

Wechselwirkungen in Kristallen, 88 [1 - 3]

Donator/Akzeptor - Komplexe von Alkylbenzolen, Pyren oder Perylen mit Tetrahalogen-*p*-benzoquinonen: Strukturen und Eigenschaften

Interactions in Crystals, 88 [1 - 3]

Donor/Acceptor Complexes of Alkylbenzenes, Pyrene or Perylene and Tetrahalogen-*p*-benzoquinones: Structures and Properties

Hans Bock*, Mark Sievert, Holger Schödel, Markus Kleine

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1521–1537 (1996); eingegangen am 27. Dezember 1995

Mixed-Stack Donor/Acceptor Complexes, Crystal Structure, UV/VIS Spectra, Semiempirical Calculations

The following mixed-stack donor/acceptor complexes $\{D \cdots A\}_\infty$ have been crystallized and their structures determined: $\{1,2,4,5\text{-tetramethylbenzene} \cdots \text{tetrabromo-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$, $\{\text{hexamethylbenzene} \cdots \text{tetrabromo-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$, $\{(1,2,4,5\text{-tetramethylbenzene})_2 \cdots \text{tetrachloro-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$, $\{\text{pyrene} \cdots \text{tetrafluoro-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$, $\{\text{pyrene} \cdots \text{tetrabromo-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$ and $\{\text{perylene} \cdots \text{tetrabromo-}p\text{-benzoquinone}\}_\infty$. They exhibit an interesting lattice packing, especially the 2:1 tripeldecker sandwich of tetrachloro-*p*-benzoquinone, which crystallizes in a herringbone pattern. Their interplanar distances are around 340 pm, *i. e.* two van der Waals π radii. None of them, however, exhibits in neither the donor nor the acceptor components significant structural changes due to complex formation. Their colours range from orange-red to black in the crystal and to green in H_2CCl_2 solution. Their long-wavelengths charge transfer absorption maxima correspond to a lowering in excitation energy of up to 2 eV relative to that of the components. The different charge transfer in the ground and excited states of the donor/acceptor complexes investigated is further discussed referring to data such as cyclovoltammetric reduction potentials as well as to results from semiempirical calculations based on the crystal structure data determined and including configuration interaction.

Ausgangspunkte

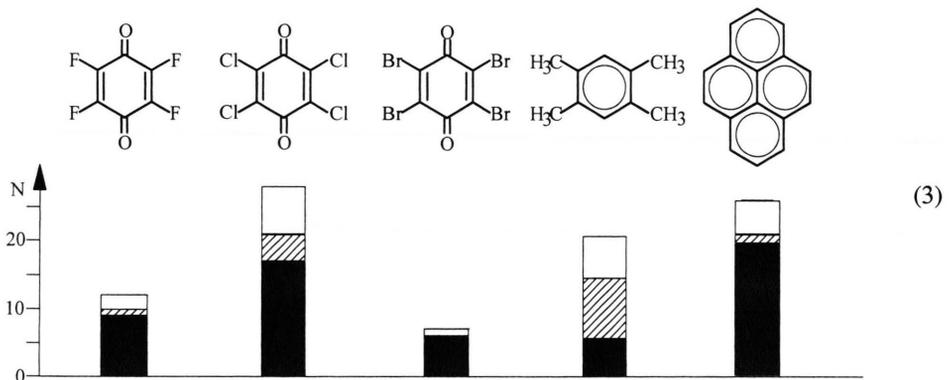
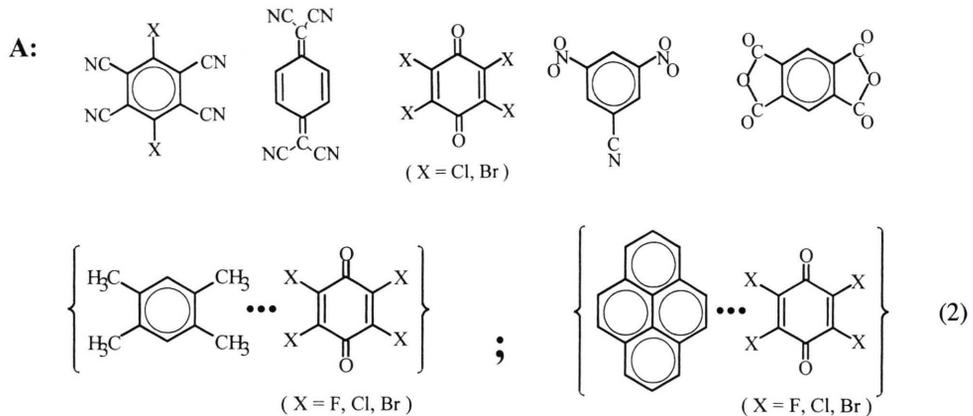
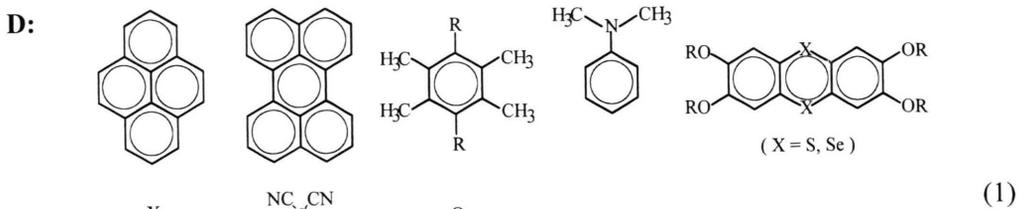
Wechselwirkungen zwischen Donator-Molekülen mit relativ niedrigen Ionisierungsenergien und als Akzeptoren definierten Molekülen mit relativ großen Elektronenaffinitäten sind überwiegend durch Coulomb-Anziehung bedingt [4-6]. Die resultierenden Donator/Akzeptor-Komplexe, welche trotz des geringen Ladungstransfers von oft weniger als 0.1 Elektron [4] häufig irreführend als „Charge Transfer-Komplexe“ bezeichnet werden, lassen sich in Lösung meist nur in Gleichgewichten nachweisen. Kristallisiert weisen sie von Donator wie Akzeptor verschiedene Eigenschaften auf, die über einen weiten Bereich und insbesondere je nach Gitteranordnung (in „gemischten“ oder

„getrennten“ Stapeln) variieren [4, 5]. Ein Donator kann als Reduktionsmittel, Nukleophil oder Lewis-Base wirken, ein Akzeptor als Oxidationsmittel, Elektrophil oder Lewis-Säure. Donator/Akzeptor-Komplexe sind somit mögliche Zwischenprodukte in Redox-Systemen und bei Substitutions-Reaktionen [6-10], und alle Informationen über Strukturänderungen [11, 12] während der Komplexbildung, welche Anhaltspunkte über Details des Elektronentransfers zwischen Molekülen [4, 8] liefern könnten, wären daher von besonderem Interesse.

Ausgangspunkt eigener Untersuchungen [2,3,13] war eine gezielte Kristallisation gemischt-gestapelter „klassischer“ Komplexe $\{D \cdots A\}$ aus überwiegend literaturbekannten [5] Sechsring- π -Donatoren und -Akzeptoren wie (1).

Die ausschließliche Kristallisation der erwünschten „gemischt-gestapelten“ Komplexe $\{D \cdots A\}$ gelang nach den sich bewährenden Auswahlkriterien

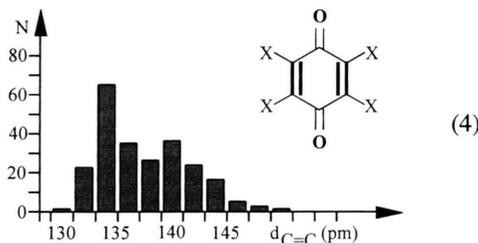
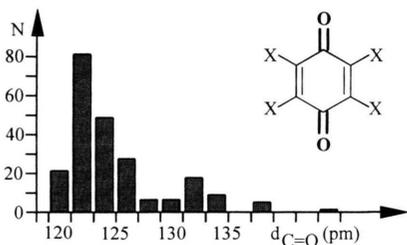
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.



gleicher Gerüstsymmetrie sowie vergleichbar großer π -Überlappungsflächen für D und A: Keiner der über ein Dutzend dargestellten und strukturell charakterisierten Komplexe $\{D \cdots A\}$ [12] enthielt die Komponenten „getrennt gestapelt“ angeordnet, wie dies beispielsweise für organische Leiter vom Typ $\{\text{Tetrathiafulvalen} \cdots \text{Tetracyan-}p\text{-chinodimethan}\}$ [4] angestrebt wird.

Im folgenden wird über Kristalle aus den Donator-Komponenten 1,2,4,5-Tetra- oder Hexamethylbenzol, Pyren oder Perylen mit Tetrafluor-, Tetrachlor- oder Tetrabrom-*p*-benzoquinonen (1) als Akzeptoren berichtet [12]. Ergänzung durch bekannte Strukturdaten aus der Cambridge Structural Database ermöglicht es, die Serien (2) chemisch

verwandter Komplexe $\{D \cdots A\}$ vergleichend zu diskutieren. Die CSD-Suche liefert für die Hauptkomponenten die in (3) angegebenen Anzahlen von Einträgen, gegliedert nach Molekülkomplexen (3: ■), metallorganischen Derivaten (3: ▨) sowie sonstigen Strukturen (3: □). Die Strukturdaten werden mit dem Programm SHELXTL-PC [14] bearbeitet und beispielsweise die Akzeptor-Bindungslängen C=O und C=C, welche Hinweise auf Substituenten-Störungen des Chinon- π -Systems liefern, für alle 314 CSD-gespeicherten *p*-Benzoquinon-Strukturen zusätzlich statistisch ausgewertet (4). Der Schwerpunkt der C=O-Bindungslängen liegt bei 122 pm, die längste beträgt 146 pm. Für die C=C-Doppelbindungen wird eine Häufung bei



134 pm und die längste bei 150 pm gefunden. Weniger stark ausgeprägte Maxima sind für $d_{C=O}$ um 132 pm und für $d_{C=C}$ um 140 pm zu erkennen.

Einkristallstruktur-Bestimmungen

1:1-Komplex {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetra-brom-*p*-benzochinon}

Die orangefarbenen Einkristalle werden aus *trans*-Dichlorethen gezüchtet (vgl. Exp. Teil) und die Strukturbestimmung ergibt eine monokline Einheitszelle mit $Z = 2$ Formeleinheiten (Abb. 1).

