

| | | | |
|---|-------------------------|--------------------------|---|
| Kristallsystem | monoklin | Kristallabmessungen (cm) | $0,03 \times 0,02 \times 0,02$ |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c [18] | Meßbereich (°) | $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ |
| a (pm) | 1308,6(2) | N _m | 4450 |
| b (pm) | 1100,0(2) | N _o | 3518 |
| c (pm) | 1766,5(3) | R ₁ | 0,037 |
| β (°) | 95,61(1) | R ₂ | 0,031 |
| V (pm ³ × 10 ⁻⁶) | 2530,8(8) | | |
| M (g mol ⁻¹) | 372,89 | N _m | Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe |
| Z | 4 | N _o | Zahl der beobachteten Reflexe; Reflexe mit |
| d _(röntg.) (g cm ⁻³) | 0,98 | | I < 2σ(I) wurden als nicht beobachtet gewertet |
| μ(MoKα) (cm ⁻¹) | 2,66 | R ₁ | $\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ |
| | | R ₂ | $\frac{[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}}$ |

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Intensitätsmessung. (In dieser und den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.)

Vermutet wurde für diese Verbindung [15], wie auch für analoge Kohlenwasserstoffe [1, 2], eine Energieminimum-Struktur mit idealisierter D₂-Symmetrie, also mit alternierender, *anti*-periplanarer Anordnung der primären Alkylsubstituenten. Diese Annahme ist kürzlich für Tetrabenzylethen (**3**) durch eine Strukturanalyse gestützt worden [2], ohne daß jedoch die nicht-äquivalenten Methylenprotonen kristallographisch beschrieben werden konnten. Wir berichten hier über die Kristall- und Molekülstruktur von Verbindung **2**, bei der die Qualität der Daten die Lokalisierung und Verfeinerung der Wasserstoffatome zuließ.

Ergebnisse

Verbindung **2** wird durch Umsetzung von Tetrakis(brommethyl)ethen [16] mit Natrium und Chlortrimethylsilan in THF/HMPA hergestellt [15], wobei als offenbar essentielle reaktive Spezies in diesem Lösungsmittelsystem die Anionen Me₃Si⁻ angenommen werden können [17]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ergeben sich bei langsamer Sublimation.

Die Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperaturmessung (*ca.* -110 °C) sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Strukturlösung gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms Multan [19], welches die Lagen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lieferte. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten späteren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte für die Wasserstoffatome nur mit isotropen, für die übrigen Atome später auch mit anisotropen Temperaturfaktoren (jeweils volle Matrix).

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabn. II–IV zusammengestellt*.

Zur Veranschaulichung der Molekülstruktur und der Atombenennung dient Abb. 1; Abb. 2 zeigt

* Die Listen der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren, der anisotropen Temperaturparameter, der Orts- und isotropen Temperaturparameter der Wasserstoffatome sowie Bindungslängen und -winkel einschließlich der Wasserstoffatome können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52555 angefordert werden.

