

## Die Oxidation von Hexathioethanen zu Tetrathioethen-Radikalkationen<sup>1,2)</sup>

Hans Bock<sup>\*)</sup>, Georg Brähler<sup>\*)</sup>, Udo Henkel<sup>\*\*)</sup>, Rainer Schlecker<sup>\*\*)</sup> und Dieter Seebach<sup>\*\*\*)</sup> \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt<sup>\*)</sup>,  
 Institute für Organische Chemie der Universität Gießen<sup>\*\*)</sup> und  
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich<sup>\*\*\*)</sup>  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50<sup>\*)</sup>  
 Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich<sup>\*\*\*)</sup>

Eingegangen am 2. April 1979

Die Oxidation von Hexakis(alkylthio)ethanen  $(RS)_3C-C(SR)_3$  mit  $AlCl_3/H_2CCl_2$ ,  $NOBF_4$  oder  $I_2$  führt zu Tetrakis(alkylthio)ethen-Radikalionen  $(RS)_2C^{\oplus}C(SR)_2$ . Das schwarzviolette Tetrahydro-tetrathiafulvalenium-triiodid  $1 \cdot I_3$  ( $n = 2$ ) konnte in Substanz isoliert werden. Weitere Derivate wie das Dibenzotetrathiafulvalen- (2) und das Chinodimethan-(4)-Radikalion werden in Lösung ESR-spektroskopisch charakterisiert: Aus den Kopplungskonstanten und  $g$ -Faktoren folgt, daß sich die Spindichte überwiegend an den S-Zentren befindet. Die Alkylprotonen-Kopplungen lassen sich vorteilhaft mit winkelunabhängiger Spinpolarisation beschreiben. Für Tetra-thiafulvalen ergeben geometriecoptimierte open-shell-MNDO-Berechnungen, daß sich die zentrale C=C-Bindung bei Oxidation verlängern, und daß die positive Ladung überwiegend am Schwefel zentriert sein sollte.

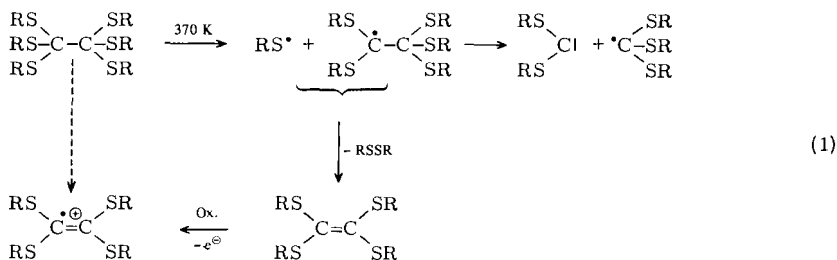
### The Oxidation of Hexathioethanes to Tetrathioethene Radical Cations<sup>1,2)</sup>

The oxidation of hexakis(alkylthio)ethanes  $(RS)_3C-C(SR)_3$  by  $AlCl_3/H_2CCl_2$ ,  $NOBF_4$ , or  $I_2$  yields tetrakis(alkylthio)ethene radical cations  $(RS)_2C^{\oplus}C(SR)_2$ . The dark violet tetrahydro-tetrathiafulvalenium triiodide  $1 \cdot I_3$  ( $n = 2$ ) has been obtained as a crystalline solid. Other derivatives such as the dibenzotetrathiafulvalene (2) and the quinodimethane (4) radical cations have been characterized by ESR spectroscopy in solution: The coupling constants and the  $g$  values reveal that the spin density accumulates preferentially at the S centers. The alkyl proton coupling is rationalized advantageously by angle-independent spin polarization. For tetrathiafulvalene, geometry-optimized MNDO calculations predict a lengthening of the central C=C bond on oxidation and the positive charge centered predominantly at sulfur.

Elektronenreiche Chalkogen-Verbindungen sind von aktuellem Interesse, da ihre stapelartigen<sup>3)</sup> CT-Komplexe, wie z. B. der aus Tetrathiafulvalen und Tetracyanochinodimethan, elektrische Leitfähigkeiten bis  $300 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  aufweisen<sup>4)</sup>. Allgemein besitzen Moleküle mit mehreren Schwefelatomen niedrige erste Ionisierungsenergien<sup>5-7)</sup> – so Tetrakis(methylthio)ethen 7.75 eV<sup>5)</sup> – und lassen sich daher meist auch in Lösung oxidieren<sup>8-13)</sup> – so zu Tetrakis(methylthio)ethen-Radikalkationen<sup>8)</sup>.

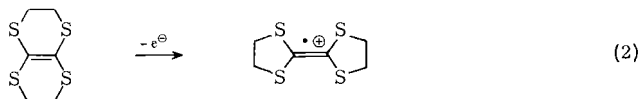
Ein weiterer Prototyp elektronenreicher Schwefelverbindungen sind Hexakis(alkylthio)- oder -(arylthio)ethane<sup>9, 14, 15)</sup>, aus denen oberhalb 370 K als Hauptprodukte<sup>15)</sup> Tetrakis(alkyl- oder arylthio)ethene entstehen. Bei dieser Zersetzung lassen sich ESR-

spektroskopisch<sup>16)</sup> Tris(alkyl- oder arylthio)methyl-Radikale nachweisen. Nach umfangreichen kinetischen Untersuchungen, gestützt durch Isotopenmarkierung<sup>17,18)</sup>, bilden sich die tetrathio-substituierten Ethene über eine Ethyl-Radikal-Zwischenstufe, aus der heraus auch die C/C-Dissoziation in das betreffende Carben und Methyl-Radikale erfolgt, Gl. (1).

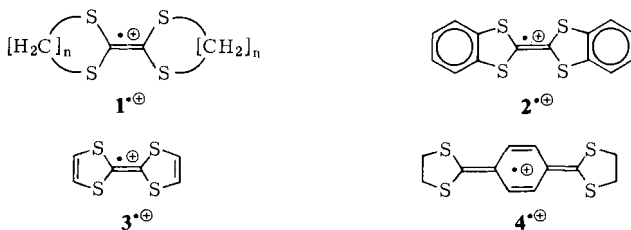


Über die direkte Oxidation von Hexakis(alkylthio)ethanen zu den entsprechenden Tetrakis(alkylthio)ethen-Radikalkationen,  $\rightarrow$  in Gl. (1), und deren gelungene Isolierung wird nachstehend berichtet.

Offenkettige und exocyclische Tetrathioethen-Radikalkationen<sup>8-13)</sup> sind, wie ihre Isolierbarkeit und die auf Grund cyclischer Voltammogramme postulierte Isomerisie-



rung<sup>12)</sup> nach Gleichung (2) belegen, besonders stabil und persistent<sup>19)</sup>. Um Informationen über ihre offenbar günstige Spin- und Ladungsverteilung zu erhalten, werden die Radikalkationen  $1^{\oplus}$  –  $4^{\oplus}$  schwefelreicher Verbindungen in die ESR-Untersuchungen einbezogen.