Wie ersichtlich (Abb. 1) sind die Donatormoleküle 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und die Akzeptormoleküle Tetra-brom-*p*-benzochinon in gemischten Stapeln angeordnet. Die asymmetrische Einheit enthält je eine Durol- und eine Bromanil-Molekülhälfte und die Einheitszelle zwei D/A-Komplexe (Abb. 1: A und B). In den X,Z-Schichten befinden sich in zueinander paralleler Anordnung abwechselnd Durol- und Bromanil-Moleküle nebeneinander (Abb. 1: B) und in Y-Richtung übereinander gestapelt (Abb. 1: A, C und D). Die Parallelität aller Moleküle im Kristallgitter ist bemerkenswert.

Der Centroid/Centroid-Abstand von Tetramethylbenzol und Tetra-brom-*p*-benzochinon beträgt 341 pm (Abb. 1: C) und entspricht damit dem doppelten von der Waals-Radius von π -Systemen $r_{\pi}^{vdW} = 170$ pm [15]. Die beiden Moleküle sind bezüglich ihrer Substitutionsmuster senkrecht zu ihren Sechsring-Achsen um 90° gegeneinander verdreht (Abb. 1: D). Eine räumliche Überfüllung ist nicht festzustellen: Die nichtbindenden Abstände C··Br sind mit durchschnittlich 378 pm kleiner als die van der Waals-Radiensumme, $r_{CH_3} + r_{Br} = 200 + 195 = 395$ pm [15]. Jeweils ein Wasserstoffzentrum jeder Durol-Methylgruppe ist auf den Chinon-Sauerstoff gerichtet; jedoch ist hier der nichtbindende Abstand C(H)··O mit 371 pm größer als die van der Waals-Radiensumme von $r_{CH_3} + r_O = 200 + 140 = 340$ pm [15].

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des Donatormoleküls 1,2,4,5-Tetramethylbenzol [16] und des Akzeptormoleküls Tetra-brom-*p*-benzo-

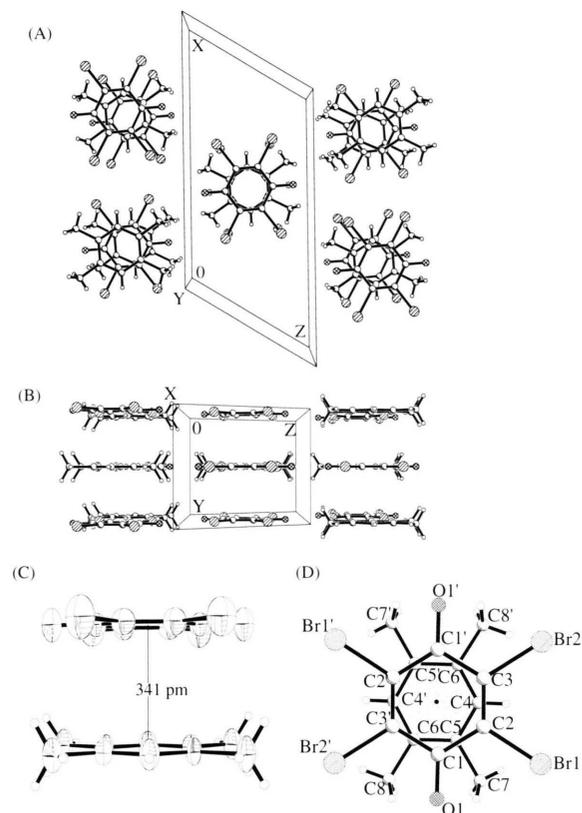
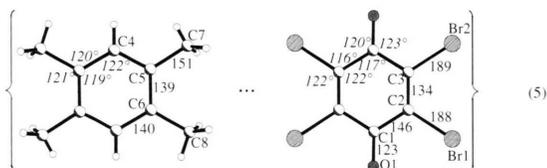


Abb. 1. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{(H_3C)_4H_2C_6 \cdots OC(CBr_2)_2CO\}$ bei 220 K: (A) Einheitszelle (monoklin, $C2/m$, $Z = 2$) in Y- sowie (B) in X-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt gestapelten Molekülpaars (50% thermische Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung bezüglich der Ringinversionszentren (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = Br; leere Kreise = C; vgl. Text).

chinon [17] verändern sich bei der Komplexbildung mit Centroid/Centroid-Abstand 341 pm (Abb. 1: C) nicht signifikant:



Die Bindungslängen C=O mit 123 pm und C=C mit 134 pm entsprechen den Mittelwerten der CSD-Statistik (4).

Insgesamt ermöglicht die optimale „Ineinanderschichtung“ der H₃C- und der Br-Substituenten der gekreuzt angeordneten Donator- und Akzeptor-Molekülgerüste von jeweils D_{2h}-Symmetrie einen Sechsring-Abstand, der dem doppelten van der Waals-Radius von Kohlenstoff- π -Systemen entspricht. Trotz der fehlenden räumlichen Abstoßung im Komplex {D···A} sowie der gegenüber den Ausgangskomponenten um mehr als 0.5 eV erniedrigten CT-Anregungsenergie (vgl. UV/VIS-Messungen) sind bei einem Vergleich mit den Strukturdaten der Neutramoleküle D und A innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderungen [3, 11, 12] zu erkennen: Die formale Ladungstrennung muß demnach sehr gering sein [4].

1:1-Komplex {Hexamethylbenzol ··· Tetrabrom-*p*-benzochinon}

Die braunen Einkristalle werden aus Aceton gezüchtet (vgl. Exp. Teil), die Strukturbestimmung ergibt eine monokline Einheitszelle mit $Z = 2$ Formeleinheiten (Abb. 2).

Die Donatormoleküle Hexamethylbenzol und die Akzeptormoleküle Tetrabrom-*p*-benzochinon sind entlang der kristallographischen X-Achse (Abb. 1) gemischt gestapelt angeordnet. Die asymmetrische Einheit enthält je eine Molekülhälfte des Donators und Akzeptors auf allgemeinen Lagen. In den diagonal verlaufenden Schichten befinden sich Hexamethylbenzol- und Bromanil-Moleküle zueinander parallel in abwechselnder Reihenfolge (Abb. 2: B). Sie sind übereinander gestapelt und liegen bei einem interplanaren Abstand von 350 pm und einem Centroid/Centroid-Abstand von 365 pm mit einer Abweichung von 1,7° annähernd parallel zueinander (Abb. 1: B und C sowie Tab. I).

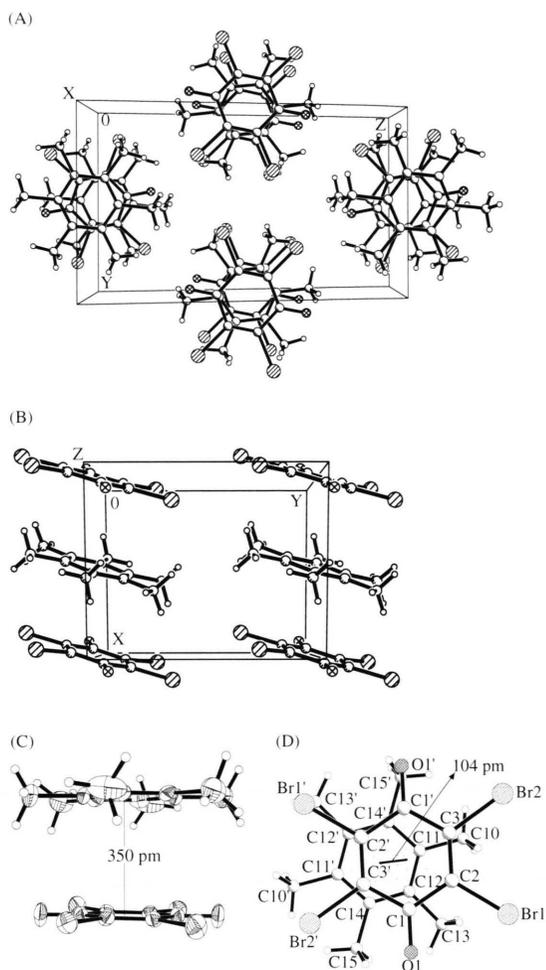


Abb. 2. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes {(CH₃)₆C₆···OC(CBrCBr)₂CO} bei 150 K: (A) Einheitszelle (monoklin, P2(1)/c, $Z = 2$) in X- sowie (B) Z-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt-gestapelten Molekülpaars (50% thermische Ellipsoide) und (D) Ebenenaufsicht mit Numerierung bezüglich der Ringinversionszentren (×-schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = Br; leere Kreise = C; vgl. Text).

Der Interplanar-Abstand übertrifft trotz einer um 70 K niedrigeren Meßtemperatur den des Komplexes {1,2,4,5-Tetramethylbenzol···Tetrabrom-*p*-benzochinon} um 10 pm (Abb. 1: C) und übersteigt damit den doppelten van der Waals-Radius der beiden π -Systeme [15]. Die Molekülebenen sind zu ihrer Stapelachse im Winkel von 28° angeordnet und daher die Ringzentren um 104 pm parallel gegeneinander verschoben (Abb. 2: D). Die räumliche Überfüllung zeigt sich darin, daß der kürzeste nicht-

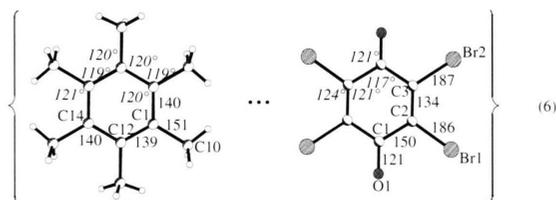
Donator	Akzeptor ↓ Komplex				
	D : A Farbe Kristallisation Packungsmotiv Raumgruppe Packungs- koeffizient $d_{\text{Ring} \cdots \text{Ring}}$ [pm] $d_{\text{C=O}}$ [pm] $d_{\text{C=C}}$ [pm]	1 : 1 [28] orange Aceton gemischte Stapel $P\bar{1}$ 0.665 (337) (123) (139)	2 : 1 tiefrot Aceton Tripeldecker „Herringbone“ $P2_1/n$ 0.735 338 120 133	1 : 1 orange-rot E-Dichlor-ethen gemischte Stapel $C2/m$ 0.762 341 123 134	
	D : A Farbe Kristallisation Packungsmotiv Raumgruppe Packungs- koeffizient $d_{\text{Ring} \cdots \text{Ring}}$ [pm] $d_{\text{C=O}}$ [pm] $d_{\text{C=C}}$ [pm]	1 : 1 [30] rot Petrolether gemischte Stapel $P4_1$ 0.758 349 122 131	1 : 1 violett Sublimation gemischte Stapel $P2_1/a$ 0.731 328 121 134	1 : 1 [32] dunkelgrün Ethylacetat gemischte Stapel $P2_1/b$ 0.743 346 120 134	1 : 1 schwarz Dichlormethan gemischte Stapel $P2_1/c$ 0.791 351 121 134

Tab. I. Vergleich ausgewählter Strukturdaten und Eigenschaften der Donator/Akzeptor-Komplexe von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol oder Pyren mit *p*-Benzochinon-Derivaten (eingeklammert: Strukturbestimmung mit hohem R-Wert; vgl. Text.)

bindende Abstand $\text{C} \cdots \text{Br}$ mit 363 pm um 32 pm kleiner als die Summe der beiden van der Waals-Radien von 395 pm ist [15]. Jeweils ein Sauerstoffzentrum des Bromanils befindet sich direkt oberhalb einer Methylgruppe des Hexamethylbenzols: Der Abstand $\text{C} \cdots \text{O}$ beträgt 358 pm und übertrifft damit die van der Waals-Radiensumme $2r_{\pi}^{\text{vdW}} = 340$ pm [15].

