

135. Strukturen und Molekül-Eigenschaften ladungsgestörter Moleküle

52. Mitteilung¹⁾

2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanionen in Lösung und im Kristall

von Hans Bock*, Andreas John, Christian Näther und Klaus Ruppert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt/Main

(28.III.94)

Structures and Molecular Properties of Charge-Perturbed Molecules. 2,3-Diphenylquinoxaline Radical Anions in Solution and in Crystals

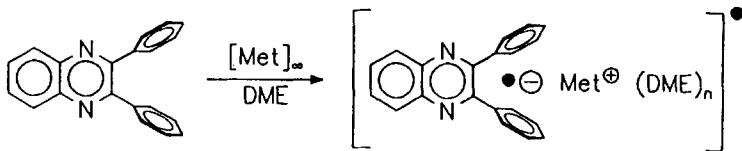
The Na^{\oplus} and K^{\oplus} radical-ion salts of 2,3-diphenylquinoxaline seem to be (according to a structural database search) among the first ones of N-heterocyclic radical anions in crystals. The one-electron reduction in aprotic 1,2-dimethoxyethan (DME) solution at metal mirrors and the crystallization under Ar have been preceded by cyclovoltammetric (CV) and ESR/ENDOR measurement. The first electron insertion at -1.63 V proves to be reversible, whereas the irreversible second step, which is accompanied by an overcrossing of the CV line, can be rationalized by an 'ECE-DISP' mechanism via a dianion redox disproportionation. The ENDOR spectrum resolves four ${}^1\text{H}$ couplings and allows to simulate the ESR spectrum including the ${}^{14}\text{N}$ hyperfine splittings. Both dark-blue single crystals of the radical ion salts [$2,3\text{-diphenylquinoxaline}^{\cdot\ominus} \text{Met}^{\oplus}(\text{DME})$] show unexpected similarities for $\text{Met}^{\oplus} = \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}$ despite the 36-pm difference in their ionic radii. The largest structural changes inflicted by the one-electron reduction of the N-heterocyclic molecule are observed in the vicinity of the N-centers bearing the highest effective nuclear charge. The DME-chelated metal cations coordinate at the N electron pairs and form $\text{Met}^{\oplus}(\text{DME})$ -bridged polymer chains of the radical anion, which are differently undulated in the Na^{\oplus} and K^{\oplus} radical anion salts. The take-home lesson suggests that many more N-heterocyclic molecules might be analogously reduced under optimized conditions and isolated as single crystals.

Einleitung. – N-Heterocyclen wie Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin spielen als Komplex-Liganden in der Chemie der Übergangsmetalle [4] eine wichtige Rolle. Auch ihre Radikal-Anionen und Dianionen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, welche so unterschiedliche Bereiche wie Ionenpaar-Bildung [5], Polymerisation [6], Photographie und Xerographie [7] oder antimikrobielle Aktivität [8] betreffen. Mit der Ausnahme von Natriocryptatium [9] ist jedoch nach Suche in der *Cambridge Structural Database* bislang noch kein Alkalikation-Kontaktionenpaar eines N-heterocyclischen Radikal-Anions durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert worden.

Eine interessante, für Einelektronen-Reduktion geeignete Verbindungsklasse bilden die Chinoxaline, die als DNA-intercalierende Komponenten in Antibiotika sowie Cytostatika Verwendung finden [10] und mit ihren intermediär auftretenden Radikal-Anionen als Bleichkatalysatoren in der Farbphotographie [11] dienen können. Hier wird ausgehend von cyclovoltammetrischen und ESR/ENDOR-spektroskopischen Untersuchungen an 2,3-Diphenylchinoxalin in aprotischen Lösungen, seine präparative Umsetzung in Dimethoxyethan(DME)-Lösung mit Na- und K-Metallspiegeln ($\text{Met} = \text{Na}, \text{K}$) beschrieben [2] (*Schema 1*).

¹⁾ 51. Mitteilung: [1]. Teil der Dissertation von A. J. [2]. Vorläufige Mitteilung: [3].

Schema 1



Unter Ar bilden sich Kristalle in Form blauvioletter Quader, deren Einkristall-Strukturbestimmungen das Entstehen der angestrebten Alkalikation-Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin belegen.

Cyclovoltammetrische Messungen. – Für die Kristall-Züchtung insbesondere von lufotempfindlichen Verbindungen wie eines Alkalusalzes von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikal anion haben sich vorausgehende cyclovoltammetrische Messungen (Fig. 1) bewährt, welche Informationen über das erforderliche Halbstufen-Reduktionspotential und über gegebenenfalls zu berücksichtigende kinetische Effekte an der Elektrodenoberfläche liefern: 2,3-Diphenylchinoxalin wird danach in MeCN-Lösung mit 0,1 m $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ als Leitsalz (vgl. *Exper. Teil*) bei $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1,63$ V in einer Einelektronen-Reduktion [12] mit $\Delta E = 62$ mV reversibel in sein Radikal-Anion übergeführt (Fig. 1, a). Bei einem kathodischen Peakspitzenpotential $E_p^c = -2,32$ V erfolgt eine zweite irreversible Elektroneneinlagerung, und nach Überschreiten dieses Potentialwertes tritt bei Vorschubgeschwindigkeiten $v \geq 50$ mV/s zusätzlich ein Reoxidationspeak bei $-0,58$ V auf (Fig. 1, b), dessen Entstehen durch eine Beschränkung des Messbereiches auf die erste Reduktionsstufe (Fig. 1, a) verhindert werden kann.

Bei Potentialumkehr nach der zweiten Reduktionswelle findet eine Linienüberkreuzung statt (Fig. 1, b), welche auch bei anderen Diazaheterocyclen beobachtet wird [13]. Der auf der Dianion-Stufe von 2,3-Diphenylchinoxalin erfolgende Ringschluss zu Dibenzo-[*a,c*]phenazin-Dianion [14] [15] (Schema 2) kann – wie der Zusatz von Dibenzo[*a,c*]phenazin zur Messlösung belegt (Fig. 1, c) – nicht Ursache dieser Linienüberkreuzung sein, da dessen Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1,34$ V und $E_{1/2}^{\text{RedII}} = -2,01$ V nicht mit den beobachteten Werten übereinstimmen [16]. Hinter dem Phänomen der CV-Linienüberkreuzung verbirgt sich häufig ein sogenannter ‘ECE-DISP’-Mechanismus [17]: Durch chemische Folgereaktion des Reaktionsproduktes bildet sich eine Verbindung, die leichter ein Elektron aufnimmt als das Ausgangsmolekül. Wird diese ECE-Umwandlung von einer zusätzlichen Konproportionierung ($\text{E} + \text{P}^{\ominus\ominus} \rightarrow \text{E}^{\ominus} + \text{P}^{\ominus}$) des nach $\text{E} + \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{E}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{P}^{\ominus}, \text{P}^{\ominus} + \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{P}^{\ominus\ominus}$ gebildeten Produkt-Dianions überlagert, so überkreuzen sich die CV-Linien [17] (Fig. 1, b). Anzumerken ist, dass das reduzierte Produkt P^{\ominus} ein Elektron auf das Ausgangsmolekül E übertragen und dieses hierdurch erneut nach $\text{E}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{P}^{\ominus}$ umlagern kann, so dass der Vorgang als $\text{E} + \text{P}^{\ominus\ominus} \rightarrow 2 \text{P}^{\ominus}$ formuliert werden sollte.

Eine derartige ‘ECE-DISP’-Reaktionsfolge bei 2,3-Diphenylchinoxalin ist in Schema 3 dargestellt. Hiernach entsteht zunächst über das Radikal-Anion das Dianion (a), welches durch H_2O -Spuren [13] zum Beispiel von der Glaswandung sofort zweifach protoniert wird. Das entstehende 1,4-Dihydro-2,3-diphenylchinoxalin nimmt sofort ein Elektron auf (b) und wird anschliessend durch das Radikal-Anion von 2,3-Diphenylchinoxalin erneut oxidiert (c).

