

nuclear kovalent zu vorwiegend ionisch. Die letztgenannte Verbindung ist die mechanisch schwächste in dieser Reihe und extrem spröde, hat aber noch metallischen Glanz.

Die Titelverbindungen sind ein Beispiel dafür, wie Strukturen mit abgeschlossenen Schalen durch elektronische Variationen erfolgreich beeinflusst werden können. Weitere chemische Variationen an diesem Strukturtyp und neue oktaedrische und ikosaedrische Cluster können durch Kombinationen von Elementen der 1. und 2. mit denen der 11.–13. Gruppe erwartet werden. In anderen Worten, durch Studieren der Struktur und anschließende Manipulation von Zahl und Sorte der Atome in einer Clusterbindung kann man völlig neue Clustermaterialien mit neuartigen Eigenschaften herstellen.

### Experimentelles

Die Titelverbindungen wurden durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der beteiligten Elemente in zugeschweißten Ta-Ampullen rein erhalten. Einzelheiten dazu siehe Lit. [4]. Die Oberflächen der Na- (99.9%, Alfa) und der Ti-Stücke (99.998%, Johnson-Matthey) wurden vor der Verwendung in einer Glovebox mit einem Skalpelle gereinigt, während die K-Stücke (99.9%, Baker, unter Ar eingeschweißt), die Mg-Späne (99.9%, Aldrich), die Zn-Späne (99.9%, Fisher) und die Sm-Granalien (99.9%, Ames Lab) ohne Vorbehandlung verwendet wurden. Um Wasserstoffeinschlüsse auszuschließen [8], wurden die Reaktionen parallel sowohl unter Vakuum als auch in zugeschweißten Quarzampullen mit verschiedenen Heizprofilen durchgeführt: fünfständiges Tempern im Vakuum bei 800 °C, gefolgt von langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur oder dreitägiges Tempern in Quarzampullen bei 500 °C, gefolgt von einwöchigem Tempern bei 250 °C. Die EDAX-Untersuchungen wurden mit einem JEOL-40A-SEM mit REBEX-DELTA-Detektor an mehreren Einkristallen jeder Phase durchgeführt. Die Daten für die Einkristallstrukturanalyse wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ( $M_{\text{Cu}}$ -Wellenlänge) bei Raumtemperatur bis zu einem  $2\theta$ -Winkel von 55° gesammelt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit  $\psi$ -Scans und DIFABS [19] durchgeführt. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei einem Feld von 3 T im Temperaturbereich von 6–300 K an einem Quantum-Design-MPMS-SQUID-Magnetometer ausgeführt. In den in Lit. [6] beschriebenen Probenhaltern wurden dafür Pulverproben der Verbindungen  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$  (52 mg),  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$  (47 mg),  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Zn}$  (43 mg) und  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$  (50 mg) eingebracht. An den Rohdaten wurden, wie schon vorher beschrieben [6, 21], Korrekturen für die Probenhalterezeptibilität, den Kerndiamagnetismus [20] und die Beiträge der Larmorpräzession der in den Clustern delokalisierten Valenzelektronen durchgeführt.

Eingegangen am 21. November 1995 [Z 8568]

**Stichworte:** Clusterverbindungen · Intermetallische Verbindungen · Thalliumverbindungen

- [1] D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 836.
- [2] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 281.
- [3] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299.
- [4] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429.
- [5] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187.
- [6] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447.
- [7] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 B*, 935.
- [8] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5709.
- [9] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 835.
- [10] Kristallstrukturdaten für  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Mg})$ ,  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Zn})$  und  $\text{Na}_{10.50(5)}\text{Sm}_{0.50(5)}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Na})$  (wenn verschieden, so sind die Daten durch Komma getrennt angegeben): kubisch  $Pm\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 11.594(6)$ ,  $11.6194(7)$ ,  $11.6245(4)$  Å,  $\mu = 753$ ,  $621$ ,  $621\text{ cm}^{-1}$ ,  $R_w = 0.04$ ,  $0.029$ ,  $0.03$ . Typische Koordinaten der Mg-Phase: Ti1 (6h):  $0.2808(1)$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ ; Ti2 (12j):  $0$ ,  $0.15475(8)$ ,  $0.25325(7)$ ; Mg (1a):  $0$ ,  $0$ ,  $0$ ; K (6f):  $0.1876(8)$ ,  $0$ ,  $1/2$ ; Na2 (8i):  $0.2812(6)$ ,  $x$ ,  $x$ ; Na3 (6g):  $0.330(1)$ ,  $1/2$ ,  $0$ . Die Besetzung des Sm auf den Na3-Lagen (graue Kreise) in  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6(\text{Ti}_{18}\text{Na})$  wurde verfeinert und erreichte innerhalb  $2\sigma$  den o.g. Wert, der zu einem Bindungsmodell mit abgeschlossener Elektronenschale führt. Alle anderen Positionen sind von jeweils einer Atomsorte voll besetzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404694 ( $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$ ), CSD-404695 ( $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Mg}$ ), CSD-404696 ( $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Zn}$ ), CSD-404697 ( $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$ ) angefordert werden.
- [11] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [12] J. D. Corbett in *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. Kauzlarich), VCH, im Druck.