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des Hexamethylbenzols [17] sowie des Bromanils [18] zeigen bei der Komplexbildung mit einem Centroid/Centroid-Abstand von 365 pm (Abb. 2: C) keine signifikanten Veränderungen (6). Die C=O- und C=C-Bindungslängen liegen mit 121 pm und 134 pm im Erwartungsbereich der CSD-Statistik (4).

Die durch die sechs Methyl-Gruppen hervorgerufene räumliche Überfüllung, die eine optimale „Ineinanderschachtelung“ wie im Komplex {Durol · Bromanil} behindert, bewirkt somit einen Sechs-



ringabstand, der 10 pm größer ist als der zweifache van der Waals-Radius eines Kohlenstoff- π -Systems. Die formale Ladungstrennung sollte somit wiederum sehr gering sein, eine Annahme, welche durch die Bindungslängen und -winkel bestätigt wird, die ohne signifikante Differenzen denen der Ausgangsverbindungen entsprechen.

2:1-Komplex {1,2,4,5-Tetramethylbenzol \cdots Tetrachlor-*p*-benzochinon}

Aus Aceton kristallisieren dunkelrote Rauten (vgl. Exp. Teil), deren Strukturanalyse eine mono-

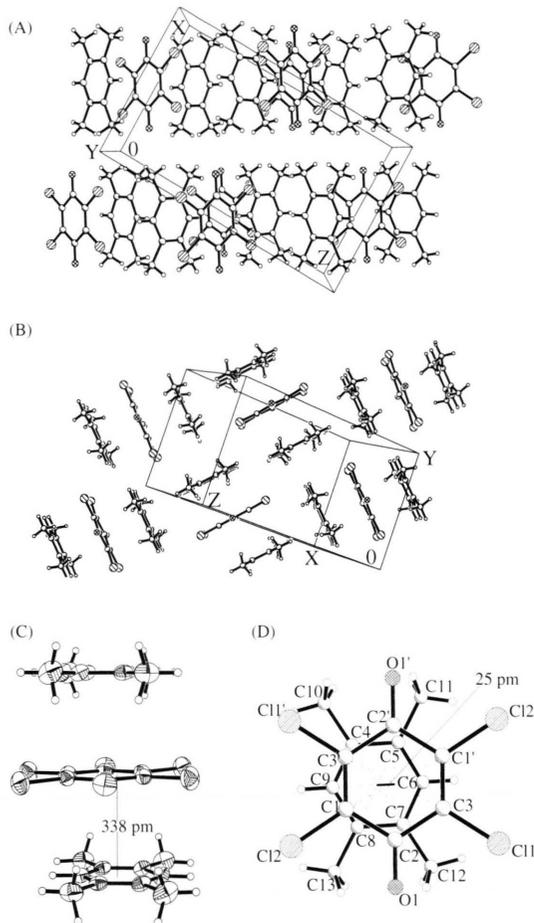


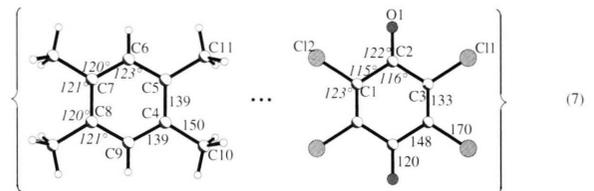
Abb. 3. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{((\text{H}_3\text{C})_4\text{H}_2\text{C}_6)_2 \cdots \text{OC}(\text{CBrCBr})_2\text{CO}\}$ bei 173 K: (A) Einheitszelle (monoklin, $P2(1)/n$, $Z = 2$) in Y-Richtung sowie (B) Verdeutlichung des Fischgräten („herringbone“-)Musters, (C) Seitenansicht eines Tripeldecker-Sandwichs (50% thermische Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung (\times -schraffierte Kreise = O; $//$ -schraffierte Kreise = Cl; leere Kreise = C; vgl. Text).

klone Einheitszelle mit $Z = 2$ Formeleinheiten belegt (Abb. 3).

Das Chloranil-Molekül ist ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet und das Durol-Molekül befindet sich auf allgemeiner Lage, so daß der Gesamtkomplex einen Tripeldecker-Sandwich darstellt (Abb. 3). Die asymmetrische Einheit enthält somit ein halbes Chloranil- und ein ganzes Durol-Molekül. Die Molekülkomplex-Einheiten bilden im Kristall ein Fischgräten („herringbone“-)Muster (Abb. 3: B) aus, bei dem die Achsen benachbarter Einheiten einen Winkel von $91,5^\circ$ einschlie-

ßen. Die zweidimensionale Fischgräten-Anordnung besteht aus parallelen Schichten (Abb. 3: A).

Der Centroid/Centroid-Abstand entspricht mit 338 pm (Abb. 3: C) dem doppelten van der Waals-Radius $2r_{\pi}^{\text{vdW}} = 340 \text{ pm}$ [15] von π -Systemen. Er unterscheidet sich nicht vom Abstand der parallel angeordneten Donor- und Akzeptor-Molekülebenen, da deren Zentren um 25 pm parallel gegeneinander verschoben sind (Abb. 3 D). Ebenso wie bei dem Komplex $\{\text{Durol} \cdots \text{Bromanil}\}$ sind auch hier die Moleküle optimal „ineinandergeschachtelt“, wobei jedes Sauerstoffzentrum des Akzeptors zwischen die orthoständigen Methylgruppen der Donatoren zeigt (Abb. 3: D). Die Bindungslängen und -winkel liegen innerhalb der jeweiligen Erwartungsbereiche der unkomplexierten Einzelverbindungen [16, 19] und bestätigen die Mittelwerte der CSD-Statistik (4):



Bemerkenswert ist die Kristallisation des Komplexes im Verhältnis Durol:Chloranil = 2:1 und die damit vorgegebene Tripeldecker-Sandwich-Anordnung (Abb. 3: C). Diese läßt sich auch durch Variation der Kristallisationsbedingungen nicht beeinflussen. Erneut muß auch in diesem Donator/Akzeptor-Komplex - trotz gegenüber den Ausgangskomponenten um über 0,5 eV erniedrigter Anregungsenergie (vgl. UV/ViS-Messungen) - die formale Ladungstrennung sehr gering sein, eine Vermutung, welche die im Rahmen der Meßgenauigkeit gegenüber den Einzelkomponenten unveränderten Strukturdaten bestätigen.

1:1-Komplex $\{\text{Pyren} \cdots \text{Tetrafluor-}p\text{-benzochinon}\}$

Die dunkelroten Rauten kristallisieren aus Aceton (vgl. Exp. Teil). Ihre Strukturanalyse belegt eine monokline Einheitszelle mit $Z = 2$ Formeleinheiten (Abb. 4).

Die Moleküle innerhalb der gemischten Stapel sind annähernd parallel (Abb. 4: A) und in benachbarten Stapeln unter einem Interplanarwinkel von 39° angeordnet. Alle Stapel finden sich entlang der

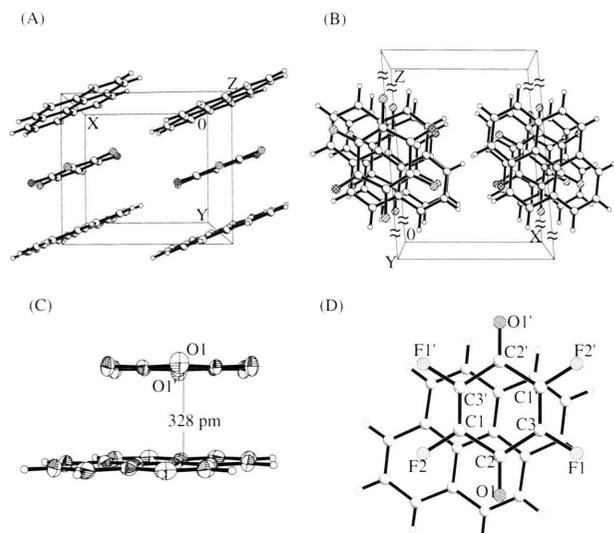
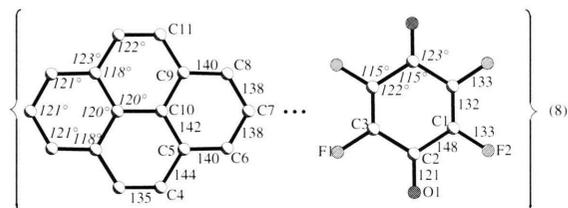


Abb. 4. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{C_{16}H_{10} \cdots OC(CFCF)_2CO\}$ bei 200 K: (A) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) in X-Richtung sowie (B) in Y-Richtung. (C) Seitenansicht eines gemischt gestapelten Molekülpaars (50% thermische Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung bezüglich der Ringinversionszentren (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = F; leere Kreise = C; vgl. Text).

Y-Achse ausgerichtet. Der mittlere Centroid/Centroid-Abstand zwischen den Ringen eines Stapels beträgt 328 pm (Abb. 4: C); die Sechsringzentren sind etwa 80 pm gegeneinander verschoben (Abb. 4: D).

