

Die Überprüfung der bereits bekannten Struktur von  $\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>[4]</sup> anhand von Diffraktometerdaten<sup>[24, 25]</sup> führte zu einer Überraschung. Die (scheinbar) hexagonale Struktur konnte zunächst bestätigt werden, und die Verfeinerung konvergierte auf einen Zuverlässigkeitswert  $R = 0.028$ . Im Ergebnis sind die N-O-Abstände im  $\text{NO}_2^+$ -Ion 3.6 pm kürzer und im  $\text{NO}_3^-$ -Ion 1.5 pm länger als bei der früheren Strukturbestimmung. Verfeinerungen mit Datensätzen, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und  $-168^\circ\text{C}$  gemessen worden waren, ergaben keinen Hinweis auf eine fehlerhafte Beschreibung. Diese ging jedoch eindeutig aus der Untersuchung mit der modifizierten Guinier-Technik hervor, bei der sich sehr geringe Linienaufspaltungen zeigten. Das Aufspaltungsmuster fordert einen Abstieg ins orthorhombische System<sup>[26]</sup>, wobei das  $a:b$ -Verhältnis um 0.3% von dem für das (ortho)-hexagonale System geltenden Wert  $1:\sqrt{3}$  abweicht. Mit der Aufklärung der strukturellen Konsequenz dieses Befundes sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 8. Oktober 1991 [Z 4959]

- [1] W. C. Hamilton, M. Petrie, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1453.
- [2] W. J. Dulmage, F. A. Meyers, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1432; *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 760; W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May, E. L. Lippert, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1100.
- [3] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1631.
- [4] E. Grison, K. Eric, J. L. De Vries, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 290.
- [5] T. B. Reed, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 781.
- [6] A. Obermeyer, H. Borrman, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 129.
- [7] I. R. Beattie, S. W. Bell, A. J. Vosper, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4796.
- [8] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11; *ibid.* **1971**, *4*, 138.
- [9] I: Zunächst bei  $-78^\circ\text{C}$  kondensiertes festes  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird unter langsamer Temperaturerhöhung mit gasförmigem NO umgesetzt. Bei etwa  $-50^\circ\text{C}$  läuft eine tiefblaue Flüssigkeit vom  $\text{N}_2\text{O}_4$  an der Gefäßwand ab. Das mit einer 2 cm langen Substanzsäule gefüllte Markröhrchen ( $\varnothing = 0.2$  mm) wird auf ca.  $-100^\circ\text{C}$  (Ethanol/ $\text{N}_2\text{O}_4$ ) abgekühlt, kurz evakuiert und zugeschmolzen. II: Eine Gasmischung von  $\text{NO}_2$  und NO wird bei  $-78^\circ\text{C}$  direkt ins Markröhrchen kondensiert. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  zu erreichen, wird in der Apparatur stets ein NO-Druck von ca. 1 bar aufrecht erhalten. Nach mehrstündigem „Tempern“ bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  und mehrfach kurzzeitigem Erwärmen auf Raumtemperatur hat sich die Farbe der Probe von zunächst grünblau nach tiefblau verändert. Das Röhrchen wird bei ca.  $-100^\circ\text{C}$  unter 1 bar NO zugeschmolzen.
- [10] Die verschiedenen Pulverdiagramme in Abbildung 1 sind durch folgende  $d$ -Werte [pm] charakterisiert: A ( $-110^\circ\text{C}$ ): 557, 406, 401, 360, 349, 299, 290, 286, 281, 272, 258, 257, 236, 235, 198.1, 194.1, 185.2. B ( $-130^\circ\text{C}$ ): 523, 440, 402, 362, 331, 295, 275, 262, 261, 255, 252, 238, 235, 233, 209, 182.6. C ( $-145^\circ\text{C}$ ): 599, 461, 351, 336, 280, 269. D ( $-180^\circ\text{C}$ ): 420, 378, 347, 322, 297, 286, 274, 273, 258, 251, 249, 242, 231, 226, 213, 211, 197.6, 189.1, 178.5, 173.5. E ( $-155^\circ\text{C}$ ): 511, 479, 408, 349, 348, 312, 282, 277, 264, 257, 256, 242, 229, 225, 193.1. F ( $-150^\circ\text{C}$ ): 600, 426, 407, 404, 369, 353, 348, 300, 275, 256, 254. k ( $-170^\circ\text{C}$ ): 548.3, 387.7, 316.6, 245.2, 207.3, 182.8, 173.4, 152.1, 133.0, 129.2. m ( $-112^\circ\text{C}$ ): 517, 362, 351, 322, 285, 266, 259, 244, 235, 217, 194.7, 192.6, 181.5, 149.7, 148.0, 131.0.
- [11] Aus den von Reed und Lipscomb [5] angegebenen Strukturfaktoren lässt sich ein Pulverdiagramm rekonstruieren, das große Ähnlichkeit mit Diagramm A hat.
- [12] Die gesamte Probe II kristallisierte bei  $-115^\circ\text{C}$  zu einem hellblauen Festkörper. Nach Temperaturerhöhung auf  $-106^\circ\text{C}$  wird die Probe bis auf einen kleinen Rest aufgeschmolzen. Die vom hellen Kristallisationskeim ausgehende Wachstumsfront kann im Mikroskop sehr gut beobachtet werden und zeigt beim Durchlaufen der Substanzsäule eine deutliche Farbverteilung. Nach Drehkrystallaufnahmen liegt im wesentlichen kubisches  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor. Am unteren Ende der Säule verbleibt ein 0.5 mm schmaler separierter Abschnitt, der intensiv blau gefärbt ist und erst nach weiterem Abkühlen auf  $-108^\circ\text{C}$  erstarrt. Dieser Teil wird bei  $-104.5^\circ\text{C}$  nahezu vollständig aufgeschmolzen und dann mit  $1^\circ\text{C}$  pro  $h$  abgekühlt. Nach Drehkrystall- und Schwenkaufnahmen bei  $-106.5^\circ\text{C}$  liegen wenige Kristallite unterschiedlicher Größe vor. Im Verlauf der Messung eines Datensatzes bei dieser Temperatur bildete sich daraus innerhalb von 2 Tagen ein perfekter Einkristall, der ohne Zerstörung auf  $-160^\circ\text{C}$  abgekühlt und vermessen werden konnte [13].
- [13] a) Kristalldaten  $\text{N}_2\text{O}_3$ :  $a = 506.86(4)$ ,  $b = 647.96(5)$ ,  $c = 863.26(6)$  pm bei Meßtemperatur  $\sim -160^\circ\text{C}$ ;  $\rho_{\text{rel}} = 1.781 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $R = 0.022$  und  $wR = 0.021$  für 1352 Reflexe und 47 verfeinerte Parameter. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft

