

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

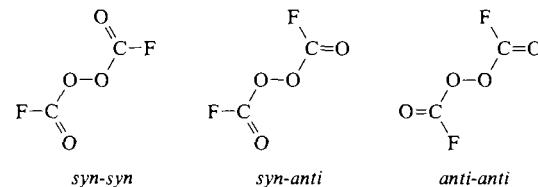
Der interessanteste Strukturparameter in Peroxiden  $\text{X}_2\text{O}_2$  ist der Diederwinkel  $\delta(\text{XOOX})$ . In der Stammverbindung

[\*] 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-

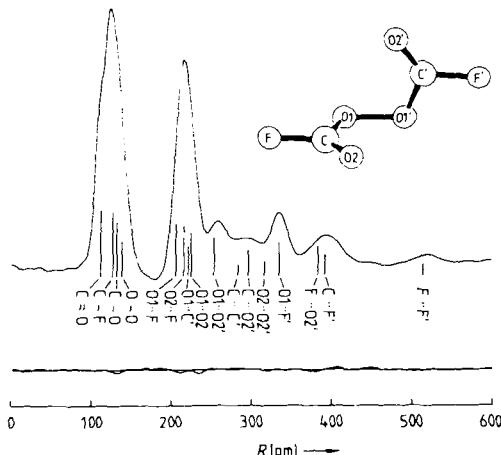


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für  $(C(O)F)_2O_2$  und Differenzkurve. Die Lage der interatomaren Abstände ist durch senkrechte Balken angegeben.

bonylgruppen führten für diesen Winkel zu Werten von kleiner als  $5^\circ$  mit Standardabweichungen derselben Größe. Wegen hoher Korrelationen konnte die C-F-Bindungslänge im least-squares-Verfahren nicht angepaßt werden<sup>[7]</sup>. Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung sind zusammen mit den berechneten Strukturparametern in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Strukturparameter für  $(C(O)F)_2O_2$ .

	E.B. [a]	HF/3-21G	HF/6-31G *
C=O	116.6(3)	117.2	116.0
C-F	132.0 [b]	132.0	129.0
O-C	135.5(4)	137.9	134.2
O-O	141.9(9)	144.5	136.9
O-C=O	128.8(10)	127.7	128.1
O-C-F	104.3(5)	105.6	105.6
F-C=O [c]	126.9(12)	126.7	126.3
O-O-C	109.4(9)	109.0	110.6
$\delta(C-O-O-C)$	83.5(14)	87.3	89.5
$\delta(O-O-C=O)$	0.0 [b]	6.4	4.1

[a]  $r_{\text{e}}$ -Abstände [pm] und  $L_{\text{e}}$ -Winkel [ $^\circ$ ] aus Elektronenbeugungsuntersuchung. Fehlergrenzen beziehen sich auf die letzte Stelle und sind  $3\sigma$ -Werte. [b] Nicht verfeinert. [c] Abhängiger Parameter.

Die berechneten Werte hängen teilweise stark von der Größe des Basissatzes (3-21G oder 6-31G\*) ab, besonders der O-O-Abstand, wobei die Bindungslängen generell durch den kleineren Basissatz besser wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung bei den Bindungswinkeln ist ausgezeichnet, und auch der experimentelle Diederwinkel wird durch diese ab-initio-Rechnungen zufriedenstellend reproduziert. Bei anderen Peroxiden<sup>[8]</sup> wird der experimentelle Diederwinkel nur durch Rechnungen, die Elektronenkorrelation berücksichtigen, richtig vorhergesagt. Der Diederwinkel im Bis(fluorocarbonyl)peroxid ist extrem klein (83.5(14) $^\circ$ ), entgegen der aufgrund einer möglichen Konjugation zwischen den C=O- $\pi$ -Bindungen erwarteten Aufweitung. Er ist vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in  $F_2O_2$  und  $Cl_2O_2$ . Diese Peroxide tragen stark elektronenziehende Substituenten und haben Diederwinkel von kleiner als 90 $^\circ$ , die sich mit dem zuvor beschriebenen Bindungsmodell nur dann erklären lassen, wenn man eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Substituenten annimmt. Die nach Mulliken berechneten Überlappungspopulationen (HF/6-31G\*) zwischen den Atomen der beiden Fluorcarbonylgruppen sind tatsächlich zum Teil geringfügig positiv (+0.002 a.u. für C-C, +0.007 a.u. für C-O $^2$ ), und die Summe dieser Wechselwirkungen (+0.014 a.u.) entspricht einer Anziehung

