

dungen abtrennen. Sämtliche Allenylazide wurden spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1). Besonders beweiskräftig sind die weitreichenden Kopplungen in den ^1H -NMR-Spektren ($^4J = 6.4 \text{ Hz}$; $^5J = 1.8\text{--}3.3 \text{ Hz}$), die Signallage der zentralen Allen-Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta \approx 200$) und die intensive Azidbande in den IR-Spektren ($\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$). IR-Absorptionen für den Allenteil, die bekanntlich sehr schwach ausfallen können, findet man für **2a** -- **d** nicht^[17]. Die reinen Allene **2c** und **2d** sind als farblose Flüssigkeiten bei Raumtemperatur kurze Zeit stabil, dagegen muß **2a** in einer auf -80°C gekühlten GC-Falle aufgefangen und möglichst rasch mit einem Lösungsmittel verdünnt werden. Während sich reines **2a** also als sehr instabil erweist, können Lösungen dieser Substanz auch bei Raumtemperatur für die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.

In $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ liefern **2a** -- **d** in Reaktionen 1. Ordnung quantitativ die Triazole **4**, ohne daß die Rückreaktion zu **1** nachweisbar wäre. Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen *Taft's σ^* -Werte*^[18] (Abb. 1) zeigt, daß

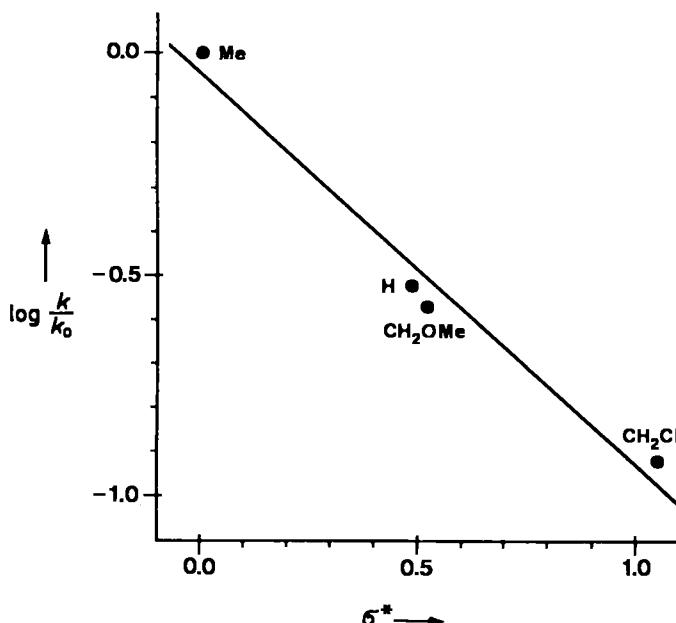


Abb. 1. Auftragung von $\log(k/k_0)$ gegen *Taft's σ^* -Werte* für die Reaktion **2** \rightarrow **4** in CD_3OD bei 29°C ; mit $k(2\text{a}) = 2.81 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_0 = k(2\text{b}) = 9.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k(2\text{c}) = 2.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k(2\text{d}) = 1.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich $\sigma^* = -0.87$.

Acceptorsubstituenten den Ringschluß zu **3** und damit die Bildung von **4** verlangsamen. Ohne Nucleophile, z. B. in Chloroform-Lösung, polymerisieren die Allenylazide. Mit Tributyl(hexadecyl)phosphoniumazid^[19] in Chloroform kann **2d** in **2f** übergeführt werden, das sich rasch zu **7** umlagergt (maximaler Anteil an **2f** 30%).

Unsere Ergebnisse belegen, daß Allenylazide eher durch Acceptorsubstituenten als durch sterisch anspruchsvolle^[2b], als Donoren wirkende Alkylsubstituenten zu stabilisieren sind. Die Titelverbindungen verdienen als potentielle Vorfäüre für bisher unbekannte Methylenazirine^[2b, c] besonderes Interesse.

Eingegangen am 16. August 1989 [Z 3503]

Engl. 10 (1971) 98–104; A. Hassner in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, Orlando (USA) 1984, S. 35–94; E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* 88 (1988) 297–368.

