

## *Kurze Mitteilung*

# **Kristallstruktur von N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenylen-diammonium-dichlorid und -bis(tetrachloroaluminat)[1]**

C. Näther<sup>1</sup>, I. Göbel<sup>1</sup>, H. Bock<sup>1,\*</sup> und E. Herdtweck<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemische Institute der J.-W.-Goethe-Universität, D-60439 Frankfurt/Main, Germany

<sup>2</sup> Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-85748 München, Germany

**Crystal Structure of N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenylene-diammonium Dichloride and -bis(tetrachloroaluminate) [1] (Short Comm.)**

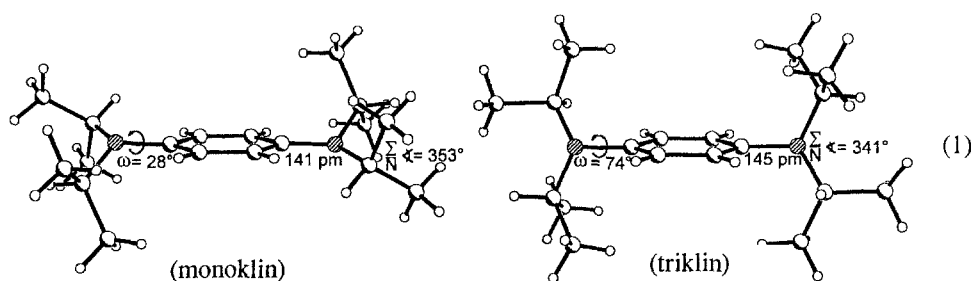
**Summary.** Protonation of the sterically overcrowded N,N,N',N'-tetraisopropyl-*p*-phenylenediamine leads to a significant shortening of the C–N bond lengths of 7 pm as well as to a widening of the phenyl ipso-angle to 122°. All structural changes can be attributed to the twisted diisopropylammonium substituents and their electron acceptor properties.

**Keywords.** Crystal structures; Hydrogen bonding N–H···Cl.

## **Einleitung**

*p*-Phenylendiamin und sein N,N,N',N'-Tetramethylderivat sind umfangreich untersucht und ihre Einkristallstrukturen bestimmt worden [2, 3]. Die leichte Oxidierbarkeit der Tetraalkylderivate ermöglicht die Darstellung farbiger Radikalkation-Salze. Das weithin bekannte, "Wursters Blau" genannte Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-perchlorat [4] wurde mehrfach strukturell charakterisiert [5–7] und das zugehörige Radikalkation in Lösung vielfach ESR-spektroskopisch vermessen [8–11]. Demgegenüber findet das sterisch überfrachtete Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin erst seit 1992 Beachtung, als entdeckt wurde, daß diese Verbindung je nach Bedingungen in einer monoklinen sowie einer triklinen Modifikation kristallisiert [12] und ein Musterbeispiel für konformationelle Polymorphie darstellt [13, 14]. Die Molekülstrukturen weisen folgende signifikante Unterschiede auf:

Wie ersichtlich finden sich in der monoklin kristallisierenden Modifikation die Achsen der N-Elektronenpaare aus der Sechsringebene jeweils nur um  $\omega = 28^\circ$  ausgelenkt und wechselwirken daher gemäß  $\cos^2(28^\circ) = 0.78$  stark mit dem



Benzol- $\pi$ -System. Dies läßt sich beispielsweise daran erkennen, daß die Bindungslängen N-C<sub>Ring</sub> auf 141 pm verkürzt und die NC<sub>3</sub>-Pyramiden mit Winkelsummen von 353° nahezu eingeebnet werden [12]. Im Gegensatz hierzu erhöhen sich in der triklinen Modifikation, deren Molekülstruktur weitgehend von der *van der Waals*-Abstoßung zwischen den voluminösen Isopropylsubstituenten und den *ortho*-Phenylwasserstoffen bestimmt wird, die Diederwinkel  $\omega$  auf 74°, und gemäß  $\cos^2(74^\circ) = 0.08$  sinken die  $n_N/\pi$ -Wechselwirkungen drastisch. Die nun etwa zehnfach schwächere  $n_N/\pi$ -Delokalisation hat relativ zum monoklinen Polymorph eine um 4 pm verlängerte Bindung N-C<sub>Ring</sub> sowie eine Pyramidalisierung des N-Zentrums auf eine Winkelsumme von 341° zur Folge [12].

