangieren können: Eine dreht sich quer. Die Winkelsumme, $\sum \alpha_{\text{CNC}} = 341^\circ$, belegt jedoch die Abweichungen von einem idealen Tetraeder ($\sum \alpha_{\text{CNC}} = 327^\circ$), und die 115° -Winkel beidseits der querstehenden Isopropylgruppe verdeutlichen die nach wie vor bestehende sterische Bedrägnis. Bemerkenswert ist für Wirkungsradien-Betrachtungen (Schema 34) auch, daß der C-N-C-Winkel zwischen zwei $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}$ -Substituenten auf 111° komprimiert werden kann.

Abschließend muß auf die Querbeziehungen zwischen den in diesem Bericht aus didaktischen Gründen getrennt behandelten Beeinflussungen von Strukturen durch Ladungen und durch räumliche Überfüllung hingewiesen werden. Als Beispiel einer Reduktion wird Tetraphenylethen angeführt (Abschnitt 2.1), bei dem die cyaninartige Verzerrung im Dianion (Abb. 3 und Abschnitt 6.1) mit einer um 13 pm verlängerten C-C-Bindung und um 56° gegeneinander verdrillten Molekülhälften die Kontaktionenpaar-Bildung an der zuvor abgeschirmten C=C-Bindung ermöglicht. Auch bei der Zweifachoxidation von Tetrakis(dimethylamino)-

ethen [Gl. (m)] wirken Ladungsstörung und verminderte räumliche Überfüllung in gleicher Richtung.



Einmal mehr wird somit offensichtlich, daß Molekülzustände trotz einzelner interessanter Facetten (Schema 5) als Ganzes zu betrachten sind (Abb. 1 und 2) und daß „alles eigentlich viel komplizierter ist“.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Bericht beschreibt wesentliche Ergebnisse zweijähriger Strukturuntersuchungen ausgehend von und stimuliert durch Molekülzustands-Meßdaten sowie deren quantenchemischer Berechnung. Er enthält über 30 Strukturen von Produkten der Reduktion ungesättigter, phenylsubstituierter Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen (Abschnitte 2 und 3), Radikal-anionen-Kontaktionenpaaren (Abschnitt 4), von Molekül(poly)kationensalzen (Abschritte 5 und 6) sowie von sterisch deformierten Verbindungen (Abschnitte 7) und wird ergänzt und erweitert durch eine Auswahl literaturbekannter Befunde. Durch die zur Zeit verstärkt betriebenen Untersuchungen werden zunehmend Erfahrungen im Design, in der Darstellung und bei der Züchtung von Einkristallen sowie in der quantenchemischen Interpretation der Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle gewonnen.

8.1. Nützliche Merkregeln für das Design und die Darstellung verzerrter Moleküle

Meßdaten, Strukturparameter und quantenchemische Resultate lassen sich in Molekülzustandsbetrachtungen (Abschnitt 1.3) zusammenfassen, welche zusätzlich Störungsvergleiche chemisch verwandter Moleküle und Molekülionen^[1] ermöglichen. Von diesem Blickpunkt aus ergeben sich sowohl für den Entwurf gestörter Moleküle als auch für die Versuche zu deren Darstellung folgende interdependente, oft nützliche und teils offensichtliche Merkregeln:

1) Geeignete Molekülzustandsdaten wie (adiabatische) Halbstufen-Redoxpotentiale oder (vertikale) Ionisierungsenergien, welche wahlweise gemessen, berechnet oder aus Korrelationen zwischen verwandten Verbindungen abgeschätzt werden können, liefern meist wertvolle Hinweise auf möglichst selektive Elektronentransfer-Reaktionen (vgl. z.B. Abschnitt 5.1).

2) UV/VIS-Spektren, welche durch Cl-Rechnungen häufig zufriedenstellend wiedergegeben werden (vgl. z.B. Abschnitt 5.2), und insbesondere die in ihnen häufig beobachtbaren isosbestischen Punkte können bei der Optimierung

schwieriger Kristallisationsbedingungen und vor allem bei der Wahl des Lösungsmittels helfen.

3) ESR/ENDOR-Spektren und ihre Temperaturabhängigkeit bewähren sich als Meßsonden bei Versuchen zur Kristallisation paramagnetischer Molekülionensalze; die gleichzeitig ermittelten Spinpopulationen lassen sich oft mit berechneten Ladungsverteilungen korrelieren (vgl. z.B. Abschnitt 1.2).

