

werden kann (Raumgruppe  $P\bar{a}3$ ), wird das reguläre ( $O_h$ ) Oktaeder für die  $\text{TeBr}_6^{2-}$ -Gruppe gefunden<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 19. Juli,  
in veränderter Fassung am 13. September 1984 [Z 931]

- [1] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1957) 339.
- [2] R. G. Pearson: *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York 1976, S. 199ff.
- [3] K. Seppelt, D. Lenz, *Progr. Inorg. Chem.* 29 (1982) 172.
- [4] I. D. Brown, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 2758.
- [5] R. J. Gillespie: *Molekülgometrie. Elektronenpaarabstoßung und molekulare Struktur*, Verlag Chemie, Weinheim 1975; *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London 1972.
- [6] D. J. Stukens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 89 (1970) 1185.
- [7] W. Abriel, J. Ihringer, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 274.
- [8] W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1983.
- [9] Aufgezeichnet mit FIR 720M (Beckman Instruments), Nujol-Verreibung auf Polyethylenglykollplatten, Raumtemperatur.
- [10] W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1543.
- [11]  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_2\text{TeBr}_6$ : Äquimolare Lösung von  $\text{TeBr}_4$  und  $\text{CaF}_2$  in konzentriertem HF, Abrauchen des überschüssigen HF/ $\text{H}_2\text{O}$ . Als Hauptprodukt kristallisiert die Titelverbindung in Form hellroter, hygroskopischer Leisten. Mit  $\text{TeBr}_4$  in konzentriertem HF bildet sich das stabile Ion  $\text{TeBr}_6^{2-}$ .  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TeBr}_6$ : Äquimolare Lösung von  $\text{TeO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  in konzentriertem HBr. Nach Einengen/Abziehen des überschüssigen HBr/ $\text{H}_2\text{O}$  Wachstum von hellroten, hygroskopischen Kristallen. Die Kristalle der beiden Phasen sind isomorph. Mit thermogravimetrischen Methoden wurde der Gehalt an Solvathüllen bestimmt.
- [12]  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_2\text{TeBr}_6$ : Nonius-CAD4-Diffraktometer, 293 K,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, 14,md,  $a = 8.985(9)$ ,  $c = 22.85(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1844.69 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_w = 0.089$  (ohne Berücksichtigung der Atome der Solvathülle von  $\text{Ca}^{2+}$ ). 500 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , anisotrope Temperaturfaktoren. Die hohe Dynamik der Ionen/Moleküle im Kristall verhinderte eine befriedigende Bestimmung der Lage der Solvathülle bei Raumtemperatur.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TeBr}_6$ : 293 K: tetragonal,  $a = 8.905(3)$ ,  $c = 22.85(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1812.13 \text{ \AA}^3$  (aus Einkristall-Diffraktometermessung); 200 K:  $a = 8.984(2)$ ,  $c = 22.64(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1826.99 \text{ \AA}^3$ , unveränderte Kristallsymmetrie, Volumendilatation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51045, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 501.
- [14] A. Angoso, H. Onken, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 223.

## Tetra-*tert*-butyltetrahedran – Kristall- und Molekülstruktur\*\*

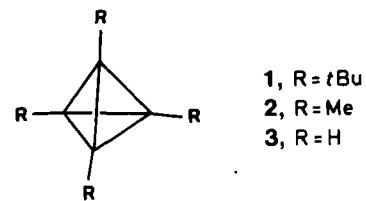
Von Hermann Irngartinger\*, Annette Goldmann,  
Reiner Jahn, Matthias Nixdorf, Hans Rodewald,  
Günther Maier, Klaus-Dieter Malsch und Rolf Emrich

Tetra-*tert*-butyltetrahedran **1** ist das einzige isolierte und zweifelsfrei identifizierte Tetrahedranderivat<sup>[1]</sup>; seine spektroskopischen Eigenschaften wurden intensiv untersucht<sup>[2-9]</sup>, eine Röntgen-Strukturanalyse, über die wir hier berichten, stand jedoch noch aus. Bei Raumtemperatur kristallisiert unter verschiedenen Bedingungen nur eine trigonal-rhomboedrische Modifikation<sup>[3]</sup>, die wegen Fehlordnungen im Hochwinkelbereich ungenügend reflektiert. Trotz Messungen zwischen  $-160^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur konnten keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden. Erst durch Kristallisation bei  $-60^\circ\text{C}$  gelang es, eine hexagonale Modifikation<sup>[3]</sup> mit einem Zustand höherer Ordnung zu züchten.

