

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

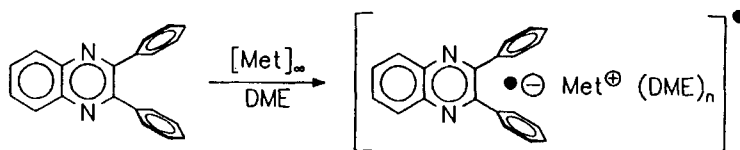
The Na^\oplus and K^\oplus radical-ion salts of 2,3-diphenylquinoxaline seem to be (according to a structural database search) among the first ones of N-heterocyclic radical anions in crystals. The one-electron reduction in aprotic 1,2-dimethoxyethan (DME) solution at metal mirrors and the crystallization 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 ^1H couplings and allows to simulate the ESR spectrum including the ^{14}N hyperfine splittings. Both dark-blue single crystals of the radical ion salts $[\text{2,3-diphenylquinoxaline}^{\ominus} \text{Met}^\oplus(\text{DME})]^\bullet$ 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 Cytoostatika 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 luftempfindlichen Verbindungen wie eines Alkalisalzes von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanion 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* $R_4N^+ClO_4^-$ als Leitsalz (vgl. *Exper. Teil*) bei $E_{1/2}^{Red1} = -1,63$ V in einer Einelektronen-Reduktion [12] mit $\Delta E = 62$ mV reversibel in sein Radikal-Anion übergeführt (*Fig. 1, a*). Bei einem kathodischen Peakspitzenpotential $E_p = -2,32$ V erfolgt eine zweite irreversible Elektroneneinlagerung, und nach Überschreiten dieses Potentialwertes tritt bei Vorschubgeschwindigkeiten $\dot{v} \geq 50$ 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 Reduktionsstufe findet eine Linienüberkreuzung statt (*Fig. 1, b*), welche auch bei anderen Diazaheterocyclus 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 $E_{1/2}^{Red1} = -1,34$ V und $E_{1/2}^{RedII} = -2,01$ 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 ($E + P^{\ominus\ominus} \rightarrow E^{\ominus} + P^{\ominus}$) des nach $E + e^- \rightarrow E^{\ominus} \rightarrow P^{\ominus}$, $P^{\ominus} + e^- \rightarrow P^{\ominus\ominus}$ 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 $E^{\ominus} \rightarrow P^{\ominus}$ umlagern kann, so dass der Vorgang als $E + P^{\ominus\ominus} \rightarrow 2 P^{\ominus}$ 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*).