## A. Ionisation und Oxidation von Hexakis(alkylthio)ethanen.

### Isolierung von Tetrahydrotetrathiafulvalenium-triiodid

Die Oxidierbarkeit von Molekülen M zu persistenten<sup>19)</sup> Radikalkationen  $M^{\oplus}$  in Lösung wird vorteilhaft anhand der PE-spektroskopisch leicht ermittelbaren ersten Ionisierungsenergie abgeschätzt: So entspricht das Oxidationspotential des selektiven Systems  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$  einer ersten Ionisierungsenergie  $\text{IE}_1 < 8 \text{ eV}$ <sup>20)</sup>. Hier sollen als Prototypen 1,4,7,10,11,14-Hexathiadispiro[4.0.4.4]tetradecan (**5**)<sup>9)</sup> und 2,2'-Bi-1,3-dithianylen (**6**)<sup>15b)</sup> diskutiert werden (Abb. 1). Das Methylderivat  $(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_3$  zersetzte sich beim Versuch, das PE-Spektrum aufzunehmen, ab 80 °C zu Tetrakis(methylthio)ethen<sup>5)</sup>.

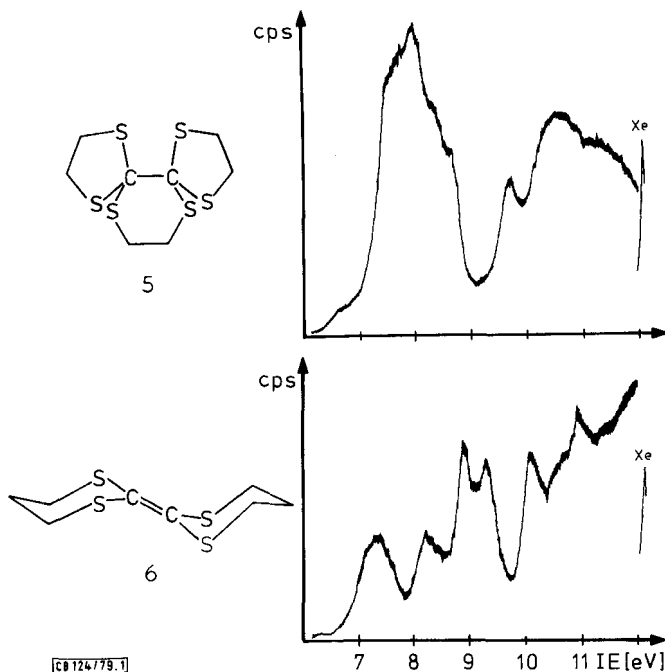

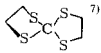
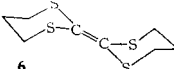
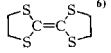


Abb. 1. PE-Spektren (6–12 eV) der Dispiroverbindung **5** und des Tetrathioethens **6**, geeicht mit  $IE(Xe, ^2P_{3/2}) = 12.13$  eV

Tab. 1. PE-Ionisierungsenergien<sup>a)</sup> in Radikalkation-Zuständen mit überwiegendem Schwefel-elektronenpaar ( $n_s$ )- oder  $\pi$ -Anteil von **5** und **6** (vgl. Abb. 1) sowie von Vergleichsverbindungen. Zusätzlich sind die mittleren Ionisierungsenergien  $\overline{IE}(n_s)$  sowie die  $\pi$ -Aufspaltung relativ zu unsubstituiertem Ethen ( $IE_1 = 10.52$  eV) angegeben

M	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	$IE_5$	$IE_6$	$\overline{IE}(n_s)$	$IE(\pi)$	$\Delta\pi$
<b>5</b> 	(7.7 – 7.8)		8.04	(8.5)	(8.8)	9.77	8.44		
	8.26	8.71	9.01	9.36			8.84		
<b>6</b> 	7.34	8.18	8.84	9.27			8.41	(> 11.8) <sup>b)</sup>	> 1.3
	7.17	8.68	9.08	9.88			8.70	12.22	1.7
$(H_3CS)_2C=C(SCH_3)_2$ <sup>5)</sup>	7.75	8.58	8.85	9.20			8.60	11.4	1.3

<sup>a)</sup> In Klammern angegebene Werte sind Schultern oder Maxima überlappender Banden.

<sup>b)</sup> Abgeschätzt aus Aufspaltungsmuster, vgl. Lit.<sup>6)</sup>

Die Zuordnung der PE-Spektren (Abb. 1) kann sich auf die Diskussion für andere Poly(alkylthio)ethen-<sup>5,6)</sup> und Poly(alkylthio)methan-Derivate<sup>7)</sup> stützen:

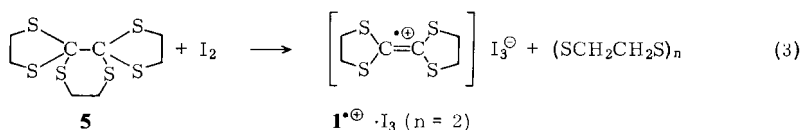
Bei dem hier untersuchten Ethan-Derivat (Abb. 1) beträgt das Intensitätsverhältnis der ersten Mehrfachionisierungs-Bande zur darauffolgenden Einzelbande etwa 5:1, d. h. auch die Ionisierung bei 9.77 eV wäre danach einem  $M^{\oplus}$ -Zustand mit überwiegendem Schwefelelektronen-paar-Anteil zuzuordnen. Unter dieser Annahme entspricht der Schwerpunkt  $IE(n_S)$  z. B. der  $n_S$ -Ionisierungsenergie von Diethylsulfid<sup>21)</sup>. Der Vergleich mit Alkylsulfiden ergibt des weiteren, daß bei  $IE > 10$  eV Radikalkationen-Zustände des Typs  $n\dot{S}$  sowie  $\sigma_{CS}$  folgen.

Das PE-Spektrum des von 1,3-Dithian abgeleiteten Tetrathioethens **6** ergänzt die bislang literaturbekannten Spektren<sup>5,6)</sup> (Tab. 1) vorzüglich.

Ausgehend von Tetrahydrotetrathiafulvalen mit angenähert  $D_{2h}$ -Symmetrie, das in seinem niederenergetischen Bereich vollkommen zugeordnet wurde<sup>7)</sup>, besitzt das abgewinkelte Sechsring-Derivat bestenfalls  $C_{2h}$ -Symmetrie. Bezieht man die zusätzlich auftretenden Wechselwirkungen zwischen Molekülorbitalen gleicher Symmetrierasse ( $b_{1u}, a_u \rightarrow a_u$ ;  $b_{2g}, b_{3g} \rightarrow b_g$ ) in das Aufspaltungsmodell<sup>6)</sup> ein, so lassen sich die relativ großen Differenzen  $\Delta IE_2$  und  $\Delta IE_4$  verstehen. Bei Übergang zum offenkettigen Tetrakis(methylthio)ethen mit der mutmaßlichen Symmetrie  $C_1$  wird insbesondere die  $\pi$ -Aufspaltung durch weiter verringerte Überlappung herabgesetzt.

