

- [3] Dimerisierungen prochiraler Radikale unter Bildung von D,L- oder meso-Verbindungen: A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 541–550, zit. Lit.
- [4] Dimerisierungen über prochirale Radikale: a) N. A. Porter, I. J. Rosenstein, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7865–7868; b) N. A. Porter, Q. Su, J. J. Harp, I. J. Rosenstein, A. T. McPhail, *ibid.* **1993**, *34*, 4457–4460; c) T. Langer, M. Illich, G. Helmchen, *ibid.* **1995**, *36*, 4409–4412.
- [5] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *8*, 13–19.
- [6] Geschwindigkeitskonstanten von 10^7 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$: V. M. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992–4996.
- [7] Zur Reaktion von stabilen mit intermediär gebildeten Radikalen siehe H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925–3927.
- [8] B. Giese, G. Thoma, *Helv. Chem. Acta* **1991**, *74*, 1143–1155, zit. Lit.
- [9] a) C. E. Castro, W. C. J. Kray, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2768–2773; b) R. Sustmann, R. Altevogt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5165–5166; c) A. Peyman, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1899–1904.
- [10] E. J. Corey, A. W. Gross, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5391–5393.
- [11] Y. Brunel, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1895–1899.
- [12] Die Diastereomerenverhältnisse für **3** und **4** wurden durch Integration der ^1H -NMR-Spektren in C_6D_6 bestimmt.
- [13] a) W. L. Hubbell, H. M. McConnell, *Proc. Natl. Acad., Sci. USA* **1969**, *63*, 16–22; b) **11** ist diastereomerenrein: A. Rassat, P. Michon, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2121–2124.
- [14] a) W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. H. Thang, G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1249–1250; b) T. M. Brown, C. J. Cooksey, D. Crich, A. T. Dronsfield, R. Ellis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2131–2136; c) W. K. Busfield, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, I. D. Jenkins, S. H. Thang, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 357–365.
- [15] Durch HPLC isolierte Proben der beiden Diastereomere von **14** gaben identische Massenspektren sowie gleiche exakte Massen für $(M + \text{H})^+$.
- [16] I. W. C. E. Arends, P. Mulder, K. B. Clark, D. D. M. Wayne, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8182–8189.
- [17] „Lebende Polymerisation“ auf der Basis reversibler Radikal-TEMPO-Kupplung: C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763–10764.
- [18] D. W. Grattan, D. J. Carlsson, J. A. Howard, D. M. Wiles, *Can. J. Chem.* **1979**, *2834*–2842, zit. Lit.

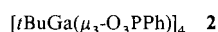
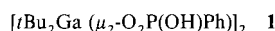
Cyclische und kubische Organophosphonate des Galliums und ihre Beziehung zu Strukturelementen von Gallophosphat-Molekularsieben**

Mark R. Mason,* Mark S. Mashuta und John F. Richardson

Die Synthese des großporigen Molekularsiebs Cloverit^[1] war der Auslöser für die Erforschung neuer Gallophosphat-(GaPO₄)-Materialien mit potentiell katalytischen und sorptiven Eigenschaften. Dies führte zur Synthese mehrerer einzigartiger GaPO₄-Phasen mit den unterschiedlichsten Strukturen, zu denen keine Aluminophosphat- oder Aluminosilicat-Pendants existieren.^[2–5] Die Verwendung von Fluoriden als mineralisierenden Agentien hat sich für die Synthese einiger dieser Phasen als hilfreich erwiesen. Der Einbau von Fluorid in das entstehende Produkt führte zu sekundären Struktureinheiten (secondary building units, SBUs),^[6] in denen Fluoridionen Galliumatome μ_2 -verbrücken^[7,8] oder in Doppel-4-Ringe (D4Rs), wie sie in

Cloverit, ULM-5^[9] und Gallophosphat-A^[10] auftreten, eingeschlossen sind. Nachdem man ursprünglich davon ausgegangen war, daß Fluorid eine hohe Tendenz zur Bildung von D4R-Strukturen in GaPO₄-Phasen aufweist, ergaben sich aus dem Auftreten von SBUs mit μ_2 -F-Brücken sowie aus der Tatsache, daß Fluorid nicht immer im GaPO₄-Endprodukt eingebaut wird,^[11] interessante Fragestellungen bezüglich der Rolle des Fluorids als Templat und Spekulationen über die mögliche Vielfalt bislang noch nicht entdeckter Struktur motive im Fluorid/GaPO₄-System.

