

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 14.14$ (CH_3), 14.28 (CH_3), 55.75 (CH), 72.47 (CH_2), 75.41 (CH_2), 177.8 (Cl). – Korrekte Elementaranalyse ($\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{Cl}$).

Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5054]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3883-93-0; 2, 140834-35-1; 3, 116-11-0; 4, 41798-19-0; Diazoessigester, 623-73-4; Triethyloxonium-hexachloroantimonat, 3264-67-3.

- [1] Übersichtsartikel: a) K. Bott, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 259; b) K. Bott, *Alkenediazonium Compounds in The Chemistry of the Functional Groups. Suppl. C.* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, S. 671; c) K. Laali, G. A. Olah, *Rev. Chem. Intermed.* **1985**, 6, 237.
- [2] a) R. Glaser, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7993; b) R. Glaser *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 663; c) R. Glaser, G. S.-C. Choy, M. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1109; d) R. Glaser, C. J. Horan, E. Nelson, M. K. Hall, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 215; e) R. Glaser, C. J. Horan, G. S.-C. Choy, *ibid.* **1992**, 57, 995.
- [3] a) J. R. Mohrig, K. Keegstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5492; b) J. R. Mohrig, K. Keegstra, A. Maverick, R. Roberts, S. J. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 780; c) M. Avaro, J. Levisalles, J. M. Sommer, *Chem. Commun.* **1968**, 410; d) J. F. McGarrity, D. P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3961.
- [4] a) M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2425; b) M. S. Foster, A. D. Williamson, J. L. Beauchamp, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1974**, 15, 429; c) T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7591.
- [5] a) M. F. Lappert, J. S. Poland, *Chem. Commun.* **1969**, 1061; b) B. W. Day, T. A. George, S. D. Iske, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4127; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 355; d) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2423; e) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 368.
- [6] K. Bott, *Tetrahedron* **1966**, 1251.
- [7] J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, K. Horschler von Locquenghien, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1154.
- [8] a) D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 323; b) Delay time war 1 s. c) Die geringere Intensität des CH-Signals wird wahrscheinlich durch Signalverbreiterung auf Grund von ^{14}N -Kopplung verursacht.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Meßtemperatur -100°C , Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. Der nadelförmige Kristall wurde auf einer Glasfaser befestigt und entlang der langen Nadelachse ausgerichtet. Lorentz- und Polarisationskorrekturen; eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans ergab Durchlässigkeitsfaktoren zwischen 0.90 und 0.99. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit $Z = 8$ verfeinert. Die Lagen der Antimonat-Ionen deuten auf ein Pseudosymmetriezentrum hin, aber die organischen Kationen sind mit diesem Symmetrieelement nicht in Übereinstimmung zu bringen, die angegebene nichtzentrische Raumgruppe ist daher korrekt. Die Polarität des Kristalls konnte nicht bestimmt werden, möglicherweise wegen der pseudo-punktsymmetrischen Beziehung zwischen den Antimonat-Ionen. Anisotrope Temperaturparameter für die Nicht-H-Atome wurden bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit berechneten Atomlagen im Modell berücksichtigt, und die Orientierung der Methylwasserstoffatome wurde in einer Difference-Fourier Map bestimmt. Die Full-matrix-least-squares-Verfeinerung ergab schließlich Übereinstimmungsfaktoren von $R = 0.032$, $R_w = 0.044$ und $S = 1.20$ für 2203 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. Abgesehen von vier Peaks mit ungefähr $0.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der Sb-Atome, zeigt die endgültige Fourier-Map keine weiteren Peaks über $0.5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit NRCVAX-Programmen [10] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, *J. Appl. Chem.* **1989**, 22, 384.
- [11] Es ist sicherlich vernünftig anzunehmen, daß die Methyl- und Methylengruppen der Ethoxyfragmente gestaffelt angeordnet sind und daß die C3-C4- und C5-C6-Bindungen s-trans-Konformationen haben. Die Dimethylverbindung ist deshalb gut geeignet, um die Konformation um die vier C-O-Bindungen zu untersuchen. R. Glaser, G. S. Chen, unveröffentlicht.
- [12] Die erste Abweichung ist wahrscheinlich ein Packungseffekt, der vergleichsweise geringe Energie bedarf (bending modes). Für die Abweichungen in den N-N-Bindungslängen sind Elektronenkorrelationseffekte verantwortlich, die wir in Lit. [2c] diskutierten.
- [13] R. Glaser, G. S. Chen, unveröffentlichte ab-initio-Studien.
- [14] a) **2**–**4** wurden auf RHF/3-21G- und RHF/6-31G*-Niveau optimiert. Die analytische Berechnung der Hess-Matrizen auf dem niederen Niveau zeigte, daß diese Strukturen Minima sind. b) Untersuchungen zur Protonie-

