

- [3] G. Becker, W. Becker, G. Uhl. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 21–35.
- [4] H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschek, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 208–213.
- [5] a) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *29*, 23–29; b) H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 959–961; c) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1903–1906; d) Es existiert auch ein dikationisches Analogon: J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 101–106, zit. Lit.
- [6] Diese P-P-Kupplung ist beim P-methylsubstituierten Phosphinomethanid reaktionsbestimmend und führt letztlich zum isolierbaren Bis-Ylid $(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}=\text{PMe}_2-\text{PMe}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_2)$: H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 517–518. Dieser Schritt ist beim P-phenylsubstituierten Analogon entgegen früheren Berichten (H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 95–105) auszuschließen. Siehe hierzu auch: P. Braunstein, R. Hasselbring, A. DeCian, J. Fischer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 691–695. Dementsprechend reagiert **3** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht mit überschüssigem **1**, wie unabhängig gezeigt werden kann.
- [7] Auf einen Nachweis der reduzierten Phosphorspezies wurde aber verzichtet, so daß die Formulierung in Gleichung (b) als Li_3P nur die gewählte Stöchiometrie verdeutlicht, aber durchaus im Einklang mit entsprechenden Formulierungen in Lit. [1] steht.
- [8] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **2a** und **2b** durch Umkristallisieren aus Pentan. **2a** [2b]: $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{P}_2\text{Si}[\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{AsP}_2\text{Si}]$, triklin [triklin], Raumgruppe $P\bar{1}$ [$P\bar{1}$], $a = 9.606(1)$ [9.687(1)], $b = 16.227(1)$ [16.317(1)], $c = 17.172(1)$ [17.274(1)] Å, $\alpha = 106.30(2)$ [106.35(1)], $\beta = 90.13(2)$ [90.34(1)], $\gamma = 93.12(2)$ [92.55(1)], $V = 2564.9(9)$ [2616.9(3)] Å³, $Z = 4$ [4] (jeweils zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $\rho_{\text{ber}} = 1.260$ [1.346] g cm⁻³, MoK_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.86$ [14.81] cm⁻¹. 11157 [9108] symmetrieeunabhängige Daten gemessen mit ω -2θ-scans bei $-120(2)$ [−68(2)] °C im 20-Bereich [°] 2–54 [3–50]. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit B_{H} [U_{H}] = 1.3 B_{eq} , c [1.2–1.5 U_{eq}]. Verfeinerung der Positionsparameter mit MolEN gegen F (für **2a**) und mit SHELXL-93 gegen F^2 (für **2b**). $R = 0.0287$ [0.0311], $R_w = 0.0480$ [0.0747] für 8849 [7116] Strukturfaktoren $F_0^2 \geq 3 \sigma(F_0^2)$ [$F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$] und 577 [583] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [9] Dieser kurze nichtbindende Abstand ist typisch für viele Diphosphinomethanidkomplexe. Er beträgt beispielsweise in $\text{Br}_2\text{B}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$ 5.59(1) Å: H. H. Karsch, K. Zellner, A. Schier, noch unveröffentlicht. Bei 1,3-Diphospheten ist dieser Abstand wegen der Wechselwirkung der carbanionoiden C-Atome noch viel kleiner, z.B. 2.39 Å in $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si}_2)_2\text{P}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2$ [5b].
- [10] Dabei ist das Ausmaß einer möglichen Ladungsdelokalisierung im Sinne Heteroallylkation/P-Anion unberücksichtigt, vgl.: G. Alcaraz, A. Acebedo, M. Niger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2458–2462.
- [11] Zweifach koordiniertes P-Atom mit (formal) zwei freien Elektronenpaaren wie in R_2P^- .
- [12] Diese Betrachtungsweise trägt auch der bei Bindungen zwischen gleichen Elementen ansonsten obsoleten Zuordnung der Oxidationsstufe +1 für die zweibindigen P- und As-Atome Rechnung.
- [13] P-Chlor-Methylenphosphorane sind bekannt: O. I. Kolodyazhnyi, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 391–409; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *475*, 18–26. Sie können z.B. mit AlCl_3 in die Kationen überführt werden: N. Burford, R. E. v. H. Spenze, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5006–5008; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92–94, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99–101. Allerdings sind C-phosphinosubstituierte P-Chlor-Methylenphosphorane wie **3** und ihre Kationen, z.B.: $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]^+$ **3a** bisher nicht beschrieben. **3a** läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen, wenn **3** mit NaBH_4 umgesetzt wird. Andererseits entsteht **4** auch bei der Umsetzung der Mischung **2a/3** mit GeCl_4 ; das Gegenion ist $[\text{GeCl}_4]^-$. Dies belegt, daß für die Chloridabstraktion aus **3** die Gegenwart eines (starken) Nucleophils essentiell ist. Mit dem starken Chloridacceptor AlCl_3 bildet **3** allerdings eine neue Spezies, deren ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = +67.26$ erscheint und dem „Diphosphinocarbocation“ **3a** zugeordnet werden kann. Eine eindeutige Identifizierung von **3a** steht allerdings noch aus.
- [14] Kristallstrukturbestimmung: Kristalle von 4-BPh₄ durch Umkristallisieren aus THF. $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{BP}_2\text{Si}_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.817(1)$, $b = 18.639(1)$, $c = 25.665(2)$ Å, $\beta = 94.08(1)$ °, $V = 7070.0(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.185$ g cm⁻³, MoK_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 20.6$ cm⁻¹, 12373 symmetrieeunabhängige Daten gemessen mit ω -scans bei $-68(2)$ °C im 20-Bereich [°] 3–50. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, H-Atome auf berechneten Positionen mit $U_{\text{H}} = 1.2–1.5 U_{\text{eq}, \text{c}}$. Verfeinerung der Positionsparameter mit SHELXL-93 gegen F^2 , $R = 0.0403$, $R_w = 0.0950$ für 8783 Strukturfaktoren $F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$ und 799 Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [15] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297–298, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296.
- [16] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153–161.
- [17] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404–406, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402–404.
- [18] H. H. Karsch, G. Baumgartner, noch unveröffentlicht (1991); für $\text{Pb}[\text{C}(\text{PPh}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$ siehe: A. L. Balch, D. E. Oram, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1906–1912.
- [19] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784–7786; b) M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [20] a) G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, Vol. 6, 371–375. b) R. Weiß, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [21] a) F. Sh. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. Sh. Sirdikova, V. V. Moskva, *J. Gen. Chem.* **1990**, *60*, 1585–1589, zit. Lit.; *Zh. Obrsch. Khim.* **1990**, *60*, 1775–1779, zit. Lit.; b) N. Burford, P. Losier, S. V. Sereda, T. S. Cameron, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6474–6475; zit. Lit.
- [22] Dem steht auch nicht entgegen, daß in der Schreibweise mit Formalladungen das zentrale Phosphoratom eine negative Ladung erhält, z.B. kommt im „Triphosphenium-Ion“ $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}-\text{PPh}_3]^+$ [1b] dem Phosphor eine negative Formalladung zu. Die Beschreibung als Phosphan-Basenaddukt eines Trioniosubstituierten Phosphans [20a] mit teilweisem Ladungsausgleich durch zwei Carbanionfunktionen ist sehr künstlich. Allerdings wird so deutlich, daß **4** auch als erstes Phosphan-Phosphanaddukt aufgefaßt werden kann – wenn auch mit sehr speziellen Phosphanen.
- [23] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1441–1456.
- [24] L. Lamandé, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 1–24.
- [25] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65–71.
- [26] Anmerkung bei der Korrektur (21. August 1996): Bei dem nach Einreichung dieser Zuschrift publizierten ersten Triphosphet tragen die 1,3-P-Atome je zwei Aminogruppen: W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1512–1514.