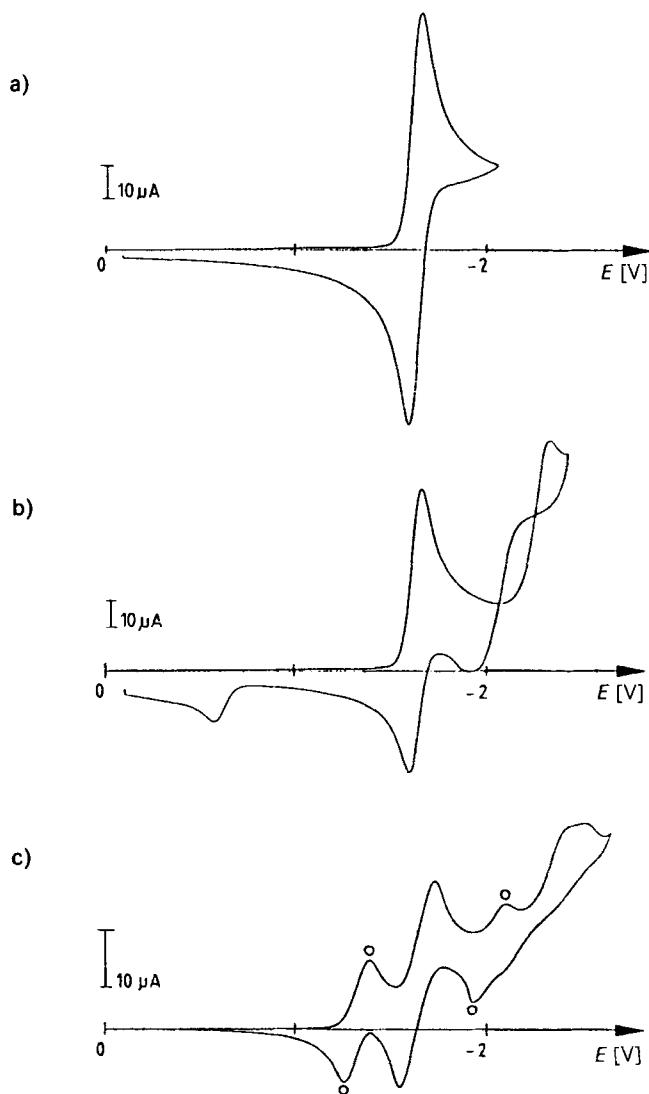
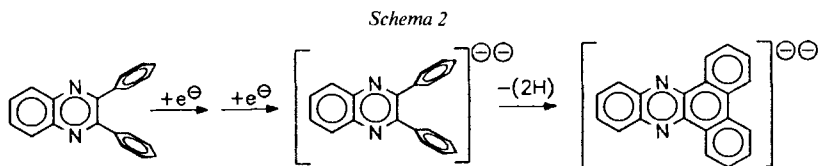
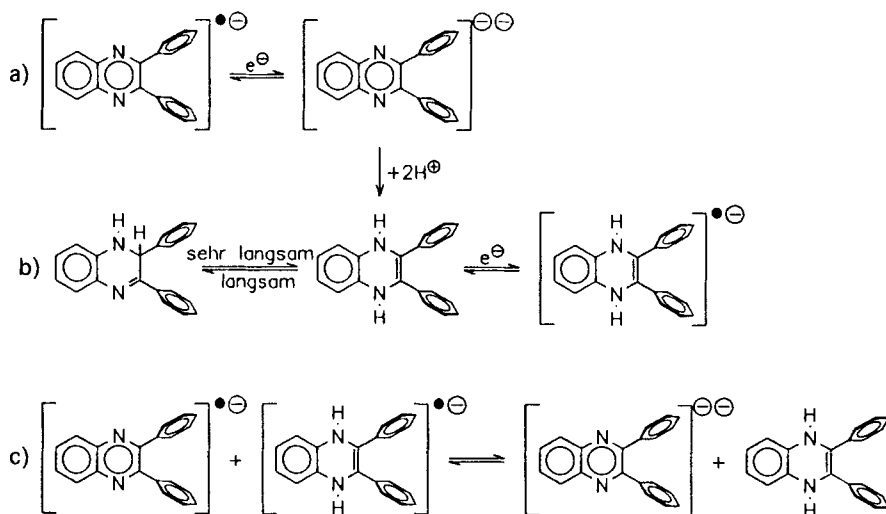


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von 2,3-Diphenylchinoxalin (MeCN/0,1 m $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, GCE vs. SCE) mit Potentialumkehr a) nach der ersten sowie b) nach der zweiten Reduktionswelle. c) In THF-Lösung mit 0,1 m $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ unter Zusatz von Dibenzo[a,c]phenazin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



Schema 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 $\dot{v} \approx 20$ 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-Radikalanion (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 \rightarrow 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-Radikalanion. – Die Einkristallzüchtung der Na^{\oplus} - und K^{\oplus} -Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanion (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' Radikalanion [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\bullet -}$ 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-