- [2] a) V. J. Shiner, Jr., J. S. Humphrey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 622–630; b) G. L'abbé, M. Mahy, M. Bollyn, G. Germain, G. Schefer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 92 (1983) 881–891; G. L'abbé, *ibid.* 93 (1984) 579–592; c) A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2767–2770.
- [3] Die in [2a] erwähnten ^1H -NMR-Signale stammen nicht, wie von den Autoren vermutet, von 1-Azido-3-methyl-1,2-butadien, sondern von 4-(1-Azido-1-methyläthyl)-1-H-1,2,3-triazol, vgl. [5].
- [4] Werden Azidgruppe und Allensystem durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so resultiert eine isolierbare Verbindung: K. Banert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 231–232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 216–217.
- [5] K. Banert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 911–918.
- [6] Untersuchungen zur Reaktion von Triazafulvenen mit Nucleophilen (z. B. Methanol): E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 176–178; *ibid.* 39 (1974) 940–948.
- [7] K. Banert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1963–1967.
- [8] K. Banert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1175–1178.
- [9] Bei der Isolierung von Propargylaziden ist Vorsicht geboten: a) M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polym. Sci. Part B* 5 (1967) 803–806; b) J. Almlöf, G. O. Braathen, P. Klaebroeck, C. J. Nielsen, H. Priebe, S. H. Schei, *J. Mol. Struct.* 160 (1987) 1–26.
- [10] Das Azid **1b** kann aus dem Tosylat [11] des 2-Butin-1-ols und Natriumazid in wäßrigem Methanol in 78% Ausbeute hergestellt werden; siehe auch C. J. Nielsen, H. Priebe, R. Salzer, *J. Mol. Struct.* 162 (1987) 41–56.
- [11] A. Marszak-Fleury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958, 490–493.
- [12] Aus **1e** läßt sich mit Thionylchlorid in Pyridin und Ether reines **1d** (Ausb. 77%) herstellen.
- [13] In $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ kompliziert der langsame H/D-Austausch des Alkinprotons zusätzlich die Reaktion **1a** \rightarrow **2a** \rightarrow **4a**.
- [14] Zur Bildung eines tricyclischen Dimers aus **1a**: H. Priebe, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 38 (1984) 623–626.
- [15] H. Priebe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 728–729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 736–737.
- [16] K. Banert, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1891–1896; *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5261–5264.
- [17] Bisher sind alle Versuche zur Aufnahme von Raman-Spektren gescheitert – vermutlich wegen der geringen Photostabilität der Titelverbindungen.
- [18] R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4231–4238.
- [19] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2796–2801; *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 575–577; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, F. Rolla, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3774–3777; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3766–3767; K. Banert, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1564–1574.

Monohapto- oder Dihapto-Koordination von CO_2 in Bis(amin)- Ni^0 -Komplexen: Eine ab-initio-Untersuchung

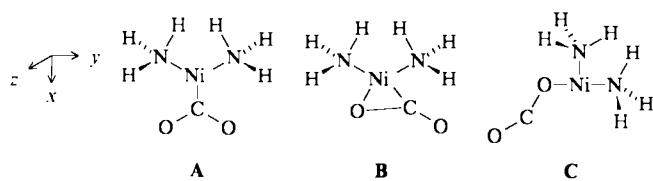
Von Alain Dedieu* und Florent Ingold

$[\text{NiL}_2(\text{CO}_2)]$ -Komplexe (L = Phosphan, Amin) spielen bekanntlich bei vielen Reaktionen in der Organometallchemie eine Schlüsselrolle^[1]. Beispielsweise treten sie als Intermediate bei Kupplungsreaktionen von CO_2 mit Alkenen, Alkinen, Aldehyden, Alkylenaminen oder auch Sauerstoff an Ni^0 -Zentren auf^[1a–g, 2]. Darüber hinaus zeigen sie ein interessantes fluktuierendes Verhalten: Die in Lösung^[3] und in flüssigem CO_2 ^[4] erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren eines Bis(phosphan)- CO_2 -Nickelkomplexes enthalten nur ein Signal. Dieser Befund kann mit einer η^1 -Koordination des CO_2 über das Kohlenstoffatom, A, oder mit einem schnellen dynamischen Prozeß, der die beiden η^2 -Koordinationsen, z. B. **B**, entweder über eine $\eta^1\text{-C}$ -Koordination oder über eine schnelle Rotation um die $\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)$ -Bindung äquilibriert, erklärt werden^[5]. Wir berichten hier über die Ergebnisse von ab-initio-Complete-Active-Space(CAS)-SCF-Rechnungen, die zeigen, daß eine Struktur mit $\eta^1\text{-O}$ -

[*] Dr. A. Dedieu, F. Ingold
Laboratoire de Chimie Quantique, UPR 139 du CNRS
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555–585; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* 83 (1971) 103–109; *Angew. Chem. Int. Ed.*

Koordination (siehe **C**) und ausgeprägtem Diradikal-Charakter ähnliche Energie hat wie die $\eta^2\text{-CO}_2$ -Struktur **B**. Damit eröffnet sich eine neue Perspektive für das Verständnis der Reaktivität dieser Komplexklasse.



