

Elektronenreiche Olefine, 2

Struktur und Elektrontransfer-Reaktivität des cyclisch σ/π -hyperkonjugierten Carbosilans

3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien

Electron Rich Olefins, 2

Structure and Electron Transfer Reactivity of the Cyclically σ/π -Hyperconjugated Carbosilane 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene

Hans-Dieter Hausen, Christian Bessenbacher und Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Herrn Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1087–1093 (1988); eingegangen am 11. Mai 1988

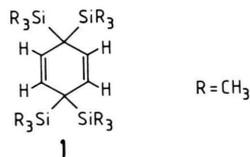
Organosilicon Compounds, Molecular Conformation, Electron Transfer, Hyperconjugation, Electronic Structure

Crystal and molecular structure analysis of the title compound **1**, a most electron rich carbosilane, exhibits a shallow boat conformation for the cyclohexadiene ring which is shielded by four bulky Me_3Si groups. Multiple hyperconjugative interaction occurs between the two non-conjugated olefinic π systems and the four rather long (192 pm) carbon-silicon σ bonds which form an angle of about 34° with the assumed π axis. The HOMO destabilization caused by this unique structural arrangement explains the energetically facile formation and subsequent reactivity of the cation radical $\mathbf{1}^+$ which was found to undergo oxidative desilylation to the aromatic 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene precursor in the single electron transfer reaction with TCNE.

Die Erkenntnis, daß C–Si- (und Si–Si)- σ -Bindungen energetisch nahe bei besetzten π -Orbitalen liegen [1–3], hat zur Synthese einer Reihe von Verbindungen mit möglichst mehrfacher σ/π -hyperkonjugativer Wechselwirkung Anlaß gegeben [4–6]. Da es sich jeweils um besetzte σ - und π -Orbitale handelt, werden Moleküle durch solche Wechselwirkungen elektronenreich [5], was vor allem leichte Ionisierbarkeit [4] bzw. Oxidierbarkeit [7] und demnach eine Stabilisierung carbo- [8, 9] und Radikal-kationischer Spezies [5] durch β -Silyl-Substitution zur Folge hat.

Als elektronenreichstes Carbosilan einer Serie hyperkonjugativ destabilisierter Verbindungen [4, 5] hat sich das 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien **1** [4, 10] erwiesen, dessen geringes Ionisations- ($\text{IE}_v = 7,00 \text{ eV}$) [4] und Oxidations-Spitzenpotential ($E^{\text{pa}} = 0,77 \text{ V}$ gegen ges. Kalomelektrode [7]) bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erst im Falle des Perylens erreicht werden [11, 12]. Als Ursache dieser außerordentlichen Destabilisierung des HOMO von **1** ist eine maximal effektive σ/π -Hyperkonjugation anzusehen; die Ring-

konformation von **1** sollte gewährleisten, daß in cyclisch alternierender Weise *jede* Olefin-Doppelbindung mit *allen* 4 $\sigma_{\text{C-Si}}$ -Bindungen und *jede* $\sigma_{\text{C-Si}}$ -Bindung mit *beiden* Olefin- π -Systemen in Wechselwirkung treten kann. In diesem Zusammenhang ist auch die ungewöhnlich große ^{29}Si -ESR-Kopplungskonstante im Radikalkation $\mathbf{1}^+$ bemerkenswert [4]; hier wurde eine Winkelaufweitung $< \text{Si-C-Si}$ bei weitgehend planarer Ringkonformation vermutet [4]. Allerdings erweist sich $\mathbf{1}^+$ selbst nach Erzeugung durch das selektive Einelektronenoxidations-System $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [5, 13] nur unterhalb von 240 K als beständig [4, 13]; in dieser Arbeit sollen daher quantitative Resultate einer Strukturanalyse von **1** mit dem spektroskopischen und chemischen Verhalten der Verbindung korreliert werden.

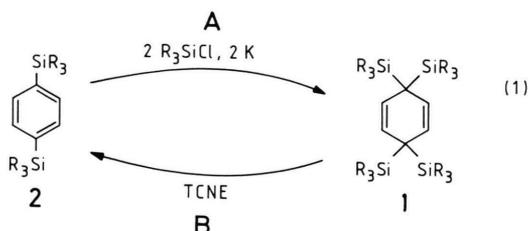


Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **1** wird durch reduktive Silylierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (**2**) [14] hergestellt

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. W. Kaim.

