

- [12] Beispielsweise: $R_2^2Sn(CH_2Ph)Mes$: Sn-C 2.23 und 2.25 Å; $R_2^2Sn(SPh)_2$: Sn-C 2.23 und 2.22 Å; $R_2^2Sn(OOCCF_3)_2$: Sn-C 2.18 Å (H. Grützmacher, H. Pritz-kow, unveröffentlicht).
- [13] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1980**, *101*, 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 740.
- [14] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, G. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341, zit. Lit.
- [15] U. Linger, H. Burzlaff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1715, zit. Lit.
- [16] 10: Schmp. 148–150 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.132 MHz): δ = 3.91 [d, $^2J(^1P, ^1H)$ = 22 Hz, 1 H, PCH]; 7.45–7.57 [m, 9 H, aromat. CH, PPh_3]; 7.69–7.79 [m, 6 H, aromat. CH, PPh_3]; 8.08 [s, 2 H, aromat. CH, R^2-CO]. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 188.313 MHz): δ = –58.1 [s, 6 F, $o-CF_3$]; –63.4 [s, 3 F, $p-CF_3$]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.015 MHz): δ = 13.9. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.323 MHz): δ = 57.8 [d, $^1J(^{31}P, ^1H)$ = 106.6 Hz, C_{yld}]. – IR (Nujol): $\nu(C=O)$ = 1555 cm^{-1} . – EI-MS (70 kV): 584 (M^+ , 85%), 583 ($(M-1)^+$, 100%).
- [17] a) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 497; b) G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2247.

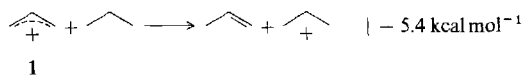
Erzeugung des Allyl-Kations in supersaurer Tieftemperatur-Matrix **

Peter Buzek, Paul von R. Schleyer*, Hrvoj Vančik, Zlatko Mihalic und Jürgen Gauss

Viele substituierte Allyl-Kationen konnten als stabile Spezies in supersauren Medien untersucht werden^[1], das Stamm-Kation $C_3H_5^+$ **1** jedoch noch nicht. In den Anfangstagen der Chemie in Supersäuren wurden experimentell bestimmte 1H -NMR-Verschiebungen von **1** diskutiert^[2], doch konnten diese nie reproduziert werden. Zahlreiche weitere Versuche, ein 1H - oder ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** aufzunehmen, schlugen fehl^[3]. Offenbar polymerisierten in diesen Fällen die Vorläufer des Allyl-Kations.

Die direkte Beobachtung von **1** in kondensierter Phase ist eine Herausforderung, da das Allyl-Kation **1** um 5.4 kcal mol^{–1}^[4] weniger stabil ist als das 2-Propyl-Kation, $2-C_3H_7^+$, das kleinste in Supersäuren beständige Carbokation (Schema 1)^[4].

Nach ersten Hinweisen auf die Bildung von Allyl-Kation-Zwischenstufen in Zeolithen^[6] wurde erst kürzlich von der direkten Festkörper-CP-MAS-NMR-spektroskopischen Beobachtung



Schema 1.

[*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. P. Buzek

Institut für Organische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg
D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132

Dr. H. Vančik, Dr. Z. Mihalic
Laboratory of Organic Chemistry and Biochemistry
University of Zagreb
Strossmayerov trg. 14, QKR-41000 Zagreb (Kroatien)

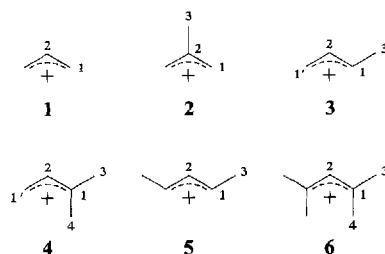
Dr. J. Gauss
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde in Erlangen vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Convex Computer Corporation unterstützt, in Zagreb vom Research Council of Croatia (Projekt: 1-07-226) und in Karlsruhe vom Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. H.-U. Siehl, Martin Fuss und Bernhard Müller für ihre Versuche, das Allyl-Kation NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Bernd Reindl führte die Geometrieoptimierungen einiger der Allyl-Kationen in Tabelle 1 aus. J. G. dankt Prof. Ahlrichs für seine Unterstützung.

