

höherer Frequenz auf. Zum Beispiel ist eine der regelmäßigesten VO_6 -Oktaederstrukturen im Decavanadat in $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ enthalten; der höchste Wert für die Frequenz der Streckschwingungsbande dieser Struktur beträgt 830 cm^{-1} .^[8] Wir ordnen die AM-6-Bande bei 870 cm^{-1} relativ ungestörten VO_6 -Oktaedern zu. Da die Raman-Spektren die für V_2O_5 charakteristischen Banden bei 994 , 701 , 526 und 481 cm^{-1} nicht zeigen, scheinen unsere AM-6-Proben kein V_2O_5 zu enthalten. Die Struktur von AM-6 kann nur (kurze) terminale $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen an Defekten oder an der Oberfläche der Kristallite enthalten. Damit übereinstimmend erscheint die Hauptbande von AM-6 bei 870 cm^{-1} , die mit $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen assoziierten Raman-Banden erscheinen gewöhnlich bei 900 – 1000 cm^{-1} .^[8] Bei genauer Betrachtung des Spektrums von AM-6 ist eine schwache Bande bei 946 cm^{-1} zu sehen (die bei ETS-10 nicht auftritt), die vielleicht auf eine relativ geringe Zahl an $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen in den zuvor erwähnten Umgebungen zurückzuführen ist. Die meisten Banden von AM-6 im Spektralbereich 100 bis 700 cm^{-1} sind auch im Spektrum von ETS-10 enthalten. Die Banden des ersten sind jedoch sehr viel schwächer und scheinen bei geringfügig anderen Frequenzen zu erscheinen. Die Bande bei 461 cm^{-1} ist im Spektrum von ETS-10 nicht zu sehen.

Das Raumtemperatur-ESR-Spektrum von AM-6 (nicht dargestellt) zeigt ein einzelnes und relativ breites Resonanzsignal (Breite von Peak zu Peak ca. 53 G), zentriert bei $g = 1.9545$, ohne Hyperfeinstruktur, das die Anwesenheit von (nicht isolierten) V^{4+} -Ionen anzeigt, die in dipolarer Wechselwirkung mit anderen V^{4+} -Ionen stehen. Obwohl wir nicht in der Lage waren, ^{51}V -Magic-Angle-Spinning(MAS)-Festkörper-NMR-Signale der bis jetzt hergestellten Proben zu beobachten, enthält das Gerüst von AM-6 wahrscheinlich auch V^{5+} -Ionen. Tatsächlich kann die Anwesenheit von paramagnetischen V^{4+} -Ionen das Signal der V^{5+} -Ionen so stark verbreitern, daß es nicht mehr detektiert werden kann. Dagegen zeigen erste Experimente, daß sich durch Calcination in Sauerstoff (oder Luft) bei 400°C die Farbe von AM-6 von schwach grün nach weiß ändert und ein breites ^{51}V -MAS-NMR-Signal bei $\delta = -566$ (Standard VOCl_3) erscheint. XRD-Diagramme (nicht dargestellt) legen jedoch nahe, daß die AM-6-Struktur teilweise kollabiert ist. Bei 450°C ist die Probe vollständig amorph. Demnach können wir keine Schlußfolgerungen über die Koordination des Vanadiums in AM-6 basierend auf den NMR-Ergebnissen ziehen.

Das neuartige großporige Vanadosilicat AM-6 hat eine Struktur ähnlich der von ETS-10. Die Anwesenheit stöchiometrischer Mengen an Vanadium im Gerüst von AM-6 gibt diesem Festkörper ein großes Potential für Anwendungen als Katalysator, Sorbens oder funktionelles Material.

Experimentelles

Synthese von mikroporösem Vanadosilicat AM-6: Eine alkalische Lösung wurde durch Mischen von 6.26 g Natrumsilicat (Na_2O : 8 Gew.-\% , SiO_2 : 27 Gew.-\%), 8.03 g H_2O , 0.20 g NaOH , 0.99 g KCl und 3.08 g NaCl hergestellt. Eine zweite Lösung wurde durch Mischen von 7.60 g H_2O mit 1.50 g $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Diese zwei Lösungen wurden zusammengegeben, mit 0.10 g ETS-10 geimpft und gründlich gerührt. Das Gel mit einer Zusammensetzung von $1.0\text{ Na}_2\text{O}$: $0.23\text{ K}_2\text{O}$: 0.97 SiO_2 : $0.10\text{ V}_2\text{O}_5$: $30\text{ H}_2\text{O}$ wurde unter Eigendruck 3 d bei 230°C im Autoklaven erhitzt. Das kristalline Produkt wurde auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Energiedispersiv Röntgenabsorptionsanalyse des Einkristalls ergab ein Si/V -Molverhältnis von ca. 4.7 ; bei der chemischen Analyse des Feststoffs ergibt sich ein entsprechender Wert von 5.3 .

Eingegangen am 31. Mai,
ergänzte Fassung am 8. August 1996 [Z 9176]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Silicium · Vanadium · Zeolithe

- [1] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347.
- [2] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag. B* **1995**, *71*, 813.
- [3] M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1003.
- [4] J. Rocha, Z. Lin, A. Ferreira, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 867.
- [5] H. T. Evans, Jr., *Amer. Mineral.* **1973**, *58*, 412.
- [6] R. Rinaldi, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1598.
- [7] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. Kharlamov, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* **1996**, 669.
- [8] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5031.