Wir haben uns daraufhin der Synthese von in organischen Lösungsmitteln löslichen Derivaten der Gallophosphat-SBUs zugewandt, um an ihnen Wechselwirkungen mit Fluorid zu studieren und sie als mögliche Vorstufen für neuartige GaPO₄-Materialien einzusetzen. Unsere ersten Zielmoleküle waren welche mit einem kubischen Ga₄P₄O₁₂-Kern analog den D4Rs in Cloverit, ULM-5 und Gallophosphat-A. Dieser Kern ist isoelektronisch zu und strukturverwandt mit dem Si₈O₁₂-Kern der octameren Organosiliciumsesquioxane [RSiO_{1.5}]₈,^[12,13] und er ist strukturverwandt mit den Al₄Si₄O₁₂- und Ga₄Si₄O₁₂-Kernen löslicher Aluminosiloxane,^[14,15] Aluminosilicate^[15] und Gallosiloxane,^[16] die von Roesky et al. als Modellverbindungen und mögliche Vorstufen für zeolithische Materialien eingeführt worden sind. Dieser Kern ist außerdem analog zu den Al₄P₄O₁₂-Kernen von in organischen Lösungsmitteln löslichen Aluminophosphaten^[17] und Aluminophosphonaten.^[18,19] Wir möchten nun über die Synthese und Charakterisierung des cyclischen Gallophosphonats **1** und des ersten Gallophosphat-D4R-Derivats **2** berichten.



Die äquimolare Umsetzung von tBu_3Ga mit Phenylphosphonsäure lieferte Verbindung **1** problemlos in 79% Ausbeute als weißen, kristallinen Feststoff. Laut ^1H -NMR-Spektrum ist das Verhältnis von *tert*-Butyl- zu Phenylsubstituenten in **1** 2:1, was mit einer Formulierung $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]_n$ in Einklang ist. Das Vorliegen freier Hydroxygruppen wird im ^1H -NMR-Spektrum durch ein breites OH-Resonanzsignal bei $\delta = 8.00$ und im IR-Spektrum durch eine breite, intensive O-H-Streckschwingungsbande bei 3300 cm^{-1} bestätigt. Auch die Elementaranalyse paßt zur Formel $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]_n$, und ein hochaufgelöstes Massenspektrum belegt die Existenz einer dimeren Spezies ($n = 2$) in der Gasphase. Dimere Strukturen mit achteckrigen Ga₂P₂O₄-Ringen waren bereits aufgrund spektroskopischer Daten für Phosphonate des Galliums $[\text{R}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PR}')_2]_2$ mit R = Me, Et und R' = Me, Ph, F, Cl vorgeschlagen^[20–23] und im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bei $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ ^[24] und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ ^[25] bestätigt worden.

Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. In dem zentrosymmetrischen Ga₂P₂O₄-Ring verbrücken zwei μ_2 - η^2 -O₂P(OH)Ph-Einheiten die verzerrt tetraedrisch umgebenen Galliumzentren. Alle Winkel am Gallium liegen zwischen 102.6(3) und 107.7(2)°, mit Ausnahme des großen C-Ga-C-Winkels von 130.2(3)°. Die Ga-O- und P-O-Abstände im Ring ähneln in etwa denen der Heterocyclen $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ (Ga-O 1.950(8), 1.969(7) Å; P-O 1.485(8), 1.497(8) Å) und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ (Ga-O 1.9384(12), 1.9295(12) Å; P-O 1.5204(12), 1.5095(12) Å).

Das faszinierendste Strukturmerkmal von **1** ist die ausschließliche *trans*-Orientierung der Hydroxysubstituenten im Kristall, obwohl in Lösung eindeutig eine 1:1-Mischung der *cis*- und

[*] Prof. M. R. Mason, Dr. M. S. Mashuta, Prof. J. F. Richardson
Department of Chemistry and Center for Chemical Catalysis
University of Louisville, Louisville, KY 40292 (USA)
Telefax: Int. + 502/852-8149
E-mail: mrmaso01@homer.louisville.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch den Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) unterstützt (Grant 29723-G3). Die hochaufgelösten massenspektrometrischen Analysen wurden am Nebraska Center for Mass Spectrometry und die Elementaranalyse durch das Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside, NY, durchgeführt.