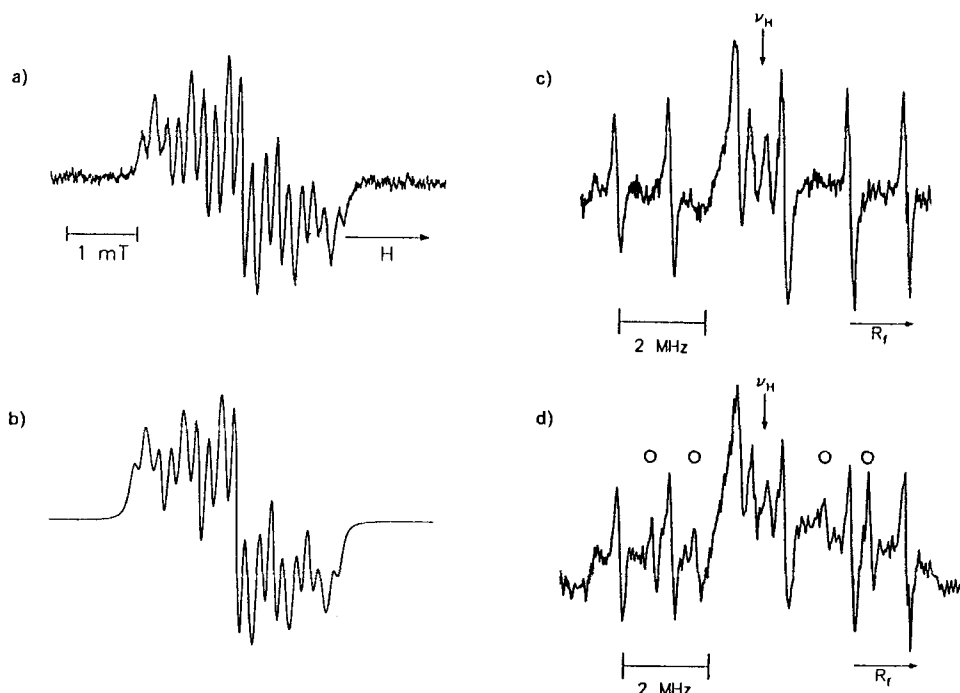


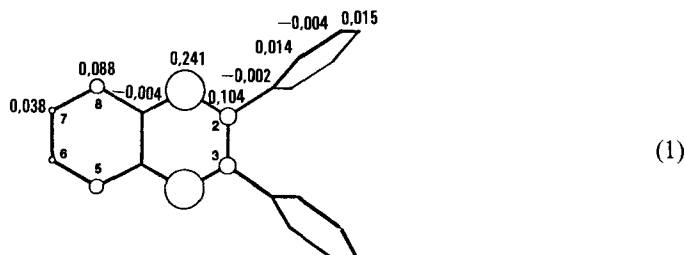
Fig. 2. Radikal-Anion von 2,3-Diphenylchinoxalin. a) ESR-Spektrum bei 260 K in THF und b) seine Simulation sowie c) ENDOR-Spektrum bei 200 K in DME. d) ENDOR-Spektrum des Li-Metall-Reduktionsproduktes von 2,3-Diphenylchinoxalin in DME bei 200 K (O: nicht von [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\ominus}$ stammende 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 (1) für [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\ominus}$, berechnet mit den Parametern $h_N = 0,77$, $k_{\text{CN}} = 1,01$, $k_{\text{C}_{2,3}\text{C}_{\text{Ph}}} = 0,62$ und $\lambda = 0,9$, mit den üblichen Faktoren $Q_{\text{CH}} = -2,7$ mT und $Q_N = 2,3$ mT nach der McConnell-Beziehung [21a] wie in Tab. 1 zuordnen. Die ^{14}N -Kopplung, $a_N = 0,525$ mT, wird durch die zufriedenstellende Simulation des ESR-Spektrums (Fig. 2, b) ermittelt, welche zugleich die Zuordnung in Tab. 1 bestätigt: Die höchsten Spindichten finden sich nach (1) 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)

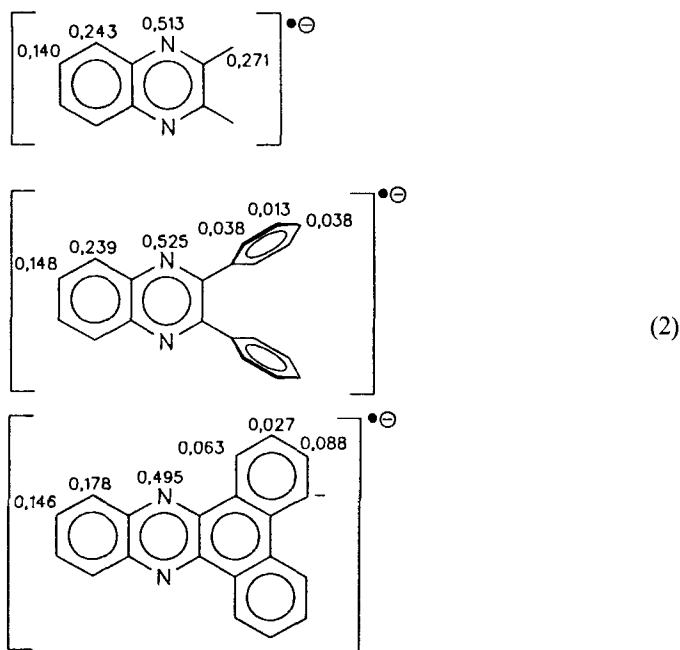
Tab. 1. ^1H - und ^{14}N -Kopplungen für [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\ominus}$

