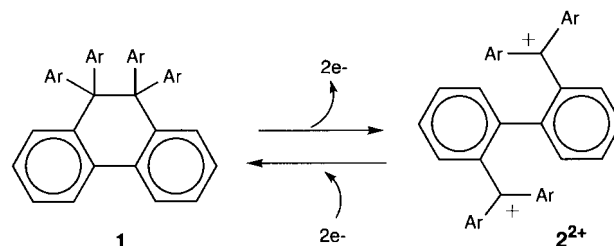


- [4] G. E. Underiner, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8437.
- [5] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, unveröffentlicht. **6** entsteht durch Salzkondensation von  $\text{Is}(t\text{Bu})\text{Si}(\text{F})\text{-P}(\text{H})\text{Li}$  mit  $\text{Is}(t\text{Bu})\text{SiFCl}$ .  $\text{Is} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .
- [6] Kristallstrukturanalysen: Alle Intensitätsmessungen wurden mit einem Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer bei  $-70^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die H-Atome wurden in berechneten Lagen eingegeben und die anderen Atome anisotrop verfeinert [15b]. **7**: rhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 15.392(8)$ ,  $b = 17.995(9)$ ,  $c = 18.026(9)$  Å,  $V = 4993$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 4880 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ),  $R1 = 0.047$  (beobachtete Reflexe,  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.126$  (alle Reflexe) [15b]. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet. **1**: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 27.94(2)$ ,  $b = 9.905(6)$ ,  $c = 21.443(14)$  Å,  $\beta = 138.34(3)^\circ$ ,  $V = 3945$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 3883 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ ),  $R1 = 0.063$  (beobachtete Reflexe,  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.169$  (alle Reflexe) [15a]. Das Molekül ist fehlgeordnet, wobei für das Phosphor- und Fluoratom zwei Lagen zur Hälfte besetzt sind. Außerdem zeigen die *tert*-Butylgruppen und die Arylsubstituenten Rotationsfehlordnung. **3**: triklin,  $P1$ ,  $a = 9.312(8)$ ,  $b = 10.300(8)$ ,  $c = 11.673(9)$  Å,  $\alpha = 74.35(6)$ ,  $\beta = 78.38(6)$ ,  $\gamma = 65.63(6)^\circ$ ,  $V = 976.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ , 5591 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ),  $R1 = 0.056$  (beobachtete Reflexe,  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.137$  (alle Reflexe) [15b]. Die Kristalle enthalten als Verunreinigung Verbindung **8** mit einem viergliedrigen  $\text{Si}_2\text{OP}$ -Cyclus (ca. 14%). Die beobachtete Struktur ist eine Überlagerung beider Strukturen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100141“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] U. Klingebiel, M. Meyer, U. Pieper, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 19.
- [8] M. Driess, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1031, zit. Lit.
- [9] GAUSSIAN 94, Revision B.3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA, **1995**.
- [10] N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 653.
- [11] M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 858.
- [12] W. W. Schoeller, T. Busch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 234.
- [13] M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 9; M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 27; M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 751; M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923.
- [14] Neueste Übersicht über  $\text{Si}_2\text{X}$ -Dreiringe: M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1489, zit. Lit.
- [15] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

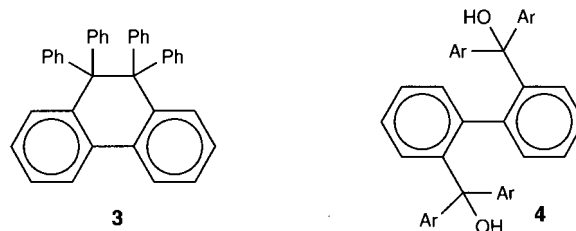
spontan homolytisch auseinander, aber durch eine Elektronenübertragung wird die Aktivierungsenergie für ihre Spaltung gesenkt,<sup>[3]</sup> besonders dann, wenn geeignete Substituenten vorhanden sind. Dementsprechend haben wir ein Redoxsystem entwickelt, in dem die reversible C-C-Bindungsspaltung und -bildung durch eine Zwei-Elektronen-Übertragung hervorgerufen werden (Schema 1). Dieses System hat folgende interessante



a:  $\text{Ar} = p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ; b:  $\text{Ar} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Schema 1. Dynamisches Redoxverhalten von **1** und  $2^{2+}$ .