(1 A) [4], wobei die nur geringe Ausbeute bereits auf eine beträchtliche Aktivierungsenergie aufgrund sterischer Hinderung schließen läßt [4]. Immerhin bildet sich trotz dieser ungünstigen Situation das Produkt **1**, welches aufgrund der Spin- und Ladungsverteilung im Anion von **2** [15] entstehen sollte (grenz-orbitalkontrollierte „Sila“-Birch-Reduktion [16, 17]).



Die Verbindung ist trotz des Elektronenreichtums unbegrenzt luftstabil, wozu die sterische Abschirmung durch vier raumerfüllende Trimethylsilyl-Gruppen beitragen mag; für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bilden sich bei langsamer Sublimation (80 °C, 0,1 Torr).

Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperaturmessung bei *ca.* -110 °C sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Strukturlösung gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS-86 [40], welches die Lagen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome liefert. 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 Temperaturparametern (jeweils volle Matrix).

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen I–IV zusammengestellt*. Zur Veranschaulichung der Molekülstruktur und der Atombezeichnung dient Abb. 1; Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Die Moleküle von **1** besitzen im Kristall näherungsweise nicht-kristallographische D_{2h} -Symmetrie; recht gute Ebenen lassen sich sowohl durch die vier Silizium-Atome und die sp^3 -Kohlenstoffzentren des Rings als auch durch die sechs Ringatome legen (Tab. IV). Obwohl die Tendenz der Me_3Si -Gruppen zur maximalen Abstoßung eine völlig ebene Ringkonformation begünstigen sollte, beobachtet man

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53115 und des Literaturzitats angefordert werden.

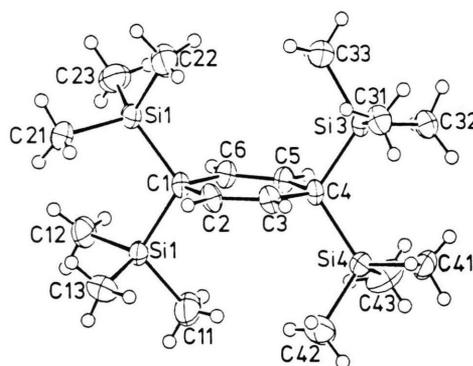


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [42] verwendet.

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.)

Kristallsystem	monoklin	Kristallabmessungen (cm)	0,09×0,04×0,02
Raumgruppe	$P2_1/c$ [41]	Meßbereich (ω -scan)	$2^\circ < 2\theta < 50^\circ$
<i>a</i> (pm)	1681,2(6)	N_m	4146
<i>b</i> (pm)	671,2(2)	N_o	3076
<i>c</i> (pm)	2204,8(5)	R_1	0,040
β (°)	108,92(2)	R_2	0,034
<i>V</i> (pm ³ ×10 ⁻⁶)	2353,6(12)	N_m	Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe
<i>M</i> (g·mol ⁻¹)	368,94	N_o	Zahl der beobachteten Reflexe; Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden nicht beobachtet gewertet
<i>Z</i>	4	R_1	$\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$
<i>d</i> (röntg.) (g·cm ⁻¹)	1,04	R_2	$\frac{[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}}{}$
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	2,59		

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U
Si1	16445(5)	15468(12)	83625(3)	316(5)
Si2	35695(5)	3346(11)	89046(3)	325(6)
Si3	34692(5)	– 8074(11)	65015(3)	277(5)
Si4	14966(5)	– 1162(11)	60314(3)	348(6)
C1	26035(15)	6218(36)	81511(10)	279(17)
C2	24236(17)	–13601(39)	78213(11)	329(18)
C3	24043(16)	–17364(40)	72234(12)	328(18)
C4	25074(15)	– 1995(36)	67570(10)	269(16)
C5	26845(16)	17897(37)	70869(11)	298(17)
C6	27564(16)	21364(38)	76964(11)	309(18)
C11	8616(28)	26467(85)	76457(18)	584(27)
C12	19365(23)	35920(53)	89694(15)	457(22)
C13	11395(22)	– 5286(60)	86579(18)	492(23)
C21	32923(23)	– 7837(60)	95835(14)	455(22)
C22	43509(26)	–13842(71)	87602(18)	552(25)
C23	41038(24)	27620(63)	91624(19)	546(25)
C31	35222(23)	–35222(49)	63538(16)	416(21)
C32	34692(21)	6581(53)	57830(14)	392(20)
C33	44486(20)	– 1065(65)	71419(15)	463(22)
C41	14882(23)	–18972(55)	53801(14)	409(21)
C42	5698(28)	– 8443(12)	62673(24)	738(32)
C43	13369(30)	24479(60)	56997(22)	635(28)