Synthese, Struktur, hochauflösende Spektroskopie und laserchemische Reaktionen von Fluoroxiran und $2,2-[^2\text{H}_2]$ -Fluoroxiran**

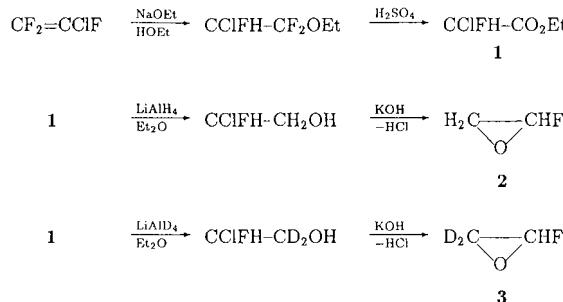
Hans Hollenstein, David Luckhaus, Jörg Pochert, Martin Quack* und Georg Seyfang

Professor Edgar Heilbronner zum 75. Geburtstag gewidmet

Grundlegende offene Fragen der Symmetrie, Struktur und Dynamik chiraler Moleküle jenseits traditioneller Strukturvorstellungen^[1] lassen sich vielleicht mittelfristig durch spektroskopische und laserchemische Untersuchungen beantworten.^[2] Hierfür werden kleine, chirale Moleküle benötigt, deren Reaktionsdynamik, IR- oder UV/VIS-Spektren auch mit Rotationsauflösung in der Gasphase untersucht und analysiert werden können. Solche Beispiele gibt es bisher nur wenige, z.B. in neuester Zeit CHBrClF ^[3] und substituierte Thiiran-1-oxide.^[4] Fluorierte Oxirane sind wegen der kleinen, starren Ringstruktur und starken Infrarotsorptionen im Bereich des CO_2 -Lasers gute Kandidaten für solche Untersuchungen. Einige mehrfach fluorierte Oxirane sind schon in Zusammenhang mit Substituenteneinflüssen auf die Ringstruktur und die C-F-Bindungslänge untersucht worden.^[5–8] Monofluoroxiran wurde bisher jedoch noch nicht synthetisiert und beschrieben. Zwei Arbeiten befaßten sich mit der Berechnung der Molekülstruktur.^[9, 10] Die erwartete starke Verkürzung der C-O-Bindung am F-substituierten C-Atom im Vergleich zur C-O-Bindung am unsubstituierten C-Atom gibt einen Hinweis auf eine mögliche Reaktionsdynamik mit Bildung einer CO-Doppelbindung unter Eliminierung der Substituenten an der > CHF-Gruppe. Sowohl die Struktur als auch die vermutete Reaktion bedürfen jedoch der experimentellen Prüfung, wobei sich in unseren Untersuchungen mit Isotopenmarkierung eine bemerkenswerte Vielfalt herausstellte. Fluoroxiran sollte auch bei der chemischen Aktivierung von Fluorethen mit O-Atomen (^1D oder ^3P) eine Rolle spielen.^[11] In einem allgemeinen Zusammenhang sind die Berechnung des Circular dichroismus substituierter Oxirane,^[12] der Stereomutation am C-Atom^[13] sowie der Paritätsselektion^[14] von Bedeutung.

[*] Prof. Dr. M. Quack, Dr. H. Hollenstein, Dr. D. Luckhaus, Dipl.-Chem. J. Pochert, Dr. G. Seyfang
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich Zentrum
Universitätstrasse 22, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/6321021
E-mail: quack@ir.phys.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken T. K. Ha für die Zusammenarbeit bei den ab-initio-Rechnungen und U. Schmitt für Hilfe und Diskussionen.



Schema 1.

Das Fluoroxiran **2** und das 2,2-[²H₂]-Fluoroxiran **3** wurden nach Schema 1 ausgehend von Chlortrifluorethen synthetisiert. Die Herstellung des Esters^[15] und die Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid zum optisch aktiven (–)-Alkohol nach Diastereomerentrennung der Chlorfluoresigsäure sind in Lit.^[16] beschrieben. Die zum letzten Schritt analoge Reaktion von 2-Chlorethanol mit Kaliumhydroxid zum unsubstituierten Oxiran wird schon von Wurtz^[17] erwähnt. Zur Herstellung des zweifach deuterierten Isotopomers wird der Ester **1** mit Lithium-aluminiumdeuterid reduziert. Die Deuterierungsgrade der CD₂-Gruppen des Alkohols und des Oxirans **3** betragen gemäß Massen- und Infrarotspektren mindestens 99 %.

Abbildung 1 zeigt den für die CO₂-Laseranregung^[18] wichtigen Bereich der Gasphasen-Infrarotspektren von 2 und 3. Für die Normalschwingungszuordnung und zur Charakterisierung der Substanz haben wir die Gleichgewichtsgeometrie, die harmonischen Frequenzen und die Bandenstärken beider Isotomopomere ab initio (Gaussian '92; MP2) mit Basissätzen steigender Größe bis hin zur Triple-Zeta-Basis mit Polarisationsfunktionen (C, F, O: 5s4p2d; H: 3s2p nach Lit.^[19]) berechnet. Experimentelle und berechnete Frequenzen in Tabelle 1 zeigen Abweichungen im Bereich weniger Prozente. Die Abfolge starker und schwacher Banden stimmt in Experiment und Rechnung überein. Die jeweils stärksten Absorbtionen sind dem CF-Chromophor bei etwa 1100 und 1125 cm⁻¹ zuzuordnen.

