

Kontakte. Ein Vergleich von ET-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zeigt, daß die zentrale C=C-Bindung a mit zunehmender Oxidation länger und die Bindungen b zwischen diesen C-Atomen und den S-Atomen der Fünfringe kürzer werden. In Abbildung 2 ist das Verhältnis b/a gegen die Ladung des Kations für mehrere ET-Verbindungen aufgetragen. In neutralem ET ist die Bindung a 1.32 Å lang, in ET mit den Ladungen +0.5, +0.66 und +1 ca. 1.36, 1.37 bzw. 1.38 Å. Die entsprechenden Werte für die vier C-S-Bindungen sind gemittelt 1.76, 1.74, 1.73 bzw. 1.72 Å. Mit zunehmender Oxidation des Donors ET verringert sich also die Elektronendichte der zentralen C=C-Bindung.

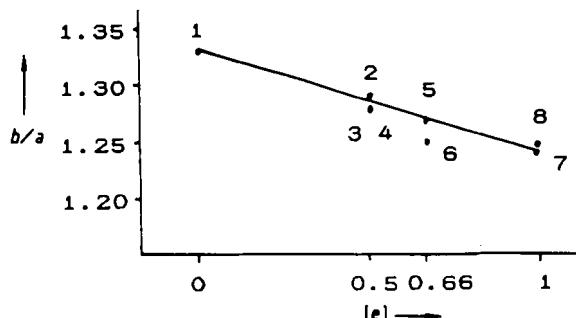


Abbildung 2. Verhältnis der Bindungslängen b und a als Funktion der Ladung $|e|$ von ET. Für b wurden die Mittelwerte der jeweiligen Bindungen benutzt. Die Nummern entsprechen folgenden Verbindungen: 1 = ET [12], 2 = $(ET)_2^+ [AuBr]$ [13], 3 = $(ET)_2^+ [BrCl]$ [14], 4 = $(ET)_2^+ [Br_2]$ [15], 5 = $(ET)_2^+ [NO_3]$ [16], 6 = $\alpha-(ET)_3^+ [ReO_4]$ [17], 7 = $(ET)_2^+ [TlCl_4]$ [7], 8 = $(ET)_2^+ [Ni(mnt)_2]$. Das Verhältnis b/a ist für 3 und 4 identisch.

Die Kristalle von $(ET)_2^+ [Ni(mnt)_2]$ sind bei 300 K isolierend; sie zeigen bei Normaldruck keinen Hinweis auf Supraleitung bis 1.7 K.

Experimentelles

ET [10] und $(nBu_4N)_2^+ [Ni(mnt)_2]$ [11] wurden wie beschrieben hergestellt. Elektrolytisch: Neutrales ET (2.34 mmol L⁻¹) und $(nBu_4N)_2^+ [Ni(mnt)_2]$ (0.56 mmol L⁻¹) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit einer Stromdichte von 1 μA cm⁻² galvanostatisch oxidiert. Aus Trichlorethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Dichlormethan schieden sich nach einigen Tagen an Platinelektroden schwarze, rautenförmige Kristalle mit metallisch glänzenden Flächen (max. $2 \times 1 \times 0.5$ mm³) ab. Die Kristalle aus Trichlorethan haben die beste Qualität. Potentiostatische Oxidation ($U \approx 1.5$ V) in den gleichen Lösungsmitteln erbrachte nur schwarze, mikrokristalline Überzüge an den Elektroden. $(ET)_2^+ [Ni(mnt)_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit $a = 6.273(1)$, $b = 7.833(1)$, $c = 13.127(2)$ Å, $\alpha = 96.170(15)$, $\beta = 92.591(18)$, $\gamma = 96.218(16)$ °, $V = 636.4$ Å³. Auf Supraleitung wurde durch Messen der Wechselfeldsuszeptibilität geprüft.

