

der klaren Lösung ins zweite Kolvenglied wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt nahezu quantitativ ein farbloser, kristalliner Feststoff. Korrekte Elementaranalyse, IR (Nujol): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1296, 1259, 1234, 1170, 1102, 1074, 1065, 1051, 1018, 945, 926, 910, 873, 840 (ν_3 PF₆⁰), 774, 746, 557 (ν_4 PF₆⁰), 521, 507. Raman (fest): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 2971, 2956, 2919, 2902, 2874, 2841, 2830, 2807, 1121, 1075, 837, 819, 745 (ν_1 PF₆⁰), 564 (ν_2 PF₆⁰), 534, 520, 468 (ν_4 PF₆⁰), 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 $\text{Cs}^0\text{SbF}_6 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{CsF}_2^+\text{SbF}_6^-$ auf der rechten Seite liegen, wenn die mittlere Bindungsenergie Cs-F größer als 76 kJ mol⁻¹ ist (vgl. mittlere Bindungsenergie in XeF_2 136, in KrF_2 51 kJ mol⁻¹).
- [8] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1591; *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2024. Die Reaktionsenthalpie $\text{F}_2 + \text{F}^0 \rightleftharpoons \text{F}_3^0$ 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 Redoxpotentialen $\text{Cs}^0/\text{Cs}^{3\oplus}$ scheitert. Zwar sind die Ionisierungspotentiale sowie auch die Solvationsenergie von Cs⁰ bekannt. Aber $\text{Cs}^{3\oplus}$ ist vermutlich nicht kugelförmig, sondern scheibenförmig mit einem Radianverhältnis von ca. 1:2. Die Solvationsenergie 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 verdrillte $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^{\oplus}$ -Carbenium-Ionen**

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

Professor Edgar Heilbronner gewidmet

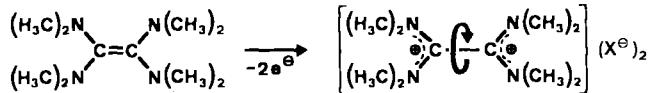
Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer π -Bindung, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, ändert bei Zufuhr der $\pi-\pi^*$ -Anregungsenergie seine Struktur unter Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander^[1]. Die weit höhere Energie erfordernde adiabatische Zweifach-Ionisation sollte zu einem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

[*] 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 π -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^[2]. Um diese Voraussage zu überprüfen, haben wir das infolge vierfacher $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Donorsubstitution leichter zu oxidierende^[3,4] Tetrakis(dimethylamino)ethen mit Cl_2 und Br_2 umgesetzt^[3,4] und die Strukturen^[5] der entstehenden, durch verbesserte Ladungsdelokalisation stabilisierten Dichlorid- und Dibromid-Salze bestimmt (Abb. 1)^[6].



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.

<i>M</i>	<i>M</i> ²⁺	<i>(M</i> ²⁺ <i>X</i> ⁰) ₂	
MNDO [2]	MNDO [2]	<i>X</i> ⁰ = Cl ⁰ [5]	Br ⁰ [5]
$\omega(\text{N}_2\text{C}-\text{CN}_2)$ [°]	14	62	76
$d(\text{CC})$ [pm]	136	155	152
$d(\text{CN})$ [pm]	147	136	131 [b]
$\alpha(\text{CNC})$ [°]	105 [a]	120 [a]	120
$\omega(\text{C}-\text{NC}_2)$ [°]	0 [a]	29	18 [b]
[a] Nicht optimiert. [b] Mittelwerte.			

[a] Nicht optimiert. [b] Mittelwerte.

