

## 9. Die Reduktion von Azulen mit Natrium zum Kontaktionen-Tripel [Dinatrium-(1,1',6,6'-Tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)–bis(diglyme)]<sub>∞</sub><sup>1)2)</sup>

von Hans Bock\*, Claudia Arad, Christian Näther und Ilka Göbel

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt am Main

Edgar Heilbronner zum 75. Geburtstag gewidmet

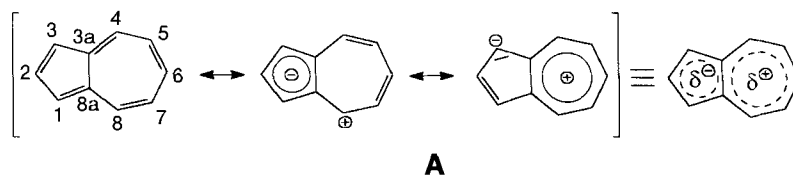
(31.VIII.95)

### The Sodium Reduction of Azulene to the Contact-Ion Triple [Disodium-(1,1',6,6'-Tetrahydro-6,6'-bi(azulene)-1,1'-diide)–bis(diglyme)]<sub>∞</sub>

Colorless air-sensitive single crystals can be grown from a diglyme solution after the reduction of azulene by a Na-metal mirror. Structure determination at 150 K reveals a dimer dianion, in which the seven-membered rings are connected in 6,6'-positions and doubly diglyme-solvated Na<sup>+</sup> counter cations η<sup>5</sup>-coordinate to the five-membered rings. Based on preceding cyclovoltammetric measurements in aprotic azulene solutions as well as on extensive MNDO enthalpy of formation calculations, a proposal is forwarded how possibly the contact ion triple is formed along a microscopic pathway.

**Ausgangspunkte.** – Azulen (A; arab. 'azur': Himmelsblau) hat mit seiner langwelligen Anregungsenergie und deren beträchtlicher Substituentenabhängigkeit [2] [3] zahlreiche Untersuchungen stimuliert [4]. Irreführend ist das nichtalternierende π-System trotz seines geringen Dipolmomentes von nur 1,08 D als 'nichtbenzoider Aromat' [5] bezeichnet worden (s. *Schema 1*). Elektrophile Substitutionen wie die Protonierung zum gelben Azulenium-Kation erfolgen in 1,3-Positionen des Fünfringes, nucleophile an den 4-, 8- und 6-Positionen des Siebenringes. Das Azulen-Radikalanion, welches erstmals 1962 ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde [6], kann elektrochemisch oder durch Alkalimetall-Reduktion in Ethern erzeugt werden [7] [8]. Seine π-Spinverteilung ist vom Gegenkation abhängig [7].

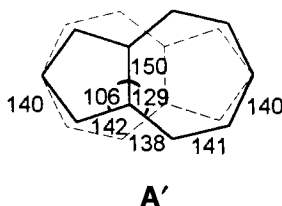
Schema 1



<sup>1)</sup> 91. Mitteilung über Wechselwirkungen in Molekülkristallen; 90. Mitteilung [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von C. Arad, Universität Frankfurt, 1995.

Azulen kristallisiert monoklin mit zwei Molekülen pro Elementarzelle [9], welche inversionsbedingt fehlgeordnet sind; die Gasphasen-Struktur (s. A') ist durch Elektronenbeugung bestimmt worden [10] (Bindungslängen in pm, Winkel in °). Nach Recherche in der *Cambridge Structural Database* [11] konnte bislang noch keine Kristallstruktur eines Azulen-Alkalimetall-Komplexes bestimmt werden, obwohl hieraus wichtige Informationen über den (Fünf + Siebenring)- $\pi$ -Kohlenwasserstoff zugänglich sein sollten.