Die Bindungslängen und -winkel der Donator- und Akzeptor-Moleküle betragen



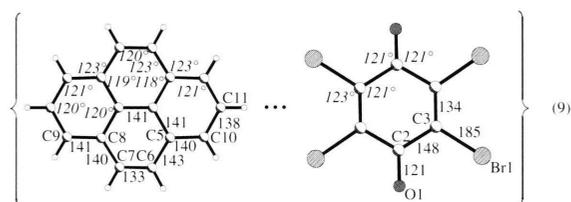
Ein Vergleich mit den Strukturdaten der Einzelkomponenten Pyren [20] und Tetrafluor-*p*-benzoquinon [21] läßt keinerlei signifikante Änderungen erkennen.

1:1-Komplex $\{\text{Pyren} \cdots \text{Tetrabrom-}p\text{-benzoquinon}\}$

Die schwarzen Rauten kristallisieren aus Aceton (vgl. Exp. Teil). Ihre Strukturbestimmung liefert eine monokline Einheitszelle mit $Z = 2$ Formeleinheiten (Abb. 5).

Die Donator-Moleküle Pyren und die Akzeptor-Moleküle Tetrafluor-*p*-benzoquinon sind in gemischten Stapeln in Richtung der kristallographischen X-Achse angeordnet (Abb. 5: A). Die asymmetrische Einheit enthält je die Hälfte eines Pyren-

und eines Bromanil-Moleküls. Die Molekülebenen sind gegen die Stapelachse um 18° gekippt und liegen innerhalb der Stapel mit einem Interplanarwinkel von 3° annähernd parallel. Der mittlere Abstand zwischen den Molekülebenen von 351 pm (Abb. 5: C) liegt 14pm innerhalb der van der Waals-Radiensumme eines π -Systems und eines Bromsubstituenten von $r_{\pi}^{\text{vdW}} + r_{\text{Br}}^{\text{vdW}} = 365$ pm [15]. Eine räumliche Überfüllung ist wegen der planaren Molekülgerüste von Donator wie Akzeptor nicht festzustellen. Das Bromanil befindet sich in der senkrechten Projektion nicht über dem Zentrum des Pyrens, sondern in Richtung eines Sechsrings verschoben (Abb. 5: D).



Die Molekülgeometrien unterscheiden sich nur geringfügig von denen der unkomplexierten Ausgangsverbindungen (9) [17, 20]. Die Bindungslängen C=C mit 134 pm und C=O mit 121 pm im Akzeptormolekül entsprechen den Mittelwerten der CSD-Statistik (4). Der π -Abstand zwischen Donator und Akzeptor im Komplex $\{\text{Pyren} \cdots \text{Tetrabrom-}p\text{-benzoquinon}\}$ liegt 10 pm über der van der Waals-Radiensumme $2r_{\pi}^{\text{vdW}} = 340$ pm [15]. Die demzufolge geringen π -Wechselwirkungen führen

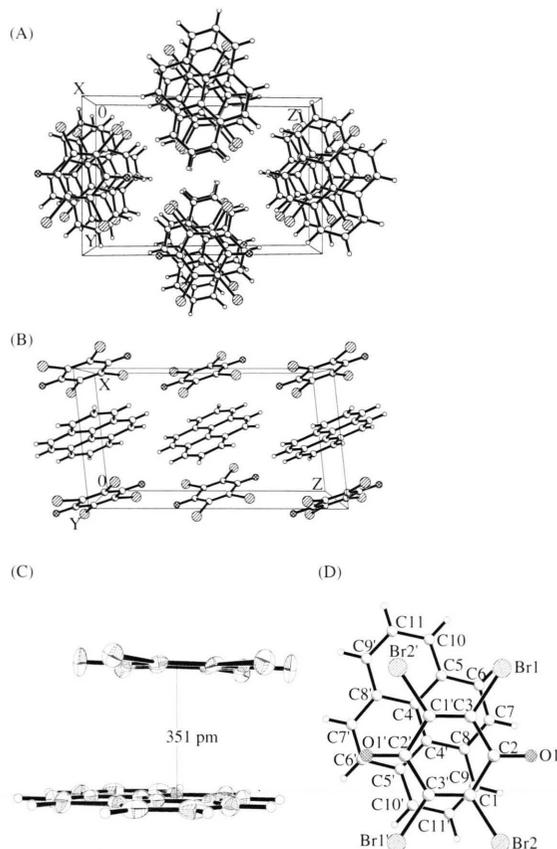


Abb. 5. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{C_{16}H_{10} \cdots OC(CBrCBR)_2CO\}$ bei 200K: (A) Einheitszelle (monoklin, $P2(1)/c$, $Z = 2$) in X- sowie (B) in Y-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt gestapelten Molekülpaars (50% thermische Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung bezüglich der Ringinversionszentren (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = Br; leere Kreise = C; vgl. Text).

innerhalb der Meßgenauigkeit zu keinerlei Strukturänderungen.

1:1-Komplex $\{Perylen \cdots Tetrabrom-p-benzochinon\}$

Aus Aceton kristallisieren schwarze Nadeln (vgl. Exp. Teil), deren Strukturbestimmung $Z = 1$ Formeleinheit in einer triklinen Einheitszelle ergibt (Abb. 6).

Die Donator-Moleküle Perylen und die Akzeptor-Moleküle Tetrabrom-*p*-benzochinon sind wiederum in gemischten Stapeln alternierend angeordnet, welche sich in X-Richtung erstrecken

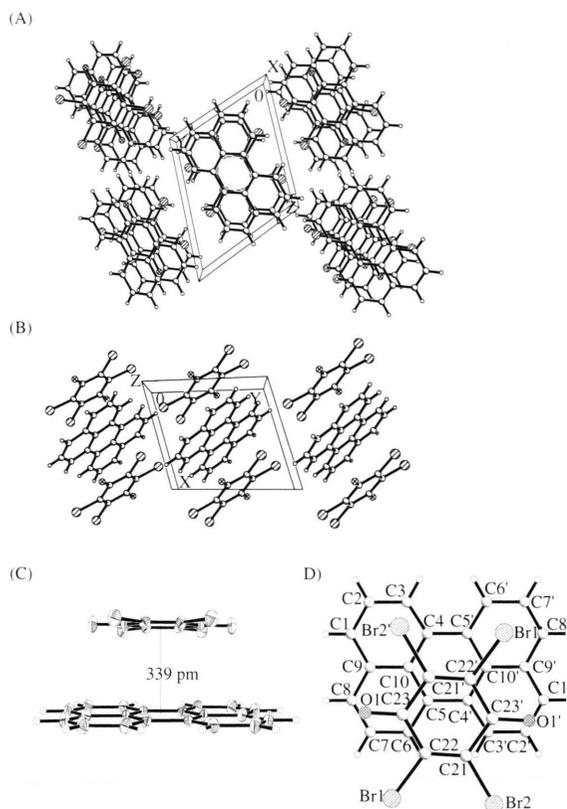
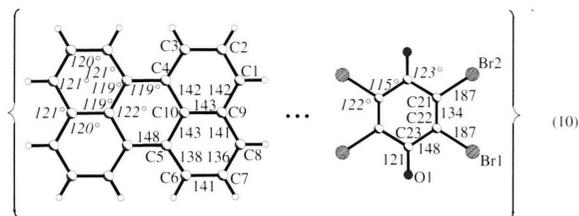


Abb. 6. Struktur des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{C_{22}H_{12} \cdots OC(CBrCBR)_2CO\}$ bei 200 K: (A) Einheitszelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$) in X- sowie (B) in Z-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt-gestapelten Molekülpaars (50% thermische Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung bezüglich der Inversionszentren (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = Br; leere Kreise = C; vgl. Text).

(Abb. 6: A). Die asymmetrische Einheit besteht aus den Hälften eines Perylen- und eines Tetrabrom-*p*-benzochinon-Moleküls, so daß sich in der Einheitszelle ein Donator/Akzeptor-Komplex befindet (Abb. 6: B). In den Schichten entlang der XY-Diagonalen wechseln Stränge von Donator- und Akzeptor-Molekülen (Abb. 6: B), die in den Stapeln mit einem Winkel von 6° nahezu planparallel angeordnet sind. Der mittlere Abstand der Molekülebenen beträgt 339 pm und entspricht damit dem doppelten van der Waals- π -Radius von 340 pm [15]. Die Interplanarabstände im Komplex $\{Perylen \cdots Tetrachlor-p-benzochinon\}$ sind 6 pm [22] und die in $\{Perylen \cdots Tetrafluor-p-benzochinon\}$ 16 pm kürzer [23]. Die Radien-Summe für

π -System und Bromsubstituenten von $r_{\pi}^{\text{vdW}} + r_{\text{Br}}^{\text{vdW}} = 365 \text{ pm}$ [15] wird somit um 26 pm unterschritten. Jeweils zwei der Akzeptor-Brom-Zentren liegen über zwei Sechsringen des Donators Perylen (Abb. 6: D).



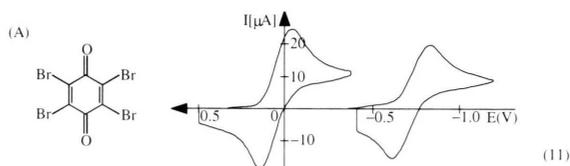
Bindungsabstände und die Winkel (10) des Donator-Moleküls Perylen [24] und des Akzeptor-Moleküls Tetrabrom-*p*-benzochinon [17] verändern sich bei ihrer 1:1-Komplexbildung mit Interplanarabstand 339 pm nicht signifikant. Bemerkenswert ist die gegeneinander verschobene Anordnung der Donator- und Akzeptor-Moleküle in ihren Stapeln (Abb. 6: D).

Kristallstruktur-Vergleiche

Zur vergleichenden Diskussion bieten sich, ergänzt um Literaturdaten, die Komplex-Serien {Durol ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} und {Perylen ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} mit F-, Cl- und Br-Substituenten an (Tab. I).

Vorab seien substituenten-bedingte Eigenschaftsunterschiede der *p*-Benzochinon-Akzeptoren anhand ihrer cyclovoltammetrischen Reduktionspotentiale erläutert, welche in aprotischen Dimethoxyethan-Lösungen mit dem Leitsalz Tetrabutylammonium-Perchlorat unter Argon bestimmt wurden (vgl. Exp. Teil). Alle drei Tetrahalogen-*p*-benzochinone zeigen zwei quasi-reversible Halbstufen-Potentiale, welche mit potentiometrisch in Acetonitril-Lösung ermittelten [25] zufriedenstellend übereinstimmen und relativ zu den Werten für unsubstituiertes *p*-Benzochinon, $E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0.51 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{Red II}} = -1.14 \text{ V}$, erwartungsgemäß erniedrigt sind (11).

