

# Synthesewege zu neuen ionischen Ozoniden

Nikolaus Korber und Martin Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 29. Februar 1992

**Key Words:** Phase-transfer catalysis / Ozonides, ionic

## Synthetic Routes to New Ionic Ozonides

New synthetic routes to tetraorganylammonium ozonides involving exchange reactions with alkali metal ozonides were investigated. The previously reported reaction between tetraalkylammonium hyperoxides  $R_4N^+O_2^-$  ( $R = \text{Me, Et}$ ) and alkali metal ozonides in liquid ammonia is severely hampered by the difficult synthesis of these hyperoxides; they are unknown for other quaternary ammonium cations. A similar reaction between the easily accessible chlorides of trialkylbenzylammonium ions and  $KO_3$  yields mixed ozonides/chlorides due to some solubility of KCl in liquid ammonia. The new compounds  $\text{BzlMe}_3\text{N}^+(\text{O}_3^-)_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$  (**3**),  $\text{BzlEt}_3\text{N}^+(\text{O}_3^-)_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$  (**4**) and  $\text{Bzl}(n\text{Bu})_3\text{N}^+(\text{O}_3^-)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  (**5**) were prepared by this route. – The by far superior route to new ozonides utilizes macro-

reticular cation exchange resins in liquid ammonia. Batch equilibration between an excess of the appropriate ionic form of the resin and  $\text{CsO}_3$  produced  $\text{Me}_3\text{PhN}^+\text{O}_3^-$  (**6**),  $\text{BzlMe}_3\text{N}^+\text{O}_3^-$  (**7**),  $\text{Bzl}(n\text{Bu})_3\text{N}^+\text{O}_3^-$  (**8**), and  $(n\text{Pr})_4\text{N}^+\text{O}_3^-$  (**9**) in almost quantitative yield. Compounds **4**, **6**, and **7** were studied by single-crystal X-ray analysis; the shortening of the ozonide bond length and the widening of the bond angle in comparison to the alkali metal ozonides as well as the possibility of  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonding are discussed. Thermal stabilities were determined by DTA/TG methods, rapid decomposition starts at 59–79°C for **3**, **6**, and **7** and at 28–56°C for the remaining new ozonides which contain detachable  $\beta$ -H atoms.

Alkalimetallozonide  $M^+O_3^-$  ( $M^+ = \text{K, Rb, Cs}$ ) sind seit einiger Zeit als reine Phasen und in Gramm-Mengen verfügbar<sup>[1–3]</sup>. Chemische Umsetzungen zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens des ungewöhnlichen Radikalanions  $O_3^-$  waren bislang dadurch eingeschränkt, daß sich diese Ozonide nur in flüssigem Ammoniak ohne Zersetzung lösen. Ionische Ozonide, die in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln eingesetzt werden können, wären insbesondere für organische und metallorganische Reaktionspartner wünschenswert.

Zur Lösung dieses Problems haben wir untersucht, ob zwei eingeführte Methoden der Phasen-Transfer-Katalyse, nämlich die Komplexierung mit Kronenethern und Kryptanden sowie die Verwendung von quaternären Ammonium-Verbindungen, auf diese empfindlichen Substanzen angewendet werden können.

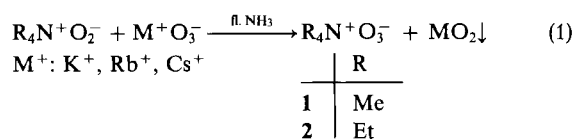
Die Darstellung von Komplexen der Alkalimetallozonide mit Kronenethern oder Kryptanden gelingt auf einfache Weise in flüssigem Ammoniak<sup>[4]</sup>; die Struktur des 1:1-Komplexes von  $\text{RbO}_3$  mit 18-Krone-6 belegt zudem, daß eine Stabilisierung im Festkörper durch eine große Zahl von Kationenkontakten (wie in den Alkalimetallozoniden gegeben) für die Existenz der  $O_3^-$ -Ions nicht zwingend notwendig ist. Diese Komplexe zeigen das gewünschte Löslichkeitsverhalten, die Verwendung von Lösemitteln wie Ether, Tetrahydrofuran oder Acetonitril ist möglich. Nachteile ergeben sich jedoch durch die fortdauernde Anwesenheit des Alkalimetall-Kations (wenn auch in komplexierter Form) und die geringe thermische Stabilität dieser Verbindungen (Zersetzungstemperaturen 26–34°C).

Ionische Ozonide mit vollständig alkylierten quaternären Ammonium-Ionen wurden ebenfalls in jüngster Zeit

zugänglich<sup>[5,6]</sup>. Tetramethyl- und Tetraethylammoniumozonid sind die ersten Ozonide mit anderen Kationen als Alkalimetall-Ionen; leider ist der zu ihrer Darstellung beschrittene Syntheseweg sehr aufwendig und scheint zudem auf die beiden genannten Verbindungen mit relativ kurzen Alkyl-Resten beschränkt zu sein. Die Entwicklung einfacherer und universeller Darstellungsrouten für Tetraalkylammoniumozonide erschien uns lohnend, da diese Verbindungen eine erheblich bessere thermische Stabilität zeigen als die Komplexe der Alkalimetalle mit Kronenethern und Kryptanden.

