

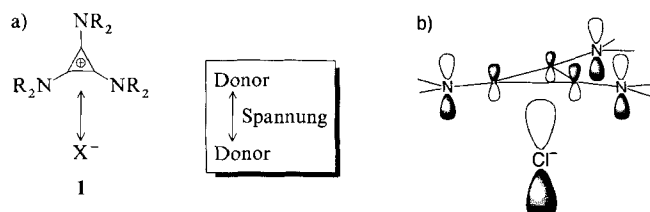
Folgen einer elektrostatischen „Zwangsehe“ zweier elektronenreicher Teilchen: gespannte Ionenpaare**

Robert Weiß*, Thomas Brenner, Frank Hampel und Alexander Wolski

Professor Paul von Rague Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

Zwei translatorisch unabhängige elektronenreiche Teilchen stoßen sich prinzipiell ab, außer wenn sie gegensinnig geladen wären und somit in einem geeigneten Solvens ein Ionenpaar bilden würden. Unter dieser Voraussetzung könnte sich eine neuartige interionische Spannung aufbauen, die aus der interionischen Orbitalrepulsion resultieren würde und sich gegebenenfalls in der erhöhten Reaktivität beider ionischer Komponenten gegenüber anderen Reagentien äußern sollte. Um dies zu belegen, müßte man Salze synthetisieren, in denen elektronenreiche Kationen mit elektronenreichen Anionen kombiniert sind. Kationen sind jedoch gemeinhin Elektronenmangelsysteme; die entscheidende Ausnahme von dieser Regel sind Trisdialkylamino-substituierte Cyclopropenylum-Ionen, die nach Gerson et al. als Elektronenüberschußsysteme betrachtet werden können^[1]. Diese elektronischen Eigenschaften bewirken deren ungewöhnliches Verhalten im Vergleich zu anderen Carbeniumionen: Beispielsweise fungiert das Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-Ion (TDA-Kation) als Donorkomponente in tieffarbigen Charge-Transfer(CT)-Salzen mit Tetracyanethylen (TCNE) oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ)^[2, 3]. Gegenüber elektronendefizienten Anionen des Typs ElCl_6^- ($\text{El} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$) verhält sich das TDA-Kation ebenfalls als Donor, wobei tieffarbige „inverse CT-Salze“ mit eindimensionalen Stapelstrukturen resultieren^[4–8]. TDA-Salze lassen sich leicht zu stabilen, isolierbaren Radikaldikationsalzen^[9–11] oxidieren.

Kombiniert man dieses Kation mit Donor-Anionen (z.B. Halogenid-Ionen), so gelangt man zu Ionenpaaren des Typs **1**, die – wie oben gefordert – zwei entgegengesetzt geladene Elektronenüberschußsysteme als elektronische Antagonisten enthalten (Schema 1 a). Dies zeigt sich schon darin, daß trotz gegensinniger Ladung dieser Ionen die $E_{1/2}$ -Werte für die Oxidation des TDA-Kations und die des Chlorid-Anions mit jeweils ca. 1.4 V (vs Ag/AgCl ; 0.1 N $\text{NEt}_4\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$) nahezu bei denselben Werten liegen^[12, 13]. Am Punkt maximaler elektrostatischer Anziehung zwischen den konstituierenden Ionen von **1** (zentrosymmetrische Anordnung) wäre auch deren Orbitalrepulsion maximal wirksam. Letztere sollte für die entsprechende HOMO/HOMO-Wechselwirkung wegen der gleichen lokalen Symmetrie der wechselwirkenden Orbitale gemäß Schema 1 b besonders ausgeprägt sein.



Schema 1. a) **1**: $\text{X}^- = \text{Halogenid}$; **1a**: $\text{X}^- = \text{Chlorid}$, $\text{R} = \text{Methyl}$ (TDACl). b) Wechselwirkende Orbitale bei der HOMO/HOMO-Wechselwirkung zwischen den Ionen in **1a**.

Wir schlossen daraus, daß TDA-Halogenide gegenüber anderen bekannten salzartigen Halogeniden eine deutlich verringerte Tendenz zur Bildung innerer Ionenpaare in dipolar aprotischen Solventien aufweisen und deshalb möglicherweise höchst effektive Quellen nackter Halogenid-Ionen sein sollten. Zur Überprüfung dieser Hypothese haben wir das leicht zugängliche^[9] Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-chlorid (TDACl) **1a**, mit Acceptoren umgesetzt und dabei eine Koordinationsbereitschaft festgestellt, die unsere Erwartungen weit übertroffen hat. In dieser Arbeit berichten wir über neuartige Verbindungen mit Wasserstoffbrücken, deren Bildung als Folge der oben definierten Ionenpaarspannung gedeutet werden kann.

