

schnitt aus der SrO-Struktur^[6] aufgefaßt werden, denn auch die Sr-O-Abstände ähneln sich sehr (in SrO: 258.0 pm, in 4: 252.3(3) pm). Verbindungen wie 4 und 5 sind schon deshalb außerordentlich bemerkenswert, weil sie Erdalkalimetallatome enthalten, aber dennoch eindeutig molekular aufgebaut sind. 4 und 5 lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol und Toluol.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.2 g (4.53 mmol) frisch sublimiertem $[\text{Sn}(\text{OtBu})_2]_2$ ^[7] in 25 mL Benzol wird zu einer Suspension von 6 mmol $\text{M}(\text{OtBu})_2$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$, in 10 mL Benzol getropft. Danach wird 2 h gerührt und dann vom Rückstand abfiltriert. Die Lösung wird stark eingeeignet, wobei das Produkt auskristallisiert. Man erhält 1.59 g (92%) 4 bzw. 1.71 g (93%) 5 als farblose Plättchen.

Eingegangen am 14. Januar,
veränderte Fassung am 4. Februar 1986 [Z 1622]

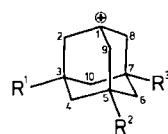
CAS-Registry-Nummern:
4: 101165-23-5 / 5: 101165-24-6.

- [1] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [2] M. Veith, R. Rösler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 858.
- [3] G. E. Coates, J. A. Heslop, M. E. Redwood, D. Ridley, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1118.
- [4] Darstellung in Analogie zu einem beschriebenen Verfahren: E. Chablay, *Ann. Chim. (Paris)* 8 (1917) 145.
- [5] Darstellung analog zu der der Isopropylverbindungen: J. S. Smith II, R. T. Doloff, K. S. Mazdisna, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 91.
- [6] A. R. West: *Solid State Chemistry*, Wiley, Chichester 1984, S. 235.
- [7] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 219.

Erste Kristallstrukturanalyse eines aliphatischen Carbokations – Stabilisierung des 3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl-Kations durch C-C-Hyperkonjugation**

Von Thomas Laube*

Das 1-Adamantyl-Kation **1a** und seine Derivate **1b** und **1c**, Brückenkopfkationen hoher Stabilität, sind bis heute Gegenstand zahlreicher NMR-spektroskopischer^[1], theoretischer^[2] und solvolytischer^[3] Untersuchungen, da viele Beobachtungen nur dahingehend interpretiert werden können, daß die γ -Kohlenstoffatome 3, 5 und 7 positive Partialladungen tragen. Obwohl Olah et al.^[4] bereits 1973 die Darstellung von festem **1a**-SbF₆ beschrieben, wurde bis jetzt keine Röntgen-Strukturanalyse eines Salzes mit einem Adamantyl-Kation – oder überhaupt eines Salzes von einem weder durch π -Elektronensysteme noch Heteroatome stabilisierten Carbokation – bekannt. Durch Umsetzung von 1-Fluor-3,5,7-trimethyladamantan^[5] mit Antimonpentfluorid (Modifikation der Vorschrift aus^[4]) konnte jetzt das Salz **1c**-Sb₂F₁₁ dargestellt werden, das nach Umkristallisation für die Röntgen-Strukturanalyse^[6] geeignete Einkristalle^[7] ergibt.



	R ¹	R ²	R ³
1a	H	H	H
1b	CH ₃	CH ₃	H
1c	CH ₃	CH ₃	CH ₃

[*] Dr. T. Laube

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Ich danke Prof. Dr. D. Seebach für die großzügige Unterstützung und Prof. Dr. J. D. Dunitz für sein Interesse und die Gewährung von Meßzeit.

Im Kristallgitter ist keine Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen erkennbar, denn obwohl der kürzeste C⁺...F-Abstand (C1...F25) nur 2.88(2) Å beträgt^[8], ist die Bindung Sb₂–F25 nicht verlängert^[9] (Abb. 1). Die gewinkelte Struktur des Anions unterscheidet sich nicht von der in anderen Sb₂F₁₁-Salzen^[10]. Das Kation **1c** zeigt jedoch drastische Änderungen im Vergleich zur idealisierten Struktur^[11] (Abb. 2).

