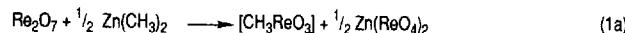


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

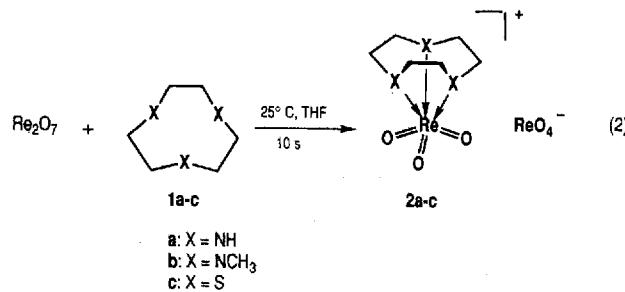
## Heterolyse von $\text{Re}_2\text{O}_7$ : Erzeugung und Stabilisierung des Kations $[\text{ReO}_3]^+$ \*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Peter W. Roesky, Fritz E. Kühn, Wolfgang Scherer und Matthias Kleine

Aus Dirheniumheptaoxid und zink- sowie zinnorganischen Reagentien können zahlreiche Alkyl-, Cyclopentadienyl- und Arylkomplexe des Typs  $[\text{R}-\text{ReO}_3]$  dargestellt werden<sup>[1]</sup>. Alkylierung – typisches Beispiel  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$  [Gl. (1a)] und Arylierung – sind gemäß Gleichung (1 b) formal als Heterolyse von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in „Rhenyl“ und „Perrhenat“ (korrekte IUPAC-Bezeichnungen: Trioxorhenat(vii)- bzw. Tetraoxorhenat(vii)-Ion) klassifizierbar. Wir zeigen jetzt, daß es tatsächlich möglich ist,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , „redoxneutral“, d.h. ohne Änderung der Oxidationsstufe des Metalls, zu spalten, indem man das  $[\text{ReO}_3]^+$ -Ion durch Amine erzeugt und stabilisiert.



Setzt man 1,4,7-Triazacyclonanon (tacn) eine Lösung von Dirheniumheptaoxid in THF zu, so fällt gemäß Gleichung (2) unverzüglich und quantitativ der Metallkomplex



[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 127. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für P. W. R.) und der Hermann-Schlosser-Stiftung (Promotionsstipendium für F. E. K.) gefördert. Professor K. Wieghardt, Universität Bochum, danken wir für die Überlassung des Liganden 1a. – 126. Mitteilung: K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Michalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

**2a** als weißer, luft- und wasserbeständiger Feststoff aus, der salzartige Eigenschaften hat und ein 1:1-Elektrolyt ist ( $\Lambda = 100 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Während er in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, kann er aus Wasser umkristallisiert werden. Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[2]</sup> beweist den ionischen Aufbau: Dem N,N,N-koordinierten Rhenyl-Ion steht ein isoliertes Perrhenat-Ion gegenüber (Abb. 1). Das Kation ist isovalenzelektronisch mit den kristallographisch charakterisierten Halbsandwich-Komplexen  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3]$  und  $[(\text{Hbpz}_3)\text{ReO}_3]$  (Hbpz<sub>3</sub> = Hydro-tris(pyrazolyl)borat)<sup>[3]</sup>. **2a** bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus Kationen und Anionen, die über lineare H-Brücken N-H ··· OReO<sub>3</sub> miteinander verknüpft sind.

