

Orientierung sollte zu einer „through-space“-Wechselwirkung führen, d.h. unsere Ergebnisse sind mit einer der σ -Elektronenstrukturen A–C, aber nicht mit der π -Struktur D konsistent^[12].

Die ^{13}C -HFS von 1.33 mT im carbonyl- ^{13}C -markierten Benzoyloxyl-Radikal **2a** belegt den unbedeutenden Beitrag dieses C-Atoms (ca. 1% 2s-Spindichte) zum SOMO. Praktisch gleiche ^{13}C -Aufspaltungen wurden für dieses Radikal im Einkristall^[13] und für das $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2^\bullet$ -Radikal in Lösung gefunden^[8].

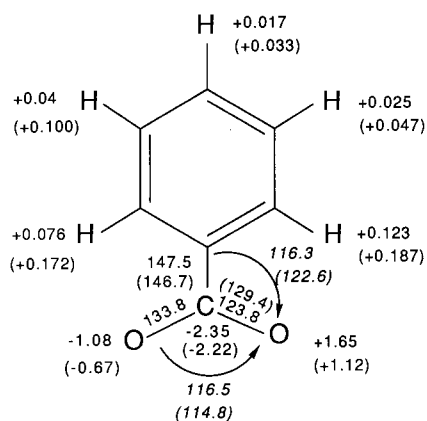


Abb. 2. Optimierte AM1-UHF-Geometrie (Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°]) und INDO-Hyperfein-Aufspaltungen (mT) des Benzoyloxyl-Radikals **2a**. Berechnete Werte für eine C_{2v} -Struktur sind in Klammern angegeben.

Ergebnisse von INDO-Berechnungen mit AM1-UHF-optimierten Geometrien sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (siehe Abb. 2): Als Grundzustand ergibt sich eine planare σ -Konfiguration mit ungleich langen C–O-Bindungen. Am Carboxyl-C-Atom und im aromatischen Ring ist wenig Spindichte lokalisiert; die höchste Spindichte im Ring tritt an den *o*-Positionen auf. Die INDO-Berechnungen ergeben zu hohe Werte für die ^{13}C -HFS des Carboxyl-C-Atoms und zu niedrige Werte für die ^{17}O -HFS (die berechnete isotrope ^{17}O -HFS beträgt 3.35 ± 0.5 mT, basierend auf Messungen im Einkristall^[15]). Wenn die CO_2^\bullet -Einheit in eine C_{2v} -Geometrie mit gleich langen C–O-Bindungen gezwungen wird, werden die INDO-berechneten ^1H -HFS-Werte größer und zugleich die ^{17}O -HFS-Werte kleiner, d.h. beide Aufspaltungen bewegen sich weiter von den experimentellen Werten weg. Dieses Verhalten^[14] könnte als ein Hinweis auf eine unsymmetrische Gleichgewichtsstruktur wie **C** für **2a** und andere Carbonyloxyl-Radikale angesehen werden^[15]. Da jedoch nur sehr wenig s-Spindichte an allen Atomen dieser Radikale lokalisiert ist, reicht die semiempirische Berechnung für eine verlässliche Zuordnung zu einem symmetrischen oder unsymmetrischen Grundzustand möglicherweise nicht aus^[16].

Eingegangen am 8. September 1988 [Z 2959]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 1854-28-0 / **2b**: 118437-17-5 / **2c**: 113490-25-8 / **2d**: 118437-18-6 / **2e**: 86855-23-4 / **2f**: 118437-19-7 / **2g**: 118437-20-0.