- [13] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem.* **1993**, *20 B*, 245.
- [14] a) S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1059; b) Z.-C. Dong and J. D. Corbett, noch unveröffentlicht.
- [15] Ein Cd-zentrierter Ti-Ikosaeder wurde auch in einem Abkömmling der  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$ -Struktur gefunden [6]: M. M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, A. P. Manteghetti, D. M. Flot, persönliche Mitteilung.
- [16] C.-H. Wong, C. Chieh, T.-Y. Lee, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 849.
- [17] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 809.
- [18] U. Zachwieja, *Z. Kristallogr.* **1995**, *Suppl. Issue No. 9*, 25.
- [19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1986**, *A39*, 158.
- [20] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience, New York, **1956**, S. 70.
- [21] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*; Holt, Rinehart and Winston: Philadelphia, **1976**, S. 649.

## Charge-Transfer-Wechselwirkungen in farbigen Kristallen aromatischer Carbonsäuren und deren Relevanz für die MALDI-Massenspektrometrie \*\*

Christine A. Mitchell, Scott Lovell, Keith Thomas, Phil Savickas und Bart Kahr\*

Die Frage, wie und warum organische Moleküle in Kristalle aromatischer Carbonsäuren eingebaut werden, erhielt angesichts der kürzlich entwickelten Methode der matrixunterstützten Laserdesorption/Ionisations-Massenspektrometrie<sup>[1]</sup> (MALDI) verstärkte Aufmerksamkeit. In diesem neuartigen Prozeß gehen die zu untersuchenden Moleküle, nach Ausfällung in einer kristallinen Säurematrix, durch Bestrahlung in die Gasphase über. Entscheidend für den Erfolg des MALDI-Experiments sind Wirt-Gast-Wechselwirkungen, über die man nur wenig weiß<sup>[2]</sup>. Wir haben systematisch nicht-beachtete Fachliteratur studiert, die Kristalle – unter anderem auch die aromatischer Carbonsäuren – beschreibt, die aus Lösungen in Gegenwart von Farbstoffen erhalten wurden<sup>[3]</sup>. Durch die Selektivität der Farbstoffmoleküle für unterschiedliche Kristallflächen weisen derartige Kristalle manchmal regiospezifische Farbmuster auf. Hier berichten wir über die für das Wachstum der Mischkristalle essentielle Rolle der Komplexbildung und zeigen, in welchem Zusammenhang dies mit der gegenwärtigen Entwicklung der MALDI-Massenspektrometrie steht.

Lehmann beschrieb erstmals pleochroitische Kristalle organischer Säuren, die in Gegenwart von natürlichen sowie synthetischen Farbstoffen gezüchtet wurden<sup>[4]</sup>. Die Interpretation seiner Experimente bereitet jedoch Schwierigkeiten, da er kristallographischen Richtungen wenig Aufmerksamkeit schenkte. Nachfolgende Arbeiten von Gaubert<sup>[5]</sup>, die kristallographische Aspekte stärker berücksichtigten, zeigten, daß Kristallviolett **1** und Malachitgrün **2** die {021}-Wachstumssektoren von Phthalsäure(3)-Kristallen färben<sup>[6]</sup>. Kristalle von **3**, die wir aus gesättigten wäßrigen Lösungen von **1** oder **2** (0.02 M) sowie **5–8** züch-

[\*] Dr. B. Kahr, C. A. Mitchell, S. Lovell, K. Thomas  
Department of Chemistry  
Purdue University  
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)  
Telefax: Int. + 317/494-0239  
Dr. P. Savickas  
Analytical Sciences Laboratory  
The Dow Chemical Company  
Midland, MI 48667 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Dow Chemical Company gefördert. Wir danken Kim Schrum und Phil Fanwick für ihre Unterstützung.

