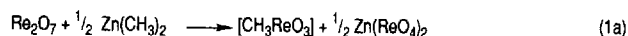


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

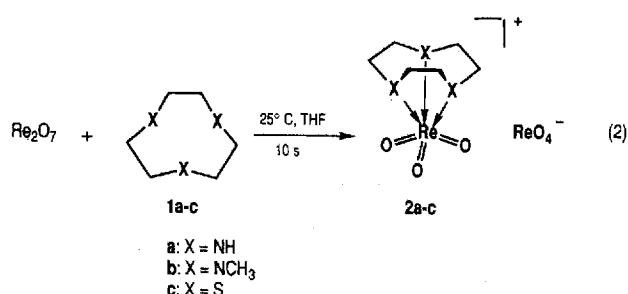
## Heterolyse von $\text{Re}_2\text{O}_7$ : Erzeugung und Stabilisierung des Kations $[\text{ReO}_3]^+{}^{**}$

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  $[\text{R-ReO}_3]$  dargestellt werden<sup>[1]</sup>. Alkylierung – typisches Beispiel  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$  [Gl. (1a)] und Arylierung – sind gemäß Gleichung (1b) 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-Triazacyclononan (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-Schlösser-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-kooordinierten 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  $[(\text{Hbpz}_3)\text{ReO}_3]$  ( $\text{Hbpz}_3 = \text{Hydro-tris(pyrazolyl)borat}$ )<sup>[3]</sup>. **2a** bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus Kationen und Anionen, die über lineare H-Brücken  $\text{N-H} \cdots \text{OReO}_3$  miteinander verknüpft sind.

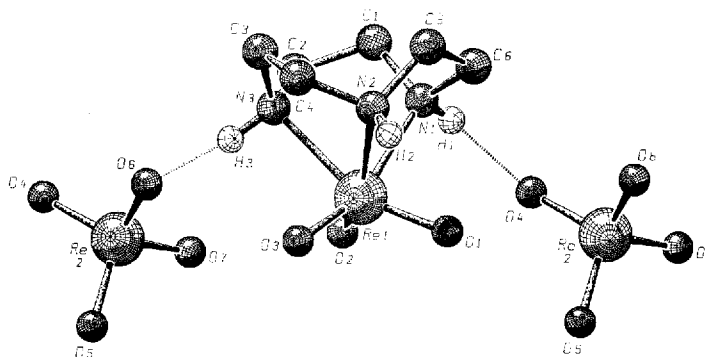


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (Ausschnitt der dreidimensionalen Netzwerkstruktur in Schakal-Darstellung). Gezeigt sind beispielhaft zwei lineare H-Brücken zwischen Kation und Anionen. – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Re1-O1 172.4(3), Re1-O2 173.0(3), Re1-O3 171.9(3), Re2-O4 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 [°] 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 dreizähligen 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 zweizählige N- und S-Liganden reichen hierfür nicht aus: Sie bilden lediglich in

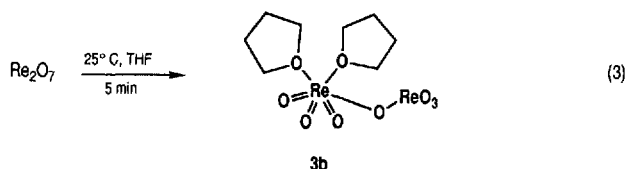
Substanz isolierbare, kovalent aufgebaute Addukte der Formel  $[\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{L}_2]$ . Ein Beispiel ist der 2,2'-Bipyridin(bpy)-Komplex **3a**<sup>[7]</sup>.

$[\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{bpy}]$  **3a**

Die spektroskopischen Daten des Kations von **2a** ähneln denen der bekannten Komplexe  $[\text{R}-\text{ReO}_3]$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ,  $\text{Alkyl}$ ):  $\nu(\text{ReO}) = 935 \text{ cm}^{-1}$  (typisch  $920\text{--}960$ <sup>[3a]</sup>);  $\delta(^{17}\text{O}) = 1019$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Das Perrhenat-Ion zeigt seine charakteristische IR-Bande bei  $909 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{KBr}$ ) und ein  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 562$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Thermogravimetrie-Massenspektrometrie(TG-MS)-Studien an **2a**, **c** belegen die feste Bindung der Liganden an das  $[\text{ReO}_3]^+$ -Fragment<sup>[8]</sup>. Zwar ist schon bei tieferen Temperaturen als im Falle von **3a**<sup>[7]</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  $[\text{ReO}_3]^+$ ) schließen läßt. Aus **3a** und anderen  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Basenaddukten<sup>[9]</sup> wird dagegen immer der intakte Ligand abgespalten.