**Cyclovoltammetrische Messungen.** – Der Reduktionsbereich von Azulen ist in Dioxan bereits polarographisch untersucht und zwei Halbstufen-Reduktionspotentiale,  $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -1,63$  V und  $E_{1/2}^{\text{RedII}} = -2,28$  V, sind gemessen worden [12], welche bei cyclovoltammetrischer Reduktion in *N,N*-Dimethylformamid [8] beide quasi-reversibel verlaufen sollten. Eigene cyclovoltammetrische Untersuchungen in aprotischer Tetrahydro-

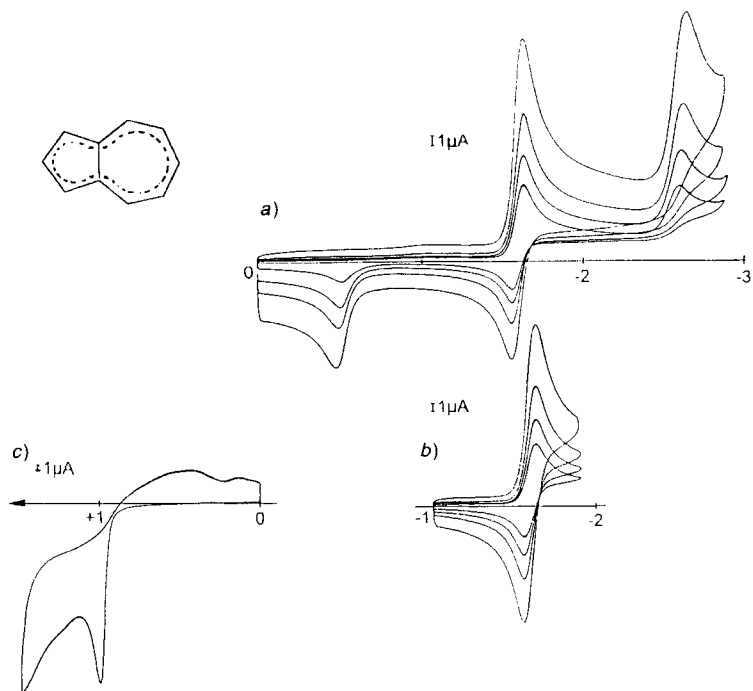


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von Azulen in aprotischer ( $c_{\text{H}^+} < 1$  ppm) Tetrahydrofuran-Lösung mit einem Zusatz von  $0,1$  M  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$  als Leitsatz (GCE vs. SCE, 295 K). a) Geschwindigkeitsabhängige Messung mit Vorschubgeschwindigkeiten  $v = 50, 100, 200$  und  $500$  mV/s; b) 1. Stufe ( $v = 50, 100, 200$  und  $500$  mV/s); c) Oxidationsbereich.

furan-Lösung mit 0,1M (Bu<sub>4</sub>N)ClO<sub>4</sub> als Leitsalz (Fig. 1 sowie *Exper. Teil*) belegen eine quasi-reversible erste Reduktionsstufe bei  $-1,63$  V ( $\Delta E = 70$  mV; Vorschubgeschwindigkeit = 100 mV/s), während sich die zweite Stufe mit  $E_{pc} = -2,61$  V eindeutig als irreversibel erweist (Fig. 1a). Ein zugehöriges anodisches Signal ist im Rück-‘sweep’ erst bei  $E_{pa} = -0,50$  V zu erkennen.

Die erste Stufe im Cyclovoltammogramm (Fig. 1) wird der Elektroneneinlagerung zum Azulen-Radikalanion und die zweite der zu einem Dianion zugeordnet. Dabei ist jedoch zu ergänzen, dass der Gegenpeak auf ein Folgeprodukt hinweist, welches in analogen Fällen häufig durch eine Dimerisierung des Radikalanions entstanden war [13], so bei der technischen Elektrosynthese von Adipodinitril aus Acrylonitril [14] oder bei der Dimerisierung von Sechsring- $\pi$ -Radikalanionen [15].

Auf der Oxidationsseite zeigt das Cyclovoltammogramm von Azulen in aprotischer Tetrahydrofuran-Lösung (Fig. 1a) zwei jeweils irreversible Einelektronen-Entnahmen bei  $+0,99$  und  $+1,49$  V. Versuche zur Kristallisation eines ebenfalls noch unbekanntes Radikalkation-Salzes sind somit weniger aussichtsreich als die Isolierung eines, durch das auf der Reduktionsseite beobachtete quasi-reversible Halbstufen-Potential nahegelegten Azulen-Radikalanion-Kontaktionenpaares. Analog zur Erzeugung einer Vielzahl teils Solvens-umhüllter, teils Solvens-getrennter Radikalanion-Salze [16–20] haben wir daher Azulen in Etherlösung mit einem Na-Metallspiegel umgesetzt (vgl. *Exper. Teil*).