Möglichkeiten pH-abhängiger Selbstorganisation von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerken **

Hans Bock*, Wolfgang Seitz, Mark Sievert, Markus Kleine und Jan W. Bats

Donator/Acceptor-Komplexe $\{\text{D}^{\delta+} \cdots \text{A}^{\delta-}\}$ ^[1, 2] zwischen Donator-Molekülen geringer Ionisierungsenergie, die auch als Lewis-Basen, Nucleophile oder Reduktionsmittel wirken, und Elektronenmangel-Acceptor-Molekülen mit ihren Funktionen als Lewis-Säuren, Elektrophile oder Oxidationsreagentien werden durch schwache Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten und können daher Zwischenprodukte entlang mikroskopischer Substitutions- oder Redox-Reaktionspfade sein^[1d, 2]. Ihre faszinierende Farbigkeit beruht auf der langwelligeren Anregung eines kurzlebigen Ladungstransfer-Zustandes $\{\text{D}^{+} \cdots \text{A}^{-}\}$ ^[1a]. Für ihre Grundzustände sichern Strukturanalysen an gezielt in gemischten Stapeln kristallisierten Aggregaten aus Sechsring-Donatoren und Sechsring-Acceptoren^[2c–g], daß sich die Bindungslängen und Winkel der Einzelkomponenten bei ihrer π-Komplexbildung nicht ändern. Versuche, durch kürzere Donator ··· Acceptor-Abstände die π-Wechselwirkung zu verstärken und hierdurch erkennbare Strukturstörungen zu