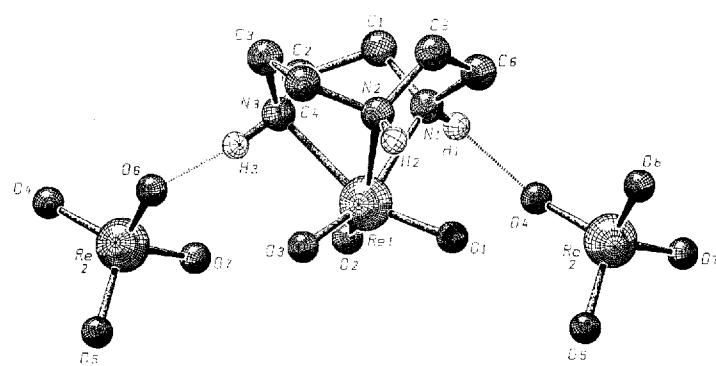


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (Ausschnitt der dreidimensionalen Netzwerkstruktur in Schakal-Darstellung). Gezeigt sind beispielhaft zwei lineare H-Brücken zwischen Kation und Anionen. – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Re1-O1 172.4(3), Re1-O2 173.0(3), Re1-O3 171.9(3), Re2-O4 172.1(3), Re1-N1 223.1(3), Re1-N2 224.1(3), Re1-N3 225.4(1), H1-O4 214(4), H(3)-O(6) 190(4); O1-Re1-O2 106.0(1), O2-Re1-O3 106.4(1), N1-Re1-O1 86.0(1), N1-Re1-N2 74.1(1). – Zum Vergleich ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] von **2b**: Re1-O1 172.5(2), Re1-O2 172.1(2), Re1-O3 170.3(2), Re2-O4 173.1(2), Re1-N1 227.3(2), Re1-N2 228.9(3), Re1-N3 226.7(2); O1-Re1-O2 105.8(1), O2-Re1-O3 106.2(1), N1-Re1-O1 87.9(1), N1-Re1-N2 75.4(1).

Von **2b**, dem analogen Komplex mit N-methyliertem Liganden, wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt<sup>[4]</sup>. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind zum Vergleich mit denen von **2a** in der Legende zu Abbildung 1 aufgeführt. In der Molekülgeometrie unterscheiden sich **2a** und **2b** nicht wesentlich, jedoch enthält **2b** im Gegensatz zu **2a** jeweils ein Molekül Kristallwasser pro Formeleinheit, welches die Perrhenat-Ionen über lineare Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft.

**2a** wurde von Wieghardt et al. durch Salpetersäure- oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation von  $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$  dargestellt<sup>[5]</sup>; mit der neuen Methode können darüber hinaus die Liganden variiert werden: So sind **2b** und **2c**, der entsprechende Komplex mit S-Donorligand, unmittelbar durch Umsetzung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit den Liganden **1b** bzw. **1c** herstellbar<sup>[6]</sup>.

Auch offenkettige Liganden wie  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$  bilden mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ionisch aufgebaute Komplexe, die allerdings wasserempfindlich sind. Treibende Kraft dieser Heterolyse ist die Stabilisierung des  $[\text{ReO}_3]^+$ -Ions durch die dreizähnigen Donorliganden, die dem Metall zur bevorzugten Oktaederkoordination mit Valenzsättigung verhelfen. Dadurch wird die Rekombination der Ionen  $[\text{ReO}_3]^+$  und  $[\text{ReO}_4]^-$  verhindert. Potentiell ein- und zweizähnige N- und S-Liganden reichen hierfür nicht aus: Sie bilden lediglich in

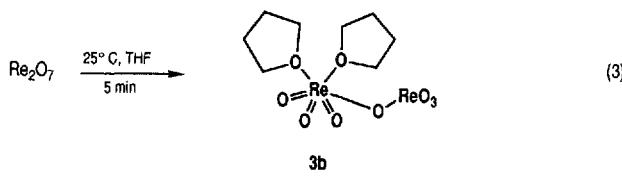
Substanz isolierbare, kovalent aufgebaute Addukte der Formel  $[Re_2O_7 \cdot L_2]$ . Ein Beispiel ist der 2,2'-Bipyridin(bpy)-Komplex **3a**<sup>[17]</sup>.

$[Re_2O_7 \cdot bpy] \quad 3a$

Die spektroskopischen Daten des Kations von **2a** ähneln denen der bekannten Komplexe  $[R-ReO_3]$  ( $R =$  Aryl, Alkyl):  $\nu(ReO) = 935 \text{ cm}^{-1}$  (typisch  $920-960$ <sup>[3a]</sup>);  $\delta(^{17}\text{O}) = 1019$  ( $D_2\text{O}$ ). Das Perrhenat-Ion zeigt seine charakteristische IR-Bande bei  $909 \text{ cm}^{-1}$  (KBr) und ein  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 562$  ( $D_2\text{O}$ ).