**Einkristallstruktur von [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub>.** – Die Reduktion von Azulen in blauer, aprotischer ( $c_{H^+} < 1$  ppm) diglyme-Lösung (diglyme = 1,1'-Oxybis[2-methoxyethan]) mit einem Na-Metallspiegel und anschliessendes Übersichten mit trockenem Hexan liefert farblose Prismen von [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub>. Das Kontaktionen-Tripel kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 2$  Formeleinheiten in der Einheitszelle (Fig. 2 und Tab. 1).

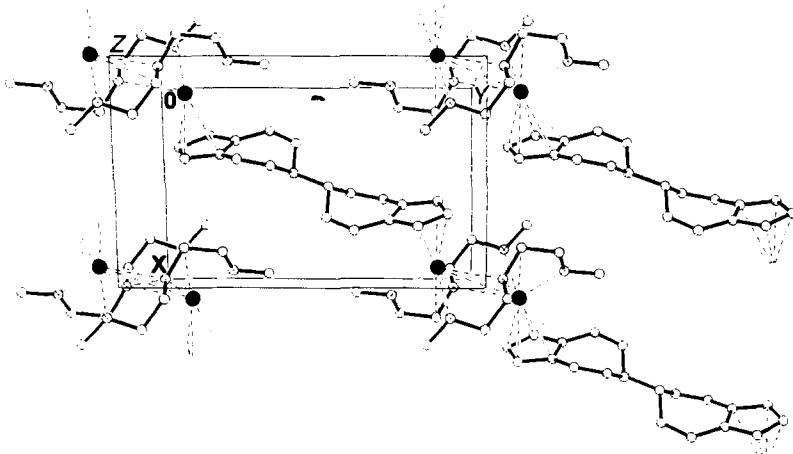
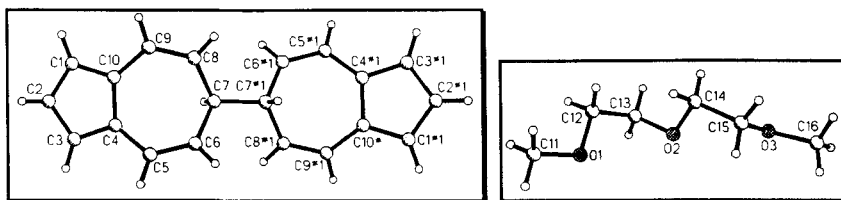


Fig. 2. Einkristallstruktur des polymeren Kontaktionen-Tripels [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub> bei 150 K. Einheitszelle (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ) in Richtung der  $c$ -Achse; ● Na<sup>+</sup>, ⊗ O, ○ C).

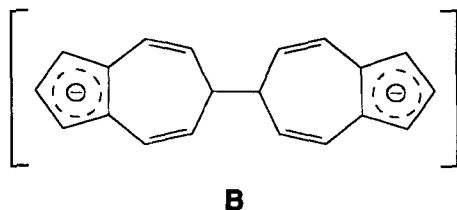
Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [Dinatrium-(1,1',6,6'-Tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>2</sub>. Willkürliche Numerierung.

Abstände		Abstände		Winkel		Winkel	
C(1)–C(2)	139,8 (3)	C(2)–C(3)	140,8 (3)	C(2)–C(1)–C(10)	108,7 (2)	C(1)–C(2)–C(3)	108,5 (2)
C(1)–C(10)	141,3 (3)	C(3)–C(4)	141,4 (3)	C(3)–C(4)–C(10)	107,4 (2)	C(3)–C(4)–C(5)	126,7 (2)
C(4)–C(10)	143,7 (3)	C(4)–C(5)	144,8 (3)	C(10)–C(4)–C(5)	125,3 (2)	C(6)–C(5)–C(4)	125,6 (2)
C(5)–C(6)	134,2 (3)	C(6)–C(7)	151,2 (3)	C(5)–C(6)–C(7)	122,4 (2)	C(6)–C(7)–C(8)	111,4 (2)
C(7)–C(7) # 1	153,5 (4)			C(6)–C(7)–C(7) # 1	111,8 (2)	C(1)–C(10)–C(9)	126,5 (2)
O(1)–C(12)	142,0 (2)	O(3)–C(16)	142,7 (3)				
O(2)–C(14)	142,8 (2)	C(12)–C(13)	150,4 (3)				

