

- [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 ( $d_{x^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $4s$ ,  $\pi_{\text{CO}_2}$ ,  $n\pi_{\text{CO}_2}$  und  $\pi_{\text{CO}_2}^*$ ) sind notwendig, um die hauptsächlich 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<sup>-1</sup>).
- [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  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\pi$ -Orbital am nicht-kordinierten Kohlenstoffatom so, daß dieses von  $\text{CO}_2$  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 Hydrogendihalogeniden hinaus) und hierfür geltende Strukturprinzipien liegen bisher nur im Fall des Fluorwasserstoffs systematische Untersuchungen vor<sup>[1]</sup>. Erstmals konnten nun auch Polyhydrogenchloride strukturell charakterisiert werden<sup>[2]</sup>, darunter eine bei – 54 °C kongruent schmelzende<sup>[3]</sup>, besonders HCl-reiche Phase des Systems Trimethylamin – HCl der Zusammensetzung  $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$ .

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

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

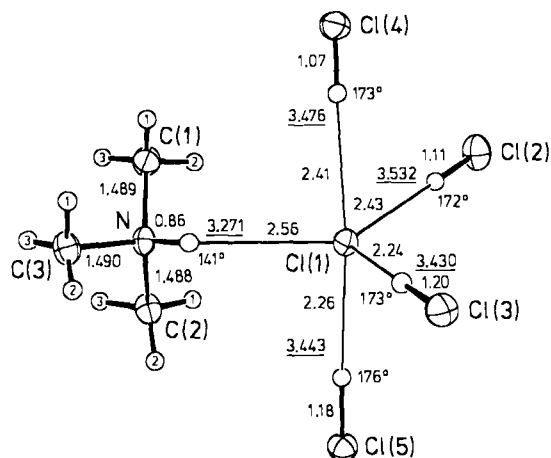


Abb. 1. Ein Ionenpaar  $\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}(\text{HCl})_4^-$  als Bauelement der Kristallstruktur der Phase  $\text{Me}_3\text{N} \cdot 5\text{HCl}$  mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Unterstrichene Werte für die Gesamtabsstände  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  und  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  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<sup>[11]</sup> 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-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz; Mo $\kappa$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan; H-Atome durch Differenzelektronendichte-Analyse; Verfeinerung nach der Methode kleinster 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. D. Mootz, Dr. J. Hocken  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. K. Moock  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie 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.

bis zu +8. Allerdings erwiesen sich frühere Berichte über die Herstellung von  $\text{KF}_2$ ,  $\text{RbF}_3$  und  $\text{CsF}_3$ <sup>[1,2]</sup> als eindeutig falsch, die Autoren hatten vermutlich  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{RbClF}_4$  und  $\text{CsClF}_4$  in den Händen<sup>[3,4]</sup>. *R. Hoppe* et al. schätzten die Bildungsenthalpie von  $\text{CsF}_3$  auf etwa  $-85 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[5,6]</sup>. Wegen der hohen Gitterenergie von  $\text{CsF}$  ergibt sich, daß der Zerfall in  $\text{CsF}$  und  $\text{F}_2$  extrem exotherm ( $-445 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sein sollte. Bei Fluorierung von  $\text{Cs}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$  zu  $\text{CsF}_2^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$  bliebe die Gitterenergie dagegen fast gleich; dennoch scheiterten entsprechende Versuche eindeutig<sup>[7]</sup>. Cokondensation von  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$  und  $\text{CsF}$  und Fluor in Argonmatrices ergibt Verbindungen, deren IR-Spektren gut mit dem Vorhandensein von  $\text{F}_3^\ominus$  erklärt werden können<sup>[8]</sup>, in perfekter Analogie zu den altbekannten Trihalogeniden. Damit ist die Synthese höherwertiger Alkalimetallverbindungen durch Reaktion mit Fluor bislang gescheitert.