Eingegangen am 16. Dezember 1987,
ergänzte Fassung am 5. Februar 1988 [Z 2541]

- [1] K. A. Müller, J. G. Bednorz, *Science (Washington)* 237 (1987) 1133; H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem. 100* (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574; siehe auch den Nobel-Aufsatz von Bednorz und Müller im ADVANCED-MATERIALS-Teil dieses Hefts.
- [2] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* 41 (1980) 95.
- [3] K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 79 (1982) 1; F. Gross, A. Schenk, K. Andres, F. Wudl, S. D. Cox, J. Brennan, *Phys. Rev. B* 20 (1984) 1282; J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Coppers, L. N. Hall, K. D. Carson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2558; J. M. Williams, K. Carneiro, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 29 (1985) 249.
- [4] V. A. Merkanov, E. E. Kostynchenko, V. N. Lankhin, R. M. Lobhovskaya, R. P. Shibaeva, J. F. Skshgolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 41 (1985) 146; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 158855 s.
- [5] D. Schweitzer, P. Bele, H. Brunner, K. J. Keller, E. Gogu, U. Haebelstein, J. Hennig, J. Klutz, R. Swietlik, H. J. Keller, *Z. Phys. B Condens. Matter* 67 (1987) 489.

- [6] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 357.
- [7] W. Reith, K. Polborn, E. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] R. B. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 361; E. B. Yagubskii, J. F. Skshgolev, V. N. Lankhin, L. J. Borovov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 39 (1984) 12; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 113119 x; P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schultz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* 57 (1986) 93; C. P. Heidmann, K. Andres, H. Veith, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *ibid.* 57 (1986) 161; K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 45.
- [9] M. Bousseau, L. Valade, J.-P. Legros, P. Cassou, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1908.
- [10] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 18.
- [11] G. Blähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1771; *ibid.* 90 (1957) 438; A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1227.
- [12] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 301.
- [13] A. Ugawa, K. Yakushi, H. Kuroda, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1986, 1875.
- [14] J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 695.
- [15] H. Endres, H. J. Keller, D. Schweitzer, M. Hiller, K. Bender, E. Gogu, I. Heinen, *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 1664.
- [16] H. Endres, H. J. Keller, A. Weber, *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 1658.
- [17] H. Kanbara, H. Tajima, S. Aratani, K. Yakushi, H. Kuroda, G. Saito, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1986, 437.
- [18] Einkristall ca. $0.3 \times 0.15 \times 0.2$ mm³. Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 28°C, Mo κ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit-Monochromator. Datensammlung: $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, $\omega - 2\theta$ -Scans. Scan-Breite: $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$. Maximale Meßzeit: 30 s. 2133 gemessene Reflexe, davon 1942 unabhängig und 1815 mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.025$, $R_w = 0.024$, $w = 1/\sigma(F)^2$, 164 Parameter. Drei Intensitätskontrollreflexe wurden alle 3600 s gemessen, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans von sechs Reflexen ($\mu = 17.32$ cm⁻¹). Lösung durch Patterson-Methode. Verfeinerung mit der vollen Matrix. Wasserstoffatome „riding“, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Restpeaks: +0.45 bzw. -0.40 e/Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Induktivität und Verbrückung in Ammonium- und Carbenium-Ionen

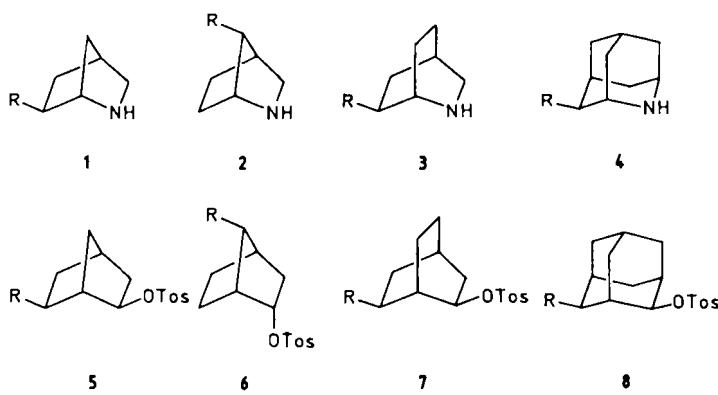
Von Cyril A. Grob*, Alfred Dratva, Martin Gründel und Guangyi Wang

Das reaktive Verhalten der kationischen Zentren in Ammonium- und Carbenium-Ionen ist grundverschieden. Im ersten Fall ist das N-Atom tetrakoordiniert und daher gegen Nucleophile inert, im zweiten Fall ist das C-Atom trikoordiniert und daher so stark elektrophil, daß es auch mit schwachen Nucleophilen reagiert.