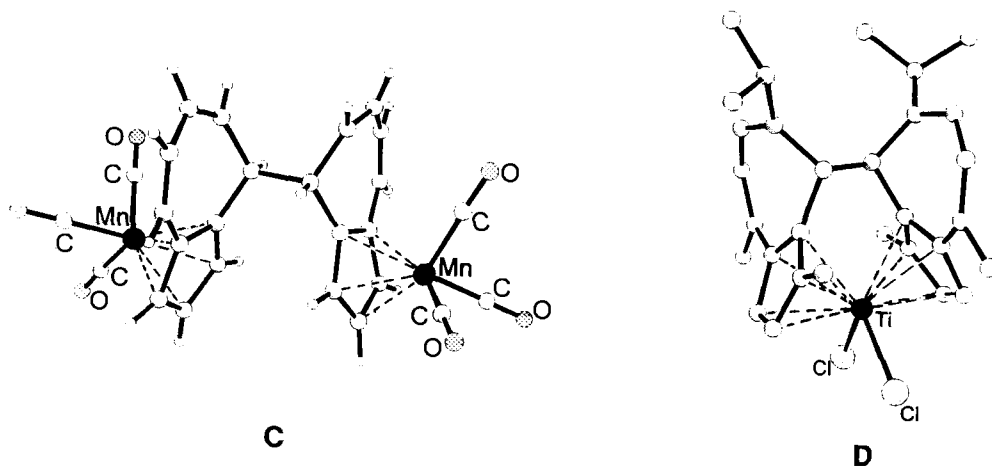
Die Strukturanalyse beweist ein unerwartetes Kontaktionen-Tripel, welches durch reduktive Dimerisierung unter (C–C)-Verknüpfung der Siebenring-Zentren C(6) (s. *Schema 1*) entstanden ist. An die aussenliegenden Fünfringe dieses Tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-Dianions **B** sind die beiden Na-Gegenkationen jeweils  $\eta^5$ -koordiniert (*Fig. 2*). Die  $\eta^5$ -Koordination erfolgt unsymmetrisch: Die Na<sup>+</sup> sind um 27 pm aus der Ringmitte zur äusseren Bindung C(1)–C(2) (Numerierung gemäss *Tab. 1*) hin verschoben. Die Kontaktabstände Na $\cdots$ C betragen 264 bis 295 pm und entsprechen Standard-Werten [21]. Die Na-Gegenkationen der Gesamtkoordinationszahl 9 sind zusätzlich mit vier O-Zentren zweier diglyme-Moleküle verknüpft, die Kontaktabstände Na $\cdots$ O werden zu 233 bis 269 pm bestimmt. *Vice versa* weist eines der diglyme-O-Zentren Kontakte zu zwei Na<sup>+</sup>-Kationen auf, so dass sich Polymer-Stränge der Kontaktionen-Tripel entlang der *a*-Achse bilden (*Fig. 2*).

Gegenüber der Ausgangsverbindung Azulen (s. **A'**) zeigt die Molekülstruktur des 1,1',6,6'-Tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diids des **B** drastische Änderungen, wobei zum Vergleich wegen der Fehlordnung im Festkörper [9] die Gasphasenstruktur [10] von Azulen herangezogen werden muss: Die unterschiedlich langen (C–C)-Bindungen im Fünfring von **A'** haben sich in **B'** weitgehend zu einer Cyclopentadienyl-Anion-Struktur ausgeglichen, und der Siebenring ist wegen der die beiden Azuleneinheiten verknüpfenden tetraedrischen C-Atome nicht mehr planar (*Fig. 2*). An der neuen (C–C)-Bindung weist das 'Dimer' eine antiperiplanare Konformation auf, welche die intramolekularen *van der Waals*-Wechselwirkungen H $\cdots$ H verringert. Die Zentren C(4), C(5), C(9) und C(10) des Siebenringes (Numerierung gemäss *Tab. 1*) von **B'** sind koplanar und aus der Fünfring-Ebene um einen Winkel von 20° ausgelenkt (*Fig. 2*). In den Fünfringen von **B'** werden wegen der Cyclopentadienyl-Anion-Delokalisation gegenüber **A'** insbesondere die zentralen Bindungen C(4)–C(10) um 6 pm auf 144 pm verkürzt. Auch im Siebenring verändern sich die Bindungslängen drastisch (Numerierung gemäss *Tab. 1*): Aus einem weitgehend ausgeglichenen  $\pi$ -System C(4) $\cdots$ C(5) $\cdots$ C(6) $\cdots$ C(7) in **A'** wird infolge der

