

Abbildung 2. Kinetische Kurven für MNBDH und pHPA bei der Umsetzung mit Peroxidase und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabelle 2. Ergebnisse der Realprobenuntersuchung. Die Angaben beziehen sich auf den  $\alpha$ -D-Glucose-Gehalt.<sup>[a]</sup>

Methode	Apfelsaft [g L <sup>-1</sup> ]	Orangensaft [g L <sup>-1</sup> ]	Cola [g L <sup>-1</sup> ]	Zitronentee [Gew.-%]
ABTS <sub>405</sub>	20.6 ± 0.4	25.4 ± 1.1	41.1 ± 0.6	20.6 ± 1.0
ABTS <sub>649</sub>	20.9 ± 0.6	26.0 ± 1.4	42.4 ± 0.8	20.6 ± 1.3
ABTS <sub>732</sub>	21.0 ± 0.5	26.0 ± 1.0	42.7 ± 0.6	20.3 ± 1.0
MNBDH	22.0 ± 0.4	26.4 ± 0.5	44.2 ± 2.1	20.0 ± 1.2
pHPA	20.8 ± 2.1	26.1 ± 1.4	50.0 ± 1.7	15.3 ± 1.4

[a] Die Fehlerangaben ergeben sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes der Achtfachbestimmung.

zur Vorbereitung verdünnt (10000-fach für die Detektion mittels ABTS und pHPA sowie 50000-fach bei Verwendung von MNBDH). Der Zitronentee wurde eingewogen (0.5 g auf 10 mL bidestilliertes Wasser) und anschließend ebenso verdünnt.

Alle Bestimmungen wurden mit Hilfe von Mikrotiterplatten-Readern durchgeführt.

Glucoseoxidase(GOD)-Reaktion (I): 50  $\mu\text{L}$  einer Lösung von 15 mg GOD in 10 mL Acetatpuffer (pH = 5.5; 0.01M) werden zu 100  $\mu\text{L}$  einer glucosehaltigen Lösung gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wird 15 min bei 37 °C inkubiert.

GOD-Reaktion (II): wie für Reaktion (I) beschrieben, aber mit 20  $\mu\text{L}$  GOD-Lösung und 40  $\mu\text{L}$  Glucoselösung.

GOD-Reaktion (III): wie für Reaktion (I) beschrieben, aber die GOD-Lösung wird in Phosphatpuffer (pH = 5.8; 0.01M) angesetzt.

Bestimmung mit Peroxidase (POD) und ABTS: Zu der Mischung aus Reaktion (I) werden 50  $\mu\text{L}$  einer Lösung von 0.5 mg POD und 5.5 mg ABTS in 10 mL Acetatpuffer (pH = 5.5; 0.01M) pipettiert. Nach guter Durchmischung und 10 min Inkubationszeit bei Raumtemperatur wird die Extinktion der Proben bei den Wellenlängen 405, 649 und 732 nm bestimmt.

Bestimmung mit POD und pHPA: Zu der Mischung aus Reaktion (II) werden 50  $\mu\text{L}$  einer Lösung von 2.5 mg POD und 7.6 mg pHPA in 50 mL Ammoniumpuffer (pH = 9.5; 0.01M) gegeben. Nach Durchmischen und 15 min Inkubation bei Raumtemperatur wird die Fluoreszenz der Proben mit einer Anregungswellenlänge von 320 nm und einer Emissionswellenlänge von 405 nm bestimmt.

Bestimmung mit POD und MNBDH: 1 mg MNBDH wird in 10 mL Acetonitril gelöst. 1.4 mL dieser Lösung werden zu einer Lösung von 2.5 mg POD in 10 mL Phosphatpuffer (pH = 5.8; 0.01M) gegeben. Von der so erhaltenen Lösung werden 40  $\mu\text{L}$  zu der Mischung aus Reaktion (III) pipettiert. Nach Durchmischen und 10 min Inkubationszeit bei Raumtemperatur wird die Fluoreszenz der Proben mit einer Anregungswellenlänge von 470 nm und einer Emissionswellenlänge von 545 nm bestimmt.