(CP-MAS = Cross Polarization Magic Angle Spinning) von **1**, adsorbiert an H-ZSM-5-Zeolith, von Biaglow, Gorte und White (BGW) berichtet^[7]. Sie verwendeten als Vorläufer für **1** in 1-Position ^{13}C -angereicherten Allylalkohl und eine niedrige Oberflächenbelegung, um Polymerisation zu verhindern. Nach Erwärmen erhielten sie u.a. ein Signal bei δ = 218; dieses wurde C1 und C3 von **1** zugeordnet, daneben wurden auch andere Möglichkeiten diskutiert. Diese chemische Verschiebung stimmt jedoch nicht mit dem Wert von δ = 245.7 überein, der von Schindler anhand von Berechnungen auf Basis-III-Niveau vorhergesagt wurde^[8]. Hinzu kommt, daß δ = 218 auch nach einer groben Abschätzung (δ = 236), die auf einer Extrapolation der experimentellen ^{13}C -NMR-Daten für die Methylenkohlenstoff-atome im 1,1-Dimethyl- (δ = 274.3) und im 1-Methylallyl-Kation (δ = 255.1) basiert, zu niedrig ist^[1].

Die vorliegende Arbeit verfolgt mehrere Ziele. Zuerst wollen wir die BGW-Daten im Licht neuer theoretischer Ergebnisse, die durch die kürzlich entwickelte GIAO-MP2-Methode^[9] zur Berechnung chemischer Verschiebungen auf korreliertem Niveau möglich geworden ist, untersuchen. Diese Berechnungen, die erheblich genauer sind als ältere, auf der SCF-Methode basierende Untersuchungen (IGLO^[8] oder GIAO-SCF^[10]), geben berechtigten Anlaß, den BGW-Vorschlag, daß es sich bei der Zeolith-Spezies um das freie Allyl-Kation handelt, in Zweifel zu ziehen. Anschließend werden wir von unserer eigenen direkten IR-spektroskopischen Beobachtung des Allyl-Kations **1** in supersaurer Tieftemperatur-Matrix berichten.

Schindlers IGLO- ^{13}C -NMR-Verschiebungen für Alkyl-substituierte Allyl-Kationen^[8] weichen signifikant von den verfügbaren experimentellen Werten ab. (Die IGLO-Daten in Tabelle 1 wurden durch die Verwendung von MP2/6-31G*-Geometrien verbessert, doch unterscheiden sich diese kaum von Schindlers Daten). Ähnliche Abweichungen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen, die bei der Berechnung von ungesättigten organischen Verbindungen auf SCF-Niveau (IGLO oder GIAO) auftreten, können mit GIAO-MP2 korrigiert werden. Mit dieser Methode ist es zum ersten Mal möglich, bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften die Elektronenkorrelation mit zu berücksichtigen. Kürzlich wendeten wir diese Methode beim Benzenium- und Phenonium-Ion an und zeigten damit, daß die Berechnung der NMR-Parameter ungesättigter Carbokationen entscheidend verbessert werden kann^[11]. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für den Satz der vier Methyl-substituierten Allyl-Kationen (Schema 2, Tabelle 1) ist auf ähnliche Weise verbessert. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen auf IGLO-SCF- und GIAO-SCF-Niveaus weichen im Mittel um $\Delta\delta$ = 9.2 voneinander ab, der größte Fehler beträgt immerhin $\Delta\delta$ = 24. GIAO-MP2 liefert weitaus bessere Werte. Mit dem tzp/dz-Basisatz (tzp = triple zeta plus polarization, dz = double zeta) ist die mittlere Abweichung auf nur $\Delta\delta$ = 2.7 und der größte Fehler auf $\Delta\delta$ = 6 gesunken.



Schema 2. Strukturen der Allyl-Kationen aus Tabelle 1 mit Numerierung der C-Atome.

Tabelle 1. Berechnete ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen für die in Schema 2 zusammengefaßten Allyl-Kationen.