[\*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. A. Goldmann, Dipl.-Chem. R. Jahn, Dr. M. Nixdorf, H. Rodewald  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. G. Maier, Dr. K.-D. Malsch, Dipl.-Chem. R. Emrich  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

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



Die Tetrahedranmoleküle **1** liegen in der hexagonalen Modifikation<sup>[3]</sup> jeweils auf einer kristallographischen Spiegelebene (Abb. 1). Die Atomkoordinaten zeigen aber nur geringfügige Abweichungen von der höchstmöglichen molekularen  $T_d$ -Symmetrie. Die Konformation ist in allen Gruppen gestaffelt (Abb. 1). Für das freie Molekül ergaben sich jedoch aus Kraftfeld-<sup>[4a,c]</sup> und MNDO-Rechnungen<sup>[4b]</sup> Abweichungen von dieser Symmetrie. Danach sind aufgrund gegenseitiger Abstoßung die *tert*-Butylgruppen um  $10.5-14^\circ$ <sup>[4]</sup> jeweils in der gleichen Richtung aus der spiegelsymmetrischen Anordnung verdreht, so daß sich für das freie Molekül die chirale Symmetrie T ergibt. Im Falle der Raumgruppe  $P\bar{6}_3/m$ <sup>[3]</sup> ist im Kristall wegen der Spiegelsymmetrie eine solche Anordnung nicht möglich. Aus Größe und Richtung der thermischen Schwingungsparameter der Atome von **1** können jedoch fehlgeordnete, chirale Konformationen abgeleitet werden.

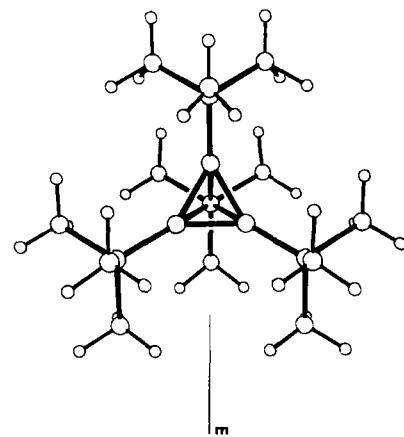


Abb. 1. Projektionen der Struktur von **1** auf eine Tetraederfläche (mit kristallographischer Spiegelebene).

Während die Schwingungen der Tetraederatome und der quartären C-Atome klein und fast isotrop sind, zeigen die Kohlenstoffatome der Methylgruppen relativ große und stark anisotrope Schwingungen (Abb. 2). Aus einer Analyse der Schwingungsparameter nach dem Verfahren der Schwingung starrer Körper<sup>[5]</sup> ergeben sich intramolekulare Torsionsschwingungen ( $9-15^\circ$ ) der einzelnen *tert*-Butylgruppen jeweils um die C-C-Bindungen, durch die sie mit dem Tetraeder verknüpft sind. Derartige Schwingungsparameter können durch wirkliche Torsionsschwingungen in einem Molekül der Symmetrie T oder  $T_d$  hervorgerufen oder durch Fehlordnungserscheinungen verursacht werden, bei denen jeweils die beiden Schwingungsendpunkte der *tert*-Butylgruppen zur Hälfte belegt sind. Demnach können durchaus zwei enantiomere Moleküle der chiralen Symmetrie T um die Spiegelebenen fehlgeordnet sein (enantiomere Fehlordnung). Die Meßwerte des zentralen Bereichs des Tetraeders werden dadurch wenig beeinflußt.

