

anzumerken, daß P2 und P2' pyramidal umgeben sind (Winkelsumme = 323.7°), und daher kein Hinweis auf eine dative P → Ga-π-Bindung vorliegt.

Versuche zum Nachweis oder zur Isolierung des Ringsystems **2** durch Reaktion von  $K_2[BuPPtBu]$  mit einer äquimolaren Menge  $tBuGaCl_2$  blieben erfolglos. Daraus schließen wir, daß **2** entweder instabil ist oder bei der Bildung von **1** gar nicht als Intermediat auftritt.

## Arbeitsvorschrift

Eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von  $\text{tBuGaCl}_2$  [3] (0.71 g, 3.61 mmol) in 20 mL THF wurde unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von  $\text{K}_2[\text{tBuPP}^{\bullet}\text{Bu}] \cdot 0.5\text{ THF}$  [2] (0.70 g, 2.40 mmol) in 20 mL gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen. Danach wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile der Mischung im Vakuum entfernt und der Rückstand bei Toluol extrahiert. Nach Filtration und Einengen des Filtrats bildeten sich beim Abkühlen der Lösung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  hellgelbe Kristalle von **1**. Ausbeute: 0.43 g (44 %),  $\text{Fp} = 190\text{--}193^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

Ein eingegangen am 7. März 1991 [Z 4481]

#### CAS-Registry-Nummern:

1, 135283-72-6;  $K_2[t\text{BuPP}t\text{Bu}]$ , 66874-44-0;  $t\text{BuGaCl}_2$ , 135257-35-1.

- [1] Übersichtsartikel: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem. 101* (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1208.

[2] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, F. Saykowski, V. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem. 446* (1978) 169.

[3] Diese Verbindung liegt im Festzustand als Dimer vor: A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Heteroat. Chem. 2* (1991) 11.

[4] Grundlegende Arbeiten zu analogen Bor-Phosphor-Ringverbindungen: M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 355; M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem. 474* (1981) 18; M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *ibid. 474* (1981) 31.

[5] 1:  $^1\text{H-NMR}$  (300.15 MHz, 295 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extern):  $\delta = 1.33$  (s, br, 3H;  $t\text{BuP}$ ), 1.42 (s, 18 H;  $t\text{BuGa(Ring)}$ ), 1.45 (s, 9 H;  $t\text{BuGaCl}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, 295 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extern):  $\delta = 29.7$  (s, C-P), 32.1 (s, br, C-Ga), 32.4 (s,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ga(Ring)}$ ), 33.1 (s, br,  $(\text{H}_3\text{C})\text{CP}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, 295 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern):  $\delta = -21.3$  (d, br,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 284$  Hz), -63.2 (d, br,  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 284$  Hz).

[6] 1: monoklin. Raumgruppe  $\text{C}2/c$  (Nr. 15,  $Z = 4$ ;  $a = 17.569(2)$  Å,  $b = 12.112(1)$ ,  $c = 18.775(2)$  Å,  $\alpha = 100.27(1)$ °,  $\beta = 93.95$ °,  $\gamma = 90.00$ °,  $V = 3931$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$  g cm $^{-3}$ ,  $2\theta < 20 < 90$ ° ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ),  $\mu = 0.71069$  Å,  $\mu = 53.84$  cm $^{-1}$ ). 3430 Reflexe bei 289 K gemessen (0/20-Abtastung). Davon wurden 1430 mit  $I > 6.0\sigma(I)$  zur Lösung (Patterson) und Verfeinerung (kleinste Quadrate/Vollmatrix) benutzt.  $R = 0.0591$ ,  $R_w = 0.0650$ . Es liegt eine gewisse Fehlordnung der  $t\text{Bu}$ -Gruppen vor. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55343, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Zu einem in etwa ähnlichen Komplex zwischen einem  $\text{B}_2\text{N}_2$ -Ringsystem und  $\text{TiCl}_4$  siehe: G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber. 118* (1985) 2418.