Diese Unterschiede äußern sich auch in der Art, wie sich induktive Substituenteneffekte auf die Bildung dieser Kationen auswirken. Dies zeigt die Anwendung der Hammett-Gleichung $\lg(K/K_0) = \rho_1 \sigma_1^q$ auf die Protonierung der bi- und tricyclischen Amine 1-4 sowie auf die Solvolysegeschwindigkeiten der entsprechenden *p*-Toluolsulfonate 5-8. K und K_0 sind Gleichgewichts- oder Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der substituierten^[1] bzw. der unsubstituierten Verbindungen; σ_1^q sind induktive Substituentenkonstanten^[2]. Die hier interessierenden Reaktionskonstanten ρ_1 sind ein Maß für die *Induktivität*^[3], d. h. für die Stärke, mit der der induktive(I-)Effekt der Substituenten auf das Reaktionszentrum wirkt.

Sowohl die pK_a -Werte der Hydroperchlorate der Amine 1-4^[4] als auch die logarithmierten Reaktionsgeschwindig-

[*] Prof. Dr. C. A. Grob, Dr. A. Dratva, Dr. M. Gründel, Dr. G. Wang
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

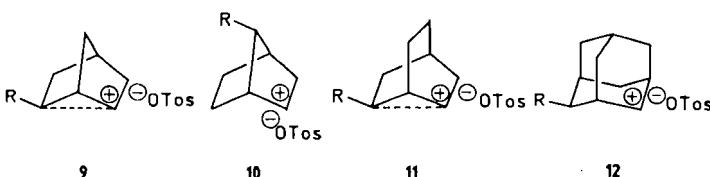


keitskonstanten für die Solvolysen der Toluolsulfonate **5-8** in 80proz. Ethanol^[5] korrelieren linear mit den entsprechenden σ^{f} -Werten. Somit wird die Protonierung der Amine und die Ionisation der Toluolsulfonate maßgeblich vom I-Effekt der Substituenten bestimmt. Die aus der Steigung der Graphen abgeleiteten ρ_1 -Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie betragen im Falle der β -substituierten Amine **1-4** 1.03 (± 0.02) und sind somit, wie auch die Abstände zwischen N-Atom und Substituent, praktisch gleich und daher richtungs- und strukturunabhängig.

Tabelle 1. Induktivitäten ρ_1 der Amine **1-4** und der Toluolsulfonate **5-8** (Korrelationskoeffizienten in Klammern). R steht hier für einen allgemeinen Substituenten [1] (siehe Formeln).

Verbindungen	ρ_1
6-exo-R-2-Azanorbornane 1	1.05 (0.994)
7-anti-R-2-Azanorbornane 2	1.01 (0.984)
6-exo-R-2-Azabicyclo[2.2.2]octane 3	1.04 (0.994)
4e-R-2-Azaadamantane 4	1.00 (0.999)
6-exo-R-2-exo-Norbornyltoluolsulfonate 5	-2.00
7-anti-R-2-endo-Norbornyltoluolsulfonate 6	-0.72
6-exo-R-2-exo-Bicyclo[2.2.2]octyltoluolsulfonate 7	-1.50
4e-R-2e-Adamantyltoluolsulfonate 8	-0.80

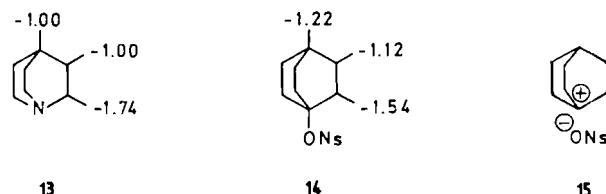
Im Gegensatz dazu sind die ρ_1 -Werte der Ionisation der Toluolsulfonate **5-8** zu den Ionenpaaren **9-12** sehr verschieden^[5], obwohl die Abstände und die Teilkonformationen wiederum praktisch gleich sind. Somit ist die Induktivität in diesen Fällen von der Gesamtstruktur abhängig.