Eingegangen am 6. Dezember 1999 [Z14358]

- [1] a) H. Gallati, H. Brodbeck, *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* **1989**, *20*, 221–225; b) P. J. Tarcha, V. P. Chu, D. Whittier, *Anal. Biochem.* **1987**, *165*, 230–233.
- [2] a) S. Muramatsu, W. Takasaki, M. Uchiyama, Y. Komokata, Y. Tanaka, H. Takahagi, *J. Immunoassay* **1996**, *17*, 13–27; b) L. A. Marquez, H. B. Dunford, *Biochemistry* **1997**, *36*, 9349–9355.
- [3] a) K. K. Mäkinen, J. Tenovuo, *Anal. Biochem.* **1982**, *126*, 100–108; b) R. E. Childs, W. G. Bardsley, *Biochem. J.* **1975**, *145*, 93–103.
- [4] a) K. Zaitu, Y. Ohkura, *Anal. Biochem.* **1980**, *109*, 109–113; b) G. G. Guilbault, P. J. Brignac, M. Juneau, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1256–1263.
- [5] H. Hwang, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta* **1985**, *170*, 347–352.
- [6] a) L. Casella, S. Poli, M. Gulotti, C. Selvaggini, T. Bringhelli, A. Marchesini, *Biochemistry* **1994**, *33*, 6377–6386; b) R. H.-H. Kurth, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.
- [7] R. K. Beasley, C. E. Hoffmann, M. L. Rueppel, J. W. Worley, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1110–1114.
- [8] A. Büldt, U. Karst, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1893–1898.
- [9] A. Büldt, U. Karst, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3003–3007.
- [10] ABTS wird bei der Nachweisreaktion zum Radikalkation oxidiert; dieses weist eine intensiv grüne Farbe auf und zeigt im UV/Vis-Spektrum Absorptionsmaxima bei 405, 415, 649, 732 und 815 nm.
- [11] Das Phenolderivat pHPA wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dimerisiert; das gebildete Biphenol fluoresziert im alkalischen Medium (pH 9.5) mit einem Anregungsmaximum von 323 nm und einem Emissionsmaximum von 403 nm.

## Die Struktur von $\text{IF}_3$ \*\*

Sevim Hoyer und Konrad Seppelt\*

Iod bildet vier binäre neutrale Fluoride,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_3$  und  $\text{IF}$ , und somit die größte Zahl von Fluoriden zumindest unter den Nichtmetallen. Der Kenntnisstand über diese Verbindungen ist sehr unterschiedlich.  $\text{IF}_7$  hat eine pentagonal-bipyramidale Struktur, wie seit langem angenommen, aber erst vor kurzem akkurat bestimmt wurde, und weist nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall auf.<sup>[1]</sup>  $\text{IF}_5$ , das am genauesten untersuchte Fluorid des Iods, ist quadratisch-pyramidal aufgebaut; das Iodatombefindet sich ein wenig oberhalb der Basisebene, die durch die vier basalen Fluoratome gebildet wird.<sup>[2]</sup> Es weist eine Fülle intermolekularer Wechselwirkungen im Kristall auf, die seine Molekülstruktur jedoch nicht nennenswert beeinflussen.<sup>[3]</sup> Beide Verbindungen sind thermisch stabil und Paradebeispiele für verschiedenste Struktur-Bindungs-Modelle und -Theorien.

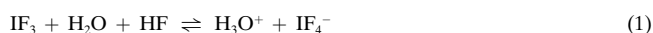
Der Kenntnisstand über  $\text{IF}_3$  und  $\text{IF}$  ist dagegen geringer.  $\text{IF}_3$  ist offensichtlich das instabilste binäre Fluorid des Iods. Mit der Differentialthermoanalyse wurde eine Zersetzungstemperatur von  $-28^\circ\text{C}$  bestimmt ( $\text{IF}$  zersetzt sich bei  $-14^\circ\text{C}$ ).<sup>[4]</sup> Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur Stabilität der Homologen von  $\text{IF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$  und  $\text{BrF}_3$ .