## Tetramere Gallium- und Aluminiumchalcogenide $[t\text{BuME}]_4$ (M = Al, Ga; E = S, Se, Te), eine neue Klasse von Heterocubanen\*\*

Von *Alan H. Cowley\**, *Richard A. Jones\**, *Paul R. Harris*,  
*David A. Atwood*, *Leopoldo Contreras* und *Christof J. Burek*

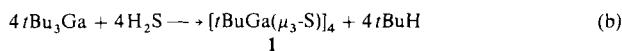
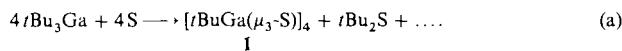
Kubisch aufgebaute Chalcogenide  $[L_nM(\mu_3-E)]_4$  ( $E = S, Se, Te$ ) mit Übergangsmetallkomplexfragmenten  $L_nM$  sind

[\*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, Dr. P. R. Harris, D. A. Atwood,  
Dr. L. Contreras, C. J. Burek  
Department of Chemistry  
University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation, dem U.S. Army Research Office und der Eastman Kodak Company gefördert. Dr. *Contreras* ist Fullbright-Stipendiat (1990/91). Wir danken Dr. *H. Gysling*, Eastman Kodak Company, für hilfreiche Diskussionen.

eine wohlbekannte Verbindungsgruppe<sup>[1]</sup>. Entsprechende Cubane, in denen  $L_nM$  durch eine Hauptgruppenmetall-Einheit RM ersetzt ist, sind dagegen nicht bekannt. Beispiele für Hauptgruppenverbindungen mit einem  $M_4E_4$ -Grundgerüst, auf die diese Beschreibung noch am ehesten zutrifft, sind solche der allgemeinen Formel  $[RM(\mu_3-ER')]_4$  mit  $M = Mg^{[2]}$  oder  $Be^{[3]}$ ,  $E = O$  oder  $S$  und  $R, R' = \text{Alkyl}^{[4]}$ . Wir sind an der Synthese von Cubanen des Typs  $[RM(\mu_3-E)]_4$  ( $M = Al, Ga$ ;  $E = S, Se, Te$ ), die Kombinationen von Elementen der Gruppen 13 und 16 enthalten, aus zwei Gründen interessiert: Zum einen legte die von uns vor kurzem gelungene Synthese des ersten Aluminium/Phosphor-Cubans  $[iBuAl(\mu_3-PSiPh_3)]_4$ <sup>[5]</sup> die Existenz isoelektronischer Analoga mit Kombinationen von Elementen der Gruppen 13 und 16 nahe. Zum zweiten sind diese 13/16-Cubane sowohl aus struktureller und bindungstheoretischer Sicht wie auch als mögliche Ausgangsmaterialien für Schichtverbindungen wie  $GaS$ ,  $GaSe$  und  $GaTe$  von Bedeutung<sup>[6]</sup>.

Die Reaktion von  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur in Toluol liefert in 55-70 % Ausbeute Cubane der Zusammensetzung  $[t\text{BuGa}(\mu_3-\text{E})_4]$  (1 E = S; 2, E = Se; 3, E = Te). Im Falle von **1** und **2** enthalten die Reaktionsmischungen auch beträchtliche Mengen an  $t\text{Bu}_2\text{S}$  und  $t\text{Bu}_2\text{Se}$  sowie andere alkylierte Schwefel- und Selenverbindungen (z. B.  $t\text{Bu}_2\text{S}_2$  und  $t\text{Bu}_2\text{Se}_2$ ) [Gl. (a)]. Zur Darstellung von **1** in hoher Ausbeute ist auch die Reaktion von  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  geeignet [Gl. (b)].