4) Für Voraussagen starker Ladungsstörungen in Molekülionen und erheblicher räumlicher Überfüllung in Molekülen bieten literaturbekannte Strukturparameter und die aus ihnen abgeschätzten Wirkungsradien meist nur ungenügende Anhaltspunkte (vgl. z.B. Abschnitte 6.5 und 7.1). Dennoch können Korrelationen mit Substituentenstörungen oft stimulierende Konsequenzen aufdecken (Abschnitte 2.3 und 3.3).

5) Durch Energiehyperflächen- oder auch Kraftfeld-Berechnungen unter vollständiger Geometrieoptimierung können in der Regel die Strukturen von Molekülen (Abschnitte 2, 6 und 7), von Molekülionen und deren Kontaktionenaggregaten (Abschnitte 2–4 und 6) sowie von Molekülkationen (Abschnitte 5 und 6) zufriedenstellend wiedergegeben und oft sogar korrekt vorausgesagt werden. Hierbei sollten Gegenkationen stets (Abschnitte 2 und 3) und Gegenanionen beim Auftreten von Wasserstoffbrücken (Abschnitt 5.3) berücksichtigt werden.

6) Diskussionen von Meßdaten anhand quantenchemischer Resultate, deren Zuverlässigkeit sich anhand geeigneter Korrelationen beurteilen lässt, eröffnen stets eine Vielfalt weiterer Gesichtspunkte (vgl. z.B. Abschnitte 1.1, 2.1, 5.2 und 6.2).

7) Vergleiche zwischen gemessenen und/oder berechneten Molekülezustandsdaten (Abschnitt 1.3) anhand von Störungsargumenten 1. und 2. Ordnung^[192b] lassen bei der Evaluierung chemisch verwandter Verbindungen einerseits der Phantasie Spielraum, grenzen jedoch andererseits vertrauenswürdige Rückschlüsse erheblich ein. Sie können die Trefferquote beim Design deformierter Moleküle wesentlich erhöhen.

Entscheidend ist letztlich ein Erfolg der präparativen Bemühungen. Insbesondere die Lösung des Multiparameterproblems, optimale Bedingungen für die Züchtung der oft temperatur-, luft-, protonen- und lichtempfindlichen Einkristalle zu finden, erfordert vielfach ebenso ein Quentchen Glück wie deren Eignung zur abschließenden Strukturbestimmung.

8.2. Was wir alles noch nicht wissen

Trotz aller Faszination durch dieses für uns neue Arbeitsgebiet und das zunächst erreichte quantenchemische Verständnis mancher Moleküstrukturen bleibt ein unverhohlenes Unbehagen: „Was kristallisiert wie und warum?“ Dieses der Kristallisation als einem Prototyp molekularer Selbstorganisation^[123] inhärente Problem^[124] wird weltweit zur Zeit erneut umfangreich bearbeitet^[125]. So ermöglichen weiter verbesserte Kraftfeld-Berechnungen – wie das Beispiel des in der Gasphase um 40° verdrillten, im Festkörper jedoch planaren Biphenyls belegt^[109c] – die Wechselwirkungen im Kristall zu erfassen. Kohlenwasserstoff-Kristallstrukturen innerhalb bestimmter Raumgruppen lassen sich auch mit

einem Molekülcluster-Ansatz, aus dem mit Symmetrioperatoren bestimmte Anordnungen erzeugt und dann deren Energien abgeschätzt werden, reproduzieren; als ein Beispiel wird Tetramethyldibenzocycloocten ($P\bar{I}$) vorgestellt^[125a]. Dipolmomente sind ohne signifikanten Einfluß auf die Kristallisation in bestimmten Raumgruppen^[125b]; vermutlich wären stärkere Wechselwirkungen, wie mehrfache Wasserstoffbrücken oder die Coulomb-Anziehung z.B. zwischen in getrennten Stapeln kristallisierenden, scheibenförmigen Donor- und Acceptorkomponenten organischer Leiter, zu Packungsvoraussagen besser geeignet.