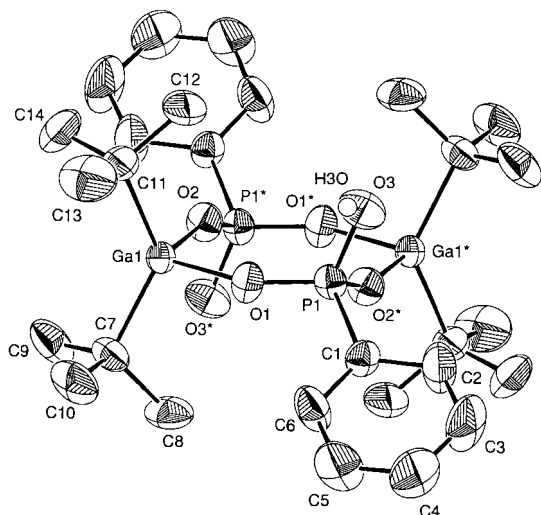


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der Hydroxywasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-O1 1.944(4), Ga1-O2 1.917(4), P1-O1 1.490(4), P1-O2* 1.483(4), P1-O3 1.556(5); O1-Ga1-O2 102.8(2), C7-Ga1-C11 130.2(3), O1-P1-O2* 115.4(3), O1-P1-O3 111.0(3), Ga1-O1-P1 142.3(3), Ga1-O2-P1* 157.8(3).

trans-Isomere durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Um dies zu erklären, schlagen wir ein *cis-trans*-Gleichgewicht in Lösung vor, aus dem bevorzugt das *trans*-Isomer kristallisiert. Dieser Vorschlag ist in Einklang mit der Beobachtung, daß bei der Thermolyse von **1** in Lösung, wie unten beschrieben, in guten Ausbeuten zwei $\text{Ga}_2\text{P}_2\text{O}_4$ -Ringe zum kubischen $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Kern von **2** verknüpft werden. Die hohe Ausbeute erklärt sich durch eine *trans-cis*-Isomerisierung, wobei nur das gebildete *cis*-Isomer in die kubische Verbindung **2** überführt wird. Aus dem *trans*-Isomer wären lediglich polymere Produkte zu erwarten. Weitere Arbeiten zur Isomerisierung von **1** und verwandten Verbindungen sind im Gange.

Die Thermolyse von **1** in Diglyme unter Rückfluß lieferte **2** als kristallinen, weißen Niederschlag in 88% Ausbeute. Die Thermolyse in niedriger siedenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol ist wegen der thermischen Stabilität von **1** nicht möglich. Verbindung **2** enthält laut ^1H -NMR-Spektrum *tert*-Butyl- und Phenylsubstituenten im Verhältnis 1:1. Sowohl die ^1H -NMR- als auch die IR-spektroskopischen Daten bestätigen das Fehlen von freien Hydroxygruppen. Aus den Mehrkern-NMR-Daten kann für **2** eine hohe Symmetrie abgeleitet werden. Diese Daten und die Elementaranalyse sind in Einklang mit der Formulierung $[\text{tBuGa}(\mu_3\text{-O}_3\text{PPh})]_n$. Massenspektrometrische Daten belegen die Existenz eines Tetramers ($n = 4$) in der Gasphase, und alle sonstigen Befunde deuten darauf hin, daß **2** auch in Lösung als Tetramer vorliegt.

Die tetramere Struktur von **2** wurde auch im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die trikline Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle des Komplexes mit derselben Geometrie, jedoch mit Abweichungen in Bindungslängen und -winkeln. Eines der beiden Moleküle ist stärker verzerrt als das andere,^[26] doch die mittleren Abstände und Winkel beider Moleküle sind ähnlich. Die folgende Diskussion der Molekülstruktur beschränken wir auf das weniger verzerrte Molekül (Abb. 2).

2 weist einen kubischen $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Kern auf, bei dem die Gallium- und die Phosphoratome die Ecken bilden und sich entlang der Kanten μ_2 -Oxobrücken befinden. Dieser Kern entspricht den D4R-Struktureinheiten in Cloverit, ULM-5 und Gallophosphat-A. Die Gallium- und Phosphoratome sind jeweils ver-