Die Rotationsstruktur der einzelnen Schwingungsbanden konnte mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie auf einem BOMEM-DA002-Spektrometer mit einer instrumentellen Bandbreite von 0.004 cm^{-1} (apodisiert, volle Halbwertsbreite) aufgelöst werden. Durch iterative Anpassung^[20] der simulierten an die gemessene Rotationsschwingungsstruktur (Abb. 2

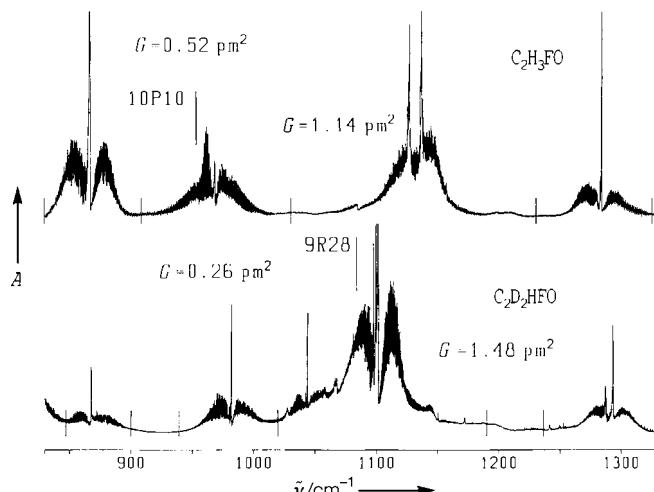


Abb. 1. Gasphasen-Infrarotspektren des für die Anregung mit dem CO₂-Laser wichtigen spektralen Bereiches von **2** und **3**. Bedingungen: 9 mbar **3** und 5 mbar **2**, jeweils 18 cm optischer Weg, Auflösung 0.1 cm⁻¹. Zusätzlich sind die Positionen der zur Anregung verwendeten Laserlinien und die experimentellen Bandenstärken *G* mit den Integrationsgrenzen eingezeichnet. Die maximalen Absorbanzen *A* betragen etwa 4 für **3** und 1 für **2**.

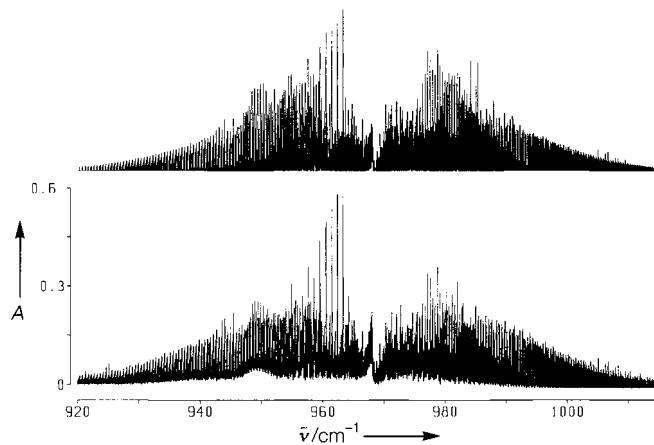


Abb. 2. Experimentelle und mit den Parametern aus Tabelle 2 simulierte Rotations-Schwingungsstruktur der Bande bei 968 cm^{-1} von **2**. Experimentelle Bedingungen: 5 mbar **2**, 18-cm-Zelle, Auflösung 0.004 cm^{-1} . Oben ist das berechnete, unten das experimentelle Spektrum wiedergegeben.

Tabelle 1. Experimentelle Grundschwingungswellenzahlen \tilde{v}_{exp} , ab initio berechnete harmonische Wellenzahlen ω_{ai} und Bandenstärken G von 2 und 3 [a].

Nr.	C ₂ H ₃ FO 2					C ₂ D ₂ HFO 3				
	ω_{ai} [cm ⁻¹]	G_{ai} [pm ²]	\bar{v}_{exp} [cm ⁻¹]	G_{exp} [pm ²]	Zuordnung	ω_{ai} [cm ⁻¹]	G_{ai} [pm ²]	\bar{v}_{exp} [cm ⁻¹]	G_{exp} [pm ²]	Zuordnung
1	3289	0.02	3078		v-CH ₂	3235	0.07	3053	0.02	v-CF-H
2	3235	0.06	3050	0.11 [b]	v-CF-H	2457	0.02	2203	0.02	v-CD ₂
3	3176	0.04	3011		v-CH ₂	2304	0.03	2193	0.02	v-CD ₂
4	1541	0.28	1479	0.15	δ -CH ₂	1444	0.96	1406	0.6	δ -COC
5	1427	0.66	1383	0.38	δ -CF-H	1328	0.25	1293	0.20	δ -CF-H
6	1319	0.33	1284	0.21	δ -COC	1189	0.07	1150		δ -CF-H
7	1188	0.87	1156		δ -CF-H	1116	1.79	1101	1.48 [d]	v-CF
8	1163	0.47	1135	1.14 [c]	δ -CH ₂	1069	0.22	1044		δ -CD ₂
9	1148	0.9	1126		v-CF	1000	0.59	982	0.26	δ -CD ₂
10	1098	0.05	1085		δ -CH ₂	875	0.28	867	0.15	—
11	985	0.93	968	0.52	—	831	0.50	820	0.7 [e]	δ -COC
12	881	1.39	867	0.71	δ -COC	816	0.49	803		—
13	786	0.45	755	0.29	δ -COC	696	0.35	684	0.26	—
14	511	0.15	510	0.07	δ -CF	487	0.14	488	0.16	δ -CF
15	434	0.25	432	0.13	δ -CF	389	0.24	386	0.21	δ -CF

[a] $G = \int \sigma(\tilde{v}) d\ln \tilde{v}$ mit dem Absorptionsquerschnitt σ . Integrationsbereiche überlappender Banden in cm^{-1} : [b] 2961–3134. [c] 1078–1177. [d] 1020–1190. [e] 760–847. Die Werte von \tilde{v}_{exp} geben die ungefähren Bandenpositionen an, außer für die in Tabelle 2 analysierten Fundamentalen. Die Spalte Zuordnungen gibt die lokale Symmetrie-koordinate an, die die Bewegung im wesentlichen beschreibt. v entspricht einer Streck- und δ einer Knickschwingung.