Nach Umkristallisieren oder Sublimation erhält man die Verbindungen **1–3** in Form klarer, farbloser Kristalle. **1** wurde auch strukturell charakterisiert (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Das Mo-

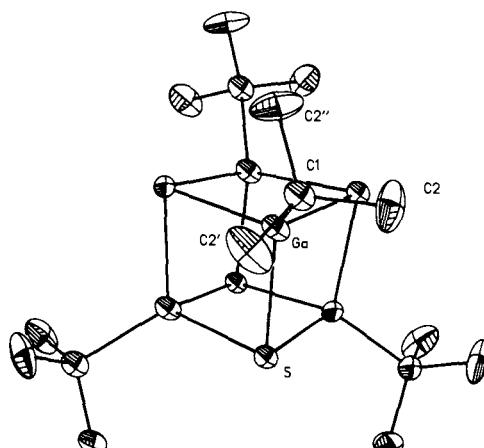
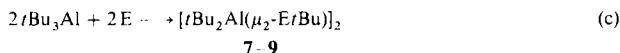


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ga-S 2.365(5), Ga-C1 2.00(4), C1-C2 1.48(3); S-Ga-S' 87.0(3), Ga-S-Ga' 92.3(3), S-Ga-C1 119.7(2). Die mit einem Hochstrich gekennzeichneten Atome werden durch Spiegelung an einem kristallographischen Symmetriezentrum erhalten.

lekül enthält nur vier kristallographisch unabhängige Atome (Ga, S, C1 und C2), wobei sich jedes Galliumatom auf einer Position mit vierfacher Symmetrie befindet. Die Methylgruppen der *t*Bu-Einheiten sind über sechs Positionen mit jeweils halber Besetzung perfekt fehlgeordnet. Die Winkel des Kubus haben nahezu ideale Werte (Ga-S-Ga' = 92.3(3) Å und S-Ga-S' = 87.0(3) Å). Der Ga-Ga-Abstand beträgt

3.099(6) Å, was auf eine schwache oder nicht vorhandene Metall-Metall-Bindung innerhalb des Kubus hindeutet. Der Ga-S-Abstand von 2.365(5) Å ähnelt den Ga-S-Einfachbindungsängen in  $[\text{Ph}_2\text{Ga}(\mu\text{-SEt})_2]_2$  (2.373(1) Å) und  $[\text{I}_2\text{Ga}(\mu\text{-SMe})_2]_2$  (2.398(5) Å)<sup>[8]</sup>. Auch die analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) sind mit einer Cubanstruktur für **1–3** in Einklang. So tritt im EI-Massenspektrum jeder Verbindung das Molekül-Ion auf, und die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen die Äquivalenz der vier  $t\text{Bu}$ -Gruppen<sup>[9]</sup>. Die IR-Spektren zeigen keine  $\nu_{\text{E-H}}$ -Schwingungsbanden.

Die entsprechenden Reaktionen von  $t\text{Bu}_3\text{Al}$  mit Schwefel, Selen oder Tellur liefern ebenfalls Cubane der Zusammensetzung  $[t\text{BuAl}(\mu_3\text{-E})_4]$  (**4**, E = S; **5**, E = Se; **6**, E = Te). In diesen Fällen können jedoch, wie in Gleichung (c) zusammengefaßt, auch dimere Intermediate des Typs  $[t\text{Bu}_2\text{Al}(\mu_2\text{-E/Bu})_2]$  (**7**, E = S; **8**, E = Se; **9**, E = Te) isoliert werden, und es sind keine  $t\text{Bu}_2\text{E}$ - oder andere alkylierte Chalcogenide nachweisbar.



Die Insertion von Schwefel oder Selen in Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen ist bereits bekannt<sup>[9]</sup>; im Falle von Tellur wurde eine derartige Insertion nun zum ersten Mal beobachtet. Die Verbindungen **4–9** wurden spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1), und von **9** wurde auch eine Rönt-

Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten von **1–9**.