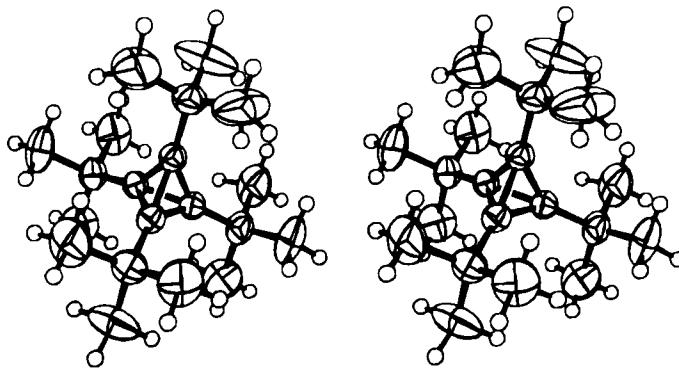


Abb. 2. Stereobild von 1 mit den thermischen Schwingungsellipsoiden der C-Atome (50% Wahrscheinlichkeit).

Im Vergleich zu normalen C–C-Einfachbindungen (1.54 Å) sind die Bindungslängen  $C_R$ – $C_R$  im Tetraeder mit einem Mittelwert von 1.485 Å (Abb. 3) als Folge der starken sterischen Spannung dieses Systems und der Biegung dieser Bindungen relativ kurz. Das Tetrahedralsystem lässt sich nicht als ein Bicyclo[1.1.0]butan mit einer Nullbrücke in 2,4-Stellung auffassen, da bei einem Interplanarwinkel von 70.5° zwischen den Dreiringen eine kürzere Bindung zu erwarten wäre<sup>[6]</sup>. Semiempirische Rechnungen ergaben für die  $C_R$ – $C_R$ -Bindung größere, ab-initio-Methoden (für

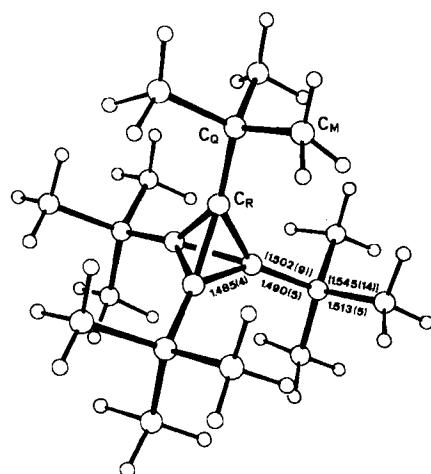


Abb. 3. Struktur von 1 mit gemittelten Bindungslängen [Å] (in runden Klammern: Streuwerte, in eckigen Klammern: korrigierte Werte [7]). Einzelwerte [Å] (in runden Klammern: Standardabweichungen; in eckigen Klammern: korrigierte Werte [7]):  $C_R$ – $C_R$ : 1.487(5), 1.487(3), 1.480(3), 1.487(5);  $C_R$ – $C_Q$ : 1.503(4) [1.512], 1.480(7) [1.499], 1.486(4) [1.495];  $C_Q$ – $C_M$ : 1.477(5) [1.531]–1.539(4) [1.561]. Die C–C–C-Bindungswinkel am Tetraeder stimmen alle innerhalb der Fehlergrenze mit den Winkeln von 60.0° und 144.7° eines regelmäßigen Tetraeders überein, ebenso wie die Interplanarwinkel von 70.5° zwischen den Dreiringen.

das unsubstituierte Tetrahedran 3) kleinere Werte (Tabelle 1). Die Bindungen  $C_R$ – $C_Q$  (1.490, korrigiert<sup>[7]</sup> 1.502 Å) sind im Vergleich zu  $C(sp^3)$ – $C(sp^3)$ -Einfachbindungen (1.54 Å) kurz, liegen aber in der Größenordnung der  $C(sp)$ – $C(sp^3)$ -Einfachbindung von *tert*-Butylacetylen (1.498 Å, aus Elektronenbeugungsmessungen<sup>[8]</sup>). Die Orbitale der Tetraederatome in dieser Bindung sind nach  $^{13}C$ -NMR-Messungen tatsächlich *sp*-hybridisiert<sup>[9]</sup>. Die  $C_Q$ – $C_M$ -Bindungen erscheinen mit einer durchschnittlichen Länge von 1.513 Å wegen der Torsionsschwingung

und Fehlordnung verkürzt; der unter Berücksichtigung der thermischen Bewegung korrigierte<sup>[7]</sup> Wert von 1.545 Å liegt hingegen im üblichen Bereich.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen (1) und der berechneten (1–3) Bindungslängen [Å].