Zunächst wurden mit dem ASTERIX-Programmpaket^[6] SCF-Rechnungen unter Verwendung eines „split-valence“-Basissatzes^[7] für Geometrien durchgeführt, die anhand von Röntgenstrukturanalysen oder früher durchgeföhrten Rechnungen für ähnliche Systeme festgelegt wurden^[13]. In den CAS-SCF-Rechnungen^[18, 19] wurden anschließend dieselben Geometrien und Basissätze verwendet. Derartige Multikonfigurations-SCF-Rechnungen sind für die Berücksichtigung nicht-dynamischer Korrelationseffekte nötig und um eine ausgewogene Beschreibung von Bindungsbildung und -bruch zu ermöglichen^[21]. Insbesondere können auf diese Weise die Vielzahl energetisch tief liegender Elektronenkonfigurationen, wie sie für Nickelsysteme mit niedriger Koordinationszahl charakteristisch sind^[22], berücksichtigt sowie Diradikale und Spezies mit abgeschlossener Elektronenschale mit vergleichbarer Genauigkeit behandelt werden. Derartige Rechnungen eignen sich auch als Ansatzpunkt für eine Untersuchung der dynamischen Korrelationseffekte (derzeit in Bearbeitung). Einbeziehung dieser Effekte sowie die Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen werden wahrscheinlich die Gesamtgenauigkeit verbessern, dürften aber nicht zu grundlegend neuen Folgerungen führen^[21].

Ein erstes herausragendes Ergebnis der CAS-SCF-Rechnungen ist die Tatsache, daß die $\eta^1\text{-O}$ -Struktur **C** nur 1.3 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als die $\eta^2\text{-CO}_2$ -Grundzustandsstruktur **B**^[23]. Eine vollständige Optimierung der beiden Geometrien kann natürlich zu einer Veränderung dieses Werts führen, die allerdings nur geringfügig sein dürfte.

Beide Strukturen liegen folglich energetisch dicht beieinander, was nach den vorausgegangenen SCF-Rechnungen^[24] nicht erwartet worden war. Den Berechnungen zufolge ist die η^1 -Struktur **A** viel energiereicher (46.8 kcal mol⁻¹ laut CAS-SCF-Rechnung^[23]). Darüber hinaus ergibt sich bei der Bestimmung der natürlichen Orbitale aus den jeweiligen CAS-SCF-Wellenfunktionen ein ausgeprägter Diradikal-Charakter für die $\eta^1\text{-O}$ -Struktur **C**: Die Besetzungszahlen des bindenden Orbitals aus $d_{x^2-y^2}$ und $\pi_{\text{CO}_2}^*$ (das HOMO der SCF-Grundzustandswellenfunktion) und des entsprechenden antibindenden Orbitals (das LUMO) betragen 1.288 bzw. 0.714^[25]. Da diese beiden Orbitale sich gleichmäßig über das Metallzentrum und den CO₂-Liganden erstrecken, wird die Struktur **C** am besten als 1,3-Diradikal mit den Radikalzentren an Nickel und Kohlenstoff beschrieben. Sehr wahrscheinlich hat **C** einen Singulett-Grundzustand, da der Triplet-Zustand laut Rechnung 4.1 kcal mol⁻¹ energiereicher ist.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Kupplungsreaktion von CO₂ und C₂H₄, die experimentell an Nickel(0)-Zentren beobachtet wurde^[26], über koordiniertes CO₂, das vom eintretenden Olefin angegriffen wird, und nicht über den elektrophilen Angriff von CO₂ auf koordiniertes C₂H₄ abläuft. In beiden Fällen muß der angegriffene Ligand auf irgendeinem Weg von einer η^2 - in eine η^1 -Koordination übergehen^[26]. Die η^1 -Geometrie des entsprechenden Ethylenkom-

plex [Ni(NH₃)₂(C₂H₄)] ist aber 29.0 kcal mol⁻¹ energiereicher als seine $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ -Grundzustandsstruktur und damit aus dieser schlechter zugänglich als die $\eta^1\text{-CO}_2$ -Struktur **C** aus der $\eta^2\text{-CO}_2$ -Struktur **B**. Dieser Befund spiegelt sich in den Ergebnissen der CAS-SCF-Rechnungen wider, die für eine 3 Å-Annäherung von C₂H₄ an das Nickelatom in [Ni(NH₃)₂(η¹-CO₂)] und von CO₂ an das Nickelatom in [Ni(NH₃)₂(η¹-C₂H₄)] durchgeführt wurden^[27]. Die für das Erreichen dieser Geometrie aus den getrennten Reaktanten, η^2 -koordinierter Ni-Komplex und C₂H₄ bzw. CO₂, benötigte Energie beträgt 14.9 bzw. 36.1 kcal mol⁻¹.