Tabelle 2. Experimentelle Rotationsschwingungsparameter aus der Analyse hochauflöster Spektren von **2** und **3** sowie ab initio berechnete Rotationskonstanten [a].

	$v = 0$	C_2H_3FO 2		$v = 0$	C_2D_2HFO 3	
		$v_{11} = 1$	$v_{12} = 1$		$v_g = 1$	$v_7 = 1$
<i>A</i>	0.6703127(6)	0.6685743(3)	0.668578(2)	0.584192(2)	0.584139(6)	0.5842373(2)
<i>B</i>	0.2449829(6)	0.2446638(3)	0.244492(1)	0.2273402(6)	0.227369(2)	0.2268587(1)
<i>C</i>	0.2139151(5)	0.2134613(2)	0.213565(1)	0.1978526(4)	0.197488(1)	0.1972001(1)
$D_J/10^{-6}$	0.109(1)	0.1071(4)	0.108(3)	0.092(2)	0.08(1)	0.0882(4)
$D_{JK}/10^{-6}$	0.235(6)	0.256(2)	0.25(2)	0.18(1)	0.27(8)	0.133(2)
$D_K/10^{-6}$	0.974(7)	0.984(3)	0.89(5)	0.69(6)	0.14(3)	0.715(3)
$d_1/10^{-7}$	-0.23(1)	-0.257(5)	-0.06(3)	-0.11(1)	-0.16(7)	-0.105(3)
$d_2/10^{-8}$	0.13(5)	0.14(3)	-0.2(1)	-0.14(7)	-0.1(2)	-0.20(1)
\tilde{v}_0	0	968.21267(5)	866.637(3)	0	982.0232(3)	1101.32909(3)
N_{data}	2417 [b]	3628	878	2300 [c]	1883	2616
$d_{\text{rms}}/10^{-3}$	0.554	0.918	4.504	0.651	4.398	0.706

[a] Alle Werte außer N_{data} in cm^{-1} . Ab initio berechnete Werte der Rotationskonstanten in cm^{-1} für **2**: $A_e = 0.670755$, $B_e = 0.245158$, $C_e = 0.213635$. Für **3**: $A_e = 0.584162$, $B_e = 0.227693$, $C_e = 0.197700$. Kombinationsdifferenzen: [b] 2010 aus der Analyse von v_{11} und 407 aus v_{12} . [c] 1119 aus v_g und 1181 aus v_7 . d_{rms} ist die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der berechneten und gemessenen Daten (N_{data}). Siehe Lit. [20] zur Definition der Parameter und zur numerischen Auswertung.

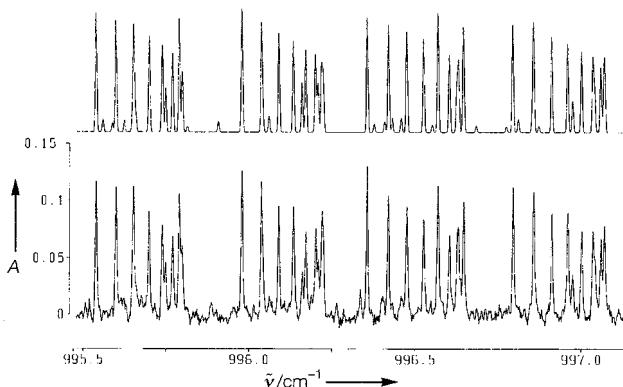


Abb. 3. Detailansicht aus Abbildung 2, welche die perfekte Übereinstimmung von Experiment und Simulation der Rotationsschwingungsstruktur an einem Beispiel zeigt.

und **3**) konnten die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten beider Fluoroxirane bestimmt werden. Die Schwingungsgrundzustände wurden dabei jeweils separat mit Kombinationsdifferenzen festgelegt. Die weitgehende Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Rotationskonstanten liefert unter anderem den Beweis für Identität und Struktur des synthetisierten Moleküls. Obwohl diese Art des Strukturbeweises hauptsächlich bei der Identifizierung instabiler Spezies in der Radioastronomie verwendet wird,^[21] kann dieses Verfahren auch zur Charakterisierung von neu synthetisierten Molekülen verwendet werden.^[22] Tabelle 2 gibt experimentelle und berechnete Parameter wieder. Zur Bestimmung der experimentell verbesserten r_0 -Struktur wurden die ab initio berechneten r_e -Strukturparameter als Ausgangspunkt verwendet und die Bindungslängen und Bindungswinkel für die schweren Atome (C, F, O) an die experimentellen Rotationskonstanten angepaßt. Die C-H-Bindungslängen wurden aus der Korrelation zwischen Strettschwingungsfrequenz und Bindungslänge abgeschätzt,^[23] und die Winkel stammen aus der ab-initio-Rechnung (MP2/TZ2P). Eine Untersuchung des H/D-Substitutionseffektes auf die Rotationskonstanten ergab, daß die gewählten r_0 -CH/D-Bindungslängen bezüglich der Abweichung von den experimentellen Rotationskonstanten optimal sind. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt. Obwohl C-H- und C-D- r_0 -Strukturen prinzipiell unterschiedliche Bindungslängen aufweisen,^[24] sind solche Effekte im Rahmen der hier erreichten Genauigkeit nicht wichtig.