1: Fp = 208–216 °C (Zers.). IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2944 s, 2926 s, 2916 s, 2882 m, 2869 m, 2848 s, 2797 vw, 2741 vw, 2709 w, 1464 s, 1458, 1380 w, 1363 s, 1323 vw, 1310 w, 1261 w, 1170 m, 1079 w, 1018 m, 1010 m, 943 w, 809 msh, 711 m br. $^1\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 32 °C): $\delta$ = 1.09 (s, $t\text{BuGa}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz): $\delta$ = 28.72 (( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CGa), 26.86 ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CGa). EI-MS: $m/z$ 635 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ga}_4\text{S}_4$ , $M^{\oplus}$ )
2: Fp = 260–270 °C (Zers.). IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2945 s, 2926 s, 2913 s, 2878 m, 2868 m, 2845 s, 2708 w, 1463 s, 1456 s, 1387 w, 1362 s, 1164 s, 1007 m, 943 w, 908 vw, 805 msh, 734 m br. $^1\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 27 °C): $\delta$ = 1.01 (s, $t\text{BuGa}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz): $\delta$ = 26.68 (s, ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CGa), (( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CGa) quart: C-Atome nicht beobachtet). EI-MS ( $^{69}\text{Ga}$ , $^{80}\text{Se}$ ): $m/z$ 824 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ga}_4\text{Se}_4$ , $M^{\oplus}$ )
3: Fp = 92–98 °C (Zers.). IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2937 s, 2918 s, 2907 s, 2871 s, 2859 s, 2940 vs, 2758 w, 2729 w, 2701 w, 1460 s, 1451 s, 1435 w, 1384 m, 1360 s, 1206 w, 1154 s, 1003 s, 942 w, 801 msh. $^1\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 27 °C): $\delta$ = 0.80 (s, $t\text{BuGa}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz): $\delta$ = 26.64 ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CGa) (( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CGa) quart: C-Atome nicht beobachtet). EI-MS ( $^{69}\text{Ga}$ , $^{128}\text{Te}$ ): $m/z$ 1016 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ga}_4\text{Te}_4$ , $M^{\oplus}$ )
4: Fp = 285 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, TMS extern): $\delta$ = 1.12 (s, $t\text{BuAl}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 26.78 (s, ( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> CAI). EI-MS: $m/z$ 464 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{S}_4$ , $M^{\oplus}$ )
5: Fp = 350 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): $\delta$ = 1.08 (s, $t\text{BuAl}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 26.70 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CAI). EI-MS: $m/z$ 654 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{Se}_4$ , $M^{\oplus}$ )
6: Fp = 400 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ = 1.05 (s, $t\text{BuAl}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 26.79 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CAI). EI-MS: $m/z$ 847 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{Te}_4$ , $M^{\oplus}$ )
7: Fp = 250–253 °C. $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ = 1.33 (s, 18 H; $t\text{BuAl}$ ), 1.35 (s, 9 H; $t\text{BuS}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 31.47 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CAI), 35.88 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CS)
8: Fp = 336–340 °C. $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 1.34 (s, 18 H; $t\text{BuAl}$ ), 1.48 (s, 9 H, $t\text{BuSe}$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 31.12 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CAI), 36.69 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CSe). EI-MS: $m/z$ 278 (entspricht dem Molekül-Ion der monomeren Einheit ( $t\text{Bu}_3\text{AlSeBu}$ ))
9: Fp: Umwandlung in <b>6</b> bei 300 °C. $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 1.36 (s, 18 H; $t\text{BuAl}$ ), 1.60 (s, 9 H; $t\text{BuTe}$ ). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 30.97 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CAI), 39.23 (s, ( $\text{H}_3\text{C}$ ) <sub>3</sub> CTe)

genstrukturanalyse durchgeführt<sup>[7]</sup>. In Kristallen von **9** liegen diskrete, dimere Einheiten ohne intermolekulare Kontakte vor (Abb. 2). Die Al-Atome liegen auf einer zweizähligen Achse und die Te-, C1- und C2-Atome auf einer Spiegelebene, d.h. das  $\text{Al}_2\text{Te}_2$ -Grundgerüst ist planar. Die Ga-S-Dimere  $[\text{Ph}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-SMe})_2]$  und  $[\text{I}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-SMe})_2]$  sind ebenfalls planare Ringverbindungen<sup>[10]</sup>. Interessanterweise haben die Verbindungen  $[\text{R}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-TePh})_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{CCH}_2$ )<sup>[11]</sup> und