Thermogravimetrie-Massenspektrometrie(TG-MS)-Studien an **2a, c** belegen die feste Bindung der Liganden an das  $[ReO_3]^+$ -Fragment<sup>[8]</sup>. Zwar ist schon bei tieferen Temperaturen als im Falle von **3a**<sup>[17]</sup> ein Gewichtsverlust festzustellen, dies ist aber auf die größere thermische Labilität der Liganden im Vergleich zu bpy zurückzuführen und nicht etwa auf eine schwächere Bindung an das Re-Atom. Folglich beobachtet man für **2a, c** einen aus mehreren Stufen bestehenden Abbau, wobei Wasser, Kohlendioxid und – im Falle von **2c** – Ethen freigesetzt werden, was auf Redoxreaktionen zwischen Ligand und Sauerstoff (aus  $[ReO_3]^+$ ) schließen lässt. Aus **3a** und anderen  $Re_2O_7$ -Basenaddukten<sup>[19]</sup> wird dagegen immer der intakte Ligand abgespalten.

Die unsymmetrische Spaltung von  $Re_2O_7$  ist strukturell vorgezeichnet: Während die Verbindung in der Gasphase eine symmetrische Re-O-Re'-Brücke aufweist<sup>[10]</sup>, zeigt die Festkörperstruktur  $[ReO_4]$ -Tetraeder, die von Ketten aus oktaedrisch koordiniertem Rhenium umgeben sind<sup>[11]</sup>. Diese Polymerstruktur wird durch Donorlösungsmittel wie Wasser, Pyridin, Acetonitril oder Ether aufgebrochen<sup>[9, 10, 12]</sup>: Die Solvensstruktur von **3b** besteht aus diskreten  $Re_2O_7$ -Molekülen, an die sich nach Gleichung (3) zwei Lösungsmittelmoleküle unsymmetrisch, d.h. an *eines* der Metallatome koordinieren<sup>[10]</sup>. Anders als in der Gaspha-



se<sup>[10]</sup> sind dadurch die Re-O-Re'-Brücken unterschiedlich lang, was den Zerfall in  $[ReO_4]^-$ - und  $[ReO_3]^+$ -Ionen vorbereitet [Gl. (3)]. Die Situation erinnert an Chlor(vi)-oxid  $Cl_2O_6$ , das im Festkörper als Chlorylperchlorat  $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$  vorliegt<sup>[13]</sup>.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß zweikernige, kovalent aufgebaute Metalloxide durch unsymmetrische Solvatisierung – Beispiel  $[Re_2O_7 \cdot L_2]$  – für eine Trennung in Ionen vorbereitet werden, die dann mit geeigneten Chelatliganden vollen-det wird. Diese einfache Möglichkeit der Reaktivitätserhöhung von Metalloxiden durch Auflösen in polaren Solventien scheint für deren Komplex- und Organometall-chemie von weitreichendem präparativem Nutzen<sup>[1, 14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**2a:** 245 mg (0.5 mmol)  $Re_2O_7$  werden in 10 mL THF gelöst. Dazu gibt man 70 mg (0.5 mmol) tacn. **2a** fällt sofort als weißer Niederschlag aus, der mit THF gewaschen wird und nach Vakuumtrocknung analysenrein ist. Ausbeute: 300 mg (98%). – IR (KBr):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3038$  (s), 2844 (m), 935 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_3]^+$ ), 912 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_4]^-$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $D_2\text{O}$ , 400 MHz, 20 °C):  $\delta = 3.07$  (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $D_2\text{O}$ , 100.53 MHz, 20 °C):  $\delta = 42.04$

( $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}[^1\text{H}]$ -NMR ( $D_2\text{O}$ , 54.21 MHz, 20 °C):  $\delta = 562.9$  ( $ReO_4^-$ ), 1019.2 ( $ReO_3^+$ ). Korrekte Elementaranalyse.

Analog werden **2b** und **2c** hergestellt.

Ein eingegangen am 2. Juli 1993 [Z 6185]

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297–1313; b) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 351–370; c) W. A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *ibid.* **1989**, *371*, C13–C17; d) W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185–187.

[2] **2a** kristallisiert aus Wasser bei 25 °C in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 685.1(2)$ ,  $b = 880.6(4)$ ,  $c = 1108.4(3)$  pm,  $\alpha = 109.77(1)$ ,  $\beta = 96.36(2)$ ,  $\gamma = 93.45(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 622 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.276 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 556$ ; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, CAD4-Enraf-Nonius,  $\omega$ -Scan, max. 90 s, 2383 gemessene Reflexe ( $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ),  $h(0/8)$ ,  $k(-10/10, 1)$ ,  $l(-13/13)$ , 2102 unabhängige Reflexe, davon 2066 mit  $I > 1.0\sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode. Alle Wasserstoffatome gingen aus Differenz-Fourier-Synthesen hervor und wurden frei verfeinert. Keine Intensitätskorrektur, empirische Absorptionskorrektur auf Basis von Psi-Scan-Daten ( $\mu = 197 \text{ cm}^{-1}$ ), Larson-Extinktionsparameter 21.39,  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.015$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.016$ , Restelektronendichte +0.64/-0.72 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57636, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[3] a) W. A. Herrmann, P. Kiprof, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, J. Behm, R. W. Albach, H. Bock, B. Solouki, J. Mink, D. Lichtenberger, N. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6527–6537; b) I. A. Degnan, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1347–1349.