Verb.	C-Atom	IGLO [a]		GIAO-MBPT(2) [a]				Exp. [b]
		DZ	BasII	dzp/dz		tzp/dz		
				SCF	MP2	SCF	MP2	
1	C1	232.4	241.0	234.1	219.5	236.5	227.4	218 (?)
	C2	140.2	148.2	139.1	145.3	142.8	152.8	–
2	C1	233.9	241.0	234.4	218.4	236.5	226.0	–
	C2	149.0	162.4	153.3	160.9	156.7	168.3	–
3	C3	15.3	18.4	16.0	19.5	16.3	20.5	–
	C1	257.6	267.2	258.6	245.5	261.4	257.0	255.1
	C2	140.6	146.9	137.8	143.7	141.3	151.0	149.8
4	C1'	216.4	222.0	215.4	198.3	217.6	205.8	201.5
	C3	31.8	33.9	29.9	36.0	31.1	38.2	36.3
	C1	274.3	285.7	276.4	264.1	279.9	274.9	274.3
	C2	137.1	142.3	134.1	139.9	137.2	147.0	146.0
5	C1'	192.8	198.8	193.1	174.4	195.3	181.1	175.0
	C3	37.4	39.0	35.4	41.0	35.9	42.5	41.4
	C4	29.7	31.7	27.6	31.4	28.7	33.7	33.1
	C1	239.0	249.2	241.3	226.0	244.5	233.9	231.3
6	C2	139.4	144.4	135.8	142.5	139.5	150.3	147.0
	C3	28.1	30.6	27.0	31.9	27.9	33.7	29.8
	C1	240.8	254.5	245.8	228.7	249.7	239.0	233.7
	C2	133.6	135.8	129.4	138.7	132.1	145.3	141.1
7	C3	36.6	38.9	35.9	40.6	36.2	42.0	–
	C4	29.6	32.4	29.3	33.8	29.0	34.5	–
mittlere Abweichung		± 6.9	± 9.1	± 9.1	± 4.1	± 9.2	± 2.7	
größte Abweichung		+ 17.8	+ 23.8	+ 18.1	– 10.2	+ 20.3	+ 6.1	

[a] Alle Allyl-Kationen wurden auf MP2(FULL)/6-31G*-Niveau optimiert; 4–6 von Bernd Reindl Numerierung der C-Atome siehe Schema 2. [b] 1: Lit. [7]; 3: Lit. [1 g]; 4: Lit. [1 f]; 5: Lit. [1 c]; 6: Lit. [1 b]. [c] Gemittelte Werte für C1 und C1' (C_s -Symmetrie).

Auf tzp/dz-Niveau liefert GIAO-MP2 einen Wert von $\delta = 227.4$ für C1 und C3 des Allyl-Kations **1**. BGW beobachteten ein Signal bei $\delta = 218$ im Festkörper-NMR-Spektrum des Zeolithen^[7]. Obwohl der Fehler nicht groß ist, so liegt er doch außerhalb des Fehlerbereiches, der für die anderen Kationen in Tabelle 1 gefunden wurde. Das experimentelle Signal könnte zu einer anderen Spezies gehören oder durch Komplexierung des Allyl-Kations durch den Zeolithen verschoben sein (vgl. Lit.^[15d], wo ein extremeres Beispiel für die Auswirkung von Komplexbildung auf die Lage von NMR-Signalen beschrieben ist).

Die Entwicklung von Techniken zur Aufnahme von IR-Spektren von Carbokationen in Matrix bei tiefer Temperatur^[12] veranlaßte uns, das Problem erneut aufzugreifen. Die Bildung des Allyl-Kations könnte dabei gegenüber der Polymerisation bevorzugt sein, da dieses in geringer Konzentration bei langsamer Temperaturerhöhung erzeugt wird.

Darüber hinaus liefern mit ab-initio-Methoden berechnete IR-Spektren (z.B. Tabelle 2 und die Simulation in Abb. 1 für **1** auf CISD-/6-31G**-Niveau) eine solide Basis für die Interpretation der experimentellen Daten. Die theoretischen Spektren sagen

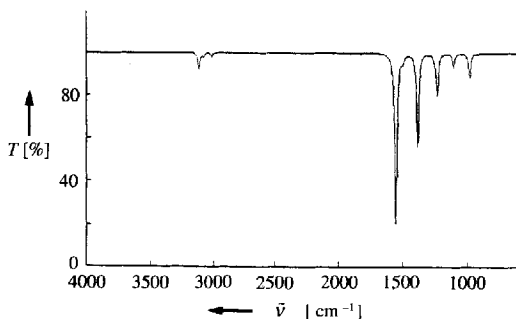


Abb. 1. Simuliertes IR-Spektrum des Allyl-Kations (CISD/6-31G**-Niveau).