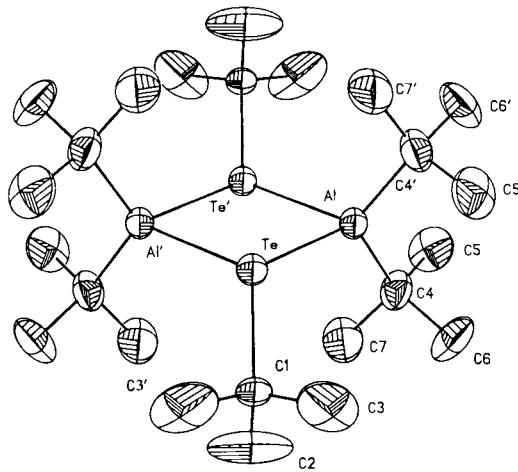
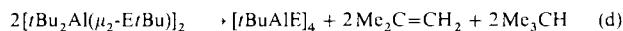


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te-Al 2.732(3), Te-C1 2.21(1), Al-C4 2.00(1), Te-Al-Te' 86.1(4), Al-Te-Al' 93.9(4), C1-Te-Al 107.1(5), C1-Te-Al' 121.6(3), Te-Al-C4 121.1(3), Te-Al-C4' 101.9(2), C4-Al-C4' 120.8(2).

$[\text{I}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-SiPr})_2]$ <sup>[12]</sup> jedoch Schmetterlingsstruktur. Der erstmals in einer Molekülverbindung bestimmte Al-Te-Abstand von 2.732(3) Å in **9** ist um 0.15 Å größer als die Summe der kovalenten Radien bei tetraedrischer Umgebung der Zentralatome<sup>[13]</sup>.

Bemerkenswerterweise zeigen die EI-Massenspektren von **7–9** Molekül-Ionen, die den Cubanen **4–6** entsprechen. Dies legt nahe, daß die Dimer → Cuban-Umwandlung auch abläuft, wenn man **7**, **8** und **9** sublimieren will [Gl. (d)].



Die Bildung von Isobuten und Isobutan konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. **7–9** können durch 48stündiges Erhitzen auf 100 °C in Toluol quantitativ in die entsprechenden Cubane umgewandelt werden. Die Isolierung der dimeren Intermediate **7–9** und das Nichtauftreten von Verbindungen wie  $t\text{Bu}_2\text{E}$  und  $t\text{Bu}_2\text{E}_2$  bei der Reaktion  $t\text{Bu}_3\text{Al} + \text{E}$  legt für die Bildung der Al- und Ga-Cubane unterschiedliche Reaktionsmechanismen nahe.