Tab. II. Ortsparameter (×10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome. (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ist in Einheiten von pm² angegeben.)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U |
|------|----------|---------|----------|---------|
| Si1 | 4526(1) | 6195(1) | 2579(1) | 276(4) |
| Si2 | 2026(1) | 8374(1) | 612(1) | 286(4) |
| Si3 | 687(1) | 4517(1) | 2151(1) | 253(4) |
| Si4 | 2961(1) | 3709(1) | 57(1) | 272(4) |
| C1 | 2814(2) | 6253(2) | 1428(1) | 256(13) |
| C2 | 2327(2) | 5202(2) | 1267(1) | 261(14) |
| C10 | 3974(2) | 6349(2) | 1552(1) | 279(14) |
| C11 | 5956(2) | 6245(3) | 2621(2) | 425(18) |
| C12 | 4153(2) | 4731(2) | 3006(2) | 396(17) |
| C13 | 4063(2) | 7459(3) | 3162(1) | 390(17) |
| C20 | 2255(2) | 7449(2) | 1513(1) | 292(14) |
| C21 | 3248(2) | 8723(3) | 210(2) | 478(19) |
| C22 | 1172(3) | 7544(3) | - 113(2) | 480(19) |
| C23 | 1407(3) | 9840(3) | 834(2) | 518(21) |
| C30 | 1168(2) | 5069(2) | 1239(1) | 275(14) |
| C31 | - 742(2) | 4463(2) | 2021(1) | 364(16) |
| C32 | 1164(2) | 2957(2) | 2396(2) | 416(17) |
| C33 | 1110(2) | 5555(3) | 2956(1) | 383(17) |
| C40 | 2884(2) | 4040(2) | 1100(1) | 294(15) |
| C41 | 1677(2) | 3276(3) | - 411(2) | 484(19) |
| C42 | 3839(3) | 2398(3) | - 35(2) | 478(19) |
| C43 | 3439(3) | 5051(3) | - 442(2) | 477(19) |

Tab. III. Bindungslängen (pm) und -winkel (°).

| | | | | | | | | | |
|---------|----------|---------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| C1–C2 | 133,8(3) | C2–C30 | 151,9(3) | C2–C1–C10 | 122,7(2) | C20–Si2–C23 | 109,0(1) | C32–Si3–C33 | 108,6(1) |
| C1–C10 | 151,7(3) | Si3–C30 | 188,7(2) | C2–C1–C20 | 123,1(2) | C21–Si2–C22 | 108,7(1) | C2–C40–Si4 | 115,2(1) |
| Si1–C10 | 189,3(2) | Si3–C31 | 186,3(3) | C10–C1–C20 | 114,2(2) | C21–Si2–C23 | 108,1(2) | C40–Si4–C41 | 110,5(1) |
| Si1–C11 | 186,6(3) | Si3–C32 | 186,3(3) | C1–C10–Si1 | 114,5(1) | C22–Si2–C23 | 109,0(2) | C40–Si4–C42 | 109,0(1) |
| Si1–C12 | 186,4(3) | Si3–C33 | 186,5(3) | C10–Si1–C11 | 108,8(1) | C1–C2–C30 | 122,9(2) | C40–Si4–C43 | 111,1(1) |
| Si1–C13 | 186,5(3) | C2–C40 | 151,5(3) | C10–Si1–C12 | 112,0(1) | C1–C2–C40 | 122,8(2) | C41–Si4–C42 | 107,6(1) |
| C1–C20 | 152,0(3) | Si4–C40 | 189,0(2) | C10–Si1–C13 | 110,4(1) | C30–C2–C40 | 114,2(2) | C41–Si4–C43 | 108,9(1) |
| Si2–C20 | 188,7(2) | Si4–C41 | 186,1(3) | C11–Si1–C12 | 108,1(1) | C2–C30–Si3 | 114,7(1) | C42–Si4–C43 | 109,6(2) |
| Si2–C21 | 185,3(3) | Si4–C42 | 186,1(3) | C11–Si1–C13 | 109,6(1) | C30–Si3–C31 | 108,6(1) | | |
| Si2–C22 | 185,6(3) | Si4–C43 | 185,9(3) | C12–Si1–C13 | 108,0(1) | C30–Si3–C32 | 111,3(1) | | |
| Si2–C23 | 186,3(3) | | | C1–C20–Si2 | 115,0(1) | C30–Si3–C33 | 110,8(1) | | |
| | | | | C20–Si2–C21 | 111,3(1) | C31–Si3–C32 | 108,0(1) | | |
| | | | | C20–Si2–C22 | 110,6(1) | C31–Si3–C33 | 109,5(1) | | |

C–H-Bindungslängen, Mittelwert: 93,1 (84,1–101,2)

H–C–H-Bindungswinkel, Mittelwert: 109,2 (102,5–116,3)