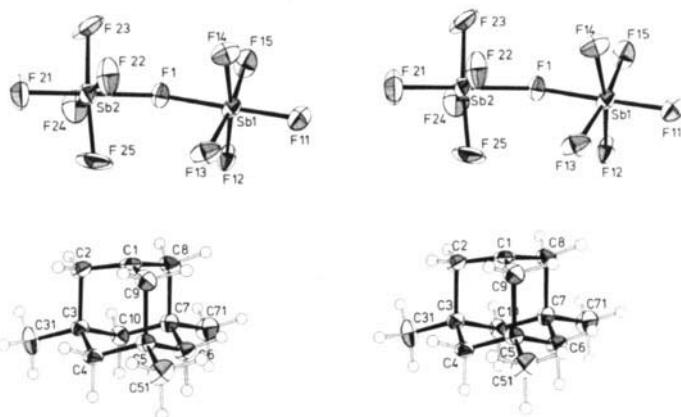


Abb. 1. ORTEP-Stereoezeichnung der Struktur von **1c**-Sb₂F₁₁ im Kristall. Die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet. Das Kation gehört im Rahmen der Genauigkeit der Struktur zur Punktgruppe C_{3v}, das Anion näherungsweise zur Punktgruppe C₂. Das dargestellte Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit.

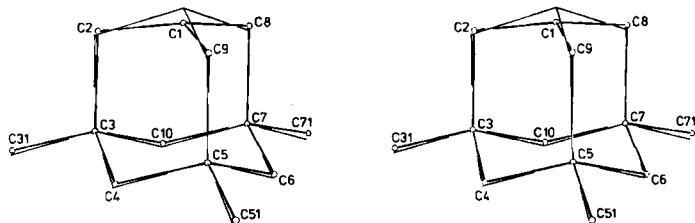
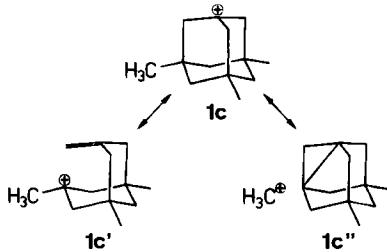


Abb. 2. Stereoezeichnung der Überlagerung des 3,5,7-Trimethyladamantyl-Kations **1c** (Atome als Kugeln dargestellt; dick gezeichnete Bindungen) mit einem entsprechenden Ausschnitt aus dem Diamantgitter (Bindungslänge 1.54 Å; dünn gezeichnete Bindungen), wobei die Anpassung an die Atome C3, C5 und C7 mit dem hundertfachen Gewicht im Vergleich zu den anderen Atomen durchgeführt wurde.

Das kationische Zentrum C1 ist deutlich eingeebnet (die „Pyramidalisierung“^[12] beträgt 0.21 Å); die von C1 ausgehenden Bindungen sind im Mittel 1.44(2) Å, die darauf folgenden zu den quartären Zentren 1.62(2) Å lang, der Sechsring mit den drei Methylgruppen ist leicht eingeebnet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Die Strukturdaten des Kations **1c** (Abstände in Å, Winkel und Torsionswinkel in °; Standardabweichungen der Abstände 0.02 Å, der Winkel und Torsionswinkel 1°).

C1-C2	1.43	C3-C31	1.50	C1-C2-C3	101
C1-C9	1.42	C5-C51	1.53	C1-C9-C5	99
C1-C8	1.47	C7-C71	1.54	C1-C8-C7	98
C2-C3	1.61	C1...C3	2.34	C2-C1-C9	120
C9-C5	1.62	C1...C5	2.32	C8-C1-C9	116
C8-C7	1.62	C1...C7	2.34	C2-C1-C8	118
C3-C4	1.52	C3-C4-C5	113	C3-C4-C5-C6	-56
C4-C5	1.51	C4-C5-C6	110	C4-C5-C6-C7	+55
C5-C6	1.53	C5-C6-C7	111	C5-C6-C7-C10	-55
C6-C7	1.52	C6-C7-C10	113	C6-C7-C10-C3	+54
C7-C10	1.51	C7-C10-C3	111	C7-C10-C3-C4	-53
C10-C3	1.55	C10-C3-C4	110	C10-C3-C4-C5	+55



In der Struktur des Kations drückt sich also der Einfluß hyperkonjugativer Grenzformeln des Typs 1c' aus. Homohyperkonjugation scheint keine oder höchstens eine untergeordnete Rolle zu spielen, da Grenzformeln des Typs 1c'' nicht die extremen Bindungslängenunterschiede erklären können^[13] und die Bindungen zu den Methylgruppen nicht verlängert sind (Tabelle 1). Aus den sehr kleinen C-C-C-Bindungswinkeln ($99(1)^\circ$) um die Methylenkohlenstoffatome 2, 8 und 9 lässt sich schließen, daß diese Atome, ebenso wie C1, näherungsweise sp^2 -hybridisiert sind, wobei jeweils das p-artige Orbital an der Bindung zu dem quartären C-Atom teilnimmt^[14].