Fluoroxiran zerfällt bei kleinen Drücken in der Gasphase durch Bestrahlung mit Infrarotlaserlicht nach Absorption von

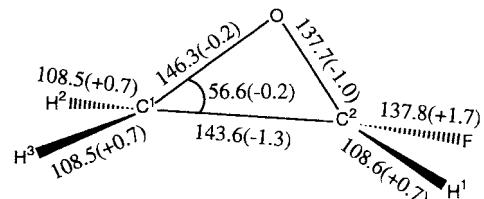
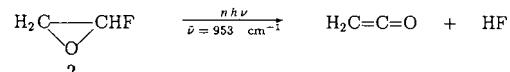


Abb. 4. Strukturparameter der Fluoroxirane. Die angegebenen Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Grad sind die an die experimentellen Rotationskonstanten angepaßten Werte. Die Werte in Klammern entsprechen den Abweichungen von den ab initio berechneten Werten ($r_{\text{fit}} - r_{\text{ai}}$). Eine Fehlerabschätzung der angepaßten Struktur kann über eine Sensitivitätsanalyse der Parameter durchgeführt werden. Es ergeben sich Unsicherheiten in den Winkeln von etwa 2° und in den Bindungslängen von etwa 2 pm. Die Werte der restlichen Bindungswinkel betragen: $\alpha(H^2C^1H^3) = 117.6 (\pm 0)$, $\alpha(H^1C^2F) = 110.8 (+ 0.3)$, $\alpha(FC^2O) = 114.6 (- 0.9)$, $\alpha(C^1C^2F) = 118.7 (+ 0.2)$, $\alpha(C^1C^2H^1) = 117.7 (\pm 0)$, $\alpha(C^2C^1H^2) = 120.8 (\pm 0)$, $\alpha(C^2C^1H^3) = 124.5 (\pm 0)$, $\alpha(H^2C^1O) = 114.9 (+ 0.1)$. Der Winkel zwischen der CCO- und der $H^2C^1H^3$ -Ebene beträgt $90.9 (\pm 0)^\circ$ bezogen auf H^2 , derjenige zwischen der CCO- und der H^1C^2F -Ebene beträgt $88.8 (+ 0.5)^\circ$ bezogen auf F . H³ ist *trans*-ständig zu F.

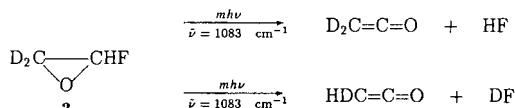


Schema 2.

etwa $n = 27$ Photonen ($\tilde{v} = 953 \text{ cm}^{-1}$) unimolekular nach Schema 2 zu Keten und Fluorwasserstoff. Der Anregungsprozeß des deuterierten Isotopomers ist aufgrund der höheren Bandenstärke G der angeregten Schwingung (Abb. 1, Tabelle 1) bei etwa gleich günstiger Lage der Frequenz der CO_2 -Laserlinie (1083.5 cm^{-1} , $m = 24$ Photonen) zum Bandenzentrum (1100 cm^{-1}) effizienter als bei der undeuterierten Verbindung (Anregung: 952.9 cm^{-1} , Bandenzentrum: 968 cm^{-1}). Daraus resultiert eine im Fall des 2,2-[$^2\text{H}_2$]-Fluoroxiranes deutlich erhöhte Ausbeute der laserchemischen Reaktion. Das IR-Spektrum des Produktgemisches zeigt deutlich die für das Keten typische starke Absorption^[25] bei etwa 2130 cm^{-1} . Sein Spektrum läßt sich als Superposition der IR-Spektren des nach^[26] separaten synthetisierten Ketens und des Reaktanten darstellen. Das Produkt Fluorwasserstoff reagierte in den verwendeten Glaszellen mit der Wand. Zwar würde die sehr große Frequenzverschiebung durch den H/D-Isotopeneffekt die Trennung der Isotopomere ermöglichen, ein in großem Maßstab anwendbares Verfahren stützt sich aber besser auf einfacher zugängliche Substanzen.^[18] Im Falle des einfach deuterierten Fluoroxirans HDCOCHF liegen zwei Diastereomere vor, deren Gemisch ebenfalls mit laserchemischen Methoden trennbar sein sollte.^[27]

Chirale Selektion durch IR-Laserchemie mit circular polarisiertem Licht ist prinzipiell möglich, es wurde aber noch nie darüber berichtet. Eine etwaige Modenselektivität, die am Beispiel des 2,2-[$^2\text{H}_2$]-Fluoroxirans durch Anregung bei 980 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} untersucht werden könnte, wird unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht erwartet.^[18]

Die Laserchemie des 2,2-[$^2\text{H}_2$]-Fluoroxirans liefert einen Hinweis auf den Mechanismus der HF-Eliminierung, da die Reaktionsprodukte für die $\alpha\alpha$ -(HF und [$^2\text{H}_2$]-Keten) und die $\alpha\beta$ -Eliminierung (DF und [$^2\text{H}_1$]-Keten) unterschiedlich sind (Schema 3). Aufgrund fehlender Informationen über die Rota-



Schema 3.

tionsschwingungsparameter der starken Keten-Bande bei 2130 cm^{-1} kann dem hochauflösten Infrarotspektrum des Produktes lediglich der Hinweis entnommen werden, daß beide Ketene bei der Reaktion entstehen. Die massenspektroskopische Analyse des Produktgemisches ergab, daß die Molekülionen von [$^2\text{H}_2$]-Keten und [$^2\text{H}_1$]-Keten im Intensitätsverhältnis von 2.7 zu 1 auftreten. Die Fragmentionen der Ketene (CD_2^+ bzw. CHD^+) zeigen aufgrund des Isotopeneffektes ein verschiedenes Intensitätsverhältnis von 1.3 zu 1. Daraus läßt sich schließen, daß beide Bruttoreaktionen vorliegen, wobei die $\alpha\alpha$ -Eliminierung bevorzugt ist, was der qualitativen Erwartung entspricht.