Ebenen

| | | |
|--|---|---|
| (A) C1(–,5)C2(–,3) C10(8,4)C20(–7,9) C30(8,3)C40(–8,0) | (D) C1C30Si3 (E) C2C40Si4 (F) H _b 101C10C1 (G) H _b 201C20C1 (H) H _b 301C30C2 | (I) H _b 401C40C2 (J) H _a 102C10C1 (K) H _a 202C20C1 (L) H _a 302C30C2 (M) H _a 402C40C2 |
|--|---|---|

Diederwinkel

| | | | | | |
|------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
| ϕ A,B | 94,6 | $\omega_a(1)$ A,J | 33,2 | $\omega_b(1)$ A,F | 26,2 |
| ϕ A,C | 93,4 | $\omega_a(2)$ A,K | 32,8 | $\omega_b(2)$ A,G | 28,9 |
| ϕ A,D | 96,5 | $\omega_a(3)$ A,L | 35,0 | $\omega_b(3)$ A,H | 28,0 |
| ϕ A,E | 97,6 | $\omega_a(4)$ A,M | 34,8 | $\omega_b(4)$ A,I | 26,7 |

Bindungs-Torsionswinkel

| | | | |
|----------------------------|------------|----------------------------|-----------|
| H _b 101C10C1C20 | –152,5(14) | H _a 102C10C1C20 | –31,5(13) |
| H _b 201C20C1C10 | –148,8(12) | H _a 202C20C1C10 | –30,3(14) |
| H _b 301C30C2C40 | –150,4(13) | H _a 302C30C2C40 | –33,1(12) |
| H _b 401C40C2C30 | –151,2(16) | H _a 402C40C2C30 | –32,5(12) |

^a Bei Ebene (A) geben die Zahlen in Klammern die Abweichung (in pm) von einer durch alle diese Atome gelegten besten Ebene an; ^b Winkel ϕ , ω_a und ω_b sind im Text definiert; ^c das Vorzeichen des Torsionswinkels Atom1 Atom2 Atom3 Atom4 ist negativ, wenn bei einer Blickrichtung von 2 nach 3 die Bindung 1–2 durch Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn mit der Bindung 3–4 zur Deckung gebracht wird.

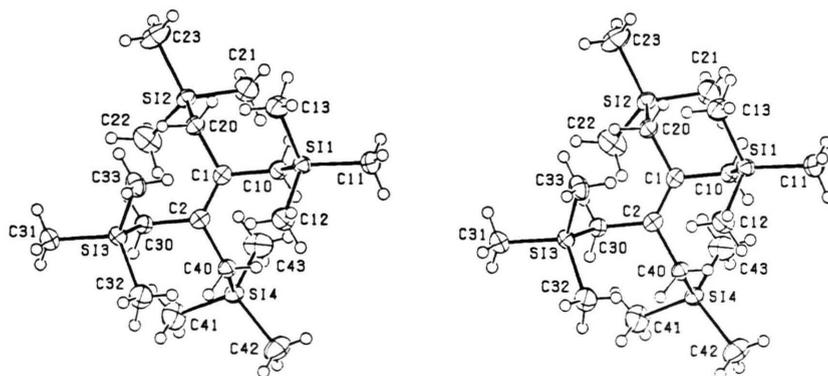


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [20] verwendet.

Tab. IV. Definition ausgewählter Ebenen^a, diskutierte Diederwinkel^b zwischen Ebenen und Bindungs-Torsionswinkel^c.