Die PE-Spektren der beiden Modellverbindungen für Hexakis(alkylthio)ethane und Tetrakis(alkylthio)ethene ergeben deutlich unter 8 eV liegende erste Ionisierungsenergien. Beide Verbindungsklassen sollten sich daher auch in Lösung oxidieren lassen<sup>20)</sup>. Über die kinetische Stabilität<sup>19)</sup> der entstehenden Radikalkationen könnten zusätzliche  $E_{1/2}^{Ox}$ -Potentialmessungen Hinweise liefern<sup>22)</sup>.

Wird eine Lösung der Spiroverbindung **5** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit  $I_2$ ,  $AlCl_3$  oder  $NOBF_4$  versetzt, so tritt sofort die violette Farbe des Tetrahydrotetrathiafulvalen-Radikalkations auf, siehe Gl. (3).



Dieser unerwartete Verlauf der Redoxreaktion läßt sich ESR-spektroskopisch<sup>10)</sup> (Abb. 2, A) eindeutig nachweisen.

Bei den ESR-Untersuchungen (vgl. exp. Teil) wird eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet: Im Bereich von 170–310 K erkennt man ein Nonett 8 äquivalenter Protonen; oberhalb tritt Zersetzung ein, unterhalb wird jede zweite Linie verbreitert. Bei 150 K (Abb. 2, B) sind die ESR-Signale so breit geworden, daß das Spektrum nur aus 5 Linien mit den Intensitäten eines entsprechenden Nonetts (1 : 28 : 70 : 28 : 1) besteht. Diese starke Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von Radikalkationen  $(RS)_2C=C(SR)_2^{\oplus}$  ist bereits beobachtet<sup>8)</sup> und auf „two jump“-Prozesse<sup>23)</sup> zurückgeführt worden: Jeweils 2 Sätze von Protonen gehen durch Rotation ineinander über. Erfolgt die Umwandlung eines Konformeren mit verschiedenen Protonensätzen in ein identisches zu rasch, um die verschiedenen Protonenkopplungen getrennt zu beobachten, so können alternierende Linienbreite-Änderungen auftreten<sup>23)</sup>. In Tab. 2 finden sich die Kopplungskonstanten für 210 K angegeben.

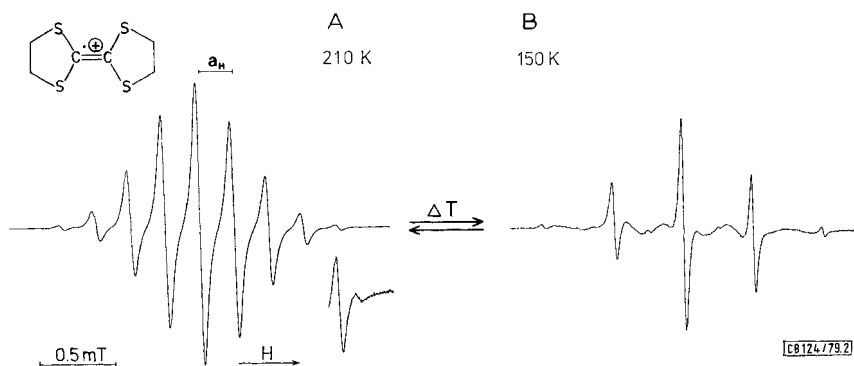


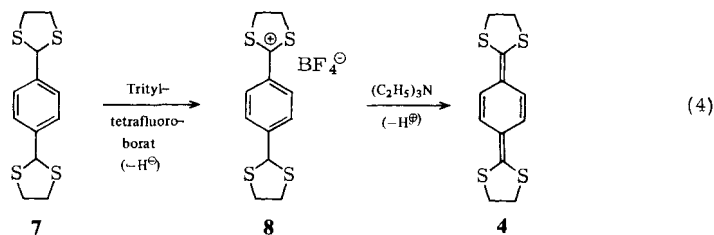
Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikalkations  $1^{\oplus}$  ( $n = 2$ ) von Tetrahydrotetrathiafulvalen, erzeugt durch Oxidation des Ethans **5** mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 210 K (A) und bei 150 K in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (B)

Die Redoxreaktion des Spirans **5** ist, wie wir fanden, kein Einzelfall: auch die Derivate  $(\text{RS})_3\text{CC}(\text{SR})_3$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  werden durch  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$  zu den betreffenden Radikalkationen  $(\text{RS})_2\text{C}^{\oplus}(\text{SR})_2$  oxidiert, welche bereits durch Oxidation der Ethene  $(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}(\text{SR})_2$  erhalten worden waren<sup>8-10,13</sup> (s. Abschnitt B und Tab. 2). Ohne Parallele ist dagegen der Befund, daß nach Umsetzung äquimolekularer Mengen des Hexathioethans **5** mit Iod als Oxidationsmittel in trockenem Acetonitril zunächst ein weißer Niederschlag von polymerem  $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_n$  ausfällt, und daß beim Einengen des Filtrats das schwarzviolette, metallisch glänzende Triiodid  $1^{\oplus} \cdot \text{I}_3$  ( $n = 2$ ) auskristallisiert [s. Gl. (3)]. Hiernach sollte es möglich sein, durch Oxidation von Hexathioethanen mit geeigneten Akzeptoren unmittelbar leitfähige Komplexe zu erzeugen.

## B. ESR-Spektrenvergleich von Tetrathioethen-Radikalkationen

Das in Substanz isolierte Tetrahydrotetrathiafulvalenium-triiodid  $1^{\oplus} \cdot \text{I}_3$  ( $n = 2$ ) ist in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung bis etwa  $60^\circ\text{C}$  stabil. Im Zustandsbild sollte einer niedrigen ersten Ionisierungsenergie eine günstige Ladungsverteilung im Radikalkation-Grundzustand entsprechen<sup>24</sup>. Das hier diskutierte Tetrathioethen-Radikalkation ist – nach der beobachteten Temperaturabhängigkeit zu urteilen (vgl. Abb. 2, B) – nicht völlig planar. Um weitere Informationen über Spin- und Ladungsverteilung zu erhalten, werden im folgenden literaturbekannte<sup>8-13</sup> und neue Radikalkationen des allgemeinen Typs  $(\text{S})_2\pi^{\oplus}(\text{S})_2$  ESR-spektroskopisch verglichen (Tab. 2).