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, S. Hoyer  
Freie Universität Berlin  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-838-4289  
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

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

Wird Iod mit verdünntem elementarem Fluor bei tiefen Temperaturen umgesetzt, erhält man  $\text{IF}_3$ , das frei von  $\text{IF}_5$  ist.<sup>[5]</sup> Der gelbe Feststoff ist in allen gängigen Lösungsmitteln entweder unlöslich oder er reagiert mit ihnen, so dass Strukturinformationen bisher nur mit der Schwingungsspektroskopie erhalten werden konnten.<sup>[6]</sup>

Es war schon bekannt, dass sich  $\text{IF}_3$  spurenweise in wasserfreiem HF löst, wie an einer leichten Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist. Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Mengen erhöht die Löslichkeit, wobei die Lösung eine tiefgelbe Farbe mit einem Stich ins Bräunliche annimmt.<sup>[6]</sup> Normalerweise reagieren alle Halogenfluoride mit Wasser unter Hydrolyse, dies wird auch für  $\text{IF}_3$  beschrieben.<sup>[6]</sup> Wir nehmen jedoch an, dass Wasser in kleinen Mengen nur als Base fungiert [Gl. (1)].



Damit gelangt genug  $\text{IF}_3$  in Lösung, um Materialtransport und Umkristallisation zu ermöglichen. Erhalten wird  $\text{IF}_3$  in Form sehr dünner, gelber Plättchen. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt eine polymere Struktur (Abbildung 1), aus der ein planares, T-förmiges Molekül heraus-

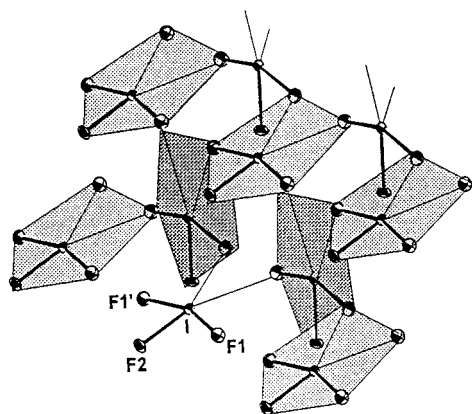


Abbildung 1. Ausschnitt der Struktur von  $\text{IF}_3$  im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: I-F1 198.3(3), I-F2 187.2(4), I...F1 276.9(3); F1-I-F2 80.2(1), F1-I-F1' 160.3(2), F1...I...F1' 59.5(1).

gegriffen werden kann, wenn man nur die drei kleinsten I-F-Abstände berücksichtigt (187.2(4),  $2 \times 198.3(3)$  pm). Diese Struktur des  $\text{IF}_3$ -Moleküls entspricht der Erwartung, außerdem auch die Tatsache, dass die beiden in einem Winkel von  $160.3(2)^\circ$  zueinander stehenden I-F-Bindungen länger sind als die mittlere, und dass alle Fluoratome des planaren Moleküls sich innerhalb einer Hemisphäre befinden. Beachtenswert sind jedoch die intermolekularen I-F...I-Brücken, deren Länge von 276.9(3) pm diese Fluoratome als zur Koordinationssphäre zweier Iodatome gehörend ausweist. Es ist nicht verwunderlich, dass es nur die schwächer gebundenen Fluoratome sind, die an diesen Brücken beteiligt sind. Das Auffallende ist nunmehr, dass das resultierende Koordinationspolyeder für das Iodatom ein planares Fünfeck ist. Dies steht im Unterschied zur Struktur von festem  $\text{BrF}_3$ , in welcher die Koordinationssphäre des T-förmigen Moleküls durch einen