Eigenschaften: Erstens erleichtern die vier Dimethylamino- und Methoxysubstituenten in **1a** bzw. **1b** das Entfernen von Elektronen aus diesen Molekülen, wodurch die zu spaltende Bindung aktiviert wird. Zweitens sollte die zentrale Bindung in **1**, dadurch, daß die aromatischen Substituenten die Gibbs-Aktivierungsenergie der homolytischen Spaltung,  $\Delta G_{\text{Homolyse}}^\ddagger$ , von 1,2-Diarylethanen wenig beeinflussen,<sup>[3, 4]</sup> immer noch, wie in **3**, gegenüber der Homolyse stabil sein. Drittens werden die durch Oxidation von **1** erhaltenen Dikationen  $2^{2+}$  durch die Delokalisierung der beiden positiven Ladungen über je die Hälfte des Moleküls stabilisiert und sind wegen des Vorliegens der Triaryl-methyleniumchromophore intensiv farbig. Schließlich sollten die Umwandlungen zwischen **1** und  $2^{2+}$  sehr glatt ablaufen, weil es sich um intramolekulare Prozesse handelt. Wir berichten hier über die Herstellung, die Eigenschaften und die Strukturen dieser neuartigen Redoxpaare.



## Hexaphenylethan-Derivate mit neuartigem elektrochromem Verhalten\*\*

Takanori Suzuki,\* Jun-ich Nishida und Takashi Tsuji

9,9,10,10-Tetraphenyl-9,10-dihydrophenanthren **3** ist eine stabile Verbindung,<sup>[1]</sup> deren zentrale C-C-Einfachbindung vermutlich die längste bei „geklammerten“ Hexaphenylethan-Derivaten ist.<sup>[2]</sup> Diese geschwächte Bindung bricht zwar nicht

Die Salze  $2a^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  und  $2b^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  wurden aus den Diolen **4a**<sup>[5]</sup> bzw. **4b** mit  $\text{HBF}_4$  in 98 bzw. 93 % Ausbeute erhalten. Bei der Reduktion dieser Salze mit Mg in MeCN entstanden die Ethane **1a** und **1b** als stabile Feststoffe in 86 bzw. 93 % Ausbeute. Durch Oxidation von **1a** und **1b** mit zwei Äquivalenten ( $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>N<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden wieder die Dikationen  $2a^{2+}$  und  $2b^{2+}$  erhalten und als SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze in 85 bzw. 97 % Ausbeute isoliert. Die hohen Ausbeuten der Umwandlungen zwischen **1** und  $2^{2+}$  deuten darauf hin, daß es sich um „reversible“ Umwandlungen dieser Redoxpaare handelt, obwohl Bindungsbruch und -bildung durch Elektronenübertragung induziert werden.

Der deutliche Unterschied in den UV/Vis-Spektren dieser Paare in MeCN ist bemerkenswert. Die Ethane **1** absorbieren nur im UV-Bereich, während  $2a^{2+}$  und  $2b^{2+}$  intensive Ab-

[\*] Prof. T. Suzuki, J. Nishida, Prof. T. Tsuji  
Division of Chemistry, Graduate School of Science  
Hokkaido University  
Sapporo 060 (Japan)  
Telefax: Int. +11/746-2557  
E-mail: tak@science.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-Nr. 06640675 und 08640664) sowie von der Hokkaido Foundation gefördert. Wir danken Prof. Tamotsu Inabe (Hokkaido University) für die Bereitstellung seines Röntgenstrukturanalysesystems.