Bei Molekülionensalzen ist ebenfalls mehr unbekannt als bekannt. So sind die Einflüsse von Gegenkationen und solvatisierenden Lösungsmittelmolekülen auf die Kristallstruktur bislang nur vereinzelt untersucht worden (vgl. z.B. Abschnitte 2.4 und 3.2) und jedenfalls weitgehend unverstanden. Erste Zufallstreffer belegen, daß das Tetracyanethylen-Radikal anion unter vergleichbaren Bedingungen aus Dimethoxyethan als $[TCNE^{\ominus}Met^{\oplus}(dme)]_{\infty}$ mit sechsfach koordiniertem Na^{\oplus} und siebenfach koordiniertem K^{\oplus} kristallisiert, mit Cs^{\oplus} dagegen solvatfrei als $[TCNE^{\ominus}Cs^{\oplus}]_{\infty}$ (Abschnitt 4.3). Das Tetraphenylbutadien-Dianion findet sich in ein und demselben Kristall mit η^3 -koordinierten $Na^{\oplus}(dme)_2$ - und „nackt“ mit vollständig separierten $Na^{\oplus}(dme)_3$ -Gegenionen (Abschnitt 2.4). Ebenfalls ungeklärt sind die Vorgänge in Etherlösungen, in denen die Reduktion organischer Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen über ein Netzwerk von Gleichgewichten (Abschnitte 3.1 und 4.1) abläuft, bis die teils unter Protonierung, C-C-Verknüpfung oder Doppelbindungsverschiebung (Abschnitte 2.2, 3.1 und 3.2) entstehenden Molekülionen oder -dianionen schließlich – teils unter Bildung intra- oder intermolekularer Na -Sandwich-Einheiten – auskristallisieren (Abschnitt 2.4). Hier bedürfen trotz aller Interpretationsversuche viele Fragen, die von „Wie erfolgt der Elektronentransfer aus dem Metallspiegel?“ über „Enthalten die Lösungen solvatisierte Metallatome oder Metallcluster?“ bis zu „Welche Rolle spielen Solvenskäfige insbesondere bei der Kristallisation?“ reichen^[126], weiterer Klärung. Ohne detailliertere Angaben sei darauf hingewiesen, daß auch bei Oxidationen ähnlich umfangreiche, jedoch teilweise andersartige Fragen offen sind.

Fazit dieses Berichtes sind daher mehr Fragen als Antworten oder – positiv betrachtet – eine Stimulation zu zahlreichen weiteren Experimenten.

Unser Bericht umfaßt zwei Jahre Faszination durch die Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle. In dieser Zeit konvertierten „Gasmänner“ und „Lösungsdamen“ zu „Steinzeitmenschen“, deren erster morgendlicher Blick mit einer Kaltlichtlampe den eventuell aus intensiv farbigen Lösungen in Schlenk-Fallen unter Argon gewachsenen Kristallen galt. Vielen haben wir zu danken, die uns bei diesem Lernprozeß geholfen haben, allen voran meinem Freund und ehemaligem Kollegen Dieter Fenske (jetzt Technische Universität Karlsruhe), der uns zusammen mit seinen Mitarbeitern K. Merzweiler und H. Goemann die ersten Schritte mit einem „Vierkreiser“ gehen lernte. Mein jetziger Kollege Robert Schlögl und Herr Dr. W. Bensch aus seinem Arbeitskreis stellten uneigennützig Meßzeit und Erfahrung zu Strukturlösungen zur Verfügung. Unterstützung erhielten wir auch von Professor E. Egert und seinen Mitarbeitern Dr. J. W. Bats und Dr. M. Dyrbusch. Gemeinsame Arbeiten verbinden uns mit Herrn Dr. W. Bensch (Universität Frankfurt), mit den Herren Dr. H. Borrman, Dr. W. Höhne, Professor H. G. von Schne-

ring und Professor A. Simon (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), mit Herrn Dr. E. Herdtweck und Professor W. A. Herrmann (Technische Universität München) sowie mit Professor H. Oberhammer und seinem Mitarbeiter S. Liedle (Universität Tübingen). Großzügige Forschungsbeihilfen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Land Hessen gewährt; die Arbeiten sind des weiteren vom Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt- (Z. H.) und der Adolf-Messer-Stiftung unterstützt worden.

Eingegangen am 9. Oktober 1991 [A 865]