Alle Befunde sprechen also für den C₂H₄-Angriff auf koordiniertes CO₂ als bevorzugten Reaktionsweg. Detaillierte Untersuchungen der beiden Reaktionswege sowie des Einflusses der Art der Liganden-Koordination werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 10. Juli 1989 [Z 3427]

- [1] Übersichten: a) D. J. Daresbourg, R. A. Kudaroski, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 129; b) D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* 83 (1983) 51; c) R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 613; d) D. J. Daresbourg, C. Ovalles, *CHEMTECH* 1985, 636; e) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 135; f) A. Behr, *Angew. Chem.* 100 (1988) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 661; g) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* 88 (1988) 747.
- [2] a) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 771; b) H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, S. Gross, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) C17.
- [3] M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 450.
- [4] M. G. Mason, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5153.
- [5] M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, R. Gobetto, *NATO-ASI Summer School on Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions* (Ginosa, Italien 1989).
- [6] M. Bénard, A. Dedieu, J. Demuynck, M.-M. Rohmer, A. Strich, A. Veillard, R. Wiest: *Asterix, a system of programs for the IBM 3090*, unveröffentlicht.
- [7] Basissätze: (14,9,6) kontrahiert zu <6,4,3> für das Nickelatom [8, 9], (9,5) kontrahiert zu <3,2> für die Atome der ersten Reihe des Periodensystems [11] und (4) kontrahiert zu <2> für die Wasserstoffatome [12].
- [8] I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich, M. Bénard, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3954.
- [9] Der ursprüngliche Basissatz (13,7,5) [8] wurde folgendermaßen modifiziert: Zufügen einer primitiven s-Funktion (Exponent 0.37458), um die Lücke zwischen den zur Beschreibung der weit auseinanderliegenden Schalen 3s und 4s erforderlichen Funktionen zu füllen; Zufügen zweier p-Funktionen (Exponenten 0.30117 und 0.09739) zur Beschreibung der 4p-Schale; Ersatz der letzten Funktion der d-Schale durch zwei Funktionen (Exponenten 0.40354 und 0.13013). Die Exponenten wurden nach dem „even-tempered“-Kriterium [10] ausgewählt.
- [10] R. Raffenetti, R. D. Bardo, K. Ruedenberg in D. W. Smith, W. B. McRae (Hrsg.): *Energy, Structure, and Reactivity*, Wiley, New York 1973, S. 164.
- [11] S. Huzinaga: *Approximate Atomic Functions, Technical Report*, University of Alberta, Edmonton 1971.
- [12] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293.
- [13] Strukturparameter: a) dihapto-Komplex **B**: Für die CO₂-Einheit wurde die an [Ni{P(cyclo-C₆H₁₁)₃}₂(η²-CO₂)] experimentell ermittelte Geometrie [14] verwendet. Ni-N wurde wie in einer SCF-Untersuchung von Sakaki et al. [15] gleich 2.15 Å und N-Ni-N gleich 90° [16] gesetzt; b) $\eta^1\text{-O}$ -Struktur **C**: Geometrie der Ni(NH₃)₂-Einheit wie bei **B**; Geometrie der Ni-CO₂-Einheit wurde wie folgt festgesetzt: Ni-O = 1.868, C-O = 1.297 und 1.230 Å für das koordinierte bzw. das freie O-Atom, O-C-O = 130.3°. Diese Werte stammen von einer Röntgenstrukturanalyse des Metallaceton-Komplexes [Ni(dbu)₂(C₃O₂H₄)] (dbu = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) [2a] und von einer SCF-Optimierung des O-C-O-Winkels; c) $\eta^1\text{-C}$ -Struktur **A**: Geometrie der Ni(NH₃)₂-Einheit wie bei **B**; die Geometrie der NiCO₂-Einheit wurde aus der SCF-Rechnung von Sakaki et al. [15] übernommen. Für den NH₃-Liganden wurde die experimentell ermittelte Geometrie [17] gewählt.
- [14] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 636.
- [15] S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 760.
- [16] Für einen N-Ni-N-Winkel von 120° in **B** durchgeföhrte CAS-SCF-Rechnungen zeigten eine Energieerniedrigung von nur 0.4 kcal mol⁻¹.
- [17] *Tables of Interatomic Distances* (Spec. Publ. Chem. Soc. 18 (1965)).
- [18] a) B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* 48 (1980) 157; b) P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2384; c) B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 14 (1980) 175.