Im Rahmen von cyclovoltammetrischen Untersuchungen an  $\text{OTeF}_5$ -Verbindungen<sup>[9]</sup> beobachteten wir eine elektrochemische Aktivität im System  $\text{Cs}^\oplus\text{OTeF}_5^\ominus/\text{CH}_3\text{CN}$  im extrem oxidativen Bereich bei ca. +3 V (gegen SCE). Durch peinlich genaue Tests konnten wir zeigen, daß diese noch bei  $-35^\circ\text{C}$  irreversible Oxidation von der Caesiumkonzentration abhängig ist, aber weder auf das Lösungsmittel noch auf den Elektrolyten oder auf das Anion  $\text{OTeF}_5^\ominus$  zurückgeführt werden kann. So sind  $\text{K}^\oplus\text{OTeF}_5^\ominus$ ,  $\text{Rb}^\oplus\text{OTeF}_5^\ominus$ ,  $\text{HOTeF}_5$  und  $(n\text{Bu})_4\text{N}^\oplus\text{OTeF}_5^\ominus$  im oxidativen Bereich elektrochemisch inert. Die Befunde sind, wenn man eine vakuumfeste elektrochemische Zelle<sup>[10]</sup> und extrem gereinigtes Acetonitril oder Propionitril benutzt<sup>[11]</sup>, jederzeit reproduzierbar. Um die Annahme zu stützen, daß  $\text{Cs}^\oplus$  oxidiert wird, haben wir das Caesium auch als  $\text{Cs}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$  und in komplexierter Form als  $[\text{Cs}^\oplus(18\text{Krone-6})]\text{PF}_6^\ominus$  **1** und  $[\text{Cs}^\oplus(\text{Crypt.2.2.2})]\text{PF}_6^\ominus$  **2** eingesetzt. Die verwendeten Kronenether/Cryptanden sind in großer Reinheit erhältlich, und sie sind für  $\text{Cs}^\oplus$  „zu klein“, so daß nach der Oxidation durch Ionenkontraktion ein stabilerer Komplex vorliegt. In der Tat erfolgte die Oxidation des Cryptats bei einem etwas niedrigeren Potential als bei  $\text{Cs}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$  (+2.7 V vs.  $\geq +3.0$ ) (Tabelle 1). Die Absenkung

Tabelle 1. Elektrochemische Daten von  $\text{Cs}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$ ,  $[\text{Cs}^\oplus(18\text{Krone-6})]\text{PF}_6^\ominus$  **1** und  $[\text{Cs}^\oplus(\text{Crypt.2.2.2})]\text{PF}_6^\ominus$  **2**.

	Cyclovoltammogramm (c.v.)			Wechselstrompolarogramm (a.c.) [a]		
	$E_{\text{ox}}$ [V] [b]	$E_p$	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$E_{1/2}$ [V]	$E_{p/2}$ [mV] [c]	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]
$\text{Cs}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$ [d]	$\geq +3.0$	irrev.	-35	irrev.	—	+20
<b>1</b> [d]	+3.0	irrev.	-35	irrev.	—	+20
<b>2</b> [d]	+2.7	irrev.	-35	+2.6	360	+20

[a]  $\nu = 1.3 \text{ KHz}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ . [b] Alle Potentiale sind gemessen gegen  $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^\oplus$  als interner Standard bezogen auf SCE. [c] Halbwertsbreite der Kurve. [d]  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril; Leitsalz  $\text{Et}_4\text{N}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$ , Drei-Elektroden-System (Platin).

um ca. 0.3 V durch den Cryptanden entspricht einer Energieänderung von  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$  und hat damit die Größenordnung eines typischen Chelateffekts. Wieder konnte gezeigt werden, daß die Komplexliganden frei und zusammen mit  $\text{K}^\oplus$  oder  $\text{Rb}^\oplus$  nicht oxidiert werden. Dagegen konnte bei  $[\text{Cs}^\oplus(\text{Crypt.2.2.2})]\text{PF}_6^\ominus$  **2** eine Oxidation auch durch Wechselstrompolarographie nachgewiesen werden (Abb. 1).

Zwar behauptete *H. Ahrens* bereits 1956, daß Oxidationen mit chemischen Methoden dann möglich seien, wenn die betreffende Ionisierungsenergie differenz der Gasteilchen  $2400 \text{ kJ mol}^{-1}$  nicht überschreitet<sup>[12]</sup>. Diese beträgt bei  $\text{Cs}^\oplus/\text{Cs}^{2\oplus}$   $2046 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aus thermodynamischen Gründen und Analogieüberlegungen folgt jedoch, daß nicht  $\text{Cs}^{2\oplus}$ ,