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^{\oplus}$ -Molekülhälften verdrillen sich um bis zu 76° gegeneinander und die CC-Doppelbindung wird zur CC-Einfachbindung verlängert. Zugleich verkürzen sich die CN-Einfachbindungen um 16 pm (!), und die nunmehr planaren $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{6\oplus}$ -Gruppen sind unterschiedlich stark aus den beiden CCN₂-Ebenen herausgedreht. Die Abgabe von zwei Elektronen führt nach den mit den Meßdaten zufriedenstellend übereinstimmenden Ergebnissen geometrieeoptimierter

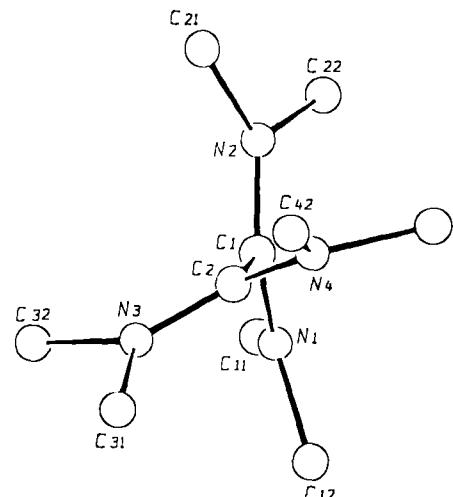
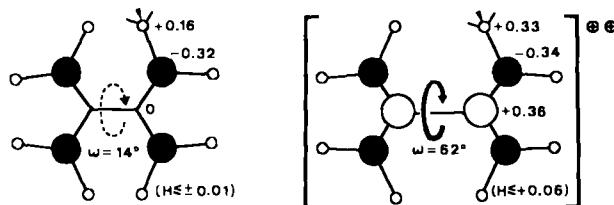


Abb. 1. Struktur des Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikations in seinen Dichlorid- und Dibromid-Salzen [5]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°] für das Dichlorid ($\pm 1.5 \text{ pm}$, $\pm 1^\circ$) sowie (in Klammern) für das eine zweizählige kristallographische Achse enthaltende Dichlorid ($\pm 0.3 \text{ pm}$, $\pm 0.2^\circ$): 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).



Schema 1. MNDO-Ladungsverteilungen für Tetrakis(dimethylamino)ethen (links) und sein Dikation (rechts).

MNDO-Berechnungen^[2] zu den in Schema 1 angegebenen Ladungsverteilungen.

Im Neutralmolekül werden die pyramidal koordinierten Amino-Stickstoffzentren entsprechend ihrer höheren effektiven Kernladung von den benachbarten Methylgruppen „negativiert“, während die Elektronendichte der trigonal-planar koordinierten zentralen Kohlenstoff- π -Zentren ausgeglichen bleibt. Demgegenüber befinden sich im Dikation 2/3 der positiven Zusatzladungen an den dreifach koordinierten zentralen Kohlenstoffzentren und 4/3 in den acht Methylgruppen. Trotz nahezu konstanter negativer Ladung der Amino-Stickstoffzentren trägt nach den MNDO-Valenzelektronendichten (Schema 1) somit jeder $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Substituent eine positive Partialladung von etwa 1/3, d. h. die Gesamt-Ladungsverteilung im Dikation wird ebenfalls wesentlich von der hohen effektiven Kernladung der Stickstoffzentren bestimmt. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den in beiden $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}^\oplus$ -Molekühlhälfte delokalisierten positiven Ladungen bewirkt sowohl deren Verdrillung gegeneinander wie die Aufladung ihrer „Alkyl-Hüllen“.

Die Strukturen der Dikationen (Abb. 1 und Tabelle 1) sind mit zahlreichen anderen Meßdaten^[3a] in Einklang: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[3a] geben die Methylgruppen im Gegensatz zur Neutralverbindung zwei Signale^[7], ein Befund, der die Fixierung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Substituenten infolge der durch π -Ladungsdelokalisation drastisch verkürzten $\text{C} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Bindungen auch in Lösung bestätigt. Das Schwingungsspektrum^[3a] zeigt geringfügig aufgespaltene $\tilde{\nu}_{\text{CN}^\oplus}$ -Banden bei 1667 und 1672 cm^{-1} , welche ein verzerrtes $[\text{N}_2\text{C}-\text{CN}_2]^{2\oplus}$ -Gerüst ohne Symmetriezentrum belegen. Ein Vergleich der UV-Anregungsenergien bei 36 630 und 48 800 cm^{-1} mit der des Tetramethylformamidinium-Ions $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CH}^\oplus$ bei 44 640 cm^{-1} illustriert die zwischen den beiden Molekühlhälfte des Dikations noch bestehende π -Wechselwirkung und stützt auch in Lösung einen Verdrillungswinkel $0^\circ < \omega(\text{N}_2\text{C}-\text{CN}_2) < 90^\circ$, welcher die gegenläufigen Effekte von π -Konjugation und sterisch bedingter Verdrillung wider spiegelt.