## Metathesereaktion mit Tetraalkylammoniumhyperoxiden und Alkalimetallozoniden

Durch metathetische Umsetzung gemäß Gl. (1) wurden die ersten Tetraalkylammoniumozonide gewonnen (s. o.); die Reaktion läuft aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Alkalimetalloxyperoxide in flüssigem Ammoniak nahezu quantitativ ab. Leider sind die für diese Reaktion benötigten Tetraalkylammoniumhyperoxide trotz einer kürzlich verbesserten Synthese<sup>[7]</sup> schwer herzustellen, und die Handhabung größerer Mengen ist wegen der Neigung zu Explosionen nicht ungefährlich; zudem sind sie bislang nur für die oben genannten Kationen bekannt<sup>[7]</sup>.

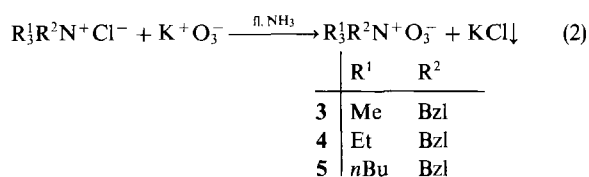


Es lag nahe, analoge Metathesen mit leichter zugänglichen Tetraalkylammonium-Verbindungen zu untersuchen;

die Randbedingungen hierfür waren zum einen gute Löslichkeit dieser Salze in flüssigem Ammoniak und Schwerlöslichkeit der gebildeten Alkalimetall-Salze und zum anderen Stabilität des Anions gegenüber der empfindlichen Ozonid-Gruppe. Außer den Hyperoxiden erfüllen die Tetraalkylammoniumchloride diese Bedingungen.

### Metathese mit Trialkylbenzylammoniumchloriden und Kaliumozonid

Aus den leicht zugänglichen Chloriden bekannter Phasen-Transfer-Katalysatoren (z. B. „Triton B“) wurden nach Gl. (2) eine Reihe von leuchtend roten, kristallinen Verbindungen dargestellt, die wie die bislang bekannten ionischen Ozonide sehr empfindlich gegenüber Luft oder Erwärmung sind und deren IR-Spektren die typischen Banden für das Ozonid-Anion [ $\tilde{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{as}}), 590 (\delta)$ ] zeigen. Desweiteren kann das ausgefällte KCl durch Röntgenbeugung am Pulver identifiziert werden. Die Elementaranalysen und die Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4** jedoch zeigen, daß es sich nicht um die oben formulierten reinen Ozonide, sondern um Mischkristalle mit einem je nach Darstellungsbedingungen variierenden Anteil an Chlorid-Ionen handelt.

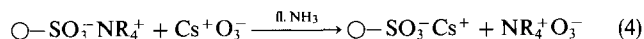
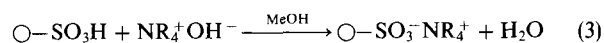


Diese Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß KCl im Vergleich zum praktisch unlöslichen KO<sub>2</sub> in geringem Maße in flüssigem Ammoniak löslich ist (0.0165 mol/l<sup>[8]</sup>) und somit die Reaktion aufgrund unvollständiger Ausfällung der Chlorid-Ionen nicht zur Gänze abläuft.

### Kationenaustauschreaktion

Die sich durch die Anforderungen an das Löslichkeitsverhalten der Reaktionspartner ergebenden Einschränkungen für Fällungsreaktionen sowie die Gefahr der Bildung von Mischkristallen haben uns bewogen, einen Kationenaustausch an fester Phase zu versuchen. Ein handelsüblicher makroretikularer, stark quervernetzter Ionenaustauscher auf Polystyrol-Basis erwies sich als hinlänglich stabil gegenüber der oxidierenden Wirkung des O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions. Besonders wichtig ist hierbei eine rigorose Konditionierung des Ionenaustauschers, um Feuchtigkeit und oxidierbare Verunreinigungen möglichst vollständig zu entfernen. Als aktive Gruppen dienen Sulfonsäure-Gruppen; der trockene, saure Ionenaustauscher wird in einem ersten Arbeitsgang mit einer methanolischen Lösung des Hydroxids des gewünschten Kations umgesetzt und anschließend im Hochvakuum von Methanol und Wasser befreit [Gl. (3)]. Das Ozonid des entsprechenden Kations gewinnt man dann durch Austausch

mit CsO<sub>3</sub> im Batch-Verfahren in flüssigem Ammoniak [Gl. (4)].



O—: Gerüst des Ionenaustauschers

Triebkraft der Reaktion ist ein hoher Überschuß an Ionenaustauscher (bezogen auf die maximale Austauschkapazität ca. 5–10fach) und der hohe Selektivitätskoeffizient für Cs<sup>+</sup> in flüssigem Ammoniak [ $K_s(\text{M}^+/\text{NH}_4^+) = 35^{[9]}$ ], der erheblich größer ist als der entsprechende Koeffizient im wäßrigen System. Mit den untersuchten Kationen läuft die Reaktion vollständig ab, CsO<sub>3</sub> läßt sich in den durch Filtration abgetrennten Produkten nicht mehr nachweisen. Auf diese Weise wurden die neuen Ozonide **6–9** gewonnen.