*Chinodimethan-Derivat  $4^{\oplus}$* : Die Verbindung **4** wurde durch Dehydrierung des aus Terephthalaldehyd und 1,2-Ethandithiol leicht zugänglichen Bisdithioacetals **7** hergestellt: Trityltetrafluorborat abstrahiert ein Hydrid-Ion zu **8**, welches mit Triethylamin deprotoniert wird. Das neuartige, in analysenreiner Form erhaltene gelbe Chinodimethan **4** ist so schwerlöslich, daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Gegen das Vorliegen eines Polymeren spricht der kräftige (40%) Molekülpeak im Massenspektrum und die unten beschriebene Erzeugung des monomeren Radikalkations  $4^{\oplus}$  mit Aluminiumchlorid in Methylenechlorid. Während der IR-Messung von **4** in einer KI-Pille schied sich Iod ab. Gibt man zur Lösung von **8** und Tetracyaninon in Acetonitril die äquivalente Menge Triethylamin oder Pyridin, so fällt eine rosarote, sehr schwer-



lösliche Substanz aus, die laut Elementaranalyse ein 1:1-Komplex aus **4** und TCNQ mit, auch an anderen TCNQ-Komplexen beobachtetem<sup>25)</sup>, unvollständigem Einbau des Chinons sein könnte. Die Verbindung **4** zersetzt sich bei der versuchten Aufnahme eines PE-Spektrums ( $p = 10^{-2}$  Torr,  $T \approx 100^\circ\text{C}$ ). Eine HMO-Rechnung mit für Schwefel- $\pi$ -Systeme bewährten Parametern<sup>26)</sup> (vgl. exp. Teil) liefert  $\epsilon_8^{\text{HMO}} = -6.18$  eV. Oxidation mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Suspension liefert das auch bei Raumtemperatur stabile Radikalkation (Abb. 3). Das ESR-Spektrum des chinolonen Tetrathioethens (Abb. 3, A) kann unter folgenden Annahmen simuliert werden (Abb. 3, B): die Ringprotonen verursachen ein Quintett mit  $a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 0.111$  mT und die 8 äquivalenten Methylenprotonen ein Nonett mit  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 0.136$  mT (Tab. 2).

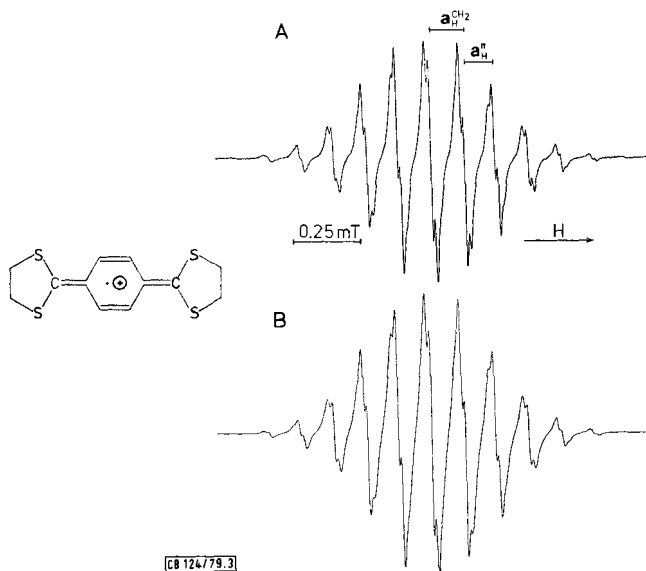


Abb. 3. ESR-Spektrum des mit  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$  bei 190 K aus **4** erzeugten Radikalkations  $4^{\oplus}$  (A) und Computer-Simulation (B)

*Dibenzotetrathiafulvalen:* Das bekannte PE-Spektrum<sup>27)</sup> von **2** weist  $\text{IE}_1 = 6.81$  eV aus; die Oxidation zum Kation gelingt wiederum mit  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ <sup>20)</sup> (Abb. 4).

Im Einlinien-ESR-Spektrum (Abb. 4) gelingt es bei extremer Verstärkung des nur 0.17 mT breiten Signals, beidseits  $^{33}\text{S}$ -Satelliten sichtbar zu machen – eines der wenigen

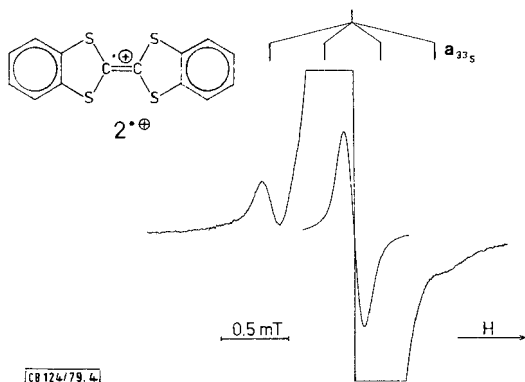


Abb. 4. ESR-Spektrum des bei 190 K in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  mit  $\text{AlCl}_3$  erzeugten Radikalkations  $2^{\oplus\bullet}$  von Dibenzotetrathiafulvalen

bekanntesten Beispiele<sup>3, 16, 29</sup>) für beobachtete  $^{33}\text{S}$ -Kopplungen ( $I = 3/2$ , natürliches Vorkommen nur 0.74%). Die Intensität von nur 0.7% stellt sicher, daß es sich um  $^{33}\text{S}$ -Kopplungen handelt, obwohl von dem erwarteten Quartett nur die beiden äußeren Linien sichtbar sind. Für ein  $^{13}\text{C}$ -Dublett würde bei 2 äquivalenten Zentren und der natürlichen Häufigkeit von 1.1% eine Intensität von 1.1% und bei 4 Zentren 2.2% erwartet. Die  $^{33}\text{S}$ -Kopplungskonstante beträgt  $a_{33\text{S}} = 0.413$  mT. Die Berechnung der zentralen  $^{13}\text{C}$ -Kopplung nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung  $a_X = Q_X\rho_X + Q_{YY}\rho_Y + Q_{YX}\rho_Y$  mit den

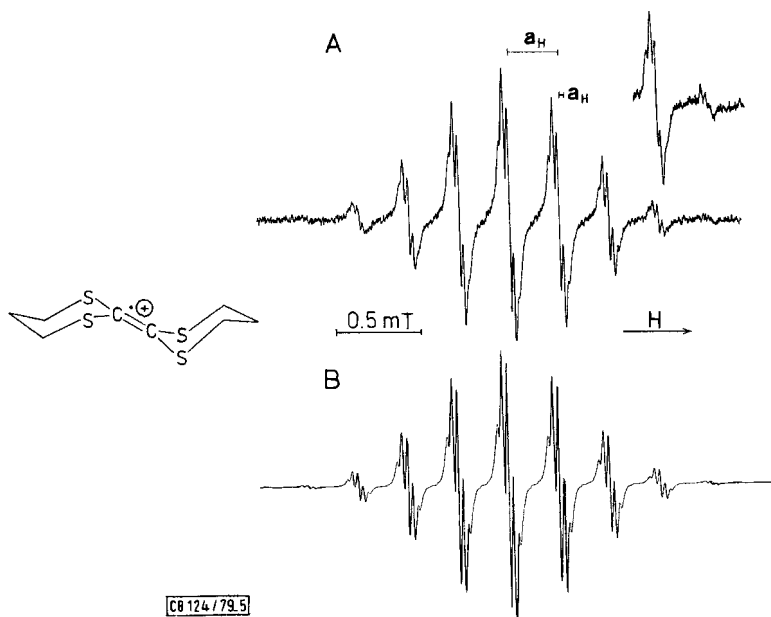


Abb. 5. ESR-Spektrum des Radikalkations  $1^{\oplus\bullet}$  ( $n = 3$ ) aus dem Tetrathioethen **6** ( $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ , 200 K) (A) und Computer-Simulation (B)