Eine umfangreiche Literatursuche nach analogen Strukturänderungen bei anderen Ethen-Dikationen ergibt für das von Tetraethiafulvalen einen Hinweis auf eine Verdrillung ($\omega(\text{S}_2\text{C}-\text{CS}_2) \approx 60^\circ$)^[18a] und für das, um seine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung geknickte von Tetra(*p*-methoxyphenyl)ethen einen Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{C}-\text{CC}_2) = 41^\circ$ ^[18b]. Angeführt sei auch, daß die Zweielektronen-Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol zu einer Sechsring-„Twist“-Konformation mit zwei $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2]^\oplus$ -Einheiten führt, welche jeweils CC-Bindungslängen von 153 pm und Diederwinkel $\omega(\text{NC}-\text{CN}) = 49^\circ$ ^[18c] aufweisen.

Die nach Molekülzustands-Argumenten^[9] unabdingbaren Strukturänderungen bei Änderung der Energie und insbesondere der Elektronenzahl führen somit bei Ethen, dem einfachsten Olefin, und seinen Derivaten $\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$ vor allem zu verlängerter CC-Bindung, verkürzten CX-Bindungen und zur Verdrillung beider Molekühlhälfte gegeneinander.

Eingegangen am 19. Mai 1989 [Z 3348]

[1] Eine Zusammenfassung spektroskopischer Daten und quantenchemischer Resultate zur $\pi-\pi^*$ -Anregung von Ethen ($\nu > 40\,000 \text{ cm}^{-1} = 5 \text{ eV}$) in seinen Singulett-Zustand $\tilde{\Lambda}(\text{^1B}_1)$ und dessen mutmaßliche D_{2d} -Struktur mit einem Verdrillungswinkel $\omega \approx 90^\circ$ zwischen den beiden H_2C -Molekühlhälfte gibt M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. 2, 3, Academic Press, New York 1975 bzw. 1985, S. 2–22 bzw. S. 213–227; siehe jeweils auch zit. Lit.

[2] K. Ruppert, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1989. Geometrieeoptimierte MNDO-Näherungsrechnungen sagen für $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]^{2\oplus}$ eine Gesamtenergiendifferenz $\Delta E \approx 27 \text{ eV}$, einen Verdrillungswinkel $\omega = 90^\circ$ und eine Bindungslänge $d_{\text{CC}} = 146 \text{ ppm}$ voraus. Ab-initio-SCF-Rechnungen (vgl. z. B. K. Lammeretsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5252 oder G. Frenking, W. Koch, H. Schwarz, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 406) bestätigen dieses semiempirische Resultat. Die unbekannte Struktur des 38 Atome enthaltenden Neutralmoleküs $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C} = \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ wird mit vorgegebenen pyramidalen $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen optimiert; für die zufriedenstellende Korrelation mit Meßdaten sei stellvertretend die zu 7.0 eV berechnete 1. vertikale Ionisierungsenergie (exp. 5.95 eV [3b]) angeführt. Für das Dikation werden als einschränkende Annahme planare N_2C -Einheiten mit frei drehbaren $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen vorausgesetzt und befriedigende Übereinstimmung mit den geringfügig differierenden Kristallstrukturdaten des Dibromids ($\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, orthorhombisch)[5] und des Dichlorids ($\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, monoklin C)[5] erzielt (vgl. Tabelle 1).

[3] Vgl. hierzu a) Redox-Untersuchungen und Darstellung von Salzen: N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3223; Zusammenfassung: N. Wiberg, *Angew. Chem.* 80 (1968) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 766. b) PE-Spektrum; B. Çetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1370. c) Halbstufen-Oxidationspotential in aprotischer ($\epsilon_{\text{H}2O} < 1 \text{ ppm}$) Dimethylformamid-Lösung: H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305; das Cyclovoltammogramm zeigt zwischen $E_{\text{pa}} = -0.63 \text{ V}$ und $E_{\text{pc}} = -0.52 \text{ V}$ eine unstrukturierte (Zweielektronen)-Welle.