Diese Strukturbefunde weisen auf die Flexibilität des Molekülgerüsts von N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin hin und legen daher nahe, dessen Strukturänderung bei Protonierung und Oxidation näher zu untersuchen. Besonderes Interesse gilt den Strukturstörungen in Tetraisopropyl-*p*-phenyldiammoniumsalzen, welche durch die Quaternisierung der Stickstoffzentren in der sterisch bereits überfüllten Neutralverbindung bewirkt werden. Hier berichten wir über die Darstellung und Strukturbestimmung zweier protonierter Salze, des Dihydrochlorids und des *bis*(Tetrachloroaluminates), welches bei einem Oxidationsversuch von Tetraisopropyl-*p*-phenylen-diamin zu seinem Dikation mit dem aprotischen Oxidationssystem AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [15] unerwartet kristallisierte (vgl. Experimentelles).

## Ergebnisse und Diskussion

### Kristallstruktur von N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenyldiammonium-dichlorid

Das Dihydrochlorid kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einem um ein Inversionszentrum angeordneten Molekül in der Elementarzelle (Abb. 1). Im Kristall bilden die Molekülkationen Stapel entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Abstände Cl<sup>⊖</sup> ··· H sind 272 oder 290 pm lang und unterschreiten damit die Summe der *van der Waals*-Radien  $r^{\text{vdw}}(\text{H}) + r^{\text{vdw}}(\text{Cl}^\ominus) = 120 + 180 = 300$  pm [16, 17]; die Bindungswinkel Cl<sup>⊖</sup> ··· H-C betragen 175 oder 151°. Die Chloridanionen werden durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen Cl<sup>⊖</sup> ··· H-N über den Ammoniumwasserstoff an das Molekülkation gebunden. Die Abstände Cl ··· H von 216 pm und Cl ··· N von 306 pm sowie der Bindungswinkel Cl ··· H-N von 169° entsprechen denen in anderen Wasserstoffverbrückten Chloridhydraten [18, 19].