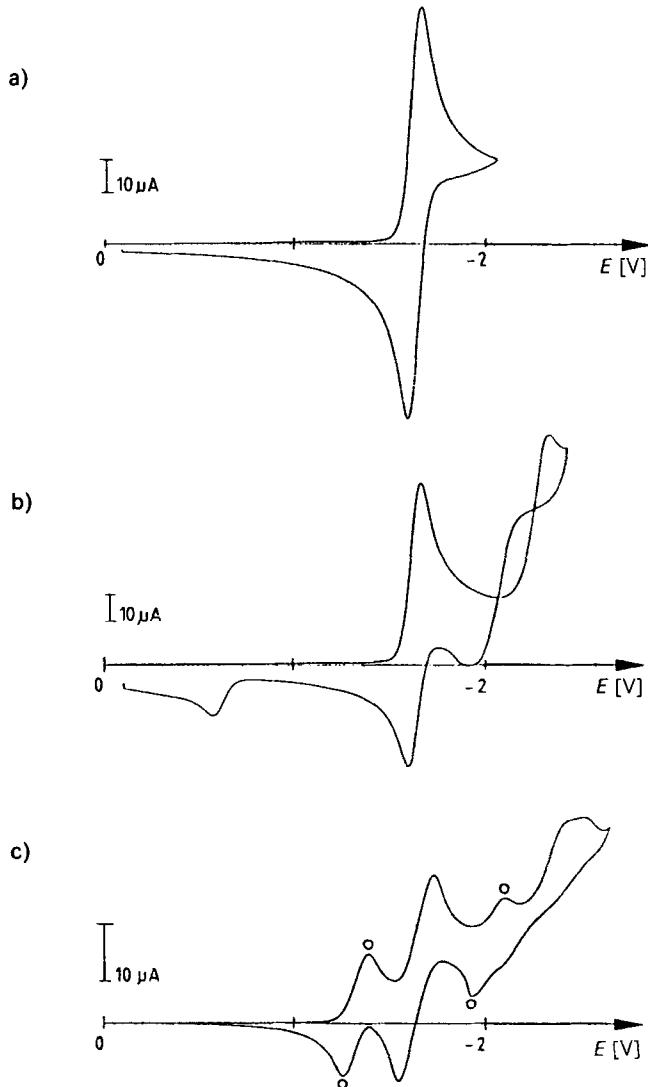
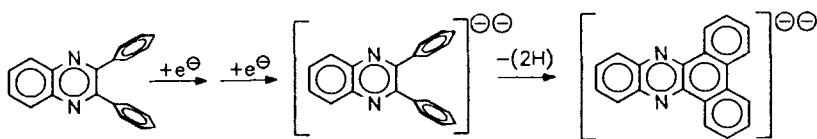
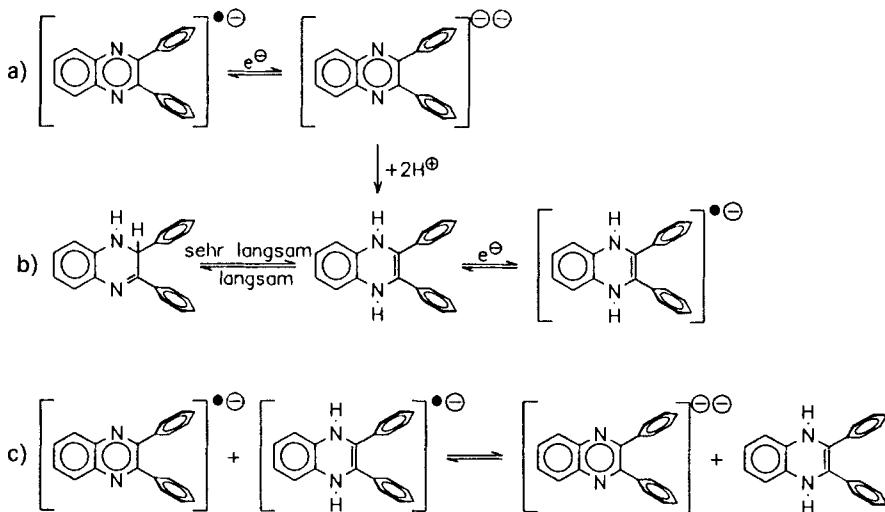


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von 2,3-Diphenylchinoxalin (MeCN/0,1 m $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, GCE vs. SCE) mit Potentialumkehr a) nach der ersten sowie b) nach der zweiten Reduktionswelle. c) In THF-Lösung mit 0,1 m $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ unter Zusatz von Dibenzo[*a,c*]phenazin (mit 'o' gekennzeichnete Peaks).

Schema 2



Schema 3



Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf (*Schema 3*) über einen ‘ECE-DISP’-Mechanismus wird durch das Auftreten des zusätzlichen Oxidationspeaks bei $-0,58$ V im Cyclovoltammogramm (*Fig. 1, b*) gestützt, da in diesem Bereich die Oxidation des gebildeten 1,4-Dihydro-2,3-diphenylchinoxalins zu erwarten wäre (z. B. weist das 1,4-Dimethyl-2,3-dimethylchinoxalinium-Dikation ein zweites Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{II}} = -0,39$ V [18] auf). Bei geringer Vorschubgeschwindigkeit $\tilde{v} \approx 20$ mV/s fehlt diese Oxidationswelle vermutlich wegen der vergleichsweise langsamen Tautomerisierung von 1,4-Dihydro- zu 1,2-Dihydrochinoxalinen [11] (*Schema 3, b*), welche Minuten bis Tage benötigt.

Für die beabsichtigte Herstellung der Na^{\oplus} - und K^{\oplus} -Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikal anion (*Schema 1*) ist das reversible erste Halbstufen-Reduktionspotential von $-1,63$ V günstig; doch sollte eine Dianion-Bildung unter anderem durch das Kation-chelatisierende Lösungsmittel DME verringert werden. Jedenfalls ist wegen des Reduktionsverlaufes (*Schema 3, a → b*) während der Kristallzüchtung auf extrem niedrige Protonenkonzentration (vgl. [5]: $c_{\text{H}^{\oplus}} < 1$ ppm) zu achten.

ESR-ENDOR-Spektren von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikal anion. – Die Einkristallzüchtung der Na^{\oplus} - und K^{\oplus} -Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikal anion (*Schema 1*) erfordert zusätzliche ESR/ENDOR-Untersuchungen, zumal bislang nur die ^{14}N -Kopplung $a_{\text{N}} = 0,530$ mT und eine einzige der ^1H -Kopplungen $a_{\text{H}} = 0,187$ mT aufgelöst werden konnten [19]. Die selektive Einelektronen-Reduktion zum ‘freien’ Radikal anion [$2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus}$] gelang in THF- oder DME-Lösung mit [2.2.2]Kryptandzusatz mit einem Kalium-Metallspiegel unter Ar.