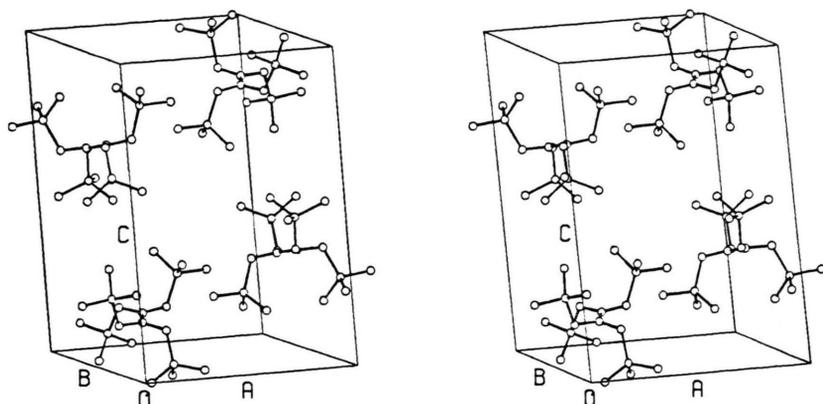


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**. Es sind nur die Nicht-Wasserstoffatome dargestellt.

einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Abb. 3 unterstützt die Diskussion.

Die Moleküle von **2** besitzen im Kristall in guter Näherung nicht-kristallographische D_2 -Symmetrie mit alternierender, *anti*-periplanarer Anordnung der Trimethylsilyl-Substituenten.

Ein Vergleich der Doppelbindungsgeometrie zeigt im Rahmen der Standardabweichungen sehr große Ähnlichkeit mit den Werten für andere unverzerrte Ethene. Dazu gehört eine im wesentlichen planare Anordnung der sechs zentralen Kohlenstoffatome. Auch die Längen der olefinischen Doppel- und der allylischen Einfachbindung entsprechen den Werten

für Ethen ($d_{C=C}$ 133,7 pm [21]), Propen ($d_{C=C}$ 133,6 pm; d_{C-C} 150,1 pm [22]) oder der Verbindung **3** ($d_{C=C}$ 131,9 pm; $d_{C-C=C}$ 151,5 pm; jeweils Mittelwerte [2]). Die Allyl- (*ca.* 123°) und Homoallyl-Winkel (*ca.* 115°) sind von „normaler“ Größenordnung; eine Verzerrung des Doppelbindungssystems wie bei *tert*-alkyl- [5–7] und silylsubstituierten Ethenen [8] ist offenbar nicht gegeben.

An den Siliciumatomen sind die Bindungen zu den allylischen Kohlenstoffzentren mit *ca.* 189 pm etwas länger als diejenigen zu den Methylgruppen (*ca.* 186 pm). Die interessanteste und in Zusammenhang mit den spektroskopischen Ergebnissen [15] aufschlußreichste geometrische Größe ist jedoch der Diederwinkel ϕ zwischen der olefinischen π -Knotenenebene und den die C–Si- σ -Bindungen enthaltenden Ebenen =C–C–Si. Es wurde bereits vermutet [15], daß allein die nichtbindenden Wechselwirkungen eine Konformation von **2** erzwingen könnten, in der eine effektive Überlappung von C–Si- σ -Bindungen und dem olefinischen π -System erfolgt (σ/π -Hyperkonjugation). Mit kristallographisch bestimmten Diederwinkeln ϕ zwischen 93,4° und 97,6° ist tatsächlich eine nahezu optimale hyperkonjugative Wechselwirkung durch weitgehende Parallelität von C–Si- σ -Bindungen und π -System gewährleistet. Da die Winkelabhängigkeit dieser Wechselwirkung ein \sin^2 -Verhalten aufweist (\cos^2 in bezug auf Winkel mit dem π -Orbital [14, 15, 23, 24]), entsprechen die festgestellten Abweichungen von 90° nur sehr geringer Beeinträchtigung optimaler σ/π -Hyperkonjugation ($\sin^2 90^\circ = 1$; $\sin^2 97,6^\circ = 0,9825$). Die Abweichung (s. [2]) erfolgt in der Weise, daß die sperrigen Trimethylsilylgruppen jeweils zur mehr Freiraum bie-