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. W. Seitz, Dipl.-Chem. M. Sievert, Dipl.-Chem. M. Kleine, Dr. J. W. Bats
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 89. Mitteilung: H. Bock, K. Zierner, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, im Druck.

erzeugen, führten zu den an drei Beispielen beschriebenen Kristallisationen von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerken^[3].

1) In Molekülkristallen von Donator/Acceptor-Komplexen mit Fischgräten-Muster lässt sich dieses durch zusätzliche Wasserstoffbrücken eingebeben^[2a]: Dies belegt ein Austausch des Acceptors 1,2,4,5-Tetracyanbenzol durch das ebenfalls tetracyansubstituierte Hydrochinon (Abb. 1), welches je nach Ba-

bem Eisessig^[6] führt überraschend zum doppelt hydratisierten Polymer {Perylen ··· 1,2,4,5-Tetracyanhydrochinon (H_2O_2)₂} (Abb. 2).

Der Einbau zweier Wassermoleküle streckt das 265 pm lange Wasserstoffbrücken-Paar (-CN ··· HO-)₂ des Pyren-Adduktes (Abb. 1 und 2) im analogen Perylen-Komplex mit Verknüpfungen (-CN ··· HO(H) ··· HO-)₂ auf einen Abstand $d_{\text{N} \cdots \text{O}} = 565$ pm! Bei ähnlichen Interplanar- π -Abständen von 340 oder

337 pm, welche dem doppelten van-der-Waals- π -Standardradius von 340 pm entsprechen, ändern sich die π -Überlappungen der polycyclischen Kohlenwasserstoff-Donatoren mit dem Tetracyanhydrochinon-Sechsring drastisch (Abb. 1 und 2): Bei Pyren wird ein trigonales C-Zentrum und bei Perylen ein ringverknüpfenes C_2 -Fragment überdeckt. Da auch Pyren eine zentrale CC-Bindung und Perylen trigonale C-Zentren aufweisen, ist in Analogie zu den Benzol-Dimeren in der Gasphase^[7] geplant, die vermutlich geringen Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Sechsring-Überlappungen an geeigneten Modell-Verbindungen durch Dichtefunktional-Berechnungen^[2b] zu überprüfen. Näherliegend ist zunächst die Annahme dominanter Packungseffekte, welche auch bei geringfügigen Differenzen in den Gittersublimationsenergien die Kristallstruktur entscheidend beeinflussen^[8]. Jedenfalls führen die verschiedenartigen Überlappungsanordnungen zu einem größeren Platzbedarf für Perylen (Abb. 2) und damit unter ähnlichen Kristallisationsbedingungen^[5, 6] zur

Hydrat-Aufweitung der Polymerkette als einer interessanten Einbauvariante von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerke.

3) Eine dritte Möglichkeit, Donator-Moleküle in H-verbrückte Schichten des Acceptors 1,2,4,5-Tetracyanhydrochinon einzulagern, ist im Komplex {Tetracyanhydrochinon-Anion ··· N,N'-Tetramethylbenzidinium-Dikation(H_2O)₂} (Abb. 3) realisiert [2g]. Durch Protonenübertragung von zwei Hydrochinon-Molekülen entstehen doppelt protonierte Tetramethylbenzidin-Dikationen, welche über zusätzliche Hydrat-Wasserstoffbrücken beidseits an die Polymerketten ebenfalls H-verbrückter Tetracyanhydrochinon-Monoanionen fixiert sind (Abb. 3; alle H gefunden). Nach dem Protonentausch der Donator/Acceptor-Funktionen resultieren relativ lange Interpla-