So konnten wir zeigen, daß sich aus Lösungen von Carbonsäuren der verschiedensten Strukturtypen in CH_2Cl_2 und in Gegenwart von TDACl **1a** mit unpolaren Solventien wie Et_2O oder CCl_4 definierte 1:1-Addukte ausfällen lassen. Tabelle 1 gibt eine

Tabelle 1. Auswahl von TDACl-Addukten mit organischen Säuren und Phenolen.

| Adduktkomponente (AK) | TDACl:AK | Adduktkomponente (AK) | TDACl:AK |
|-----------------------------|------------------|-----------------------|----------|
| Benzoessäure | 1:1 (2) | Phenol | 1:1 |
| <i>p</i> -Chlorbenzoessäure | 1:1 | <i>o</i> -Nitrophenol | 1:1 |
| <i>p</i> -Nitrobenzoessäure | 1:1 | <i>p</i> -Kresol | 1:1 |
| Toluolsulfonsäure | 1:1 | <i>o</i> -Kresol | 1:1 |
| Benzilsäure | 1:1 | 2,4-Dichlorphenol | 1:1 |
| Zimtsäure | 1:1 | 2,4,6-Trinitrophenol | 1:1 |
| Ameisensäure | 1:1 | 1-Naphthol | 1:1 |
| Essigsäure | 1:1 | 2-Naphthol | 1:1 |
| Chloressigsäure | 1:1 | | |
| Dichloressigsäure | 1:1 | | |
| Trichloressigsäure | 1:1 | | |
| Trifluoressigsäure | 1:1 | | |
| Oxalsäure | 2:1 | | |
| Fumarsäure | 2:1 | | |
| Acetylendicarbonsäure | 2:1 | | |

Auswahl der erhaltenen Addukte wieder. Dabei fällt auf, daß in der homologen Reihe der aliphatischen Carbonsäuren ab der Propionsäure die Adduktbildung unterbleibt. Neben der abnehmenden Säurestärke der Addukt Komponente könnte dies möglicherweise auf abnehmende Gitterenergie durch zunehmend sperrige Alkylreste zurückzuführen sein.

Für das Benzoessäure-Addukt **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1). Dieses Addukt läßt sich aus einer

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. T. Brenner, Dr. F. Hampel, Dr. A. Wolski
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

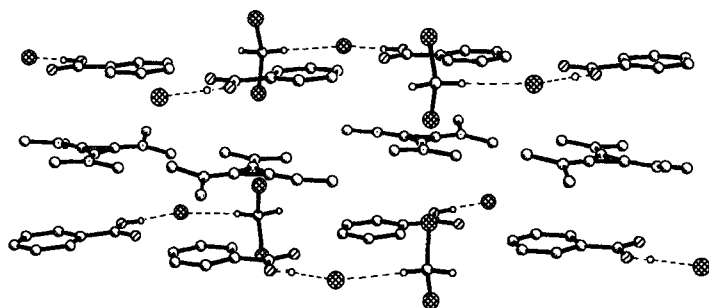
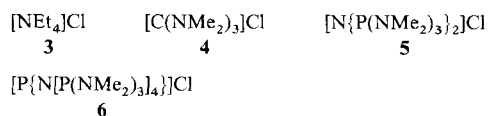


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Kugeln mit Linienschraffur entsprechen O-Atomen, solche mit Kreuzschraffur Cl-Atomen, solche mit Punkten N-Atomen; weiße große Kugeln entsprechen C-, kleine weiße H-Atomen.

äquimolaren Lösung der beiden Komponenten in CH_2Cl_2 durch vorsichtiges Übersichten mit Et_2O und Stehenlassen der Reaktionsmischung bei -18°C in Form farbloser Kristalle gewinnen^[14]. Die asymmetrische Einheit der Struktur von 2 enthält neben TDACl je ein Molekül Benzoesäure und ein CH_2Cl_2 -Molekül als Solvat. Das Chlorid-Ion von TDACl bildet mit dem aciden Proton der Benzoesäure eine starke Wasserstoffbrückenbindung aus ($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 1.988, $\text{O}-\text{H}$ 0.891, $\text{O}\cdots\text{Cl}$ 2.870 Å) und eine zweite, sehr schwache, zu einem Proton des Solvatmoleküls CH_2Cl_2 ($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 2.554 Å). Der Winkel der $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$ -Einheit beträgt 170° . Obwohl die Cyclopropenylm-Ionen und Benzoesäure-Moleküle alternierend gestapelt sind, zeigt der Aufbau der Struktur, daß dies nicht auf π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Daß letztere auch gar keine Voraussetzung für eine erfolgreiche Adduktbildung sind, geht aus der Bildungstendenz von Addukten mit aliphatischen Carbonsäuren klar hervor (Tabelle 1). Demnach ist die starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonsäure und dem Cl^- -Ion der entscheidende energetische Faktor bei dieser Adduktbildung.