[4] **2b** kristallisiert aus Wasser bei 25 °C in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 738.9(2)$ ,  $b = 914.3(2)$ ,  $c = 1229.4(3)$  pm,  $\alpha = 83.68(2)$ ,  $\beta = 77.99(2)$ °,  $\gamma = 89.29(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 807 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.785 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 624$ ; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, CAD4-Enraf-Nonius,  $\omega$ -Scan, max. 50 s, 6045 gemessene Reflexe ( $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ),  $h(-8/8)$ ,  $k(-10/10)$ ,  $l(-14/14)$ , 2785 unabhängige Reflexe, davon 2506 mit  $I > 3.0\sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode. Alle Wasserstoffatome gingen aus Differenz-Fourier-Synthesen hervor und wurden frei verfeinert. Keine Intensitätskorrektur, empirische Absorptionskorrektur auf Basis von Psi-Scan-Daten ( $\mu = 153 \text{ cm}^{-1}$ ). Larson-Extinktionsparameter 23.15,  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.018$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.019$ , Restelektronendichte +0.92/-0.85 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen siehe Lit. [2].

[5] a) K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1659–1661; b) C. Pomp, K. Wieghardt, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2537–2542; c) G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 787–790.

[6] Darstellung analog **2a**, Ausbeute > 95%, farblose Kristalle. – Spektroskopische Daten für **2b**: IR (KBr):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3345$  (m), 3400 (m), 1471 (m), 921 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_3^+]$ ), 912 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_4^-]$ ), 800 (m).  $^1\text{H}$ -NMR ( $D_2\text{O}$ , 400 MHz, 20 °C):  $\delta = 2.70$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.15–3.50 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}[^1\text{H}]$ -NMR ( $D_2\text{O}$ , 54.21 MHz, 20 °C):  $\delta = 562.4$  ( $ReO_4^-$ ), 751.7 ( $ReO_3^+$ ). – Spektroskopische Daten für **2c**: IR (KBr):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2980$  (m), 2920 (m), 1620 (m), 1449 (m), 1413 (m), 927 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_3^+]$ ), 910 (sst,  $\nu(ReO)$  von  $[ReO_4^-]$ ), 583 (m, br, v(CS)).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[D_6]\text{DMSO}$ , 400 MHz, 20 °C):  $\delta = 3.51$  (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}[^1\text{H}]$ -NMR ( $[D_6]\text{DMSO}$ , 54.21 MHz, 20 °C):  $\delta = 569.5$  ( $ReO_4^-$ ), 781.5 ( $ReO_3^+$ ). Korrekte Elementaranalysen für **2b** und **2c**. Der analoge Komplex  $[(C_6H_{12}S)_2ReO_3]BF_4$  wurde aus  $\text{NH}_4[ReO_4]$  hergestellt: H. J. Küppers, B. Nuber, J. Weiss, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 979–980.

[7] Trotz des kovalenten Aufbaus zeigt sich aber auch schon hier eine  $ReO_4^-$ -Partialstruktur im IR-Spektrum: IR (KBr):  $\bar{\nu} = 909 \text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(ReO)$ ), typisch für freies  $[ReO_4]^-$ : W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.*, im Druck.