sorptionsbanden im sichtbaren Bereich aufweisen ( $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 661 (4.92), 604 (5.05)$  bzw.  $539 \text{ sh} (4.72), 514 \text{ nm} (4.87)$ ). Somit konnten elektrochrome Systeme mit den Farbwechseln farblos-dunkelblau und farblos-dunkelrot mit den *p*-Dimethylamino- bzw. *p*-Methoxyderivaten hergestellt werden. Bei der spektrophotometrischen Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von  $2^{2+}$  zu  $1$  traten in beiden Fällen mehrere isosbestische Punkte auf (Abb. 1), die auf die quantitative Umwandlung und

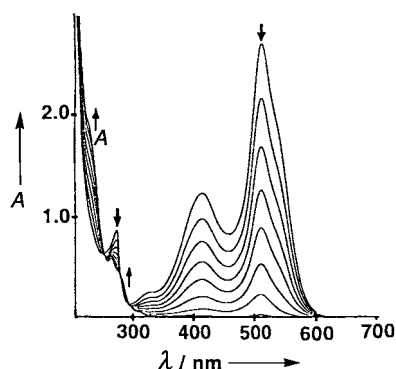


Abb. 1. Änderung des UV/Vis-Spektrums von  $2b^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  ( $3.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , 2 mL) bei der elektrochemischen Reduktion ( $10 \mu\text{A}$ ) in Schritten von 3 min. Die coulometrische Analyse ergab, daß es sich bei der Umwandlung um einen Zwei-Elektronen-Prozeß handelt.

auch die vernachlässigbare Gleichgewichtskonzentration der Radikalkation-Zwischenstufen hinweisen.

Nicht nur die Farbe, sondern auch die Geometrie ändert sich während der Umwandlung, wie durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt wurde.<sup>[6]</sup> Während das Biphenylgerüst von  $1b$  fast planar ist (Abb. 2a), sind in  $2a^{2+}$  die beiden Molekülhälften um die Biphenylachse um  $69^\circ$  gegeneinander verdreht (Abb. 2b). Der Abstand zwischen den beiden Methyleniumkohlenstoffatomen beträgt  $3.66(2) \text{ \AA}$ . Diese dynamische Strukturänderung ist die Ursache für die hysteretischen Redoxseigenschaften von  $1$  und  $2^{2+}$  (Abb. 3).  $1a$  und  $1b$  wurden bei Peakpotentialen von  $+0.77$  bzw.  $+1.47 \text{ V}$  (gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  elektrochemisch oxidiert. Diese Prozesse sind insofern irreversibel, als daß die zugehörigen kathodischen Peaks in den Cyclovoltammogrammen fehlten (Durchfahrungs- geschwindigkeit  $100\text{--}500 \text{ mVs}^{-1}$ ). Stattdessen traten Peaks im entfernten kathodischen Bereich auf ( $-0.45, +0.18 \text{ V}$ ), die den Reduktionspotentialen von  $2a^{2+}$  und  $2b^{2+}$  zugeordnet wurden. Diese Zuordnung wurde durch unabhängige Messungen mit  $2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  unter gleichen Bedingungen bestätigt. Die Voltammogramme von  $2^{2+}$  zeigen das

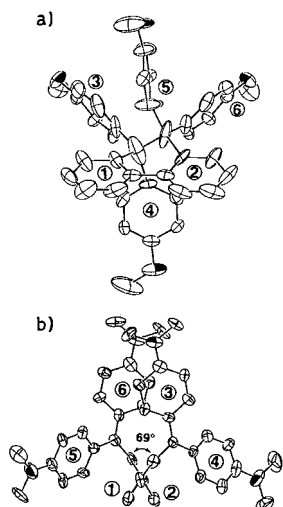


Abb. 2. a) Molekülgeometrie von  $1b$ , bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse des  $1b \cdot \text{THF}$ -Solvat-kristalls. Die Arylreste 3 und 6 sind äquatoriale und die anderen beiden (4 und 5) axiale Substituenten des sechsgliedrigen Pseudo-Halbsessels. b) Molekülgeometrie von  $2a^{2+}$ , bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse von  $2a^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ . Das Dikation ist pseudo- $C_2$ -symmetrisch. Die Arylreste 3 und 6 überlappen sich face-to-face (Abstand zwischen den Ringebenen  $3.37 \text{ \AA}$ , Diederwinkel  $11.5^\circ$ ), was auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen diesen Ringen hinweist.