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete (CISD/6-31G**) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Allyl-Kations **1**.

Experiment		Rechnung		
Freq. [cm^{-1}]	Int. [a]	Freq. [cm^{-1}] [b]	Int. [kmol^{-1}] [b]	Zuord. [c]
3117	w	3121, 3120	19.4, 9.2	A1, B2
–	–	3083	5.5	A1
3033	w	3017, 3016	4.8, 1.6	B2, A1
1578	s	1558	280.2	B2
–	–	1505	10.8	A1
1418	vs	1391	153.1	B2
1267	vs	1265	4.2	A1
1249	s	1240	72.5	B2
–	–	1120	0.0	A2
1195	m	–	–	–
1074	m	1112	24.2	B1
1061	m	–	–	–
1043	m	1013	1.6	A1
957	m	986	40.2	B1
928	m	915	1.7	B2
845	m	–	–	–
814	m	–	–	–
–	–	613	0.0	A2
–	–	425	0.3	A1
–	–	298	16.5	B1

[a] Intensitäten: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach). [b] Die berechneten Frequenzen sind mit 0.92 skaliert. [c] Zuordnung der Schwingungen (C_{2v} -Symmetrie).

ein charakteristisches IR-Signal für Allyl-Kationen voraus: Eine intensive Absorptionsbande um 1580 cm^{-1} , die auf die asymmetrische allylische C-C-C-Streckschwingung zurückzuführen ist. Kürzlich berichteten wir von einem intensiven Signal bei 1581 cm^{-1} für das *trans*-1-Methylallyl-Kation, das aus Crotylchlorid unter Tieftemperaturbedingungen hergestellt wurde^[14a]. Die berechnete Frequenz (MP2/6-31G*)^[14b], skaliert mit 0.94, betrug 1604 cm^{-1} . Da bei Berechnungen im allgemeinen die harmonische Näherung verwendet wird^[13], sind die ab-initio-Werte systematisch zu hoch und werden mit einem Faktor multipliziert (skaliert), um eine Übereinstimmung mit den anharmonischen experimentellen Werten (vgl. Tabelle 2) zu erzielen. Die asymmetrische C-C-C-Streckschwingung von **1** sollte nach Berechnungen bei 1592 cm^{-1} (MP2/6-31G*, skaliert mit 0.94) bzw. 1558 cm^{-1} (CISD/6-31G**, skaliert mit 0.92) liegen.

Wir haben nun unterschiedliche Verfahren und Vorläufer eingesetzt, um das Allyl-Kation **1** zu erzeugen. Am naheliegendsten erschien die direkte Ionisierung von Allylhalogeniden. In Erlangen wurde Allylchlorid zusammen mit SbF_5 im Vakuum bei 130 K auf ein NaCl -Fenster aufgedampft. Sogar bei dieser Temperatur begleiteten neue Signale das Spektrum des Allylchlorids, das durch das Signal der C=C-Streckschwingung bei 1641 cm^{-1} charakterisiert ist. Weitere Änderungen erfolgten nach Aufwärmen auf 170 K (Abb. 2a). Zwei Signale bei 1577 (intensiver) und bei 1547 cm^{-1} (weniger intensiv) wurden stärker, während das Signal bei 1641 cm^{-1} schwächer wurde und schließlich verschwand. Nach Aufwärmen auf 230 K sind die Signale bei 1547 auf 1577 cm^{-1} deutlich zu erkennen (Abb. 2b). Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß das Allyl-Kation zuerst gebildet wurde (Signal bei 1577 cm^{-1}), aber dann bei erhöhter Temperatur zu undefinierten Produkten (1547 cm^{-1} , Polymer?) reagiert hat. Das beobachtete Spektrum hat jedoch weit mehr Signale als für das Allyl-Kation berechnet (Abb. 1); wahrscheinlich haben selbst bei tiefer Temperatur Oligomerisation oder andere Nebenreaktionen stattgefunden.

