

der klaren Lösung ins zweite Kolbenglied wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt nahezu quantitativ ein farbloser, kristalliner Feststoff. Korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1296, 1259, 1234, 1170, 1102, 1074, 1065, 1051, 1018, 945, 926, 910, 873, 840 (ν_s PF₆⁻), 774, 746, 557 (ν_a PF₆⁻), 521, 507. Raman (fest): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2971, 2956, 2919, 2902, 2874, 2841, 2830, 2807, 1121, 1075, 837, 819, 745 (ν_s PF₆⁻), 564 (ν_s PF₆⁻), 534, 520, 468 (ν_s PF₆⁻), 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 kJ mol⁻¹ ist (vgl. mittlere Bindungsenergie in XeF₂ 136, in KrF₂ 51 kJ mol⁻¹).
 [8] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1591; *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2024. Die Reaktionsenthalpie $\text{F}_2 + \text{F}^\oplus \rightleftharpoons \text{F}_3^\oplus$ ist zu -46.6 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 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 $60 \leq r_1, r_2 \leq 120$ 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 ((CH₃)₂N)₂C⁺-Carbenium-Ionen**

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

Professor Edgar Heilbronner gewidmet

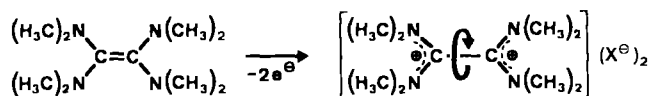
Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer π -Bindung, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, ändert bei Zufuhr der π -* Anregungsenergie seine Struktur unter Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander^[1]. Die weit höhere Energie erfordernde adiabatische Zweifach-Ionisation sollte zu einem Dikation 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 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 (CH₃)₂N-Donorsubstitution leichter zu oxidierende^[3] Tetrakis(dimethylamino)ethen mit Cl₂ und Br₂ 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.

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

[a] Nicht optimiert. [b] Mittelwerte.

((CH₃)₂N)₂C⁺-Molekülhälften verdrehen 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 (CH₃)₂N⁺-Gruppen sind unterschiedlich stark aus den beiden CCN₂-Ebenen herausgedreht. Die Abgabe von zwei Elektronen führt nach den mit den Meßdaten zufriedenstellend übereinstimmenden Ergebnissen geometrieoptimierter

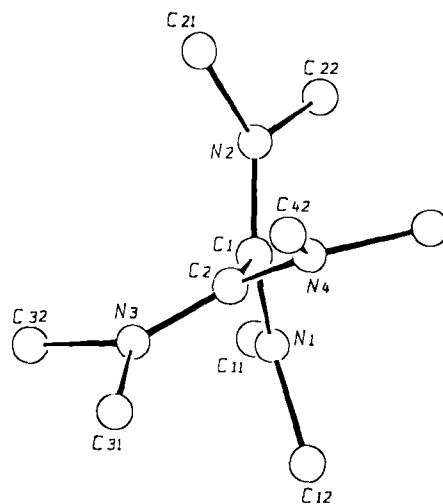
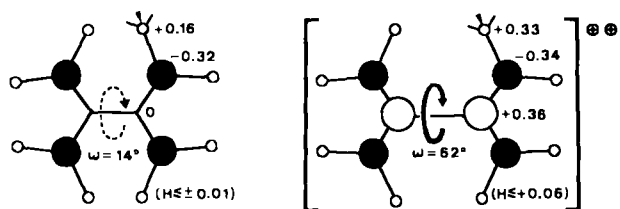


Abb. 1. Struktur des Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikations in seinen Dichlorid- und Dibromid-Salzen [5]. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°] für das Dibromid (± 1.5 pm, $\pm 1^\circ$) sowie (in Klammern) für das eine zweizählige kristallographische Achse enthaltende Dichlorid (± 0.3 pm, $\pm 0.2^\circ$): 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 Neutramolekül werden die pyramidal koordinierten Amino-Stickstoffzentren entsprechend ihrer höheren effektiven Kernladung von den benachbarten Methylgruppen „negativiert“, während die Elektronendichte der trigonalplanar 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 (CH₃)₂N-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 ((CH₃)₂N)₂C⁺-Molekülhälften delokalisierten positiven Ladungen bewirkt sowohl deren Verdrehung 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 ¹H-NMR-Spektrum^[3a] geben die Methylgruppen im Gegensatz zur Neutralverbindung zwei Signale^[7], ein Befund, der die Fixierung der (CH₃)₂N-Substituenten infolge der durch π -Ladungsdelokalisation drastisch verkürzten C–N(CH₃)₂-Bindungen auch in Lösung bestätigt. Das Schwingungsspektrum^[3a] zeigt geringfügig aufgespaltene $\bar{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden bei 1667 und 1672 cm⁻¹, welche ein verzerrtes [N₂C–CN]₂²⁺-Gerüst ohne Symmetriezentrum belegen. Ein Vergleich der UV-Anregungsenergien bei 36 630 und 48 800 cm⁻¹ mit der Tetramethylformamidium-Ions ((CH₃)₂N)₂CH⁺ bei 44 640 cm⁻¹ illustriert die zwischen den beiden Molekülhälften des Dikations noch bestehende π -Wechselwirkung und stützt auch in Lösung einen Verdrehungswinkel $0^\circ < \omega(\text{N}_2\text{C}–\text{CN}_2) < 90^\circ$, welcher die gegenläufigen Effekte von π -Konjugation und sterisch bedingter Verdrehung widerspiegelt.