	1 exp. [a]	1 [korrig.] [a]	1 Kraftfeld [b]	1 MNDO [c]	2 MNDO [d]
$C_R$ – $C_R$	1.485		(1.482)	1.534	1.524
$C_R$ – $C_Q$	1.490	[1.502]	1.487–1.532	1.501	—
$C_Q$ – $C_M$	1.513	[1.545]	—	1.559	—
3:	IMO A [e]	4-31G [f]	STO-3G [g]	CEPA [h]	
$C_R$ – $C_R$	1.491	1.482	1.473	1.470	

[a] Diese Arbeit. [b] [4a], [c] [4b], [d] H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 209. [e] K. Kovačević, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539. [f] J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739. [g] W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* 97 (1975) 6941. [h] H. Kollmar, *ibid.* 102 (1980) 2617.

eingegangen am 30. Juli,  
in veränderter Fassung am 28. September 1984 [Z 943]

- [1] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965; b) G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* 90 (1978) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 519; c) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *ibid.* 90 (1978) 552 bzw. 17 (1978) 520.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3988.
- [3] Raumtemperaturmodifikation:  $a = 37.95(3)$ ,  $c = 8.786(5)$  Å; trigonal-rhomboedrische Raumgruppe:  $R\bar{3}$  bzw.  $R\bar{3}$  (aus Pentan, Aceton oder Essigester oder durch Sublimation);  $Z = 21$ ;  $\rho_{hei} = 0.88$  Mg/m<sup>3</sup>;  $\rho_{exp} = 0.88$  Mg/m<sup>3</sup>. – Tieftemperaturmodifikation: Farblose Nadeln aus Essigester bei  $-60^\circ\text{C}$ , Größe des untersuchten Kristalls:  $0.60 \times 0.25 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>; Meßtemperatur  $-60^\circ\text{C}$ ;  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\sin \theta/\lambda \leq 0.664$  Å<sup>-1</sup>, 2034 unabhängige Reflexe (davon 759 beobachtet [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ]));  $R = 0.049$ . Kristallographische Daten:  $a = 15.795(4)$ ,  $c = 14.056(6)$  Å; hexagonale Raumgruppe  $P\bar{6}_3/m$ . Die Festlegung auf die zentrische Raumgruppe wurde aufgrund von statistischen Tests getroffen. Ob eventuell fehlgeordnete nicht zentrische Strukturen auftreten, könnten Messungen bei noch tieferen Temperaturen ergeben.  $Z = 6$ ;  $\rho_{hei} = 0.91$  Mg/m<sup>3</sup>. Strukturlösung: MULTAN [10]; Verfeinerung: C anisotrop, H isotrop (drei H-Atome auf berechneten Positionen festgehalten, die Temperaturfaktoren dieser Atome und eines weiteren H-Atoms während der Verfeinerung ebenfalls fixiert) [11].
- [4] a) W. D. Hounshell, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1205; b) A. Schweig, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4742; c) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, W.-Bauer-Verlag, München 1981, S. 442f.
- [5] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [6] a) H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 91 (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 694; b) M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4799; c) M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 61; d) P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5865.
- [7] Die Korrektur auf thermische Bewegung wurde für jede *tert*-Butylgruppe einschließlich des dazugehörigen Tetraeder-C-Atoms separat mit dem Programm RIGID von K. N. Trueblood und P. Gantzel durchgeführt [5]. Da die thermischen Parameter eines Methyl-C-Atoms, das in der Spiegelebene liegt, überdurchschnittlich stark anisotrop waren, haben wir seine thermischen Parameter an die entsprechenden Werte der benachbarten Methyl-C-Atome der gleichen *tert*-Butylgruppe angepasst, um die Korrektur durchzuführen zu können.
- [8] J. Haase, W. Zeil, *Z. Naturforsch.* A 24 (1969) 1844.
- [9] T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 878.
- [10] J. P. Declercq, G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 29 (1973) 231.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50989, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.