Tab. II. Ortsparameter ($\times 10^5$) und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome. (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben.)

C1C2	149,9(4)	C2C1C6	109,1(2)	C1Si2C21	111,9(1)
C2C3	133,2(4)	C1C2C3	125,8(2)	C1Si2C22	111,2(1)
C3C4	150,6(4)	C2C3C4	125,1(2)	C1Si2C23	111,5(1)
C4C5	150,3(3)	C3C4C5	109,1(2)	C21Si2C22	105,3(2)
C5C6	133,0(4)	C4C5C6	125,7(2)	C21Si2C23	109,2(2)
C6C1	150,7(4)	C5C6C1	125,1(2)	C22Si2C23	107,4(2)
Si1C1	192,1(3)	C2C1Si1	110,6(2)	C4Si3C31	110,6(2)
Si2C1	192,0(2)	C2C1Si2	108,2(2)	C4Si3C32	111,7(1)
Si3C4	192,1(3)	C6C1Si1	106,3(2)	C4Si3C33	110,4(1)
Si4C4	192,0(2)	C6C1Si2	111,4(2)	C31Si3C32	110,8(2)
Si1C11	185,1(4)	Si1C1Si2	111,3(1)	C31Si3C33	107,6(2)
Si1C12	186,8(4)	C3C4Si3	110,4(2)	C32Si3C33	105,6(2)
Si1C13	185,6(4)	C3C4Si4	108,8(2)	C4Si4C41	114,0(1)
Si2C21	186,4(4)	C5C4Si3	106,1(2)	C4Si4C42	110,8(2)
Si2C22	185,2(5)	C5C4Si4	111,1(2)	C4Si4C43	109,3(2)
Si2C23	185,8(4)	Si3C4Si4	111,3(1)	C41Si4C42	104,4(2)
Si3C31	185,8(3)	C1Si1C11	110,0(2)	C41Si4C43	109,1(2)
Si3C32	186,5(3)	C1Si1C12	111,4(1)	C42Si4C43	109,1(3)
Si3C33	184,9(3)	C1Si1C13	111,0(2)		
Si4C41	186,5(4)	C11Si1C12	105,5(2)		
Si4C42	186,1(6)	C11Si1C13	108,6(2)		
Si4C43	185,5(4)	C12Si1C13	110,1(2)		

Tab. III. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$).

	Methylgruppen	Ring
Mittelwerte: C–H-Bindungslängen (pm)	92 (87–100)	95
HCH-Bindungswinkel ($^\circ$)	108 (98–119)	–
SiCH-Bindungswinkel ($^\circ$)	110 (105–116)	–
CCH-Bindungswinkel ($^\circ$)	–	117 (116–119)

Ebenen		Winkel Φ zwischen Ebenen	
(A)	C1(-1,4) C2(-1,3) C3(2,6) C4(-1,1) C5(-1,7) C6(3,0)	$\Phi_{A, B}$	86,4
(B)	Si1C1Si2	$\Phi_{A, C}$	86,6
(C)	Si3C4Si4	$\Phi_{B, C}$	7,1
(CD)	Si1(9,7) Si2(-9,5) Si3(9,5) Si4(-9,7)	$\Phi_{A, D}$	89,9
(E)	Si1(10,2) Si2(-9,1) Si3(10,1) Si4(-9,1) C1(-0,7) C4(-1,4)	$\Phi_{A, E}$	89,9
(F)	C2(-2,2) C3(2,2) C5(-2,2) C6(2,2)	$\Phi_{F, G}$	1,9
(G)	C3C4C5	$\Phi_{F, H}$	1,3
(H)	C1C2C6	$\Phi_{I, J}$	1,9
(I)	C1(0,7) C2(-1,6) C3(1,6) C4(-0,7)		
(J)	C4(0,9) C5(-2) C6(2) C1(-0,9)		
Bindungs-Torsionswinkel			
C1C2C3C4	-4,0(4)	C4C5C6C1	-5,2(4)
C2C3C4C5	3,3(4)	C5C6C1C2	4,3(4)
C3C4C5C6	1,3(4)	C6C1C2C3	0,3(4)