R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N <sup>+</sup> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>6</b>	Me	Ph
<b>7</b>	Me	Bzl
<b>8</b>	nBu	Bzl
<b>9</b>	nPr	nPr

### Strukturanalysen

Die genauen geometrischen Parameter des gewinkelten O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions sind bislang an sechs Ozoniden bestimmt worden. Überraschenderweise scheinen sich die erhaltenen Werte für die O–O-Bindungslängen und den Bindungswinkel in zwei Gruppen zu teilen: ca. 134 pm und 114° für die Ozonide der schweren Alkalimetalle K–Cs<sup>[1,2]</sup> und ca. 129 pm und 119° für **1**<sup>[5]</sup> und **2**<sup>[6]</sup> sowie für ([18-Krone-6]Rb)O<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub><sup>[4]</sup>. Die Strukturanalysen von **2** und des Kronenether-Komplexes waren allerdings aufgrund von Verzwilligung bzw. Fehlordnung mit Unsicherheitsfaktoren behaftet, so daß die Strukturbestimmung weiterer Ozonide dringend geboten schien, um den oben beschriebenen Befund zu erhärten oder zu widerlegen.

Abb. 1–3 zeigen Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **4**, **6** und **7**. Eine der möglichen Erklärungen für die beobachtete Bindungsverkürzung und Winkelaufweitung bei Tetraalkylammoniumozoniden ist das Vorliegen von C–H···O-Brückenbindungen<sup>[6]</sup>, weshalb in den Darstellungen alle C···O-Abstände unter 340 pm durch Striche gekennzeichnet wurden. In **1** beträgt der C···O-Abstand 337.7(4) pm; IR-Spektren liefern über Frequenzverschiebung und Aufspaltung der C–H-Valenzschwingungsbande Hinweise auf das Vorliegen der genannten H-Brücken<sup>[6]</sup>.

Die aufgrund von Kristallgröße und -qualität genaueste Strukturbestimmung gelang an **6**; die beobachteten Bindungslängen und -winkel des O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions (s. Abb. 1) liegen genau zwischen den bislang gefundenen Werten! Eine Untersuchung der kürzesten C···O-Abstände ergibt keine Hinweise auf das Vorliegen von H-Brücken; der relativ kurze Abstand zwischen dem zentralen O-Atom und dem Phenyl-C-Atom C2 kann aus geometrischen Gründen keine H-Brücke sein [C–H···O-Winkel 127.0(2)°]; die Abstände der

terminalen O-Atome zu den Methyl-C-Atomen C8 und C9 sind deutlich länger; über die genaue Lage der Methyl-H-Atome lassen sich aufgrund der freien Drehbarkeit keine präzisen Angaben machen.

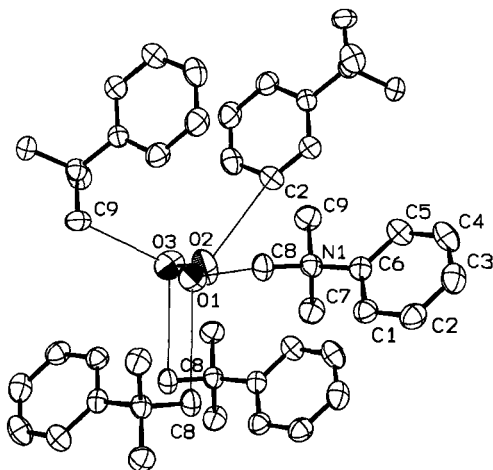


Abb. 1. ORTEP-Bild der Koordination von  $O_3^-$  durch die am nächsten benachbarten Kationen in **6** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  von  $O_3^-$ : O1–O2 132.1(2), O2–O3 130.8(2), O1–O2–O3 117.0(2). Nichtbindende Abstände [pm] zwischen O und C (bis 340 pm): O2...C2 324.1(3), O1...C8 332.5(3), O1...C8' 332.7(3), O3...C8 336.3(3), O3...C9 337.9(3)

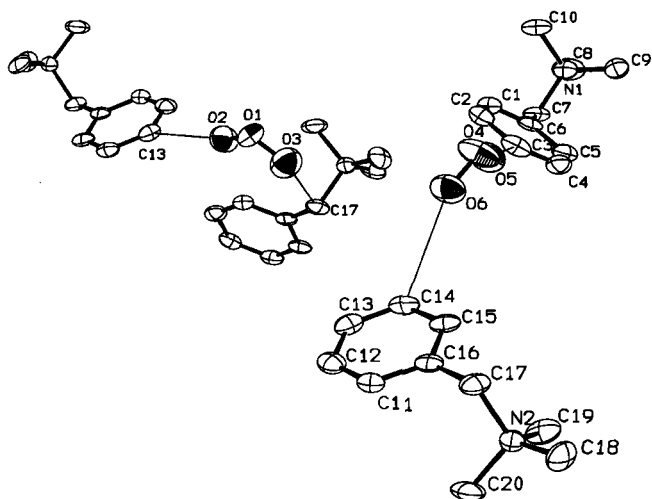


Abb. 2. ORTEP-Bild der Koordination von  $O_3^-$  durch die am nächsten benachbarten Kationen in **7** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  von  $O_3^-$ : O1–O2 127.8(1.0), O1–O3 128.2(9), O2–O1–O3 118.9(7), O4–O6 130.9(9), O4–O5 127.6(9), O6–O4–O5 120.4(6). Nichtbindende Abstände [pm] zwischen O und C (bis 340 pm): O5...C3 325.4(9), O2...C13 327.7(9), O6...C14 329.9(7), O3...C17 340.8(1.1)