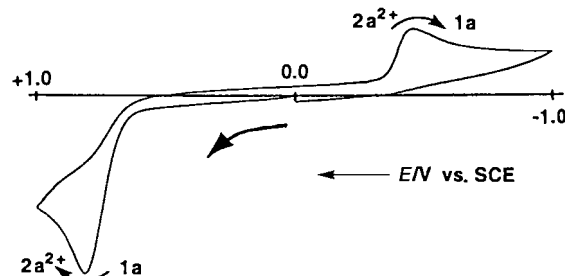


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von  $1a$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0.1 \text{ M nBu}_4\text{NBF}_4$ , Pt-Elektrode, Durchfahrungs- geschwindigkeit  $500 \text{ mVs}^{-1}$ ). Der Reduktionspeak bei  $-0.45 \text{ V}$  fehlt beim ersten Durchfahren des Voltammogramms in kathodischer Richtung.

gleiche Hystereseverhalten; die hier auftretenden anodischen Peaks entsprechen den Oxidationspotentialen von  $1$ . Solch eine Trennung von Redoxpotentialen ist für „dynamische Redoxsysteme“ charakteristisch, deren Strukturen sich wie im vorliegenden Fall während der Elektronenübertragung deutlich und reversibel ändern.<sup>[17]</sup> Im Bereich zwischen Reduktions- und Oxidationspotential können die reduzierte Form  $1$  und die oxidierte Form  $2^{2+}$  in jedem Verhältnis coexistieren. Durch Kombination von  $1$  mit einem geeigneten Elektronenacceptor kann diese einzigartige Eigenschaft möglicherweise zur Konstruktion von neuartigen photochromen Systemen vom Redox- typ genutzt werden, in denen die Rückreaktion im Dunkeln wegen der großen Verschiebung der Redoxpotentiale endotherm wird.

### Experimentelles

**4b:** Durch Umsetzung von 4,4'-Dimethoxybenzophenon mit 2,2'-Dilithiobiphenyl in THF wurde  $4b$  als farbloses Pulver in 47% Ausbeute erhalten. Schmp.  $226\text{--}228^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.97\text{--}7.13$  (m, 10H),  $6.71\text{--}6.89$  (m, 12H),  $6.05\text{--}6.15$  (m, 2H),  $4.35$  (s, 2H),  $3.82$  (s, 6H),  $3.78$  (s, 6H).

$2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ : Zu einer Lösung von  $4a$  ( $5.65 \text{ g}$ ,  $8.18 \text{ mmol}$ ) in THF ( $100 \text{ mL}$ ) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von 10 min 42proz.  $\text{HBF}_4$  ( $2.60 \text{ mL}$ ,  $17.4 \text{ mmol}$ ) gegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die entstandenen, dunkelblauen Mikrokristalle von  $2a^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  ( $6.64 \text{ g}$ , 98% Ausbeute) abfiltriert und mit THF und Diethylether gewaschen. Schmp.  $316\text{--}317^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.60$  (br., 2H),  $7.23$  (ddd,  $J = 7.6, 7.6, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.17$  (ddd,  $J = 7.6, 7.6, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.13$  (br., AA'XX', 4H),  $7.05$  (dd,  $J = 7.6, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $6.98$  (dd,  $J = 7.6, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $6.92\text{--}7.02$  (br., 6H),  $6.77$  (br., AA'XX', 4H),  $3.37$  (s, 12H),  $3.20$  (s, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 174.65, 158.21, 157.26, 143.86, 141.99, 140.38, 139.67, 133.93, 133.61, 131.29, 128.16, 128.04, 127.85, 114.81, 114.08, 41.50, 41.04$ ; UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 661 (4.92), 604 (5.05), 431 (4.50), 408 (4.41), 319 \text{ nm} (4.50)$ . Aus  $4b$  wurde analog mit 42proz.  $\text{HBF}_4$  in Propionsäureanhydrid  $2b^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  als rotes Pulver in 93% Ausbeute erhalten. Schmp.  $200.5\text{--}202^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 192.63, 175.39, 172.50, 146.8$  (br.),  $144.39, 143.02, 140.93, 136.63, 134.48, 134.42, 134.04, 132.56, 128.62, 118.47, 117.71, 59.09, 58.20$ ; UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 539 \text{ sh} (4.72), 514 (4.87), 416 (4.54), 335 (3.83), 274 \text{ nm} (4.36)$ .