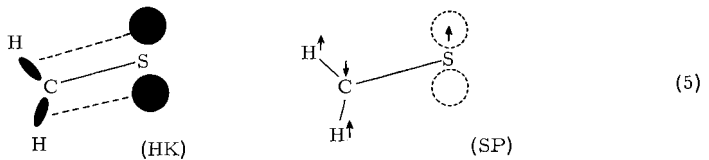
Parametern<sup>28)</sup>  $Q_C = 3.1$  mT,  $Q_{CC} = -1.4$  mT und  $Q_{SC} = -0.8$  mT liefert  $a_{^{13}C}^{ber.} = 0.2$  mT; d. h. die  $^{13}C$ -Satelliten sollten ohnedies in der 0.17 mT breiten Mittellinie verschwinden.

**Bidithianyliden 6:** Aus dem PE-Spektrum (Abb. 1) entnimmt man  $IE_1 = 7.34$  eV (Tab. 1); nach  $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Oxidation wird das ESR-Spektrum des Radikalkations beobachtet (Abb. 5).

Das ESR-Spektrum (Abb. 5) zeigt das Nonett der 8 äquivalenten  $\beta$ -Protonen, deren Kopplungskonstante  $a_H^\beta = 0.298$  mT mit Literaturwerten<sup>11, 12)</sup> übereinstimmt. Zusätzlich ist ein Quintett mit  $a_H^\beta = 0.028$  mT zu erkennen. Der  $g$ -Faktor wurde zu 2.0102 bestimmt (Tab. 2).

Die ESR-Daten der neuen Radikalkationen (Abb. 3–5) sind zusammen mit weiteren Literaturwerten<sup>8–13)</sup> sowie berechneten Spindichten nach McLachlan<sup>30)</sup> in Tab. 2 aufgelistet.

Wie bei Datenvergleich (Tab. 2) ersichtlich, stimmen experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten in allen Fällen zufriedenstellend überein. Hier sollen zwei Aspekte diskutiert werden: Der Mechanismus der Spinübertragung in S-Alkylgruppen und die Abhängigkeit der  $g$ -Faktoren von den Schwefel-Spindichten. Für die Spinübertragung in S-Alkylgruppen werden zwei mögliche Mechanismen diskutiert: Hyperkonjugation<sup>8)</sup>

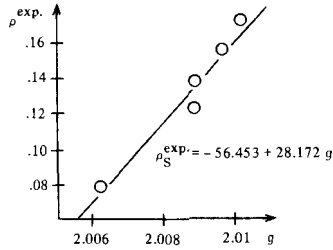


(5: HK) oder Spinpolarisierung<sup>10)</sup> (5: SP). Von diesen sollte die hyperkonjugative Spinübertragung<sup>8)</sup> winkelabhängig sein. So werden z. B. die temperaturabhängigen ESR-Spektren offenkettiger Tetrathioethen-Radikalkationen unter der Annahme interpretiert, daß die Kopplungskonstante  $a_H = |\rho_S \langle \cos^2 \Theta \rangle$  eine Funktion des Winkels  $\Theta$  zwischen  $\pi$ -Ebene und CH-Bindung sei. Im Gegensatz hierzu wird beim sterisch rigiden Tetrahydrotetrafulvalen-Radikalkation die sehr kleine Kopplung  $a_H = 0.238$  mT beobachtet<sup>10)</sup> – gegenüber einem Erwartungswert von  $a_H = 0.325$  mT für den eingeebneten Fünfring mit  $\Theta = 30^\circ$ . Die Folgerung, daß die Kopplung besser durch Spinpolarisierung beschrieben wird, stützt ein Vergleich mit dem Sechsring-Derivat, da so die gleichzeitige Zunahme von  $g$ -Faktoren und  $a_{H,2}$  in Anbetracht der beträchtlichen Änderung des Winkels  $\Theta$  zwanglos erklärt wird. Die Annahme direkter Proportionalität von  $g$ -Faktoren und Schwefel-Spindichten bewährt sich auch für die Radikationen methylthio-substituierter Aromaten<sup>33)</sup>.

Die Argumentation läßt sich wie folgt weiterführen: Die  $g$ -Faktoren der erzeugten Radikalkationen sollten der Schwefel-Spindichte proportional sein. Da in der HMO-Berechnung die Alkylsubstituenten nur induktiv und stets gleich erfaßt sind, werden über eine McConnell-Beziehung<sup>31)</sup>  $a_{H,CH_2} = |1.7 \text{ mT}| \rho_S$  die Schwefel-Spindichten abgeschätzt (Tab. 2). Korrelation mit den  $g$ -Faktoren liefert, wie aus dem Diagramm (6) ersichtlich, eine Regressionsgerade mit  $SE = 0.0096$  (vgl. die entsprechende Korrelation in neutralen S-substituierten Radikalen<sup>16)</sup>).

Die hierdurch weiterhin belegte Proportionalität zwischen Alkylprotonen-Kopplungskonstante und Schwefel-Spindichte ist durch einen Spinpolarisations-Mechanismus





(6)

Tab. 2. ESR-Daten für Radikalkationen  $M^{\bullet\oplus}$  tetrathio-flankierter  $\pi$ -Systeme, geordnet nach steigenden  $g$ -Faktoren: Kopplungskonstanten  $a_{X,\mu}$  ( $X = H, {}^{33}S$ ) und Schwefelspindichten  $\rho_S$ . Berechnet sind die Spindichten  $\rho_\mu^{\text{HMO}}$  und die Kopplungskonstanten  $a_{X,\mu}^{\text{ber.}}$