	Position					1,4
	5,8	6,7	ortho	meta	para	
$a_{\text{Hexp.}}$ [mT]	0,239	0,140	0,038	0,013	0,038	$a_{\text{Nexp.}}$ 0,525
$a_{\text{Hber.}}$ [mT]	0,238	0,102	0,037	0,012	0,041	$a_{\text{Nber.}}$ 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] $^{\ominus}$ [22], [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\ominus}$ (Tab. 1) und [Dibenzo-*a,c*]phenazin] $^{\ominus}$ [20]. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen den beiden ersteren belegt, dass Me- und verdrehte 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] $^{\ominus}$ [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-Radikalanionen 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 $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\ominus}$ 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 $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}]^{\ominus}$ (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 $[\text{Dibenzo}[a, c]\text{phenazin}]^{\ominus}$ (2) entspricht [20].

Einkristall-Strukturen der $[\text{Na}^{\oplus}\text{DME}]$ - und $[\text{K}^{\oplus}\text{DME}]$ -Kontaktionenpaare von 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanion. – Die Einkristall-Züchtungen gelangen in weitgehend aprotischen ($c_{\text{H}\oplus} < 1$ ppm) DME-Lösungen unter Ar nach Reduktion von 2,3-Diphenylchinoxalin 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 $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}\text{DME}]^{\cdot}$ mit den DME-solvatisierten Gegenkationen $[\text{Na}(\text{DME})]^{\oplus}$ und $[\text{K}(\text{DME})]^{\oplus}$ in den Kristallgittern (Fig. 3, a und b) vorliegen.

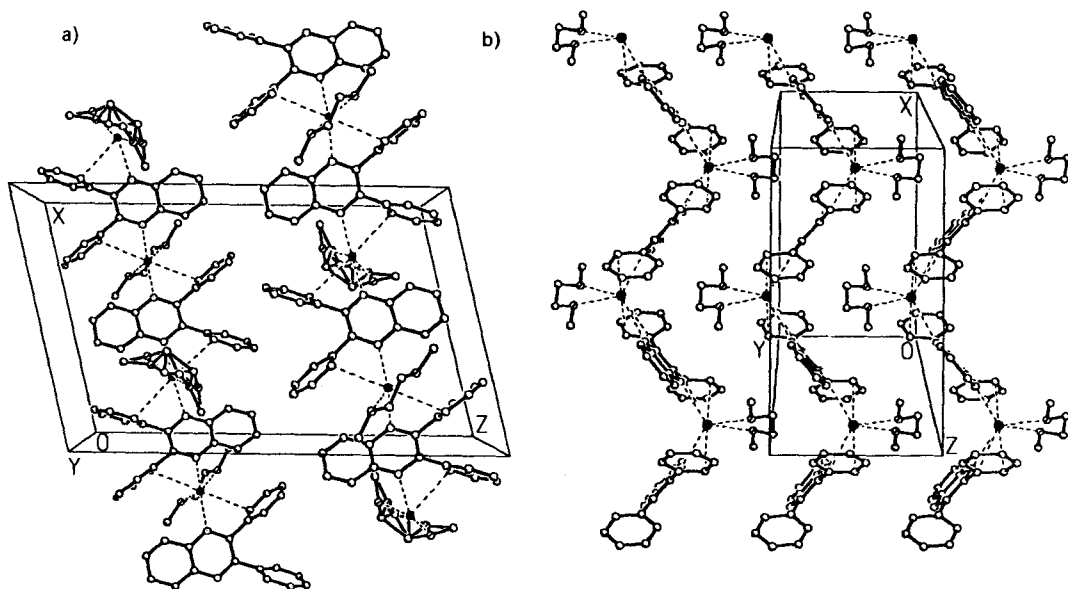


Fig. 3. Einkristall-Strukturen von Kontaktionenpaaren des 2,3-Diphenylchinoxalin-Radikalanions. a) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 8$) von $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot}$ in Richtung der y -Achse sowie b) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z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