### Arbeitsvorschriften

**1–3**:  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  (0.6 mL, 2.5 mmol) wird bei Raumtemperatur unverdünnt zu einer gerührten Suspension von 5.0 mmol elementarem Schwefel, Selen oder Tellur in Toluol (25–30 mL) getropft. Die Suspensionen werden bei Raumtemperatur gerührt (1: 1 h; 2: 4 h); bei 3 muß die Suspension mehrere Stunden auf 60–70 °C erhitzt werden. Toluol und andere flüchtige Bestandteile werden unter reduziertem Druck entfernt. Wachsartiges **1** wird mit 10 mL kaltem (~78 °C) Pentan gewaschen.  $t\text{Bu}_2\text{E}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{E}_2$  und andere Organochalcogenide wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch in den Waschlösungen nachgewiesen. Nach Sublimation (150 °C,  $10^{-2}$  Torr) beträgt die Ausbeute an farblosem, mikrokristallinem 1 70 %. Abtrennung der Reaktionslösung von umgesetztem elementarem Se und Te und Kristallisation aus Pentan bei –20 °C liefert 2 bzw. 3 in reiner Form als farblose, kristalline Feststoffe in 60 bzw. 55% Ausbeute. **1** kann auch durch Kondensation von  $\text{H}_2\text{S}$  im Überschuß (0.5 mL, 1.25 mmol) auf gefrorenes reines  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  (0.3 mL, 1.25 mmol) bei ~78 °C dargestellt werden. Die Mischung wird bis zu einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck von ca. 0.5 atm (Hg-Manometer) erwärmt und dann auf –196 °C gekühlt. Dieser Zyklus wird zur Vervollständigung der Reaktion zweimal wiederholt. Während der Aufwärmphase (15 min) der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird überschüssiges  $\text{H}_2\text{S}$  mit einem starken  $\text{N}_2$ -Strom in eine mit Hypochlorit-Lösung (1% w/w) gefüllte Waschflasche ausgetrieben. Das entstandene weiße Pulver wird mit warmem (40 °C) Toluol (15 mL) extrahiert. Nach Filtration und Einengen des Filtrats fällt **1** nahezu quantitativ in Form farbloser Kristalle an (Ausbeute bezogen auf verbrauchtes  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ ).

**7–9**: Reines  $t\text{Bu}_3\text{Al}$  (0.5 mL, 2.5 mmol) wird wie für **1** beschrieben mit 5.0 mmol elementarem Schwefel, Selen oder Tellur behandelt. Die Reaktionszeiten bei 25 °C betragen für **7** und **8** 1 bzw. 6 h; zur Darstellung von **9** wird die Reaktionsmischung mehrere Stunden auf 60–70 °C erwärmt. Abtrennen von überschüssigem, umgesetztem S, Se bzw. Te und Entfernen des Toluols und

anderer flüchtiger Bestandteile sowie Kristallisation des Rückstands aus Pentan bei  $-40^{\circ}\text{C}$  liefert **7**, **8** und **9** in Form farbloser bzw. gelber (**9**) Kristalle. Die Ausbeute beträgt ca. 60%.

**4-6:** Diese Cubane können quantitativ durch 48stündiges Erhitzen von **7**, **8** und **9** in Toluol auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Diese Dimer  $\rightarrow$  Cuban-Umwandlung kann ebenfalls quantitativ durch kontrollierte Pyrolyse von **7**, **8** und **9** bei  $300^{\circ}\text{C}$  und 1 atm erreicht werden. Teilweise Umwandlung tritt unter Sublimationsbedingungen ( $150^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}$  Torr) ein. Die bei der Sublimation von **9** freigesetzten Gase ließen sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als eine äquimolare Mischung aus Isobuten und Isobutan identifizieren.

Eingegangen am 11. April 1991 [Z 4566]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 135283-83-9; **2**, 135283-84-0; **3**, 135258-40-1; **4**, 135258-41-2; **5**, 135258-42-3; **6**, 135258-43-4; **7**, 135283-85-1; **8**, 135258-44-5; **9**, 135258-45-6;  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ , 55681-99-7;  $t\text{Bu}_3\text{Al}$ , 4731-36-6.