Ab-initio-Rechnungen zu Übergangszuständen, Produkten und Reaktionswegen des Fluoroxirans^[28] zeigen eine Vielfalt möglicher Reaktionskanäle, z.B. die thermodynamisch begünstigte Dissoziation zu $\text{CO} + \text{CH}_3\text{F}$, die Umlagerungen zu Fluoracetaldehyd oder Acetylfluorid mit anschließender Abspaltung von Fluorwasserstoff sowie die konzertierte $\alpha\beta$ - und die $\alpha\alpha$ -Eliminierung von HF. Bei der letztgenannten Reaktion tritt nach der Eliminierung eine Ringöffnung vom Oxiranylid zum Keten ein. Unter Berücksichtigung der experimentellen Fakten scheinen die letzten beiden Mechanismen plausibel zu sein, da neben Keten und Fluorwasserstoff keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet wurden. Für eine quantitativ korrekte Beschreibung des laserchemischen Verhaltens wurde die Schwellenenergie der $\alpha\alpha$ -Eliminierung an das experimentell beobachtete Verzweigungsverhältnis angepaßt. Von zentraler Bedeutung ist dabei die laserchemische Reaktionsausbeute P_{app} , die näherungsweise dem Bruchteil der umgesetzten Reaktantmoleküle im effektiv bestrahlten Volumen während eines Laserschusses entspricht und für deren exakte Definition auf Lit.^[29] verwiesen wird. Die Simulation von P_{app} in Abbildung 5 erfolgt hier durch vollständige Berechnung der Reaktion mit Hilfe der nichtlinearen Fall-B/C-Mastergleichung unter Berücksichtigung des raumzeitlichen Laserstrahlprofiles in der Reaktionszelle und statistischer spezifischer Geschwindigkeitskonstanten.^[30] Es ergibt sich eine laserchemische Geschwindigkeitskonstante $k(\text{st}) = 2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei einer Laserintensität von 100 MW cm^{-2} , bei welcher der lineare (intensitätsproportionale) Bereich nahezu erreicht wird. Das Verzweigungsverhältnis wird zwischen 5 und 10 J cm^{-2} nur schwach fluenzabhängig berechnet ($\alpha\alpha/\alpha\beta = 2 \pm 0.3$), in Einklang mit dem Experiment. Hiermit wird die IR-Laserchemie von Fluoroxiranen erstmals qualitativ und quantitativ erschlossen.

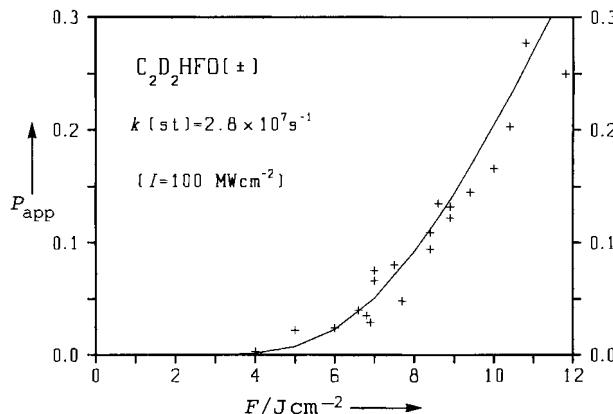


Abb. 5. Reaktionsausbeute P_{app} (definiert nach Lit. [29]) der laserchemischen Gesamtreaktion von 3 als Funktion der Fluenz der Laserstrahlung bei Anregung mit der Laserlinie 9R28. Die durchgezogene Linie entspricht dem berechneten Kurvenverlauf. Durch Anpassung des Kopplungsbreiteparameters $DV = 160 \text{ cm}^{-1}$ an die experimentellen Werte kann die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{st}) = 2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei einer Laserintensität von 100 MW cm^{-2} bestimmt werden. Die Energie der Reaktionsschwelle des $\alpha\beta$ -Kanals wurde ab initio zu $304.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ einschließlich der Korrektur der Nullpunktenergie berechnet. Die Schwelle der $\alpha\alpha$ -Eliminierung wurde ausgehend von ab initio berechneten Werten variiert, bis sich das experimentelle Ausbeuteverhältnis von $\alpha\alpha:\alpha\beta \approx 2:1$ ergibt (ebenfalls $304.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), welches nur schwach von der Fluenz abhängt.