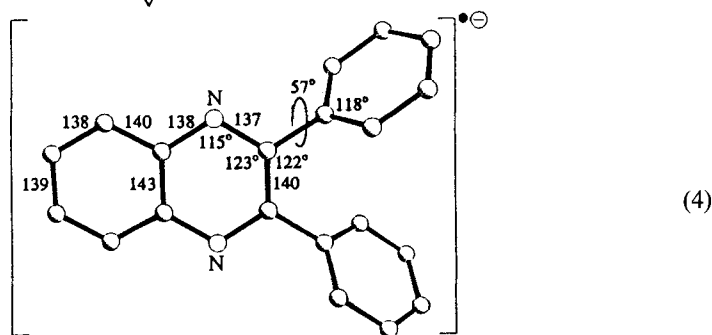
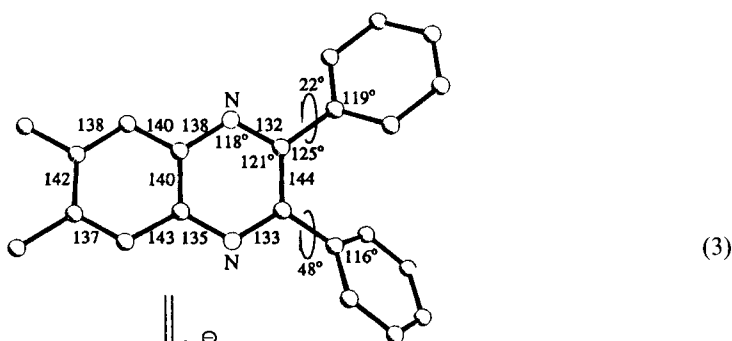
Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [(2,3-Diphenylchinoxalin)^{•-}Na⁺(DME)]

<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]^{•-} in den Na- und K-Kontaktionenpaaren (Tab. 2 und 3), die zunächst den literaturbekannten [24] Daten des Neutramoleküls 6,7-Dimethyl-2,3-diphenylchinoxalin (3) gegenübergestellt werden. Wie ersichtlich bewirkt Einelektroneneinlagerung in das Chinoxalin- π -System nur geringe Strukturveränderungen (3)→(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 [°] von [(2,3-Diphenylchinoxalin)^{•-} K⁺ (DME)]

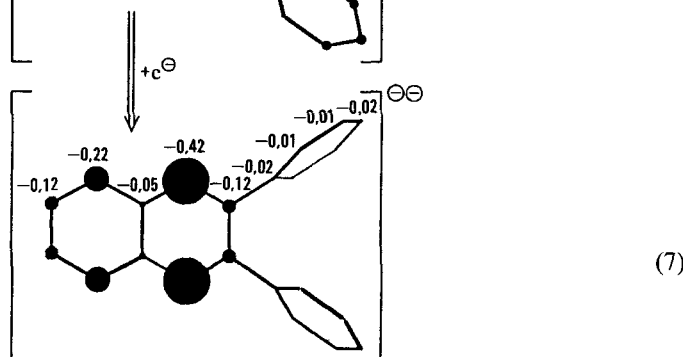
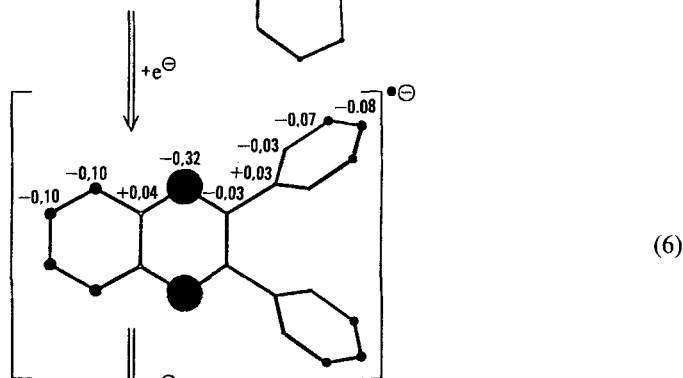
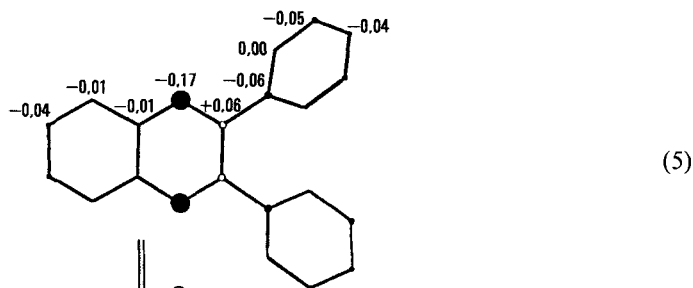
<i>Abstände</i>			
K(1)–N(1)	279,3 (2)	K(1)–C(20)	333,3 (3)
K(1)–C(25)	315,8 (3)	K(1)–O(1)	276,1 (2)
K(2)–N(2)	281,0 (2)	K(2)–C(10)	333,5 (2)
K(2)–C(11)	312,1 (3)	K(2)–O(2)	277,1 (2)
<i>Winkel</i>			
N(1)–K(1)–C(20)	45,2 (1)	N(1)–K(1)–C(25)	59,9 (1)
C(20)–K(1)–C(25)	24,6 (1)	N(1)–K(1)–O(1)	102,5 (1)
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 $N \cdots C$ 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 $C \cdots N$ -Abstand gegenüber ungeladenem 2,6-Dimethylpyridin [27] um 3 pm auf 137 pm. Im hier vorgestellten [2,3-Diphenylchinoxalin] $^{\ominus}$ 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-Radikalen $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus} \text{Met}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot}$ 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-Chelatlänge [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}) verdreht. 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 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 $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\ominus} \text{Met}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot}$ 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 Radikalanion-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 Radikalanion-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 grössere

