

monokline Winkel $\beta = 100.2^\circ$ in Mn_2O_7 , dem für eine unverzerrte *fcc*-Anordnung errechneten Wert (98.1°) recht nahe kommt, findet man für Cl_2O_7 , $\beta = 111.8$ gegenüber 119.7° – eine recht große Abweichung.

Eingegangen am 27. Mai 1988 [Z 2783]

- [1] F. von Stadion, *Ann. Chim. Phys.* 8 (1818) 406.
- [2] D. Mootz, E.-J. Oellers, M. Wiebcke, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1200.
- [3] J. Almlöf, *Chem. Scr.* 3 (1973) 73.
- [4] J. Almlöf, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 481.
- [5] J. Almlöf, J.-O. Lundgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 898.
- [6] I. Olovsson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1063.
- [7] F. S. Lee, G. B. Carpenter, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 279.
- [8] M. R. Truter, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 318.
- [9] C. E. Nordman, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 18.
- [10] H. J. van Wyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 48 (1906) 1.
- [11] A. A. Zinov'ev, V. Ya. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 3 (1958) 208.
- [12] V. Ya. Rosolovskii, A. A. Zinov'ev, V. A. Prokhorov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 5 (1960) 334.
- [13] G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miner.* 2 (1965) 379.
- [14] Wasserfreie HClO_4 wurde nach G. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 184) aus 70proz. Perchlorsäure und rauchender (20% SO_3) Schwefelsäure (1:3) hergestellt. HClO_4 wurde auf dem Wasserbad bei 35°C und 2 mbar abdestilliert und bei -80°C kondensiert. Die sich unmittelbar anschließende fraktionierende Destillation der schwach gelben Flüssigkeit bei 10^{-2} mbar ergab ein farbloses Produkt, das zur Darstellung besonders reiner Proben mit 70proz. Säure zum Monohydrat umgesetzt wurde. Dieses wurde dann im Vakuum vorsichtig zersetzt (J. B. Levy, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1092).
- [15] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 4 (1971) 138.
- [16] a) *Pca2* (Nr. 29): $Z = 16$; $a = 891.8(2)$, $b = 1584.2(3)$, $c = 864.4(2)$ pm; $\rho_{\text{ber.}} = 2.19$ g cm^{-3} bei der Meßtemperatur $-160 \pm 2^\circ\text{C}$; Syntex *P2₁*; Meßbereich $3.0^\circ < 2\theta < 68.0^\circ$, ω -Scan mit 0.45 bis 14.65°/min; 4980 symmetriunehängige Reflexe gemessen, davon 3562 mit $F > 5\sigma(F)$. Absorptionskorrektur mit ψ -Scan; $R = 0.036$ ($R' = 0.066$ unter Einschluß der unbeobachteten Reflexe); $wR = 0.040$ (0.044); Güte der Anpassung 1.351; b) verwendetes Rechenprogramm: SHELLXTL-Plus (G. M. Sheldrick, Göttingen 1987). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturaufnahmen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53134, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [18] A. H. Clark, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1613.
- [19] Röntgenographisch ermittelte H-X-Abstände sind in der Regel um 15–20 pm zu kurz; siehe W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York 1968, S. 64.
- [20] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 33 (1977) 914.
- [21] A. H. Clark, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 872.
- [22] A. A. Zinov'ev, V. Ya. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* 1 (1956) 169.
- [23] In einer ca. 2 h bei 180°C mit Ozon gespülten Apparatur (J. J. Manley, *J. Chem. Soc.* 121 (1922) 331) wurde 70proz. Perchlorsäure bei -196°C auf P_2O_{10} getropft (G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1, F. Enke, Stuttgart 1974, S. 316). Anschließend wurde im Vakuum langsam im Wasserbad auf ca. 50°C erwärmt, wobei sich die Reaktionszone zunehmend orangerot färbte und sich in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle ein orangefarbenes Rohprodukt abschied, das sofort bei 10^{-2} mbar fraktionierend destilliert wurde. Cl_2O_7 wurde als farbloses Destillat erhalten.
- [24] K. M. Tobias, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 16.
- [25] C2/c (Nr. 15): $Z = 4$; $a = 1369.6(4)$, $b = 461.7(1)$, $c = 872.2(3)$ pm, $\beta = 111.94(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.38$ g cm^{-3} bei der Meßtemperatur $-160 \pm 2^\circ\text{C}$; Syntex *P2₁*; Meßbereich $3.0^\circ < 2\theta < 70.0^\circ$, ω -Scan mit 0.45 bis 14.65°/min; 1132 symmetriunehängige Reflexe, gemittelt aus 4506 gemessenen, davon 1070 mit $F > 5\sigma(F)$. Absorptionskorrektur mit ψ -Scan; $R = 0.02$ ($R' = 0.022$); $wR = 0.031$ (0.032); Güte der Anpassung 1.702 [16b].
- [26] B. Beagley, A. H. Clark, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* 1968, 658.
- [27] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich, *Angew. Chem.* 99 (1987) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 139.
- [28] R. Dronskowski, B. Krebs, A. Simon, G. Miller, B. Hettich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 7.
- [29] K. J. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2360.
- [30] P. Murray-Rust, H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1793.