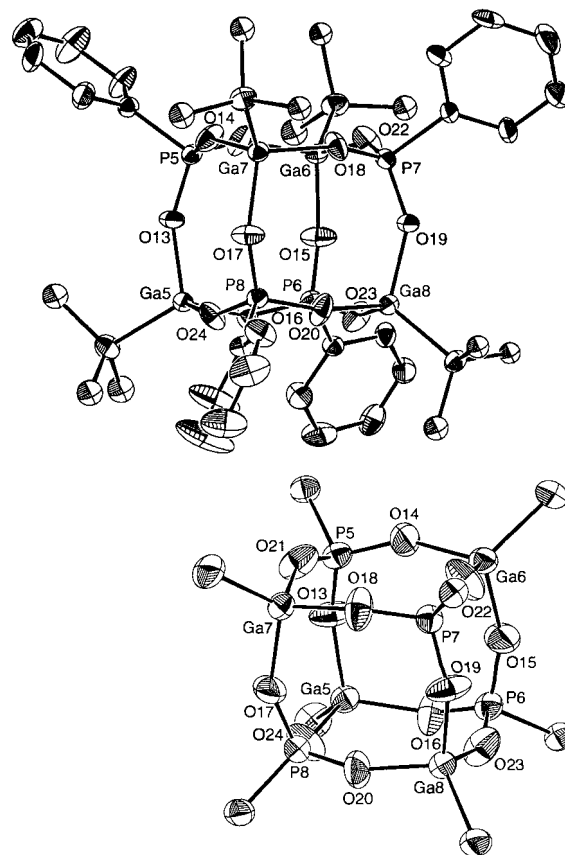


Abb. 2. Oben: ORTEP-Darstellung der Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **2** im Kristall. Unten: $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Kern von **2** mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 40% (oben) bzw. 50% (unten) Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga8-O19 1.852(7), Ga8-O20 1.827(7), Ga8-O23 1.827(7), P7-O18 1.493(7), P7-O19 1.486(7), P7-O22 1.495(8); O19-Ga8-O20 103.4(4), O19-Ga8-O23 104.5(4), O20-Ga8-O23 103.7(4), Ga8-O19-P7 146.8(5), Ga8-O23-P7 151.1(5), Ga8-O20-P8 155.6(6), O18-P7-O19 112.4(5), O18-P7-O22 112.4(5), O19-P7-O22 112.0(5).

zerrt tetraedrisch umgeben (Winkel zwischen 102.1(4) und 116.5(5)° bzw. zwischen 105.8(5) und 113.1(6)°). Die P-O-Abstände (1.478(8)–1.512(8) Å) sind verglichen mit denen in **1**, in den oben erwähnten verwandten Heterocyclen und in Gallophosphat-Materialien normal. Die Ga-O-Abstände (1.827(7)–1.858(7) Å, im Mittel 1.84 Å) sind deutlich kürzer als in **1**, $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ und $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ (Mittelwerte 1.93, 1.93 bzw. 1.96 Å), liegen aber im Bereich der Abstände um vierfach koordiniertes Gallium in Gallophosphaten.

Der Vergleich von **2** mit den D4Rs in Cloverit zeigt, daß die Ga-O- und die P-O-Abstände in ihnen ähnlich sind, daß aber der D4R von Cloverit kleinere P-O-Ga-Winkel (132.9–141.3°) und größere O-Ga-O-Winkel (114.7–121.3°) aufweist als **2** (146.8(5)–155.6(6)° bzw. 102.1(4)–104.8(4)°). Die größeren O-Ga-O-Winkel in Cloverit können auf das eingeschlossene Fluoridion zurückgeführt werden, das eine trigonal-bipyramidale Koordination am Gallium mit drei μ_2 -Oxoliganden in der Äquatorebene erzwingt. Im Mittel sind die diagonalen Ga-P-Abstände im Cloveritkäfig (5.42 Å) etwas kürzer als in **2** (5.58 Å). Dies resultiert aus einer geringen Verschiebung der Galliumatome nach innen, was für die Maximierung der Bindung an das eingeschlossene Fluoridion wesentlich ist. Die generellen Ähnlichkeiten zwischen der Käfigeinheit und den inneren Abmessungen des $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Kerns von **2** und dem D4R von Cloverit lassen einen Einschluß von Fluorid in **2** möglich scheinen. Versuche hierzu werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff in Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Bei den niedrig aufgelösten Massenspektren sind die m/z -Werte des jeweils stärksten Signals im Isotopenmuster angegeben.