- [1] Vgl. hierzu z.B. a) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627–1650; b) H. Bock, R. Dammel, *ibid.* **1987**, *99*, 518–540; **1987**, *26*, 504–528; c) H. Bock, B. Solouki, *ibid.* **1981**, *93*, 425–442; **1981**, *20*, 427–444; d) der Erich Hückel zu seinem 80. Geburtstag gewidmeten Essay *Moleküllzustände und Molekülorbitale* (H. Bock, *ibid.* **1977**, *89*, 631–655; **1987**, *16*, 613–637).
- [2] H. Bock, W. Ried, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 673.
- [3] B. Beagley, V. Ulbrecht, S. Katsumata, D. R. Lloyd, J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 1278.
- [4] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
- [5] H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4421; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 286; vgl. auch [9e].
- [6] H. Bock, R. Dammel, B. Roth, *Molecular State Fingerprints and Semipirical Hypersurface Calculations* (ACS Symp. Ser. **1983**, *232*, 139–165).
- [7] a) S. F. Nelsen, W. C. Hollinshead, C. R. Kessel, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7876; b) S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, K. J. Haller, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6106.
- [8] Für weitere Strukturabschätzungen aus PE-spektroskopischen Untersuchungen in der Gasphase siehe z.B. a) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1663; *Chem. Phys.* **1977**, *22*, 453; b) H. Bock, U. Stein, A. Semkow, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3208; c) H. Bock, H. Müller, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4365; d) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 111; e) H. Bock, B. Solouki, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4425; f) H. Bock, G. Tschumutowa, H. P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068; H. Bock, H. P. Wolf, *ibid.* **1990**, 690; g) H. Bock, R. Dammel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5261; [1b]; h) H. Bock, B. Solouki in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, London, **1989**, S. 556–653; [1a]; i) H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 88.
- [9] Für weitere Strukturinformationen aus ESR/ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen an Radikalionen siehe z.B. a) H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *164*, 295; b) H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms, P. Hawker, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3196; c) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *ibid.* **1984**, *117*, 172; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 209; d) H. Bock, W. Schulz, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2623; e) H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9; f) H. Bock, B. Hierholzer, H. Kurreck, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 787; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, *1088*–1105; g) H. Bock, B. Hierholzer, *ibid.* **1988**, *100*, 1127 bzw. **1988**, *27*, 1069; h) H. Bock, B. Hierholzer, P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *44*, 187.
- [10] Die Zeitskala (Abb. 2) ist nach den Angaben in N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 346, gezeichnet worden.
- [11] Vgl. beispielsweise H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [12] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1685.
- [13] H. Bock, K. Ruppert, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [14] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1042.
- [15] Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.*, im Druck.
- [16] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [17] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht.
- [18] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Höhne, H. G. von Schneiring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1183.
- [19] Vgl. z.B. a) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1985**, *24*, 353.
- [20] Einen Überblick über den derzeitigen Stand der immer noch nicht völlig geklärten Ethen- π - π^* -Anregung gibt M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1975**, S. 2f.
- [21] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenck, H. Goessmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *18*, 1684.
- [22] „Wenn es auch nicht wahr ist, so ist es doch gut erfunden“: G. Bruno, *Glieroici furori*, Paris, **1585**.
- [23] A. Hoekstra, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1722.
- [24] Weitere literaturbekannte Dianionen von Ethenderivaten $X_2C=CX_2$ sind wie folgt erhalten worden: a) $X_2C =$ Fluorenylidene (M. Waleczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 313), durch Deprotonierung von Bisfluoren mit LiR; b) $X = CN$ (D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656), durch Reduktion von Tetracyanethylen mit $[Cp^*_2Co]$; c) $X = Si(CH_3)_3$ (A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3748), durch Reduktion mit Lithiummetall in THF. Keines dieser Ethendianion-Salze bildet eine Bandstruktur aus, vermutlich ist bei a) das Dianion sterisch abgeschirmt, bei b) das Co^{2+} -Gegenion sandwichartig umhüllt und sind bei c) die THF-solvatisierten Li^{2+} -Ionen wegen ihres geringen Radius beidseits der C-C-Doppelbindung lokalisiert.