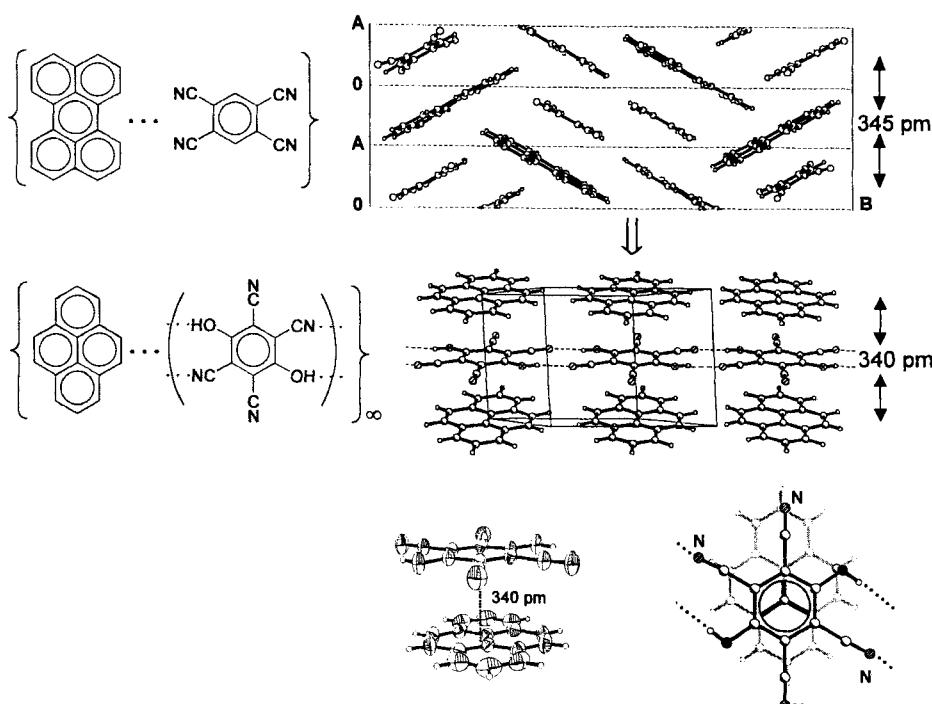


Abb. 1. Einkristallstrukturen der Donator/Acceptor-Komplexe {Perylen ··· 1,2,4,5-Tetracyanbenzol} und {Pyren ··· 1,2,4,5-Tetracyanhydrochinon} mit Gitteranordnungen im Fischgräten-Muster bzw. durch Wasserstoffbrücken eingegebneten parallelen Schichten sowie Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) und Aufsicht (vgl. Text).

senstärke des Wasserstoffbrücken-Partners Netzwerke mit Kontakten -CN ··· HO- ($\text{p}K_{\text{B}} \approx -11$) oder >NH⁺ ··· O⁻ ($\text{p}K_{\text{B}} \approx 8$) und kooperativen Effekten von etwa 2 kJmol⁻¹ (10%) bzw. 18 kJmol⁻¹ (32%)^[4] bildet.

Das Fischgräten-Muster^[1b] des Komplexes {Perylen ··· 1,2,4,5-Tetracyanbenzol}^[2a] wird in {Pyren ··· Tetracyanhydrochinon}^[5] durch vier zusätzliche Wasserstoffbrücken -CN ··· HO- eingebettet, zugleich wird der Interplanar- π -Abstand Donator ··· Acceptor um 5 pm auf den doppelten van-der-Waals- π -Radius von $2 \times 170 = 340$ pm^[3a] verkürzt. Trotzdem sind keine signifikanten Strukturänderungen der Donator- und Acceptor-Komponenten infolge Komplexbildung zu erkennen. PM3/CI- und AM1/CI-Berechnungen^[2g] ausgehend von den Kristallstrukturdaten, welche die langwelligen Charge-Transfer (CT)-Übergänge der violetten bzw. dunkelroten Dichlormethan-Lösungen bei 19 000 oder 21 000 cm⁻¹ reproduzieren, sagen für die Grundzustände der Einzelkomplexe nur Ladungstransfer-Anteile von weniger als 0.1 Elektronen voraus. Ladungsbedingte Strukturstörungen sind danach nicht zu erwarten.

2) Kristallisation des Donator/Acceptor-Komplexes zwischen Perylen und Tetracyanhydrochinon aus hei-

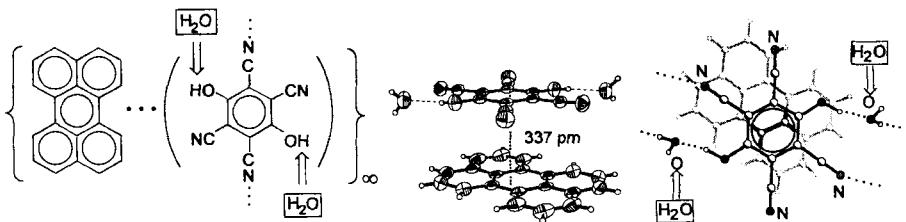


Abb. 2. Einkristallstruktur des Donator/Acceptor-Komplexes {Perylen ··· 1,2,4,5-Tetracyanhydrochinon(H_2O)₂} : Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) und Aufsicht; vgl. {Pyren ··· 1,2,4,5-Tetracyanhydrochinon} (Abb. 1) sowie Text.