- [1] R. Hiatt in D. Swern (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley, New York 1971, S. 815; J. K. Kochi in J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals*, Vol. 2, Wiley, New York 1973, S. 699; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Peroxides*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [2] Wesentliche Literatur ist in [3] zitiert.
- [3] J. Chateaufneuf, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2877, 2886.
- [4] N. J. Karch, E. T. Koh, B. L. Whitsel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6729.
- [5] J. M. McBride, R. A. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1723.
- [6] S. Yamauchi, N. Hirota, S. Takahara, H. Sakuragai, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5021. Die Arenocarboxyl-Radikale **2** wurden durch Laser-Flash-Photolyse der Peroxide **1** erzeugt und in Absorption detektiert.
- [7] Derartige Aussagen sind in mehreren Übersichten [1] zu finden, doch scheint es nur eine einzige explizite Beschreibung der experimentellen Bedingungen zu geben: D. J. Edge, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2635.
- [8] H. G. Korth, J. Chateaufneuf, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5929.
- [9] J. Chateaufneuf, J. Luszyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6727.
- [10] Stark verdünnte Lösungen von **1** (typischerweise 1–3 mg (um Kristallisation zu vermeiden) in ca. 0.5 mL Cyclopropan) wurden in 4-mm-Quarzröhrchen eingeschmolzen und direkt im Resonator eines Varian-E-104-ESR-Gerätes mit dem UV-Licht einer 1-kW-Hg/Xe-Lampe bestrahlt (Mikrowellenleistung 10–20 mW). Bei der Photolyse von **1**, Aryl = 4-MeOC₆H₄, 4-PhC₆H₄ und C₆F₅, konnten keine ESR-Spektren von Radikalen **2** erhalten werden.
- [11] Wir danken Dr. J. Chateaufneuf für einige der untersuchten Bis(arenocarboxyl)peroxide **1**.
- [12] Der Vorschlag einer σ -Elektronenstruktur wird ebenfalls durch den Befund gestützt, daß die *g*-Faktoren der 2-Halogenbenzoyloxyl-Radikale **2f** und **2g** niedriger sind als die der anderen Radikale **2**. Die *g*-Faktoren von Benzyl-Radikalen, die eine π -Elektronenstruktur aufweisen, werden durch *o*-Halogenierung erhöht; siehe A. Berndt in H. Fischer (Hrsg.): *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, Springer, Berlin 1977, Bd. II/9b, S. 543; 1988, Bd. II/17c, S. 173.
- [13] R. A. Merrill, *Ph. D. Thesis*, Yale University 1986. Wir danken Prof. J. M. McBride für einen Hinweis auf diese Arbeit.
- [14] Nach INDO-Berechnungen verhalten sich andere Carbonyloxyl-Radikale in gleicher Weise.
- [15] Die experimentellen Befunde, die auf eine symmetrische (C_{2v}) 2B_2 -Konfiguration **A** hindeuten, wurden aus den anisotropen ^{17}O -HFS des Radikalpaars $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^\bullet/\text{CD}_3$ in einem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CD}_3$ -Einkristall bei 7–25 K erhalten [5, 13].
- [16] Ab-initio-Rechnungen höherer Stufe sind zur Zeit in Arbeit.

Octabromo-cyclohexaarsenat, $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$

Von Ulrich Müller* und Heike Sinning

Organocyclopolyarsane (RAs_n) mit unterschiedlichen Ringgrößen sind seit einiger Zeit bekannt (z. B. ^[1–4]). Wir haben jetzt das erste Halogenocyclopolyarsan erhalten; es ist das Ion $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$.

In der Absicht, $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste an das Ion $[\text{As}_2\text{SBr}_5]^\ominus$ ^[5] zu binden, haben wir festes $\text{PPh}_4[\text{As}_2\text{SBr}_5]$ zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ in Tetrahydrofuran gegeben (Molverhältnis 2.6:1). Während die Lösung gerührt wurde, ging $\text{PPh}_4[\text{As}_2\text{SBr}_5]$ unter Gasentwicklung allmählich in Lösung, und ein gelbes, noch nicht identifiziertes Pulver fiel aus, das neben Schwefel einen Teil des eingesetzten Chroms, aber kein Brom und nur sehr wenig Kohlenstoff enthielt. Das Pulver wurde über eine Fritte abfiltriert. Aus dem eingengt, auf 5°C gekühlten Filtrat kristallisierte gelbes $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_6\text{Br}_8]$. Die erste von drei Kristallfraktionen enthielt noch etwas $\text{Cr}(\text{CO})_6$; Ausbeute 80%. Wir untersuchen derzeit, ob sich noch weitere halogensubstituierte Polyarsane auf diese Art synthetisieren lassen^[15]. Die