Beide Halbstufen-Reduktionspotentiale sinken in der Folge $F > \text{Cl} \sim \text{Br}$ und unterscheiden sich für die Chlor- und Brom-Derivate nur geringfügig. Dies bestätigen die aus Korrelationen von Elektronenanlagerungs-Energien mit Ladungstransferdaten (EA^{CT}) sowie den Reduktionspotentialen (EA^{Red}) abgeschätzten π -Akzeptor-Elektronenaffinitäten von *p*-Benzochinon-Derivaten [26], (12).



(B)

Hal	$E_{1/2}^{\text{Red I}}$	ΔE	$E_{1/2}^{\text{Red II}}$	ΔE
F	-0.04	140	-0.91	140
Cl	+0.04	220	-0.74	200
Br	+0.05	180	-0.72	200

X	EA^{CT} (eV)	EA^{Red} (eV)
F	—	2.45
Cl	2.48	2.50
Br	2.48	2.49
J	2.43	—
H	1.83	1.98

(12)

Wie ersichtlich unterscheiden sich die Elektronenaffinitäts-Werte der Tetrahalogen-*p*-benzochinone kaum und übertreffen die des *p*-Benzochinons um etwa 0.5 eV [26]. Weitere Meßdaten wie IR-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{\text{C=O}}$ (X = H: 1680 cm^{-1} , X = Cl: 1600 cm^{-1} [27]) zeigen gleichartige Substituenteneffekte.

Wesentliche Strukturdaten und Eigenschaften der Donator/Akzeptor-Komplexe von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol sowie von Pyren mit *p*-Benzochinon-Derivaten (Tab. I) lassen mehr Gemeinsamkeiten als Unterschiede erkennen.

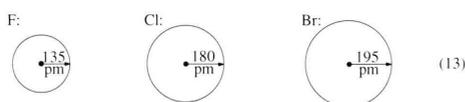
Alle Kristalle sind licht- und luftempfindlich. An der Luft trüben sie sich nach etwa 20 Minuten und bei etwa einwöchiger Lichteinwirkung verlieren sie ihre charakteristischen Farben (Tab. I) und werden amorph.

Innerhalb der Alkylbenzol-Kristallisate (Tab. I) nimmt der Komplex {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrachlor-*p*-benzochinon} eine Sonderstellung ein, da er als einziger die stöchiometrische Zusammensetzung 2:1 aufweist, welche sich auch durch weitgehende Variation der Kristallisationsbedingungen nicht beeinflussen läßt, und da er als einziger der hier untersuchten ein Fischgräten („herringbone“-)Muster aus Tripeldecker-Sandwichen enthält (Abb. 3). Im 1:1-Komplex {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrabrom-*p*-benzochinon}, welcher durch vierfachen Austausch $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ resultiert und bezüglich der Einzelkomponenten iso(valenz)elektronisch ist, fällt die unter allen hier beschriebenen π -Addukten (Tab. I) einzigartige Anordnung der Donatoren und Akzeptoren in parallelen Schichten auf (Abb. 1). In allen anderen bestimmten Kristallstrukturen sind

zwar die Moleküle benachbarter Stapel in der gleichen Ebene parallel angeordnet, senkrecht dazu weisen sie jedoch Interplanarwinkel zwischen 30° und 40° auf. Innerhalb eines gemischten Stapels weichen die einzelnen Donator- oder Akzeptormoleküle um maximal bis zu 4° aus der zueinander koplanaren Anordnung ab.

Von besonderem Interesse sind die Packungskoeffizienten, welche bei polymorphen Modifikationen einer Verbindung Hinweise auf die thermodynamisch stabilere liefern können [32]: Sie liegen zwischen 0.665 für $X = F$ und 0.762 für $X = Br$ (Tab. I).

Die vergleichbar großen Ringabstände Donator ··· Akzeptor zwischen 337 und 341 pm entsprechen dem doppelten van der Waals- π -Radius von je 170 pm [15]; Effekte der unterschiedlichen Halogen-Radien sind auch wegen der „ineinander greifenden“ Substituenten-Anordnungen (Abb. 1 und 3) nicht zu beobachten.



Im räumlich stärker überfüllten Hexamethylbenzol-Komplex (Abb. 2) verschieben sich die Ringzentren um 104 pm gegeneinander.

Die Strukturunterschiede zwischen den Donator- und Akzeptor-Molekülen sind mit Ausnahme der $C=C$ -Bindungen im Fluoranil-Komplex ([31]: R-Wert 0.084) vernachlässigbar gering. Ein Gleiches gilt für die Strukturänderungen der Donator- und Akzeptor-Moleküle bei Komplex-Bildung: In keinem Fall wird eine signifikante Abweichung außerhalb der Meßgenauigkeit beobachtet.

Die Reihe der Komplexe von Pyren mit *p*-Benzoquinon und Tetrahalogen-Derivaten (Tab. I) läßt sich in enger Analogie mit den vorgenannten Argumenten diskutieren. Alle kristallisieren in gemischten Stapeln, in welchen die Donatoren und Akzeptoren angenähert übereinander und parallel mit Interplanarwinkeln von maximal 3° angeordnet sind. In der hierzu senkrechten Ebene bilden sich zwischen den Molekülen „hintereinander liegender“ Stapel Winkel zwischen 30° und 40° aus. Eine Ausnahme bildet der in der Raumgruppe $P4_1$ kristallisierende Komplex {Pyren ··· *p*-Benzoquinon}, in welchem Stapel entlang zweier zueinander senkrechter kristallographischer Achsen angeordnet sind [30]. Die geringere Raumaussnutzung zeigt sich in deutlich geringeren Packungskoeffizienten, welche

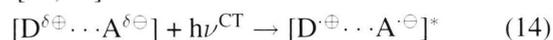
für die Pyren-Komplexe mit den Tetrahalogen-*p*-benzoquinonen zwischen 0.731 für $X = F$ und 0.791 für $X = Br$ betragen (Tab. I).

Bei Vergleich der Ring/Ring-Abstände in den Komplexen der Donatoren 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und Pyren mit dem gleichen Akzeptor Tetra-brom-*p*-benzoquinon fällt eine Verlängerung um 10 pm auf (Tab. I), die sich weniger stark ausgeprägt in den Chlor- und Fluor-Derivaten findet. Dies legt die Annahme räumlicher Überfüllung nahe, da bei Addition an eine „Pyren-Scheibe“ die „Auf Lücke“-Anordnung wie bei 1,2,4,5-Tetramethylbenzol nicht mehr möglich ist und dann die zunehmenden van der Waals-Radien der Halogen-Substituenten (13) ihren Einfluß auszuüben beginnen.

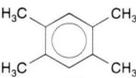
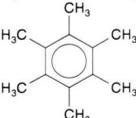
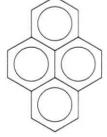
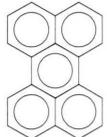
Die $C=O$ - und $C=C$ -Bindungen sind auch in den Pyren-Komplexen (Tab. I) näherungsweise gleich lang und befinden sich in einer Cambridge Structural Database-Statistik aller bekannten *p*-Benzoquinon-Strukturen im Bereich der Maxima um 122 pm für die $C=O$ - und um 134 pm für die $C=C$ -Bindungslängen [34]. Bei Strukturvergleich der Einzelkomponenten vor und nach Komplex-Bildung zeigen sich wiederum innerhalb der Meßgenauigkeit keinerlei signifikante Änderungen, welche auf eine nennenswerte Ladungsübertragung [11] schließen lassen.

Elektronen-spektroskopische Untersuchungen

Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit niedrigen Ionisierungsenergien und solchen mit relativ hohen Elektronenaffinitäten führen in Lösung wie im Kristall in der Regel zu farbigen Donator/Akzeptor-Komplexen. In ihren Grundzuständen $\{D^{\delta\oplus} \cdots A^{\delta\ominus}\}$ beträgt die Ladungspolarisation meist weit weniger als 0.1 Elektron und die zwischen ihnen überwiegende Coulomb-Anziehung ist relativ schwach [4, 5]. Zufuhr der komplex-spezifischen Anregungsenergie $h\nu^{CT}$ überführt in einen energetisch niedrigen „Ladungstransfer“-Zustand $\{D^{\oplus} \cdots A^{\ominus}\}$, in welchem ein beträchtlicher Anteil der Ladung übergegangen ist [35, 36].

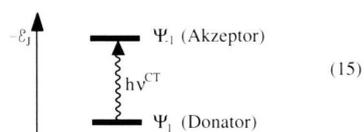


Der angeregte „Ionenpaar“-Zustand (14) besitzt eine Halbwert-Lebensdauer im Picosekunden-Bereich und der Elektronen-Rücktransfer erfolgt mit einer Geschwindigkeitskonstanten k von etwa 10^{10} s^{-1} [6].

Donator	Akzeptor F	Akzeptor Cl	Akzeptor Br	IE_1^{PM3} (D) [eV]
	22.500 cm ⁻¹ (orange-rot)	20.800 cm ⁻¹ (rot)	20.800 cm ⁻¹ (rot)	8,81
	20.600 cm ⁻¹ (weinrot)	19.300 cm ⁻¹ (weinrot)	19.300 cm ⁻¹ (weinrot)	8,75
	17.600 cm ⁻¹	16.500 cm ⁻¹	16.400 cm ⁻¹	8,12
	23.300 cm ⁻¹ (grün)	23.400 cm ⁻¹ (grün)	23.400 cm ⁻¹ (grün)	
	14.800 cm ⁻¹	13.700 cm ⁻¹	13.800 cm ⁻¹	7,85
	19.900 cm ⁻¹ (grün)	19.900 cm ⁻¹ (grün)	19.900 cm ⁻¹ (grün)	

Tab. II. Ladungstransfer-Absorptionsmaxima ν_m^{CT} [cm⁻¹] und Lösungsfarbe der Komplexe zwischen den Donatoren 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Hexamethylbenzol, Pyren sowie Perylen und den Tetrahalogen-*p*-benzochinon-Akzeptoren (Hal = F, Cl, Br) in H₂CCl₂ bei 295 K. Zusätzlich sind die aus PM3-Eigenwerten *via* Koopmans' Theorem abgeschätzten ersten vertikalen Ionisierungsenergien IE_1^{PM3} (D) [eV] der Donator-Moleküle angegeben.