Analoge Ergebnisse wurden in Zagreb mit Allylbromid erhalten. Zusätzlich gab es hier Hinweise auf die indirekte Bildung des Allyl-Kations aus 1-Trimethylsilylpropin, wenn dieses gemeinsam mit einem protonierenden supersauren Medium wie

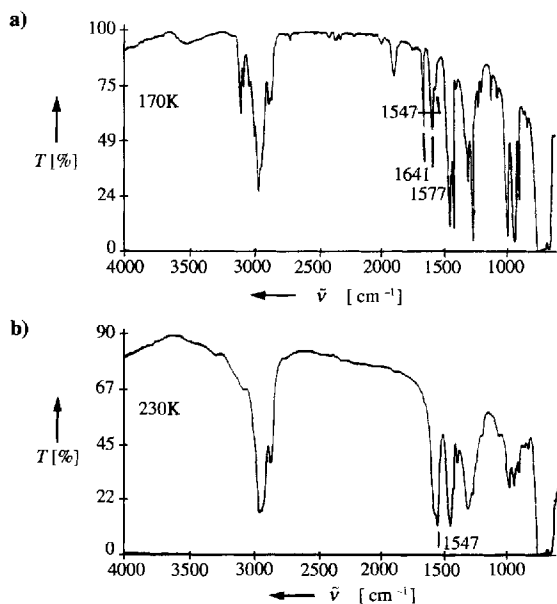


Abb. 2. a) Experimentelles IR-Spektrum von Allylchlorid in SbF_5 -Matrix bei 170 K. Man beachte das Signal des Allyl-Kations **1** bei 1577 cm^{-1} , etwas „Polymer“ ist vorhanden (z.B. Bande bei 1547 cm^{-1}). b) Das Spektrum bei 230 K wird unbekanntem „Polymer“ zugeordnet.

SbF_5/HBr aufgedampft wurde. Das erste Spektrum bei 77 K (mit einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung des Vorläufermoleküls bei 2184 cm^{-1}) veränderte sich durch Erwärmen mehrfach (Details werden in Kürze an anderer Stelle berichtet werden). Eine nur vorübergehend aufgetretene Absorptionsbande bei 2017 cm^{-1} wurde dem durch Si-C-Hyperkonjugation stabilisierten^[15] Vinyl-Kation $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{C}^+\text{CH}_3$ zugeordnet. Oberhalb von 180 K verschwand dieser Peak, und das Spektrum, das noch Ausgangsmaterial zeigte, ähnelte dem von Abbildung 2b sehr. Möglicherweise kam es zur β -Eliminierung der SiMe_3 -Gruppe aus dem Ausgangsmaterial (vermutlich als FSiMe_3) unter Bildung von Propin, das (wenigstens zum Teil) in situ protoniert

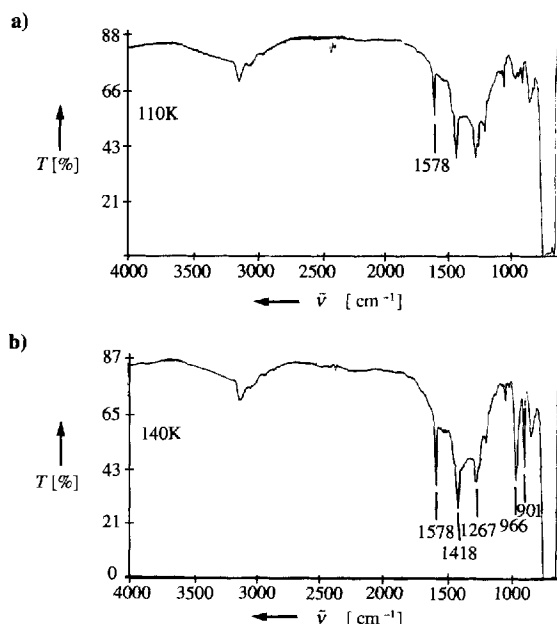


Abb. 3. a) Experimentelles IR-Spektrum des Allyl-Kations **1**, dargestellt aus Cyclopropylbromid in SbF_5 -Matrix bei 110 K. b) Das Spektrum bei 140 K; die zusätzlichen Signale bei 966 und 901 cm^{-1} gehören zu Nebenprodukten.