Experimentelles

Das Chlortrifluorethen stammt von Aldrich (29,516-7). 5 g auf etwa 80°C erhitztes 2-Chlor-2-fluorethan werden mit ca. vier KOH-Plätzchen versetzt. Die Apparatur wird sofort verschlossen und das entstehende Gas in einer Kühlfall (−78°C) gesammelt. Der Inhalt der Falle wird aufgewärmt und an einer Vakuumlinie umkondensiert. Die Ausbeute beträgt etwa 15% 2 oder 3. Der Dampfdruck beträgt bei 20°C mehr als 250 mbar. Die Substanzen können in flüssigem N_2 einige Tage gelagert werden und sind in der Gasphase stabil. $\text{MS}(\text{C}_2\text{H}_3\text{FO}, 70 \text{ eV}): m/z 62, 44, 42, 33, 32, 31, 29 (100\%), 28, 18, 17, 16, 15; \text{MS}(\text{C}_2\text{D}_2\text{HFO}, 70 \text{ eV}): m/z 64, 45, 33, 31, 30 (100\%), 29, 17, 16$. Die Massenspektren wurden mit einem Alkaid-Quadrupol-Spektrometer aufgenommen, die FTIR-Spektren mit einem BOMEM-DA002-Spektrometer (siehe Lit. [31] und dort zitierte Literatur für experimentelle Details). Die Produktanalysen wurden an einem Perkin-Elmer-983G-Gitterspektrometer durchgeführt. Für die Laserchemie wurde ein Lumonics-TEA-103-2-CO₂-Laser verwendet, hier mit Mehrmodenpulsen einer Länge von etwa 100 ns [32]. Der Druck betrug bei den laserchemischen Experimenten 1 mbar Substanz und etwa 10 mbar N_2 .

Eingegangen am 4. Juni 1996 [Z 9190]

Stichworte: Chiralität · IR-Spektroskopie · Laserchemie · Oxirane

- [1] E. Heilbronner, J. D. Dunitz, *Reflections on Symmetry*, VHCA/VCH, Basel, 1993; E. Heilbronner, *Über die Symmetrie in der Chemie*, Luzern, 1981.
- [2] M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571.
- [3] A. Beil, D. Luckhaus, R. Marquardt, M. Quack, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1994**, *99*, 49.
- [4] H. Gross, Y. He, C. Jeitziner, M. Quack, G. Seyfang, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 358.
- [5] C. A. Deakyne, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 5875.
- [6] J. W. Agopovich, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 813; **1980**, *102*, 7572.
- [7] F. Gozzo, G. Camaggi, *Chim. Ind. (Milan)* **1968**, *50*, 197.
- [8] H. Oberhammer in *The chemistry of halides, pseudo-halides and azides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1995, Suppl. D2, S. 31.
- [9] E. G. Furman, A. P. Meleshevich, *Theor. Exp. Chem.* **1977**, *13*, 246.
- [10] S. Saebo, J. Almlöf, J. E. Boggs, J. G. Stark, *J. Mol. Struct.* **1989**, *200*, 361.
- [11] W. Hack, K. Menz, Vortrag D39, Bunsentagung Jena, Mai 1996.
- [12] M. Carnell, S. D. Peyerimhoff, A. Breest, K. H. Gödderz, P. Ochmann, J. Hames, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 477.
- [13] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von Ragué Schleyer, M. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 207.
- [14] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 147.
- [15] J. Young, P. Tarrant, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2432.
- [16] G. Bellucci, G. Berti, A. Borraccini, F. Macchia, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2979.

- [17] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 110, 126.
- [18] D. W. Lupo, M. Quack, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 181.
- [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716.
- [20] D. Luckhaus, M. Quack, *Mol. Phys.* **1989**, 68, 745.
- [21] D. M. Rank, C. H. Townes, W. J. Welsh, *Science* **1971**, 174, 1083.
- [22] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Wiley, New York, **1995**.
- [23] D. C. McLean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 399.
- [24] R. Signorelli, R. Marquardt, M. Quack, M. A. Suhm, *Mol. Phys.* **1996**, 89, 297.
- [25] J. Duncan, A. M. Ferguson, J. Harper, K. H. Tonge, F. Hegelund, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 122, 72.
- [26] D. Williams, C. Hurd, *J. Org. Chem.* **1940**, 5, 122.
- [27] G. Grassi, H. Groß, M. Quack, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
- [28] T.-K. Ha, J. Pochert, M. Quack, unveröffentlicht.
- [29] M. Quack, G. Seyfang, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 955.
- [30] M. Quack, *Adv. Chem. Phys.* **1982**, 50, 395; *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1282.
- [31] M. Quack, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 839.
- [32] M. Quack, C. Rüde, G. Seyfang, *Spectrochim. Acta Part A* **1990**, 46, 523.

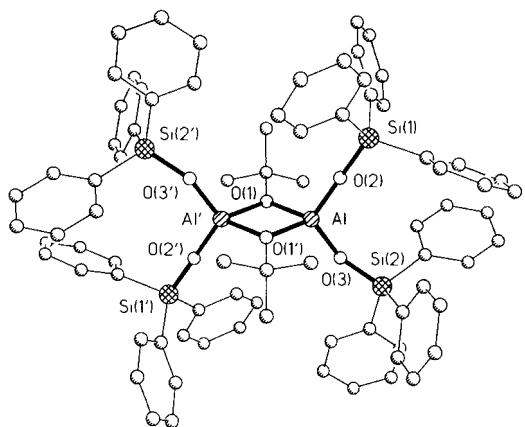


Abb. 1. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{Al}(\text{OtBu})]_2$, 2 im Kristall [5]. Wichtige Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Al-O(1) 1.827(2), Al-O(1') 1.824(2), Al-O(2) 1.686(3), Al-O(3) 1.694(3), Si(1)-O(2) 1.607(3), Si(2)-O(3) 1.620(3); O(1)-Al-O(1') 81.0(1), O(1)-Al-O(2) 112.4(1), O(1)-Al-O(3) 115.7(1), Al-O(1)-Al' 99.0(1), Si(1)-O(2)-Al 177.6(2), Si(2)-O(3)-Al 153.5(2).