Im ESR-Spektrum bei 260 K (*Fig. 2, a*), welches um einen g-Faktor von $2,0031$ zentriert ist, wird ein bei Radikal-Anionen von N-Heterocyclen häufig anzutreffendes Phänomen [20] beobachtet: Die Randlinien sind gegenüber denen im Zentrum stark verbreitert. Ursache dieser selektiven Linienverbreiterung sind die bei tieferen Tempera-

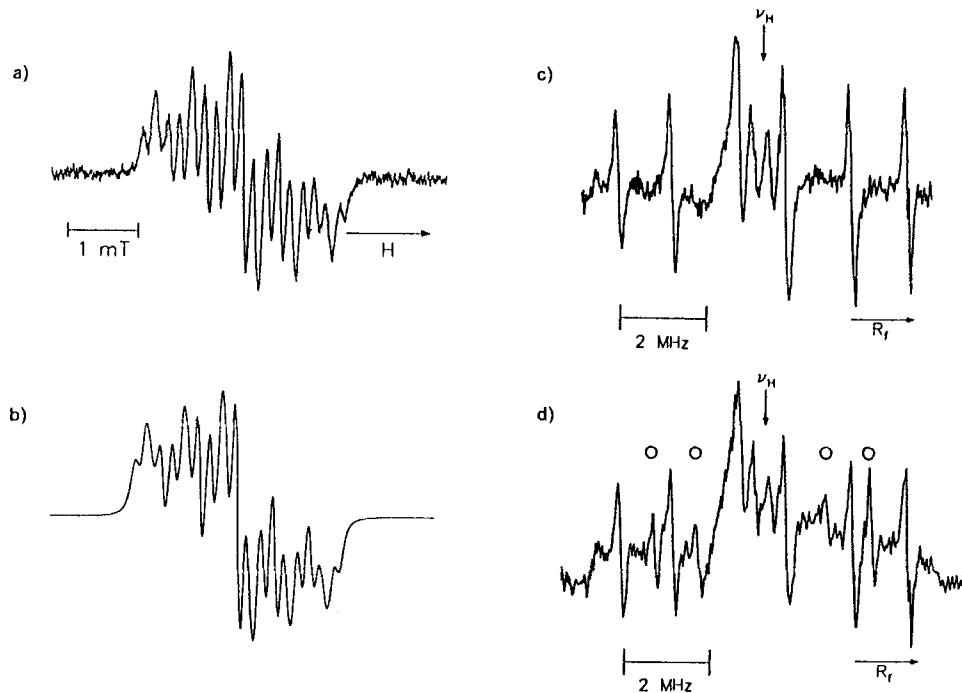


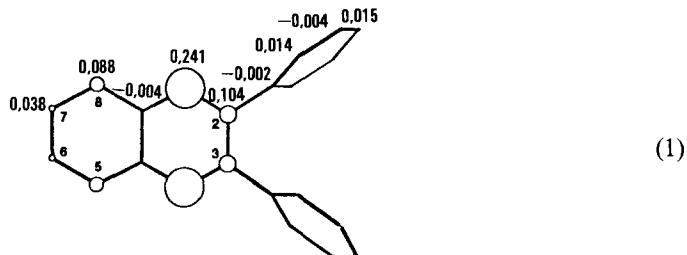
Fig. 2. Radikal-Anion von 2,3-Diphenylchinoxalin. a) ESR-Spektrum bei 260 K in THF und b) seine Simulation sowie c) ENDOR-Spektrum bei 200 K in DME. d) ENDOR-Spektrum des Li-Metall-Reduktionsproduktes von 2,3-Diphenylchinoxalin in DME bei 200 K (○: nicht von [2,3-Diphenylchinoxalin]^{·-} stammende Signale).

turen verlangsamte Molekül-Bewegung und die hierdurch auftretenden Anisotropien der g- und A-Tensoren [20], welche alle Übergänge mit $M_N = \pm 2$ und ± 1 stärker betrifft als solche mit $M_N = 0$.

Informativer ist das ENDOR-Spektrum (Fig. 2, c), in welchem vier ¹H-Kopplungen aufgelöst sind. Diese lassen sich anhand von HMO/*McLachlan*-Spindichten (*I*) für [2,3-Diphenylchinoxalin]^{·-}, berechnet mit den Parametern $h_N = 0,77$, $k_{CN} = 1,01$, $k_{C_{2,3}C_{Ph}} = 0,62$ und $\lambda = 0,9$, mit den üblichen Faktoren $Q_{CH} = -2,7$ mT und $Q_N = 2,3$ mT nach der *McConnell*-Beziehung [21a] wie in Tab. I zuordnen. Die ¹⁴N-Kopplung, $a_N = 0,525$ mT, wird durch die zufriedenstellende Simulation des ESR-Spektrums (Fig. 2, b) ermittelt, welche zugleich die Zuordnung in Tab. I bestätigt: Die höchsten Spindichten finden sich nach (*I*) an den N-Zentren und den Ph-Substitutionszentren C(2) und C(3) und die grössten ¹H-Kopplungen an C(5) und C(8), gefolgt von denen an C(6)

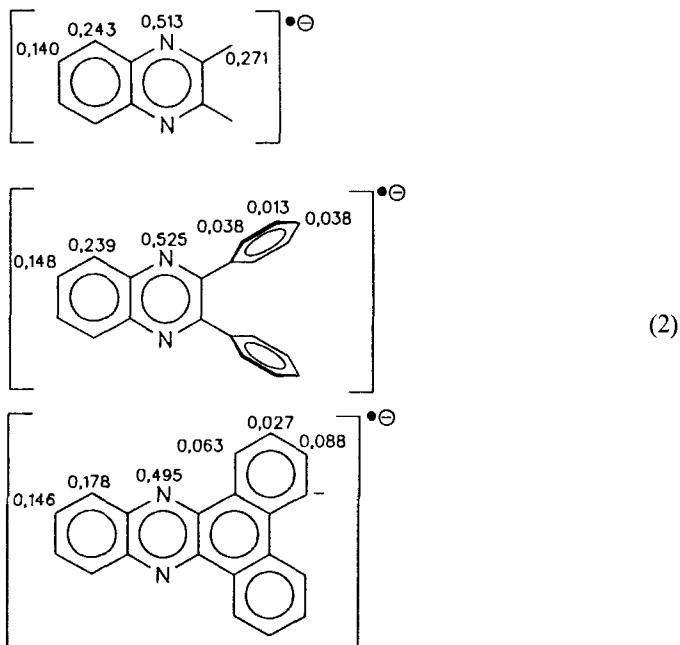
Tab. 1. ¹H- und ¹⁴N-Kopplungen für [2,3-Diphenylchinoxalin]^{·-}

Position						1,4	
	5,8	6,7	ortho	meta	para		
$a_{H_{exp.}}$ [mT]	0,239	0,140	0,038	0,013	0,038	$a_{N_{exp.}}$	0,525
$a_{H_{ber.}}$ [mT]	0,238	0,102	0,037	0,012	0,041	$a_{N_{ber.}}$	9,555



und C(7). In den Ph-Substituenten sind die Spindichten deutlich kleiner und ihre Torsionswinkel ω müssen in den HMO/McLachlan-Berechnungen (1) durch eine winkelabhängige Störung $K_{C_{2,3}C_{Ph}} = K_{CC} \times \cos \omega$ des Coulomb-Terms zwischen C(2) bzw. C(3) und C(1') der Ph-Substituenten berücksichtigt werden [21b], für welche mit $\omega = 51^\circ$ eine optimierte Übereinstimmung erzielt wird. Somit weicht im 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanion in Lösung der Torsionswinkel der Ph-Ringe nur geringfügig von dem im Einkristall zu $\bar{\omega} = 57^\circ$ (Tab. 2 und 3) bestimmten ab. Die ^1H -Kopplungen der Ph-Substituenten (Tab. 1) nehmen erwartungsgemäss in der Reihenfolge *ortho* \sim *para* $>$ *meta* ab.