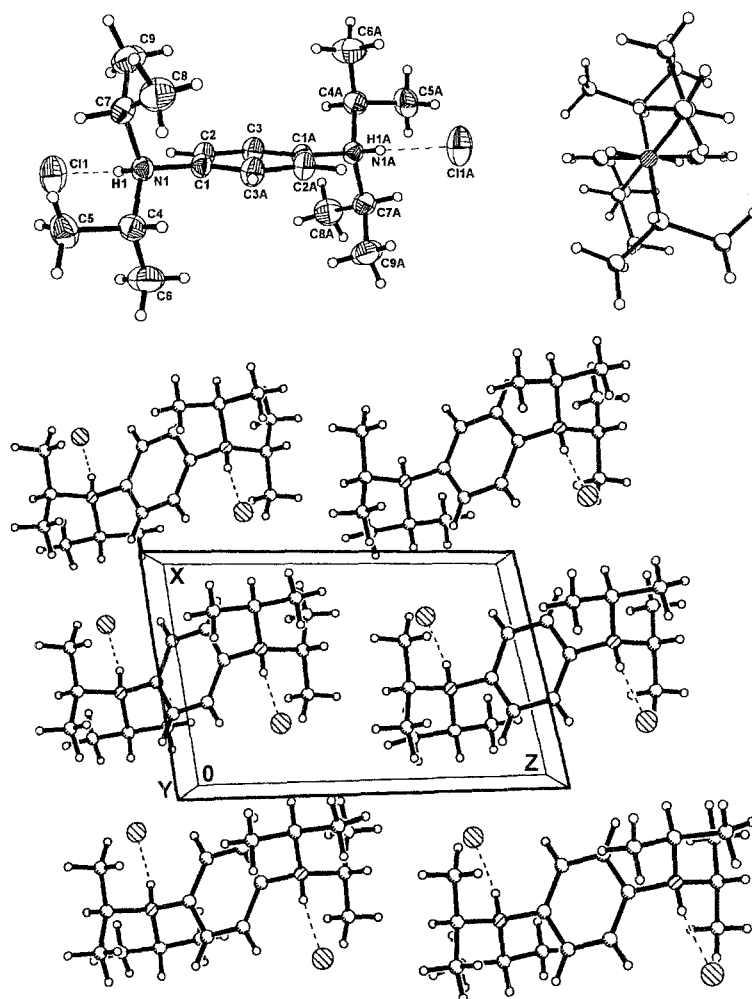
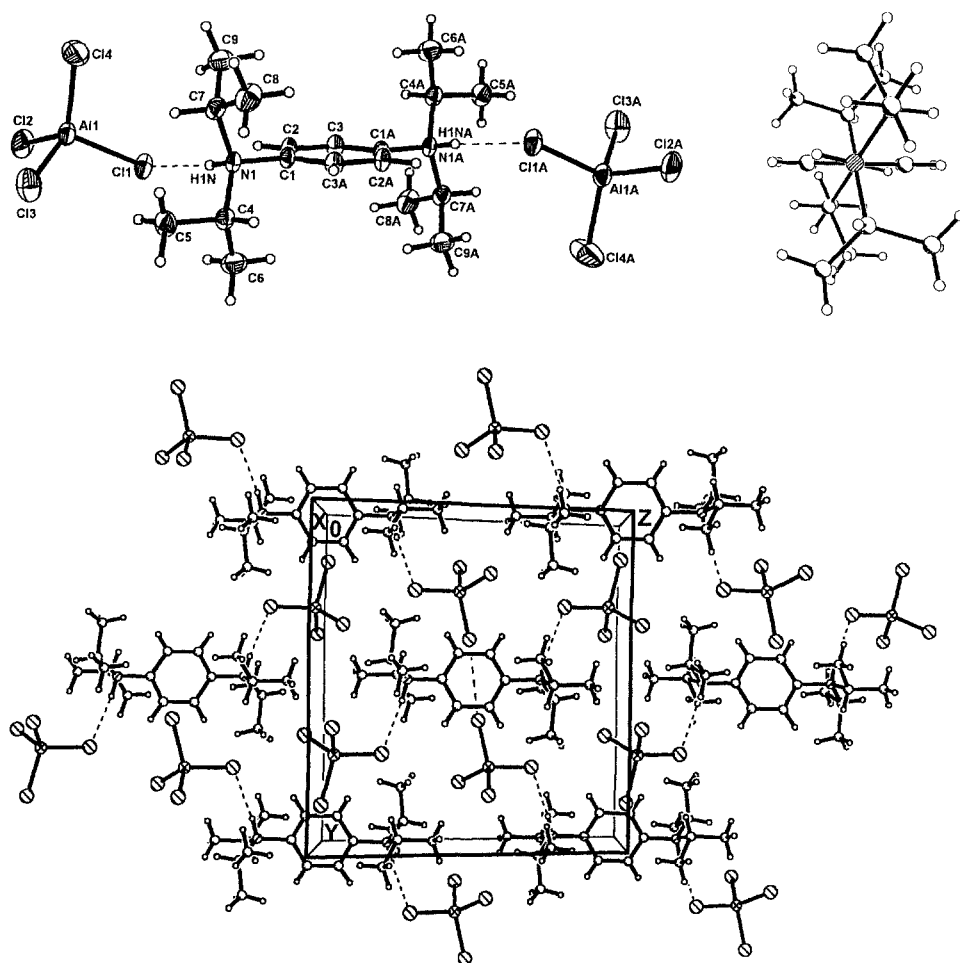


Abb. 1. Kristallstruktur von  $N,N,N',N'$ -Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin-dichlorid (● = O; ⊙ = N; ○ = C; ○ = H).

Im  $N,N,N',N'$ -Tetraisopropyl-*p*-phenyldiammonium-Dikation des Dichlorides sind beide Diisopropylamino-Substituenten um rund  $81^\circ$  aus der Sechsringe ebene ausgelenkt. Die CN-Bindung zum Phenylendiaminring wird durch die Zweifachprotonierung um 2 pm auf 147 pm verlängert und dessen *ipso*-Winkel auf  $122^\circ$  aufgeweitet. Die Stickstoffzentren sind mit einer Winkelsumme von  $340^\circ$  pyramidal. Der NH-Wasserstoff ist nahezu koplanar zum Phenylendiaminring angeordnet, und der Torsionswinkel CCNH beträgt  $12^\circ$ .