[4] Vgl. [2]; Dichlorid: 3 g (15 mmol) Tetrakis(dimethylamino)ethen werden bei -10°C unter Ar mit einer sauerstofffreien $\text{Cl}_2/\text{HCCl}_3$ -Lösung „titriert“ bis die zunächst gelbe-orange Farbe verschwindet. Nach Eindunsten bei Raumtemperatur im Vakuum wird der Rückstand in wenig CH_3OH gelöst und durch Eintropfen in 200 mL kalten Ether das Salz ausgefällt; Ausbeute 4.0 g (97%). Zers. bei 243–247 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$): $\delta = 3.41$ (s, 12H), 3.77 (s, 12H); IR vgl. [3a]. Die Züchtung der Einkristalle gelingt innerhalb von sechs Wochen in einem Doppelschenkel-Gefäß durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die CH_3OH -Lösung. Dibromid: Nach Oxidation mit 0.4 mL Br_2 in 30 mL sorgfältig entgastem CHCl_3 bei 0°C fallen aus der orangefarbenen Lösung bei Raumtemperatur insgesamt 2.3 g (95%) hygrokopisches Pulver aus. Zers. bei 280 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ wie beim Dichlorid. Elementaranalyse: C 33.06 (ber. 33.33), H 6.87 (6.67), N 15.29 (15.56). Züchtung der Einkristalle durch Überschichten von 5 mL einer $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung von 1 g Salz mit 3 mL *n*-Hexan innerhalb von etwa 24 Stunden (Nichteinhaltung der angegebenen Konzentrationen führt zu Pulvern).

[5] Kristallstrukturanalysen: Dichlorid $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $Z = 4$, Gitterkonstanten (211 K): $a = 1524.3(8)$, $b = 763.7(4)$, $c = 1758.7(9) \text{ pm}$, $\beta = 125.25^\circ(3)$, $V = 1672 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 3.38 \text{ cm}^{-1}$, Siemens-AED-2-Diffraktometer, $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$, 1853 Reflexe, davon 1350 unabhängige mit $I > 3\sigma$ (I). Direkte Methoden, Cl -, N -, C - und O-Lagen anisotrop, gefundene H-Lagen isotrop verfeinert; $R = 0.039$, $R_w = 0.039$. Das Molekül enthält eine zweizählige, kristallographisch bedingte Achse. Winkelsummen um C1, C2, N1, N2, N3, N4 jeweils 360 $^\circ$. Wichtige Kontaktabstände: Cl-N 359–416 pm, O-N > 400 pm, Cl-O 323 pm. Zusätzliche Strukturparameter: $\text{H}_3\text{C}-\text{N} 147.5$ –148.3 pm. Dibromid $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Raumgruppe P_{cab} , $Z = 8$, Gitterkonstanten (218 K): $a = 928.3(9)$, $b = 2583.8(30)$, $c = 1474.0(15) \text{ pm}$, $V = 3535 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 44.81 \text{ cm}^{-1}$, Siemens-AED-2-Diffraktometer, $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, 6829 Reflexe, davon 1718 unabhängig mit $I > 2\sigma$ (I). Direkte Methoden, Br-, N-, C- und O-Lagen anisotrop, gefundene H-Lagen isotrop verfeinert; $R = 0.085$, $R_w = 0.084$. Winkelsummen um C1, C2, N1, N2, N3, N4 jeweils 360 $^\circ$. Wichtigste Kontaktabstände: Br-N 362–386 pm, O-N > 400 pm, Br-O 328–334 pm. Zusätzliche Strukturparameter: $\text{H}_3\text{C}-\text{N} 145.7$ –148.2 pm. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54165, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] Nach Einreichen unseres Manuskripts erfuhren wir, daß unabhängig die Kristallstruktur des $(\text{PF}_6^2)_2$ -Salzes durch C. Krieger, K. Elbl-Weiser und H. A. Staab bestimmt worden ist. Übereinstimmend mit unseren Befunden bei den Dichlorid- und Dibromid-Salzen werden ein CC-Abstand von 151 pm und ein Diederwinkel von 72 $^\circ$ gefunden. Wir danken Professor Staab, Heidelberg, für die Mitteilung dieser unveröffentlichten Befunde.