- [19] Der aktive Raum der CAS-SCF-Rechnungen am System $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2)]$ bestand aus sechs aktiven mit acht Elektronen besetzten Orbitalen. Diese aktiven Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , $4s$, π_{CO_2} , $\pi^*_{\text{CO}_2}$ und $\pi^*_{\text{CO}_3}$) sind notwendig, um die hauptsächlichen Bindungswechselwirkungen und die sd-Hybridisierung zu beschreiben. Für das System $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2)] + \text{C}_2\text{H}_4$ wurden die $\pi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ und $\pi^*_{\text{C}_2\text{H}_4}$ -Orbitale hinzugenommen, was zu acht aktiven mit zehn Elektronen besetzten Orbitalen führte. Für die Rechnungen wurde die „frozen-core“-Näherung [20] benutzt, um Fehler aufgrund von Basisatzüberlagerungen zu vermeiden.
- [20] L. Pettersson, U. Wahlgren, *Chem. Phys.* **69** (1982) 185.
- [21] Siehe z. B. a) J.-E. Bäckvall, E. E. Björkman, L. Pettersson, P. Siegbahn, A. Strich, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7408; b) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, J.-E. Bäckvall, *ibid.* **109** (1987) 4450.
- [22] Siehe z. B. a) M. R. A. Blomberg, U. B. Brandemark, P. E. M. Siegbahn, K. B. Mathisen, G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2171; b) P. O. Widmark, B. O. Roos, P. E. M. Siegbahn, *ibid.* **89** (1985) 2180.
- [23] Die CAS-SCF-Gesamtenergien betragen: **B** – 1803.7096, **C** – 1803.7075, **A** – 1803.6351 Hartree (1 Hartree = 627.7 kcal mol⁻¹).
- [24] Die SCF-Gesamtenergien betragen: **B** – 1803.6196, **C** – 1803.5774, **A** – 1803.5190 Hartree.
- [25] Dies entspricht einem bedeutenden Anteil der Konfiguration, die durch eine Doppelanregung vom HOMO ins LUMO erhalten wird, an der Cl-Expansion (35% verglichen mit 63% Anteil der SCF-Grundzustandskonfiguration).
- [26] Der Metallalacton-Ring des Produkts entspricht im Intermediat entweder einer $\eta^1\text{-CO}_2$ - oder einer $\eta^1\text{-C}_2\text{H}_4$ -Einheit. Darüber hinaus polarisiert der Übergang des Ethylenliganden von der dihapto- in die monohapto-Koordination das $\text{C}_2\text{H}_4\text{-}\pi$ -Orbital am nicht-koordinierten Kohlenstoffatom so, daß dieses von CO_2 leichter elektrophil angegriffen werden kann.
- [27] Dies entspricht einem C-C-Abstand von ca. 2.5 Å. SCF-Rechnungen für eine Annäherung auf 2.5 Å (entsprechend einem C-C-Abstand von ca. 2 Å) lieferten Gesamtenergien, die schon niedriger waren als die Energien der getrennten Reaktanten.

Anionkoordination und Cl–H···Cl-Brücken im tiefschmelzenden Polyhydrogenchlorid $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}^{**}$

Von Dietrich Mootz* und Jörg Hocken

Über Adduktbildung zwischen Basen und Halogenwasserstoffen in größerem molarem Überschuß (über die Zusammensetzung von Hydrogendifhalogeniden hinaus) und hierfür geltende Strukturprinzipien liegen bisher nur im Fall des Fluorwasserstoffs systematische Untersuchungen vor^[1]. Erstmals konnten nun auch Polyhydrogenchloride strukturell charakterisiert werden^[2], darunter eine bei –54 °C kongruent schmelzende^[3], besonders HCl-reiche Phase des Systems Trimethylamin – HCl der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$.