Ein neuer Zugang zu ionischen Ozoniden**

Von Werner Hesse und Martin Jansen*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Ionische Ozonide sind rote, kristalline Festkörper, die das gewinkelte Molekül anion O_3^- enthalten. Bislang waren ausschließlich Alkalimetallozonide bekannt, die extrem feuchtigkeitsempfindlich und außerdem thermisch labil sind. Ihre Gewinnung ist besonders schwierig, weil Zersetzung und Bildung jeweils in exothermer Reaktion erfolgt. Eine Lösung dieses präparativen Problems gelang erst kürzlich^[1]: In unserem Arbeitskreis wurde ein praktikables Verfahren entwickelt, bei dem die entsprechenden Alkalimetallhyperoxide mit O_2/O_3 -Gemischen unter Temperaturkontrolle im Sinne einer Selbstorganisation umgesetzt und die Reaktionsprodukte mit flüssigem Ammoniak extrahiert wurden.

Das ohne Zweifel für Festkörper- wie Molekülchemie interessante präparative Potential der ionischen Ozonide konnte allerdings noch nicht genutzt werden. Eine der Ursachen liegt sicherlich darin, daß ionische Ozonide bisher nur als Alkalimetallsalze erhalten werden konnten, die sich nur in wenigen Solventien lösen. Wünschenswert schien die Verfügbarkeit von Ozoniden anderer Kationen. Nach unserer Erfahrung ist die Bildung von O_3^- (aus Hyperoxid-Ionen und Monosauerstoff) ausschließlich bei Alkalimetallverbindungen ohne Komplikationen bei der Ozonierung und Reinigung der Primärprodukte möglich. Daraus haben wir die nunmehr im präparativen Maßstab zugänglichen Alkalimetallozonide für doppelte Umsetzungen mit Salzen des jeweils gewünschten Kations in geeigneten Lösungsmitteln verwendet.