$M^{\bullet\oplus}$	$g$	$\mu$	$a_{X,\mu}$ (mT)	$\rho_S^{a)}$	$\rho_\mu^{\text{HMO } 30)}$	$a_{X,\mu}^{\text{ber.}} \text{ (mT)}^{b)}$	
$4^{\bullet\oplus}$	2.0063	1	0.111	0.080	0.0378	0.113	
		2					0.0037
		3					0.2818
		S					0.0695
$2^{\bullet\oplus}$	2.0077 <sup>29)</sup>	S	0.413 <sup>c)</sup>	0.125 <sup>c)</sup>	0.11 <sup>c)</sup>	0.365 <sup>c)</sup>	
		$3^{\bullet\oplus}$	1	0.42 <sup>c)</sup>	0.127 <sup>c)</sup>	0.1762	0.420 <sup>c)</sup>
			S			0.1274	
			2			0.0345	
$1^{\bullet\oplus}, n = 2$	2.0081 <sup>13)</sup>	1	0.238	0.140	0.1274	0.104	
		S			0.0345		
		2			0.1709		
		S			0.1646		
	2.0089	1	0.123	0.123	0.1709	0.280	
		S			0.1646		
		2			0.1709		
		S			0.1646		
	2.0095 <sup>8)</sup>	1	0.209	0.158	0.1709	0.280	
		S			0.1646		
		2			0.1709		
		S			0.1646		
	2.0097 <sup>8)</sup>	1	0.269 <sup>d)</sup>	0.175	0.1709	0.280	
		S			0.1646		
		2			0.1709		
		S			0.1646		
$1^{\bullet\oplus}, n = 3$	2.0102	1	0.298	0.175	0.1709	0.280	
		S			0.1646		
		2			0.298		
		3			0.028		

a) Die S-Spindichte wird nach  $a_H^{\text{CH}_2} = |1.70| \cdot \rho_S^{10)}$  angenähert.

b) Die Kopplungskonstanten sind nach  $a_{H,\mu}^{\text{ber.}} = |Q_X| \rho_\mu^{\text{HMO}}$  berechnet. Für Protonen an  $\pi$ -Zentren beträgt  $|Q_{\text{CH}}| = 3.0 \text{ mT}$ <sup>31)</sup>, für  $\text{CH}_2$ -Gruppen wird  $|Q_{\text{CH}_2}| = 1.7 \text{ mT}$  verwendet<sup>10)</sup>.

c) <sup>33</sup>S-Kopplungen (vgl. Text):  $a_{33S} = 3.3 \text{ mT} \cdot \rho_S^{32)}$ .

d) Für  $T = 293 \text{ K}$ ; bei  $T = 183 \text{ K}$  treten  $a_H = 0.093 \text{ mT}$  (Septett) und  $a_H = 0.422 \text{ mT}$  (Septett) auf.

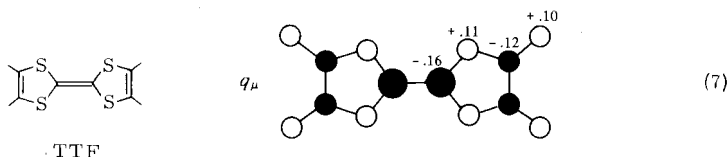
(5: SP) einfacher zu erläutern als mit winkelabhängiger hyperkonjugativer Spinübertragung (5: HK).

### C. Grundzustandsvergleich $M$ und $M^{\bullet\oplus}$

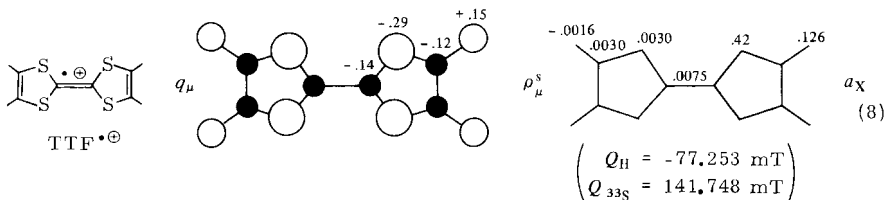
Weitere Informationen über Tetrathioethene sowie ihre Oxidation zu Radikalkationen liefern MNDO-open shell- und MNDO-closed shell-Rechnungen (vgl. exp. Teil). Als

Modellsubstanz wird Tetramethyltetrathiafulvalen (TTF) gewählt, einerseits wegen des aktuellen Interesses, insbesondere aber wegen der näherungsweise annehmbaren Planarität sowohl von M als auch von  $M^{\bullet\oplus}$ .

*Grundzustand des Neutralkmoleküls TTF:* Ausgehend von den bekannten Strukturdaten<sup>34</sup>), z. B.  $d_{CC} = 133.9$  pm, liefert die MNDO-Geometrieoptimierungs-Subroutine z. B.  $d_{CC} = 134.2$  pm – d. h. eine zufriedenstellende Wiedergabe. Zum  $M/M^{\bullet\oplus}$ -Vergleich seien zusätzlich die Gesamtenergie  $E_{\text{total}}^{\text{MNDO}} = -1774.5$  eV sowie die Ladungsdichten  $q_{\mu} = Z_X(e^{\ominus}) - Q_{X,\text{total}}$  der Zentren  $\mu$  an den Atomen X angegeben (7). Wie ersichtlich, werden Größe und Alternanz der Ladungen im MNDO-Verfahren betont.

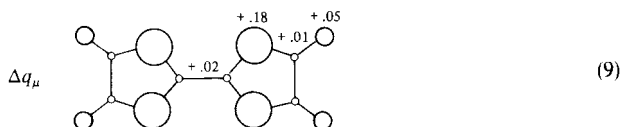


*Grundzustand des Radikalkations TTF<sup>•⊕</sup>:* Open shell-MNDO berechnet als optimierte Bindungslänge im Radikalkation  $d_{CC}^{\oplus} = 138.2$  pm. Als Gesamtenergie resultiert  $E_{\text{total}} = -1766.3$  eV. Zusätzlich werden die in (8) angegebenen Ladungsdichten  $q_{\mu}$  und s-Spindichten  $\rho_{\mu}^s$  erhalten.



Wie ersichtlich, befindet sich die positive Ladung vorwiegend an den Schwefel-Zentren. Der Vergleich berechneter s-Spindichten und experimenteller Kopplungskonstanten (Tab. 2) liefert die eingeklammerten Proportionalitätsfaktoren  $Q_X = a_X/\rho_{\mu}^s$ . Es wäre wünschenswert, diese erstmaligen Werte an weiteren Korrelationen zu überprüfen.

*Oxidation  $M \rightarrow M^{\bullet\oplus} + e^{\ominus}$ :* Die Differenz der Gesamtenergien  $\Delta E_{\text{total}} = E_{\text{total}}(M^{\bullet\oplus}) - E_{\text{total}}(M) = 8.2$  eV entspricht in Anbetracht der semiempirischen Näherung zufriedenstellend der vertikalen ersten Ionisierungsenergie  $IE_1^v = 6.8$  eV<sup>35</sup>). Die Ladungsdichte-Änderungen  $\Delta q_{\mu} = q_{\mu}^M - q_{\mu}^{M^{\bullet\oplus}}$ , also die Differenz der Werte in (7) und (8), (vgl. (9)), zeigen, daß bei Einelektronen-Oxidation Ladung überwiegend an den Schwefel-Zentren entsteht. Die geringen Änderungen an der zentralen C=C-Bindung sind im Einklang mit der nur geringen Aufweitung  $\Delta d_{CC} = 3.3$  pm.