weiteren Fluorkontakt zu einem planaren Viereck ergänzt wird.<sup>[7]</sup> Festes  $\text{ClF}_3$  kann am ehesten als reines Molekülgitter beschrieben werden.<sup>[8]</sup> Während in der Struktur von  $\text{BrF}_3$  das Anion  $\text{BrF}_4^-$  vorgebildet zu sein scheint, erinnert die Struktur von  $\text{IF}_3$  an das  $\text{IF}_5^{2-}$ -Anion. Dieses hat nach schwingungsspektroskopischer und theoretischer Analyse in der Tat eine reguläre Fünfeckstruktur.<sup>[9]</sup> Für das isoelektronische  $\text{XeF}_5^-$  wurde diese sogar kristallographisch nachgewiesen.<sup>[10]</sup> Allerdings ist auch das  $\text{IF}_4^-$ -Anion mit planar-quadratischer Struktur bekannt.<sup>[11]</sup>

$\text{IF}_3$  unterscheidet sich hinsichtlich der Struktur ebenfalls erheblich von  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ , das bekanntlich ein doppelt chlorverbrücktes, planares Dimer bildet. Interessant ist dessen Übergang zum kürzlich in Reinform hergestellten und strukturell charakterisierten  $\text{CF}_3\text{ICl}_2$ .<sup>[12]</sup> Dieses bildet planare Schichten mit schwachen Chlorbrücken, was in Abhängigkeit davon, welche Wechselwirkungen zwischen Chloratomen und Iodatom noch berücksichtigt werden, zu einer tetragonal-planaren oder einer pentagonal-planaren Koordination am Iodatom führt.

Eine pentagonal-planare Baueinheit wurde bei einem Hauptgruppenelement möglicherweise erstmals bei  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Verbindungen entdeckt, z.B. bei  $\text{CH}_3\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ,<sup>[13]</sup> die im weitesten Sinne als isoelektronisch zu  $\text{IF}_3$  betrachtet werden können.

Bekanntlich ist die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe der Ligand, der einem Fluoratom in vieler Hinsicht am ähnlichsten ist, wenn er auch viel weniger zur Bildung von verbrückten Strukturen neigt.<sup>[14]</sup> In  $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$  wird die T-förmige Molekülstruktur nur durch eine (und zudem schwächere) I...F-Te-Wechselwirkung zu einem planaren Viereck erweitert, genau wie dies auch im festen  $\text{Br}(\text{OTeF}_5)_3$  gefunden wird<sup>[15]</sup> (Abbildung 2).

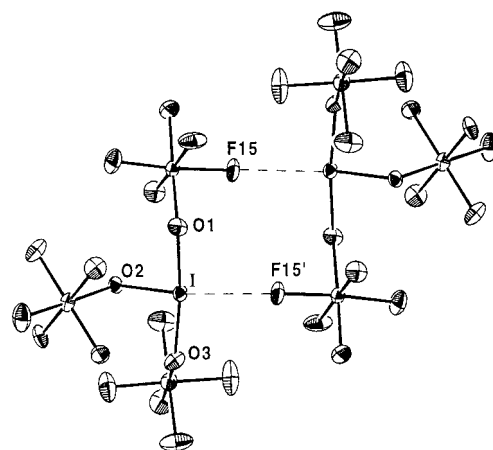


Abbildung 2. Struktur von  $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$  im Kristall (ORTEP-Darstellung). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: I-O1 208.3(5), I-O2 193.5(5), I-O3 203.3(6), I...F15 283.3(5), Te-O 183.9(5)–190.8(5), Te-F 180.8(5)–184.4(5) (F15); O1-I-O2 86.8(2), O1-I-O3 170.6(2), O2-I-O3 88.2(2), O2-I...F15' 171.2(2).