Tab. IV. Definition ausgewählter Ebenen, Winkel zwischen den Ebenen (die in Klammern angegebenen Zahlenwerte geben die Abweichung (in pm) von einer durch alle diese Atome gelegten besten Ebene an) und Bindungs-Torsionswinkel.

(Das Vorzeichen des Torsionswinkels Atom1Atom2-Atom3Atom4 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.)

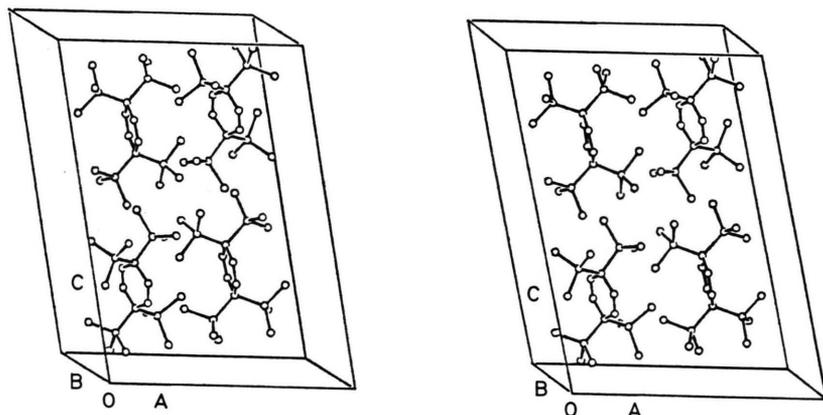
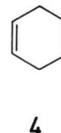
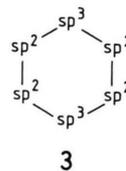


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**. Auf die Wiedergabe der H-Atome wird hier verzichtet.

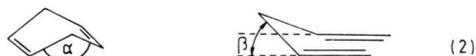
für **1** eine wenn auch nur gering ausgeprägte Wannenkonformation. Die Konformation von Ringen des allgemeinen Typs **3** [18] und speziell des 1,4-Cyclohexadiens (**4**) [19–22], sowie seiner biochemisch (NADH [23, 24], Dihydro-Flavine, -Pteridine und -Pyrazine [25–29]) und pharmakologisch (Ca-Antagonisten [30]) wichtigen N-heterocyclischen Analogen hat bis in jüngste Zeit Anlaß zur Diskussion und zu vielfältigen Untersuchungen gegeben [19–22], da hier ein empfindliches Gleichgewicht aufgrund von gegenläufigen Effekten durch Bindungswinkel (\rightarrow nicht-planare Struktur), Torsionswinkel (\rightarrow planare Konformation) und Wechselwir-

kungen zwischen Ringsubstituenten besteht („flaches“ Energieminimum) [18, 22, 28, 29].



Während neuere theoretische [22] und experimentelle Untersuchungen [20] für die Stammverbindung **4** ein völlig ebenes Ringsystem nahelegen und für 3-alkylsubstituierte 1,4-Cyclohexadiene Wannen-

konformation mit Diederwinkeln α (2) [18] von 160° berechnet werden [31], zeigt **1** trotz der vierfachen symmetrischen Substitution mit den raumerfüllenden Me_3Si -Gruppen eine deutliche Abweichung von der Ringplanarität. Die Wannenkongformation von **1** läßt sich durch den Diederwinkel $\alpha = 178,1^\circ$, die Diederwinkel $\beta = 1,3^\circ$ und $1,9^\circ$ (2) sowie durch die Summe der Intraring-Torsionswinkel $|\Sigma|\tau| = 18,4^\circ$ charakterisieren [18]; als Konsequenz aus dieser doch relativ deutlichen Wannenkongformation sind die beiden Si–Si-Abstände über den Ring hinweg mit 518,6 und 530,2 pm signifikant verschieden. Dieses Ergebnis läßt die Frage offen, ob ungestörtes **4** tatsächlich planar ist, wie neuere Arbeiten nahelegen [20, 22], oder ob nicht auch hier schon eine Abweichung zur Wannenkongformation auftritt [19, 21].