Der für Donator/Akzeptor-Komplexe charakteristische Übergang (14) ist Ursache der meist langwelligeren Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums und daher ihrer häufig intensiven Farbigkeit. In einer Einelektronen-Näherung läßt er sich durch eine Anregung aus dem obersten besetzten Niveau Ψ_1 des Donators in das unterste Niveau Ψ_{-1} des Akzeptors erläutern [5]:



Das Energieniveau \mathcal{E}_1 des Donators kann mit seiner ersten vertikalen Ionisierungsenergie korreliert [38] und als Maß für die „Akzeptorstärke“ die Elektronenaffinität verwendet werden.

Die hier diskutierten Komplexe der Donatoren 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Hexamethylbenzol, Pyren und Perylen mit den Tetrahalogen-*p*-benzochinon-Akzeptoren sind im Kristall (Tab. I) wie auch in Lösung (Abb. 7 und Tab. II) unterschiedlich farbig.

Der Komplex {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrabrom-*p*-benzochinon} soll beispielhaft ausführlicher erläutert werden (Abb. 7: I): Zusätzlich zu den Absorptionsmaxima der Einzelkomponenten in ihren H₂CCl₂-Lösungen (vgl. Exp. Teil), hier

1,2,4,5-Tetramethylbenzol ((Abb. 7/I: ···) $\nu_{m,1} = 37.500 \text{ cm}^{-1} / \lg \varepsilon = 2,84$ und $\nu_{m,2} = 36.300 \text{ cm}^{-1} / \lg \varepsilon = 2,81$) und Tetrabrom-*p*-benzochinon: ((Abb. 7/I: - - -) $\nu_{m,1} = 25.900 \text{ cm}^{-1} / \lg \varepsilon = 2,48$ und $\nu_{m,2} = 32.400 \text{ cm}^{-1} / \lg \varepsilon = 4,15$) zeigt der gebildete Komplex eine zusätzliche Ladungstransferbande bei 20.800 cm^{-1} (Abb. 7/I: —). Digitale Subtraktion der VIS-Spektren beider Einzelkomponenten vom Spektrum der Komplexe D ··· A erlaubt, deren langwellige Ladungstransfer-Banden aus dem Gesamt-Spektrum zu „extrahieren“ (Abb. 7: II, III, IV und V). Ein Vergleich der so erhaltenen Wellenzahl-Werte aller vorstehend strukturell charakterisierten Donator/Akzeptor-Komplexe (Tab. II) zeigt: Die Maxima der Tetrachlor- und Tetrabrom-*p*-benzochinon-Komplexe sind für alle Donatoren nahezu identisch, während die der Tetrafluor-Derivate um $\Delta_m^{CT} = 1100$ bis 1700 cm^{-1} kurzwellig verschoben sind, entsprechend einer um 0.14 bis 0.21 eV oder um 13.2 bis 20.3 kJ mol⁻¹ erhöhten Anregungsenergie. Dies bestätigt den optischen Eindruck, daß die Methylenchlorid-Lösungen der 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Komplexe mit den Brom- und Chlor-substituierten Akzeptoren deutlich „röter“ sind als der orange-farbene mit Tetrafluor-*p*-benzochinon. Für den Komplex Pyren ··· Tetrafluor-*p*-benzochinon wird der Absorptionskurven-Verlauf stellvertretend für alle anderen durch drei Gauß-Kurven

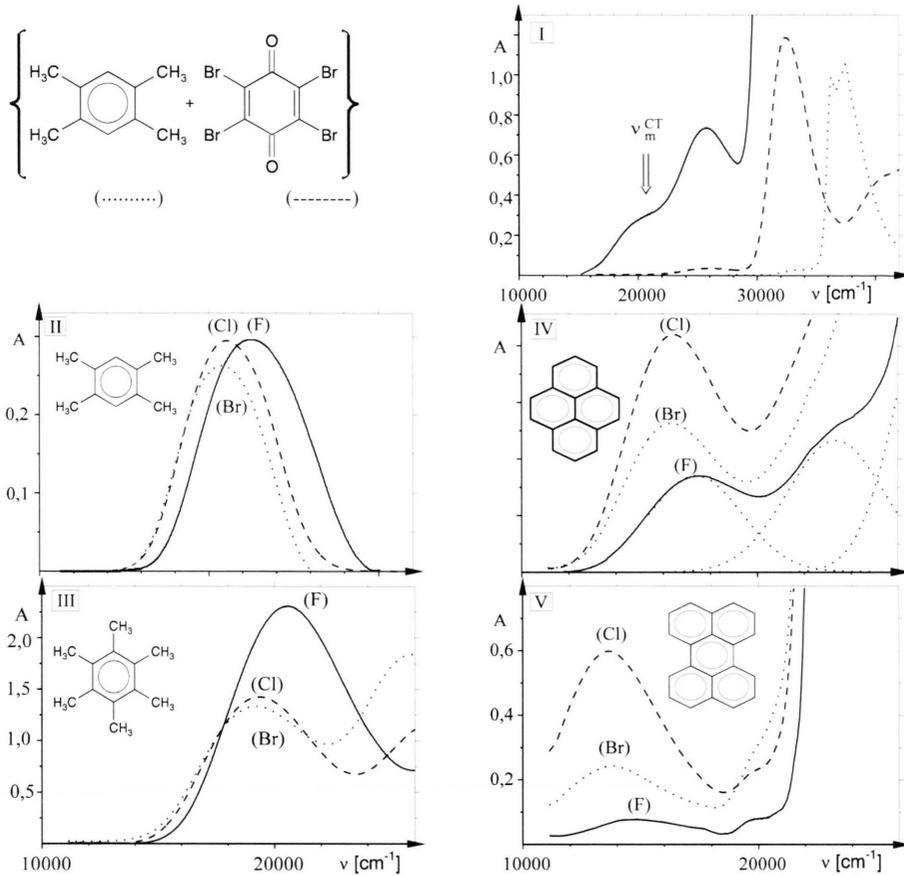
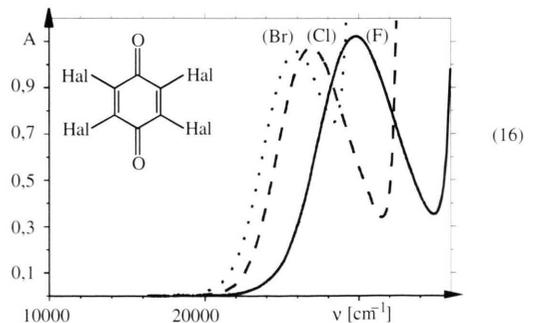


Abb. 7. UV/VIS-Spektren: **I**) Methylenchlorid-Lösung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und Tetrabrom-*p*-benzochinon mit den Ladungstransfer-Banden ihres Komplexes (—) sowie den Absorptionsbanden niedrigster Energie der Einzelkomponenten (····· und - - - -). **II**) Digital subtrahierte langwellige Ladungstransfer-Banden der Komplexe {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} (H₂CCl₂-Lösung, 295 K). **III** - **V**): VIS-Spektren der Komplexe {Donator ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} in H₂CCl₂ bei 295 K: **III**) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, **III**) Hexamethylbenzol, **IV**) Pyren (mit Gaußkurven-Simulation des Kurvenverlaufes für (F): ····) sowie **V**) Perylen (vgl. Text).

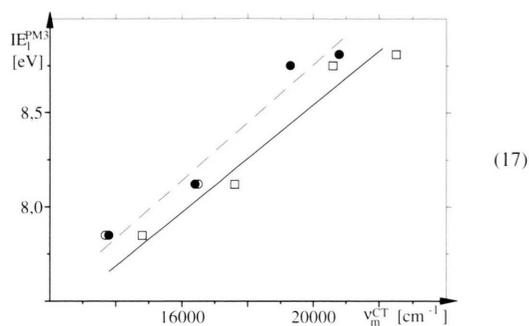
zufriedenstellend simuliert (Abb. 7/IV:- - -). Die im Ansatz erkennbare dritte Bande ist die längstwellige von Tetrafluor-*p*-benzochinon, welche in (16) zusammen mit denen der beiden anderen Tetrahalogen-*p*-benzochinone zur Bandenanalyse ergänzend angegeben sei (H₂CCl₂ bei 295 K).

Zusammenfassend wird festgestellt: Die Farben der sechs Kristalle mit den strukturbestimmten Donator/Akzeptor-Komplexen lassen sich von denen ihrer H₂CCl₂-Lösungen visuell nicht unterscheiden (Tab. I und II). Übereinstimmend mit dem negativeren Reduktionspotential von Tetrafluor-*p*-benzochinon (11) zeigen dessen Komplexe mit gleichen Donatoren jeweils kürzerwellige Maxima als die der Chlor- und Brom-Derivate.



Die Pyren- und Perylen-Komplexe lassen weitere und von den Akzeptor-Halogen-Substituenten unabhängige Absorptionsbanden erkennen (Abb. 7 und Tab. II). Die PM3-abgeschätzten [36] ersten

vertikalen Ionisierungsenergien der Donator-Moleküle (Tab. II) ergeben bei Korrelation mit den experimentellen Absorptionsmaxima ihrer Tetrahalogen-*p*-benzochinon-Komplexe nahezu parallele und für die Chlor- und Brom-Derivate kaum unterscheidbare Regressionsgeraden, die jedoch wegen der zu geringen Grundgesamtheiten nicht weiter kommentiert werden sollen (○: Cl, ●: Br, □: F).



Ausgehend von den Kristallstruktur-Daten des Komplexes 1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrachlor-*p*-benzochinon ist dessen Ladungsverteilung semiempirisch berechnet worden: Weder MNDO- noch PM3-Resultate ergeben bei Vergleich mit denen für die jeweils geometrie-optimierten Einzelkomponenten einen nennenswerten Ladungstransfer $\Delta q \geq 0.01$ Elektron. Selbst eine Verringerung des Sechsring- π -Abstandes um 10, 20, 40 oder sogar 80 pm ändert die Ladungsverteilung der Komplex-Moleküle nicht: Übereinstimmend mit der Mulliken-Näherung [5, 35] für Donator/Akzeptor-Komplexe mit schwachen π -Wechselwirkungen sollten diese keine stärkere Ladungspolarisation und daher keine durch Ladungsstörungen bedingten Strukturänderungen zeigen [11]. Die Annahme, daß im elektronischen Grundzustand der hier untersuchten Komplexe {Donator ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} bestenfalls ein vernachlässigbar geringer Ladungstransfer erfolgt wird durch die experimentell sichergestellte Strukturkonstanz der Einzelkomponenten voll bestätigt.