- [25] Zur ungewöhnlichen Sandwich-Koordination des Natriumzentrums konnten bei umfangreicher Literaturrecherche folgende Parallelen gefunden werden: a) Lithium- $7b$ -indenol- $1,2,3-ijk$ fluorenid (D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 474) enthält zwischen den mit einem Abstand von 386 pm coaxial übereinander liegenden Phenylring-Paaren jeweils ein Li^{2+} dodecahapt-o eingebettet. b) In Lithium-1,1,3,3-bis(biphenyl-2,2'-diyl)propenid-Diethylether (D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3920) ist die intermolekulare Li -di(η^6 -phenyl)-Sandwichstruktur wegen der zusätzlichen R_2O -Solvation um 56° aufgeklappt. c) $(H_3C_6)_3CNa \cdot TMEDA$ weist ebenfalls eine Bandstruktur auf (H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 273), jedoch bevorzugt das Na^{2+} -Ion eine relativ kurze Bindung von 264 pm zum zentralen Carb-anion-Kohlenstoffzentrum gegenüber einer polyhapto-Koordination an die Phenylgruppen. d) In 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether (G. Böche, H. Etzrod, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 104) wird statt eines intramolekularen Dibenzollithium-Sandwich eine Polymerkette gebildet. Vgl. hierzu auch [19].
- [26] Bekannt sind zahlreiche Halbsandwich-Verbindungen von Alkalimetall-Kationen (vgl. [19]). Hingewiesen sei zusätzlich auf die Kontaktionen-tripel a) Terphenyldinatrium-Hexakis(tetrahydrofuran) (J. H. Noordick, H. M. Doesburg, P. A. J. Prick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1659) und b) das Bis(dimethoxyethanolithium)-Salz des 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol-Dianions (A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7081), welche je ein Natrium- bzw. Lithium-Ion auf beiden Seiten eines Benzolringes aufweisen, sowie c) auf intramolekulare Phosphoniumbis(benzylid)-Komplexe von Na^+ und K^+ (H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahlra, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 608).
- [27] Y. Ohshima, S. Yamamoto, N. Nakata, K. Kuchiku, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4696. Für Tetraphenylallen haben wir unterdessen an einem Einkristall folgende Strukturparameter erhalten: $C=C$ 132 pm, $\not C=C=C$ 173.5°, $\omega(C_2C-CC_2)$ 87.1° (H. Bock, R. Ruppert, unveröffentlicht).
- [28] Beispiele für Strukturbestimmungen an Allylalkalimetallverbindungen: a) $C_3H_3Li \cdot PMDA$ (E. Weiss, U. Schürmann, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 299); b) $C_3H_3Li \cdot TMEDA$ (H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3422); c) 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether [25e].
- [29] Hierzu sind folgende Parameter optimiert worden [14]: $U_{ss} = -4.611$ eV; $U_{pp} = -2.3643$ eV; $\xi_s = 0.73384$ a.u.; $\xi_p = 0.82957$ a.u.; $\beta_s = 1.14529$ eV; $\beta_p = -1.14101$ eV; $\alpha = 1.26193$ \AA^{-1} ; $g_s = 7.20$ a.u.; $g_{sp} = 5.18$ a.u.; $g_{pp} = 5.43$ a.u.; $g'_{pp} = 4.233$ a.u.; $h_{sp} = 0.6428$ a.u.
- [30] Die reduktive C-C-Verknüpfung z.B. silylierter Ethene durch Umsetzung mit Alkalimetallen ist für $Ph_3SiHC=CH_2$ (J. J. Eisch, R. J. Beuhler, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2876) und für $(Me_3Si)_2C=CH_2$ (M. Kira, T. Hino, Y. Kubota, N. Matsuyama, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6939) beschrieben. Kristallstrukturen der Produkte sind im Cambridge Structural Date File nicht zu finden; der Reaktionsverlauf wurde durch Deuterolyse, Reoxidation sowie durch Ringschluß mit R_2SiCl_2 zu Silacyclopentan-Derivaten gestützt.
- [31] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 954.
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57; vgl. K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, **1977**, S. 44f.
- [33] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [34] Vgl. die Beispiele in H. Bock, *GIT-Fachz. Lab.* **1991**, *35*, 557.
- [35] Die MNDO/CI-Berechnungen sind mit dem Programm SCAMP durchgeführt worden. Dabei wurden jeweils alle Konfigurationen aus den sechs inneren teilweise besetzten MOs berücksichtigt. Als Reaktionskoordinate wird der Abstand zwischen den C-Verknüpfungszentren gewählt, und die Strukturen werden jeweils punktweise vollständig geometrieeoptimiert. Für Na wurden die optimierten Parameter [29] verwendet.
- [36] J. D. Dunitz, J. D. Wallis, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1374.
- [37] T. Maezke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 624, zit. Lit.
- [38] R. Norrestam, L. Schepper, *Acta Chem. Scand. A* **1981**, *35*, 91.
- [39] Vgl. beispielsweise A. Domenicano, P. Murray-Rust, A. Vaciago, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 457, zit. Lit.