Die Bindungslängen und -winkel der beiden  $O_3^-$ -Ionen in der asymmetrischen Einheit von **7** entsprechen ungefähr denen in der oben angeführten Gruppe von Ozoniden mit verkürzten O–O-Bindungen. Leider ist die Strukturbestimmung wegen ungünstiger Kristalldimensionen (Nadeln) ungenauer, so daß Aussagen über ermittelte Abstände weniger Gewicht haben; insbesondere große Temperaturfaktoren

täuschen oft kürzere Bindungslängen vor. Die terminalen O-Atome haben in **7** im Gegensatz zu **6** ihre kürzesten Abstände zu Phenyl-C-Atomen; die in diesem Fall festliegende Position der H-Atome zeigt, daß hier die geometrischen Verhältnisse für H-Brückenbindungen nicht ungünstig sind [Winkel C3–H...O5 166.4(4) $^\circ$ , C13–H...O2 163.3(4) $^\circ$ ].

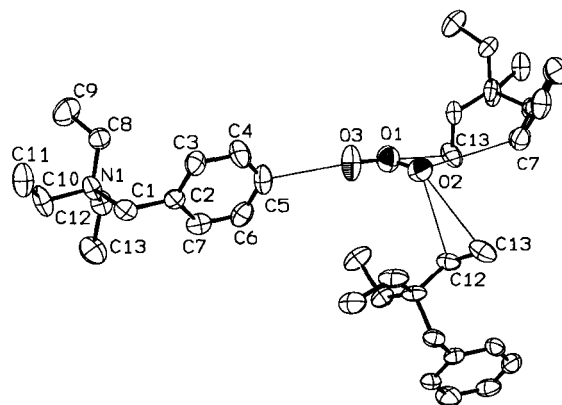


Abb. 3. ORTEP-Bild der Koordinationssphäre von  $O_3^-$  in **4** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  von  $O_3^-$ : O1–O2 127.8(1.1), O1–O3 130.1(9), O2–O1–O3 116.4(7). Nichtbindende Abstände [pm] zwischen O und C (bis 340 pm): O3...C5 309.7(6), O2...C12 320.8(8), O2...C13 327.1(1.0), O1...C13 350.8(9)

Interessant sind die Ergebnisse analoger Untersuchungen für die Struktur von **4** (Abb. 3); Bindungslängen und -winkel von  $O_3^-$  ordnen sich wiederum in die Gruppe von Ozoniden mit kürzeren O–O-Bindungen ein, zudem wird ein deutlich kurzer O...C-Abstand zum terminalen O-Atom O3 beobachtet [C5...O3 309.7(6) pm]; die geometrische Situation für eine H-Brücke ist günstig [C5–H...O3 161.7(3) $^\circ$ ]. Signifikant ist auch die Form der anisotropen Temperaturfaktoren für C5 und O3: die Achsen größter Auslenkung stehen senkrecht zur Verbindungslinie, wie man es gewöhnlich für eine gerichtete Bindung erwartet.

Zusammenfassend gilt, daß die bislang vorliegenden Ergebnisse die Einteilung der jetzt bekannten Ozonid-Strukturen in die oben beschriebenen Gruppen nicht mehr ganz rechtfertigt. Ob tatsächlich schwache H-Brücken-Wechselwirkungen vorliegen und ob deren Stärke mit der beobachteten Variation der Geometrie des  $O_3^-$ -Ions korreliert, werden wir mit Hilfe hochauflöster Schwingungsspektren und Neutronenbeugung am Einkristall weiter untersuchen.

### Thermische Stabilität

Ionische Ozonide sind metastabile Festkörper und zeigen keine definierten Zersetzungstemperaturen, da sie sich auch bei tiefen Temperaturen langsam zersetzen. Mit Hilfe von DTA/TG-Messungen haben wir jedoch die Temperaturen bestimmt, bei denen *schnelle* (teilweise explosionsartige) Zersetzung eintritt; diese Werte sind hinreichende Anhaltspunkte für die Stabilität und Handhabbarkeit der untersuchten Verbindungen.

Die Ozonide **3**, **6** und **7**, die keine  $\beta$ -H-Atome besitzen, zeigen wie **1** relativ hohe Zersetzungstemperaturen

(56–79°C); wie für **1** beschrieben<sup>[6]</sup> involviert der zugehörige Mechanismus hier die Oxidation des Kations. Die restlichen neuen Ozonide tragen  $\beta$ -H-Atome, was eine Hofmann-Eliminierung mit  $O_3^-$  als Base ermöglicht, wie sie für **2**<sup>[6]</sup> vermutet wird; die beobachteten Zersetzungstemperaturen (28–37°C) liegen deshalb niedriger.

Spontane explosive Zersetzung haben wir bislang bei keiner der beschriebenen Verbindungen beobachtet; beim Kontakt mit Luft oder Feuchtigkeit sowie beim raschen Erwärmen kann es jedoch zu heftigen Explosionen kommen.