Die unsymmetrische Spaltung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist strukturell vorgezeichnet: Während die Verbindung in der Gasphase eine symmetrische  $\text{Re-O-Re'}$ -Brücke aufweist<sup>[10]</sup>, zeigt die Festkörperstruktur  $[\text{ReO}_4]$ -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  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -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  $\text{Re-O-Re'}$ -Brücken unterschiedlich lang, was den Zerfall in  $[\text{ReO}_4]^-$  und  $[\text{ReO}_3]^+$ -Ionen vorbereitet [Gl. (3)]. Die Situation erinnert an Chlor(VI)-oxid  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , das im Festkörper als Chlorylperchlorat  $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$  vorliegt<sup>[13]</sup>.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß zweikernige, kovalent aufgebaute Metalloxide durch unsymmetrische Solvatisierung – Beispiel  $[\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{L}_2]$  – für eine Trennung in Ionen vorbereitet werden, die dann mit geeigneten Chelatliganden vollendet wird. Diese einfache Möglichkeit der Reaktivitätserhöhung von Metalloxiden durch Auflösen in polaren Solventien scheint für deren Komplex- und Organometallchemie von weitreichendem präparativem Nutzen<sup>[1, 14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**2a**: 245 mg (0.5 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  werden in 10 mL THF gelöst. Dazu gibt man 70 mg (0.5 mmol)  $\text{tacn}$ . **2a** fällt sofort als weißer Niederschlag aus, der mit THF gewaschen wird und nach Vakuumtrocknung analysenrein ist. Ausbeute: 300 mg (98 %). – IR ( $\text{KBr}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3038$  (s), 2844 (m), 935 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_3]^+$ ), 912 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_4]^-$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 3.07$  (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.53 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 42.04$

( $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 54.21 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 562.9$  ( $\text{ReO}_4^-$ ), 1019.2 ( $\text{ReO}_3^+$ ). Korrekte Elementaranalyse.

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

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  $25^\circ \text{C}$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 685.1(2)$ ,  $b = 880.6(4)$ ,  $c = 1108.4(3)$  pm,  $\alpha = 109.77(1)$ ,  $\beta = 96.36(2)$ ,  $\gamma = 93.45(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 622 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 3.276 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 556$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, CAD4-Enraf-Nonius,  $\omega$ -Scan, max. 90 s, 2383 gemessene Reflexe ( $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ),  $h(0/8)$ ,  $k(-10/10)$ ,  $l(-13/13)$ , 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  $+0.64/-0.72 \text{ e}_\text{A}^{-3}$ . 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  $25^\circ \text{C}$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 738.9(2)$ ,  $b = 914.3(2)$ ,  $c = 1229.4(3)$  pm,  $\alpha = 83.68(2)$ ,  $\beta = 77.99(2)^\circ$ ,  $\gamma = 89.29(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 807 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.785 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 624$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -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  $+0.92/-0.85 \text{ e}_\text{A}^{-3}$ . 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 ( $\text{KBr}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3345$  (m), 3400 (m), 1471 (m), 921 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_3]^+$ ), 912 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_4]^-$ ), 800 (m).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 2.70$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.15–3.50 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 54.21 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 562.4$  ( $\text{ReO}_4^-$ ), 751.7 ( $\text{ReO}_3^+$ ). – Spektroskopische Daten für **2c**: IR ( $\text{KBr}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2980$  (m), 2920 (m), 1620 (m), 1449 (m), 1413 (m), 927 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_3]^+$ ), 910 (sst,  $\nu(\text{ReO})$  von  $[\text{ReO}_4]^-$ ), 583 (m, br,  $\nu(\text{CS})$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 400 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 3.51$  (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 54.21 MHz,  $20^\circ \text{C}$ ):  $\delta = 569.5$  ( $\text{ReO}_4^-$ ), 781.5 ( $\text{ReO}_3^+$ ). Korrekte Elementaranalysen für **2b** und **2c**. Der analoge Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}_2\text{ReO}_3]\text{BF}_4$  wurde aus  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$  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  $\text{ReO}_4^-$ -Partialstruktur im IR-Spektrum: IR ( $\text{KBr}$ ):  $\tilde{\nu} = 909 \text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{ReO})$ ), typisch für freies  $[\text{ReO}_4]^-$ : 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  $700^\circ \text{C}$  mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf einer Thermowaage TGA 7 (Perkin Elmer) erhitzt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden mit einem Massenspektrometer QMG 420 (Balzers) analysiert. – **2a**: extrapolierter Anfangspunkt der Zersetzung („onset“) der ersten Stufe:  $217^\circ \text{C}$ ; Gewichtsabnahme von 191 bis  $244^\circ \text{C}$ : 1.7% ( $\text{H}_2\text{O}$ ); von 244 bis  $337^\circ \text{C}$ : 12.1% ( $\text{H}_2\text{O}$ ); von 337 bis  $522^\circ \text{C}$ : 17.5% ( $\text{CO}_2$ ); **2c**: extrapolierter Onset der ersten Stufe:  $185^\circ \text{C}$ ; Gewichtsabnahme von 156 bis  $247^\circ \text{C}$ : 8.8% ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); von 247 bis  $352^\circ \text{C}$ : 9.4% ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); von 352 bis  $559^\circ \text{C}$ : 8.4% ( $\text{CO}_2$ ). – Zum Vergleich:  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{bpy}$ : extrapolierter Onset der ersten Stufe:  $332^\circ \text{C}$ ; Gewichtsabnahme von 221 bis  $445^\circ \text{C}$ : 16.7% (bpy); von 445 bis  $690^\circ \text{C}$ : 25.3% ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ). –  $\text{Re}_2\text{O}_7$ : extrapolierter Onset:  $240^\circ \text{C}$ .