- [1] Siehe beispielsweise G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2164, zit. Lit.
- [2] G. E. Coates, J. A. Heslop, *J. Chem. Soc. A* 1968, 631.
- [3] G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc. A* 1968, 635.
- [4] Eine exzellente Übersicht für Käfigverbindungen mit Hauptgruppenelementen: M. Veith, *Chem. Rev.* **90** (1990) 3.
- [5] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1409.
- [6] Siehe beispielsweise A. M. Mancini, G. Micocci, A. Rizzo, *Mater. Chem. Phys.* **9** (1983) 29.
- [7] 1: Kubisch, Raumgruppe  $P43m$  (Nr. 215),  $Z = 1$ ,  $a = 8.68(1)$  Å,  $V = 653(1)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.62$  g cm $^{-3}$ ,  $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ; ( $\text{Cu}_{\text{Ka}}$ ,  $\gamma = 1.5418$  Å,  $\mu = 76.57$  cm $^{-1}$ );  $T = 24^{\circ}\text{C}$ , 119 Reflexe,  $\theta/2\theta$ -Scan, 119 Reflexe mit  $I > 6\sigma(I)$  wurden zur Lösung (Patterson- und direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) herangezogen;  $R = 0.0454$ ,  $R_w = 0.0569$ . 9: Monoklin, Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12),  $Z = 2$ ,  $a = 17.36(1)$ ,  $b = 11.97(1)$ ,  $c = 8.52(1)$  Å,  $\beta = 113.84(7)^\circ$ ,  $V = 1620(5)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1340$  g cm $^{-3}$ ;  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ; ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ ,  $\gamma = 0.71069$  Å,  $\mu = 18.78$  cm $^{-1}$ );  $T = 24^{\circ}\text{C}$ , 1440 Reflexe,  $\theta/2\theta$ -Scan, 1234 Reflexe mit  $I > 6\sigma(I)$  wurden zur Lösung (Patterson- und direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) herangezogen;  $R = 0.0533$ ,  $R_w = 0.0668$ . Das Te-Atom war leicht fehlgeordnet; dennoch ließ sich die Struktur mit einer Besetzungswichtung der beiden Positionen von 0.78/0.22 erfolgreich verfeinern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55575, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **267** (1984) 229; A. Boardman, S. E. Felfs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **99** (1985) L 39.
- [9] L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1960**, 1391.
- [10] G. G. Hoffmann, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **28** (1986) 167.
- [11] M. A. Banks, O. T. Beachley, Jr, H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics* **9** (1990) 1979.
- [12] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *Angew. Chem.* **97** (1985) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 970.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

## Bis(fluorcarbonyl)peroxid, eine Verbindung mit ungewöhnlicher Molekülstruktur

Von Hans-Georg Mack, Carlos O. Della Védova und Heinz Oberhammer\*

Professor Joseph Grobe gewidmet

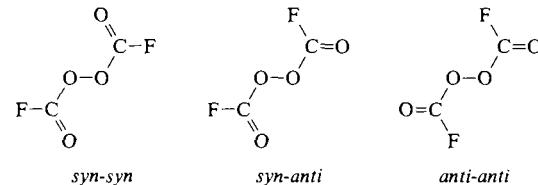
Der interessanteste Strukturparameter in Peroxiden  $\text{X}_2\text{O}_2$  ist der Diederwinkel  $\delta(\text{XOOX})$ . In der Stammverbindung

[\*] Prof. Dr. H. Oberhammer, Dr. H.-G. Mack  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen

Dr. C. O. Della Védova  
Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata  
Departamento de Química, Química Inorgánica  
1900 La Plata (Argentinien)