### Experimentelles

$\text{IF}_3$ : Ein  $\text{Ar}/\text{F}_2$ -Gemisch (10:1) wird langsam durch eine Suspension von  $\text{I}_2$  in  $\text{CFCl}_3$  in einem Polyperfluorethertetrafluorethen (PFA)-Gefäß bei  $-45^\circ\text{C}$  bis zum völligen Verschwinden von  $\text{I}_2$  geleitet. Es bildet sich ein

gelber Feststoff; die Ausbeute ist quantitativ. Raman-Spektrum: (krist.,  $-130^{\circ}\text{C}$ ): 631 (23), 620 (73), 487 (100), 427 (14), 328 (15), 211 (45)  $\text{cm}^{-1}$ , siehe auch Lit. [6]. Nach Abpumpen des Lösungsmittels wird wasserfreies HF aufkondensiert und durch Öffnen der Apparatur bei  $-50^{\circ}\text{C}$  solange Zutritt für eine kleine Menge Wasser geschaffen, bis sich das  $\text{IF}_3$  unter Umschütteln fast oder ganz gelöst hat und das HF eine gelbbraune Farbe angenommen hat. Erwärmen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  und langsames Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  liefert  $\text{IF}_3$  in Form hellgelber Plättchen. – Röntgenstrukturanalyse: Mit einer Spezialapparatur<sup>[16]</sup> wird ein geeigneter Kristall auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen. Orthorhombisch, Raumgruppe  $P_{cmn}$ ,  $a = 465.0(1)$ ,  $b = 665.5(1)$ ,  $c = 875.5(1)$  pm,  $V = 270.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $T = -135^{\circ}\text{C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Scanbreite  $0-3^{\circ}$ , Belichtungszeit 10 s pro Aufnahme, 3279 gemessene, 465 unabhängige Reflexe, 23 Parameter,  $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.031$ ,  $wR_2 = 0.058$ . Nach semiempirischer Absorptionskorrektur (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen<sup>[17]</sup> durchgeführt.

$\text{I}(\text{OTeF}_3)_3$ :<sup>[18]</sup> In einem Quarzgefäß werden auf 635 mg (2.5 mmol) Iod bei  $-196^{\circ}\text{C}$  20 mL  $\text{CFCl}_3$ , 1.65 g (7.5 mmol)  $\text{IF}_3$  und 9.13 g (12.5 mmol)  $\text{B}(\text{OTeF}_3)_3$  kondensiert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden langsam alle flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Es bleibt eine orangerote Flüssigkeit zurück, die langsam kristallisiert; die Ausbeute ist fast quantitativ.  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$ ):  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A = -48.21$ ,  $\delta_B = -45.55$ ,  $J(\text{AB}) = 175 \text{ Hz}$ ,  $J(^{125}\text{Te}-\text{F}) = 3699 \text{ Hz}$ ; Raman-Spektrum (krist.,  $-150^{\circ}\text{C}$ ): 807 (20), 760 (16), 750 (8), 738 (15, sh), 730 (22), 719 (57), 713 (32, sh), 700 (62), 689 (60), 666 (97), 642 (15, sh), 635 (35), 596 (42), 492 (60), 470 (100), 449 (65), 390 (12), 346 (15), 326 (32), 314 (22, sh), 298 (25), 254 (37), 235 (59), 228 (31, sh), 215 (11), 201 (12), 177 (49), 162 (22), 130 (85), 109 (16), siehe auch Lit. [18]. – Röntgenstrukturanalyse: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1447.8(1)$ ,  $b = 973.4(1)$ ,  $c = 1027.4(1)$  pm,  $\beta = 91.42(1)^{\circ}$ ,  $V = 1447.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $T = -128^{\circ}\text{C}$ ,  $Z = 4$ , 14936 gemessene, 1485 unabhängige Reflexe,  $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.049$ ,  $wR_2 = 0.128$ .

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411036 ( $\text{IF}_3$ ) und -411037 ( $\text{I}(\text{OTeF}_3)_3$ ) angefordert werden.