für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] H. Wieland, *Berichte* **1921**, *54*, 1781.
- [15] W. A. Yeranos, M. J. Joncich, *Mol. Phys.* **1967**, *13*, 263.
- [16] I. C. Hisatsune, J. P. Devlin, *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 401.
- [17] H. Schultheiss, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 257; L. O. Andersson, J. Mason, *Chem. Commun.* **1968**, 99.
- [18] A. H. Brittain, A. P. Cox, R. L. Kuczkowski, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1963.
- [19] D. B. Keck, C. D. Hause, *J. Mol. Spectroscopy* **1968**, *26*, 163.
- [20] J. Laane, J. R. Ohlsen, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, *27*, 473.
- [21] M. I. Kay, B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 56.
- [22] R. Ahlrichs, F. Keil, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7615; B. M. Gimarc, S. A. Khan, M. C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1996.
- [23] S. A. Maluendes, A. H. Jubert, E. A. Castro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1990**, *204*, 145.
- [24] Mit Argon verdünntes, durch mehrfache Sublimation von (farblosem)  $\text{N}_2\text{O}_3$  gereinigtes  $\text{NO}_2$  wurde in einer Glasapparatur nach dem Prinzip des Daniellschen Hahnes mit Ozon (ca. 20%  $\text{O}_3$  in  $\text{O}_2$ ) zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  umgesetzt. Das Mischungsverhältnis wurde so eingestellt, daß die Gasphase farblos war. Das in einer Kühlzelle bei  $-78^\circ\text{C}$  kondensierte  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurde zur weiteren Reinigung in ozonhaltigem  $\text{O}_2$  in eine Vorratsampulle sublimiert, aus der bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum Markröhrchen beschickt wurden. Die bei  $-25^\circ\text{C}$  gelagerte Probe von  $\text{N}_2\text{O}_4$  war bereits deutlich rekristallisiert. Bei etwas höherer Temperatur wurde einer der Kristallite durch vorsichtige Sublimation auf dem Einkristalldiffraktometer vergrößert und bei  $-168^\circ\text{C}$  vermessen.
- [25] Kristallstruktur  $\text{N}_2\text{O}_5$ : Messung und Rechnung erfolgten für die pseudohexagonale Beschreibung (siehe Text).  $a = b = 540.19(9)$ ,  $c = 652.68(13)$  pm bei  $-168^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{rel}} = 2.175 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194), 3674 gemessene Reflexe gemittelt zu 189 symmetrieeinabhängigen  $R_{\text{int.}}$  = 0.042,  $R = 0.028$  und  $wR = 0.029$  für alle 189 Reflexe und 12 verfeinerte Parameter [13 b].
- [26] Die Ausgleichsrechnung über 34 Reflexe des vollständig indizierten Diagramms ergibt die Gitterkonstanten ( $-179^\circ\text{C}$ )  $a = 541.07(6)$ ,  $b = 934.20(8)$  und  $c = 653.22(8)$  pm.