Von Interesse ist eine Gegenüberstellung (2) der ^{14}N - und ^1H -Kopplungskonstanten von [2,3-Dimethylchinoxalin] $^{\bullet\ominus}$ [22], [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\bullet\ominus}$ (Tab. 1) und [Dibenzo[*a,c*]phenazin] $^{\bullet\ominus}$ [20]. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen den beiden ersten belegt, dass Me- und verdrillte Ph-Substituenten die Spinverteilung im Chinoxalin-Radikalanion vergleichbar beeinflussen. Eine stärkere Störung tritt bei Ringschluss-Einebnung der Benzo-Ringe im Radikal-Anion [Dibenzo[*a,c*]phenazin] $^{\bullet\ominus}$ [20] ein: Der



Torsionswinkel $\omega = 0^\circ$ erhöht deren Spindichten vor allem auf Kosten derjenigen in den C(5)- und C(8)-Stellungen erheblich. In allen drei Chinoxalin-Radikal-anionen befindet sich etwa die Hälfte des Gesamtspins an den N-Zentren.

Trotz der hohen Spin- (I) und auch Ladungsdichten (s. 6) an den N-Zentren von $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus}$ lassen sich nach den Reduktionen mit Li- oder Na-Metall trotz deren vorteilhaften kernmagnetischen Eigenschaften [22] keine Metall-Kopplungen detektieren; das ESR-Signalmuster in THF (Fig. 2, a) oder DME bleibt unverändert. Demgegenüber treten im ENDOR-Spektrum des durch Li-Reduktion erzeugten $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus}$ (Fig. 2, d) neben dessen vier ^1H -Kopplungen zusätzlich die beiden, durch \circ gekennzeichneten Linienpaare mit den ^1H -Kopplungskonstanten $a_{\text{H}_1} = 0,179$ mT und $a_{\text{H}_2} = 0,107$ mT auf, von denen die grössere der grossen ^1H -Kopplung in $[\text{Dibenzo}[a,c]\text{phenazin}]^{\cdot\ominus}$ (2) entspricht [20].

Einkristall-Strukturen der $[\text{Na}^{\oplus}\text{DME}]$ - und $[\text{K}^{\oplus}\text{DME}]$ -Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikal-anionen. – Die Einkristall-Züchtungen gelangen in weitgehend aprotischen ($c_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm) DME-Lösungen unter Ar nach Reduktion von 2,3-Diphenyl-chinoxalin an Na- und K-Metallspiegeln (vgl. *Exper. Teil*); in beiden Fällen bildeten sich blauviolette Quader. Die Struktur-Bestimmungen im 90 K (Na) oder 225 K (K) kalten N_2 -Strom, bei denen sich die beobachteten Bindungslängen und -winkel der Heterocyclen-Gerüste (Fig. 3 sowie Tab. 2 und 3) um weniger als ± 2 pm und $\pm 1^\circ$ voneinander unterscheiden, bestätigen, dass Kontaktionenpaar-Radikale $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot\ominus}\text{Me}^{\oplus}\text{DME}]'$ mit den DME-solvatisierten Gegenkationen $[\text{Na(DME)}]^{\oplus}$ und $[\text{K(DME)}]^{\oplus}$ in den Kristallgittern (Fig. 3, a und b) vorliegen.

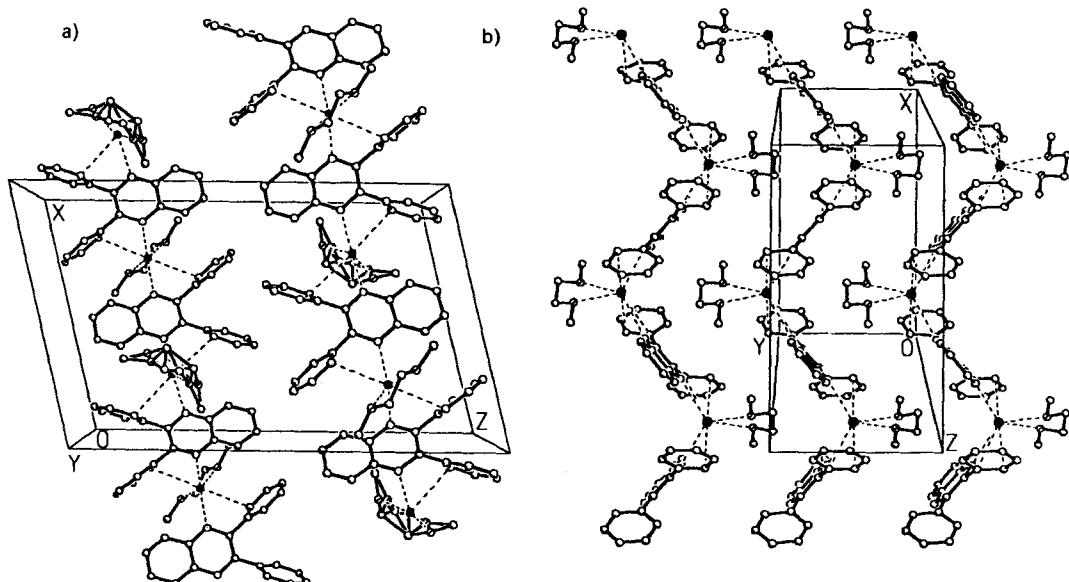


Fig. 3. Einkristall-Strukturen von Kontaktionenpaaren des 2,3-Diphenylchinoxalin-Radiakalanions. a) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 8$) von $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]'$ in Richtung der y -Achse sowie b) Einheitszelle (monoklin, $P2/n$, $Z = 4$) von $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]'$ in Richtung der z -Achse.

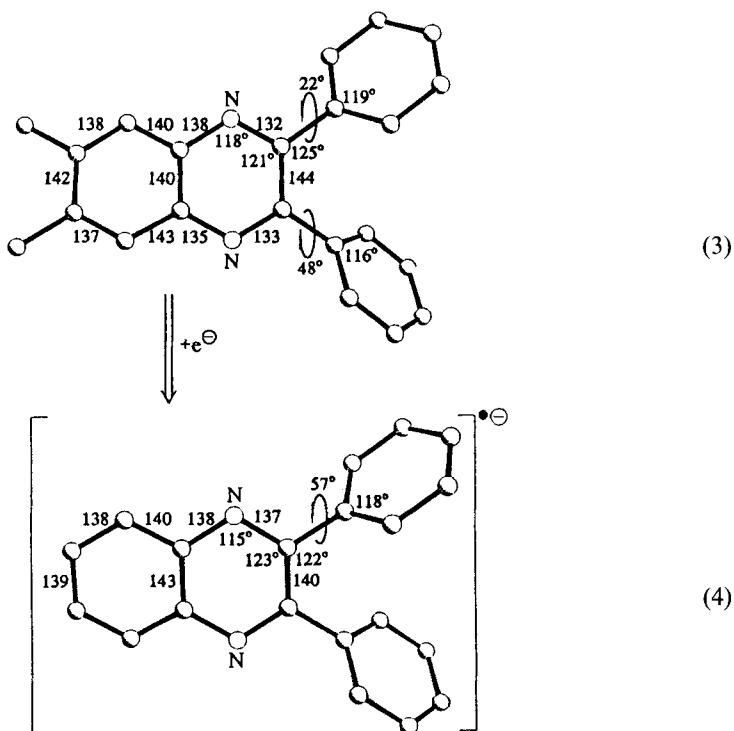
Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von $\left[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})\right]$