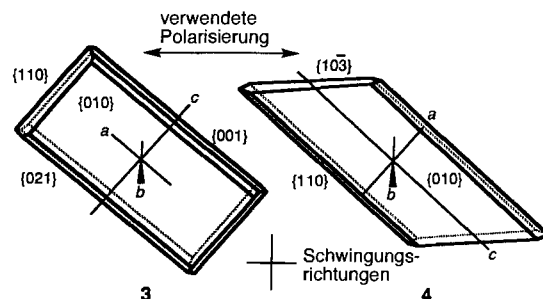
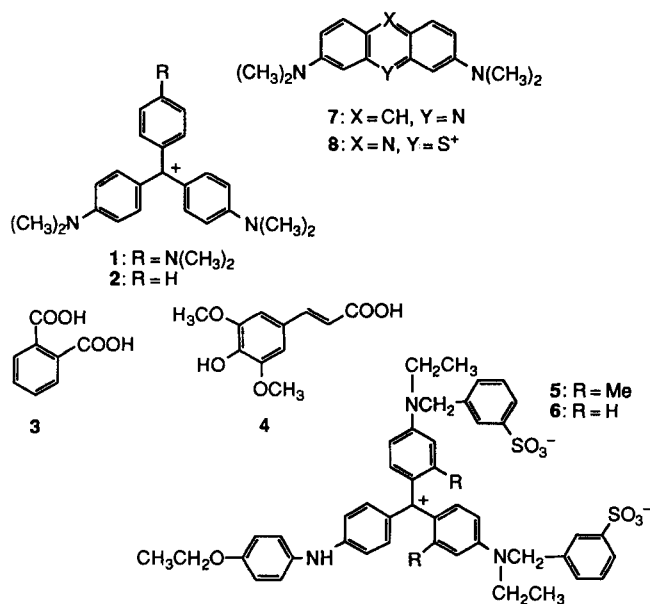


Abb. 2. Morphologie von 3 und 4. Die Kristalle sind bezüglich eines gemeinsamen Satzes von Schwingungsrichtungen orientiert. Blickrichtung in einem Winkel von 10° zur *b*-Achse, um kleinere Facetten hervorzuheben.

teten, weisen charakteristische uhrglasförmige Farbsektoren auf, welche – in Übereinstimmung mit Gauberts früheren Beobachtungen – aus dem Einschluß des Farbstoffes in den {021}-

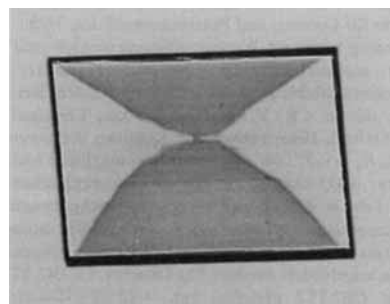


Abb. 1. Mischkristall (0,7 × 0,5 mm<sup>2</sup>) zwischen 3 und 8 mit gefärbten {021}-Wachstumssektoren und den größten Kristallflächen, {010}; Blickrichtung entlang *–b*.

Wachstumszonen resultieren (Abb. 1). Die quantitative Bestimmung der Absorption der gelösten Mischkristalle ergab, daß ein Farbstoffmolekül pro Farbsektor mit 5–15 × 10<sup>3</sup> Molekülen von 3 enthalten ist. Die Kristalle zeigen eine ausgeprägte Doppelbrechung des Lichtes, welches auf die (010)-Ebene einfällt (Tabelle 1). Ma-

ximale Absorption wird beobachtet, wenn der elektrische Feldvektor einen Winkel von 45° mit [100], der Schwingungsrichtung, bildet (Abb. 2)<sup>[7, 8]</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> des 1:1-Mischkristalls von Malachitgrün(2)-hydrogenphthalat und Phthalsäure<sup>[10]</sup> trägt zum Verständnis des in festen Lösungen beobachteten Dichroismus bei. In dieser Struktur bilden die Phthalsäure- und die Hydrogenphthalatmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen ein Netzwerk, welches durch den Graphensatz C<sub>2</sub><sup>2</sup>(11)S(7) beschrieben werden kann<sup>[11]</sup>. Abbildung 3 zeigt, daß das Kation 2