#### Kristallstruktur von $N,N,N',N'$ -Tetraisopropyl-*p*-phenyldiammonium-bis(tetrachloroaluminat)

Nach Umsetzung von  $N,N,N',N'$ -Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin mit Aluminiumtrichlorid in Methylchlorid kristallisieren farblose Prismen des Tetrachloroaluminatsalzes in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2). Im Kristall sind die Moleküldikationen in Richtung



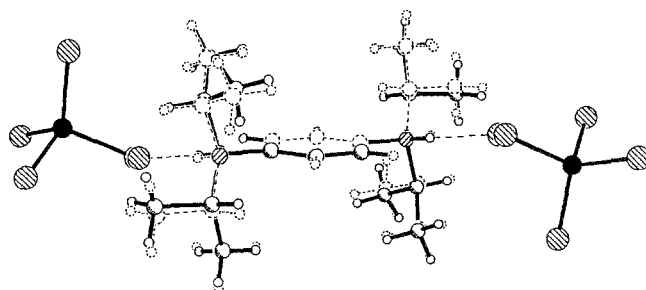
**Abb. 2.** Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin-*bis*(tetrachloroaluminat) (● = O; ⊙ = N; ⊖ = C; ○ = H).

der *a*-Achse gestapelt. Zwischen den Aminowasserstoffen und dem Chlorzentrum Cl-1 des Tetrachloroaluminatans werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, deren Abstände  $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{H}$  von 244 pm und  $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{N}$  von 336 pm um 28 und 30 pm länger als im Dihydrochlorid sind; der Bindungswinkel  $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{H}-\text{N}$  beträgt  $175^\circ$ . Hinzuweisen ist auf die nahezu gleichen Positionen dieses Chlorzentrums und des Chloridanions im *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylen-diammonium-dichlorid (Abb. 1) und die damit gleichartigen Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{Cl}^\ominus \cdots \text{H}$  in beiden Salzen (2). Die Wasserstoffbrückenbindung  $\text{H} \cdots \text{ClAlCl}_3^\ominus$  bewirkt vermutlich, daß das H-verbrückte Chlorzentrum des Tetrachloroaluminatans im Gegensatz zu den drei anderen als geordnet bestimmt wird (vgl. Experimentelles).

Die Strukturparameter des Moleküldikations im *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenyldiammonium-*bis*(tetrachloroaluminat) (Abb. 2) entsprechen denen im Dichlorid (Abb. 1) und belegen daher eindeutig, daß anstatt der erwarteten Oxidation zum Radikalkation eine Protonierung am Stickstoffzentrum erfolgt ist. Die Bindungslängen  $\text{N}-\text{C}_{\text{Ring}}$  betragen 149 pm, die *ipso*-Winkel  $122^\circ$  und die

$\text{NC}_3$ -Winkelsummen in den tetraedrischen Ammoniumzentren  $341^\circ$ . Der Brückenwasserstoff ist mit einem Torsionswinkel  $\text{CCNH} = 12^\circ$  nahezu koplanar zum Phenylendiamingerüst angeordnet.

Insgesamt ist die Molekülkonformation in beiden hier vorgestellten Moleküldikationen – wie eine Übereinanderprojektion (2) beider Strukturen belegt – nahezu identisch:



Ein Gegenüberstellung der Strukturparameter von  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin mit denen seiner beiden protonierten Dikationen (3) läßt die Elektronenakzeptor-Wirkung der Diisopropylammonium-Substituenten erkennen.

Ein Vergleich ausgewählter Strukturparameter von  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin in seiner monoklinen (3A) sowie triklinen (3B) Modifikation und von  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetraisopropyl-*p*-phenylen-diammonium-Salzen mit den Anionen Dichlorid (3C) und Tetrachloroaluminat (3D) liefert wichtige Informationen bezüglich der Bindungslängen  $\text{NC}_{\text{Ring}}$ , des *ipso*-Ringinnenwinkel  $\alpha_{\text{ipso}}$  des Phenylen-Sechsrings am Substitutionszentrum und des Diederwinkels  $\omega$ , um welchen die N-Elektronenpaar-Achsen oder die NH-Bindungsvektoren aus der Ringebene abweichen:

	A	B	C	D	
$d_{\text{CN}}$ (pm)	141	145	147	149	(3)
$\alpha_{\text{ipso}}$ ( $^\circ$ )	115	118	121	122	
$\omega$ ( $^\circ$ )	28	74	12	12	

Wie aus (3) ersichtlich, werden in den Phenylendiammoniumsalzen gegenüber dem monoklinen Konformer die CN-Bindungslängen um 6–8 pm verlängert, die *ipso*-Winkel an den Substitutionszentren um 6–8 $^\circ$  aufgeweitet und die Diederwinkel  $\omega$  um 18 $^\circ$  erniedrigt. Die Strukturänderungen relativ zum triklinen Konformer zeigen größere Differenzen der Diederwinkel, alle anderen Änderungen sind wesentlich geringer. Dies legt den Schluß nahe, daß die beobachteten Strukturänderungen überwiegend auf die Verdrillungen der Diisopropylaminosubstituenten zurückzuführen sind und die nachfolgenden Protonierungen an den N-Zentren nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die beobachtete Rotation der NH-Bindung in die Ebene des Sechsrings ist vermutlich auf die sterischen Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Diisopropylgruppen und den *ortho*-Ringwasserstoffen bei

koplanarer Anordnung einer Isopropylgruppe zurückzuführen [13], welche nur in der Molekülkonformation des monoklinen Polymorphs durch die starke  $n_N/\pi$ -Delokalisation überkompensiert werden kann.

## Experimentelles

### *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-dichlorid

200 mg (0.73 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin werden in 30 ml entgastem Methanol vorgelegt und 133 ml konzentrierte Salzsäure, gelöst in weiteren 30 ml Methanol, innerhalb von 15 min zugetropft. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, die Mutterlauge nochmals eingengt und das vereinigte Produkt anschließend mehrere Stunden bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Die Umsetzung erfolgt quantitativ; das Produkt sublimiert bei 459 K. Elementaranalyse: C 61.6 (ber.: 61.9), H 9.7 (ber.: 9.8), N 8.0 (ber.: 8.0). Einkristalle lassen sich durch Lösen in 50 ml heißem wasserfreiem Methanol und anschließendes langsames Abkühlen züchten.

### *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-bis(tetrachloroaluminat)

a) In einem ausgeheizten *Schlenk*-Gefäß werden unter Argon 60 mg (0.22 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin in 37 ml entgastem Methylenchlorid vorgelegt und 117 mg (0.88 mmol)  $\text{AlCl}_3$  zugegeben. Die entstehende blaue Mischung mit festem Bodensatz wird 10 min im Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Lösung aufhellt. Nach dem Abfiltrieren des farblosen Rückstandes unter Argon wird das Kristallisationsgefäß im Dunkeln aufbewahrt. Innerhalb 1 d wachsen farblose Kristalle mit Smp. 232°C (Zers.). Vergebliche Versuche zur Oxidationswertbestimmung schließen die Bildung eines *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin-Dikations aus. Die Elementaranalyse (C 32.9 (ber.: 35.2), H 6.5 (ber.: 5.3), N 4.4 (ber.: 4.6)) weicht wegen des hohen anorganischen Produktanteiles von den Sollwerten ab, jedoch weist die Einkristallstrukturanalyse das kristallin isolierte Produkt eindeutig als *Bis*(tetrachloroaluminat)-Salz des zweifach protonierten *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamins aus.

(b) Das *bis*(Tetrachloroaluminat)-Salz wurde zusätzlich durch Umsetzung von 50 mg (0.14 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-dichlorid, gelöst in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid, mit 76 mg (0.57 mmol)  $\text{AlCl}_3$  dargestellt. Es kristallisieren farblose Nadeln mit Smp. 232°C (Zers.). Elementaranalyse: C 34.0 (ber.: 35.1), H 6.1 (ber.: 5.6), N 4.4 (ber.: 4.6).

Die Nach a) und b) kristallisierten *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-tetrachloroaluminatsalze weisen identische IR-Spektren auf.