$\text{H}_2\text{O}_2$  beträgt dieser in der Gasphase  $120.0(5)^\circ$ <sup>[1a]</sup>, in nahezu allen anderen Peroxiden ist er größer:  $123(4)^\circ$  in  $(\text{CF}_3)_2\text{O}_2$ <sup>[1b]</sup>,  $129(2)^\circ$  in  $(\text{SF}_5)_2\text{O}_2$ <sup>[1c]</sup>,  $135(5)^\circ$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ <sup>[1d]</sup>,  $144(6)^\circ$  in  $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}_2$ <sup>[1e]</sup> und  $166(3)^\circ$  in  $t\text{Bu}_2\text{O}_2$ <sup>[1e, 2]</sup>. Aus der sehr begrenzten Zahl dieser experimentellen Ergebnisse lassen sich zwei Trends ableiten: Eine Zunahme des Diederwinkels mit zunehmendem Raumbedarf der Substituenten und eine Verkleinerung dieses Winkels durch elektronenziehende Gruppen (vergleiche  $(\text{CF}_3)_2\text{O}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ ). Ungewöhnliche Strukturen, die nicht in die obige Reihe passen, weisen Difluor- und Dichlorperoxid auf<sup>[3, 4]</sup>. Bei beiden Verbindungen ist der Diederwinkel kleiner als  $90^\circ$  ( $88.1(4)^\circ$  in  $\text{F}_2\text{O}_2$  und  $81.03(1)^\circ$  in  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ). In  $\text{F}_2\text{O}_2$  ist außerdem die O-O-Bindung extrem kurz (121.9(2) pm) und die O-F-Bindung sehr lang (158.2(2) pm). Zur qualitativen Erklärung für die *gauche*-Stellung der Substituenten in Peroxiden wird üblicherweise die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom und der anomere Effekt herangezogen<sup>[5]</sup>. Letzterer beschreibt eine stabilisierende Überlappung zwischen den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff und den  $\sigma^*$ -Orbitalen der gegenüberliegenden O-X-Bindungen. Der optimale Diederwinkel hängt damit ab von der Form dieser freien Elektronenpaare, von der Stärke des anomeren Effekts und natürlich vom sterischen Bedarf der Substituenten und ist nach diesem Bindungsmodell  $\geq 90^\circ$ . In diesem Zusammenhang erschien uns die Struktur von  $(\text{COF})_2\text{O}_2$  interessant, da bei diesem Molekül eine mögliche Konjugation zwischen den beiden  $\text{C}=\text{O}-\pi$ -Bindungen zu einem planaren COOC-Gerüst oder zumindest zu einer starken Aufweitung des Diederwinkels führen könnte.

Im sauerstofffreien  $(\text{COF})_2\text{O}_2$  sind, je nach Stellung der beiden Carbonylgruppen, unabhängig vom Diederwinkel  $\delta(\text{COOC})$  drei verschiedene Konformere möglich: *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti*. Dabei werden die Strukturen mit



um die O-C-Bindungen verdrehten Carbonylgruppen nicht erwogen. Die  $\text{C}=\text{O}$ -Banden in den Gas- und Matrix-IR-Spektren ( $\nu_{\text{as}} = 1929$  bzw.  $\nu_s = 1902$  cm $^{-1}$ ) zeigen, daß bei Raumtemperatur nur ein einziges Konformer vorliegt, und die Bandenkontur (B-Typ) der symmetrischen Schwingung deutet auf *syn-syn*-Struktur hin<sup>[6]</sup>. Diese Interpretation der Spektren wird durch ab-initio-Rechnungen (HF/6-31G\*) erhärtet. Danach liegt das *syn-anti*-Konformer um 13.5 kJ mol $^{-1}$  und das *anti-anti*-Konformer um 26.9 kJ mol $^{-1}$  energetisch höher. Zur Bestimmung des Diederwinkels  $\delta(\text{COOC})$  und der übrigen geometrischen Parameter wurde eine Elektronenbeugung in der Gasphase durchgeführt.

Die Analyse der durch Fourier-Transformation der molekularen Streuintensitäten berechneten experimentellen Radialverteilungsfunktion (Abb. 1) bestätigt die *syn-syn*-Konformation, die bereits aufgrund der IR-Spektren und der Rechnungen nahegelegt wurde. Die Länge der interatomaren Abstände zwischen den beiden Carbonylgruppen entspricht einem Diederwinkel  $\delta(\text{COOC})$  von ca.  $85^\circ$ . In der anschließenden „least-squares“-Analyse der Streuintensitäten wurde  $C_2$ -Symmetrie für dieses Molekül und nicht-verdrehte Fluorcarbonylgruppen (d. h.  $\delta(\text{O}-\text{O}-\text{C}=\text{O}) = 0^\circ$ ) angenommen. Strukturoptimierungen mit verdrehten Car-