[*] Prof. Dr. U. Müller, Dr. H. Sinning
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. J. Strähle danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Carbonylchromverbindung wirkt offensichtlich als Reduktionsmittel; die Klärung weiterer Einzelheiten zum Reaktionsablauf und zu den weiteren Reaktionsprodukten erfordert noch eingehendere Untersuchungen. Obwohl von Cyclopolyarsanen Komplexe der Art $(\text{PhAs})_6\text{Mo}(\text{CO})_4$ ^[6] oder $(\text{PhAs})_n\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ($n=8-10$)^[7] bekannt sind, haben wir bislang keine entsprechenden Komplexe mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ beobachtet.

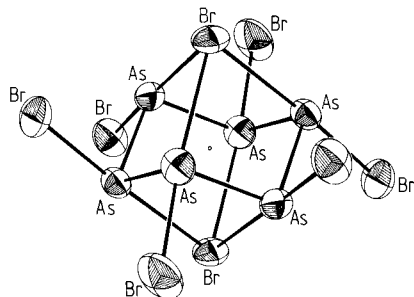


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions von $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_6\text{Br}_8]$ im Kristall mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20°C). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As-As 243.0 bis 246.5(3), As-Br(terminal) 243.2 bis 248.4(4), As-(μ₃-Br) 293.6 bis 299.4(3); As-As-As 97.7 bis 100.5(1), As-As-Br 87.2 bis 89.9(1), Br-As-(μ₃-Br) 174.4 bis 176.7(1)°.

Nach der Röntgenstrukturanalyse^[8] sind in der Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_6\text{Br}_8]$ Anionen mit der in Abbildung 1 gezeigten Struktur vorhanden. Das Ion kann als As_6Br_6 -Molekül aufgefaßt werden, an das zwei Br^- -Ionen angelagert sind. Im As_6Br_6 -Molekül hat der As_6 -Ring Sesselkonformation, und die Bromatome befinden sich in äquatorialen Positionen. As_6Br_6 hat damit den gleichen Aufbau wie As_6Ph_6 ^[4]. Die As-As-Bindungslängen betragen im Mittel 245.2 pm und liegen im gleichen Bereich wie bei Polyarsanen^[3,4,6,7,9] und Polyarseniden^[10,11]. Die beiden angelagerten Br^- -Ionen befinden sich über und unter dem As_6 -Ring; sie sind jeweils mit drei As-Atomen verbunden. Das Koordinationspolyeder an jedem Arsenatom kann als trigonale Bipyramide beschrieben werden, bei der eine äquatoriale Position vom einsamen Elektronenpaar eingenommen wird und Bromatome die axialen Positionen besetzen.

Die $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$ -Ionen sind wegen der großen Kationen weit voneinander entfernt; es gibt keine As...Br-Kontakte zwischen den Ionen. IR- und Raman-Spektren sind in Einklang mit dem Alternativverbot, das für die Punktsymmetrie D_{3d} zu erwarten ist. Im Bereich zwischen 100 und 300 cm^{-1} treten sieben IR- und sieben Raman-Banden auf^[12] (insgesamt zu erwartende Anzahl: zehn IR-, elf Raman-Banden^[13]). Wegen der annähernd übereinstimmenden Frequenzen von As-As- und As-Br-Valenzschwingungen um 270 cm^{-1} ^[14] ist mit erheblichen Schwingungskopplungen zu rechnen, so daß die genaue Zuordnung der einzelnen Schwingungen nicht ohne weiteres möglich ist.