**1:** Eine Suspension von  $2b^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  ( $173 \text{ mg}$ ,  $0.222 \text{ mmol}$ ) und Mg-Spänen ( $740 \text{ mg}$ ,  $30.4 \text{ mmol}$ ) in wasserfreiem MeCN ( $10 \text{ mL}$ ) wurde 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand mit Benzol verrieben. Die chromatographische Trennung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Benzol) lieferte  $1b$  als farblosen Feststoff ( $126 \text{ mg}$ , 93% Ausbeute). Schmp.  $270\text{--}272^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.68$  (dd,  $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.23$  (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.16$  (dd,  $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.11$  (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $6.93$  (br., 8H),  $6.48$  (br., 8H),  $3.70$  (s, 12H); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 287 (4.13), 274 \text{ nm} (4.25)$ . Durch Mg-Reduktion von  $2a^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  wurde analog  $1a$  als farbloser Feststoff in 86% Ausbeute erhalten. Schmp.  $315\text{--}317^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.65$  (dd,  $J = 7.8, 1.0 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.21$  (dd,  $J = 7.8, 1.0 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.18$  (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.0 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.07$  (ddd,  $J = 7.8, 7.8, 1.0 \text{ Hz}$ , 2H),  $6.91$  (br., AA'XX', 8H),  $6.31$  (br., AA'XX', 8H),  $2.83$  (s, 24H); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 268 \text{ nm} (4.87)$ .

$2^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ : Zu einer Lösung von  $1a$  ( $35 \text{ mg}$ ,  $0.053 \text{ mmol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10 \text{ mL}$ ) wurde (*p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $90 \text{ mg}$ ,  $0.110 \text{ mmol}$ ) gegeben und das Gemisch 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene, dunkelblaue Niederschlag von  $2a^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$  ( $60 \text{ mg}$ , 85% Ausbeute) wurde abfiltriert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen (Schmp.  $300\text{--}320^\circ\text{C}$  (Zersetzung)). Analog wurde  $1b$  zu  $2b^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$  oxidiert (97% Ausbeute). Schmp.  $174.5\text{--}177^\circ\text{C}$  (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $24^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.46$  (ddd,  $J = 7.3, 7.3, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H),  $7.41$  (ddd,  $J = 7.3, 7.3,$

1.5 Hz, 2 H), 7.33 (dd,  $J = 7.3, 1.5$  Hz, 2 H), 7.23–7.33 (br., AA'XX', 8 H), 7.17 (dd,  $J = 7.3, 1.5$  Hz, 2 H), 7.09–7.15 (br., AA'XX', 8 H), 4.09 (br. s, 6 H), 4.07 (br. s, 6 H). Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende analytische Daten und IR- sowie Massenspektren.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9726]