Als ein erster Erfolg gelang uns dabei die Herstellung von Tetramethylammoniumozonid $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ aus KO_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ in flüssigem Ammoniak^[2]. Das leuchtendrote $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ ist überraschenderweise thermisch beständiger als alle Alkalimetallozonide und zeigt nicht die dort bei Raumtemperatur auftretende, langsame Zersetzung. Dem widersprechende frühere Ergebnisse^[3] an offensichtlich stark verunreinigten Proben von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ können wir nicht bestätigen. Der Zersetzungspunkt liegt mit 75°C über dem Wert von CsO_3 (53°C), dem bisher stabilsten ionischen Ozonid. Anders als die Alkalimetallozonide ist $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ aber photochemisch empfindlich; es zersetzt sich unter Einwirkung von Sonnenlicht innerhalb weniger Stunden zu einer weißen, noch nicht identifizierten kristallinen Substanz.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[4], in deren Verlauf auch alle Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden konnten, ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Man erkennt die Verwandtschaft mit der CsCl -Struktur. Trotz dieser grundsätzlichen Übereinstimmung mit der Struktur der Alkalimetallozonide^[1b] besteht ein wichtiger Unterschied, der eine Erklärung für das abweichende chemische Verhalten nahelegt: In den Alkalimetallozoniden liegt eine Anordnung der O_3^- -Gruppen relativ zueinander vor, bei der sich recht kurze intermolekulare Abstände (z. B. RbO_3 : 299.2 pm) ergeben; und zwar sind jeweils die terminalen O-Atome, an denen die negative Partialladung überwiegend lokalisiert ist, auf die positiv polarisierten Brückensauerstoffatome benachbarter Ozonidgruppen gerichtet. Eine solche Ausrichtung fehlt in $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$. Hier

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. W. Hesse
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

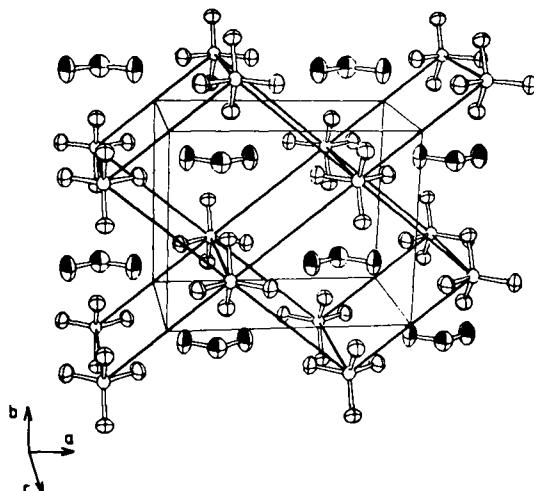


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$. H-Atome sind nicht mit eingezeichnet.

findet man eine Anordnung der O_3^- -Dipole in einem antiferroelektrischen Sinne, wobei jetzt die kürzesten intermolekularen O-O-Abstände (438.8 pm) zwischen terminalen Sauerstoffatomen vorliegen. Diese langen Abstände, die sicherlich darauf zurückzuführen sind, daß der Wirkungsradius des $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ions größer als der der Alkalimetall-Ionen ist, dürften nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen ausschließen.

Die Alkalimetallozonide zersetzen sich in einer exothermen Reaktion nach der Gleichung



wobei der Sauerstofftransport im Festkörper wahrscheinlich durch Übertragung von Sauerstoffatomen der O_3^- -Ionen auf zunächst an der Oberfläche gebildete Hyperoxid-Ionen vonstatten geht. Man kann sich leicht vorstellen, daß diese Reaktion aufgrund der größeren intermolekularen O-O-Abstände im Falle von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ erschwert und hierin die Erklärung für dessen unerwartet hohe thermische Stabilität zu suchen ist. Gestützt wird diese Interpretation dadurch, daß $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ sich nach einem anderen Mechanismus als die Alkalimetallozonide zersetzt. MS- und DTA-/TG-Untersuchungen belegen, daß der erste Schritt ein oxidativer Angriff auf das Kation ist. Hierbei entsteht zunächst in exothermer Reaktion ebenfalls die oben erwähnte weiße, kristalline Substanz, die ab ca. 100°C in gasförmige Zersetzungprodukte, durch das Massenspektrum als $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, CO , O_2 , H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CH_3OH und $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (eventuell DMF) identifiziert, zerfällt.

Synthese und Strukturaufklärung von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$, belegen erstmals die Existenzfähigkeit des O_3^- -Ions in Gegenwart anderer als der Alkalimetall-Ionen. Die überraschend hohe Beständigkeit, die wesentlich von den intermolekularen O-O-Abständen mitbestimmt wird, liefert einen Ansatzpunkt, gezielt nach noch beständigeren Ozoniden zu suchen.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2787]

[1] a) W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; Z. *Anorg. Allg. Chem.* 532 (1986) 37; M. Jansen, W. Hesse, *ibid.* 560 (1988) 47; H. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *ibid.* 553 (1987) 179; b) W. Schnick, M. Jansen, *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 446.