Eingegangen am 5. Februar 1986 [Z 1657]

CAS-Registry-Nummer:
1c: Sb_2F_{11} : 101144-74-5.

- [1] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2764; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Superacids*, Wiley, New York 1985, S. 93, zit. Lit.
- [2] a) D. E. Sunko, *Croat. Chem. Acta* **53** (1980) 525; b) D. E. Sunko, S. Hiršl-Starčević, S. K. Pollack, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6163.
- [3] a) D. Fărăciu, J. Jähme, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5717; b) C. A. Grob, B. Schaub, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 1720; c) W. Fischer, C. A. Grob, *ibid.* **61** (1978) 1588.
- [4] G. A. Olah, J. J. Svoboda, A. T. Ku, *Synthesis* **1973**, 492.
- [5] Dargestellt aus Perhydrofluoren durch Isomerisierung mit $AlBr_3$ (B. M. Lerman, Z. Y. Aref'eva, A. R. Kuzhev, G. A. Tolstikov, V. I. Khvostenko, A. S. Sultanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1815), Hromierung (H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1629) und anschließenden Brom-Fluor-Austausch mit AgF (R. C. Fort Jr., P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 789).
- [6] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur = $-160^\circ C$; Raumgruppe $Pbca$, $a = 11.55(1)$, $b = 16.222(6)$, $c = 20.46(3)$ Å, $V = 3832.9$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} = 2.183$ g cm $^{-3}$, $\mu = 29.3$ cm $^{-1}$ (keine Absorptionskorrektur), $Z = 8$, 4382 gemessene Reflexe ($\vartheta < 27.5^\circ$), davon 3089 mit $I > 3\sigma(I)$. Lage der Sb-Atome mit der Patterson-Option von SHELX84 bestimmt, alle anderen Atome außer Wasserstoff durch darauf folgende Differenz-Fourier-Synthese mit SHELX76. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (alle Atome außer Wasserstoff anisotrop, H-Atome an C2 und C9 isotrop, die anderen H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert) mit Einheitsgewichten, zum Schluß im X-RAY-System: $R = 0.070$. Die Tensorkomponente U_{11} ist für F23 und F25 groß: 0.18 bzw. 0.28 Å 2 .
- [7] Die Röntgen-Strukturanalysen von **1a**- Sb_2F_{11} und **1b**- Sb_2F_{11} ergaben wegen Fehlbindung nur schlechte R-Werte (**1a**- Sb_2F_{11} : $C2/c$, $a = 17.072(7)$, $b = 13.263(5)$, $c = 9.017(4)$ Å, $\beta = 121.90(4)^\circ$ bei $-30^\circ C$; **1b**- Sb_2F_{11} : $Pmn2_1$, $a = 14.486(8)$, $b = 7.692(4)$, $c = 8.51(1)$ Å bei $-40^\circ C$).
- [8] Summe der van-der-Waals-Radien von C und F: 1.70 Å + 1.47 Å = 3.17 Å; der hier eigentlich benötigte van-der-Waals-Radius für C $^+$ ist unbekannt.
- [9] W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4599.
- [10] a) A. J. Edwards, R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1726, zit. Lit.; b) R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8069.
- [11] Im Cambridge File ist bis heute keine Struktur mit dem 3,5,7-Trimethyladamylfragment enthalten. Röntgen-Strukturanalyse der geordneten Phasen des Adamantans: J. Donohue, S. H. Goodman, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 352.
- [12] Unter „Pyramidalisierung“ versteht man den Abstand eines trivalenten Atoms von der durch seine drei Bindungspartner aufgespannten Ebene; siehe auch K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 3108.
- [13] Struktur von 1-Cyano-3,5-dehydroadamantan: C. S. Gibbons, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 87.

- [14] Obwohl die Protonen an C2 und C9 nur sehr ungenau bestimmt werden konnten, weichen sie systematisch in diesem Sinne von der wie üblich angenommenen lokalen C_2v -Symmetrie an C2 bzw. C9 ab. Für die Konstruktion von natürlichen Hybridorbitalen aus der Geometrie eines Moleküls siehe: M. Scholz, H.-J. Köhler: *Quantenchemie - ein Lehrgang*, Bd. 3, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1981, S. 73.