[7] Das Signalmuster im ESR-Spektrum des durch Einelektronen-Oxidation erzeugten Radikalkations zeigt ebenfalls unterschiedliche ^1H -Kopplungen von 0.328 mT und 0.284 mT (K. Kuwata, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2101; J. M. Fritsch, H. Weingarten, J. D. Wilson, *ibid.* 92 (1970) 4038).

- [8] a) Die angekündigte Strukturuntersuchung vom Tetraphiafulvalen-Dikation (B. A. Scott, S. J. La Placa, J. B. Torrance, B. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6631) konnte nicht gefunden werden. b) Das Tetra(*p*-methoxyphenyl)ethen-Dikation (vgl. hierzu G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Vol. 5, Wiley Interscience, New York 1976, S. 2445 und zit. Lit.) hat jedoch einen kürzeren CC-Abstand (143 pm) und Winkelsummen um die Ethen-Kohlenstoffatome von nur 350°, c) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.
- [9] Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613, zit. Lit.

Tetraphenylethen-dinatrium: Die Bandstruktur der durch CC-Einfachbindung verknüpften, gegeneinander verdrillten (H₅C₆)₂C[⊖]-Carbanionen**

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert und Dieter Fenske*

Professor Jack D. Dunitz gewidmet

Zunehmende Meisterung diffiziler Reaktionsbedingungen
erlaubt „ein präparatives Arbeiten in immer flacheren

Potentialmulden“^[12] – beispielsweise bei der Darstellung luft-, temperatur- und lichtempfindlicher organischer Verbindungen von Alkalimetallen, deren komplexe Festkörperstrukturen^[1b, 3] auch nach längerem Betrachten oft einen eher „märchenhaften“, d. h. sich der üblichen Bindungsdiskussion mit formalen Ladungen entziehenden Eindruck hinterlassen. Bei unseren Untersuchungen^[1a, 4] über Dikation- und Dianion-Salze des einfachsten Kohlenwasserstoffs mit einer π-Bindung, H₂C=CH₂, haben wir Tetraphenylethen in Diethylether unter Argon und aprotischen Bedingungen (c_{H2O} < 1 ppm) bei Raumtemperatur mit einem durch Vakuumdestillation erzeugten Natrium-Spiegel umgesetzt und nach 24 h UV-kontrollierter Reaktion aus der dunkelroten Lösung grüne, metallisch glänzende Kristalle^[5] mit einer Bandstruktur^[6] (Abb. 1) erhalten.

Eine Diskussion der delikat ausbalancierten Elektronenverteilung entlang eines Tetraphenylethen-dinatrium-Bandes beginnt zweckmäßig mit den organischen Kettengliedern (Abb. 2). Die Zweifach-Reduktion verändert die Struktur von Tetraphenylethen^[7] wie folgt: Die (H₅C₆)₂C-Molekülhälften verdrillen sich 56° gegeneinander und die CC-Doppelbindung wird um 13 pm (!) zur CC-Einfachbindung ver-