<i>Abstände</i>			
N(1)–C(1)	138,8 (7)	N(1)–C(8)	137,2 (5)
N(2)–C(6)	139,4 (5)	N(2)–C(7)	137,8 (7)
C(1)–C(2)	140,0 (6)	C(1)–C(6)	143,2 (7)
C(2)–C(3)	137,9 (8)	C(3)–C(4)	140,1 (7)
C(4)–C(5)	137,3 (6)	C(5)–C(6)	140,7 (7)
C(7)–C(8)	139,6 (7)	C(7)–C(10)	148,0 (6)
C(8)–C(20)	150,0 (7)		
N(2)–Na(1)	242,8 (4)	C(11)–Na(1)	307,2 (6)
N(3)–Na(1)	245,0 (4)	C(55)–Na(1)	302,2 (6)
Na(1)–O(1A)	244,9 (4)	Na(1)–O(2A)	241,0 (4)
N(1)–Na(2A)	245,7 (4)	C(25)–Na(2A)	307,6 (5)
N(4)–Na(2)	248,8 (5)	C(41)–Na(2)	304,5 (5)
<i>Winkel</i>			
N(1)–C(1)–C(2)	119,5 (4)	N(1)–C(1)–C(6)	121,5 (4)
C(2)–C(1)–C(6)	119,0 (5)	C(1)–C(2)–C(3)	121,3 (5)
C(2)–C(3)–C(4)	119,9 (4)	C(3)–C(4)–C(5)	120,0 (5)
C(4)–C(5)–C(6)	121,7 (5)	N(2)–C(6)–C(1)	122,1 (4)
N(2)–C(6)–C(5)	119,7 (5)	C(1)–C(6)–C(5)	118,1 (4)
N(2)–C(7)–C(8)	123,2 (4)	N(2)–C(7)–C(10)	114,8 (4)
C(8)–C(7)–C(10)	121,8 (4)	N(1)–C(8)–C(7)	123,0 (4)
N(1)–C(8)–C(20)	115,5 (4)	C(7)–C(8)–C(20)	121,4 (4)
C(7)–C(10)–C(11)	120,8 (4)	C(7)–C(10)–C(15)	121,5 (4)
C(11)–C(10)–C(15)	117,7 (4)	C(8)–C(20)–C(21)	122,5 (4)
C(8)–C(20)–C(25)	118,9 (4)	C(21)–C(20)–C(25)	118,6 (5)
C(1)–N(1)–C(8)	115,4 (4)	C(6)–N(2)–C(7)	114,6 (4)
C(6)–N(2)–Na(1)	125,5 (3)	C(1)–N(1)–Na(2A)	120,6 (3)
C(10)–C(11)–Na(1)	86,3 (3)	C(12)–C(11)–Na(1)	116,2 (4)
N(2)–Na(1)–C(11)	65,6 (1)	N(2)–Na(1)–N(3)	118,1 (1)
C(11)–Na(1)–N(3)	116,4 (1)	N(2)–Na(1)–C(55)	118,8 (1)
N(2)–Na(1)–O(1A)	99,6 (1)	C(11)–Na(1)–O(1A)	103,4 (1)
N(3)–Na(1)–O(1A)	133,2 (2)	C(55)–Na(1)–O(1A)	72,0 (1)
N(2)–Na(1)–O(2A)	132,9 (2)	C(11)–Na(1)–O(2A)	72,4 (1)
N(3)–Na(1)–O(2A)	98,8 (1)	C(55)–Na(1)–O(2A)	101,9 (1)
C(8)–N(1)–Na(2A)	123,4 (3)	C(7)–N(2)–Na(1)	119,8 (3)
C(20)–C(25)–Na(2A)	93,1 (3)	C(24)–C(25)–Na(2A)	118,4 (3)
N(4)–Na(2)–N(1A)	123,4 (1)	C(41)–Na(2)–C(25A)	175,0 (2)
N(1A)–Na(2)–C(25A)	63,9 (1)	O(1A)–Na(1)–O(2A)	69,9 (1)

Die Diskussion über die Struktur beginnt sinnvollerweise mit den nahezu übereinstimmenden Bindungslängen und -winkeln der beiden Radikal-Anionen (4) [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\cdot\ominus}$ in den Na- und K-Kontaktionenpaaren (Tab. 2 und 3), die zunächst den literaturbekannten [24] Daten des Neutralmoleküls 6,7-Dimethyl-2,3-diphenylchinoxalin (3) gegenübergestellt werden. Wie ersichtlich bewirkt Einelektroneneinlagerung in das Chinoxalin- π -System nur geringe Strukturveränderungen (3) \rightarrow (4): Am deutlichsten und möglicherweise packungsbedingt erhöht sich der Torsionswinkel eines Ph-Substituenten. Im Chinoxalin-Gerüst verlängern sich die äusseren (N–C)-Bindungen (N(1)–C(2) und N(4)–C(3)) um 5 pm. Die Bindungen C(2)–C(3) und C(6)–C(7) verkürzen sich um 3 bis 4 pm, während die zentrale Bindung C(4a)–C(8a) um 3 pm gestreckt wird – eine Störung wie sie auch im Naphthalin-Radikalanion beobachtet wird [25].

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von $\{ (2,3\text{-Diphenylchinoxalin}) \cdot \ominus K^{\oplus} (\text{DME}) \}$

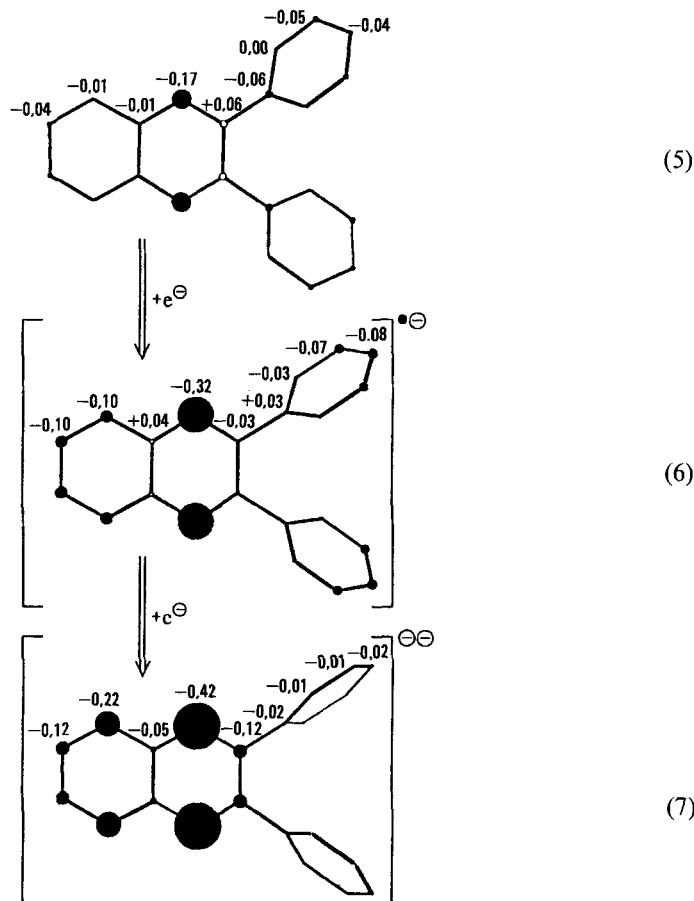
<i>Abstände</i>			
K(1)–N(1)	279,3 (2)	K(1)–C(20)	333,3 (3)
K(1)–C(25)	315,8 (3)	K(1)–O(1)	276,1 (2)
K(2)–N(2)	281,0 (2)	K(2)–C(10)	333,5 (2)
K(2)–C(11)	312,1 (3)	K(2)–O(2)	277,1 (2)
<i>Winkel</i>			
N(1)–K(1)–C(20)	45,2 (1)	N(1)–K(1)–C(25)	59,9 (1)
C(20)–K(1)–C(25)	24,6 (1)	N(1)–K(1)–O(1)	102,5 (1)
C(20)–K(1)–O(1)	121,6 (1)	C(25)–K(1)–O(1)	102,5 (1)
N(1)–K(1)–N(1A)	119,9 (1)	C(20)–K(1)–N(1A)	107,5 (1)
C(25)–K(1)–N(1A)	120,8 (1)	O(1)–K(1)–N(1A)	129,9 (1)
N(1)–K(1)–C(20A)	107,5 (1)	C(20)–K(1)–C(20A)	132,4 (1)
C(25)–K(1)–C(20A)	156,5 (1)	O(1)–K(1)–C(20A)	99,6 (1)
C(20)–K(1)–C(25A)	156,5 (1)	C(25)–K(1)–C(25A)	178,9 (1)
O(1)–K(1)–C(25A)	76,6 (1)	N(1)–K(1)–O(1A)	129,9 (1)
C(20)–K(1)–O(1A)	99,6 (1)	C(25)–K(1)–O(1A)	76,6 (1)
O(1)–K(1)–O(1A)	62,2 (1)	N(1)–K(1)–C(25A)	120,8 (1)
K(1)–N(1)–C(1)	129,7 (2)	K(1)–N(1)–C(8)	113,0 (1)
K(1)–C(20)–C(21)	110,4 (2)	K(1)–C(20)–C(25)	70,7 (2)
K(1)–C(25)–C(20)	84,8 (2)	K(1)–C(25)–C(24)	104,8 (2)
K(1)–C(20)–C(8)	86,1 (1)		