- [40] Vgl. z.B. a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *27*, 89; b) *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inone, G. W. Gokel), Dekker, New York, **1990**; sowie als Überblick über ältere Literatur c) *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Vol. 2 (Hrsg.: M. Swarc), Wiley-Interscience, New York, **1972** bzw. **1977**; vgl. auch [1a, 10b, f], jeweils zit. Lit.
- [41] Vgl. beispielsweise S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5341; zit. Lit.
- [42] Vgl. beispielsweise H. Bock, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2429, zit. Lit.
- [43] a) H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7622. Für weitere eigene ESR/ENDOR-Untersuchungen an paramagnetischen Kontaktionenpaaren und Kontaktionentripeln in Lösung siehe z.B. b) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 57; c) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf in *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, (Hrsg.: H. Sakurai), Els Horwood, Chichester, **1985**, S. 45–73; [1a]; d) H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 791; e) H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1240; f) H. Bock, B. Hierholzer, D. Jaculi, *ibid.* **1988**, *43*, 1247; g) H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, *ibid.* **1990**, *45*, 1197; h) H. Bock, P. Dickmann, H.-F. Herrmann, *ibid.* **1991**, *46*, 326.
- [44] Vgl. hierzu W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3402, zit. Lit.
- [45] a) H. O. Honse, L. E. Huber, M. J. Umen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8471; b) M. Guerra, P. Palmieri, G. F. Pedulli, *Chem. Phys.* **1978**, *33*, 45; vgl. auch H. von Willingen, C. F. Muiks, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2135.
- [46] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1067.
- [47] In [19a] findet sich unter anderem Terphenyldinatrium-hexakis(tetrahydrofuran) angegeben [26a], in welchem sich die beiden jeweils dreifach THF-solvatisierten Natrium-Ionen mit Kontaktabständen zwischen 278 und 286 pm jedoch über und unter dem mittleren Phenylring befinden.
- [48] Vgl. beispielsweise J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 110f. Aus Fluoren entsteht das Diol in 95% Ausbeute (W. E. Bahmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1179).
- [49] H. R. Luss, D. G. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 884.
- [50] Ausgewählte Beispiele: a) E. de Boer, A. A. K. Klaassen, J. J. Mooij, J. H. Noordijk, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 73; b) J. H. Noordijk, H. M. Doesburg, P. A. J. Prock, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1659; c) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipedi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769; vgl. [24b].
- [51] P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, G. S. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 683.
- [52] Vgl. beispielsweise T. M. Bockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1294, zit. Lit.
- [53] H. Bock, C. Näther, C. Arad, unveröffentlicht.
- [54] Vgl. C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1873, zit. Lit., insbesondere H. Irrgang, W. Götzmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 340.
- [55] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 838.
- [56] Ausgewählte Beispiele: a) J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 381; b) R. J. van der Wal, B. van Bodegom, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2003, zit. Lit.; c) M. Kouno, H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1987; G. Zanotti, A. Del Pra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 313; d) H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [57] H. Bock, A. John, C. Näther, unveröffentlicht.
- [58] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [59] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 275, zit. Lit.
- [60] Beispiele für durch $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Einelektronen-Oxidation erzeugte und ESR/ENDOR-spektroskopisch charakterisierte Radikalationen (Zusammenfassung: H. Bock, *Rev. L'Actualité Chim.* **1986**/3, 36f.) sind: a) Bor-Stickstoff-Heterocyclen (H. Nöth, W. Winterfeld, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2494); b) Tetra-*tert*-butyltetrahedran [9c]; c) siliciumsubstituierte π -Systeme [1a, 9e, f] und Trialkylamine [1a, 9a]; d) Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon (H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5115; e) Schwefelverbindungen: siehe [9d, h] sowie die α -Liponsäure (H. Bock, U. Stein, A. Semkow, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3208).
- [61] O. Graaumann, M. Hesse, U. Klingel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 621.
- [62] Vgl. beispielsweise H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1091, zit. Lit.
- [63] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 305.
- [64] Vgl. z.B. a) J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *110*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021; b) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49; [13b].
- [65] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 766.