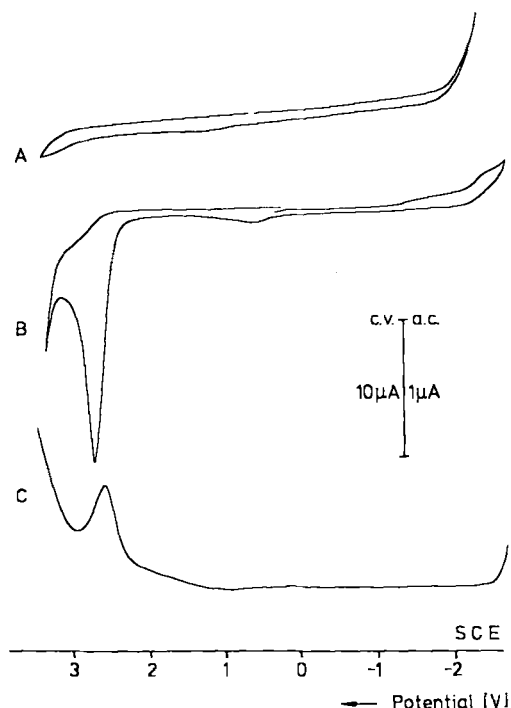


Abb. 1. Cyclovoltammogramme (c.v.) von Kryptofix 2.2.2\* (A),  $[\text{Cs}^\oplus(\text{Crypt.2.2.2})]\text{PF}_6^\ominus$  **2** (B) und Wechselstrompolarogramm (a.c.) von **2** (C).

sondern allenfalls  $\text{Cs}^{3\oplus}$  stabil sein sollte. Die Gasreaktion  $2 \text{Cs}^{2\oplus} \rightleftharpoons \text{Cs}^{3\oplus} + \text{Cs}^\oplus$  ist mit  $-856 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm und sollte sich auch bei Solvation wegen der gleichen Ladungssumme nicht umkehren. Wir erwarten somit die sofortige Weiteroxidation von  $\text{Cs}^{2\oplus}$  zu  $\text{Cs}^{3\oplus}$ . Damit wird auch verständlich, daß ESR-Messungen bei gleichzeitiger elektrochemischer Oxidation keinen Erfolg hatten. ( $\text{Cs}^{2\oplus}$  mit einem Kernspin 7/2 (100%) wäre an sich eine hervorragende ESR-Sonde – vorausgesetzt, es wird eine Minimalkonzentration von ca.  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  erreicht.) Der isoelektronische Prozeß  $\text{Xe}/\text{XeF}_2$ , der gleichfalls irreversibel ist, hat in saurer Lösung ein Redoxpotential von  $2.2 \text{ V}$ <sup>[13]</sup>. Insofern entsprechen die gefundenen höheren Werte für  $\text{Cs}^\oplus/\text{Cs}^{2\oplus}$  (3 $\oplus$ ) durchaus den Erwartungen<sup>[14]</sup>.

Als Haupteinwand gegen die gezogenen Schlußfolgerungen kann gesagt werden, daß z.B. eine Oxidation des Lösungsmittels, des Elektrolyts oder des Cryptanden nur unter  $\text{Cs}^\oplus$ -Katalyse erfolgt. Wir bestreiten nicht, daß solche Oxidationen als Sekundärprozesse ablaufen, können uns eine  $\text{Cs}^\oplus$ -Katalyse aber nicht ohne vorherige Oxidation desselben vorstellen, weil Komplexbildung mit dem positiven Zentrum (hier  $\text{Cs}^\oplus$ ) die Komplexliganden in der Regel gegen Oxidation stabilisiert.

Wenn auch die Isolierung einer  $\text{Cs}^{3\oplus}$ -Spezies weiter aussteht, so wird sie nach den vorliegenden Ergebnissen wahrscheinlicher. Auch scheint es denkbar, Caesiumsalze bei elektrochemischen Prozessen als Oxidationsüberträger zu nutzen.

### Experimentelles

Elektrochemische Messungen: Potentiostat PAR 173, Lock-in-amplifier PAR 5208 und Programmer PAR 175, geschlossene elektrochemische Meßzelle [10]. Acetonitril wurde nach [11] gereinigt, die  $\text{OTeF}_5$ -Salze wurden nach [15] hergestellt.

$[\text{Cs}^\oplus(\text{Crypt.2.2.2})]\text{PF}_6^\ominus$ : 0.57 g (2.05 mmol)  $\text{CsPF}_6$  und 0.77 g (2.05 mmol) getrocknetes Kryptofix 2.2.2\* (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan) werden im Handschuhkasten in je ein Glied eines Doppelgliedkolbens mit Magnetrührkern gefüllt. Anschließend werden im Vakuum in jedes Glied 5 mL Acetonitril kondensiert, die beiden Lösungen im ersten Kolbenglied vereinigt und bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Nach Dekantieren

der klaren Lösung ins zweite Kolbenglied wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt nahezu quantitativ ein farbloser, kristalliner Feststoff. Korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1296, 1259, 1234, 1170, 1102, 1074, 1065, 1051, 1018, 945, 926, 910, 873, 840 (\nu_s \text{PF}_6^-), 774, 746, 557 (\nu_s \text{PF}_6^-), 521, 507$ . Raman (fest):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2971, 2956, 2919, 2902, 2874, 2841, 2830, 2807, 1121, 1075, 837, 819, 745 (\nu_s \text{PF}_6^-), 564 (\nu_s \text{PF}_6^-), 534, 520, 468 (\nu_s \text{PF}_6^-), 390, 333, 259, 169$ .