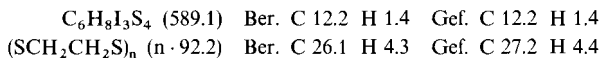
Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen* gefördert. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. *M. J. S. Dewar*, Austin/Texas, für die großzügige Überlassung des MNDO-Programms und Herrn Dr. *A. Semkow* für die Adaptierung des Programms an die Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt. Dibenzotetrathiafulvalen wurde entgegenkommenderweise von *M. P. Cava* und *W. Lakshmikantham*, Philadelphia/Pennsylvania, zur Verfügung gestellt<sup>29)</sup>.

## Experimenteller Teil

*Photoelektronen-Spektren* registrierte ein Perkin-Elmer PS 16 mit geheiztem Einlaßsystem. Die PE-Spektren wurden mit den Banden  $Xe(^2P_{3/2}) = 12.13$  eV,  $Xe(^2P_{1/2}) = 13.44$  eV und  $Ar(^2P_{3/2}) = 15.76$  eV geeicht.

*Radikalkationen-Erzeugung*: Etwa 5 mg der zu oxidierenden Substanz und ca. 10 mg  $AlCl_3$  werden unter  $N_2$  in einem Glasröhrchen vorgelegt und mit über  $AlCl_3$  getrocknetem  $H_2CCl_2$  versetzt<sup>20)</sup>.

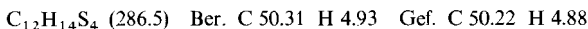
*2,2'-Bi-1,3-dithiolanylidenium-triätidid (Tetrahydrotetrathiafulvalenium-triätidid) (I · I<sub>3</sub>, n = 2)*: 650 mg (2.17 mmol) des Spirans **5** werden mit 410 mg  $I_2$  (1.6 mmol) in 50 ml über  $P_4O_{10}$  getrocknetem  $H_2CCl_2$  unter  $N_2$  12 h gerührt. Die entstehende rotviolette Lösung wird filtriert, wobei 200 mg eines weißen, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Rückstands zurückbleiben – auf  $(C_2H_4S_2)_n$  bezogen 2.17 mmol (100%). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Acetonitril gelöst und die Lösung bei 300 K langsam eingeeengt. Abfiltrieren ergibt 0.51 g (0.87 mol, 40%) schwarzviolette, metallisch glänzende Kristalle.



Die Oxidation wurde unter gleichen Bedingungen auch mit  $NOBF_4$  durchgeführt: Nach Beendigung der NO-Entwicklung, Filtrieren und Einengen scheiden sich wiederum ein weißer Rückstand und schwarze Kristalle ab. Die ebenfalls ESR-aktiven Kristalle konnten jedoch durch Umkristallisieren aus Acetonitril nicht rein erhalten werden.

*1,4-Bis(1,3-dithiolan-2-yl)benzol (7)*: Eine Lösung von 10.1 g (75 mmol) Terephthalaldehyd und 14.1 g (150 mmol) Ethandithiol in 250 ml  $CHCl_3$  wird zunächst 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann unter Eiskühlung mit 4 ml  $BF_3$ -Etherat versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, und schließlich im gut verschlossenen Kolben 24 h im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem  $CHCl_3$  gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Ausb. 13.2 g (62%), Schmp. 204–205°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.87$  (pseudo-AB-System,  $J = 6, 8$  Hz,  $SCH_2$ ), 5.03 (s, 2H, benzyl), 6.87 (s, 4H, arom.). – IR (KI): 3010, 2970, 2950, 2020, 1510, 1420, 1280, 1240, 1225, 1190, 1100, 1015, 970, 955, 805, 720, 680, 530  $cm^{-1}$ . – MS (80 eV):  $m/e = 286$  ( $M^+$ , 78%), 258 ( $M^+ - C_2H_4$ , 25), 226 ( $M^+ - SC_2H_5$ , 21), 225 (24), 198 ( $M^+ - SC_2H_4 - C_2H_4$ , 44), 197 (53), 194 (28), 156 (53), 121 (48), 105 (56), 91 (52).



*2-[4-(1,3-Dithiolan-2-yl)phenyl]-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat (8)*: Eine gerührte Suspension von 3.35 g (12.2 mmol) **7** in 35 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei Raumtemp. mit 4.2 g (12.7 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluoroborat versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene rote, trübe Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt und in 200 ml Ether gegossen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und durch zweimaliges Auflösen in Acetonitril und Füllen mit Ether analysenrein erhalten. Ausb. 4.25 g (95%), Schmp. 153–155°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 3.43$  (s, 4H,  $SCH_2$  der Dithiolanylgruppe), 4.30 (s, 4H,  $SCH_2$  der Dithiolanyliumgruppe), 5.66 (s, 1H, benzyl.), 7.87 (AB-System,  $J = 9, 4$  Hz, arom.). – IR (Nujol):

2950, 2920, 2850, 1595, 1455, 1415, 1385, 1270, 1180, 1080, 1050, 1035, 935, 860, 830, 765, 720, 670, 580  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (80 eV):  $m/e = 285$  (Kation, 30%), 225 (8), 198 (4), 181 (Kation —  $\text{C}(\text{SCH}_2)_2$ , 100), 152 (25), 121 (49), 113 (17), 82 (16), 76 (12), 69 (14).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}_4$  (372.3) Ber. C 38.71 H 3.52 Gef. C 38.77 H 3.43

3,6-[Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)]-1,4-cyclohexadien (4): Die Lösung von 1.05 g (2.8 mmol) **8** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1 ml (7.2 mmol) Triethylamin in 20 ml desselben Lösungsmittels getropft. Aus der orangefarbenen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus, welcher nach Aufwärmen auf Raumtemp. ausgiebig mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Acetonitril gewaschen und dann i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.75 g (90%), Schmp.  $210-212^\circ\text{C}$ .

IR (KI): 3030, 2960, 2910, 2830, 1660, 1600, 1500, 1415, 1395, 1275, 1240, 1215, 1180, 1130, 1100, 1020, 950, 910, 840, 800, 760, 705, 680, 665  $\text{cm}^{-1}$ . (Während der Messung schied sich Iod ab.) — MS (80 eV):  $m/e = 284$  ( $\text{M}^+$ , 40%), 256 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 3), 224 ( $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_4$ , 8), 180 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{SCH}_2)_2$ , 100), 164 (7), 152 (17), 120 ( $\text{M}^+ - \text{C}(\text{SCH}_2)_2 - \text{SC}_2\text{H}_4$ , 36), 112 (16), 108 (14), 82 (19).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_4$  (284.5) Ber. C 50.66 H 4.25 S 45.08 Gef. C 50.76 H 4.34 S 44.55

Umsetzung in Gegenwart von Tetracyan-*p*-benzochinon: Zur Lösung von 0.20 g (1 mmol) TCNQ und 0.08 ml (1 mmol) Pyridin in 100 ml frisch über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliertem Acetonitril gibt man tropfenweise 0.37 g (1 mmol) **8** (in 20 ml Acetonitril). Es entsteht eine goldgelbe Lösung, aus der über Nacht ein rosa Feststoff ausfällt, welcher abgesaugt, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 0.32 g, Zers. ab  $200^\circ\text{C}$ .