Andere exzellente Chloridspender wie die Salze 3–6 können keine vergleichbaren Addukte bilden. Dies ist besonders bemerk-



kenswert bei den Phosphoniumsalzen 5 und 6, die aufgrund jüngster Untersuchungen^[15] nackte Chlorid-Ionen hoher Reaktivität enthalten sollten. Die mögliche Schlußfolgerung, daß voluminöse sphärische Chloridsalze aus sterischen Gründen nicht zur Adduktbildung mit Carbonsäuren befähigt seien, ist nicht stichhaltig, denn das Guanidiniumsalz 4, dessen planares Kation dem von TDACl in geometrischer Hinsicht weitgehend ähnelt, vermag dennoch keine Addukte mit Wasserstoffbrücken des oben vorgestellten Typs zu bilden.

Mit zwei Moläquivalenten TDACl 1a erhält man mit Dicarbonsäuren analog die entsprechenden 2:1-Addukte. Diese Adduktbildung ist mit einem Aufbrechen der polymeren Wasserstoffbrücken dieser Carbonsäuren verbunden^[16] und führt deshalb zu deren Auflösung in CH_2Cl_2 . Durch Ausfällen mit unpolaren Solventien lassen sich diese 2:1-Addukte in analysenreiner Form als stabile Verbindungen gewinnen. Isolierbare Addukte von Carbonsäuren und Cl^- -Ionen, die über Wasserstoffbrücken verknüpft sind, waren unseren Wissens bisher nicht bekannt. Die Triebkraft ihrer Bildung muß erheblich sein, da dies die Aufhebung der klassischen, energiearmen Assoziationsmuster organischer Säuren voraussetzt^[16].

TDACl bildet auch mit Phenol und Phenolderivaten neuartige Addukte. In Tabelle 1 sind einige dieser Addukte aufgeführt. Beim Umkristallisieren eines primären 1:1-Addukts von Phenol mit TDACl aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ unter obigen Bedingungen, wurde ein 2:1-Phenol/TDACl-Addukt 7 kristallin erhalten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 2 dargestellt.

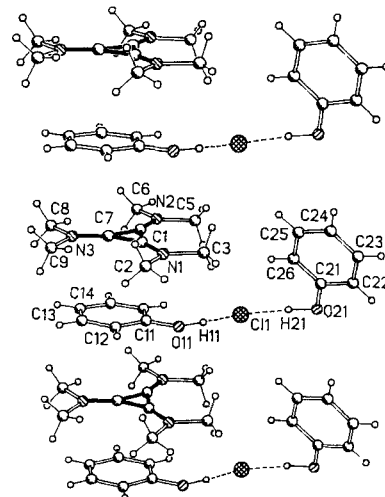


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: $\text{Cl1}-\text{H11}$ 2.003(3), $\text{Cl1}-\text{O11}$ 3.034(9), $\text{O11}-\text{H11}$ 1.04(2), $\text{Cl1}-\text{H21}$ 2.126(8), $\text{Cl1}-\text{O21}$ 3.086(5), $\text{H21}-\text{O21}$ 0.96(2); $\text{H21}-\text{Cl1}-\text{H11}$ 120.94