Eine umfangreiche Literatursuche nach analogen Strukturänderungen bei anderen Ethen-Dikationen ergibt für das Tetrathiafulvalen einen Hinweis auf eine Verdrehung ($\omega(\text{S}_2\text{C}–\text{CS}_2) \approx 60^\circ$)^[8a] und für das, um seine C=C-Bindung geknickte von Tetra(*p*-methoxyphenyl)ethen einen Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{C}–\text{CC}_2) = 41^\circ$ ^[8b]. Angeführt sei auch, daß die Zweielektronen-Oxidation von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol zu einer Sechsring-„Twist“-Konformation mit zwei [(CH₃)₂NC–CN(CH₃)₂]⁺-Einheiten führt, welche jeweils CC-Bindungslängen von 153 pm und Diederwinkel $\omega(\text{NC}–\text{CN}) = 49^\circ$ ^[8c] 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 X₂C=CX₂ vor allem zu verlängerter CC-Bindung, verkürzten CX-Bindungen und zur Verdrehung beider Molekülhälften gegeneinander.

Eingegangen am 19. Mai 1989 [Z 3348]

[1] Eine Zusammenfassung spektroskopischer Daten und quantenchemischer Resultate zur π - π^* -Anregung von Ethen ($\nu > 40\,000\text{ cm}^{-1} = 5\text{ eV}$) in seinen Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1B_u)$ und dessen mutmaßliche D_{2d} -Struktur mit einem Verdrehungswinkel $\omega \approx 90^\circ$ zwischen beiden H₂C-Molekülhälften 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. Geometrieoptimierte MNDO-Näherungsrechnungen sagen für [H₂C–CH₂]²⁺ eine Gesamtenergie-differenz $\Delta E \approx 27\text{ eV}$, einen Verdrehungswinkel $\omega = 90^\circ$ und eine Bindungslänge $d_{\text{CC}} = 146\text{ pm}$ voraus. Ab-initio-SCF-Rechnungen (vgl. z. B. K. Lammertsma, 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 Neutramoleküls ((CH₃)₂N)₂C=C(N(CH₃)₂)₂ wird mit vorgegebenen pyramidalen (CH₃)₂N-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 N₂C-Einheiten mit frei drehbaren (CH₃)₂N-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 ($\epsilon_{30} < 1\text{ ppm}$) Dimethylformamid-Lösung: H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305; das Cyclovoltammogramm zeigt zwischen $E_{\text{pc}} = -0.63\text{ V}$ und $E_{\text{pa}} = -0.52\text{ V}$ eine unstrukturierte (Zweielektronen)-Welle.

[4] Vgl. [2]; Dichlorid: 3 g (15 mmol) Tetrakis(dimethylamino)ethen werden bei -10°C unter Ar mit einer sauerstofffreien Cl₂/HCCl₃-Lösung „titriert“ bis die zunächst gelbe-orange Farbe verschwindet. Nach Eindunsten bei Raumtemperatur im Vakuum wird der Rückstand in wenig CH₃OH gelöst und durch Eintropfen in 200 mL kalten Ether das Salz ausgefällt; Ausbeute 4.0 g (97%). Zers. bei 243–247°C; ¹H-NMR (CD₃OD/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 CH₃OH-Lösung. Dibromid: Nach Oxidation mit 0.4 mL Br₂ in 30 mL sorgfältig entgastem CHCl₃ bei 0°C fallen aus der orangefarbenen Lösung bei Raumtemperatur insgesamt 2.3 g (95%) hygroskopisches Pulver aus. Zers. bei 280°C; ¹H-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 Übersichten von 5 mL einer C₂H₅OH-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 C₂/c, $Z = 4$, Gitterkonstanten (211 K): $a = 1524.3(8)$, $b = 763.7(4)$, $c = 1758.7(9)\text{ pm}$, $\beta = 125.25^\circ(3)$, $V = 1672 \times 10^6\text{ pm}^3$. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.38\text{ cm}^{-1}$, 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° . Wichtige Kontakt-abstände: Cl–N 359–416 pm, O–N $> 400\text{ pm}$, Cl–O 323 pm. Zusätzliche Strukturparameter: H₃C–N 147.5–148.3 pm. Dibromid $\cdot 2\text{ H}_2\text{O}$, Raumgruppe P₂₁, $Z = 8$, Gitterkonstanten (218 K): $a = 928.3(9)$, $b = 2583.8(30)$, $c = 1474.0(15)\text{ pm}$, $V = 3535 \times 10^6\text{ pm}^3$. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 44.81\text{ cm}^{-1}$, 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° . Wichtigste Kontakt-abstände: Br–N 362–386 pm, O–N $> 400\text{ pm}$, Br–O 328–334 pm. Zusätzliche Strukturparameter: H₃C–N 145.7–148.2 pm. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 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 (PF₆)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° 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 Tetrathiafulvalen-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: *Carbocation 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 verdrehten (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 ($c_{H^{\oplus}} < 1$ 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 verdrehen sich 56° gegeneinander und die CC-Doppelbindung wird um 13 pm (!) zur CC-Einfachbindung ver-