1: Zu einer Lösung von $t\text{Bu}_3\text{Ga}$ [27] (2.41 g, 10.0 mmol) in Toluol (25 mL) und THF (5 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (1.58 g, 10.0 mmol) in THF (15 mL) tropfenweise gegeben. Die resultierende klare Lösung wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Einengen der Lösung im Vakuum und ca. 12 h Aufbewahren des Konzentrats bei -20°C ergab klare, farblose Kristalle von **1**. Das kristalline Produkt wurde beim Filtrieren und kurzen Trocknen im Vakuum weiß. Aus dem Filtrat wurde nach Aufkonzentrieren und Kühlen weiteres Produkt erhalten. Die Ausbeute an **1** als Disolvat betrug 3.25 g (3.93 mmol, 79%). – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.00 (br., 2H, OH), 7.84 (m, 4H, *ortho*), 7.45 (m, 2H, *para*), 7.41 (m, 4H, *meta*), 3.58 (m, 8H, OCH_2 (THF)), 1.73 (m, 8H, CH_2CH_2 (THF)), 1.16 (s, 9H, *t*Bu, *cis*-Isomer), 1.01 (s, 18H, *t*Bu, *trans*-Isomer), 0.88 (s, 9H, *t*Bu, *cis*-Isomer). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 132.98 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 196.9 Hz, *ipso*), 132.60 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 198.0 Hz, *ipso*), 131.30 (br., *para*), 131.22 (br., *para*), 131.07 (d, $^2J(\text{P}, \text{C})$ = 10.2 Hz, *ortho*), 128.07 (d, $^3J(\text{P}, \text{C})$ = 15.2 Hz, *meta*), 128.04 (d, $^3J(\text{P}, \text{C})$ = 15.2 Hz, *meta*), 67.79 (s, OCH_2 (THF)), 29.83 (s, CH_3), 29.78 (s, CH_3), 29.71 (s, CH_3), 25.32 (s, CH_2CH_2 (THF)), 22.83 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 22.72 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4): δ = 7.1 (s), 6.8 (s). MS (EI): m/z (%): 625(40) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 567 (100) [$\text{M}^+ - t\text{Bu} - t\text{BuH}$]. HRMS (EI): m/z für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Ga}_2\text{P}_2$ [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$]: 623.0765 (ber. 623.0734). C, H, P-Analyse ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Ga}_2\text{P}_2$: C 52.33, H 7.81, P 7.50, gef.: C 52.02, H 7.80, P 7.63.

2: Eine Lösung von **1** (2.25 g, 2.72 mmol) in Diglyme (50 mL) wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Niederschlagsbildung wurde durch eintägiges Kühlen auf -20°C vervollständigt. Das weiße Produkt wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen (2×20 mL) und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **2** betrug 1.36 g (1.20 mmol, 88%). Farblose, kubische Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurde durch langsames Abkühlen einer heißen Diglyme-Lösung erhalten. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.82 (dd, $^3J(\text{P}, \text{H})$ = 14.3, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 7.0 Hz, 2H, *ortho*), 7.48 (td, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 7.4, $^3J(\text{P}, \text{H})$ = 1.4 Hz, 1H, *para*), 7.43 (m, 2H, *meta*), 1.02 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 132.87 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 212.2 Hz, *ipso*), 130.98 (br., *para*), 130.51 (d, $^2J(\text{P}, \text{C})$ = 10.2 Hz, *ortho*), 127.96 (br., *meta*), 28.79 (q, $^4J(\text{P}, \text{C})$ = 13.2 Hz, CH_3), 21.62 (br., $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4): δ = 3.2 (s). MS (EI): m/z (%): 1075 (100) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$]. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{Ga}_4\text{P}_4$: C 42.45, H 4.99, P 10.95, Ga 24.64; gef. C 42.38, H 5.06, P 10.84, Ga 24.96.

Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Ga}_2\text{P}_2$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), a = 20.234(7), b = 13.554(3), c = 16.437(4) Å, β = 95.52(3)°, V = 4486(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.22 g cm⁻³, T = 295 K. Alle Messungen wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und MoK_α -Strahlung durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit dem teXsan-Kristallographie-Softwarepaket [28] durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR-92) gelöst und mit Fourier-Techniken verfeinert. Die fehlgeordneten THF-Solvatmoleküle wurden mit thermisch verfeinerten Nicht-Wasserstoffatomen modelliert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden anhand von Differenzkarten ermittelt, jedoch nicht verfeinert. 3310 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}}$ = 46°, MoK_α , μ = 13.13 cm⁻¹), davon 3228 unabhängige. 173 Parameter wurden mit 2890 unabhängigen Daten mit $I > 3\sigma(I)$ verfeinert bis R = 0.054 und R_w = 0.065.