wurde und zum Allyl-Kation **1** umlagerte. Versuche, durch direkte Protonierung von Propin, das Allyl-Kation zu erhalten, blieben jedoch erfolglos.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Experimenten konnten in Erlangen sehr aussagekräftige Spektren durch die Verwendung von Cyclopropylbromid als Vorläufer für **1** erhalten werden. Schleyer et al. zeigten 1969, daß 1,3-Dimethylallyl-Kationen stereospezifisch aus isomeren 1-Chlor-2,3-dimethylcyclopropanen hergestellt werden konnten^[16]. Gemeinsam mit SbF_5 aufgedampft Cyclopropylbromid ergab ein IR-Spektrum (Abb. 3a), das sich völlig von dem des Ausgangsmaterials unterschied. Das charakteristische Signal bei 1578 cm^{-1} trat schon in den IR-Spektren der Reaktionsmischungen von Allylbromid und -chlorid mit SbF_5 auf (1577 cm^{-1} , Abb. 2). Die Intensität der Signale bei 1578, 1418 und 1267 cm^{-1} nahm nach Erwärmen auf 140 K zu (Abb. 3b); hinzu kamen noch Signale bei 966 und 901 cm^{-1} , die von unbekannten Nebenprodukten stammen. Bei 250 K ist das Signal bei 1578 cm^{-1} , das der asymmetrischen C-C-C-Streckschwingung von **1** zugeordnet wurde, fast vollständig durch ein Signal bei 1535 cm^{-1} ersetzt. Berechnete und experimentelle Frequenzen von **1** stimmen sehr gut überein (Tabelle 2). Dies verdeutlicht der graphische Vergleich von Experiment und Theorie in Abbildung 4.

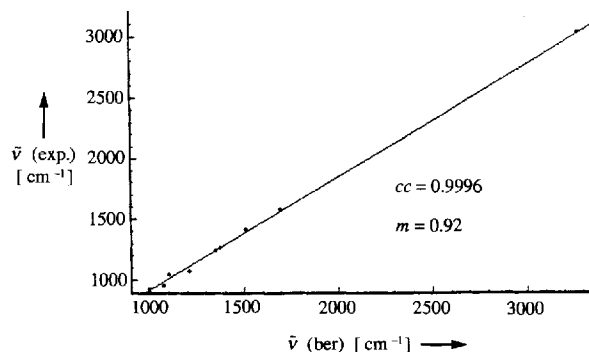


Abb. 4. Korrelation der experimentellen und berechneten (CISD/6-31G**) IR-Frequenzen des Allyl-Kations **1**, cc = Korrelationskoeffizient, m = Steigung.

Das Allyl-Kation ist nunmehr das kleinste in fester SbF_5 -Matrix beobachtbare persistente Carbokation. Unsere Befunde liefern den Nachweis, daß das Allyl-Kation **1** bei tiefer Temperatur durch Ionisation von Cyclopropylbromid hergestellt werden kann. Im Gegensatz zu den ebenfalls als Vorläufern für **1** eingesetzten ungesättigten Verbindungen reagiert Cyclopropylbromid nicht mit gebildetem **1**. Die asymmetrische Streckschwingung bei ca. 1575 cm^{-1} charakterisiert **1** ebenso wie Allyl-Kationen im allgemeinen. Obwohl von Nebenreaktionen begleitet, bildete sich **1** offensichtlich auch aus Allylchlorid und -bromid und möglicherweise auch aus 1-Trimethylsilylpropin^[17]. Der Festkörper-NMR-spektroskopische Beweis für **1** ist nicht eindeutig. Mit der GIAO-MP2-Methode berechnete und experimentelle ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen des Zeoliths differieren um $\Delta\delta \approx 10$; eine weitere Bestätigung wäre wünschenswert.