Eingegangen am 20. April 1989 [Z 3302]

- [1] H. Bode, *Naturwissenschaften* 37 (1950) 477.  
 [2] H. Bode, E. Klesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 267 (1952) 97.  
 [3] L. B. Asprey, J. L. Margrave, M. E. Silverthorn, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2955.  
 [4] H. Bode, E. Klesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961/62) 161.  
 [5] R. Hoppe, *Fortschr. Chem. Forsch.* 5 (1965) 213.  
 [6] R. Hoppe, H. Mattauch, M. Rödder, W. Dähme in H. H. Hyman (Hrsg.): *Noble Gas Compounds*, University of Chicago Press 1963, S. 98.  
 [7] K. Seppelt, 1978, unveröffentlicht. Das negative Resultat dieser Versuche zeigt nur, daß bei den verwendeten hohen Temperaturen das höherwertige Caesium nicht mehr stabil ist. Unter Normalbedingungen sollte das Gleichgewicht  $\text{Cs}^+\text{SbF}_6^- + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{CsF}_2^+\text{SbF}_6^-$  auf der rechten Seite liegen, wenn die mittlere Bindungsenergie Cs-F größer als  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist (vgl. mittlere Bindungsenergie in  $\text{XeF}_2$  136, in  $\text{KrF}_2$  51  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).  
 [8] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1591; *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2024. Die Reaktionsenthalpie  $\text{F}_2 + \text{F}^\oplus \rightleftharpoons \text{F}_3^\oplus$  ist zu  $-46.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet worden: R. A. Cahill, C. F. Dykstra, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6359.  
 [9] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 561 (1988) 132.  
 [10] G. M. Anderson, J. Iqbal, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. H. Cameron, A. G. McLeod, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 303; G. A. Heath, K. H. Moock, D. W. A. Sharp, L. J. Yellowless, unveröffentlicht.  
 [11] J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 91.  
 [12] H. Ahrens, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 290; *Geochim. Cosmochim. Acta* 2 (1952) 155; *ibid.* 3 (1953) 1.  
 [13] B. Jaselskis, *Science (Washington DC)* 146 (1964) 263.  
 [14] Eine genaue Abschätzung des Redoxpotential  $\text{Cs}^\oplus/\text{Cs}^{3\oplus}$  scheitert. Zwar sind die Ionisierungspotentiale sowie auch die Solvatationsenergie von  $\text{Cs}^\oplus$  bekannt. Aber  $\text{Cs}^{3\oplus}$  ist vermutlich nicht kugelförmig, sondern scheibenförmig mit einem Radienverhältnis von ca. 1:2. Die Solvatationsenergie eines geladenen Teilchens hängt näherungsweise von  $r^{-1}$  ab. Mit  $60 \leq r_1, r_2 \leq 120 \text{ pm}$  lassen sich alle gewünschten Redoxpotentiale vorhersagen.  
 [15] S. H. Strauss, K. D. Abney, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2806; F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peiger, *J. Inorg. Nucl. Chem. Herbert H. Hyman Mem. Vol.* 1976, 69.

## Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikation: Zwei durch eine CC-Einfachbindung verknüpfte, gegeneinander verdrehte $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^\oplus$ -Carbenium-Ionen\*\*

Von Hans Bock\*, Klaus Ruppert, Kurt Merzweiler, Dieter Fenske\* und Helmut Goesmann

Professor Edgar Heilbronner gewidmet

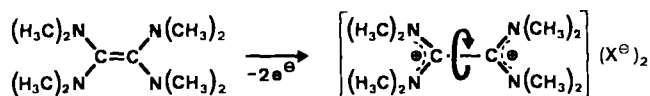
Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer  $\pi$ -Bindung,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , ändert bei Zufuhr der  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungsenergie seine Struktur unter Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander<sup>[1]</sup>. Die weit höhere Energie erfordernde adiabatische Zweifach-Ionisation sollte zu einem Dikation mit CC-Einfachbindung zwischen senkrecht aufeinander stehen-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. K. Merzweiler  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Goesmann  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Strukturen gestörter  $\pi$ -Systeme, 2. Mitteilung, und Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 1. Mitteilung: H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1067; 12. Mitteilung: H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7022.