Konjugationsunterbrechung an C(7) nunmehr eine  $C_4$ -Kette mit weitgehend lokalisierter Doppelbindung  $C(4)-C(5)=C(6)-C(7)$ . Im einzelnen bewirkt die Na-Reduktion folgende Bindungslängen-Änderungen:  $\Delta[C(4)-C(5)] = 145 - 138 = +7$  pm,  $\Delta[C(5)-C(6)] = 134 - 141 = -7$  pm und  $\Delta[C(6)-C(7)] = 151 - 140 = +11$  pm (!). Zugleich sinkt die Spreizung des Siebenring-Innenwinkels  $\angle [C(6)-C(7)-C(8)]$  an der Verknüpfungsstelle um  $128^\circ - 111^\circ = 17^\circ$  (!). Die neue (C-C)-Verknüpfung in **B'** ist 154 pm lang (vgl. Tab. 1). Vereinfacht lässt sich die Struktur des 1,1',6,6',-Tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diids als **B** formulieren:

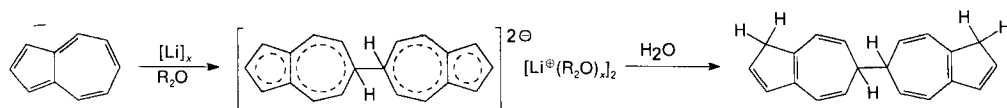


Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database* [11] ergibt vier Bi(azulen)-Untereinheiten in Übergangsmetall-Komplexen, bei denen jedoch stets 4,4'-Verknüpfung beobachtet wird [22–25], z.B. Hexacarbonyl[4,4'-bi(azulen)]dimangan (**C**) oder Dichloro[8,8'-bi(guaiazulen)]titan (= Dichloro[3,3',8,8'-tetramethyl-5,5'-(1-methylethyl)-4,4'-bi(azulen)]titan; **D**). Dabei ist das Übergangsmetall-Zentrum stets am Cyclopentadienyl-Fünfring  $\eta^5$ -koordiniert. Auch die Bindungsverhältnisse gleichen denen im Dianion **B**, wobei die Doppelbindungen im Siebenring entsprechend verschoben sind. Die (C(4)–C(4'))-Brücken sind vermutlich wegen räumlicher Überfüllung auf 156 bis 158 pm verlängert.



Ein 6,6'-verknüpftes Azulen-Dimeres (Numerierung nach *Schema 1*) konnte bei der Reduktion von Azulen in Tetrahydrofuran mit Li-Metall unter Entfärbung bislang nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; Hydrolyse führt zu 1,1',6,6'-Tetrahydro-

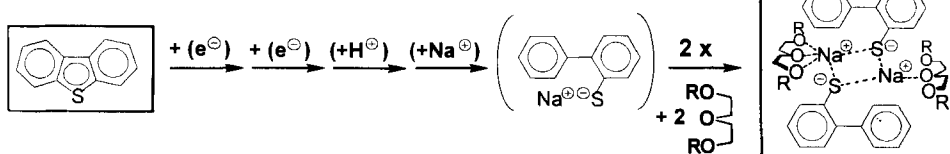
Schema 2



6,6'-bi(azulen) als einzigem Produkt [26] (Schema 2). Angenommen wird, dass sich das zunächst gebildete Radikalanion reversibel (?) zum Dianion dimerisiert [26].

**MNDO-Berechnungen.** – Bei der reduktiven Ringöffnung von Dibenzothiophen mit Na-Metall zum strukturell charakterisierten Bis(natrium-1,1-biphenyl-2-thiolat-diglyme) haben MNDO-Berechnungen wesentlich dazu beigetragen, die experimentellen Details verschiedener Messverfahren zu einem mutmasslichen mikroskopischen Reaktionspfad zusammenzufügen [27] (s. Schema 3). Ausgangs- und Endpunkte waren jeweils Strukturbestimmungen.