## Diskussion

Von den vorgestellten Synthesewegen für ionische Ozonide mit Tetraalkylammonium-Ionen stellt der Kationenaustausch mit Hilfe eines makroretikulären Ionenaustauschers die bei weitem einfachste und erfolgreichste Methode dar. Mengen im Gramm-Maßstab sind erstmals zugänglich; der Einsatz dieser Verbindungen für präparative Zwecke ist relativ zur Phasen-Transfer-Katalyse mit Kronenethern oder Kryptanden attraktiver geworden. Insbesondere **6** und **7** können bei Raumtemperatur bei etwas geringeren Ansprüchen an den Reinheitsgrad gut gehandhabt und eingesetzt werden. Alle hier beschriebenen ionischen Ozonide (mit Ausnahme von **1**) lösen sich gut in THF, MeCN und MeNH<sub>2</sub>; im Falle sehr gründlich gereinigter und entgaster Lösemittel sind die Lösungen bei –78°C bzw. –40°C mindestens 24 h stabil. Die Ozonide mit größeren organischen Resten **8** und **9** lösen sich auch merklich in Diethylether.

Unter den vielen offenen Detailfragen zu der durch diesen Präparationsweg erschlossenen Klasse ionischer Ozonide (Zersetzungsmechanismen, Lösungsverhalten etc.) nimmt die Frage nach der „wahren“ Geometrie des  $O_3^-$ -Ions einen herausragenden Stellenwert ein; insbesondere Berechnungen nach MO-Verfahren z.B. für die Erklärung des optischen Absorptionsverhaltens<sup>[10]</sup> benötigen hier verlässliche Daten.

Die Gründe für die beobachteten Differenzen sind noch weitgehend unklar; beim augenblicklichen Wissensstand kann nicht ausgeschlossen werden, daß für die längeren O–O-Bindungslängen und den kleineren Winkel in den Alkalimetallozoniden schwache intermolekulare O...O-Wechselwirkungen verantwortlich sind. Die kürzesten nichtbindenden O...O-Abstände [301.1(1) pm ( $KO_3$ )<sup>[11]</sup> bzw. 300.6(9) pm ( $RbO_3$ )<sup>[12]</sup>] treten jeweils zwischen terminalen und mittleren Sauerstoff-Atomen der Ozonid-Gruppe auf; obwohl hier von einem bindenden Charakter nicht mehr gesprochen werden kann, zeigen antiferromagnetische Ordnungsphänomene bei tiefen Temperaturen<sup>[11]</sup>, daß schwache Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ozonid-Ionen vorliegen. Die wesentlich größeren nichtbindenden O...O-Abstände in den Tetraalkylammoniumozoniden [z.B. 460(1) pm in **7**] schließen solche Wechselwirkungen aus, die Verbindungen zeigen deshalb bis 3 K keine magnetischen Ordnungsphänomene<sup>[12]</sup>.

Schwache Wasserstoff-Brückenbindungen sind jedoch bis jetzt die wahrscheinlichere Ursache für die Bindungsverkürzung und Winkelaufweitung der Ozonid-Ionen in den hier vorgestellten Verbindungen. Die Analyse der Struktur

von **4** und **7** hinsichtlich der geometrischen Voraussetzungen für H-Brücken zeigt, daß diese zumindest möglich sind. In **6** dagegen sind die strukturellen Voraussetzungen für H-Brücken deutlich schlechter; dies paßt gut zu dem Befund der im Vergleich zu **4** und **7** längeren O–O-Bindungsabstände.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in mehrfach im Hochvakuum ausgeheizten, geschlossenen Systemen durchgeführt. Abfüllen und Portionieren der Produkte erfolgte mittels einer modifizierten Schlenk-Rohrtechnik unter ständiger Kühlung der Gefäße mit flüssigem N<sub>2</sub>. – IR: KBr-Preßlinge, Präparation im Handschuhkasten. Spektrometer Bruker IRS 113v. Die eindeutige Zuordnung der Ozonid-Banden erfolgte durch Vergleich mit unter identischen Bedingungen aufgenommenen Spektren der analogen Halogenide.  $\nu_{as}(O_3^-)$  ist jeweils s bis vs,  $\delta(O_3^-)$  w bis m. – DTA/TG: Thermoanalysenapparatur Netzsch STA 429. Die Proben wurden in zugeschmolzenen Glastiegeln eingeführt, die erst unmittelbar vor Beginn der Messung im mit Ar gefluteten Ofenraum geöffnet wurden. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Pascher, Remagen. – Kristallstrukturanalysen: Die wichtigsten Daten zu den Einkristallstrukturanalysen von **4**, **6** und **7** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die durch langsames Verdampfen von NH<sub>3</sub> gewonnenen Kristalle wurden in Markröhrchen mit verjüngten Spitzen verkeilt und unter Kühlung auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphitmonochromator) vermessen. Orientierung und Zerfallsstabilität der Kristalle wurden mit Hilfe von Kontrollreflexen überwacht, der Intensitätsverlust während der Messungen überschritt in keinem Fall 10% und wurde linear korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden<sup>[13]</sup>, bei der Verfeinerung<sup>[14]</sup> von **4** und **7** wurden die Phenyl-Gruppen als starre, regelmäßige Sechsecke vorgegeben. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und chemisch gleiche H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für  $O_3^-$  und  $Cl^-$  in **4** geschah durch abwechselnde Freigabe der Temperaturfaktoren und der Besetzung. – Ausgangsverbindungen:  $KO_3$ <sup>[1]</sup> und  $CSO_3$ <sup>[2]</sup> wurden wie berichtet hergestellt. Benzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzyltributylammoniumchlorid, Trimethylphenylammoniumchlorid (Merck-Schuchardt) und Tetrapropylammoniumiodid (Fluka) sind käuflich erworben worden. Als Ionenaustauscher wurde Amberlyst 15 (Fluka) eingesetzt. NH<sub>3</sub> (Bayer AG) wurde durch aufeinanderfolgendes Kondensieren auf Na und K von Feuchtigkeit befreit.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 3–5:* In einem H-Rohr mit Glasfritte (Porosität 3) werden unter Kühlung in einem Schenkel ca.  $7 \cdot 10^{-4}$  mol (ca. 60 mg)  $KO_3$  und im anderen Schenkel eine äquivalente Menge des vorher mehrere Tage bei 50°C im Hochvakuum getrockneten Trialkylbenzylammoniumchlorids vorgelegt. In beide Schenkel wird jeweils so lange NH<sub>3</sub> einkondensiert, bis sich das Ozonid (ca. 5 ml) und das Chlorid (20–30 ml) vollständig gelöst haben. Nach Vereinigen der Lösungen wird unter Rühren und Erhitzen zum Sieden eingeeengt, bis kein weiteres KCl mehr ausfällt. Die konzentrierte Lösung wird über die Fritte abgetrennt und das Produkt durch langsames Abdampfen von NH<sub>3</sub> als rotes kristallines Pulver erhalten. Umkristallisieren aus flüssigem NH<sub>3</sub> ergibt rote transparente Kristalle. Der Chlorid-Gehalt der gebildeten Mischkristalle hängt vom Grad des Einengens ab und ist schwer reproduzierbar; die angegebenen, durch Strukturanalyse und Mikroanalyse bestimmten Gehalte haben daher den Charakter einer Stichprobe.