- rung von Vinylen: K. Ösapay, I. Delhalle, K. M. Nsunda, E. Rolli, R. Houriet, L. Hevesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5028.
- [15] a) R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Mahendran, S. D. Zweep, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1692; b) S. K. Chadda, R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, *ibid.* **1986**, 108, 1694.
- [16] F. Perron-Sierra, M. A. Promo, V. A. Martin, K. F. Albizzati, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6188.
- [17] Sowohl die unterschiedlichen C-Substituenten (Phenyl und Cyclopropyl im Gegensatz zu CHN_2) als auch die unterschiedliche Anzahl und Art (HO oder RO) der O-Substituenten, erschweren (oder verhindern) Schlußfolgerungen auf der Basis eines Vergleiches von **1**–**4** mit diesen Ionen.
- [18] a) K. Bott, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1867; b) *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3199.

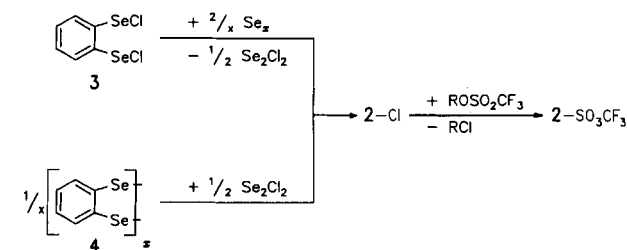
Benzo-1,2,3-triselenolium-trifluormethansulfonat – ein C_2Se_3 -Radikalkationensalz mit ungewöhnlicher Festkörperstruktur**

Von Gotthelf Wolmershäuser* und Gert Heckmann

S-haltige Ringverbindungen mit einem 7- π -Elektronensystem sind häufig ungewöhnlich stabil^[1, 2]. Die homologen Se-Verbindungen sind dagegen kaum bekannt. Mit dem Radikal **1** gelang uns kürzlich der Nachweis einer solchen, allerdings instabilen Verbindung. **1** entsteht bei der Reduktion der entsprechenden kationischen 6- π -Elektronenverbindung^[3]. Ersetzt man formal das N-Atom in **1** durch Se^+ , so kommt man zum Benzo-1,2,3-triselenolium-Radikalkation **2**, das einen neuen 7- π -Elektronen-Heterocyclus enthält.



Bei **2** handelt es sich unseres Wissens um das erste selenzentrierte Radikalkation mit einer cyclischen C_2Se_3 -Einheit. Zur Darstellung von **2** stehen zwei Syntheserouten zur Verfügung. Gemeinsamer Reaktionsschritt ist die Einschlebung von Se in eine Selen-Halogen-Bindung (Schema 1). Durch Reaktion von $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Se}_2\text{Cl}_2$ **3**^[3] mit zwei Äquivalenten grauem Selen entsteht **2-Cl** bei Raumtemperatur in 72 % Ausbeute. Alternativ kann man $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}_2)_x$ **4**^[4] mit Se_2Cl_2 unter gleichen Reaktionsbedingungen umsetzen. **2-Cl** ist ein dunkelblauer Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Gut lösliche Salze erhält man dagegen nach Anionenaustausch von Cl^- gegen komplexe Anionen wie SO_3CF_3^- . So entsteht bei der Umsetzung von **2-Cl** mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsylester und anschließender Extraktion mit Acetonitril eine tiefviolette Lösung



Schema 1. $\text{R} = \text{SiMe}_3$.