Schema 3



Hierdurch ermutigt, möchten wir auch die vorgestellte reduktive Dimerisierung von Azulen zum Kontaktionen-Tripel Dinatrium-[1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid]–bis(diglyme) anhand von MNDO-Enthalpiehyperflächen-Berechnungen [28] [29] kommentieren (Fig. 3). Folgende MNDO-Ergebnisse seien hervorgehoben: Die Einelektronen-Affinität von Azulen wird zu  $(+409) - (+48) = 361 \text{ kJmol}^{-1}$  berechnet, und die Einlagerung eines zweiten Elektrons zum Azulendianion sollte  $(+517) \text{ kJmol}^{-1}$  erfordern. Für die Dimerisierung des Azulensradikalions zum (unsolvatisiert fiktiven) Biazulendianion werden bei 4,4'-Verknüpfung  $(+615) \text{ kJmol}^{-1}$  und bei 6,6'-Verknüpfung  $(+477) \text{ kJmol}^{-1}$  abgeschätzt. Die Bildung des Dinatrium-Salzes mit  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Na}^+$ -Gegenkationen sollte um  $(-431) \text{ kJmol}^{-1}$  auf  $(+94) \text{ kJmol}^{-1}$  stabilisieren. Den grössten Enthalpie-Einzelbetrag liefert mit  $(-2472) \text{ kJmol}^{-1}$  erwartungsgemäss [18] die vierfache diglyme-Solvatisierung der beiden  $\text{Na}^+$ -Zentren.

Zusätzlich werden ausgehend von den Gasphasen-Strukturdaten [10] ohne deren Optimierung die MNDO-Ladungsdichteverteilungen für Azulen (A), sein Radikalanion  $\text{A}^{\cdot-}$  und sein Dianion  $\text{A}^{2-}$  angenähert (s. Formeln). Die Unterschiede sind informativ: Für A resultieren an den Zentren 1, 3, 5 und 7 erwartungsgemäss [3] die relativ höchsten Ladungsdichten, in  $\text{A}^{\cdot-}$  tritt der Cyclopentadienylanion-Charakter hervor und im Dianion  $\text{A}^{2-}$  ist C(6) das mit Abstand am stärksten negative Zentrum. Trotz der prohibitiv hohen zweiten Elektronenaffinität (Fig. 3) böte eine Disproportionierung des Azulensradikalions,  $2 \text{A}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{A} \rightarrow (\text{A}^{\cdot-} - \text{A}^{\cdot-})$ , eine Diskussionsgrundlage [30] für die

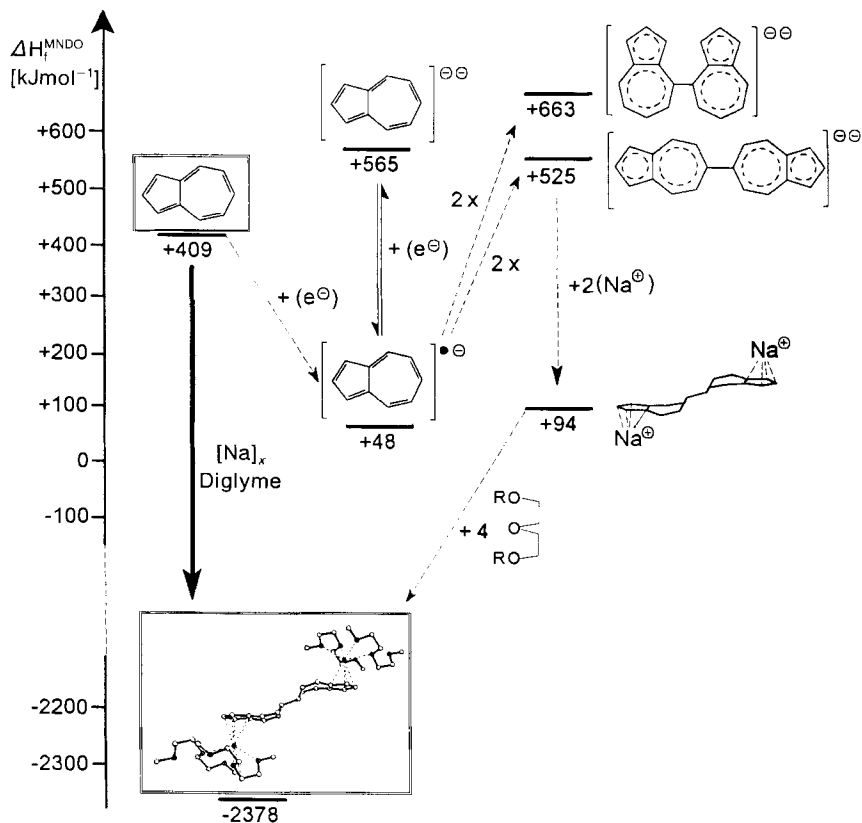
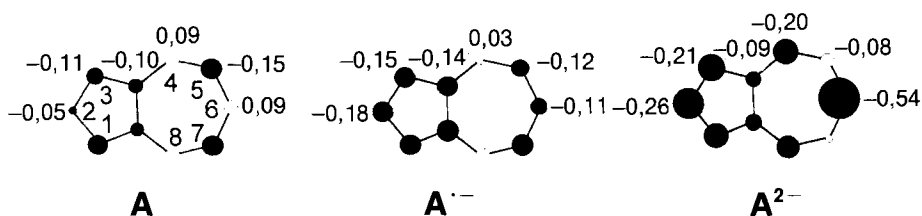