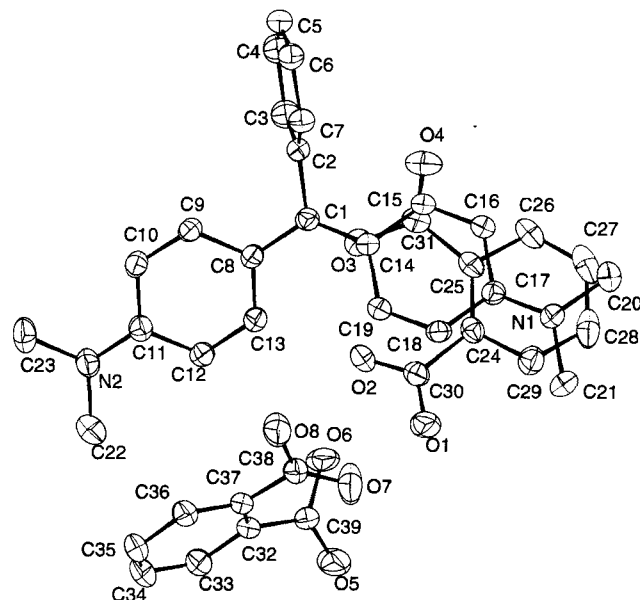


Abb. 3. Kristallstruktur von 2 · Hydrogenphthalat: 3 (ORTEP-Darstellung, 50%-Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–C4 1.41(1), C1–C2 1.49(1), C1–C8 1.44(1), C11–N2 1.35(1), C17–N1 1.33(1), O8–O2 2.59(1), O1–O6 2.57(1), O2–O3 2.45(1), C2–C1–C8 117.0(2), C2–C1–C14 117.8(2), C14–C1–C8 125.2(2), C24–C25–C31–O3 –16.86(2), C25–C24–C30–O2 22.23(2), C37–C32–C39–O6 –53.88(2), C32–C37–C38–O7 –29.99(2). Winkel zwischen den gemittelten Ebenen der Arenringe und der gemittelten Ebene durch C1–C8–C14–C2: C2–C7 67.4(2), C8–C13 17.8(2), C14–C19 21.1(2). Der Winkel zwischen den Ebenen C(14)–C(19) und C(24)–C(29) beträgt 5.3(2)°.

beträchtlich von der für den Grundzustand erwarteten propellerförmigen Struktur abweicht<sup>[12]</sup>. Diese Deformation führt zu einer Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems, um Wechselwirkungen mit dem Hydrogenphthalat-Ion zu ermöglichen. Derartige Charge-Transfer-Wechselwirkungen wurden in Lösung durch eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima identifiziert<sup>[13]</sup>. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung ähnlicher, von uns in Lösungen sowie in den Mischkristallen gemessenen Rotverschiebungen. Das elektrische Übergangsdipolmoment (ETDM) des Komplexes 2 · Hydrogenphthalat wurde unter Verwendung der Koordinaten aus der Röntgenstrukturanalyse mit der INDO/S-Methode<sup>[14]</sup> berechnet. Die röntgenographisch bestimmte Struktur des Komplexes und das zugehörige Übergangsdipolmoment wurden dann mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in ein Modell des Phthalsäure-Wirtgitters eingepaßt<sup>[15]</sup>, indem der Hydrogenphthalat-Sechsring des Komplexes und der Phthalsäure-Sechsring des Wirtgitters überlagert wurden (Abb. 4). Unter der Annahme, daß lediglich die Wechselwirkung zwischen 2 und der Carboxylatgruppe an C 25 erhalten bleiben muß, haben wir des weiteren die Superpo-

Tabelle 1. Absorptionen von Farbstoffen in Phthalsäurekristallen sowie in Lösung.