[2] Je 1 mmol KO_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in jeweils einem Schenkel eines H-Rohres mit Fritte vorgelegt. Anschließend wurden etwa 15 mL flüssiger Ammoniak auf jede Substanz aufkon-

densiert. Bei der Vermischung der roten KO_3 -Lösung und der farblosen $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ -Lösung war eine Trübung durch ausfallendes KO_2 zu beobachten. Die nun vorliegende rote $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ -Lösung wurde über die Fritte des H-Rohres zurückdekantiert und so von dem sehr schwerlöslichen KO_2 getrennt. Nach langsamem Abdampfen des Ammoniaks blieben rote, transparente Kristalle von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$ in praktisch quantitativer Ausbeute zurück.

[3] I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. M. McDonough, K. Hattori, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5640.

[4] $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{O}_3$: $Pmmn$, $a = 850.96(25)$, $b = 689.95(32)$, $c = 544.39(16)$ pm (-90°C), $V = 319.63 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 1336 gemessene Reflexe mit $1^\circ < \theta < 26^\circ$, 175 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, anisotrope Verfeinerung (H-Atome isotrop), $R = 0.047$ für 38 freie Parameter, $R_w = 0.033$, $w = 2.79/(\sigma^2(F))$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): N1-C1 150.0(5), N1-C2 150.7(5), O1-O2 128.6(4), O2-O2' 222.2(4), O2-O2' intermolekular 438.8(3); C2-N1-C1 109.5(1), C1-N1-C1 110.3(5), C2-N1-C2 108.4(4), O2-O1-O2' 119.5(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53225, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

3- und 3,6-silylierte 2-Pyridinthiole: Neue raumerfüllende zweizähnige Liganden für ungewöhnliche Silber- und Kupfercluster**

Von Eric Block*, Michael Gernon, Hyunkyu Kang und
Jon Zubieta*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

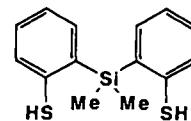
Thiolatliganden sind für die Herstellung maßgeschneidelter Modelle der aktiven Zentren von Enzymen, neuer leitfähiger Materialien sowie strukturell ungewöhnlicher Metallkomplexe von großem aktuellem Interesse^[1]. Wie wir gezeigt haben, wird die Klasse der Thiolatliganden durch die Einführung einer oder mehrerer Silylgruppen in Methanthiol, Ethan-1,2-dithiol und Thiophenol beträchtlich bereichert; Beispiele sind neue Verbindungen wie 1-5^[2]. Wir haben diese Liste jetzt um die 3- und 3,6-silylier-



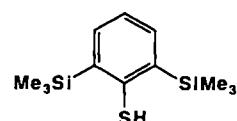
1

2

3



4



5

ten 2-Pyridinthiole 6 und 7 erweitert, die direkt aus der Stammverbindung hergestellt werden können und neuartige Cluster mit Cu^+ und Ag^+ ergeben. Zwar sind für Thiolatkomplexe von Cu^+ und Ag^+ Polymere und große Cluster charakteristisch^[1], doch vermindern sperrige Substituenten die Tendenz der ThiolatEinheiten zur Verbrückung der Metallzentren, so daß Komplexe mit nur einem oder wenigen Kernen isoliert werden können^[3-5]. Der substituierte 2-Pyridinthiolatligand enthält sowohl eine sperrige Gruppe zur Unterdrückung der Aggregation als auch eine weitere Donorstelle, das Pyridin-N-Atom; beides sollte die

[*] Prof. E. Block, Prof. J. Zubieta, M. Gernon, H. Kang
Department of Chemistry
State University of New York
Albany, NY 12222 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, der National Science Foundation, dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Herman Frasch Foundation und der Société Nationale Elf Aquitaine gefördert.