Die Kristallstrukturanalyse dieser Phase^[4] ergab eine ionische Verbindung der Formel $(\text{Me}_3\text{NH})^\oplus [\text{Cl}(\text{HCl})_4]^\ominus$, die unter den Gesichtspunkten Anionkoordination, Wasserstoffbrückenbindung und Ionenpaarbildung von Interesse ist. Dem durch Protonierung des Basenmoleküls Me_3N gebildeten Kation steht ein komplexes Anion gegenüber (Abb. 1), in dem ein zentrales Cl^\ominus -Ion durch die restlichen vier HCl-Moleküle der Formeleinheit über Wasserstoffbrücken des selteneren Typs $\text{Cl}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ koordiniert ist. Kation und komplexes Anion sind über eine $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke verbunden. Damit ist das Cl^\ominus -Ion insgesamt verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert.

Die größere Abweichung von der Linearität bei der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücke (Winkel am H-Atom nur 141°) erklärt sich dadurch, daß diese Brücke nur eine Komponente einer gegabelten Wechselwirkung $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}_2$ ist. Die andere Komponente, die zum Atom Cl(5) eines benachbarten

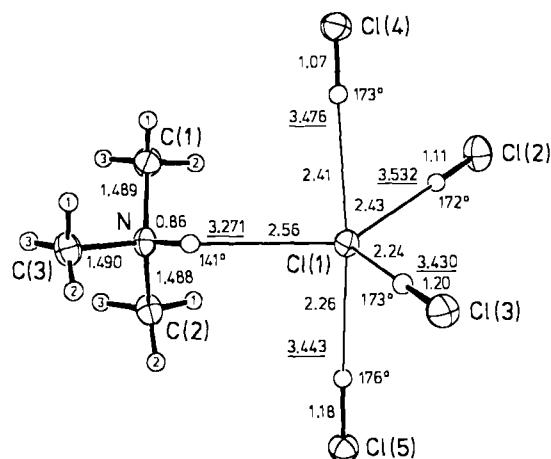


Abb. 1. Ein Ionenpaar $\text{Me}_3\text{NH}^\oplus \text{Cl}(\text{HCl})_4^\ominus$ als Bauelement der Kristallstruktur der Phase $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$ mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Unterstrichene Werte für die Gesamtabstände $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ und $\text{N}\cdots\text{Cl}$ in den Wasserstoffbrücken. Die Standardabweichungen betragen 0.001 Å für $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, 0.002 Å für $\text{N}\cdots\text{Cl}$, 0.004 Å für N-C sowie 0.03–0.05 Å und 2–4° für die angegebenen Abstände und Winkel mit Beteiligung von H-Atomen.

Ionenpaars führt, ist jedoch mit viel größeren Abständen $\text{N}\cdots\text{Cl}$ und $\text{H}\cdots\text{Cl}$ (3.547 bzw. 2.96 Å) und noch kleinerem Winkel am H-Atom (128°) deutlich schwächer. Der kleinste $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstand außerhalb von Wasserstoffbrücken tritt zwischen benachbarten Ionenpaaren auf; er beträgt 3.723 Å.

Bei komplexen Anionen von Polyhydrogenfluoriden^[1] wurden anders als hier mehr als vier Wasserstoffbrücken am zentralen Halogenid-Ion bisher *nicht* beobachtet; statt dessen werden bei entsprechend hohem HF-Gehalt ausgedehntere, auch verzweigte Ketten gebildet.

Eingegangen am 24. Juli 1989 [Z 3457]

[1] a) D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2135, zit. Lit.; b) D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 159, zit. Lit.

[2] J. Hocken, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1988.

[3] K. Angermund, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1983.

[4] Kristallzucht und Strukturbestimmung: Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316) in abgeschmolzener Kapillare aus Quarzglas; Syntex-P2₁-Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz; Mo_K-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan; H-Atome durch Differenz-Elektronendichte-Analyse; Verfeinerung nach der Methode kleinsten Fehlerquadrate. Raumgruppe Cc , $Z = 4$; $a = 7.424(3)$, $b = 13.438(4)$, $c = 12.578(4)$ Å, $\beta = 107.61(3)$ ° bei –145°C; 1470 unabhängige beobachtete Reflexe, $R = 0.023$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54041, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Hinweise auf Caesium in einer höheren Oxidationsstufe**

Von Klaus Moock und Konrad Seppelt*

Die Idee, daß Alkalimetalle in einer höheren Oxidationsstufe als +1 existieren könnten, ist älter als der endgültige Nachweis von Edelgasverbindungen mit Oxidationsstufen

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. K. Moock

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. U. Zenneck, Universität Heidelberg, für die Aufnahme von ESR-Spektren.