Kristallstrukturanalyse von **2** (Diffraktometer und Software wie bei **1**): $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{Ga}_4\text{P}_4$ triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 15.647(2), b = 22.325(3), c = 14.852(4) Å, α = 94.91(2)°, β = 90.17(2)°, γ = 83.53(1)°, V = 5136(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.463 g cm⁻³, T = 296 K. Die Struktur wurde mit Patterson-Schweratommethoden gelöst und mit Fourier-Techniken verfeinert. Wasserstoffatome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. 18771 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}}$ = 50°, MoK_α , μ = 22.52 cm⁻¹), davon 18033 unabhängige. 1082 Parameter wurden mit 8078 unabhängigen Daten mit $I > 3\sigma(I)$ verfeinert bis R = 0.053 und R_w = 0.054.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100024“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. August 1996 [Z 9480]

Stichworte: Gallium · Gallophosphate · Käfigverbindungen Mesoporesität

- [1] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–322.
- [2] A. M. Chippindale, R. I. Walton, C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1261–1262.
- [3] W. Tieli, Y. Guangdi, F. Shouhua, S. Changjiang, X. Ruren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 948–949.

- [4] Y. Guangdi, F. Shouhua, X. Ruren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1254–1255.
- [5] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606–607.
- [6] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, **1992**, S. 6.
- [7] X. Yin, L. F. Nazar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2349–2350.
- [8] T. Loiseau, R. Retroux, P. Lacorre, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 427–436.
- [9] T. Loiseau, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 403–415.
- [10] A. Merrouche, J. Patarin, M. Souldard, H. Kessler, D. Anglerot, *Synth. Micro-porous Mater.* **1992**, 1, 384–399.
- [11] T. Loiseau, D. Riou, M. Licheron, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 397–402.
- [12] M. G. Voronkov, V. I. Lavrentyev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 102, 199–236.
- [13] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239–3253.
- [14] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, 15, 918–922.
- [15] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2761–2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504–2506.
- [16] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 823–825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 748–750.
- [17] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5756–5757.
- [18] A. M. Perkins, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, M. R. Mason, *Abstracts of Papers*, 212th National Meeting of the American Chemical Society, Orlando, FL, **1996**, INOR 146.
- [19] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609–3610.
- [20] G. E. Coates, R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1295–1303.
- [21] J. Weidlein, B. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 176–184.
- [22] H. Olapinski, B. Schaible, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 107–117.
- [23] B. Schaible, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C 7.
- [24] C. C. Landry, A. Hynes, A. R. Baron, I. Haiduc, C. Silvestru, *Polyhedron* **1996**, 15, 391–402.
- [25] F. E. Hahn, B. Schneider, F.-W. Reier, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, 45, 134–140.
- [26] Die Bereiche und Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des stärker verzerrten der beiden unabhängigen Moleküle von **2** sind: Ga–O 1.822(7)–1.869(7) (Mittelwert 1.85), P–O 1.489(7)–1.520(7) (Mittelwert 1.51); P–O–Ga 135.6(5)–175.2(6) (Mittelwert 150), O–Ga–O 101.7(3)–106.3(4) (Mittelwert 104).
- [27] R. A. Kovar, H. Herr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2809.
- [28] teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, **1992**.

Ein Käfigmolekül mit cubanoidem P_4B_4 -Gerüst: $t\text{Bu}_4\text{P}_4\text{Ph}_4\text{B}_4\text{O}_{12}$ – ein Struktur analogon der isovalenzelektronischen Organosilicium-sesquioxane $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Klaus Diemert, Ulli Englert, Wilhelm Kuchen* und Frank Sandt

Während bereits eine große Vielfalt oligomerer Verbindungen mit einem Si–O–Si-Gerüst bekannt ist, kannte man bisher unseres Wissens noch keine Stoffe, die statt dessen isovalenzelektronische P–O–B-Gruppierungen enthalten. Solche Substanzen könnten aber Aufschluß darüber geben, ob eine derartige Substitution zu Strukturen führt, die denen der Si–O-Verbindungen analog sind, wie dies bei den Festkörpern SiO_2 und BPO_4 der Fall ist, und wie sich diese Substitution auf physikalische und chemische Eigenschaften der Substanzen auswirkt. Wir fanden

- [*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. K. Diemert, Dr. F. Sandt
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Telefax: Int. + 211/81-12287
Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288