stellt^[17]. Die TDACl- und Phenolmoleküle bilden einen Stapel, in dem die π -Elektronensysteme der Komponenten nahezu parallel zueinander liegen. Das Cl^- -Gegenion befindet sich in den Stapelzwischenräumen und ist an zwei Wasserstoffbrückenbindungen, die sich hinsichtlich ihrer Stärke deutlich unterscheiden, beteiligt. So bildet sich, nach den $\text{O}-\text{Cl}$ -Abständen zu urteilen, eine starke Wasserstoffbrücke zwischen dem Chlorid-Ion und der OH-Gruppe des zwischen zwei Cyclopropenylm-Ionen gesandwichen Phenolmoleküls ($\text{O}\cdots\text{Cl}$ 3.034, $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 2.003(3), $\text{O}-\text{H}$ 1.04(2) Å), während der entsprechende Abstand in der zweiten Wasserstoffbrücke, an der ein in den Gitterzwischenraum eingelagertes Phenolmolekül partizipiert, 3.086 Å beträgt ($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 2.126(8), $\text{O}-\text{H}$ 0.96(2) Å) und somit ein deutlich schwächeres Bindungssystem andeutet^[18]. Offensichtlich ist das im Stapel eingebaute Phenolmolekül wesentlich acider als das „freie“. Da beide aromatische Stapelkomponenten als Elektronenüberschußverbindungen zu klassifizieren sind, kommt ein vom Phenol zum TDACl gerichteter CT als mögliche Ursache für die Acidifizierung des gesandwichen Phenols nicht in Frage. Auch die bei einem Interplanarabstand von ca. 3.5 Å zu erwartende van-der-Waals-Attraktion zwischen den π -Elektronensystemen der Komponenten vermag den beobachteten Effekt nicht zu erklären. Eine Erklärungsmöglichkeit jedoch bestünde in der Annahme, daß die Phenolmoleküle im Stapel durch den elektrostatischen Feldeffekt der benachbarten Cyclopropenylm-Ionen acidifiziert werden. Letzterer würde sich auf die „freien“ Phenolmoleküle wegen derer wesentlich größerem Abstand von der kationischen Komponente deutlich weniger auswirken.

Das Koordinationsverhalten der Cl^- -Ionen in den TDACl-Salzen wurde bislang nicht beobachtet. Als Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten nehmen wir an, daß das Lösen der oben definierten Ionenpaarspannung eine zusätzliche thermodynamische Triebkraft erzeugt^[20].

Neben den in dieser Publikation vorgestellten Addukten wurden mit TDACl eine Fülle weiterer bisher unbekannter Wasserstoffbrückenaddukte mit diversen OH-, NH- und CH-Komponenten erhalten^[21]. Verwandte Phänomene konnten auch bei Verwendung anderer Halogenid-Ionen beobachtet werden. Bezüglich des Verhaltens der analogen Iodid-Salze vergleiche man z.B. die nachfolgende Publikation^[22]. Schließlich konnten auch andere Gegeniontypen wie N_3^- , OCN^- oder NO_2^- in analoger Weise aktiviert werden.

Eingegangen am 20. Juli,
veränderte Fassung am 15. Oktober 1994 [Z 7147]

Stichworte: Addukte · Cyclopropenylumverbindungen · Halogenverbindungen · Ionenpaare · Wasserstoffbrücken

- [1] F. Gerson, G. Plattner, Z. Yoshida, *Mol. Phys.* **1971**, *21*, 1027–1032.
- [2] R. Weiß, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] V. Jesch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [4] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1808–1811.
- [5] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 795–798.
- [6] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 912–913.
- [7] A. H. Grimmeiss, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1991**.
- [8] H. N. Schäfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [9] R. Weiß, K. Schlöter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3491–3494.
- [10] R. Weiß, A. H. Grimmeiss, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1447–1450.
- [11] R. Weiß, A. H. Grimmeiss, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 104–110.
- [12] R. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 589–592.
- [13] L. Ebersson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1984**, *38*, 439–459.
- [14] a) Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$; $M = 410.76$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcm$, $a = 11.544(4)$, $b = 13.206(8)$, $c = 13.784(3)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2101(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.298$ Mg m⁻³, Datensammlung auf einem Nicolet-R3mv-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) im Bereich $4^\circ < 2\theta < 57^\circ$; 3505 gemessene Reflexe, davon 2525 unabhängig; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus 4.11); Verfeinerung der Daten mit voller Matrix gegen F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL 93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert; 191 verfeinerte Parameter; R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0594$; $wR2 = 0.1511$. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [15] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1372.
- [16] J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz in *Structure Correlation*, Vol. 2 (Hrsg.: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**, S. 431–500.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **7** ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{O}_2$; $M = 391.9$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.1360(9)$, $b = 19.332(5)$, $c = 15.975(4)$ Å, $\beta = 94.45(2)^\circ$, $V = 2197.2(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.185$ Mg m⁻³, Datensammlung auf einem Huber-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) im Bereich $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$; 4611 gemessene Reflexe, davon 3889 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0103$); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**); Verfeinerung der Daten mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX76, G. M. Sheldrick, Cambridge, **1976**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; H11 und H12 wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert; alle anderen Wasserstoffatome wurden an geometrisch errechneten Koordinaten mit gemeinsamen U im Reitermodell verfeinert. 259 verfeinerte Parameter; R -Werte für $[F > 3\sigma(F)]$: $R = 0.0571$; $wR = 0.0237$ [14b].
- [18] In jüngster Zeit gelang uns die Klärung der Röntgenstruktur des TDACl/Phenol-1:1-Addukts. In der bisher unveröffentlichten Struktur beträgt der $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstand 2.936 Å und ist somit wesentlich kürzer als die beiden Abstände im TDACl/Bisphenol-Addukt. Literaturbekannt ist nur ein Beispiel für ein 1:1-H-Brückenbindungssystem zwischen p -Nitrophenol und dem elektronenreichen Methyltri(p -nitrophenoxy)phosphonium-chlorid [19]. Die Tatsache, daß trotz wesentlich höherer Acidität der Phenolkomponente ($\delta pK_s \approx 2.5$) mit 3.015 Å ein um ca. 0.08 Å längerer $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstand als im TDACl/Phenol-1:1-Addukt beobachtet wurde, unterstreicht die ungleich höhere Koordinationsbereitschaft des Chlorid-Ions in TDACl.