Fig. 3. MNO-Bildungsenthalpie-Diagramm  $\Delta H_f^{MNO}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] für experimentell nahegelegte Zwischenstufen der Reduktion von Azulen mit Natrium/diglyme (□ bekannte Strukturen von Ausgangs- und Endprodukt; vgl. Text).



selektive 6,6'-Dianion-Bildung; auch wenn im Falle des Azulens ein cyclovoltammetrischer Hinweis auf einen ECE-DISP-Mechanismus [31] (ECE-DISP = 'electrochemical-electrochemical disproportionation') fehlt.

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

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Azulen (Aldrich) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden. Tetrahydrofuran wird 2mal je einen Tag über Na/K-Legierung unter Rückfluss gekocht und dann unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß abdestilliert. Diglyme wird über Molekularsieb getrocknet.

*Züchtung der Einkristalle von [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub>.* Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 50 mg (2,2 mmol) Na bei 10<sup>-5</sup> mbar erzeugt, und es werden 200 mg (1,6 mmol) Azulen sowie 10 ml trockenes Diglyme hinzugefügt. Die dunkelgrüne Lsg. wird nach 1 d mit 10 ml abs. Hexan überschichtet, und innerhalb 1 d kristallisieren farblose Prismen aus.

*Einkristall-Strukturbestimmung von [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub>.* Farblose Prismen, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Na<sub>2</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (MG. = 570,65), *a* = 849,2 (1), *b* = 1331,8 (1), *c* = 1328,9 (1) pm, β = 103,301 (4)°, *V* = 1522,0 · 10<sup>6</sup> (2) pm<sup>3</sup> (*T* 150 K), ρ<sub>ber</sub> = 1,245 g cm<sup>-3</sup>, monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), *Z* = 2, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, μ = 0,11 mm<sup>-1</sup>, 3933 gemessene Reflexe im Bereich von 3° ≤ 2θ ≤ 55°, davon 3389 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet (*R*<sub>int</sub> = 0,0193), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> (SHELXL-93), 195 Parameter, *w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0,0064 · *P*)<sup>2</sup> + 1,69 *P*], *R* für 2657 *F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>) = 0,0471, *wR*<sub>2</sub> für alle 3389 Daten = 0,1126, GOOF = 1,149, Restelektronendichte 0,25/-0,21 e/Å<sup>3</sup>. Alle C-, O- und Na-Zentren wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Me- und CH<sub>2</sub>-Protonen) nach dem Reitermodell verfeinert.