Ein $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring in einem molekularen Alumopolysiloxan und sein Verhalten gegenüber Basen**

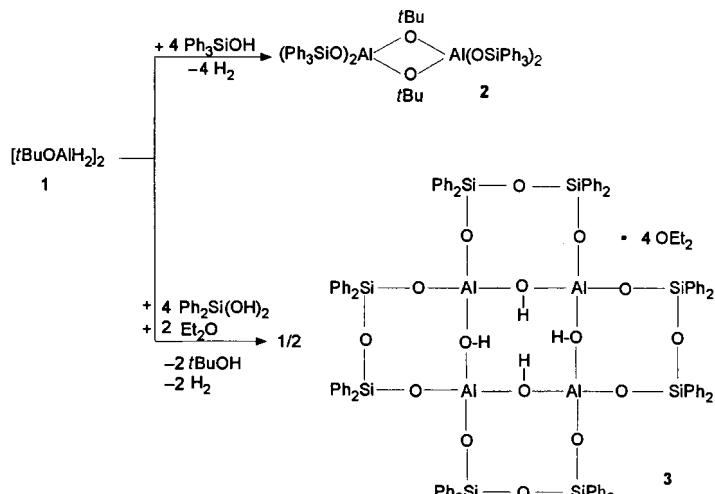
Michael Veith*, Maria Jarczyk und Volker Huch
Professor Roger Blachnik zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren konnte insbesondere die Arbeitsgruppe von H. W. Roesky zeigen, daß in organischen Lösungsmitteln lösliche Alumopolysiloxane überraschend einfach zugänglich sind.^[1, 2] Die bisher bekannten Verbindungen weisen ein polycyclisches Grundgerüst aus Al, Si und O auf, wobei die Siliciumatome einen weiteren Organylrest- oder Amin-Liganden tragen. Auch ein molekulares Natriumalumosilicat wurde synthetisiert und charakterisiert.^[1]

Im folgenden berichten wir über verwandte Alumopolysiloxane, die wir bei Versuchen zur Reaktivität des von uns kürzlich strukturell aufgeklärten *tert*-Butoxyaluminiumdihydrids 1^[3] gegenüber Triphenylsilanol und Diphenylsilandiol erhielten. Überraschenderweise entsteht mit Diphenylsilandiol ein Alumosiloxan, das als zentrale Einheit einen Al_4O_4 -Ring enthält, was bei in der Natur vorkommenden Alumosilicaten unseres Wissens bisher noch nicht festgestellt wurde.

Gemäß Schema 1 reagiert das Alkoxydihydrid 1 mit Ph_3SiOH unter Wasserstoffeliminierung zum Aluminiumalkoxydisilanat 2 in nahezu quantitativer Ausbeute.^[4] Nach Röntgenstrukturanalyse^[5] liegt das Moleköl dimer vor, mit vierbindigen, verzerrt tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen und einem planaren zentralen Al_2O_2 -Vierring (Punktsymmetrie C_i , Abb. 1). Erwartungsgemäß fungieren die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxyliganden als Brückenantome zwischen den Aluminiumatomen, während die Triphenylsilanolatgruppen endständig sind. Die sehr stark aufgeweiteten Si-O-Al-Winkel ($\text{Si}(2)\text{-O}(3)\text{-Al}$ 153.5(2), $\text{Si}(1)\text{-O}(2)\text{-Al}$ 177.6(2) $^\circ$) sind für sterisch überladene R-O-Al-Liganden typisch.^[6]

Setzt man 1 mit $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in Diethylether um (Schema 1), so bildet sich bei einem Molverhältnis von 1:2 eine kristalline Verbindung in akzeptabler Ausbeute.^[4] Außer der Wasserstoff-



Schema 1.

entwicklung kann man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Bildung von *tert*-Butanol nachweisen. Das Produkt 3 weist im ^{27}Al - und im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum jeweils nur ein Signal auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt bei $\delta = 6.17$ ein scharfes Singulett auf, das man einer OH-Gruppe zuordnen muß. Entsprechend ist auch im IR-Spektrum des Festkörpers von 3 bei 3619 cm^{-1} eine ungewöhnlich schmale Bande zu erkennen, die von einer etwas intensitätsschwächeren Bande bei 3560 cm^{-1} begleitet ist. Beide Banden sind O-H-Valenzschwingungen zuzuordnen, wobei die Aufspaltung der Banden durch die Kristallstruktur erklärt werden kann (siehe unten). Die im Moleköl vorliegenden $\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{O}$ -Einheiten lassen sich durch Lewis-Säure-katalysierte Kondensation der $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ -Monomere erklären, obwohl bei den Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ mit Trialkylalanan, die zu OAOAlOSi -Ketten oder $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringen führen können, keine entsprechende Beobachtung gemacht wurde.^[7]

Wie aus der Kristallstrukturanalyse^[5] hervorgeht, ist 3 ein isoliertes Alumopolysiloxan, das mit vier Ethermolekülen kristallisiert (Abb. 2). Das Zentrum bildet ein $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring, dessen $\text{AlO}(\text{H})\text{Al}$ -„Kanten“ von vier Disiloxanbrücken überspannt sind, wodurch ein Gerüst aus fünf anellierte Achtringen entsteht, so daß das Moleköl annähernd S_4 -punktssymmetrisch ist. Die anellierten Ringe stehen in einem mittleren Winkel von

[*] Prof. Dr. M. Veith, M. Jarczyk, Dr. V. Huch

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes
Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken
Telefax: Int. + 681/302-3995

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 277, „Grenzflächenbestimmte Materialien“) gefördert.