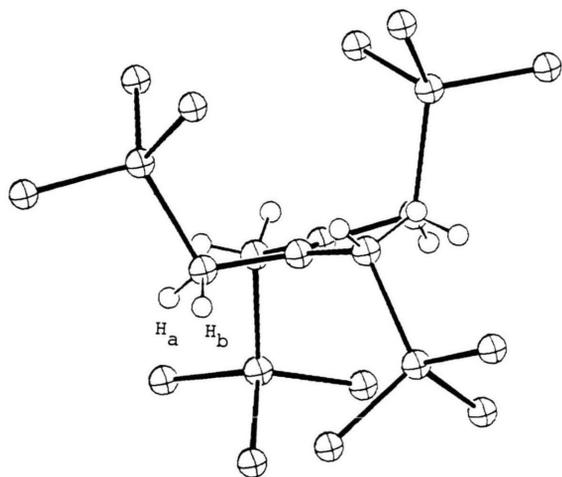
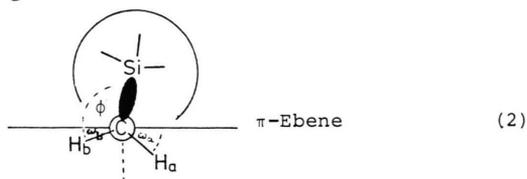


Abb. 3. Blick entlang der olefinischen π -Knotenenebene. Mit Ausnahme der diskutierten nicht-äquivalenten Methylwasserstoffe $H_{a,b}$ wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

tenden „Längsseite“ des Ethen-Systems geneigt sind. Im Vergleich zur hier beschriebenen Verbindung **2** sind für das Tetrabenzylethen (**3**) kristallographisch deutlich stärker von 90° abweichende Winkel ϕ zwischen $61,1^\circ$ und $78,0^\circ$ gefunden worden (Mittelwert 73°) [2]. Auch für das direkte C-Analoge **1** wurde mit $100,9^\circ$ ein stärker abweichender Wert ϕ berechnet (MM2-Kraftfeld-Methode [2]). Die Vermutung scheint daher nicht abwegig, daß die im Vergleich zur C/C- viel stärkere C/Si-Hyperkonjugation mit dem π -System zu der beobachteten Konformation von **2** mit einer nahezu orthogonalen Anordnung (2) beiträgt.



Eine wichtige Konsequenz dieser wenn auch nur geringen Abweichung ist die Nicht-Äquivalenz der ESR-Kopplungskonstanten für die allylischen Methylenprotonen $a_{\text{H}}(\text{CH}_2)$ im Radikalkation $\mathbf{2}^+$; bei rein hyperkonjugativem Spintransfer und ausschließlicher $\cos^2 \omega$ -Abhängigkeit von $a_{\text{H}}(\text{CH}_2)$ sollten die in jedem Fall diastereotopen H_a und H_b für $\phi = 90^\circ$ gleiche Kopplungskonstanten aufweisen [14, 15].

Im statischen Bild der Kristallstrukturanalyse erhält man für H_a und H_b unterschiedliche Diederwinkel ω_a und ω_b zwischen den Ebenen ($\text{H}_{a,b}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$) und der olefinischen π -Knotenenebene. Als Mittelwerte werden für $\omega_a = 33,95^\circ$ und für $\omega_b = 27,45^\circ$ gefunden, was einer durchschnittlichen Abweichung von etwa $3,3^\circ$ bezüglich der „idealen“, symmetrischen $2 \times 30^\circ$ -Anordnung entspricht. Vergleichbare Werte von $\Delta \omega = 3^\circ$ erhält man bei Mittelung über die Bindungs-Torsionswinkel ($\text{H}_{a,b}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$); so gering diese Abweichung auch erscheint, die Differenz der entsprechenden Werte ($(\sin^2 33^\circ = 0,2966) - (\sin^2 27^\circ = 0,2061) = 0,0905$) ist nicht mehr vernachlässigbar.