- [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. Rypdal, 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.

## Ein sechskerniges Organogalliumfluoridoxid \*\*

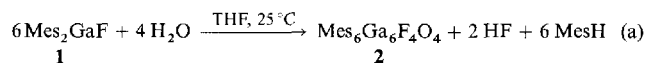
Von Bernhard Neumüller\* und Frank Gahlmann

Professor Dietmar Seyferth 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  $\text{Mes}_2\text{GaF}$  **1**<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 Symmetrieachsen. Das Ga-F-Grundgerüst bildet einen planaren, rautenförmig verzerrten Vierring mit einer Ga-F-Bindungslänge von 194.7(2) pm (Abb. 1). Die Ringinnenwinkel betragen 78.9(1)° (F1-Ga1-F1A) und 101.1(2)° (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).



Über die Zusammenlagerung von Organogalliumverbindungen zu größeren Aggregaten ist nur wenig bekannt<sup>[7]</sup>, allerdings konnten Barron et al. vor kurzem zeigen, daß  $[\text{tBu}_2\text{GaOH}]_3$ <sup>[8,9]</sup> in siedendem Xylol zu  $[\text{tBuGaO}]_9$  reagiert. Der Strukturvorschlag für dieses Oligomer stützt sich hauptsächlich auf  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Entsprechend kann  $[\text{tBuGaS}]_4$ <sup>[10–12]</sup> durch Basen- und Temperatureinwirkung in  $[\text{tBuGaS}]_n$  ( $n = 6–8$ ) 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.

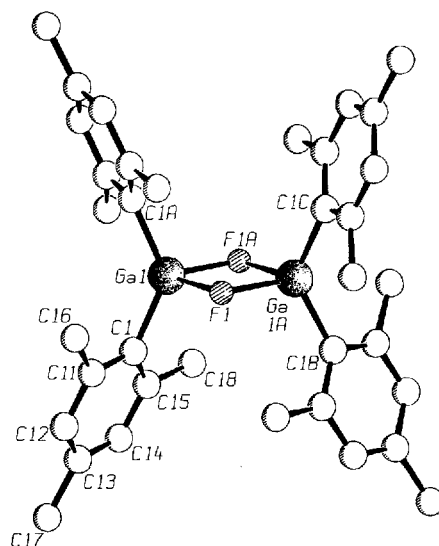


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1-F1 194.7(2), Ga1-C1 194.9(5), Ga1...Ga1A 300.8(2); F1-Ga1-F1A 78.9(1), Ga1-F1-Ga1A 101.1(2), F1-Ga1-C1 104.5(2), F1-Ga1-C1A 113.1(2), C1-Ga1-C1A 130.8(2).

**2** hat dreizählige Lagesymmetrie, d. h. die Atome O1 und F2 liegen auf einer dreizähligen Achse (Abb. 2). Die sechs Ga-Atome formen ein verzerrtes Oktaeder, dessen acht Flächen durch elektronegative Heteroatome überdacht sind.

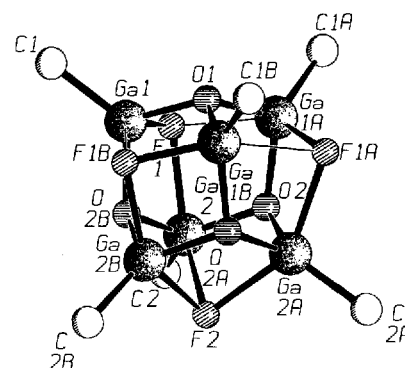


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (nur *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen sind gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga1-F1 197.3(3), Ga1...F1B 252.1(3), Ga1-O1 187.9(1), Ga1-O2B 186.9(3), Ga1-C1 193.0(4), Ga2-F1 222.3(2), Ga2-F2 221.9(2), Ga2-O2 186.6(3), Ga2-O2B 186.6(1), Ga2-C2 193.5(4); G1-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).

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 symmetrieäquivalenten 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 eingelagerten Solvensmoleküle in **1**·THF und **2**·THF koordinieren nicht an die Metallatome. Die Verknüpfung der sechs