IR (KI): 3040, 2990, 2940, 2185, 1735, 1665, 1605, 1505, 1420, 1405, 1345, 1285, 1250, 1210, 1150, 1140, 1110, 1020, 990, 960, 920, 870, 850, 830, 720, 560, 545  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (80 eV):  $m/e = 284$  ( $4^+$ , 55%), 256 ( $4^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 12), 224 ( $4^+ - \text{SC}_2\text{H}_4$ , 11), 204 (TCNQ $^+$ , 42), 180 ( $4^+ - \text{C}(\text{SCH}_2)_2$ , 100), 152 (35), 141 (47), 120 ( $4^+ - \text{C}(\text{SCH}_2)_2 - \text{SC}_2\text{H}_4$ , 34).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4$  (488.6, 1:1-Komplex aus **4** und TCNQ)

Ber. C 58.99 H 3.30 N 11.46 Gef. C 55.28 H 3.35 N 9.21

ESR-Spektren: Das verfügbare Spektrometer Varian E 9 enthält eine Tieftemperatureinrichtung. *g*-Faktoren können mit Hilfe einer Doppelcavity bestimmt werden; als Referenz dienten Perylen-Radikalanionen ( $g = 2.002656^{36}$ ). In gleicher Weise wird der Feldvorschub geeicht.

ESR-Spektrensimulation erfolgte mit dem Programm ESPLOT<sup>20,37</sup>) auf der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt.

Spindichten nach McLachlan<sup>30</sup>) wurden mit einer PDP 11/40 ausgehend von folgenden Parametern berechnet: Störung  $\lambda = 1.2$ , für Tetrakis(alkylthio)ethen  $\alpha_{\text{C}} = -6.0$  eV,  $\beta_{\text{CC}} = -4.5$  eV,  $\alpha_{\text{SR}} = -8.8$  eV und  $\beta_{\text{CS}} = -1.6$  eV<sup>5)</sup> sowie für die ungesättigten Systeme  $h_{\text{S}} = 1.20$  und  $k_{\text{CS}} = 0.7^{32}$ .

Bei MNDO-Rechnungen für Tetrathiafulvalen werden die Röntgenstrukturdaten<sup>34)</sup> zugrundegelegt; im Falle des Radikalkations wird die C=C-Bindungslänge von 134.9 auf 138.2 pm optimiert. Das MNDO-Programm stellte freundlicherweise Prof. M. J. S. Dewar (Austin/Texas) zur Verfügung. Die Rechnungen erforderten an der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt 4.40 min (closed shell) und 41.39 min (open shell) CPU-Rechenzeit.

## Literatur

35. Mitteil. über Radikationen; 34. Mitteil.: H. Bock, W. Kaim, M. Kira und R. West, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- Aus den Dissertationen von G. Brähler (Univ. Frankfurt 1978) und R. Schlecker (Univ. Gießen 1977).
- E. M. Engler, B. A. Scott, S. Etemad, T. Penney und V. V. Patel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5909 (1977).

- 4) Vgl. z. B. den Übersichtsartikel von *J. H. Perlstein*, *Angew. Chem.* **89**, 534 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 519 (1977), und zit. Lit.
- 5) *H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974).
- 6) *R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, K. Bechgaard und D. O. Cowan*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 575 (1975).
- 7) Vgl. z. B. auch *M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz und U. Stein*, *Tetrahedron* **33**, 433 (1977).
- 8) *D. H. Geske und M. V. Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6921 (1969), und angeführte Literatur.
- 9) *D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971).
- 10) *J. Q. Chambers, N. D. Canfield, D. R. Williams und D. L. Coffen*, *Mol. Phys.* **19**, 581 (1970).
- 11) *P. R. Moses, J. Q. Chambers, J. O. Sutherland und R. Williams*, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 608 (1975).
- 12) *R. M. Harnen, P. R. Moses und J. Q. Chambers*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 11.
- 13) Das Tetrathialfulvalen-Radikalkation wurde unabhängig von uns (Diplomarbeit *A. Tabatabai*, Univ. Frankfurt 1976) auch von *Wudl* untersucht [*F. B. Biemwell, R. C. Hoddon, F. Wudl, M. L. Kaplan und J. H. Marshall*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4612 (1978)].
- 14) *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **105**, 487 (1972). Vgl. auch *D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1933; *D. Seebach, H. B. Stegmann und A. K. Beck*, *Angew. Chem.* **83**, 534 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 500 (1971).
- 15) <sup>15a)</sup> *D. Seebach und A. K. Beck*, *Chem. Ber.* **105**, 3892 (1972). — <sup>15b)</sup> *D. Seebach, K.-H. Geiss, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum*, *Chem. Ber.* **105**, 3280 (1972).
- 16) *H. B. Stegmann, K. Scheffler und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **108**, 64 (1975); vgl. hierzu auch *D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck und K. H. Geiß*, ebenda **105**, 3905 (1972).
- 17) *R. Schlecker, U. Henkel und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **110**, 2880 (1977).
- 18) *M. Nitsche, D. Seebach und A. K. Beck*, *Chem. Ber.* **111**, 3644 (1978).
- 19) *D. Griller und K. U. Ingold*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
- 20) *H. Bock und W. Kaim*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343; *J. Organomet. Chem.* **135**, C 14 (1977), oder *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978).
- 21) *H. Bock und G. Wagner*, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972), sowie *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).
- 22) *S. F. Nelsen und C. R. Kessel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2392 (1977).
- 23) *J. H. Freed und G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **39**, 326 (1963). Vgl. auch *K. Scheffler und H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz*, S. 102, Springer, Berlin 1970.
- 24) Vgl. z. B. *H. Bock*, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977), und angeführte Literatur.
- 25) *Y. Ueno, Y. Masuyama und M. Okawara*, *Chem. Lett.* **1975**, 603.
- 26) Dissertation *G. Brähler*<sup>2)</sup>.
- 27) *J. Spanget-Larsen, R. Gleiter und S. Hünig*, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 29 (1976).
- 28) *F. Gerson, C. Wydler und F. Kluge*, *J. Magn. Reson.* **26**, 271 (1977).
- 29) *H. Bock, G. Brähler, M. P. Cava und W. Lakshmikantham*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 30) *A. D. McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- 31) *H. M. McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 632 (1956).
- 32) *P. D. Sullivan*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3618 (1968).
- 33) *H. Bock und G. Brähler*, *Chem. Ber.* **112**, 3081 (1979).
- 34) *W. F. Cooper, J. W. Edmonds, F. Wudl und P. Lappers*, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 23 (1974).
- 35) *R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan und J. P. Ferraris*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 207 (1973).
- 36) *J. R. Bolton*, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- 37) Dissertation *W. Kaim*, Univ. Frankfurt 1978.