### Kristallstrukturbestimmungen

#### *N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-dichlorid

Farblose Säulenbruchstücke,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (MG = 349.39),  $a = 739.1(1)$ ,  $b = 742.4(1)$ ,  $c = 1087.3(1)$  pm,  $\alpha = 106.469(1)^\circ$ ,  $\beta = 91.653(4)^\circ$ ,  $\gamma = 116.943(3)^\circ$ ,  $V = 501.3 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> (RT),  $\rho_{\text{ber}} = 1.157$  g·cm<sup>-3</sup>, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 1$ , Enraf-Nonius CAD-4 Vierkreisdiffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 29.4$  cm<sup>-1</sup>, 2039 gemessene Reflexe im Bereich von  $2^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ , davon alle 1795 unabhängigen Reflexe ( $I > 0\sigma(I)$ ) zur Verfeinerung verwendet, empirische Absorptionskorrektur mit Psi-Scan-Daten ( $R_{\text{int}} = 0.010$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86) [20], Strukturverfeinerung gegen  $F$  (SDP) [21], Extinktionskorrektur, 169 Parameter,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.020$ , Restelektronendichte  $0.32/-0.23$  e/Å<sup>3</sup>. Alle C-, N- und Cl-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

**Tabelle 1.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-dichlorid

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Cl(1)	2584.2 (4)	9738.2 (5)	2567.7 (3)	60.9
N(1)	5984 (1)	8455 (1)	2344.4 (7)	30.2
C(1)	5511 (1)	6687 (1)	1128.6 (7)	30.3
C(2)	3535 (1)	5611 (1)	392.7 (8)	34.8
C(3)	3007 (1)	3903 (1)	-737.7 (8)	36.4
C(4)	7948 (1)	10520 (1)	2435.5 (8)	36.6
C(5)	8263 (1)	12278 (1)	3685 (1)	48.7
C(6)	7716 (2)	11134 (2)	1254 (1)	58.7
C(7)	5890 (1)	7754 (1)	3556.2 (8)	39.2
C(8)	7635 (2)	7337 (2)	3857 (1)	55
C(9)	3806 (2)	5865 (2)	3418 (1)	58.2

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für N,N,N',N'-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-*bis*(tetrachloroaluminat)

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Al(1)	4679 (1)	7257 (1)	533 (1)	30 (1)
Cl(1)	4330 (1)	7243 (1)	2025 (1)	34 (1)
Cl(2)	4894 (2)	8724 (1)	149 (1)	47 (1)
Cl(3)	2421 (1)	6731 (1)	-518 (1)	49 (1)
Cl(4)	6753 (2)	6411 (1)	546 (1)	87 (1)
Cl(2')	5550 (13)	8483 (7)	154 (8)	47 (3)
Cl(3')	3060 (11)	6331 (6)	-394 (6)	41 (2)
Cl(4')	7227 (12)	6581 (8)	812 (8)	40 (3)
N(1)	3801 (3)	5025 (2)	2833 (1)	21 (1)
C(1)	4428 (3)	4999 (2)	3961 (2)	22 (1)
C(2)	5286 (3)	5789 (2)	4460 (2)	25 (1)
C(3)	5870 (3)	5793 (2)	5514 (2)	25 (1)
C(4)	1896 (3)	4864 (2)	2432 (2)	26 (1)
C(5)	1294 (4)	4891 (2)	1276 (2)	36 (1)
C(6)	1055 (4)	5631 (2)	2881 (2)	39 (1)
C(7)	4878 (3)	4424 (2)	2317 (2)	28 (1)
C(8)	4688 (4)	3351 (2)	2436 (2)	41 (1)
C(9)	6684 (3)	4760 (2)	2719 (2)	38 (1)

Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

*N,N,N',N'*-Tetraisopropyl-*p*-phenylendiammonium-*bis*(tetrachloroaluminat)

Farblose Prismen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2 \cdot \text{AlCl}_4$  (MG = 613.03),  $a = 840.2(1)$ ,  $b = 1392.5(1)$ ,  $c = 1380.4(1)$  pm,  $\beta = 107.47(1)^\circ$ ,  $V = 1380.4 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> ( $T = 150$  K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.328$  g·cm<sup>-3</sup>, monoklin,  $\text{P}2_1/\text{n}$  (Nr. 14),  $Z = 2$ , STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 0.80$  mm<sup>-1</sup>, 4710 gemessene Reflexe im Bereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , davon alle 2706 unabhängigen Reflexe zur Verfeinerung verwendet ( $R_{\text{int}} = 0.0310$ ), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86) [20], Strukturverfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-93) [22], 152 Parameter,  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0391 \cdot P)^2 + 1.02P]$ ,  $R$  für 2094  $F_0 > 4\sigma(F_0) = 0.0347$ ,  $wR2$  für alle 2706