Tab. 1. Röntgenographische Daten von 4, 6, und 7<sup>[a]</sup>

	4	6	7
<b>Kristallparameter</b>			
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>0.23</sub> N(O <sub>3</sub> ) <sub>0.77</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>
Molmasse [g/mol]	237.4	184.2	198.2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P n a 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [pm]	1372.6 (6)	713.0(2)	1810.6(8)
b [pm]	1228.6(3)	1312.2(3)	672.4(1)
c [pm]	787.1(1)	1056.7(3)	1822.1(7)
β [°]		94.08(1)	100.67(2)
V [nm <sup>3</sup> ]	1.330(1)	0.9914(4)	2.180(1)
Z	4	4	8
μ [cm <sup>-1</sup> ]	2.41	0.57	0.54
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.3 x 0.3	0.4 x 0.3 x 0.3	0.1 x 0.1 x 0.4
<b>Meßparameter</b>			
Meßtemperatur [°]	-70(1)	-70(1)	-80(1)
Reziprokes Gitter	-h, ±k, +l	-h, ±k, ±l	-h, -k, ±l
2θ max [°]	54	52	50
Scanmodus	ω/θ	ω/θ	ω/θ
Gemessene Reflexe	2418	5248	3392
Symm. unabhängige Reflexe	1412	1849	3104
R <sub>int</sub>	0.037	0.012	0.014
Mit I <sub>0</sub> > p · σ (I <sub>0</sub> ): p	3	4	4
verwendete Reflexe	954	1523	2024
<b>Strukturverfeinerung</b>			
Verfeinerte Parameter	148	120	232
R = Σ F <sub>o</sub> - F <sub>c</sub>   / Σ F <sub>o</sub>	0.058	0.048	0.082
wR = [Σw( F <sub>o</sub> - F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup> / Σw F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	0.032	0.026	0.038
w = [σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> )] <sup>-1</sup>			
Restelektronendichte [e · 10 <sup>6</sup> · pm <sup>-3</sup> ]			
Maximum	0.26	0.21	0.41
Minimum	-0.21	-0.23	-0.43

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56263, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] von 4 [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors]

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	-0.6768 (3)	-0.1883 (3)	-0.4827 (0)	391 (13)
C1	-0.6858 (3)	-0.2300 (3)	-0.2972 (7)	385 (16)
C3	-0.5896 (2)	-0.3994 (2)	-0.2475 (6)	465 (19)
C4	-0.5073 (2)	-0.4535 (2)	-0.1865 (6)	601 (20)
C5	-0.4323 (2)	-0.3948 (2)	-0.1098 (6)	563 (20)
C6	-0.4395 (2)	-0.2820 (2)	-0.0940 (6)	506 (20)
C7	-0.5218 (2)	-0.2279 (2)	-0.1550 (6)	439 (17)
C2	-0.5968 (2)	-0.2866 (2)	-0.2317 (6)	361 (17)
C8	-0.6545 (3)	-0.2866 (4)	-0.5938 (6)	460 (19)
C9	-0.6551 (4)	-0.2636 (5)	-0.7847 (8)	746 (26)
C10	-0.7727 (3)	-0.1343 (4)	-0.5326 (8)	539 (19)
C11	-0.8580 (3)	-0.2121 (4)	-0.5528 (8)	613 (22)
C12	-0.5950 (3)	-0.1056 (3)	-0.4996 (7)	452 (17)
C13	-0.6103 (3)	0.0007 (4)	-0.4027 (9)	651 (22)
O1*	-0.6439 (5)	0.0089 (7)	0.054 (1)	686 (26)
O2*	-0.6473 (4)	0.0585 (4)	0.1967 (8)	735 (20)
O3*	-0.7264 (3)	-0.0266 (4)	-0.0056 (8)	819 (23)
Cl1**	-0.6804 (7)	0.002 (1)	0.066 (2)	434 (24)

\*] Besetzungsfaktor = 77(1). - \*\*] Besetzungsfaktor = 23(1).