Eingegangen am 14. April 1992,
veränderte Fassung am 31. August 1993 [Z 5303]

- [1] a) N. C. Deno in *Carbonium Ions*, Vol. 2 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, 1970, Kap. 2; b) G. A. Olah, P. R. Clifford, Y. Halpern, R. G. Johanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4219; c) G. A. Olah, R. J. Spear, *ibid.* **1975**, *97*, 1539, 1845; d) G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *ibid.* **1975**, *97*, 5489; e) G. A. Olah, H. Mayr, *ibid.* **1976**, *98*, 7333; *ibid.* **1978**, *100*, 6544; f) H. Mayr, G. A. Olah, *ibid.* **1977**, *99*, 510; g) *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Bd. E19c, 1990.

- [2] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5682.
 [3] a) H.-U. Siehl, C. S. Yannoni, G. A. Olah, persönliche Mitteilungen; b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 173.
 [4] a) G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360; b) W. Koch, P. von R. Schleyer, P. Buzek, B. Liu, *Croat. Chem. Acta* **1992**, *65*, 655.
 [5] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *17*, 1.
 [6] a) G. I. Hutchings, D. F. Lee, C. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1475; b) E. J. Munson, T. Xu, J. F. Haw, *ibid.* **1973**, 75.
 [7] A. I. Biaglow, R. J. Gorte, D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1164.
 [8] M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020. IGLO = Individual Gauges for Localized Orbitals.
 [9] a) J. Gauss, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629. Das GIAO(Gauge-Including Atomic Orbital)-MP2-Programm ist im ACES-II-Programmpaket implementiert (J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, **1992**). b) Die Basissätze finden sich in: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
 [10] a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789; b) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251; c) M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
 [11] S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987.
 [12] a) H. Vančik, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3742; b) W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, D. E. Sunko, H. Vančik, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 183; c) P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, W. Koch, J. W. de M. Carneiro, H. Vančik, D. E. Sunko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 671; d) P. Buzek, P. von R. Schleyer, H. Vančik, D. E. Sunko, *ibid.* **1991**, 1538.
 [13] a) W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 709.
 [14] a) H. Vančik, V. Gabelica, D. E. Sunko, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 421; b) W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7325.
 [15] a) H.-U. Siehl, F. P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479; b) G. A. McGibbon, M. A. Brook, J. K. Terlouw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 360; c) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, **1989**; d) P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471.
 [16] P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1574.
 [17] Es war nicht möglich, das Allyl-Kation aus Cyclopropylbromid zu erzeugen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die neuen Experimente, die in Tübingen von Prof. H.-U. Siehl, M. Fuss und B. Müller mit der Matrix-Cokondensations-Methode (Lit. [1g], S. 31) durchgeführt wurden, gaben nur breite Signale, charakteristisch für Polymere. Die ¹H-NMR-Spektren waren nicht geeignet, Signale, die für das Allyl-Kation erwartet werden, zu identifizieren. Ebenso konnte im ¹³C-NMR-Spektrum kein Signal um $\delta = 227$ gefunden werden, das durch die Ergebnisse der GIAO-MP2-Rechnung vorhergesagt wurde.

Strukturprinzipien bei Nebengruppenverbindungen mit Koordinationszahl sieben am Beispiel von MoF_7^- , WF_7^- und ReOF_6^{2-} **

Steffi Giese und Konrad Seppelt*

Kürzlich wurde gezeigt, daß Moleküle oder Molekül-Anionen von Hauptgruppenverbindungen wie IF_7 , TeF_7^- , ROTeF_6^- , $(\text{RO})_2\text{TeF}_5^-$ und IOF_6^- stets die pentagonale Bipyramide als Bauprinzip haben^[1-6]. Dies ist bemerkenswert, da aus dieser speziellen Geometrie eine – wenn auch nur geringfügig – größere Ligandenabstoßung resultiert als bei den beiden konkurrierenden Geometrien, dem überdachten Oktaeder und dem über-