den  $\text{H}_2\text{C}^\oplus$ -Einheiten führen<sup>[2]</sup>. Um diese Voraussage zu überprüfen, haben wir das infolge vierfacher  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Donorsubstitution leichter zu oxidierende<sup>[3]</sup> Tetrakis(dimethylamino)ethen mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  umgesetzt<sup>[3,4]</sup> und die Strukturen<sup>[5]</sup> der entstehenden, durch verbesserte Ladungsdelokalisation stabilisierten Dichlorid- und Dibromid-Salze bestimmt (Abb. 1)<sup>[6]</sup>.



Die zweifache Oxidation des elektronenreichen Tetrakis(dimethylamino)ethens verläuft unter beträchtlichen Strukturänderungen (vgl. Tabelle 1 und Abb. 1). Die beiden

Tabelle 1. Berechnete und experimentell bestimmte Strukturparameter von Tetrakis(dimethylamino)ethen und seinem Dikation.

	M MNDO [2]	M <sup>2+</sup> MNDO [2]	[M <sup>2+</sup> ](X <sup>⊖</sup> ) <sub>2</sub> X <sup>⊖</sup> = Cl <sup>⊖</sup> [5]	Br <sup>⊖</sup> [5]
$\omega(\text{N}_2\text{C-CN}_2) [^\circ]$	14	62	76	67
$d(\text{CC}) [\text{pm}]$	136	155	152	151
$d(\text{CN}) [\text{pm}]$	147	136	131 [b]	131 [b]
$\alpha(\text{CNC}) [^\circ]$	105 [a]	120 [a]	120	120
$\omega(\text{C-C-NC}_2) [^\circ]$	0 [a]	29	18 [b]	23 [b]

[a] Nicht optimiert. [b] Mittelwerte.

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^\oplus$ -Molekülhälften verdrehen sich um bis zu  $76^\circ$  gegeneinander und die CC-Doppelbindung wird zur CC-Einfachbindung verlängert. Zugleich verkürzen sich die CN-Einfachbindungen um 16 pm(!), und die nunmehr planaren  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus$ -Gruppen sind unterschiedlich stark aus den beiden  $\text{CCN}_2$ -Ebenen herausgedreht. Die Abgabe von zwei Elektronen führt nach den mit den Meßdaten zufriedenstellend übereinstimmenden Ergebnissen geometrieoptimierter

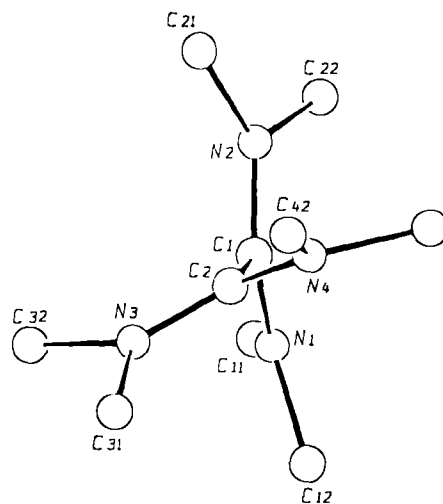


Abb. 1. Struktur des Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikations in seinen Dichlorid- und Dibromid-Salzen [5]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel  $[^\circ]$  für das Dibromid ( $\pm 1.5 \text{ pm}$ ,  $\pm 1^\circ$ ) sowie (in Klammern) für das eine zweizählige kristallographische Achse enthaltende Dichlorid ( $\pm 0.3 \text{ pm}$ ,  $\pm 0.2^\circ$ ): C1-C2 151.2 (152.4), C1-N1 133.1 (132.0), C1-N2 131.9 (131.5), C2-N3 131.2 (131.5), C2-N4 129.7 (132.0); N1-C1-N2 125 (128.5), N3-C2-N4 127.2 (128.5), C11-N1-C12 113.8 (113.4), C21-N2-C22 115.7 (113.1), C31-N3-C32 115.1 (113.1), C41-N4-C42 112.3 (113.4); N1-C1-C2-N3 67.2 (75.8), C2-C1-N1-C11 23.0 (17.1), C2-C1-N2-C21 18.3 (18.5), C1-C2-N3-C31 24.4 (18.5), C1-C2-N4-C41 26.3 (17.1).