- [66] B. Solouki, H. Bock, unveröffentlicht. Vgl. hierzu B. Cetinkaya, G. H. King, S.S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *Chem. Commun.* **1971**, 1370.
- [67] H. Bock, B. Hierholzer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1069.
- [68] Vgl. auch K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 211.
- [69] a) G. Klar, W. Hinrichs, J. Riedel, *J. Chem. Res.* **1982**, 334; b) I. Rowe, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 372; c) G. Klar, W. Hinrichs, P. Berges, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 169; Die Interplanarwinkel betragen in $\text{M}^{2+}\text{SbCl}_6^{2-}$ 180° und in $\text{M}^{2+}\text{Cl}_6^{2-}$ 172° .
- [70] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 714.
- [71] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1180.
- [72] a) H. Bock, S. Nick, W. Bensch, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) H. Bock, S. Nick, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [73] H. Bock, I. Göbel, K. Ruppert, unveröffentlicht.
- [74] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 299.
- [75] Weitere unveröffentlichte Untersuchungen über neuartige Wasserstoffbrückenbindungen: H. Bock, W. Seitz, J. W. Bats sowie H. Bock, S. Nick, C. Näther.
- [76] D. G. Doughty, E. E. Glover, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1977**, 1593; vgl. auch M. P. Sammes, H. K. Wah, A. R. Katritzky, *ibid.* **1977**, 327, zit. Lit.
- [77] Die Struktur von Biphenyl im Kristall (G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1420) mit einem Diederwinkel $\omega = 0^\circ$ und einem C-C-Abstand von 149 pm lässt sich durch Kraftfeld-Berechnungen reproduzieren (J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8576). In der Gasphase liegen dagegen um $\omega = 44^\circ$ gegeneinander verdrillte Phenylringe mit einem C-C-Abstand von 151 pm vor (A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholz, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Sandal, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 59).
- [78] In 2,7-Diazatetracyclo[6.2.2.2^{3,6}.0^{2,7}]tetradecan nimmt bei der Oxidation $\text{M} \rightarrow \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ die N-N-Bindungslänge von 149 über 133 auf 127 pm ab, die N-Zentren werden zunehmend eingeebnet (Winkelsummen 336, 355 bzw. 360°), und das Dikation weist einen Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{N}-\text{NC}_2)$ von 0° auf [7b]. Im Gegensatz hierzu beträgt der N-N-Abstand im bicyclischen Dikation $\text{N}^6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^6$ 153 pm (R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 949).
- [79] Vgl. beispielsweise P. von R. Schleyer, E. D. Jemmis, G. W. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6393; K. B. Wiberg, M. A. Murcko, *ibid.* **1989**, *111*, 4821.
- [80] Vgl. beispielsweise Q.-C. Yang, M. F. Richardson, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 312; K. Wozniak, T. M. Krygowski, B. Karinkin, W. Jones, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1990**, *240*, 111; P. Prince, F. R. Fronczeck, R. D. Gandor, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1720; G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *10*, 290, jeweils zit. Lit.
- [81] Vgl. insbesondere H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865; T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *ibid.* **1991**, *103*, 1006 bzw. **1991**, *30*, 1030.
- [82] R. Weiss, N. J. Salomon, G. E. Mies, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 917.
- [83] Wursters-Blau-Radikalationen: a) Erstpublikation: C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1803; b) ESR-Untersuchungen: beispielsweise F. B. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5339, zit. Lit.; c) Strukturbestimmungen: beispielsweise: J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 835, 839; d) Wursters-Blau-Radikalationen: F. Gerson, U. Kryniitz, H. Bock, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 767.
- [84] I. Ikemoto, G. Katagiri, S. Nishimura, K. Yakushi, H. Kuroda, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2264.
- [85] Vgl. beispielsweise A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 703, 829.
- [86] a) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023; b) J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226.
- [87] a) S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 984, zit. Lit., sowie Teile der späteren Zusammenfassung S. Dähne, K. Hoffmann, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, *18*, 1–64; b) S. Hünig, vorgetragen auf dem 2. Internationalen Farben-Symposium, Elmau, **1964** (Abstract: Verlag Chemie, Weinheim, **1966**); c) J. Fabian, A. Mehlhorn, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *36*, 351.
- [88] S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 363.
- [89] a) H. Bock, S. Nick, K. Ruppert, unveröffentlicht; vgl. S. Nick, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1989**; b) T. Ito, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 1594; vgl. z.B. auch R. Kulpe, *ibid.* **1969**, *26*, 1411; *J. Prakt. Chem.* **1970**, *312*, 909; S. Kulpe, B. Schulz, H. Schrauber, *ibid.* **1974**, *316*, 199.