Benzyltrimethylammoniumozonid/chlorid (3): 60% nadelförmige Kristalle. — DTA/TG: Scharfer, stark exothermer Zersetzungspike bei 71 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu}$  =

794 cm<sup>-1</sup> [ν<sub>as</sub>(O<sub>3</sub><sup>-</sup>), 587 [δ(O<sub>3</sub><sup>-</sup>)]. — Einkristallstrukturanalyse liegt vor (hier nicht veröffentlicht), 3 ist isostrukturell zu 7, Besetzung der O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lagen durch Cl<sup>-</sup> wurde zu 0.4(1) durch abwechselndes Festhalten von Temperatur- und Besetzungsfaktoren verfeinert.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>0.4</sub>N(O<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> (193.2)  
Ber. C 62.16 H 8.33 Cl 7.33 N 7.24  
Gef. C 61.62 H 8.09 Cl 8.01 N 7.62

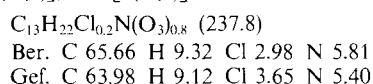
Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [pm<sup>2</sup>] von 6 [U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors]

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0.2378 (2)	0.1068 (1)	0.3327 (2)	341 (6)
O1	0.1619 (2)	0.3348 (1)	0.0387 (2)	576 (7)
O2	0.2655 (3)	0.2733 (1)	-0.0266 (2)	739 (8)
O3	0.4173 (2)	0.2357 (1)	0.0328 (2)	626 (7)
C1	0.0316 (3)	-0.0366 (2)	0.2657 (2)	374 (8)
C2	-0.1205 (3)	-0.0773 (2)	0.1926 (2)	428 (8)
C3	-0.2291 (3)	-0.0166 (2)	0.1108 (2)	468 (9)
C4	-0.1893 (3)	0.0854 (2)	0.1017 (2)	503 (9)
C5	-0.0370 (3)	0.1279 (2)	0.1732 (2)	434 (9)
C6	0.0697 (3)	0.0657 (2)	0.2545 (2)	329 (8)
C7	0.4143 (3)	0.0605 (2)	0.2848 (2)	459 (8)
C8	0.2265 (3)	0.0806 (2)	0.4707 (2)	408 (8)
C9	0.2563 (3)	0.2198 (2)	0.3253 (2)	438 (9)

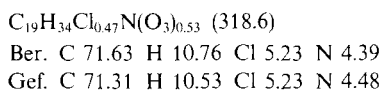
Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] von **7** [ $U(\text{eq})$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors]

Atom	X	Y	Z	$U(\text{eq})$
N1	0.9773(3)	0.1538(9)	0.1599(4)	327(24)
C1	1.1538(3)	-0.0162(6)	0.2210(2)	362(33)
C2	1.2235(3)	-0.0700(6)	0.2051(2)	422(33)
C3	1.2275(3)	-0.1971(6)	0.1454(2)	453(35)
C4	1.1617(3)	-0.2704(6)	0.1017(2)	427(35)
C5	1.0920(3)	-0.2166(6)	0.1176(2)	365(32)
C6	1.0880(3)	-0.0895(6)	0.1772(2)	319(31)
C7	1.0136(4)	-0.0381(10)	0.1958(4)	382(34)
C8	0.9025(4)	0.1715(12)	0.1819(5)	522(41)
C9	0.9696(5)	0.1502(11)	0.0767(4)	454(38)
C10	1.0264(5)	0.3290(10)	0.1913(5)	502(36)
O1	1.1030(4)	0.3596(9)	-0.0372(4)	713(34)
O2	1.1223(3)	0.3479(9)	-0.1011(3)	652(29)
O3	1.1330(4)	0.2404(10)	0.0147(4)	828(33)
N2	0.3409(3)	0.2435(9)	0.0219(3)	326(24)
C11	0.2781(2)	0.0757(6)	-0.1532(3)	324(31)
C12	0.2948(2)	0.0217(6)	-0.2222(3)	382(34)
C13	0.3540(2)	-0.1090(6)	-0.2256(3)	379(33)
C14	0.3964(2)	-0.1856(6)	-0.1600(3)	370(32)
C15	0.3796(2)	-0.1317(6)	-0.0910(3)	339(32)
C16	0.3205(2)	-0.0010(6)	-0.0876(3)	291(27)
C17	0.3006(4)	0.0543(10)	-0.0135(4)	368(34)
C18	0.3182(4)	0.2700(11)	0.0966(4)	450(33)
C19	0.4256(4)	0.2295(11)	0.0314(4)	447(35)
C20	0.3121(5)	0.4196(10)	-0.0266(4)	497(37)
O6	0.9837(3)	0.1175(9)	0.3665(3)	645(30)
O5	1.1000(3)	0.2439(9)	0.3784(3)	614(28)
O4	1.0336(4)	0.2532(9)	0.3924(4)	698(31)

**Benzyltriethylammoniumozonid/chlorid (4):** 45% quaderförmige Kristalle. — DTA/TG: Scharfer, stark exothermer Zersetzungsspek bei 56 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 787 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 589 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ].