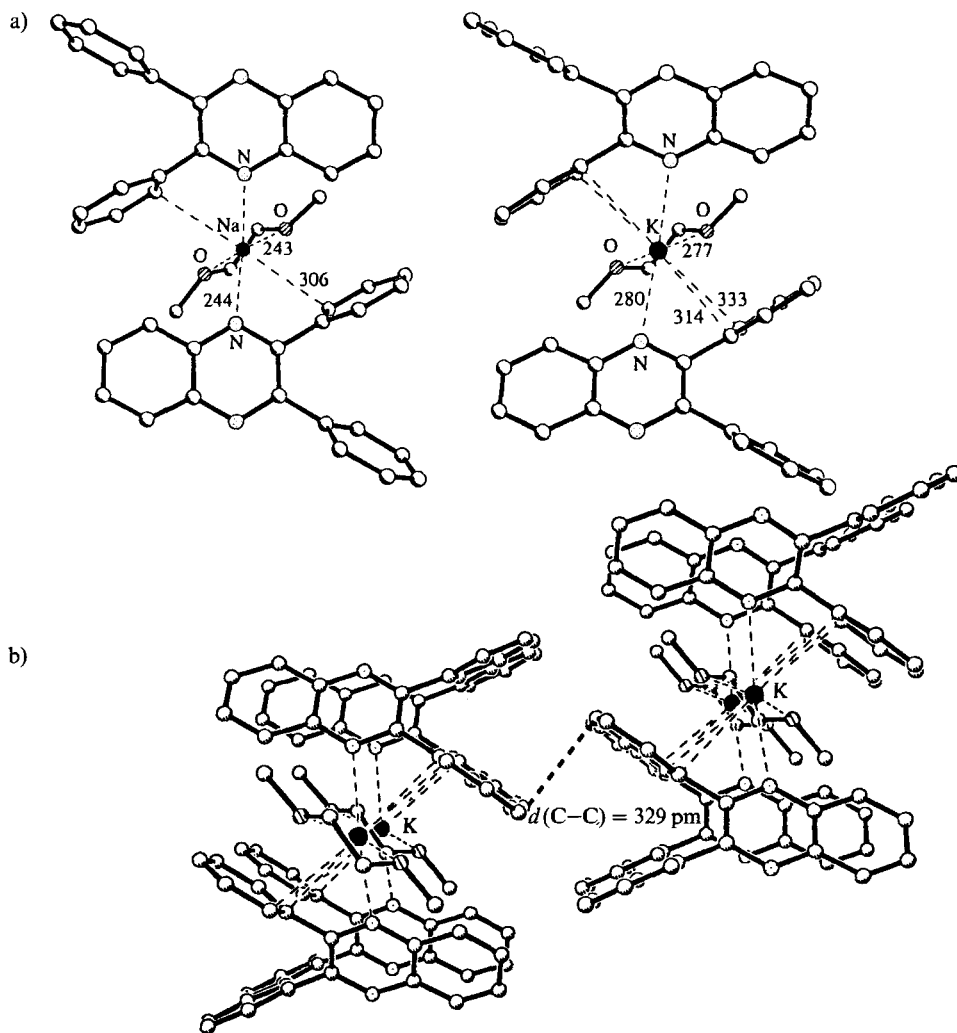


Fig. 4. Koordination der Alkalikationen in den Kontaktionenpaar-Radikalen.

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

ren Abstände $\text{Met}^{\oplus} \cdots \text{O}$ zu den DME-Solvat-Molekülen müssen zu Hohlräumen führen, wenn nicht die beobachtete Abwinklung benachbarter Chinoxalin-Ringebeinen 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° abweichenden ($\text{Met}^{\oplus}-\text{N}-\text{C}$)-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-Signalmuster 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 Kontaktionenpaar-Radikale $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot-} \text{Met}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot-}$, 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-Heterocyklen reduziert und die entstehenden Radikal-Anionen oder Dianionen einkristallin gezüchtet werden können. Die bislang seltenen Struktur-Bestimmungen von paramagnetischen Kontaktionenpaaren 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_2O_{10} erhitzt und jeweils nach einem Tag solange in ein neues Gefäss abdestilliert, bis das Trocknungsmittel weiss bleibt.

Züchtung der Einkristalle. $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot-} \text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot-}$. 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 langsamer Violett-Färbung wird zweimal mit je 5 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen sind schwarzviolette Quader kristallisiert.

$[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot-} \text{K}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot-}$. 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 $\frac{3}{4}$ ihres Volumens eingengt und mit 3 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen sind schwarzviolette Quader kristallisiert.