Durch Reduktion aufgeweitete (N–C)-Bindungen werden auch bei anderen N-Heterocyclen beobachtet: So sind im Natriocryptatium [9] die Abstände N···C in der reduzierten 2,2'-Bipyridyl-Untereinheit gegenüber den beiden neutralen 2,2'-Bipyridyl-Brücken um ca. 4 pm verlängert oder in α -Lithio(tmeda)-2,6-dimethylpyridin [26] steigt der durchschnittliche C···N-Abstand gegenüber ungeladenem 2,6-Dimethylpyridin [27] um 3 pm auf 137 pm. Im hier vorgestellten [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{+}$ unterscheiden sich des weiteren die Ringwinkel um höchsten 3° und die Planarität bleibt erhalten: Die einzelnen Ringzentren weichen von einer mittleren Ebene durch das Chinoxalin-Gerüst um maximal 4 pm ab.

Ursache der augenfälligen Gerüststruktur-Änderungen um die N-Zentren ist nach MNDO-Berechnungen ausgehend von den Kristallstruktur-Daten (3) [24] und (4) (vgl. Exper. Teil) die zu zwei Dritteln dort lokalisierte negative Ladung.

Erst im Dianion erhalten nach dessen $^1\text{H-NMR}$ -Daten [14] auch C(5), C(8) sowie C(2), C(3), C(6) und C(7) erhöhte negative Ladungen (7).



Die Na- und K-Kationen koordinieren entsprechend der vorausberechneten Ladungsverteilung (6) an die N-Zentren hoher negativer Ladungsdichte zweier benachbarter 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanionen (*Fig. 4*). Ihre Kontaktabstände $d(\text{Na}^{\oplus}\cdots\text{N}) = 243$ bis 249 pm und $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{N}) = 279$ bis 281 pm liegen im Bereich anderer Alkalikation-Salze von N-Ligand-Anionen: Sie betragen in den Kontaktionenpaaren von Tetracyanoethylen(TCNE)-Radikalanionen beispielsweise $d(\text{Na}^{\oplus}\cdots\text{N}) = 250$ bis 254 pm [28] und $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{N}) = 282$ bis 305 pm [29] oder in Natriocryptatium [9] 259 pm zur 2,2'-Bipyridylanion-Einheit gegenüber 282 pm zu den neutralen 2,2'-Bipyridyl-Liganden. In beiden Kontaktionenpaar-Radikalalen $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus}\text{Met}^{\oplus}(\text{MDE})]$ sind die Kationen zusätzlich durch je ein Lösungsmittel-Molekül DME zweifach Sauerstoffsolvatisiert, wobei im $[\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]$ -Salz eine der beiden kristallographisch unabhängigen DME-Chelatliganden fehlgeordnet ist (vgl. *Exper. Teil*). Die Kation-Komplexierung wird durch zwei Kontakte zu *ortho*-C-Zentren der Ph-Substituenten benachbarter Radikal-Anionen vervollständigt. Nur im $[\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]$ -Salz finden sich zwei weitere und mit $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{C}) = 333$ pm vergleichsweise lange Kontakte zu den *ipso*-C-Zentren der Ph-Substituenten – abgesehen von den Effekten durch unterschiedliche Kationenradien der einzige nennenswerte Unterschied zwischen der Na^{\oplus} - und der K^{\oplus} -Koordination in den angenähert isotypen Kontaktionenpaaren (*Fig. 4*).

Die Kationen Na^{\oplus} und K^{\oplus} werden von den sechs kürzesten Kontakt-Abständen jeweils verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die *ortho*-C-Zentren der Ph-Substituenten mit $(\text{C}(\text{ortho})-\text{Met}^{\oplus}-\text{C}(\text{ortho}))$ -Winkeln von 174° (Na^{\oplus}) und 179° (K^{\oplus}) zueinander *trans*-ständig angeordnet sind. Bedingt durch die geometrischen ‘Vorgaben’ der DME-Chelatzange [30] sind die $(\text{O}-\text{Met}^{\oplus}-\text{O})$ -Winkel mit 70° (Na^{\oplus}) und 62° (K^{\oplus}) kleiner als die ebenfalls ‘äquatorialen’ $(\text{N}-\text{Met}^{\oplus}-\text{N})$ -Winkel von 118° (Na^{\oplus}) und 120° (K^{\oplus}). Die Ebenen $\text{O}-\text{Met}^{\oplus}-\text{O}$ und $\text{N}-\text{Met}^{\oplus}-\text{N}$ sind gegeneinander um 58° (Na^{\oplus}) sowie 59° (K^{\oplus}) verdrillt. Eine Diskussion der Kontaktabstände zu den zentralen Kationen muss von deren Ionenradien $r(\text{Na}^{\oplus}) = 102$ pm und $r(\text{K}^{\oplus}) = 138$ pm [31] ausgehen: Ihre Differenz $\Delta r = 36$ pm findet sich in den Kontaktabständen $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{O}) - d(\text{Na}^{\oplus}\cdots\text{O}) = 277$ pm – 243 pm = 34 pm oder $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{N}) - d(\text{Na}^{\oplus}\cdots\text{N}) = 280$ pm – 244 pm = 36 pm wieder (*Tab. 2* und *3*). Dagegen sind die Kontaktabstände zu den *ortho*-C-Atomen der Ph-Ringe wegen der zusätzlichen $\text{C}(ipso)$ -Koordination im K^{\oplus} -Komplex mit $d(\text{K}^{\oplus}\cdots\text{C}) = 314$ pm gegenüber der Na^{\oplus} -Verbindung mit $d(\text{Na}^{\oplus}\cdots\text{C}) = 306$ pm wesentlich kürzer.

Die Ähnlichkeit der $[\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]$ - und $[\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]$ -Koordinationssphären (*Fig. 4*) setzt sich in den Gitterpackungen der Kontaktionenpaar-Radikale $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus}\text{Met}^{\oplus}(\text{DME})]$ fort (*Fig. 3* und *4*): In beiden Fällen sind entlang der kristallographischen a-Achse (*Fig. 3, a*, und *Fig. 4, c*) um 180° gegeneinander verdrehte und durch verbrückende Kationen verknüpfte Radikalanzion-Stapel angeordnet, deren Ph-Substituenten teils ‘Fischgräten-artig’ [32] ineinander verzahnt sind. In der K-Verbindung weisen die Sechsringe teils Abstände $\text{C}\cdots\text{C}$ von nur 329 pm auf (*Fig. 4, c*); dagegen verhindert im Na-Derivat die versetzte Anordnung der Schichten eine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den Ph-Ringen.