Eingegangen am 9. Dezember 1999 [Z14377]

- [1] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526; T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Solid State Chem.* **1993**, *103*, 275–279; R. Marx, A. R. Mahjoub, K. Seppelt, R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 585–593.
- [2] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1567–1568.
- [3] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1071–1074.
- [4] M. Schmeißer, P. Sartori, D. Naumann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 590–593.
- [5] M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4214–4220.
- [6] D. Naumann, E. Renk, E. Lehmann, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 395–403.
- [7] A. M. Ellern, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, V. F. Sukhovverkhov, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, *36*, 1393–1396; R. D. Burbank, F. N. Bensey, Jr., *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 982–983.
- [8] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 602–608.
- [9] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711–4716.
- [10] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351–3361.
- [11] K. O. Christe, D. Naumann, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 59–62; X. Zhang, K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 491–500.
- [12] R. Minkwitz, M. Berkel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5041–5044.
- [13] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6762–6768, siehe auch: S. Husebye, S. Esperas, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3293–3304.
- [14] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 890–901, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 877–888.

- [15] I. Hwang, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *28*, 2561–2567.
- [17] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**; SHELXS-93, Göttingen, **1993**.
- [18] K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1920–1926.

## $\sigma$ -Homokonjugation in cyclisch präorientierten N4-(Radikal-)Kationen – $\text{N} \cdots \text{N}$ -Bindungslängen $> 2 \text{ \AA}^{**}$

Kai Exner,\* Birgit Großmann, Georg Gescheidt, Jürgen Heinze, Manfred Keller, Thomas Bally, Pavel Bednarek und Horst Prinzbach\*

(pp) $\sigma$ -Konjugation, Elektronendelokalisierung zwischen kollinearen p-Orbitalen, ist ein Grenzfall in der Theorie der chemischen Bindung.<sup>[1]</sup> Ihr effizientes Auftreten ist an sehr strikte, präparativ nur schwer erreichbare strukturelle Voraussetzungen geknüpft. Ausgehend von Käfig-fixierten Cyclobutanen **A** ( $\text{X} = \text{C}$ , (Iso-)Pagodane), entsprechend präorientierten Dienen **B** ( $\text{X} = \text{C}$ , (Iso-)Pagodadiene/(Seco-)Dodecahedradiene) oder Bisdiazenen/Bisdiazentetroxiden **B** ( $\text{X} = \text{N}$ , NO) konnte wirksame  $\sigma$ -Homokonjugation oder  $\sigma$ -Bishomoaromatizität in 3C/3(2)e-Kationen **D** ( $\text{X} = \text{C}$ ),<sup>[2]</sup> in 4C(N)/3(2)e-Kationen **C** ( $\text{X} = \text{C}$ , NO)<sup>[3, 4]</sup> und 4N/5(6)e-Anionen **C** ( $\text{X} = \text{N}$ )<sup>[5]</sup> beobachtet werden. Hier berichten wir über  $\sigma$ -Homokonjugation in Tetraaza-Ionen des Typs **D** ( $\text{X} = \text{N}$ ), erzeugt durch Protonierung oder durch Einelektronenoxidation von Tetrazolidinen des Typs **E**.<sup>[6]</sup> Diese – die ersten ihrer Art<sup>[7]</sup> – sind all-*cis*-alkyliert und weisen vier n-Elektronenpaare ekliptisch auf der gleichen Molekülseite platziert auf; sie sind aus Bisdiazenen des Typs **B** zugänglich geworden.<sup>[8]</sup>

[\*] Dr. K. Exner, Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Keller  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-5987  
E-mail: horst.prinzbach@organik.chemie.uni-freiburg.de  
Dr. B. Großmann, Prof. Dr. J. Heinze  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Priv.-Doz. Dr. G. Gescheidt  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel  
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)  
Prof. Dr. T. Bally, Dipl.-Chem. P. Bednarek  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Fribourg  
Perolles, 1700 Fribourg (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG. Dank gilt Dipl.-Chem. V. Peron und B. Geiser für technische Assistenz.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandt/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.