Ge_{4.06}I, ein unerwartetes Germaniumsubiodid – ein Tetraegermanioiodonium(III)-iodid mit Clathratstruktur |Ge_{46-x}I_xII₈, x = 8/3

Von Reinhard Nesper, Jan Curda und Hans-Georg von Schnering*

Die bei den Edelgashydraten $Xe(H_2O)_{5.75} \cong Xe_8(H_2O)_{46}$ gefundenen Clathratstrukturen^[1] zeichnen sich durch ein dreidimensionales Netzwerk tetraedrisch gebundener Bau-Einheiten E aus, welches große und meist hochsymmetrische Kavernen einschließt. Bei den Edelgashydraten bilden die 46 H₂O-Moleküle ein durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenes kubisches E₄₆-Netzwerk mit (2+6) Kavernen zweier verschiedener Typen, die den acht Xe-Atomen Platz bieten. Wie kürzlich durch die Synthese der Clathrasile^[2] gezeigt wurde, wird dieses Strukturprinzip auch von SiO₂ adaptiert und vielfältig variiert, wenn bei der Kristallisation geeignete Fremdstoffe zugegen sind. Weitere bemerkenswerte Varianten sind Silicide und Germanide der Alkalimetalle vom Typ K₈Si₄₆^[3] bzw. Rb₈[In₈Ge₃₈]^[4] und ternäre Halogenide vom Typ [A₃₈B₈]X₈ mit A = Si, Ge, B = P, As, Sb und X = Cl, Br, I^[5,6]; dabei wird das E₄₆-Gerüst von Si und Ge/In bzw. von 38 A + 8 B⁺ aufgebaut, während Alkalimetallatome bzw. Halogenid-Ionen die acht Kavernen füllen. Insbesondere die Bildung der Edelgashydrate und der Clathrasile lässt vermuten, daß die für tetraedrisch gebundene Einheiten topologisch offensichtlich akzeptablen Clathratstrukturen gestatten, Strukturelemente aus Lösungen in den kristallinen Zustand – sei er auch metastabil – zu transferieren. Wir haben deshalb versucht, die Kristallisation von Ge aus der Gasphase über die thermische Zersetzung von GeI₂^[7] durch hohen Fremdgasdruck (Xe, CO₂; 80 atm) zu beeinflussen und erhielten tatsächlich ein Produkt mit Clathratstruktur, das sich allerdings nicht als das gewünschte Ge₄₆Xe₈, sondern als das Subiodid Ge_{4.06}I erwies.

Ge_{4.06}I entsteht bei der raschen thermischen Zersetzung von GeI₂ bei 660 K sowie unter extremen Bedingungen des chemischen Transports^[8] als ein schwarzes Pulver, das elektronenmikroskopisch kubische Kristalle von bis zu 10 µ Kantenlänge erkennen lässt (Abb. 1). Nach „inductively coupled plasma“(ICP)-Analysen ist die chemische Zusammensetzung Ge_{4.1}I, aus der sich mit der experimentellen Dichte $\rho_{\text{exp.}} = 5.85$ g · cm $^{-3}$ für die kubische Elementarzelle ($a = 10.814$ Å; $V = 1264.6$ Å 3) die Bruttoformel Ge_{43.0}I_{10.5} ergibt. Diese Formel enthält zwar fast 54 Atome, wie man für eine Clathratstruktur erwartet, jedoch mehr als acht I-Atome (2+6 Käfige). Ge_{4.06}I ist ein diamagnetischer Halbleiter ($\chi_{\text{mol.}} = -114 \cdot 10^{-6}$ cm 3 pro Ge_{4.1}I; $\Delta E \approx 1$ eV). Röntgen-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen ergaben, daß zwei Typen von Iod(1s)-Zuständen bei -619 und -623 eV im Verhältnis 3:1 vorliegen, was in Kenntnis der bekannten Werte für I $^-$ (-619 eV) und I $^{3+}$ in IO₃ $^-$ (-626 eV) auf die Anwesenheit von I $^-$ und I $^{3+}$ ^[9] schließen lässt. Thermisch zerfällt Ge_{4.06}I oberhalb 780 K in kristallines α-Ge, gasförmiges GeI₂ und I₂.

[*] Prof. Dr. H.-G. von Schnering, Dr. R. Nesper, Dipl.-Ing. J. Curda
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80