Daten = 0.0940, GOOF = 1.063, Restelektronendichte 0.43/–0.24 e/Å<sup>3</sup>. Alle C-, N-, Al- und Cl-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem *Reiter*-Modell verfeinert ( $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}(\text{C-H})} = 1.5 \times U_{\text{eq}(\text{CH}_3)}$ ). Der Wasserstoff an N1 wurde frei verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407011 (Dichlorid-Salz) und CSD-407012 (Tetrachloroantimonat-Salz), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert.

## Literatur

- [1] 122. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen; 121. Mitteilung: Bock H, Näther C, Hauck T (1996) *Z Krist* (eingereicht)
- [2] Povet'eva ZP, Zvonkova ZV (1975) *Sov Phys Crystallogr* **20**: 37 sowie Colapietro M, Domenicano A, Hargittai I, Portalone G, Schulz G (1985) *Cryst Meeting* **9**: 273
- [3] Ikemoto I, Katagiri G, Nishimura S, Yakushi K, Kuroda H (1979) *Acta Crystallogr* **B35**: 2264
- [4] Wurster C, Sendtner R (1879) *Ber Dtsch Chem Ges* **12**: 1803
- [5] Endres H, Jentsch W, Keller HJ, Martin R, Moroni W, Nothe D (1979) *Z Naturforsch* **B34**: 140
- [6] Radhakrishnan TP, Soos ZG, Endres H, Azevedo LJ (1986) *J Chem Phys* **85**: 1126
- [7] Reefman D, Cornelissen JP, de Graff RAG, Haasnoot JG, Reedijk J (1991) *Inorg Chem* **30**: 4928
- [8] Melchior MT, Maki AH (1961) *J Chem Phys* **34**: 471
- [9] Bolton JR, Carrington A, dos Santos-Veiga J (1962) *Mol Phys* **5**: 615
- [10] Latta BM, Taft RW (1967) *J Am Chem Soc* **89**: 5172
- [11] Kaufman FB (1976) *J Am Chem Soc* **98**: 5339
- [12] Bock H, Göbel I, Näther C, Havlas Z, Gavezotti A, Filippini G (1993) *Angew Chem* **105**: 1823; (1993) *Angew Chem Int Ed Engl* **32**: 1775
- [13] Bernstein J (1987) In: Desiraju GR (ed) *Conformational Polymorphism in Organic Solid State Chemistry*. Elsevier, Amsterdam
- [14] Bernstein J (1984) In: Horn AS, De Ranter CJ (eds) *Crystal Forces and Molecular Conformation in X-Ray Crystallography and Drug Action*. Clarendon Press, Oxford, p 23
- [15] Bock H, Lechner-Knoblauch U (1985) *J Organomet Chem* **294**: 295; vgl hierzu Bock H (1989) *Angew Chem* **101**: 1659; (1989) *Angew Chem Int Ed Engl* **28**: 1627
- [16] Bock H, Ruppert K, Näther C, Havlas Z, Hermann H-F, Arad C, Göbel I, John A, Meuret J, Nick S, Rauschenbach A, Seitz W, Vaupel T, Solouki B (1992) *Angew Chem* **104**: 564; *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 550
- [17] Wells AF (1987) *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford
- [18] Bock H, Vaupel T, Näther C, Ruppert K, Havlas Z (1992) *Angew Chem* **104**: 348; (1992) *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 299
- [19] Bock H, Van TTH, Schödel H (1997) *J Prakt Chemie* (im Druck)
- [20] Sheldrick GM (1986) SHELXS-86. Programm für die Lösung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland
- [21] Frenz BA (1988) ENRAF-NONIUS „SDP“-PLUS. Software-Paket zur Kristallstrukturbestimmung, Version 4.0. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande
- [22] Sheldrick GM (1993) SHELXL-93. Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturdaten, Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

Received January 29, 1997. Accepted (revised) April 11, 1997