Insgesamt bilden die Kontaktionenpaare Kation-verknüpfte Radikalanzion-Schichten, in denen die Chinoxalin-Ringebenen Winkel von 58° (Na^{\oplus}) oder 84° (K^{\oplus}) einschließen (*Fig. 3, b*) und daher unterschiedlich gewellt sind. Wesentliche Ursache für diese trotz ähnlicher Komplex-Strukturen verschiedenartige Anordnung könnten die in die Schicht-Zwischenräume hineinragenden DME-Moleküle sein: Die in der K^{\oplus} -Verbindung grösse-

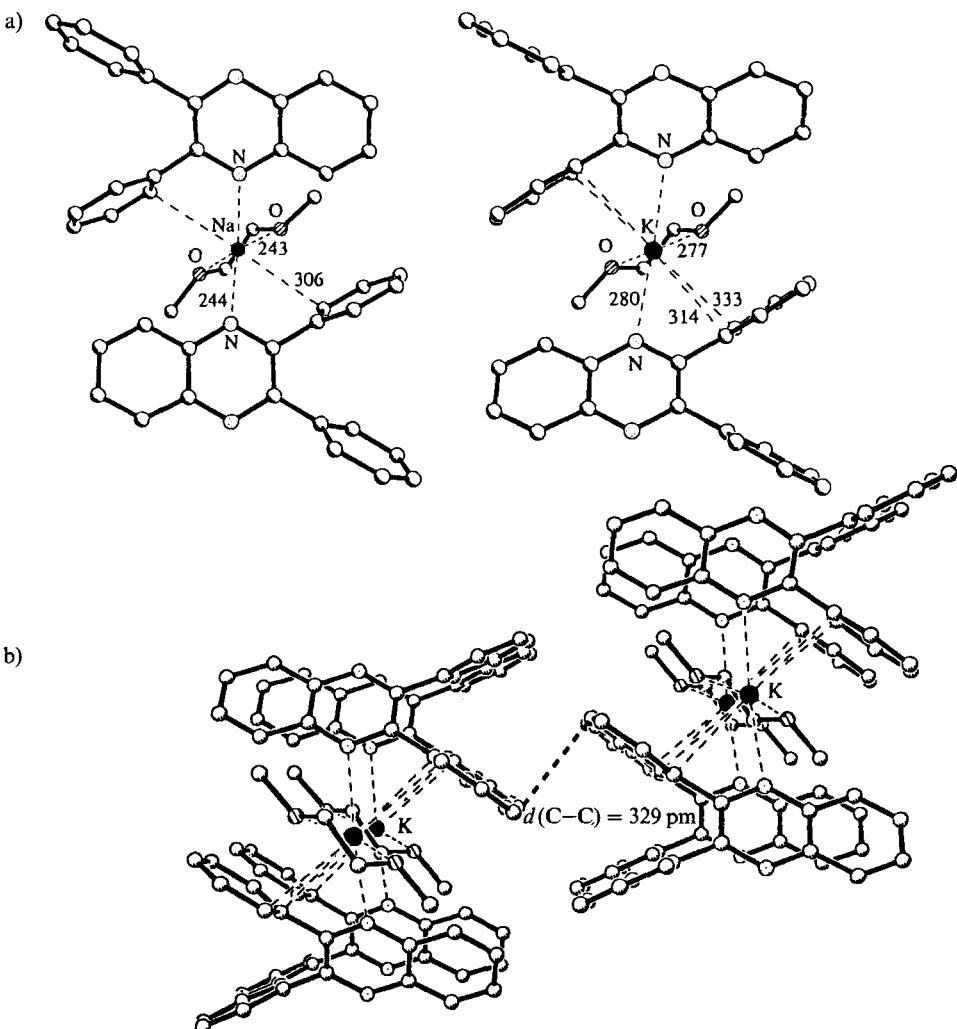


Fig. 4. Koordination der Alkalikationen in den Kontaktionenpaar-Radikalen.
 a) $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\cdot\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot}$. b) $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\cdot\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot}$ und
 c) dessen Gitterpackung in Richtung der kristallographischen y -Achse.

ren Abstände $\text{Met}^{\cdot\ominus}\cdots\text{O}$ zu den DME-Solvat-Molekülen müssen zu Hohlräumen führen, wenn nicht die beobachtete Abwinklung benachbarter Chinoxalin-Ringe eben eine energetisch günstigere, dichtere Packung ermöglichen würde. Diese unterschiedlichen Neigungswinkel lenken zugleich die Kationen verschiedenartig um durchschnittlich 19 pm (Na^{\oplus}) oder 60 pm (K^{\oplus}) aus der mittleren π -Knotenebene der Chinoxalin-Ringe aus. Trotzdem bleibt, wie die vom optimalen 120° -Wert bestenfalls um 2° bis 10° abweichen den ($\text{Met}^{\cdot\ominus}\text{N}-\text{C}$)-Winkel belegen, die Kation-Koordination an das N-Elektronenpaar unbeeinträchtigt, welche nach ESR/ENDOR-Untersuchungen [33] auch in Lösung dominieren sollte.

Zusammenfassung und Ausblick. – 2,3-Diphenylchinoxalin ist als Diazanaphthalin-Derivat ein π -Elektronenakzeptor-Molekül, welches nach cyclovoltammetrischen Messungen bei $-1,63$ V reversibel zu seinem, durch die ESR/ENDOR-Signalen charakterisierten Radikal-Anion reduziert werden kann. Die Struktur-Bestimmung der unter aprotischen Bedingungen gezüchteten Einkristalle ergibt zusätzlich, dass die Einelektronen-Einlagerung insbesondere die Umgebung der N-Zentren beeinflusst, welche die höchste effektive Kernladung aufweisen. Die Umsetzungen mit Na und K liefern jeweils Kontaktionspaar-Radikale $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus} \text{Met}^{\oplus}(\text{DME})]$, in denen die Kationen $\text{Met}^{\oplus} = \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}$ erwartungsgemäß jeweils am N-Elektronenpaar koordiniert und zusätzlich durch einen Dimethoxyethan-Chelatliganden solvatisiert sind. Die verzerrt oktaedrischen Kation-Koordinationssphären stimmen trotz der unterschiedlichen Ionenradien weitgehend überein, und auch die Gitterpackungen in geknickten Schichten aus Kationen-verbrückten Chinoxalin-Radikal-Anionen sind trotz ihrer Detailunterschiede vergleichbar. Es ist zu erwarten, dass zahlreiche andere N-Heterocyclen reduziert und die entstehenden Radikal-Anionen oder Dianionen einkristallin gezüchtet werden können. Die bislang seltenen Struktur-Bestimmungen von paramagnetischen Kontaktionspaaren sind auch als isolierte Zwischenprodukte aus Redox-Reaktionen [34] von allgemeinerem Interesse.

Das Projekt ist von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem Land Hessen, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Adolf-Messer-Stiftung* gefördert worden.

Experimenteller Teil

Allgemeines. 2,3-Diphenylchinoxalin (Aldrich) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden. Dimethoxyethan (DME) und THF werden zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluss gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß abdestilliert. MeCN wird über P_4O_{10} erhitzt und jeweils nach einem Tag solange in ein neues Gefäß abdestilliert, bis das Trocknungsmittel weiß bleibt.

Züchtung der Einkristalle. $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus} \text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]$. Eine Lsg. von 116 mg (0,41 mmol) 2,3-Diphenylchinoxalin in 27 ml DME wird in Kontakt mit einem aus 26 mg (1,13 mmol) Na bei 10^{-4} mbar erzeugten Spiegel gebracht. Nach langsamem Violett-Färbung wird zweimal mit je 5 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen sind schwarzviolette Quader kristallisiert.

$[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus} \text{K}^{\oplus}(\text{DME})]$. Eine Lsg. von 284 mg (1 mmol) 2,3-Diphenylchinoxalin in 26 ml DME wird in Kontakt mit einem aus 41 mg (1,05 mmol) K bei 10^{-4} mbar erzeugten Metallspiegel gebracht. Die sich langsam violett färbende Lsg. wird auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingeeengt und mit 3 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen sind schwarzviolette Quader kristallisiert.