dachten trigonalen Prisma^[7]. Es scheint sich somit herauszustellen, daß Moleküle dieses Typs mit der Koordinationszahl (CN) fünf, sieben und acht unter den möglichen Strukturalternativen stets die höchstsymmetrischen Koordinationspolyeder bilden (trigonale Bipyramide vs. quadratische Pyramide, pentagonale Bipyramide vs. überdachtes Oktaeder, quadratisches Antiprisma vs. trigonales Dodekaeder)^[8], sofern nicht Gitterkräfte oder spezielle elektronische Effekte die Struktur in anderer Weise beeinflussen. Die höhere Symmetrie kann vereinfacht als diejenige definiert werden, die die kleinste Anzahl an Parametern zur vollständigen Beschreibung benötigt. Gerade im Fall CN = 7 ist auffällig, daß das Prinzip der höchstmöglichen Symmetrie dominiert, und die höhere Ligandenabstoßung in diesem Koordinationspolyeder durch kleine systematische Abweichungen von der idealen D_{5h} -Struktur im Sinne eines „ring puckering“ gemildert wird. Die Übertragung dieses Prinzips der höchstmöglichen Symmetrie auf ein einheitliches Bindungsmodell ist bislang noch nicht erfolgt.

Es stellte sich die Frage, ob dieses Strukturprinzip auch bei Nebengruppenverbindungen gültig ist. Im Idealfall sollte man bei diesem Problem eine homoleptische, ungeladene Verbindung strukturell genau untersuchen; als einziges Molekül kommt hier ReF_7 in Frage. Aber wie auch bei IF_7 ^[2,9] ist die Struktur von ReF_7 aus experimentellen Gründen nur schwer bestimmbar. Elektronenbeugungsuntersuchungen legen eine verzerrte D_{5h} -Struktur nahe^[10]. Wegen der thermischen Fluktuation der Liganden in Molekülen mit CN = 7 ist aber mit Schwingungen großer Amplitude zu rechnen, so daß mit der Elektronenbeugung allein keine eindeutige Strukturaussage möglich ist^[9]. Die Kristallstruktur von ReF_7 ist wegen des Vorhandenseins mehrerer fester Phasen, darunter einer plastischen, noch nicht zweifelsfrei bestimmt worden^[11].

Um diese Probleme zu klären, wollten wir die Anionen MoF_7^- und WF_7^- strukturell untersuchen. Der denkbare Einfluß der Gitterenergie auf die Struktur dieser Anionen sollte durch Variation der Kationen ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, daß MoF_6 und WF_6 mit Fluoriden Komplexe bilden, die gemäß der Elementaranalyse die Zusammensetzungen MF_7^- und MF_8^{2-} (M = Mo, W) haben^[12]. Verlässliche Strukturinformationen lagen bislang nicht vor.

$\text{Cs}^+\text{MoF}_7^-$ und Cs^+WF_7^- bilden sich aus CsF und MoF_6 bzw. WF_6 im Überschuß. Die farblosen Salze sind gut aus Acetonitril umkristallisierbar. Eine Kristallstrukturanalyse ergab, daß die Strukturen der beiden Salze isotyp sind und daß die Anionen in Form eines überdachten Oktaeders vorliegen (Abb. 1). Das Anion liegt auf einer dreizähligen Achse des kubischen Kristallsystems, die mit der Symmetrieachse des Anions zusammenfällt.

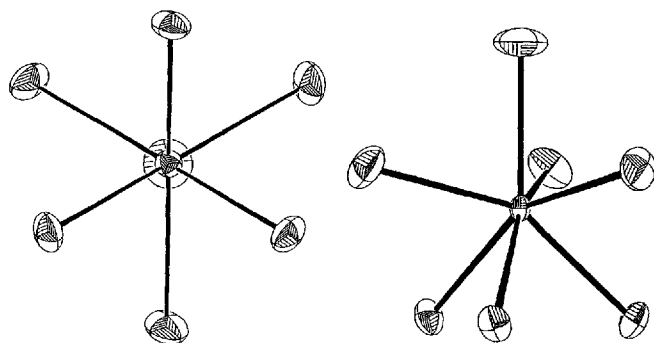


Abb. 1. Die Struktur des MoF_7^- -Anions in $\text{Cs}^+\text{MoF}_7^-$. Links: Sicht entlang der dreizähligen Achse; rechts: Sicht senkrecht zur C_3 -Achse. ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Struktur des Anions in Cs^+WF_7^- und die der anderen Heptafluoromolybdate(vi) sind qualitativ gleich.

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Giese
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.