- [90] a) S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 353; b) D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, *31*, 11.
- [91] J. Fabian, A. Mehlhorn, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1984**, *109*, 17, zit. Lit.; vgl. auch K. D. Nolte, S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 993; H. Ichikawa, J. Aihara, S. Dähne, *Bull. Soc. Jpn. 1989*, *62*, 2798, jeweils Lit.
- [92] Vgl. z.B. a) H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 2247; *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198 oder „Neuere Verfahren zur Behandlung von π -Elektronen-Systemen“ in *Optische Anregung Organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim, **1966**; b) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band 1. 2. Aufl.*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, S. 1–30, 386–390.
- [93] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [94] Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, unveröffentlicht.
- [95] G. Jovanovski, J. O. Thomas, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 85; A. Sequeira, S. Srikantha, R. Chidambaram, *ibid.* **1970**, *26*, 77, sowie Hinweise auf vorangegangene Strukturbestimmungen.
- [96] a) P. Süsse, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* **1988**, *184*, 269; b) W. Haase-Wessel, M. Ohmasa, P. Süsse, *Naturwissenschaften* **1977**, *64*, 435.
- [97] M. Baily, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 182.
- [98] G. Adiwidjaja, J. Voß, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1159.
- [99] M. Hondo, C. Katayama, J. Tanaka, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 90; vgl. auch S. Kulpe, B. Schulz, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 146; J. Dale, O. Eriksen, P. Groth, *Acta Chem. Scand. B* **1987**, *41*, 653, jeweils zit. Lit.
- [100] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A* **1987**, *41*, 117.
- [101] a) P. D. Cradwick, D. Hall, M. K. Wood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2380; b) C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3470.
- [102] a) H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 1611; b) P. K. Miller, K. D. Abney, A. K. Rappe, O. P. Anderson, S. H. Strauß, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2255; c) D. A. Brown, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 889; d) M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 395; D. Pyzalka, R. Pyzalki, T. Borowiak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, *13*, 211.
- [103] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79. b) Zahlreiche Strukturen weiterer räumlich überfüllter Organosiliciumverbindungen finden sich bei W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303 oder bei E. Lukevics, O. Pudowa, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Wiley, New York, **1989**.
- [104] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3355.
- [105] Vgl. hierzu M. Weidenbruch, B. Blintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1129, zit.
- [106] a) M. H. Couldwell, B. R. Penford, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, *6*, 59; b) A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1464; c) J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. S. Siegel, *ibid.* **1989**, *111*, 5940, sowie die jeweils für die verschiedenenartigen Benzol-Verzerrungen zit. Lit.
- [107] Vgl. z.B. a) $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ (H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 489); $\text{R}_2\text{Si}=\text{NSiR}_3$ mit $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591); b) $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ (P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 598), $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ mit $\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Adamantyl (A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lemmon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83).
- [108] Weitere vielfach verwendete sperrige Substituentengruppen sind Mesityl, z.B. für $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ (G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419), und Supermesityl ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_3\text{H}_2\text{C}_6$, z.B. für $\text{RP}=\text{PR}$ (M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587); vgl. auch [37].
- [109] a) L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**, S. 242–247; b) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441; c) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551, 8556, 8576; d) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153; e) E. A. Braude, E. S. Waight, *Progress in Stereochemistry, Vol 1*, Butterworths, London, **1954**; f) vgl. D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320 (Schemata 7 und 9).
- [110] T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2111.
- [111] F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1661.
- [112] G. Gundersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6342.
- [113] Die Originalveröffentlichungen (H. Bock, W. Enßlin, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 404; H. Bock, W. Enßlin, F. Feher, R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 668), in denen erstmals über die Ladungsdelokalisierung in den Radikalkationen von Si_n -Ketten und -Ringen berichtet wird, finden sich im Übersichtsartikel von R. West „Polysilanes“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1208–1240 (132 Literaturverweise), nicht erwähnt.
- [114] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [115] A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, persönliche Mitteilung, **1991**.
- [116] H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, K. Ruppert, H. Oberhammer, A. Simon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678.
- [117] W. Luef, R. Keese, *Strained Olefins: Structure and Reactivity of Non-planar Carbon-Carbon Double Bonds (Top. Stereochem.* **1991**, *20*).
- [118] A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3748, zit. Lit.
- [119] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *29*, 187, zit. Lit.
- [120] K. A. Ostoja-Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486.
- [121] Für das Manxin genannte 1-Azabicyclo[3.3.3]undecan legt $1\text{E}^\ddagger = 7.13\text{ eV}$ ebenfalls eine weitgehend eingeübte Molekülstruktur nahe (S. F. Nelson, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1891). Dagegen ist der von G. R. Newkome, V. Majestic, F. Fronczeck, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1047, beschriebene Makrocyclus, für dessen N-Zentren eine Winkelsumme von 360° ermittelt wurde, weder ein Trialkylamin, noch lässt sich die NC_3 -Einbeziehung auf eine räumliche Überfüllung zurückführen.
- [122] H. Bock, I. Göbel, W. Bensch, unveröffentlicht.
- [123] J. Dunitz, vorgetragen auf der Xth IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Haifa, **1990**. Vgl. auch J. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Univ. Press, **1979**, S. 321f.
- [124] Vgl. beispielsweise A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**, zit. Lit.
- [125] Vgl. z.B. a) A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4622, zit. Lit.; b) J. K. Whitesell, R. E. Davis, L. S. Saunders, R. J. Wilson, J. P. Feagis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3627; c) H. S. Rzepa, M. L. Webb, A. M. Z. Slavin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 765; d) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids (Mater. Sci. Monogr.* **1989**, 54).
- [126] Vgl. hierzu A. S. Ellabondy, C. J. Bender, J. Kim, D.-H. Shin, M. E. Kuchemeyer, G. T. Babcock, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2347, zit. Lit.