[*] Dr. G. Wolmershäuser, Dipl.-Chem. G. Heckmann
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. Dormann und Dr. H. Winter, Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe, für die magnetischen Messungen.

von $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$, aus der beim Abziehen des Lösungsmittels goldfarbene, metallisch glänzende Kristalle ausfallen.

Wie die Röntgenstrukturanalyse^[5] zeigt, liegt $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$ im Festkörper dimer vor^[6,7] (Abb. 1). Der fünfgliedrige Hete-

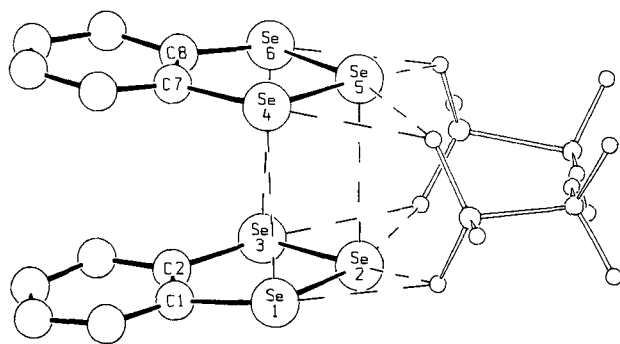


Abb. 1. Struktur von $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se1-Se2 2.298(5), Se2-Se3 2.293(5), Se1-C1 1.91(4), Se3-C2 1.88(3), C1-C2 1.41(4), Se4-Se5 2.280(5), Se5-Se6 2.276(5), Se4-C7 1.89(3), Se6-C8 1.85(3), C7-C8 1.38(3), Se1-Se4 3.278(4), Se2-Se5 3.153(4), Se3-Se6 3.246(4); C1-Se1-Se2 99(1), Se3-Se2-Se1 97.2(2), C2-Se3-Se2 98(1), C7-Se4-Se5 98.9(8), Se6-Se5-Se4 97.6(2), C8-Se6-Se5 96.9(9).

rocyclus ist nahezu planar (maximale Abweichung der Atome von der Ebene = 0.09 Å) und coplanar zum C_6 -Ring. Die Dimere werden durch zwei auf Deckung stehende, nahezu parallel zueinander angeordnete Ringe gebildet. Diese Konformation ermöglicht eine annähernd gleiche Wechselwirkung aller Se-Atome und somit trotz der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Kationen eine effektive Spinpaarung. Der mittlere Se-Se-Abstand zwischen den Monomereinheiten beträgt 3.2 Å und ist damit erheblich länger als eine Se-Se-Einfachbindung (2.35 Å), aber auch wesentlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (4 Å). Etwas schwächere $\text{Se} \cdots \text{Se}$ -Wechselwirkungen zwischen den dimeren Einheiten (3.57 Å und 3.76 Å in Richtung der a -Achse bzw. 3.72 Å entlang der c -Achse) bewirken zusätzlich eine Flächenvernetzung (Abb. 2). Kation-Anion-Wechselwirkungen ($\text{Se} \cdots \text{O} = 2.7\text{--}3.0$ Å), bei denen je zwei Sauerstoffatome von zwei Trifluormethansulfonat-Ionen die vier Se-Se-Bindungen eines Dimers verbrücken, tragen zur Verminderung der Coulomb-Abstoßung der Kationen bei.

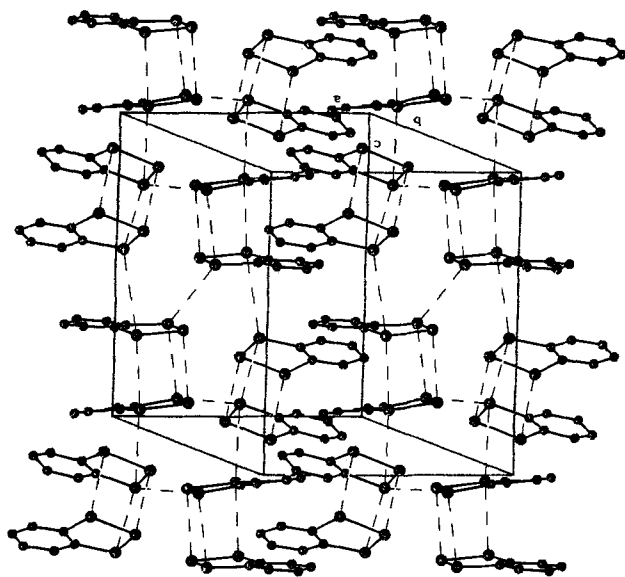


Abb. 2. Anordnung von $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$ im Festkörper.