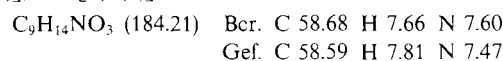
**Benzyltributylammoniumozonid/chlorid (5):** 30% feine, nadelförmige Kristalle. — DTA/TG: Breiter, stark exothermer Zersetzungsspek, Onset bei ca. 33 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 786 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 588 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ]. — Der Gehalt an Chlorid wurde nur durch Elementaranalyse bestimmt.



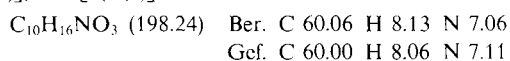
**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 6–9:** Der Ionenaustauscher wird durch Waschen mit wasserfreiem Methanol von allen löslichen Verunreinigungen befreit, er wird dazu jeweils 1 d unter Methanol aufbewahrt. Anschließend wird er im Hochvakuum getrocknet. Die Belegung mit Tetraalkylammonium-Ionen erfolgt im Batch-Verfahren. Jeweils 10 g des Ionenaustauschers werden mit einer methanolischen Lösung des entsprechenden Hydroxids (ca. 200 ml) umgesetzt (zweifacher Überschuß bezogen auf die max. Kapazität des Ionenaustauschers von  $0.0046 \text{ mol g}^{-1}$ ). Die Hydroxid-Lösung gewinnt man nach Literaturvorschrift<sup>[15]</sup> aus dem entsprechenden Halogenid mit frisch zubereitetem  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Nach 3 d wird der Ionenaustauscher von der überstehenden Lösung durch eine Glasfritte abgetrennt, wiederholt mit Methanol gewaschen, 1 d bei Raumtemp. und 2 d bei 105 °C im Hochvakuum getrocknet und in luftdicht verschlossenen Gefäßen unter Argon aufbewahrt. — Zur Darstellung der Ozonide **6–9** werden 2 g des Ionenaustauschers im Schenkel eines H-Rohres mit Glasfritte (Porosität 2) vorgelegt und unmittelbar vor der Umsetzung nochmals 2 h bei 105 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach Kühlen des Gefäßes (Ethanol/Trok-

keneis-Bad) gibt man ca.  $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  (ca. 100 mg)  $\text{CsO}_3$  auf den Ionenaustauscher (ca. 8facher Überschuß des Kations im Ionenaustauscher). Nach Einkondensieren von 20–30 ml  $\text{NH}_3$  löst man das  $\text{CsO}_3$  durch kurzes Erhitzen zum Sieden vollständig und läßt 2 h bei -78 °C austauschen. Die Lösung des Produkts wird abgetrennt, mehrfaches Zurückkondensieren des  $\text{NH}_3$  aus dem Produktschenkel in den Reaktionsschenkel des H-Rohrs sichert die vollständige Überführung des Produkts. Nach Abdampfen von  $\text{NH}_3$  verbleiben **6–9** als tiefrote, grobkristalline Substanzen, die in direkt an das H-Rohr angesetzte Glasampullen unter Ar eingeschmolzen werden. Bei -30 °C ist auch nach mehreren Monaten keine merkliche Zersetzung feststellbar.

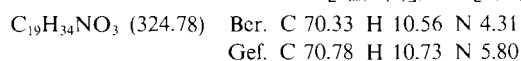
**Trimethylphenylammoniumozonid (6):** 98% quaderförmige Kristalle. — DTA/TG: Scharfer, stark exothermer Zersetzungsspek bei 79 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 790 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 588 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ].



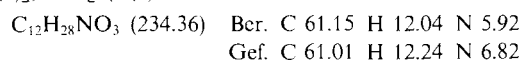
**Benzyltrimethylammoniumozonid (7):** 98% nadelförmige Kristalle. — DTA/TG: Scharfer, stark exothermer Zersetzungsspek bei 59 °C (Aufheizrate 2 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 792 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 587 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ].



**Benzyltributylammoniumozonid (8):** 80% feine, nadelförmige Kristalle (**8** ist in  $\text{NH}_3$  schwerer löslich als **6, 7**). — DTA/TG: Scharfer, stark exothermer Zersetzungsspek bei 48 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 789 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 589 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ].



**Tetrapropylammoniumozonid (9):** 98% dünne Plättchen. — DTA/TG: Breiter, stark exothermer Zersetzungsspek, Onset bei 28 °C (Aufheizrate 5 °C/min), Gewichtsverlust. — IR:  $\tilde{\nu} = 786 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}_3^-)$ ], 583 [ $\delta(\text{O}_3^-)$ ].



[1] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 54.

[2] W. Schnick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *532*, 37.

[3] M. Jansen, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 47.

[4] N. Korber, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1654.

[5] W. Hesse, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1341.

[6] W. Hesse, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4380.

[7] W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 47.

[8] G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, *Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1966**.

[9] A. M. Phipps, D. N. Hume, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1755.

[10] G. Steffen, W. Hesse, M. Jansen, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1923.

[11] H. Lueken, M. Duessen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 179.

[12] Bislang unveröffentlichte Resultate.

[13] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**.

[14] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.

[15] J. Goerdeler in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* **1958**, *XI/2*, 624.