Farbstoff	Farbindex [a]	$\lambda_{\max}$ [nm] wäßr. Lsg.	$\lambda_{\max}$ [nm] gesätt. Lsg. von 3	$\lambda_{\max}$ [nm] Krist. von 3	Doppelbrechungsverh. [b]
1	42555	616	619	630	7.5
2	42000	664	668	669	3.2
5	42655	590	593	601	2.6
6	42660	588	618	625	2.6
7	46005	490	493	505	15.6
8	52015	554	556	575	11.6

[a] Colour Index, 3. Aufl., Society of Dyers and Colourists, London, 1982. [b] Licht einfallend auf (010).

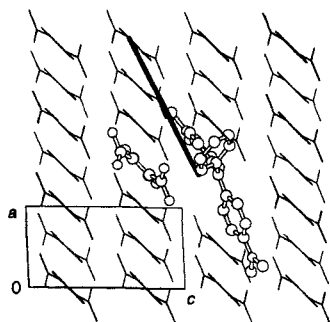


Abb. 4. Kristallstruktur des im Phthalsäure-Wirtgitter inkorporierten Malachitgrüns; Blickrichtung entlang  $b$  derart, daß das komplexierte Hydrogenphthalat-Ion mit einem Phthalsäuremolekül des Gitters überlagert ist. Das berechnete EDTM ist durch eine fettgedruckte schwarze Linie symbolisiert.

zu den (102)-Netzebenen auszurichten, und würde zu Absorptionsanisotropien führen, die relativ gut mit experimentellen Daten übereinstimmen. Für „planare“ Kationen (7, 8) ist das Doppelbrechungsverhältnis erwartungsgemäß größer als für propellerförmige Kationen (1, 2, 5, 6). Dies resultiert daraus, daß das elektronische Übergangsdipolmoment in diesem Falle in der gemittelten Molekülebene des Farbstoffmoleküls liegen muß, welches sich parallel zum Hydrogenphthalat im Gitter orientiert.

Eine Reihe von Arbeitsgruppen hat kürzlich versucht, Proteine<sup>[16]</sup> und Oligonucleotide<sup>[17]</sup> in MALDI-Wirtskristallen wie Sinapinsäure **4** durch Behandlung mit Farbstoffen wie Brillantblau **G 5** oder Acridinorange **7**, die keine kovalenten Wechselwirkungen eingehen, sichtbar zu machen. Dichroitische, kristallfächenspezifische Farbmuster wurden nur in Anwesenheit der Biomoleküle beobachtet. Hieraus folgerte man, daß die Proteine und Oligonucleotide die Farbstoffe in die Kristalle von **4** transportierten. Da kristallines **3** kationische Farbstoffmoleküle zu orientieren vermag, nahmen wir an, daß auch **4** ähnliche Einschlußverbindungen – selbst in Abwesenheit des biologischen Analyts – bilden könnte. Wir züchteten daher Kristalle von **4** in Anwesenheit der Farbstoffe **1**, **2**, **5**, **6**, **7** und **8** unter den Bedingungen, die von Ermer et al.<sup>[15]</sup> angewendet wurden ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ , 0.1proz. Trifluoressigsäure,  $4^\circ\text{C}$ ). Alle Farbstoffe bildeten mit **4** farbige, dichroitische Kristalle, deren maximale Absorption in den (103)-Ebenen polarisiert ist. Hierzu waren keine biologischen Cofaktoren nötig. Kristalline von **4** haben eine lamellare Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ebenen auf, die parallel zu (103), der Hauptspaltbarkeitsrichtung, verlaufen<sup>[15]</sup>. Es ist nicht überraschend – wie unsere Ergebnisse mit **3** zeigen –, daß die Farbstoffe auf diesen Flächen absorbiert werden.

In der älteren Literatur finden sich Hunderte von weiteren Beispielen für feste Lösungen zwischen Säuren und Farbstoffen<sup>[4]</sup>. Wir hoffen, daß es uns gelang, diese Systeme in Erinnerung zu bringen und auf ihre Häufigkeit aufmerksam zu machen. Derartige feste Lösungen können als nützliche Modelle für nichtkovalente Wechselwirkungen dienen, die zur Bildung von Mischkristallen notwendig sind, die sich für die MALDI-Massenspektrometrie eignen.