Während die Allyl-Winkel im Ring mit etwa 125° von gleicher Größenordnung wie im Propen (124°) [22] gefunden werden, liegen *sämtliche* Winkel für die sp^3 -Ringzentren C' in unmittelbarer Nähe des Tetraederwinkels ($106,1$ – $111,3^\circ$). Dies ist insofern bemerkenswert, als mit der Bis(trimethylsilyl)-Substitution und der Einbindung von C' in ein teilweise ungesättigtes Ringsystem Vorgaben existieren, die eine deutlichere Abweichung von der Tetraederkongfiguration hervorrufen könnten. Selbst die Winkel Si– C' –Si betragen nur $111,3^\circ$ und bleiben somit hinter dem für das Radikalkation abgeschätzten [4] höheren Wert von 132° zurück; aufgrund der $\cos^2\theta$ -Abhängigkeit von hyperkonjugativer Wechselwirkung [1, 2, 4, 5] (θ : Winkel σ -Bindung/ π -Achse) erhält man für $\theta = (180^\circ - 111,3^\circ)/2 = 34,35^\circ$ mit $\cos^2\theta = 0,68$ eine nur wenig reduzierte Wechselwirkung. Eine Vergrößerung der Winkel Si– C' –Si könnte bei Konstanzhaltung von $\angle\text{Si}-\text{C}'-\text{C}$ nur unter Verringerung der Intra-Ring-Winkel C– C' –C erfolgen, was jedoch zu ungünstiger Vergrößerung der Allyl-Winkel oder zu stärkerer Nicht-Planarität des Rings führen müßte.

Da die sterische Spannung aufgrund der Ringsituation somit nicht über Winkeldeformationen abgebaut werden kann, müssen davon die Atomabstände betroffen sein. Während die olefinischen und allylischen C–C-Bindungslängen wie auch die Si–C(Methyl)-Distanzen (*ca.* 186 pm) im normalen

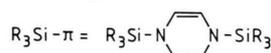
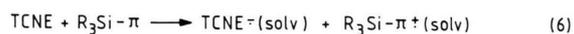
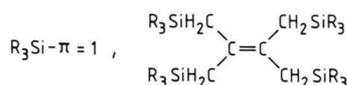
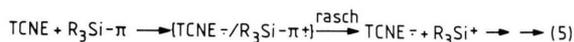
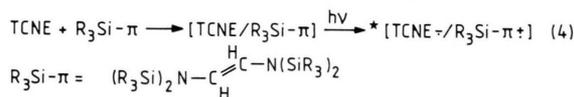
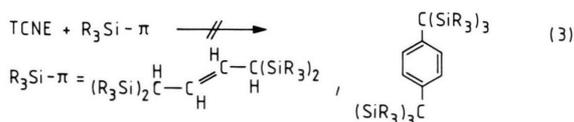
Bereich liegen [1], zeigen die Si– C' -Abstände eine deutliche Verlängerung auf 192 pm.

Mit dieser Schwächung der Si–C(Ring)-Bindung läßt sich erklären, warum das Radikalkation **1**⁺ trotz seiner durch die niedrigen Ionisations- und Oxidationspotentiale [4, 7] veranschaulichten leichten Bildung nur geringe thermische Beständigkeit zeigt [4]. Detaillierte ESR-Untersuchungen [4] haben ergeben, daß ein wesentlicher Teil des ungepaarten Elektrons im Radikalkation **1**⁺ in die $\sigma(\text{C}'-\text{Si})$ -Bindungen delokalisiert sein muß; anders sind die geringe Kopplung für die olefinischen Protonen und die ungewöhnlich große Isotopenkopplung für die ^{29}Si -Kerne nicht zu verstehen. Entsprechend führt der mit einer Spin-Delokalisation auch verknüpfte Transfer von positiver Ladung zu den Silyl-Gruppen im Verein mit der geometrisch bedingten Bindungsverlängerung zu einer Labilisierung im Sinne einer leichten Dissoziation von Me_3Si^+ , ein Resultat, welches als Folge einer Elektronenübertragungsreaktion [32] mit Tetracyanethylen (TCNE) tatsächlich beobachtet wird.