Semiempirische Berechnungen des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaximums von {1,2,4,5-Tetramethylbenzol ··· Tetrachlor-*p*-benzochinon} ausgehend von den Kristallstruktur-Daten und unter Einbeziehung von Konfigurations-Wechselwirkung (Exp. Teil) liefert statt des gemessenen Wertes von 26900 cm^{-1} (16) einen stark abweichenden von 30600 cm^{-1} . Zunehmende Annäherung der Sechs-

ring-Ebenen um $\Delta d_\pi = 10, 20, 40$ und 80 pm verbessert die Übereinstimmung.

Δd_π [pm]	ν_m^{CT} (ber.) [cm^{-1}]
-10	30200
-20	29800
-40	29100
-80	28200

(18)

Die PM3/CI-Abschätzung der abstandsabhängigen Anregungsenergien im Komplex legt die Frage nahe, ob die Donator- und Akzeptor-Moleküle im „Lösungsmittelkäfig“ einen geringeren Abstand aufweisen als im Kristallgitter und dann möglicherweise signifikante Strukturänderungen der Einzelkomponenten im Komplex {D ··· A} zu beobachten sind? Jedenfalls aber ist die Qualität semiempirischer Rechenverfahren zu gering, um van der Waals-Wechselwirkungen hinreichend genau erfassen zu können [37].

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kristallisation gemischt gestapelter Donator/Akzeptor-Komplexe gelingt gezielt nach den bewährten Auswahlkriterien gleicher Gerüstsymmetrie und vergleichbar großer π -Überlappungsflächen beider Komponenten. Ein Vergleich der Strukturdaten von Donator und Akzeptor vor und nach Komplexbildung ergibt innerhalb der Meßgenauigkeit keine signifikanten Strukturänderungen. Im Grundzustand der Komplexe {Donator ··· Tetrahalogen-*p*-benzochinon} muß daher die formale Ladungstrennung so gering sein, daß hierdurch keine beobachtbaren Strukturstörungen verursacht werden. Die in Methylenchlorid-Lösung untersuchten langwelligen Ladungstransfer-Absorptionsbanden belegen gegenüber den Einzelkomponenten um bis zu $17000 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2 \text{ eV}$ erniedrigte Anregungsenergien; ein nennenswerter Ladungstransfer erfolgt somit erst in den angeregten Zuständen der Donator/Akzeptor-Komplexe.

Welche weiteren Möglichkeiten stehen für Versuche offen, durch Ladungstransfer im Grundzustand von Donator/Akzeptor-Komplexen Strukturänderungen hervorzurufen? In der Reihenfolge steigender Wirksamkeit seien hier aufgeführt:

- Komplexbildung mit stärkeren Akzeptoren wie Polynitro- oder Polycyan-Verbindungen [38, 39].
- Einebnung der Fischgräten („herringbone“-) Muster gemischt-gestapelter Komplexe durch zusätzliche Wasserstoffbrücken-Netzwerke [39].

- Komplexbildung von Donator-Anionen mit Akzeptor-Kationen [39].
- Kristallzüchtung von Donator/Akzeptor-Komplexen kleinerer Moleküle wie Halogen-Addukte an Schwefelorganische Verbindungen [40, 41].

Alle vorstehenden Projekte sind durchgeführt und als größte Strukturänderung die Verlängerung der Bindung Br–Br in einem Komplex $\{R_2S \cdots Br_2\}$ um 12 pm (!) aufgefunden worden [41].

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Donator/Akzeptor-Komplexe werden von ALDRICH oder FLUKA mit Reinheit > 99% bezogen und ohne weitere Aufreinigung zu den Kristallisationen eingesetzt.

Lösungsmittel: Aceton und *trans*-Dichlorethen werden 7 d über getrocknetem Kaliumcarbonat vorgetrocknet und nach 1 d Rückflußkochen unter Argon abdestilliert. *Methylenchlorid* wird zweimal jeweils 2 d über getrocknetem Calciumchlorid unter Rückfluß gekocht und unter Argon abdestilliert. *Dimethoxyethan* wird über Calciumchlorid vorgetrocknet, über Na/K-Legierung unter Argon 1 d zum Sieden erhitzt und unter Argon abdestilliert.

Einkristallzüchtungen und Strukturbestimmungen

1:1-Komplex $\{1,2,4,5\text{-Tetramethylbenzol} \cdots \text{Tetrabrom-}p\text{-benzochinon}\}$: 150 mg (0.35 mmol) Bromanil werden in der Siedehitze in 80 ml frisch destilliertem *trans*-Dichlorethen gelöst und unter Rühren 80 mg (0.6 mmol) festes Durol zugegeben, welches sich unter Rotfärbung der Mischung löst. Nach langsamem Abkühlen und Abziehen von etwa 2/3 des Lösungsmittels bei 200 mbar innerhalb 3 d kristallisieren orangefarbene Nadeln, welche vorteilhaft in der Lösung unter Argon aufbewahrt bleiben.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat 0,52 × 0,32 × 0,24 mm. $C_{16}H_{14}O_2Br_4$ (M. W. = 557,91 g mol⁻¹). $a = 1656,6(1)$ pm, $b = 682,3(1)$ pm, $c = 913,6(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 121,26(1)^\circ$, $V = 882,7 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$: 2,10 g cm⁻³ (220 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 9,12 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe C2/m, (Int. Tables Nr. 12). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 2045 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, davon 723 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 723$, $N_p = 85$, $R = 0,0451$, $R_w = 0,0407$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0001 F^2)$. Restelektronendichte: max. 0,88 e/Å³, min. -0,77 e/Å³, GOF = 1,5810, Die C-, O- und Br-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Laminare Absorptionskorrektur (XEMP)

über äquivalente Reflexe, min. glancing angle = 4°, Achse 1 1 0. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je ein halbes Durol- und Bromanil-Molekül auf speziellen Lagen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405016 angefordert werden.

1:1-Komplex $\{\text{Hexamethylbenzol} \cdots \text{Tetrabrom-}p\text{-benzochinon}\}$: 200 mg (0.47 mmol) Bromanil werden in der Siedehitze in 90 ml frisch destilliertem Aceton gelöst und unter Rühren 100 mg (0.62 mmol) festes Hexamethylbenzol zugegeben, welches sich unter Orangefärbung der Mischung löst. Nach langsamem Abkühlen und Abziehen von etwa der Hälfte des Lösungsmittels bei 200 mbar innerhalb 8 d kristallisieren braune Nadeln, welche vorteilhaft in der Lösung unter Argon aufbewahrt bleiben.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat 0,70 × 0,18 × 0,12 mm. $C_{18}H_{18}O_2Br_4$ (M. W. = 585,96 g mol⁻¹). $a = 729,2(1)$ pm, $b = 879,2(1)$ pm, $c = 1505,9(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102,74(5)^\circ$, $V = 941,7 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$: 2,07 g cm⁻³ (150 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 8,56 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, (Int. Tables Nr. 14). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4903 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, davon 1920 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 1920$, $N_p = 112$, $R = 0,0380$, $R_w = 0,0319$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,00009 F^2)$. Restelektronendichte: max. 0,77 e/Å³, min. -0,63 e/Å³, GOF = 1,5034, Die C-, O- und Br-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Numerische Absorptionskorrektur über Flächenindizierung: 100: 0.35 mm, 011: 0.09 mm, 01-1: 0.06 mm. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je ein halbes Durol- und Bromanil-Molekül auf Allgemeinen Lagen. CSD-405013.

2:1-Komplex $\{1,2,4,5\text{-Tetramethylbenzol} \cdots \text{Tetrachlor-}p\text{-benzochinon}\}$: 100 mg (0.41 mmol) Chloranil werden in 100 ml frisch destilliertem Aceton in der Siedehitze gelöst und unter Rühren 80 mg (0.6 mmol) festes Durol in 50 ml Aceton innerhalb 2 min zugegeben, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach langsamem Abkühlen in 3h wird das Aceton bei 200 mbar langsam verdampft. Aus der eingeeengten Lösung kristallisieren innerhalb 7d dunkelrote Rauten, welche in der Flüssigkeit unter Argon bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat 0,24 × 0,60 × 0,60 mm. $C_{26}H_{28}O_2Cl_4$ (M. W. = 514,28 g mol⁻¹). $a = 922,4(2)$ pm, $b = 863,5(3)$ pm, $c = 1534,6(4)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,51(1)^\circ$, $V = 1221,9 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$: 1,398 g cm⁻³ (173 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 0,51 mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, (Int. Tables

Nr. 14). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4122 Reflexe im Bereich $2^\circ < 2\theta < 56^\circ$, davon 2396 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2396$, $N_p = 160$, $R = 0,0383$, $R_w = 0,0424$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0002 F^2)$. Restelektronendichte: max. $0,33 \text{ e}/\text{\AA}^3$, min. $-0,21 \text{ e}/\text{\AA}^3$, GOF = 1,8145, Die C-, O- und Cl-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein ganzes Durol- und ein halbes Chloranil-Molekül auf allgemeinen Lagen. CSD-405018.

1:1-Komplex {Pyren ··· Tetrafluor-p-benzochinon}: 100 mg (0,56 mmol) Chloranil werden in 150 ml frisch destilliertem Aceton in der Siedehitze gelöst und unter Rühren 80 mg (0,6 mmol) festes Durol in 50 ml Aceton innerhalb 2 min zugegeben, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach langsamem Abkühlen in 5h wird das Aceton bei 200 mbar langsam verdampft. Aus der eingegangenen Lösung kristallisieren innerhalb 14d dunkelrote Rauten, welche in der Flüssigkeit unter Argon bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat $0,56 \times 0,42 \times 0,36 \text{ mm}$. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_4$ (M.W. = 382,30 g mol^{-1}). $a = 779,7(1) \text{ pm}$, $b = 697,3(1) \text{ pm}$, $c = 1472,3(1) \text{ pm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94,84(1)^\circ$, $V = 797,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$: $1,592 \text{ g cm}^{-3}$ (200 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = $0,51 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n, (Int. Tables Nr. 14). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 2110 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$, davon 1820 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 1820$, $N_p = 132$, $R = 0,0380$, $R_w = 0,0398$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,00012 F^2)$. Restelektronendichte: max. $0,35 \text{ e}/\text{\AA}^3$, min. $-0,19 \text{ e}/\text{\AA}^3$, GOF = 1,970, Die C-, O- und F-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein ganzes Durol- und ein halbes Fluoranil-Molekül auf allgemeinen Lagen. CSD-405015.