**Stichworte:** Carbokationen · Elektrochemie · Farbstoffe · Redoxreaktionen

- [1] G. Wittig, H. Petri, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1933**, 505, 17.  
 [2] W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1916.  
 [3] P. Maslak, J. N. Narvaez, T. M. Vallombroso, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12373; P. Maslak, W. H. Chapman, Jr., T. M. Vallombroso, Jr., B. A. Watson, *ibid.* **1995**, 117, 12380.  
 [4] G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1748.  
 [5] G. Wittig, W. Herwig, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1511.  
 [6] Kristallstrukturdaten von **1b**·THF:  $C_{42}H_{36}O_4 \cdot C_4H_8O$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 8.277(2)$ ,  $b = 34.15(1)$ ,  $c = 13.025(5)$  Å,  $V = 3681(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  ( $Z = 4$ ) = 1.222 g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.086$ . Die Strukturparameter von **1b** sind wegen der geringen Genauigkeit der Strukturbestimmung (hohes Ausmaß an thermischer Bewegung und Fehlordnung) nicht verlässlich genug, als daß sie mit den berechneten Werten von **3** verglichen werden sollten. – Kristallstrukturdaten von **2a**<sup>2+</sup>(SbCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:  $C_{46}H_{48}Cl_{12}N_4Sb_2$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 34.187(6)$ ,  $b = 12.638(6)$ ,  $c = 30.664(6)$  Å,  $\beta = 119.98(1)^\circ$ ,  $V = 11475(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  ( $Z = 8$ ) = 1.535 g cm<sup>-3</sup>,  $R = 0.079$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 006“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
 [7] Eine ähnliche Potentialtrennung tritt bei 1,3-Dimethylencyclobutanen und bicyclischen Trichalcogeniden auf, deren Strukturen sich durch die Bildung einer transanularen Bindung bei Zwei-Elektronen-Oxidation ändern: M. Horner, S. Hünig, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6122; H. Fujihara, H. Mima, T. Erata, N. Furukawa, *ibid.* **1992**, 114, 3117. Auch eine Verknüpfungsisomerisierung bei Übergangsmetallkomplexen kann zu einer solchen molekularen Hysterese führen: M. Sano, H. Taube, *ibid.* **1991**, 113, 2327; A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1994**, 116, 9399.

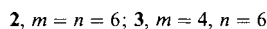
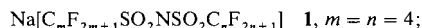
## Gestaffelte und verdrehte Difluormethylengruppen in Perfluoralkylketten – die Struktur von $M[C_4F_9SO_2NSO_2C_4F_9]$ ( $M = Na, K$ )\*\*

Lixin Xue, Darryl D. DesMarteau\* und William T. Pennington\*

Im Gegensatz zu *n*-Alkanen mit ihrer perfekt gestaffelten Konformation nimmt das Kohlenstoffrückgrat eines perfluorierten *n*-Alkans eine Helixkonformation ein.<sup>[1]</sup> Dies liegt wahrscheinlich an dem verglichen mit Wasserstoff größeren van-der-Waals-Radius von Fluor; durch Rotation um die C-C-Bindung wird der Abstand zwischen Fluoratom benachbarter C-Atome vergrößert.<sup>[2]</sup>

Polytetrafluorethen hat unter Normalbedingungen eine Helixstruktur, bei höheren Drücken findet jedoch ein Fest-fest-Phasenübergang zu einer planaren Zickzack-Konformation statt.<sup>[3,4]</sup> Ähnliche Übergänge treten bei perfluorierten *n*-Alka-

nen auf, allerdings bei beträchtlich niedrigeren Drücken.<sup>[5]</sup> Kürzlich wurde postuliert, daß kurze perfluorierte Kohlenstoffketten unter Normalbedingungen eher eine planare Zickzack-Struktur als eine Helixstruktur einnehmen, wenn sie an der Oberfläche eines Substrats dicht gepackt sind.<sup>[6]</sup> Dabei wurden Strukturen dünner, auf Glas aufgetragener Filme aus Perfluordecansäure mit einer Kombination aus Röntgenkleinwinkelstreuung, Beugung unter streifendem Einfall und Molecular Modeling untersucht. Die Verbindung liegt in Form von zwei Phasen vor, und das beste Modell für beide enthielt nicht verdrehte Kohlenstoffketten.