Eingegangen am 13. September 1988 [Z 2966]

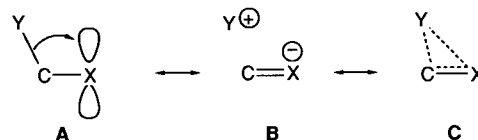
- [1] L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 1.
- [2] M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 129.
- [3] O. Mundt, G. Becker, H. J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 70.
- [4] A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.
- [5] U. Müller, A. Mohammed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 65.
- [6] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *Organometallics* 5 (1986) 2410.
- [7] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, A. J. DiMaio, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 141.

- [8] Röntgenstrukturanalyse mit 1517 beobachteten ($F > 2\sigma(F)$) unabhängigen Reflexen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, „empirische“ Absorptionskorrektur, 1929 gemessene Reflexe im Bereich $\theta < 18^\circ$), $R=0.077$, $wR=0.028$. $a=1171.6(5)$, $b=1181.1(6)$, $c=1186.3(4)$ pm, $\alpha=62.87(3)$, $\beta=78.63(3)$, $\gamma=75.65(4)^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53475, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K. F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
- [10] W. Schmeltow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 89 (1977) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 857.
- [11] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [12] IR-Banden des Festkörpers (im Bereich $\tilde{\nu}=100-400 \text{ cm}^{-1}$): 292 w, 270 w, 258 w, 228 s, 203 sh, 193 vs, 114 m. Raman-Banden (im Bereich $\tilde{\nu}=50-400 \text{ cm}^{-1}$): 290 vw, 262 w, 249 vw, 224 m, 204 s, 195 s, 120 vw, 90 m, 68 s.
- [13] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1988, S. 112.
- [14] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 60, 204.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (16. Januar 1989): Kürzlich wurde ein andersartiger Syntheseweg und die Struktur von $[\text{As}_6\text{I}_8]^{2-}$ beschrieben: C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1241.

Struktur eines C-Borylborirens mit starker C-B-Hyperkonjugation**

Von Andrea Höfner, Bernd Ziegler, Werner Massa und Armin Berndt*

C-Y-Hyperkonjugation in **A** führt – wie die Grenzformeln **B** und **C**^[1] veranschaulichen – zur Verkürzung der CX-Bindung, zur Verlängerung der CY-Bindung und zur Verkleinerung des YCX-Winkels.



Für Carbokationen wurden die geometrischen Konsequenzen von C-C-Hyperkonjugation kürzlich anhand der Struktur des 3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl-Kations im Kristall verifiziert^[3,4]. Die hier vorgestellten Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung des C-Borylborirens **1** bestätigen die aus ab-initio-Berechnungen^[5] erhaltenen geometrischen Konsequenzen von C-B-Hyperkonjugation in einem ungeladenen Molekül.

Nach ab-initio-Berechnungen (3-21G//3-21G) von Schleyer et al.^[5] stimmen die Bindungslängen im planaren C-Borylboriren **2_p** weitgehend mit denen im unsubstituierten Boriren **3**^[6,7] überein, während sich die im orthogonalen C-Borylboriren **2_o** erheblich von denen in **2_p** und **3** unterscheiden (vgl. die in den Formelbildern angegebenen Werte [pm]). Der BCB-Winkel ist in **2_o** 11.5° kleiner als in **2_p**^[8]. Ursache für diese Strukturverzerrung^[9] ist C-B-Hyperkonjugation, die nach den Rechnungen^[5] auch zur Stabilisierung von **2_o** gegenüber **2_p** um ca. 10 kcal mol⁻¹ führt.

Wir haben jetzt röntgenographisch für das C-Borylboriren **1** eine nahezu orthogonale Konformation sowie Struk-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. A. Höfner, Dipl.-Chem. B. Ziegler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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