Die stark variierenden ρ_1 -Werte für die Bildung der Kationen **9-12** sind darauf zurückgeführt worden^[3,5], daß die Tendenz der elektrophilen Zentren dieser Kationen, Brücken zu dorsalen C-Atomen, die damit vorübergehend pentakoordiniert werden, aufzubauen, unterschiedlich ist; denn Verbrückung trägt wesentlich zur Übertragung des I-Effekts bei. Als gerichtete, bindende Wechselwirkung sollte die Brückenbildung je nach Struktur zu unterschiedlichen Verbrückungsspannungen führen; bei **9** und **11** sind sie gering, bei **10** und **12** aber wesentlich größer^[6].

Wie die ρ_1 -Werte der Protonierung der 2-, 3-, und 4-substituierten Chinuclidine **13**^[7] und der Solvolysen der entsprechenden Bicyclo[2.2.2]octyl-p-nitrobenzolsulfonate **14**^[8] zeigen (vgl. die Zahlen an den entsprechenden C-Ato-

men), ist die Induktivität an C2 jeweils erheblich größer als an den entfernten C-Atomen. Zudem ist ρ_1 an C2 in **13** betragsmäßig deutlich größer als in **14**. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Anion im Kontaktionenpaar **15** die positive Ladung an C1 zum Teil abschirmt und den I-Effekt benachbarter Substituenten abschwächt. Umgekehrt sind die ρ_1 -Werte an C3 und C4 in **14** betragsmäßig etwas größer als in **13**, was auf eine schwache Verbrückung im Ionenpaar **15** hinweist.



Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, daß sich die Übertragung von induktiven Substituenteneffekten in Ammonium- und Carbenium-Ionen insofern unterscheidet, als im ersten Fall die Übertragung nur durch strukturunabhängige Polarisation erfolgt, im zweiten Fall aber auch durch strukturabhängige, über kurze Distanzen wirksame Verbrückung. Der Begriff der graduellen Verbrückung sei hier aufgrund der beobachteten Induktivitäten eingeführt. Er unterscheidet sich von den extremen Begriffen „klassische“ und „nicht-klassische“ Carbenium-Ionen, wie sie von *Winstein* et al.^[9a] und anderen Autoren^[9b,c] verwendet werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1987 [Z 2550]

- [1] Es wurden jeweils acht bis zwölf verschiedene Substituenten R eingeführt.
[2] C. A. Grob, B. Schaub, M. G. Schlageter, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 57.
[3] C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 426.
[4] Die Herstellung der Amine und die pK_a -Messungen sind in den Dissertationen von A. Dratva, M. Gründel und G. Wang (Universitätsbibliothek Basel, 1987) beschrieben.
[5] W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2298; P. Flury, C. A. Grob, *ibid.* 66 (1983) 1971; C. A. Grob, P. Sawlewicz, *ibid.* 67 (1984) 1906; C. A. Grob, G. Wittwer, K. Rama Rao, *ibid.* 68 (1985) 651.
[6] Starke Verbrückung, wie in **9** (R = H), führt zu Substitution mit Retention, schwache Verbrückung, wie in **12** (R = H), zu Substitution mit Retention und Inversion.
[7] C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 882.
[8] R. Bielmann, C. A. Grob, D. Küry, G. W. Yao, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2158.
[9] a) S. Winstein, D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2953; *ibid.* 74 (1952) 1147, 1154; b) P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Misson, G. Liang, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *ibid.* 102 (1980) 683; c) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 440.

Multideckermetallocenophane**

Von **Henning Hopf*** und **Jörg Dannheim**

Ferrocen und [2.2]Paracyclophan sind die am gründlichsten untersuchten zweilagigen Moleküle der Organometall-^[2] bzw. der Organischen Chemie^[3]. Schon früher hatten wir vorgeschlagen^[11], diese beiden Prototypen so miteinander zu verknüpfen, daß viellagige Systeme der allgemeinen

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dr. J. Dannheim
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

[**] Metallocenophane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.
- 4. Mitteilung: [1a].