Röntgenstrukturanalysen der Natriumsalze **1–3** von Bis(perfluoralkyl)sulfonylimiden lieferten konkretere Beweise dafür, daß die Seitenketten dieser perfluorierten Verbindungen ähnliche Strukturen aufweisen. Hier berichten wir über die Kristallstruktur von **1**, einer repräsentativen Verbindung dieser Reihe,<sup>[7]</sup> und stellen diese der Struktur des Kaliumderivats von **1**, der Verbindung **4**, gegenüber.<sup>[8]</sup> Eine umfassendere Diskussion all dieser Verbindungen wird folgen.<sup>[9]</sup>

Die bemerkenswerte Acidität von Bis[(perfluoralkyl)sulfonyl]imiden<sup>[10,11]</sup> beruht zum Teil auf der Resonanzstabilisierung der konjugierten Säure-Anionen. Sie können wegen der ausgedehnten Ladungsdelokalisierung über das  $-SO_2-N-SO_2-$ -Gerüst als mehrzählige Liganden dienen, die an viele Metallzentren binden und so ein Optimum an elektrostatischen Wechselwirkungen erreichen können.<sup>[12]</sup> Diese führen zur Bildung ionischer, hydrophiler und perfluorierter, hydrophober Bereiche, die sich typischerweise zu Schichten zusammenlagern und aus einem ionischen Kern sowie einer perfluorierten Oberfläche bestehen.<sup>[13,14]</sup> Dies trifft auch auf **1** zu; das Natriumion (Abb. 1 links) steht in starker Wechselwirkung mit dem Stick-

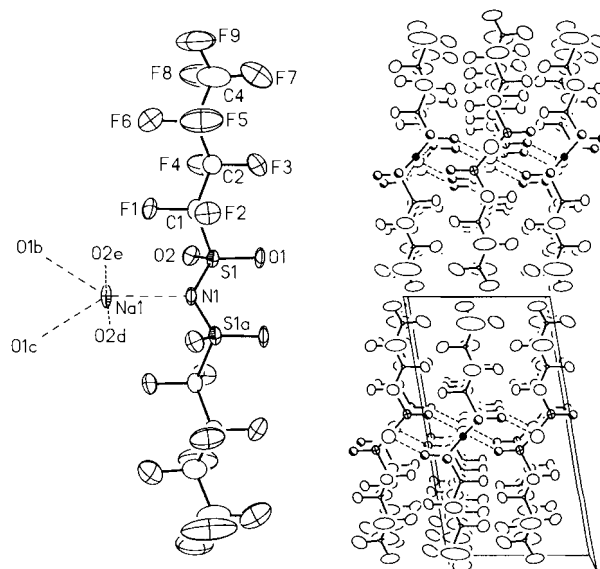


Abb. 1. Links: Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Atombezeichnungen, die einen Kleinbuchstaben enthalten, wurden durch folgende Symmetrieeoperationen generiert: a)  $1 - x, y, 1/2 - z$ ; b)  $x, y - 1, z$ ; c)  $1 - x, y - 1; 1/2 - z$ ; d)  $1 - x, -y, -z$ ; e)  $x, -y, 1/2 + z$ . Rechts: Darstellung der Kristallpackung in **1**; Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Der Ursprung befindet sich an der unteren linken hinteren Ecke. Richtungen: + *x* weist nach oben, + *y* nach vorne, + *z* nach rechts. Die Schwefelatome sind als Ellipsoide mit Kreuzen, die Natriumionen als große offene Kreise, die Fluoratome als mittelgroße Ellipsoide, die Sauerstoffatome als schattierte Kreise, die Stickstoffatome als schwarze sowie die Kohlenstoffatome als kleine weiße Kreise abgebildet.

[\*] Dr. D. D. DesMarteau, Dr. W. T. Pennington, L. Xue  
 Department of Chemistry  
 Hunter Research Laboratory, Clemson University  
 Clemson, SC 29634-1905 (USA)  
 Telefax: Int. + 864/656-6613  
 E-mail: bill.pennington@ces.clemson.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9133028, CHE-9207230 und OSR-9108772) und dem Department of Energy (Cooperative Agreement DE-FC02-91ER-75666, „DOE/EPSCoR Research Implementation Plan“) unterstützt.