Einkristall-Strukturbestimmung von $[(2,3\text{-Diphenylchinoxalin})^{\cdot-} \text{Na}^{\oplus}(\text{DME})]^{\cdot-}$. 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 g mol^{-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), $Z = 8$, $V = 4190,4 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1,254$ g/cm³ (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. $-0,45$ e/Å³, goodness of fit: 1,418.

Einkristall-Strukturbestimmung von $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]'$. Kristallformat $0,2 \times 0,3 \times 0,6$ mm. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{K} \times (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$ (Mol. Wt. = $411,6 \text{ g mol}^{-1}$). $a = 1381,3$ (2) pm, $b = 779,3$ (2) pm, $c = 2130,1$ (3) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102,59^\circ$ (1), $V = 2237,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,222 \text{ g cm}^{-3}$ (225 K), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,25 \text{ mm}^{-1}$, monoklin. Raumgruppe $P2_1/n$ (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. Rest-elektronendichte max. $0,22/\text{min.}$ $-0,25 \text{ e/\AA}^3$, 'goodness of fit': 1,666.

ESR-Spektren werden mit einem Varian-E9-Spektrometer (Frequenz $\sim 9,4 \text{ GHz}$, Feldstärke $\sim 0,33 \text{ T}$, 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 Temperatureinheit Bruker ER 4111 VT.

ENDOR-Spektren registriert ein Spektrometer Bruker ET 220D bei $\sim 9,1 \text{ GHz}$ und einer maximalen Leistung von 430 mW . Die für die NMR-Übergänge nötigen Radiofrequenzen von $0,01 \text{ MHz}$ – 30 MHz liefert ein Wavetek-R-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 Rechereinheit ESP 300. Die Temperatureinheit 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 Programmpaket 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 $[2,3\text{-Diphenylchinoxalin}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}(\text{DME})]'$ zugrunde. Für die Neutralverbindung wurden beide Me-Gruppen durch H-Atome mit Bindungslängen $d(\text{C}-\text{H}) = 109 \text{ pm}$ und Winkeln $\angle \text{CCH} = 120^\circ$ 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.