*Cyclovoltammetrische Messungen* werden mit einem Geräteensemble von Princeton-Applied-Research (Proteniotostat *M* 173, Funktionsgenerator *M* 175, XY-Schreiber *RE* 0074) durchgeführt. In einer Dreielektroden-Messzelle (Arbeitselektrode Glaskohlenstoff GCE, Gegenelektrode Pt und Referenzelektrode ges. Calomel-Elektrode SCE) wird unter Schutzgas eine Substanzkonzentration von ca. 10<sup>-3</sup> mol in 0,1 M (Bu<sub>4</sub>N)ClO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O-freiem und entgastem Tetrahydrofuran mit Vorschubgeschwindigkeiten von  $\dot{v}$  = 50, 100, 200 und 500 mVs<sup>-1</sup> gemessen (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitsabhängige ( $\dot{v}$  in mVs<sup>-1</sup>) CV-Peakspitzenpotentiale (*E*<sub>pc</sub>, *E*<sub>pa</sub>), Halbstenfen-Reduktionspotentiale (*E*<sub>1/2</sub><sup>Red</sup>) und Potentialdifferenzen Δ*E* = *E*<sub>pc</sub> - *E*<sub>pa</sub> [V] von Dibenzothiophen in aprotischer (c<sub>H+</sub> < 1 ppm) Tetrahydrofuran-Lösung mit einem Zusatz von 0,1 M (Bu<sub>4</sub>N)ClO<sub>4</sub> als Leitsalz

$\dot{v}$ [mVs <sup>-1</sup> ]	<i>E</i> <sub>pc</sub> [V]	<i>E</i> <sub>pa</sub> [V]	<i>E</i> <sub>1/2</sub> <sup>Red</sup> [V]	Δ <i>E</i> [mV]
50	-1,63	-1,56	-1,60	70
100	-1,63	-1,56	-1,60	70
200	-1,64	-1,55	-1,60	90
500	-1,64	-1,55	-1,60	90

*MNDO-Berechnungen* wurden mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer 'Workstation' IBM RISC 6000/320 durchgeführt. Den berechneten Bildungsenthalpien und Ladungsverteilungen liegen die Kristallstrukturen von Azulen [10] und des Salzes [Dinatrium-(1,1',6,6'-tetrahydro-6,6'-bi(azulen)-1,1'-diid)-bis(diglyme)]<sub>∞</sub> zugrunde.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **1995**, 128, im Druck.
- [2] P. A. Plattner, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1947**, 30, 910.
- [3] Vgl. E. Heilbronner, H. Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Vol. 1-3, Verlag Chemie, Weinheim 1968-1970, japan. Übersetzung: Hirokawa, Tokyo 1973; engl. Übersetzung: Wiley, New York 1975/76; chin. Übersetzung: Kirin Univ. Press, 1983.
- [4] Vgl. F. Vögtle, 'Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie', Teubner, Stuttgart, 1989.
- [5] Vgl. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chemie* **1991**, 103, 706; *ibid. Int. Ed.* **1991**, 30, 714.
- [6] I. Bernal, P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1489.
- [7] A. H. Reddoch, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 444; *ibid.* **1965**, 43, 225.
- [8] F. Gerson, J. Heinzer, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 95; F. Gerson, J. Lopez, A. Metzger, C. Jutz, *ibid.* **1980**, 63, 2135.



- [9] J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 1.
- [10] O. Bastiansen, J. L. Derissen, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 1319.
- [11] CSD-Recherche in Version 5.08 im Juni 1995 mit dem Suchprogramm von F.H. Allen, J.E. Davis, J.J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrae, E.M. Mitchell, G.F. Mitchell, J.M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1991**, 31, 187.
- [12] L. H. Chopard-dit-Jean, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 144.
- [13] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 831.
- [14] Z. B. B. M. Bezilla, J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 579; R. Guidelli, R. Piccardi, M. R. Mencelli, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 129, 145.
- [15] O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1981**, 35, 341; *ibid.* **1983**, 37, 379; J. M. Saveant, *ibid.* **1983**, 37, 365.
- [16] Z. B. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *ibid. Int. Ed.* **1992**, 31, 550.
- [17] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6907.
- [18] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 931; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 875 und dort zit. Lit.
- [19] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, E. Mihokova, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 41; H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch., B* **1994**, 49, 1339.
- [20] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, im Druck.
- [21] 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', 4. Ed. 1952–, 1, Eds. C. Lambert und P. v. R. Schleyer, Thieme Verlag, Stuttgart, 1993, Vol. E 19d.
- [22] P. Burger, H.-U. Hund, K. Evertz, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 153.
- [23] M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 265.
- [24] F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, A. J. White, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 557.
- [25] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1941.
- [26] U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.
- [27] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 866.
- [28] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899; M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2145 und dort zit. Lit.
- [29] Na-Parameter: Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. H. Quantum Chem.* **1992**, 44, 449.
- [30] H. Bock, A. John, C. Näther, K. Ruppert, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1994.
- [31] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 739 und dort zit. Lit.