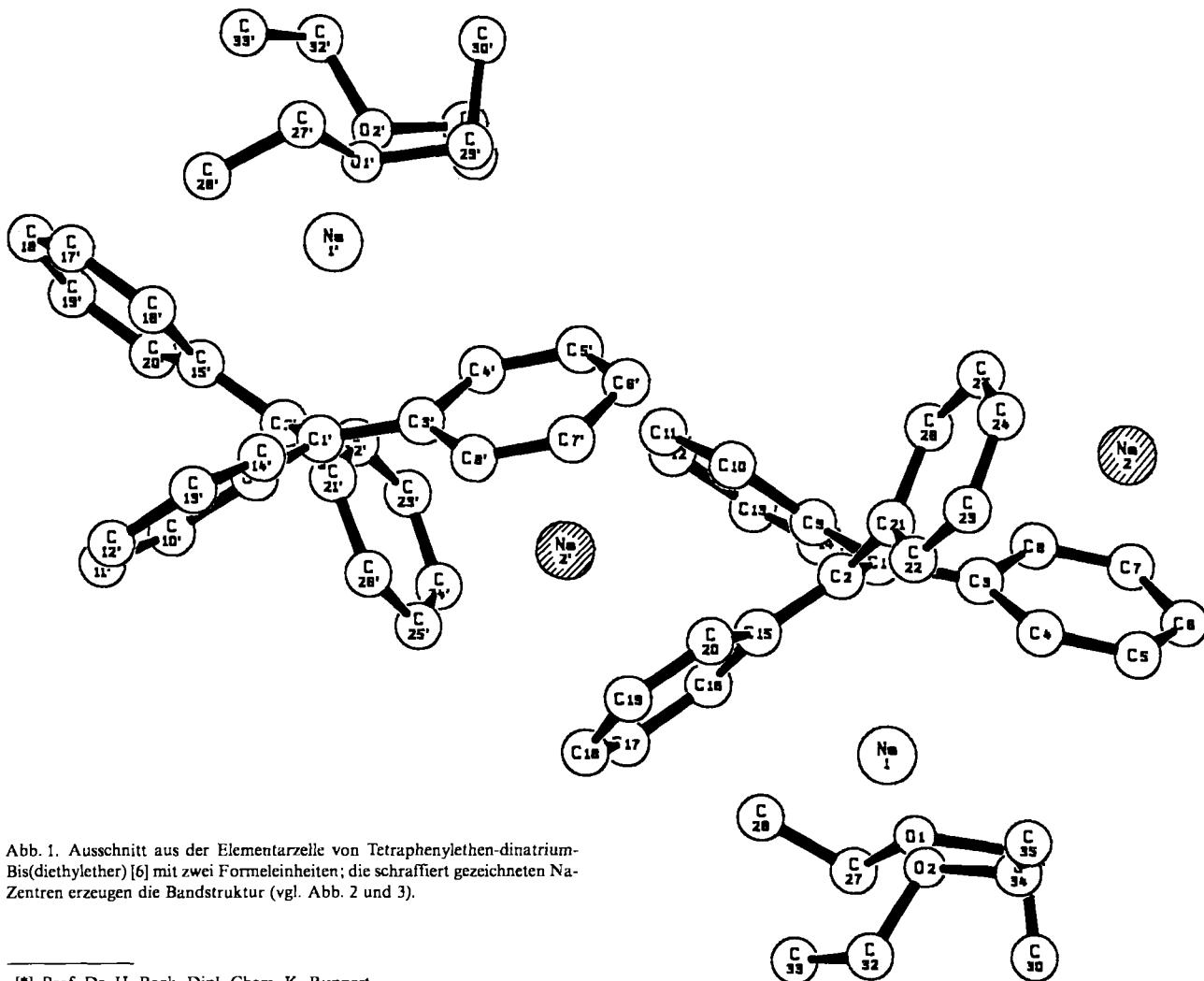


Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle von Tetraphenylethen-dinatrium-Bis(diethylether) [6] mit zwei Formeleinheiten; die schraffiert gezeichneten Na-Zentren erzeugen die Bandstruktur (vgl. Abb. 2 und 3).

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

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

[**] Strukturen gestörter π-Systeme, 3. Mitteilung, sowie Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung. 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 2. bzw. 13. Mitteilung: [1a].

längert, während sich die C-C₆H₅-Abstände um 3 bis 6 pm verkürzen und die Verdrillung der Phenylringe aus den Ebenen C1-C3-C9 und C2-C15-C21 auf 10°–40° sinkt. Die gleichzeitige Öffnung der Ethen-Außenwinkel C15-C2-C21 von 114° auf 122° belegt weiterhin, daß die sterische Überfüllung von Tetraphenylethen^[7] in seinem Dianion verringert