Das ESR-Spektrum von $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$ in Acetonitril zeigt ein Singulett geringer Intensität ($g = 2.0758$ G) mit einer Halbwertsbreite von ca. 26.5 G. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel steigt die Signalintensität jedoch beträchtlich an, ein Hinweis auf ein lösungsmittelabhängiges Dissoziationsgleichgewicht. Vermutlich sind die im Festkörper beobachteten Ionenpaare in protisch polaren Lösungsmitteln stärker dissoziiert, so daß die Coulomb-Abstoßung zwischen den Radikalkationen wirksam werden kann. Ganz offensichtlich liegt **2** aber auch in Lösung bevorzugt dimer vor.

Arbeitsvorschrift

$2\text{-SO}_3\text{CF}_3$: Zur gelben Suspension von 0.72 g (1.5 mmol) „[3,4][7,8]Dibenzotetraselenocin“[4] in 30 mL Dichlormethan werden 0.70 g (3 mmol) Se_2Cl_2 , gelöst in 5 mL Dichlormethan, bei Raumtemperatur getropft. Nach 3 h wird das grauschwarze Reaktionsgemisch mit 0.5 mL (3 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester versetzt. Der goldschimmernde, mikrokristalline Feststoff wird nach 1 h abgetrennt, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0.91 g (64%), $\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2961(\text{w}), 1553(\text{vw}), 1429(\text{m}), 1258(\text{vs}), 1174(\text{s}), 1086(\text{s}), 1031(\text{vs}), 799(\text{m}), 741(\text{m}), 641(\text{s})$. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3CN , 20°C , TMS): $\delta = 8.23$ (s, breit).

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5079]

CAS-Registry-Nummern:

2-Cl , 140468-63-9; $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$, 140468-65-1; **3**, 140468-66-2; **4**, 107658-48-0.

- [1] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3784.
- [2] T. S. Cameron, R. C. Haddon, S. M. Mattar, S. Parsons, J. Passmore, A. P. Ramirez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 358.
- [3] G. Wolmerhäuser, W. Kaim, G. Heckmann, A. Lichtblau, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 143.
- [4] D. J. Sandman, J. C. Stark, L. A. Acampora, L. A. Samuelson, G. W. Allen, S. Jansen, M. T. Jones, B. M. Foxmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 107, 1.
- [5] a) $2\text{-SO}_3\text{CF}_3$: goldschimmernde Kristalle aus Acetonitril; monoklin, $P2_1/c$; $a = 12.163(7)$, $b = 15.831(4)$, $c = 13.218(6)$ Å, $\beta = 92.51(2)^\circ$, $V = 2542(2)$ Å³, $Z = 4$. 3615 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$: $1.5^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$), davon 1752 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 161 Parameter, $R = 0.099$, $R_w = 0.078$. b) Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXS-86 und SHELX-76; graphische Darstellung mit dem Programm SCHAKAL-88. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56079, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Auch die Ergebnisse von magnetischen Messungen sind damit konsistent. Die überraschend kleine Curie-Konstante von $C = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ weist auf eine antiferromagnetische Spinpaarung hin.
- [7] In Kristallen von 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,3-trithiolium-hexafluoroarsenat[2] liegen dagegen Stapel von Monomeren mit einem Schichtabstand von 4.1 Å vor.

Carbokationen vom Cyclohexadienyl-Typ bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzolderivaten durch das 9-Fluorenyl-Kation – eine Laserblitz-photolyse-Studie**

Von Frances Cozens, Jianhui Li, Robert A. McClelland* und Steen Steenken*

Kürzlich wurde über Laserblitzphotolyse-Studien an Carbokationen unter Bedingungen, unter denen sie als Interme-

[*] Prof. Dr. R. A. McClelland, F. Cozens, J. Li
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

Prof. Dr. S. Steenken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, W-4330 Mülheim

[**] Diese Arbeit wurde durch den Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und den Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.