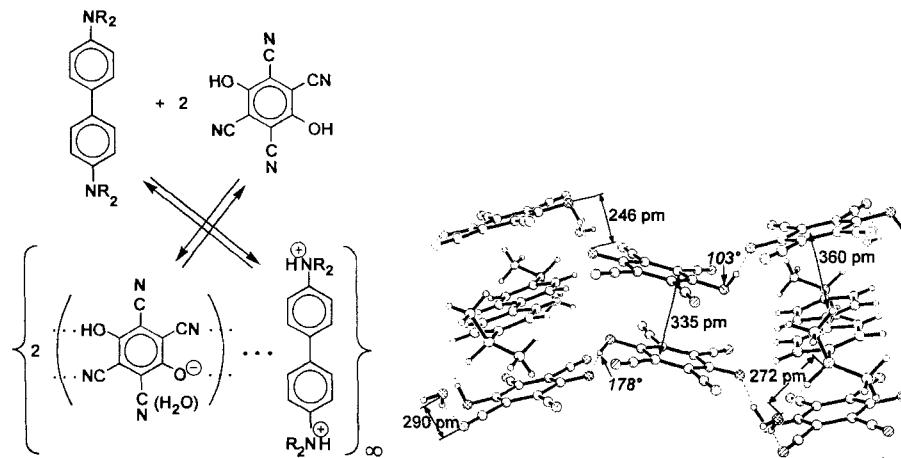


Abb. 3. Schema des Protonentransfers zwischen *N,N'*-Tetramethylbenzidin und Tetracyanhydrochinon sowie Einkristallstruktur des resultierenden Donator/Acceptor-Komplexes in einem polymeren Wasserstoffbrücken-Netzwerk.

nar- π -Abstände {Benzidin $^{2+}$... Hydrochinon $^{-}$ } von 360 pm (Abb. 3), während die zwischen den vermutlich packungsbedingt planparallelen Hydrochinon-Anionen nur 335 pm betragen. In den verschiedenartigen Wasserstoffbrücken sind die Heteroatomzentren 246 pm ($O(H)\cdots O$), 272 pm ($N^+(H)\cdots O$) und 290 pm ($N\cdots(H)O$) voneinander entfernt, so daß insgesamt ein energetisch günstiges Wasserstoffbrücken-Netzwerk^[1b, 3c, 9] gebildet wird.

Es liegt auf der Hand, daß Donator/Acceptor-Komplexe in Wasserstoffbrücken-Netzwerken neue Aspekte für neue Materialien eröffnen. Die drei vorgestellten Beispiele – eingebnete Schichten gemischt gestapelter Donatoren und Aczeptoren, Wasserstoffbrücken-Netzwerk-Erweiterung durch Hydratwasser zum Einschluß größerer π -Donatoren sowie Tausch der Donator/Acceptor-Funktionen durch Protonenaustausch – sollen dazu anregen, die vielfältigen Möglichkeiten dieser pH-abhängigen molekularen Selbstorganisation weiterhin zu erkunden.

Eingegangen am 21. September 1995,
veränderte Fassung am 17. Mai 1996 [Z 8416]

Stichworte: Donator/Acceptor-Komplexe · Selbstorganisation · Strukturanalysen · Wasserstoffbrücken