Eingegangen am 18. Dezember 1995 [Z 8656]

**Stichworte:** Dichroismus · Farbstoffe · Massenspektrometrie · Polarisationspektroskopie

- [1] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193 A–1203 A; S. Borman, *Chem. Eng. News* **1995**, *73* (25), 23–35.
- [2] K. Strupat, M. Karas, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1991**, *111*, 89–102.
- [3] B. Kahr, J. Chow, M. J. Peterson, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 584–586; M. P. Kelley, B. Janssens, B. Kahr, W. J. Vetter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5519–5520; M. Rifani, Y.-Y. Yin, D. S. Elliott, M. J. Jay, S.-H. Jang, M. P. Kelley, L. Bastin, B. Kahr, *ibid.* **1995**, *117*, 7572–7573.
- [4] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1891**, *8*, 543–553; *Ann. Phys. Chem.* **1894**, *51*, 47–76.
- [5] P. Gaubert, *Z. Kristallogr.* **1906**, *43*, 501 (zuerst in *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1905**, *28*, 286–304); b) P. Gaubert, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1906**, *142*, 219–221.
- [6] Gaubert verwendete die von Groth mit der klassischen Goniometrie ermittelten Indices (*Chemische Kristallographie*, Bd. 4, Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1909**). Um sie neueren Konventionen anzugleichen, sollten die  $k$ -Werte verdoppelt werden (vgl. Lit. [10]).
- [7] A. Neuhaus, *Z. Kristallogr.* **1943**, *105*, 161–219; A. N. Winchell, *The Optical Properties of Organic Compounds*, McCrone Research Institute, Chicago, IL, **1987**, S. 122.
- [8] Die Intensität wurde über ein Mikroabsorptions-Spektrophotometer, welches aus einem Olympus-Polarisationsmikroskop konstruiert wurde, quantitativ bestimmt.
- [9] Metallisch grüne Nadeln von 2:Hydrogenphthalat:3 wurden durch langsames Verdampfen von EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen (1:1) gezüchtet, die 0.4 g (0.024 mol) **3** und 0.56 g (0.006 mol) 2-Oxalat enthielten; Schmp.  $167\text{--}170^\circ\text{C}$ ; Kristalldaten:  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$ ,  $M = 660.72\text{ g mol}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.29 \times 0.20 \times 0.16\text{ mm}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.251(1)$ ,  $b = 13.655(1)$ ,  $c = 18.345(1)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 110.87(1)$ ,  $\beta = 91.76(1)$ ,  $\gamma = 101.42(1)^\circ$ ,  $V = 1644.0(1)\text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.335\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 7.275\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 1.5418\text{ Å}$ ,  $Z = 2$ , 7270 gesammelte Reflexe, 4062 beobachtete ( $I > 3.0\sigma(I)$ ) mit  $5^\circ < 2\theta < 149^\circ$ . Die Intensitätsdaten wurden bei Raumtemperatur mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Kappa-Achse und rotierender Anode gesammelt;  $\omega$ -2  $\theta$ -Scan-Methode, Korrektur für Lorentz- und Polarisationsseffekte. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden – mit Ausnahme von H(1) und H(2) – geometrisch ideal positioniert. H(1) und H(2) wurden in der Differenzelektronendichtekarte lokalisiert und nach einem Riettermodell unter Verwendung der in CRYSTALS (D. Watkin, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1994**) enthaltenen Routinen verfeinert ( $d(\text{C-H}) = 0.96\text{ Å}$ ).  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.073$  für 445 Parameter; maximale und minimale Restelektronendichte:  $0.33\text{--}0.40\text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-18,“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 36-0 33; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] Die Verbindung  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$  wurde erstmals von Lindenberg hergestellt: W. Lindenberg, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11*, 151–157.
- [11] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1687–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- [12] Eine Übersicht über Strukturen von Triarylmethyl-Kationen: B. Kahr, M. P. Kelly in *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Supramolecular Stereochemistry* (Hrsg.: J. S. Siegel), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 203–222; B. Kahr, J. E. Jackson, D. L. Ward, S.-H. Jang, J. F. Blount, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *48*, 324–329.
- [13] S. Hamai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2099–2106.
- [14] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111–134; *ibid.* **1976**, *42*, 223–236.
- [15] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1902–1909.
- [16] R. C. Beavis, J. N. Bridson, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1993**, *26*, 442–447.
- [17] K. Schneider, B. T. Chait, *Org. Mass Spectr.* **1993**, *28*, 1353–1361.