[8] **2a, c** wurden in dynamischer He-Atmosphäre von 50 bis 700 °C mit 10 K min<sup>-1</sup> auf einer Thermowaage TGA 7 (Perkin Elmer) erhitzt. Die gasförmigen Zersetzungprodukte wurden mit einem Massenspektrometer QMG 420 (Balzers) analysiert. – **2a**: extrapoliert Anfangspunkt der Zersetzung („onset“) der ersten Stufe: 217 °C; Gewichtsabnahme von 191 bis 244 °C: 1.7% ( $H_2O$ ); von 244 bis 337 °C: 12.1% ( $H_2O$ ); von 337 bis 522 °C: 17.5% ( $CO_2$ ); **2c**: extrapoliert Onset der ersten Stufe: 185 °C; Gewichtsabnahme von 156 bis 247 °C: 8.8% ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_2\text{CH}_2$ ,  $CH_2\text{S}$ ); von 247 bis 352 °C: 9.4% ( $H_2O$ ,  $CH_2\text{CH}_2$ ); von 352 bis 559 °C: 8.4% ( $CO_2$ ). – Zum Vergleich:  $Re_2O_7 \cdot bpy$ : extrapoliert Onset der ersten Stufe: 332 °C; Gewichtsabnahme von 221 bis 445 °C: 16.7% ( $bpy$ ); von 445 bis 690 °C: 25.3% ( $CO_2$ ,  $CO$ ). –  $Re_2O_7$ : extrapoliert Onset: 240 °C.

- [9] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, F. E. Kühn, R. W. Fischer, M. Kleine, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [10] P. Kiprof, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rydpal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, 129, 655–662.
- [11] a) B. K. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 436–443; b) B. K. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 263–264.
- [12] a) H. H. Beyer, O. Glemser, B. K. Krebs, *Angew. Chem.* 1968, 80, 286–287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 295–296; b) H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1991, 28, 809–814; c) H. H. Beyer, O. Glemser, B. K. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Chem.* 1970, 376, 87–100; d) J. W. Johnson, J. F. Brody, G. B. Ansell, S. Zentz, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1984, 40, 2024–2026.
- [13] M. Tobias, M. Jansen, *Angew. Chem.* 1986, 98, 994–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 993–994.
- [14] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4431–4432.

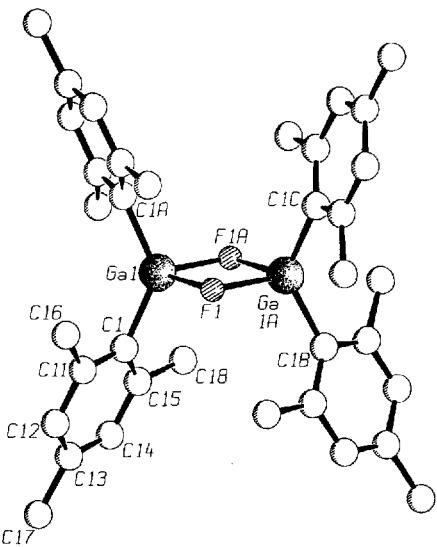


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Ga1-F1 194.7(2), Ga1-C1 194.9(5), Ga1…Ga1A 300.8(2); F1-Ga1-F1A 78.9(1), Ga1-F1-Ga1A 101.1(2), F1-Ga1-C1 104.5(2), F1-Ga1-C1A 113.1(2), C1-Ga1-C1A 130.8(2).

## Ein sechskerniges Organogalliumfluoridoxid \*\*

Von Bernhard Neumüller\* und Frank Gahlmann

Professor Dietmar Seyerth zum 65. Geburtstag gewidmet

Diorganogalliumfluoride können über die Reaktion von Triorganogalliumverbindungen mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  erhalten werden<sup>[1–4]</sup>. Der Assoziationsgrad von Diorganogalliumfluoriden, vorgeschlagen aufgrund spektroskopischer Daten und Molmassenbestimmungen, hängt hauptsächlich vom sterischen Anspruch der Substituenten ab<sup>[4]</sup>. Strukturell charakterisiert war jedoch noch keines der Derivate.

Wir konnten jetzt von  $\text{Mes}_2\text{GaF}$ <sup>[4]</sup> ( $\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl) eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> anfertigen, deren Ergebnis den von uns postulierten Assoziationsgrad von  $n = 2$  bestätigte. **1** kristallisiert mit einem Molekül THF und liegt auf sich kreuzenden zweizähligen Symmetriechachsen. Das Ga-F-Grundgerüst bildet einen planaren, rautenförmig verzerrten Vierring mit einer Ga-F-Bindungslänge von 194.7(2) pm (Abb. 1). Die Ringinnenswinkel betragen 78.9(1) $^{\circ}$  (F1-Ga1-F1A) und 101.1(2) $^{\circ}$  (Ga1-F1-Ga1A).