1:1-Komplex {Pyren ··· Tetrabrom-p-benzochinon}: 80 mg (0,4 mmol) Pyren werden in 50 ml frisch destilliertem Aceton in der Siedehitze gelöst und 100 mg (0,24 mmol) Bromanil in 60 ml siedendem Aceton hinzugefügt. Die Mischung färbt sich sofort grün und bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren nach 24h schwarze Rauten, die in der Lösung unter Argon aufbewahrt werden.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat $0,72 \times 0,56 \times 0,44 \text{ mm}$. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4$ (M.W. = 625,94 g mol^{-1}). $a = 746,9(1) \text{ pm}$, $b = 900,7(2) \text{ pm}$, $c = 1385,3(3) \text{ pm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,17(2)^\circ$, $V = 926,67 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$: $2,243 \text{ g cm}^{-3}$ (200 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ =

$8,70 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, (Int. Tables Nr. 14). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3643 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 58^\circ$, davon 1871 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 1871$, $N_p = 128$, $R = 0,0488$, $R_w = 0,0459$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0001 F^2)$. Restelektronendichte: max. $1,47 \text{ e}/\text{\AA}^3$, min. $-1,48 \text{ e}/\text{\AA}^3$, GOF = 1,8796, Die C-, O- und Br-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Empirische Absorptionskorrektur über Symmetrieäquivalente. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je ein halbes Pyren- und Bromanil-Molekül auf allgemeinen Lagen. CSD-405017.

1:1-Komplex {Perylen ··· Tetrabrom-p-benzochinon}: 120 mg (0,47 mmol) Perylen werden in 70 ml frisch destilliertem Aceton in der Siedehitze gelöst 200 mg (0,48 mmol) Bromanil in 50 ml siedendem Aceton hinzugefügt. Die Mischung färbt sich sofort dunkelgrün und bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren nach 5d schwarze Rauten, die in der Lösung unter Argon aufbewahrt bleiben.

Einkristallstruktur-Bestimmung: Kristallformat $0,10 \times 0,19 \times 0,89 \text{ mm}$. $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_4$ (M.W. = 676,0 g mol^{-1}). $a = 732,6(1) \text{ pm}$, $b = 865,1(1) \text{ pm}$, $c = 974,1(0) \text{ pm}$, $\alpha = 64,827(4)^\circ$, $\beta = 76,220(2)^\circ$, $\gamma = 69,727(6)^\circ$, $V = 521,06 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}}$: $2,154 \text{ g cm}^{-3}$ (200 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = $7,75 \text{ mm}^{-1}$, triklin, Raumgruppe P-1, (Int. Tables Nr. 2). Siemens P4-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 2883 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, davon 2091 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2091$, $N_p = 151$, $R = 0,0412$, $R_w = 0,0391$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,00013 F^2)$. Restelektronendichte: max. $1,25 \text{ e}/\text{\AA}^3$, min. $-1,35 \text{ e}/\text{\AA}^3$, GOF = 1,8337, Die C-, O- und Br-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je ein halbes Perylen- und Bromanil-Molekül auf allgemeinen Lagen. CSD-405014.

UV/Vis-spektrophotometrische Messungen werden auf einem, mit einem Computer AT 80386/DX mit mathematischem Coprozessor gesteuertem Spektralphotometer Beckman DU 64 im Spektralbereich $11.000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Ein temperierbarer Küvettenhalter gewährleistet Temperaturkonstanz. Die Donator/Akzeptor-Komplexe werden in 10 mm-Suprasil-Quarzglas-Küvetten - falls die Extinktion der zusätzlichen Absorptionsbanden sehr gering ist, in 50 mm-Suprasil-Küvetten - nach Eintragen des jeweiligen Akzeptors in $10^{-1} - 10^{-2}$ molare Dichlormethan-Lösungen des Donators registriert. Die Spektren der Komplex-Komponenten werden unter gleichen Bedingungen in $10^{-3} - 10^{-4}$

molaren Dichlormethan-Lösungen aufgezeichnet. Alle Messungen werden bei 300 K durchgeführt.

Gaußkurven-Bandenanalysen werden mit dem Programm Origin 3.0 von MicroCal Software durchgeführt.

MNDO/CI-Berechnungen werden mit einem Programmpaket VAMP 4.50 (T. Clark, Universität Erlangen, modifiziert von Z. Havlas, Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima werden ausgehend von den Daten aus

den Kristallstruktur-Analysen durch Configuration Interaction C. I. = 8 und per Annäherung der Molekülebenen um 10, 20, 40 und 80 pm berechnet.

Dank

Die Untersuchungen werden von der A. Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert.

-
- [1] 87. Mitteilung: N. Nagel, H. Bock, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **55**, 562 (1995).
- [2] Teil der Diplomarbeit M. Sievert, Universität Frankfurt (1993).
- [3] Vgl. hierzu H. Bock, *Abh. Math.-Naturw. Klasse, Akad. Wiss. und Lit.*, Mainz **1995/1**, F. Steiner Verlag mbH, Stuttgart oder *Mol. Crystallogr. Liq. Crystallogr.* **240**, 155 (1994).
- [4] G. R. Desiraju: *Crystal Engineering, Material Science Monographs* 54, Elsevier, Amsterdam (1989) und zit. Lit.
- [5] Vgl. z. B. R. Foster: *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London (1969) oder G. Briegleb: *Elektronen-Donator/Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin (1961).
- [6] Vgl. z. B. den Überblick J. K. Kochi, *Pure Appl. Chem.* **63**, 255 (1991) und zit. Lit. oder E. K. Kim, T. M. Brockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3091 (1993).
- [7] Vgl. z. B. L. Ebersson: *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, in *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Vol. 25, Springer-Verlag, Berlin (1987) und zit. Lit.
- [8] Vgl. z. B. W. Kaim, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **32**, 436 (1984) und zit. Lit.
- [9] H. -B. Bürgi, J. D. Dunitz (Eds): *Structure Correlation*, Vol. 1 und 2, VCH-Verlag, Weinheim (1994) und zit. Lit.
- [10] G. R. Desiraju (Ed.): *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [11] 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.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992) und zit. Lit.
- [12] H. Bock, *GIT Fachz. Lab.* **35**, 557 (1991) und zit. Lit.
- [13] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Holl, M. Kleine, V. Krenzel, C. Näther, N. Nagel, A. Rauschenbach, H. Schödel, A. Seibel, W. Seitz, M. Sievert, K. Ziemer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXLTL-PC*, Revision 4. 1. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, Wisconsin, USA (1990).
- [15] L. Pauling: *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [16] a) E. S. Abovyan, R. M. Alyasnikova, A. I. Kitai-gorodskii, *Zh. Strukt. Khim.* **18**, 988 (1977); b) J.-L. Baudour, M. Sanquer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 2371 (1974); c) E. Prince, L. W. Schroeder, J. J. Rush, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 184 (1973); d) C. H. Stam, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 2630 (1972).
- [17] B. D. Santarsiero, M. J. Bronikowski, S. O. Samson, A. C. A. (Winter) **13**, 55 (1985), sowie L. O. Brockway, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1324 (1939), sowie W. C. Hamilton, J. W. Edmonds, A. C. A. (Winter) **18**, (1971).
- [18] I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1185 (1961).
- [19] K. J. van Weperen, G. J. Visser, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 338 (1972); I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1185 (1961), sowie S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey, T. Sakurai, *Acta Crystallogr.* **15**, 661 (1962), sowie J. L. Baudour, Y. Delugeard, H. Cailleau, M. Sanquer, C. M. E. Zeyen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 1553 (1981).
- [20] A. Camerman, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **18**, 636 (1965); R. Allmann, *Z. Kristallogr.* **132**, 123 (1970); A. C. Hazell, F. K. Larsen, M. S. Lehmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2977 (1972), sowie Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1263 (1978).
- [21] K. Hagen, D. G. Nicholson, L. J. Saethre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **43**, 1959 (1987), sowie A. Meresse,

- [21] C. Courseille, N. B. Chanh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 524 (1974).
- [22] K. Kozawa, T. Uchida, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 1233 (1983).
- [23] W. Hanson, *Acta Crystallogr.* **16**, 1147 (1963).
- [24] K. A. Herr, *Acta Crystallogr. Sect. A* **21**, 19 (1966) sowie A. Camerman, J. Trotter, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A* **279**, 129 (1964).
- [25] L. Meites, P. Zuman, W. J. Scott, B. H. Campbell, A. M. Kardos, *Electrochemical Data*, John Wiley & Sons Inc., New York (1974).
- [26] E. C. M. Chen, W. E. Wentworth, *J. Chem. Phys.* **63**, 3183 (1975).
- [27] P. Yates, M. I. Ardao, L. F. Fiesler, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 650 (1956) sowie H. Kainer, W. Otting, *Chem. Ber.* **88**, 1921 (1955).
- [28] T. Dahl, B. Sørensen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **39**, 423 (1985).
- [29] T. Dahl, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **44**, 56, (1990).
- [30] J. Bernstein, H. Regev, F. H. Herbstein, P. Main, S. H. Rizvi, K. Sasvari, B. Turcsanyi, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **347**, 419 (1975).
- [31] J. Bernstein, H. Regev, *Crystallogr. Struct. Commun.* **9**, 851 (1980).
- [32] K. Prout, I. J. Tickle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1212 (1973).
- [33] Vgl. z. B. H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1939 (1994).
- [34] H. Bock, S. Nick, W. Seitz, C. Näther, J. W. Bats, *Z. Naturforsch.* **51b**, 153 (1996).
- [35] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950).
- [36] Vgl. H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978) und zit. Lit.
- [37] Vgl. z. B. P. Hobza, H. L. Selze, W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3500 (1994) sowie zit. Lit.
- [38] H. Bock, K. Ziemer, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1538 (1996).
- [39] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **129** (1996), eingereicht.
- [40] H. Bock, A. Seibel, N. Nagel, M. Kleine, *Angew. Chem.* **108** (1996), eingereicht.
- [41] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El. (1996), eingereicht.