Für die Interpretation NMR- und ESR-spektroskopischer Ergebnisse ist zunächst wichtig, daß es sich dabei um Daten von dynamischen Prozessen handelt; relevant für die ESR-Spektroskopie sind quantenmechanische Durchschnittswerte $\langle \cos^2 \omega \rangle$ für die verschiedenen Wellenfunktionen der internen Rotation um die C–C-Einfachbindung [15, 25].

Berechnete Potentialenergiekurven für derartige Rotationen liegen bei einigen Systemen vor [2]. Bezüglich der Zuordnung von aufgespaltenen ^1H -NMR-Signalen im Fall eingeschränkter Rotation kann jedoch von bekannten Modellen ausgegangen werden: Das Singulett für die Methylenprotonen in **2** spaltet unterhalb von Raumtemperatur in ein AB-Doppeldublett auf, wobei aufgrund etablierter Anisotropieverhältnisse bei olefinischen Doppelbindungen [26] den Protonen H_b eine Tieffeldverschiebung (Drehung *in* die π -Knotenenebene) und den Protonen H_a eine Hochfeldverschiebung (Drehung *aus* der π -Knotenenebene) zugeordnet werden kann.

Im Radikalkation manifestiert sich die Inäquivalenz von H_a und H_b (2) durch unterschiedliche Kopplungskonstanten mit dem ungepaarten Elektron. Es werden sowohl für $\mathbf{2}^+$ [14, 15] als auch für $\mathbf{1}^+$ und ein dazu isoelektronisches [27] Diboran-Radikalanion [28] zwei Quintetts entsprechend zweier verschiedener Sätze von jeweils vier äquivalenten Protonen beobachtet. Da Kopplungskonstanten von β -Protonen in π -Radikalkationen ihre Spindichte vorwiegend dank eines hyperkonjugativen Spinübertragungsmechanismus erhalten [29], konnten unter Anwendung entsprechender Gleichungen für mehrere CH_2SiR_3 -substituierte Radikalkationen in konsistenter Weise mittlere Auslenkungswinkel bestimmt werden [15, 24]. Für $\mathbf{2}^+$ wurde dabei ein Wert von $1,5^\circ$ erhalten, entsprechend Winkeln $\omega_a = 28,5^\circ$ und $\omega_b = 31,5^\circ$. Dieses Resultat stimmt in der Größenordnung recht gut mit den für **2** bestimmten kristallographischen Mittelwerten überein, wobei der etwas geringer ermittelte Wert für das Radikalkation sogar in Einklang mit einer erwarteten stärkeren σ/π -hyperkonjugativen Wechselwirkung [24, 30] in diesem oxidierten Zustand steht.

Die Reaktivität einfacher Olefine wird von den eingangs genannten Faktoren, den strukturellen und elektronischen (Substituenten-)Effekten bestimmt. Für **1** wurde gefunden, daß die typische Olefin-Nachweisreaktion der Addition von Brom an die Doppelbindung aufgrund der effektiven sterischen Abschirmung ausbleibt [1, 2]. Im Gegensatz dazu ist **2** sowohl durch lange C–Si-Bindungen strukturell flexibler (vgl. die niedrigere Rotationsbarriere [14, 15]) als auch wegen der besseren $\pi/\sigma(\text{C}-\text{Si})$ -Hyperkonjugation [30] π -elektronenreicher [15], die Verbindung reagiert bei Raumtemperatur in chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Brom. Weder die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen [31] noch eine denk-

bare Einelektronenübertragung (SET) [32] von **2** auf Brom [33] unter Bildung des Radikalkations $2^{+\cdot}$ [13–15] werden beobachtet. Immerhin reagiert **2** mit TCNE bei Raumtemperatur in einer SET-Reaktion unter Bildung des Radikalanions $TCNE^{\cdot-}$ [15]. In Abwesenheit des für diese Substanzklasse optimalen Einelektronenoxidationsmittels $AlCl_3$ [24, 34] werden bei der Bromierung keine beständigen (escape-) Radikalprodukte [32] erhalten.