Die Umsetzung von **1** mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis 1:1 liefert nach Aufarbeitung das sechskernige Galliumfluoridoxid  $\text{Mes}_6\text{Ga}_6\text{F}_4\text{O}_4$  **2** [Gl. (a)], das ebenfalls mit einem Molekül THF kristallisiert<sup>[6]</sup>. Aus Gleichung (a) ist ersichtlich, daß unter den gewählten Bedingungen nur vier Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}$  mit sechs Äquivalenten **1** reagieren (siehe Ansatz in Experimentelles).

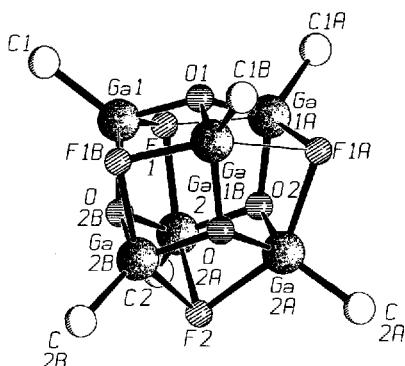
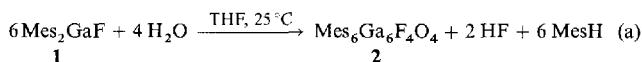


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (nur *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen sind gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Ga1-F1 197.3(3), Ga1…F1B 252.1(3), Ga1-O1 187.9(1), Ga1-O2B 186.9(3), Ga1-C1 193.0(4), Ga2-F1 222.3(2), Ga2-F2 221.9(2), Ga2-O2 186.6(3), Ga2-O2B 186.6(1), Ga2-C2 193.5(4); Ga1-Ga1-O1 87.2(1), F1-Ga1-O2B 84.0(1), O1-Ga1-O2B 104.3(2), F1-Ga1-F1B 144.7(1), F1-Ga2-F2 144.8(1), F1-Ga2-O2 81.6(1), F1-Ga2-O2B 77.4(1), F2-Ga2-O2 79.3(1), O2-Ga2-O2B 104.8(1), Ga1-F1-Ga2 90.3(1), Ga2-F2-Ga2A 88.0(1), Ga1-F1-Ga1A 86.5(1), Ga2-F1-Ga1A 84.5(1), Ga1-O1-Ga1A 111.5(1), Ga1A-O2-Ga2B 105.9(1), Ga1A-O2-Ga2 117.7(2), Ga2-O2-Ga2A 111.4(1).

Über die Zusammenlagerung von Organogalliumverbindungen zu größeren Aggregaten ist nur wenig bekannt<sup>[7]</sup>, allerdings konnten Barron et al. vor kurzem zeigen, daß  $[t\text{Bu}_2\text{GaOH}]_3$ <sup>[8, 9]</sup> in siedendem Xylo zu  $[t\text{BuGaO}]_9$  reagiert. Der Strukturvorschlag für dieses Oligomer stützt sich hauptsächlich auf  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Entsprechend kann  $[t\text{BuGaS}]_n$ <sup>[10–12]</sup> durch Basen- und Temperatureinwirkung in  $[t\text{BuGaS}]_n$  ( $n = 6–8$ ) umgewandelt werden<sup>[8]</sup>.

[\*] Dr. B. Neumüller, Dr. F. Gahlmann

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-5547

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Massa für Rechnungen und wertvolle Diskussionsbeiträge.

Die Verzerrung resultiert daher, daß die Ga-O-Ga-Winkel immer größer als die Ga-F-Ga-Winkel sind. Aus dem IR-Spektrum von **2** ist ersichtlich, daß das Komplexgerüst keine OH-Gruppen enthält. Eine Zuordnung der Atompositionen der elektronegativen Heteroatome X gelingt durch einen Vergleich der Ga-X-Abstände und über eine Abschätzung der Wertigkeit von X nach Donnay und Allmann<sup>[13, 14]</sup>. Die O- und F-Atome bis auf F1 und seine symmetriäquivalenten Atome sind  $\mu_3$ -verbrückend; F1 ist pseudo- $\mu_3$ -verbrückend. Zwei Ga-F-Abstände sind kurz (Ga1-F1 197.3(3), Ga2-F1 222.3(2) pm); dazu kommt ein schwacher Ga-F-Kontakt von 252.1(3) pm zwischen Ga1 und F1B. Die eingesetzten Solvensmoleküle in **1** · THF und **2** · THF koordinieren nicht an die Metallatome. Die Verknüpfung der sechs