zwischen diesen beiden Substituenten. Diese Anziehung zwischen den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen beider Carbonylgruppen (C-O $^2$ ) bewirkt die theoretisch vorhergesagte Verdrehung der Carbonylgruppen um die O-C-Bindungen von ca. 4 $^\circ$  bzw. 6 $^\circ$ , die zu einer Verkürzung der C-O $^2$ -Abstände führt. Diese geringfügige Verdrehung konnte in der Elektronenbeugungsuntersuchung nicht festgestellt werden.

### Experimentelles

$(C(O)F)_2O_2$  ist bereits seit mehr als 20 Jahren bekannt und wurde nach der Methode von Talbott dargestellt [9]. Die Streuintensitäten wurden mit einem Balzers-Gasdiffraktographen KD-G2 [10] bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Bestimmung der Elektronenwellenlänge erfolgte mit einer Eichbeugung an ZnO-Pulver. Die Temperatur der Probe betrug  $-45^\circ\text{C}$ , die der Einlaßdüse 10 $^\circ\text{C}$ . Zwei Photoplatte für jeden Kameraabstand wurden nach der üblichen Methode [11] ausgewertet und die Streuintensitäten in den s-Bereichen 20–180 nm $^{-1}$  sowie 80–350 nm $^{-1}$  für die Strukturanalyse verwendet. Dabei wurden die molekularen Streuintensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Werte [12] für Streuamplituden und -phasen verwendet. Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 86-Programm [13] unter Verwendung von 3-21G- und 6-31G\*-Basissätzen auf einem Convex-C220 Rechner (ZDVAM, Universität Tübingen) durchgeführt.

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4494]

CAS-Registry-Nummer:  
 $(C(O)F)_2O_2$ , 692-74-0.

- [1] a) R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1311; b) C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* 39 (1977) 253; c) P. Zylka, H. Oberhammer, K. Seppelt, *ibid.* 243 (1991) 411; d) B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6146; e) D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.* 40 (1977) 65.
- [2] Diese Diederwinkel sind „effektive“ Werte aufgrund der Torsionsschwingung und die dem Minimum des O-O-Torsionspotentials entsprechenden Gleichgewichtswerte  $\delta_e$  können davon erheblich abweichen: z. B.  $\delta_e = 111.8^\circ$  in  $H_2O_2$  und  $119(4)^\circ$  in  $(CH_3)_2O_2$ .
- [3] L. Hedberg, K. Hedberg, P. G. Eller, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 232.
- [4] M. Birk, R. A. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6588.
- [5] A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- [6] C. O. Della Védova, *Dissertation*, Universität Bochum 1990.
- [7] Der C-F-Abstand wurde dem nach HF/3-21G berechneten Wert gleichgesetzt. Diese Methode ergibt sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen C-F-Abständen bei  $FC(O)SCl$  (H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.*, im Druck) und  $(C(O)F)_2S_2$  (unveröffentlicht).
- [8] a) H.-G. Mack, D. Christen, H. Oberhammer, *Tetrahedron* 44 (1988) 7363; b) D. Cremer, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4440.
- [9] R. L. Talbott, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2095.
- [10] H. Oberhammer: *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. 4, The Chemical Society, London 1976, S. 24.
- [11] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* 70 (1981) 273.
- [12] J. Haase, *Z. Naturforsch.* A 25 (1970) 936.
- [13] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. F. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *GAUSSIAN 86*, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh 1984.

### Über den Ursprung der diastereofacialen Selektivität bei Additionsreaktionen an Cyclohexanone \*\*

Von Gernot Frenking \*, Klaus F. Köhler und Manfred T. Reetz

Über das Versagen des Felkin-Anh-Modells<sup>[1]</sup> zur Erklärung der Diastereoselektivität bei der nucleophilen Addition

[\*] Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. K. F. Köhler, Prof. Dr. M. T. Reetz Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Computerherstellern Silicon Graphics und Convex gefördert.