Experimenteller Teil

Verbindung **2** wird nach beschriebener Arbeitsvorschrift [15] als niedrig schmelzende Substanz erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden unter wasserfreiem, etwas gekühltem Nujol separiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Alle röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa $-110\text{ }^\circ\text{C}$ an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂₁ mit $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die op-

timierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 24 ausgesuchten Reflexen ($25^\circ < 2\theta < 30^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung über einen Bereich von 2° und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^\circ/\text{min}$ variierte. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren ist nach Standardmethoden durchgeführt worden. Die F_o -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messung dienen. Auf eine Korrektur des Absorptionsfehlers konnte verzichtet werden. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Berechnungen mit den Programmsystemen X-Ray [35] auf der Rechenanlage CRAY 1/M – CYBER 174 des Universitätsrechenzentrums sowie XTL [36] auf einem NOVA-1200-Rechner durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [37], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart *et al.* [38] zugrunde.

- [1] G. A. Olah und G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **42**, 580 (1977).
- [2] L. Andersen, U. Berg und I. Pettersson, *J. Org. Chem.* **50**, 493 (1985).
- [3] H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970); S. Sternhell, in L. M. Jackman und F. A. Cotton (Herausg.): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 163, Academic Press, New York (1975).
- [4] U. Berg, T. Liljefors, C. Roussel und J. Sandström, *Acc. Chem. Res.* **18**, 80 (1985).
- [5] T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- [6] P. Lemmen und D. Lenoir, *Chem. Ber.* **117**, 2300 (1984).
- [7] A. Krebs, B. Kaletta, W. U. Nickel, W. Rüger und L. Tikwe, *Tetrahedron* **42**, 1693 (1986) und dort zitierte Literatur.
- [8] H. Sakurai, Y. Nakadaira, H. Tobita, T. Ito, K. Toriumi und H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 300 (1982). Vgl. auch H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira und C. Kabuto, *ibid.* **104**, 4288 (1982).
- [9] A. Fatiadi, *Synthesis* **1986**, 249.
- [10] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **80**, 809 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 766 (1968).
- [11] D. M. Lemal, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of the Amino Group*, S. 701, Wiley-Interscience, New York (1968).
- [12] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1370.
- [13] H. Bock und W. Kaim, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343.
- [14] H. Bock und W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **25**, 306 (1977).
- [15] H. Bock und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4429 (1980).
- [16] A. C. Cope und F. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5499 (1958).
- [17] H. Sakurai, A. Okada, H. Umino und M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 955 (1973).
- [18] *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [19] P. Main, Multan 77, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York (1977).
- [20] C. K. Johnson, Ortep Report ORNL-3796, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [21] G. J. H. van Nes und A. Vos, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 2593 (1979).
- [22] D. R. Lide (Jr.) und D. Christensen, *J. Chem. Phys.* **35**, 1374 (1961).
- [23] C. Heller und H. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960).
- [24] H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982).
- [25] E. W. Stone und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **37**, 1326 (1962).
- [26] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie*, S. 98, Thieme, Stuttgart (1987).
- [27] Zum Konzept isoelektronischer Radikalanionen vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* **92**, 940 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 911 (1980).
- [28] H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.* **93**, 903 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 870 (1981).
- [29] F. Gerson, *High Resolution E. S. R. Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim (1970).
- [30] T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica und M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **30**, 599 (1972); C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **61**, 49 (1973).
- [31] G. A. Olah, P. Schilling, P. W. Westermann und H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3581 (1974).

- [32] W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **18**, 160 (1985); *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32**, 436 (1984).
- [33] Vgl. F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, T. Schöttle und W. Kaim, *Angew. Chem.* **98**, 753 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 744 (1986).
- [34] W. Kaim, Dissertation, Universität Frankfurt (1978); vgl. auch W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1633.
- [35] J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, The University of Maryland, Maryland (1976).
- [36] XTL/E-XTL-Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, Kalifornien (1976).
- [37] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [38] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).