- [1] Folgende ausgewählte Zusammenfassungen illustrieren die vielfältigen Aspekte von Donator/Acceptor-Komplexen: a) Elektronenspektren: R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London, 1969; G. Briegleb, *Elektronen-Donator/Acceptor-Komplexe*, Springer, Berlin, 1961; b) Strukturen: G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1989; c) Reaktivität: J. K. Kochi, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 255; d) Zwischenprodukte in Substitutions- oder Redoxreaktionen: W. Kaim, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1984**, 32, 436; L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987 und jeweils zit. Lit.
- [2] Eigene Untersuchungen an Donator/Acceptor-Komplexen: a) H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 155; b) H. Bock, Z. Havlas, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2345; c) H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, J. W. Bats, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.* **1996**, 101, 234; d) H. Bock, M. Kleine, *Z. Phys. Chem.* **1996**, im Druck; e) H. Bock, M. Sievert, H. Schödel, M. Kleine, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, im Druck; f) H. Bock, K. Zierner, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *ibid.* **1996**, 51, im Druck; g) unveröffentlichte Ergebnisse: Dissertationen von W. Seitz, A. Rauschenbach, K. Zierner, Universität Frankfurt, 1995, sowie von M. Kleine, Universität Frankfurt, 1996.
- [3] Zusammenfassungen eigener Untersuchungen über Wasserstoffbrücken: a) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550; b) H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 155; c) H. Bock, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Rel. Elem.* **1994**, 87, 23; d) *Akad. Wiss. Lit. Mainz, Abh. Math.-Naturw. Klasse* **1995**, 1 (F. Steiner Verlag, Stuttgart, 1995) und jeweils zit. Lit.
- [4] H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 411.
- [5] Kristallisation des 1:1-Komplexes {Pyren...Tetracyanhydrochinon}: 210 mg (1 mmol) 2,3,5,6-Tetracyanhydrochinon werden in 10 mL konz. Essigsäure gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 202 mg (1 mmol) Pyren in 15 mL Dichlormethan versetzt. Nach langsamem Abkühlen der tiefgelben Lösung und langsamem Abziehen von etwa 2/3 des Lösungsmittel-Gemisches bei 200 mbar kristallisieren innerhalb 3 d dunkelrote Quadrate, welche vorteilhaft in der Lösung unter Argon aufbewahrt bleiben. Kristallformat $0.12 \times 0.20 \times 0.25$ mm. $C_{26}H_{14}N_4O_2$ ($M_r = 412.41$ g mol $^{-1}$). $a = 709.2(1)$, $b = 8.37.8(1)$, $c = 866.4(2)$ pm, $\alpha = 112.92(1)$, $\beta = 92.86(1)$, $\gamma = 92.08(1)$; $V = 472.7(3) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 1$, $\rho_{ber.} = 1.449$ g cm $^{-3}$ (Raumtemperatur), $\mu(Cu_K) = 0.77$ mm $^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P-1$, (Int. Tables Nr. 2). ENRAF-NONIUS-CAD-4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 1502 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$, davon 1360 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS und SHELXL93), $N = 1360$, $N_p = 147$, $R = 0.0378$, $wR2 = 0.1083$, $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0604 P)^2 + 0.10 P$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$. Restelektronendichte: max. 0.18 e Å $^{-3}$, min. -0.14 e Å $^{-3}$, GOOF = 1.070. Die C-, N- und O-Lagen wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Siehe auch [10].
- [6] Kristallisation des 1:1-Komplexes {Perylen...Tetracyanhydrochinon-(H₂O)₂}: 210 mg (1 mmol) 2,3,5,6-Tetracyanhydrochinon werden in 10 mL konz. Essigsäure gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 252 mg (1 mmol) Perylen in 10 mL Dichlormethan versetzt. Nach langsamem Abkühlen der gelben Lösung und langsamem Abziehen von etwa 2/3 des Lösungsmittel bei 200 mbar kristallisieren innerhalb 3 d schwarze Nadeln, welche vorteilhaft in der Lösung unter Argon aufbewahrt bleiben. Kristallstrukturbestimmung: Kristallformat $0.07 \times 0.07 \times 0.95$ mm. $C_{30}H_{18}N_4O_4$ ($M_r = 516.0$ g mol $^{-1}$). $a = 1055.3(1)$, $b = 720.8(1)$, $c = 1566.3(2)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.42(1)$, $V = 1175.4(4) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.408$ g cm $^{-3}$ (Raumtemperatur) $\mu(Cu_K) = 0.79$ mm $^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tables Nr. 14). ENRAF-NONIUS-CAD-4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4349 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 130^\circ$, davon 1915 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS und SHELXL93), $N = 1915$, $N_p = 182$, $R = 0.0363$, $wR2 = 0.1050$, $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0617 P)^2 + 0.17 P$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$. Restelektronendichte: max. 0.20 e Å $^{-3}$, min. -0.12 e Å $^{-3}$, GOOF = 1.047. Die C-, N- und O-Lagen wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome des Hydratwassers werden isotrop frei verfeinert. Siehe auch [10].
- [7] B. P. Hobza, H. L. Selzle, W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3506.
- [8] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 76.
- [9] Vgl. beispielsweise G. A. Jeffrey, W. Saenger *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Heidelberg, 1992; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1987, S. 355–376; J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91–124; R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320; R. Desiraju, *ibid.* **1991**, 24, 290.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-391036 und 391037 angefordert werden.