Statt der Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes, der bei einer Ionisierungsenergie von 7,00 eV des Donators ein Absorptionsmaximum von etwa 800 nm haben sollte [33], konnte nach der Umsetzung von **1** ($E^{\text{pa}} = 0,77$ V [7]) mit TCNE ($E_{\text{red}} = 0,33$ V [34]) zunächst als „escape“-Produkt [32] einer inner-sphere-Elektronenübertragung [35] das Radikalanion TCNE^{•-} des Akzeptors UV- und ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden [4, 34, 36]. Wie in nahezu [34] allen Fällen von SET-Reaktionen hauptgruppenmetallorganischer Donatoren [32] wird das primär ebenfalls entstehende Radikalkation nicht beobachtet [4]; jedoch konnte die Vermutung, daß aufgrund der beschriebenen sterischen *und* elektronischen Aktivierung R_3Si^+ -Abspaltung und abbaubende Silylierung des TCNE [37] eintritt, durch Etablierung des 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzols (**2**) [14] als diamagnetisches Produkt der Reaktion von **1** mit TCNE bestätigt werden (1B). In Umkehrung zur Bildung von **1** aus **2** durch *reduktive Silylierung* (1A) führt Elektronenübertragung zum Akzeptor TCNE zu einer *oxidativen Desilylierung* (1B).

Erstaunlich bleibt, wie unterschiedlich elektronenreiche Organosilicium-Verbindungen mit TCNE reagieren können. Die Bandbreite reicht von ausbleibender Wechselwirkung aufgrund sterischer Abschirmung (3) [38] über Bildung farbiger Charge-Transfer-Komplexe (4) [33, 39] und dem hier be-

schriebenen inner-sphere-Elektronentransfer [35] mit nachfolgendem Zerfall des Kations (5) bis zu einer outer-sphere-Einelektronenübertragung (6) [35] bei extrem elektronenreichen und sterisch geschützten Verbindungen [34].



Strukturuntersuchungen können demnach in wertvoller Ergänzung zu spektroskopischen und elektrochemischen Resultaten zum Verständnis von Einelektronenübertragung, dieser einfachsten und für metallorganische Verbindungen sehr wichtigen chemischen Reaktion [32, 35] beitragen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60. – ESR: Varian E 9 im X-Band. – UV/VIS: Shimadzu UV 160. – MS: Varian CH 7.

Verbindung **1** wird nach (1A) [4] in Form farbloser Nadeln erhalten. Umsetzung mit TCNE in äquimolarem Verhältnis in Chloroform liefert vorübergehend das ESR- ($a_N = 0,16$ mT) und UV/VIS-spektroskopisch ($\lambda_{\text{max}} = 471, 462, 448, 438, 428, 420$ nm) nachweisbare Radikalanion TCNE^- [4, 36], nach Aufarbeitung durch Entfernen flüchtiger Bestandteile wird das bekannte [14] Ausgangsprodukt **2** (1) isoliert und massen- sowie ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden durch Sublimation im Hochvakuum gewonnen, unter wasserfreiem Nujol separiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Alle röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa -110 °C an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2, mit MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 22 ausgewählten Reflexen ($25^\circ < 2\theta < 35^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Intensitäten erfolgte über einen Bereich von 2° mit ω -scan, die Abtastgeschwindigkeit variierte hierbei in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^\circ/\text{min}$. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren erfolgte nach Standardmethoden; dabei wurden die F_o -Werte mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messung dienten. Auf eine Korrektur des Absorptionsfehlers konnte verzichtet werden. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die kristallographischen Berechnungen mit den Programmsystemen X-Ray [43] auf der Rechenanlage CRAY 2 des Universitätsrechenzentrums sowie XTL [44] auf einem Nova-1200-Rechner durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [45], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart *et al.* [46] zugrunde.