- [19] D. J. Schomburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1055–1058.
- [20] Von besonderem Interesse ist die Struktur von TDACl selbst. Bezeichnenderweise konnten die Halogenide prinzipiell nicht in solvatreier Form erhalten werden. Dies werten wir als einen indirekten Hinweis auf die ungünstigen Koordinationsverhältnisse in einem Ionengitter mit elektronisch gleichartigen, aber entgegengesetzt geladenen Komponenten.
- [21] R. Weiß, T. Brenner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 483–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 4.

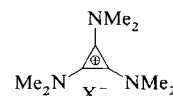
Stabile 1:1-Addukte aus Iodacetylenen und Iodid-Ionen: Ionenpaarspannung als zusätzliche Triebkraft?*

Robert Weiß*, Michael Rechinger, Frank Hampel und Alexander Wolski

Professor Paul von Rague Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

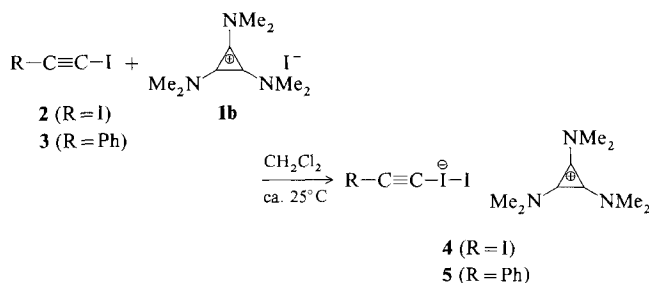
Die Chlorid-Ionen des Salzes **1a** sind selbst gegenüber schwach aciden Verbindungen präzedenzlos koordinationsbereit und bilden neuartige Addukte mit Wasserstoffbrücken^[1a]. Bei diesem Salz ergaben sich starke Hinweise dafür, daß eine neuartige Spannung im entsprechenden Ionenpaar **1a** die ungewöhnliche Reaktivität des Chlorid-Ions bewirkt. Um zu prüfen, ob diese Aktivierung auch für die „weichen“ Iodid-Ionen wirksam ist, haben wir das Salz **1b** mit organischen Iodverbindungen als weichen σ^* -Acceptoren umgesetzt. Dabei wurden viele neuartige hypervalente Addukte erhalten^[1b].

Wir berichten hier über die Umsetzung von **1b** mit 2-Iod-1-phenylacetylen **2** als monofunktionellem und Diiodacetylen **3** als bifunktionellem σ^* -Acceptoren, bei denen erstmals stabile $n \rightarrow \sigma^*$ -Addukte zwischen Iodid-Ionen und C_{sp} -gebundenen Iodzentren erhalten werden konnten^[2]. Die beiden 1:1-Komplexe **4** und **5** lassen sich einfach durch Zusammengeben der



1a: X = Cl

1b: X = I



Acetylenkomponente mit Trisdimethylaminocyclopropenylum-iodid (TDAl) **1b** in CH_2Cl_2 herstellen. **4** wird aus dem Reaktionsgemisch mit Et_2O ausgefällt. Das Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ liefert **4** in Form farbloser Nadeln, die für eine Kristallstrukturanalyse^[4] geeignet sind.

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. M. Rechinger, Dr. F. Hampel, Dr. A. Wolski
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.