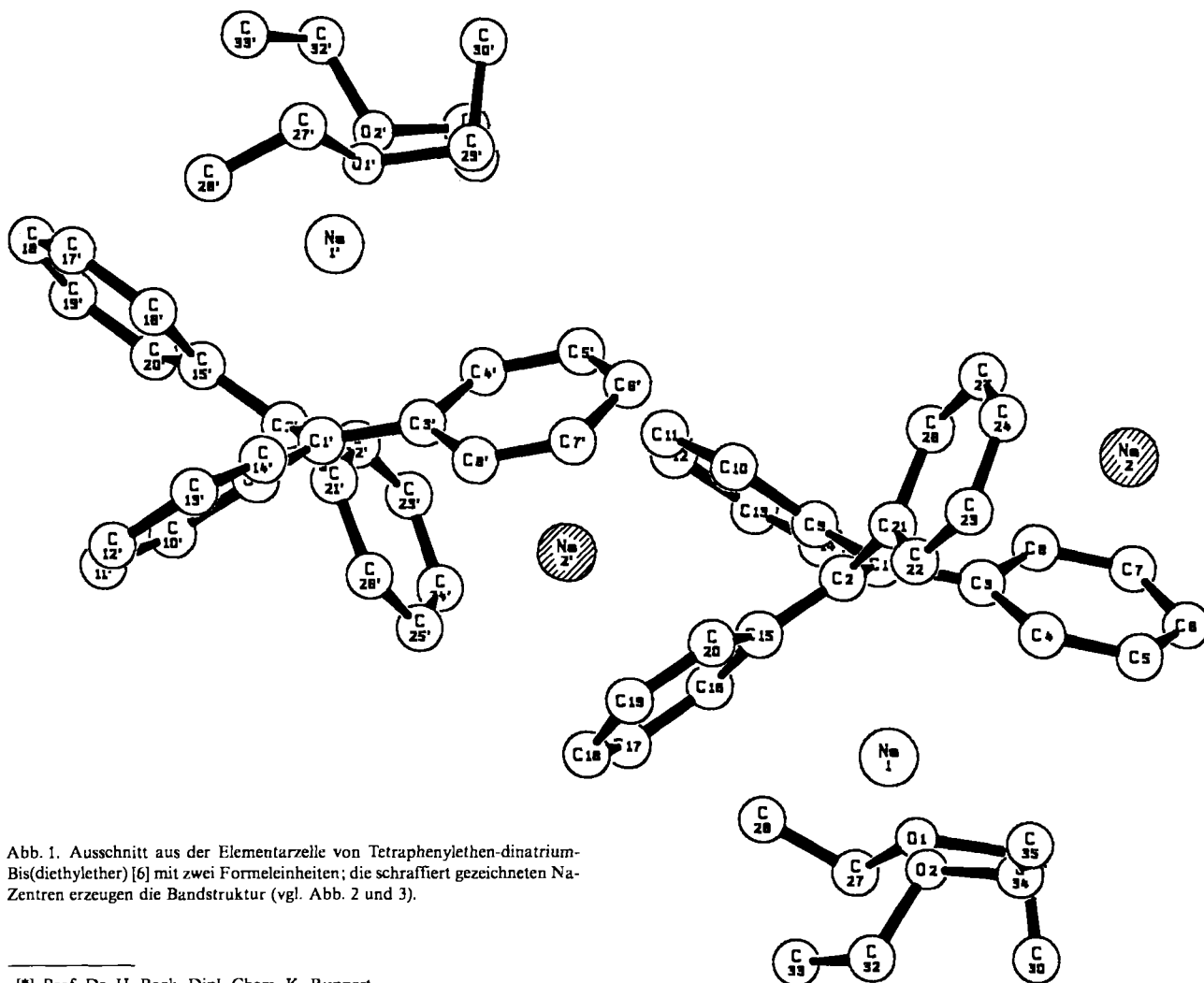


Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle von Tetraphenylethen-dinatrium-Bis(diethylether) [6] mit zwei Formeleinheiten; die schraffiert gezeichneten Na-Zentren erzeugen die Bandstruktur (vgl. Abb. 2 und 3).

[*] 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: [1 a].

längert, während sich die C-C₆H₅-Abstände um 3 bis 6 pm verkürzen und die Verdrehung 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