Einkristall-Strukturbestimmung von $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\cdot\ominus} \text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]$. Kristallformat $0,3 \times 0,04 \times 0,6$ mm. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na} \times (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$ (Mol. Wt. = 395,5 gmol $^{-1}$). $a = 1351,7$ (6) pm, $b = 1478,8$ (7) pm, $c = 2154,7$ (9) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103,36^\circ$ (3), $Z = 8$, $V = 4190,4 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1,254$ g/cm 3 (90 K), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,09$ mm $^{-1}$, monoklin. Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tables Nr. 14), Siemens-AEDII-Vierkreisdiffraktometer, Graphit-Monochromator, 7187 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, davon 3855 unabhängige mit $I > 1\sigma(I)$, Struktur-Aufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 3855$, $N_p = 521$, $R = 0,083$, $R_w = 0,057$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0003 F^2)$. C-, N-, O- und Na-Lagen anisotrop, die geometrisch ideal positionierten H-Lagen nach dem Reiter-Modell isotrop verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle ohne signifikante Strukturunterschiede. Eines der beiden DME-Moleküle ist stark ungeordnet, so dass die beiden O sowie die beiden mittleren C auf Split-Lagen verfeinert wurden. Von einer Absorptionskorrektur wurde aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten abgesehen. Restelektronendichte: max. 0,64/min. $-0,45$ c/ \AA^3 , ‘goodness of fit’: 1,418.

Einkristall-Strukturbestimmung von [2,3-Diphenylchinoxalin⁻ K[⊕](DME)]⁺. Kristallformat 0,2 × 0,3 × 0,6 mm. C₂₀H₁₄N₂K × (C₄H₁₀O₂) (Mol. Wt. = 411,6 g mol⁻¹). $a = 1381,3$ (2) pm, $b = 779,3$ (2) pm, $c = 2130,1$ (3) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102,59^\circ$ (1), $V = 2237,8 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,222$ g cm⁻³ (225 K), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,25$ mm⁻¹, monoklin. Raumgruppe P2/n (Int. Tables Nr. 13), Siemens-AEDII-Vierkreisdiffraktometer, Graphit-Monochromator, 4445 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 2789 unabhängige mit $I > 1,5\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2789$, $N_p = 282$, $R = 0,044$, $R_w = 0,041$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0003 F^2)$. C-, N-, O- und K-Lagen anisotrop, die geometrisch ideal positionierten H-Lagen nach dem Reiter-Modell isotrop verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige K-Kationen auf kristallographischen Symmetriezentren. Von einer Absorptionskorrektur wurde aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten abgesehen. Restelektronendichte max. 0,22/min. –0,25 e/Å³, ‘goodness of fit’: 1,666.

ESR-Spektren werden mit einem Varian-E9-Spektrometer (Frequenz ~ 9,4 GHz, Feldstärke ~ 0,33 T, Modulation 100 kHz) aufgenommen. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lsg. des Perylen-Radikalanions ($g = 2,002656$) in einer Doppelcavity. Die Mess-Temp. regelt eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT.

ENDOR-Spektren registriert ein Spektrometer Bruker ET 220D bei ~ 9,1 GHz und einer maximalen Leistung von 430 mW. Die für die NMR-Übergänge nötigen Radiofrequenzen von 0,01 MHz–30 MHz liefert ein Wavetek-R_y-Signalgenerator. Ein (field/frequency)-Lock sorgt mit Hilfe der Standardprobe von Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal in einer Microcavity für die Korrektur von Feld- und Frequenzschwankungen. Die Steuerung des Spektrometers, die digitale Spektren-Akkumulation sowie die Auswertung der Spektren erfolgen mit einer Rechnereinheit ESP 300. Die Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT gewährleistet eine konstante Mess-Temp.

Cyclovoltammogramme werden mit einem Geräteensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M173, Funktionsgenerator M175, XY-Schreiber RE0074) aufgenommen.

MNDO-Berechnungen sind mit dem Programm paket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Den berechneten Ladungsverteilungen liegen die Kristallstrukturen von 6,7-Dimethyl-2,3-diphenylchinoxalin und des Radikal-Anions [2,3-Diphenylchinoxalin⁻ K[⊕](DME)]⁺ zugrunde. Für die Neutralverbindung wurden beide Me-Gruppen durch H-Atome mit Bindungslängen $d(\text{C}-\text{H}) = 109$ pm und Winkeln $\neq \text{CCH} = 120^\circ$ ersetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, B. Solouki, A. John, *Chem. Ber.* **1994**, 127, im Druck.
- [2] Dissertation, A. John, Universität Frankfurt/Main, 1994.
- [3] 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; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 31, 560.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, ‘Advanced Inorganic Chemistry’, 5. Aufl., J. Wiley & Sons, New York, 1988.
- [5] Vgl. z. B. H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch.*, B **1991**, 46, 1091.
- [6] S. M. Heilmann, J. K. Rasmussen, in ‘Compr. Heterocyclic Chem.’, Ed. A. R. Katritzky und C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 1, S. 269f.
- [7] J. Bailey, B. A. J. Clark, in ‘Compr. Heterocyclic Chem.’, Ed. A. R. Katritzky und C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 1, S. 387f.
- [8] a) P. W. Crawford, R. G. Scamehorn, U. Hollstein, M. D. Ryan, P. Kovacic, *Chem. Biol. Interact.* **1986**, 60, 67; b) A. E. A. Porter, in ‘Compr. Heterocyclic Chem.’, Ed. A. R. Katritzky und C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 3, S. 195f.
- [9] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 884; *ibid. Int. Ed.* **1991**, 30, 838.
- [10] G. M. Sheldrick, J. J. Guy, O. Kennard, V. Rivera, M. J. Waring, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1601.
- [11] M. Schellenberg, H. P. Schlunke, *Chem. unserer Zeit* **1976**, 10, 131.
- [12] Vgl. hierzu a) J. R. Ames, M. A. Houghtaling, D. L. Terrian, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1433; b) K. R. Barqawi, M. A. Atfah, *ibid.* **1987**, 32, 597; c) K. Alwair, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1811.
- [13] Vgl. z. B. D. v. d. Meer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, 88, 1361.
- [14] M. Rabinovitz, Y. Cohen, A. Y. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7039.

- [15] J. G. Smith, E. M. Levi, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 215.
- [16] B. J. Tabner, J. R. Yandle, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 381.
- [17] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739 und dort zit. Lit.
- [18] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 129.
- [19] G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K.-Y. Chang, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4646.
- [20] A. J. L. Sevenster, B. J. Tabner, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 521.
- [21] a) H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 107; b) B. Kirste, *Z. Naturforsch., B* **1976**, *31*, 974.
- [22] a) J. A. Pedersen, L. T. Muus, *Mol. Phys.* **1969**, *16*, 589; b) W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1767.
- [23] W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3402 und dort zit. Lit.
- [24] K. Woźniak, T. M. Krygowski, S. Filipek, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 1326.
- [25] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] P. v. Ragué Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 622.
- [27] S. A. Bourne, L. R. Nassimbeni, F. Toda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 1335.
- [28] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 109.
- [29] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 275.
- [30] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5096.
- [31] A. F. Wells, 'Structural Inorganic Chemistry', 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1987, S. 313.
- [32] G. R. Desiraju, 'Crystal Engineering', Materials Science Monograph, 54, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 85.
- [33] a) C. Gooijer, N. H. Velthorst, C. Mac Lean, *Mol. Phys.* **1972**, *24*, 1361; b) T. Takeshita, N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3745.
- [34] H. Bock, H. F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1067.