- [1] 1. Mitteilung: H.-D. Hausen und W. Kaim, Z. Naturforsch. **43b**, 82 (1988).
 [2] C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. **61**, 49 (1973).
 [3] P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones, J. Organomet. Chem. **82**, 89 (1974); C. G. Pitt und H. Bock, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 28.
 [4] H. Bock und W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4429 (1980).
 [5] H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. **15**, 9 (1982).
 [6] H. Sakurai, Pure Appl. Chem. **59**, 1637 (1987).
 [7] H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, J. Organomet. Chem. **294**, 295 (1985).
 [8] I. Fleming, in D. H. R. Barton und W. D. Ollis (Herausg.): Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 3, S. 539, Pergamon Press, Oxford (1979).
 [9] J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel und D. H. Teramura, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7838 (1987).
 [10] T. Brennan und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **12**, 291 (1968).
 [11] R. Boschi, J. N. Murrell und W. Schmidt, Faraday Discuss. Chem. Soc. **54**, 327 (1972).
 [12] E. S. Pysch und N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2124 (1963).
 [13] W. Kaim, Dissertation, Universität Frankfurt (1978).
 [14] R. L. Merker und M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2243 (1963).
 [15] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968).
 [16] D. R. Weyenberg und L. H. Toporcer, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2843 (1962); J. Org. Chem. **33**, 1975 (1968).
 [17] H. Alt, E. R. Franke und H. Bock, Angew. Chem.

- 81**, 538 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 525 (1969).
- [18] W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8**, 247 (1987).
- [19] H. Oberhammer und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 10 (1969).
- [20] H. Hagemann, H. Bill, D. Joly, P. Müller und N. Pautex, *Spectrochim. Acta* **41A**, 751 (1985).
- [21] P. W. Rabideau, *Acc. Chem. Res.* **11**, 141 (1978).
- [22] K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos und R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47**, 1002 (1982).
- [23] I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* **14**, 497 (1961).
- [24] U. Eisner und J. Kuthan, *Chem. Rev.* **72**, 1 (1972).
- [25] M. L. Ludwig, R. M. Burnett, G. D. Darling, S. R. Jordan, D. S. Kendall und W. W. Smith, in T. P. Singer (Herausg.): *Flavins and Flavoproteins*, S. 393, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [26] R. Norrestam, P. Kierkegaard, B. Stensland und L. Torbjörnsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1250.
- [27] Y. Kobayashi, Y. Iitaka, R. Gottlieb und W. Pfeleiderer, *Acta Crystallogr.* **B33**, 2911 (1977).
- [28] W. Kaim, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **109**, 277 (1984).
- [29] H.-D. Hausen, O. Mundt und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296**, 321 (1985).
- [30] R. Fossheim, K. Svarteng, A. Mostad, C. Romming, E. Shefter und D. J. Triggler, *J. Med. Chem.* **25**, 126 (1982).
- [31] D. J. Raber, L. E. Hardee, P. W. Rabideau und K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2843 (1982).
- [32] W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **18**, 160 (1985).
- [33] H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978).
- [34] W. Kaim, *Angew. Chem.* **96**, 609 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 613 (1984).
- [35] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, S. 67, Springer, Berlin (1987).
- [36] D. A. Dixon und J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3656 (1987).
- [37] A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 959, und dort zitierte Literatur.
- [38] H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, *Chem. Ber.* **111**, 3573 (1978).
- [39] C. Bessenbacher und W. Kaim, unveröffentlicht.
- [40] G. H. Sheldrick, in G. H. Sheldrick, C. Krieger und R. Goddard (eds): „Crystallographic Computing 3“, 175–189, Oxford University Press (1985) [ISBN 019 855 2114].
- [41] *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [42] C. K. Johnson, *Ortep Report ORNL-3796*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [43] J. H. 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).
- [44] *XTL/E–XTL-Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Syntex Analytical Instruments, Inc., Cupertino, Kalifornien (1976).
- [45] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 3 321 (1968).
- [46] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).