## Ab-initio-Untersuchungen zu Struktur und Stabilität von $[\text{R}_3\text{SiAl}]_4$ , $\text{R} = \text{H, Me, tBu}^{**}$

Von Uwe Schneider, Reinhart Ahlrichs\*, Hans Horn und Ansgar Schäfer

Die Synthese metastabiler  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Verbindungen, z.B.  $\text{AlCl}$  in Toluol/Ether durch Schnöckel et al.<sup>[11]</sup>, eröffnete neue Wege in der Aluminium-Chemie<sup>[12]</sup>. So konnte  $\text{Cp}_4^*\text{Al}_4$ ,  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , synthetisiert und strukturell charakterisiert werden<sup>[31]</sup>. Die Verbindung zeigt ein zentrales  $\text{Al}_4$ -Tetraeder, wie es von analogen Borverbindungen (z.B.  $\text{B}_4\text{Cl}_4$ <sup>[4, 5]</sup>) bekannt ist. Durch Reaktion des Natriosilans  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$  mit  $\text{AlCl}$  gelang kürzlich die Synthese von  $\text{tBu}_3\text{SiAl}$ , das nach massenspektrometrischen Untersuchungen ebenfalls als Tetramer vorliegt<sup>[6]</sup>. Eine Strukturaufklärung war bisher nicht möglich, da keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Wir berichten hier vor allem über die Resultate von ab-initio-Rechnungen an  $\text{tBu}_3\text{SiAl}$  und dessen Tetramer, aus denen sich Aussagen über Struktur (Abb. 1) und relative Stabilität dieser Verbindungen ergeben.

$\text{B}^{\text{I}}$ - und  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Verbindungen neigen zur Bildung von Tetrameren und höheren Oligomeren, z.B.  $\text{B}_9\text{Cl}_9$ <sup>[17]</sup>. Die Moleküle  $\text{B}_4\text{R}_4$  ( $\text{R} = \text{Cl, F, H}$ ) sind ebenso wie die  $\text{Al}_4\text{R}_4$ -Analoga theoretisch bereits intensiv untersucht worden<sup>[5, 8, 9]</sup>. Für die Bindung im zentralen  $\text{M}_4$ -Tetraeder von  $\text{M}_4\text{R}_4$  ( $\text{M} = \text{B, Al}$ )

[\*] Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. U. Schneider, Dr. H. Horn, Dipl.-Chem. A. Schäfer  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schnöckel für sehr hilfreiche Diskussionen und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

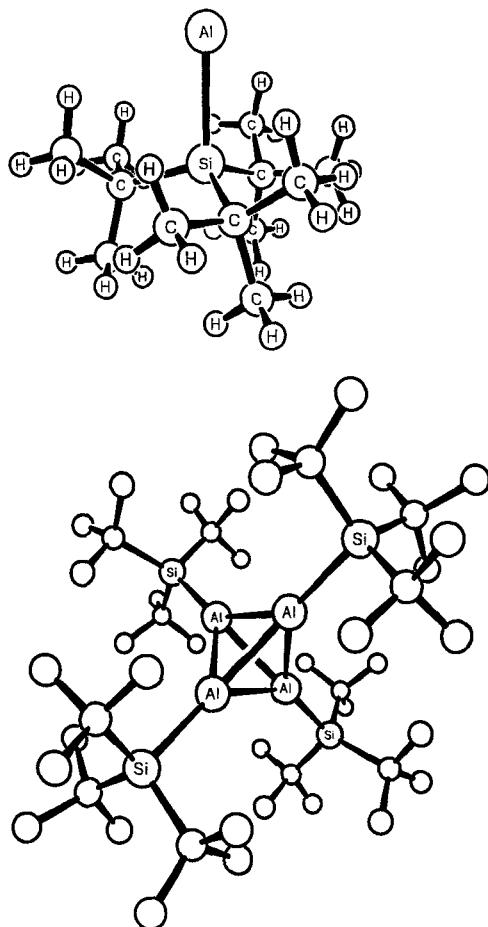


Abb. 1. Berechnete Strukturen von  $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$  mit Symmetrie  $C_3$  (oben) und  $[t\text{Bu}_3\text{SiAl}]_4$  mit Symmetrie  $T$  (unten, H-Atome sind nicht gezeichnet).

(Abb. 2) stehen die vier freien Elektronenpaare  $n(M)$  der MR-Bausteine zur Verfügung. In (der lokalen)  $T_d$ -Symmetrie werden daraus durch Linearkombination MOs  $a_1$  (bindend) und  $t_2$  (lockernd) gebildet. Die  $t_2$ -MO werden durch Beimischung von Beiträgen der in monomerem MR unbesetzten AOs  $\pi(M)$  ( $e$  in  $C_{3v}$ , Abb. 2) stabilisiert; dieser Effekt ist entscheidend für die Stabilität von  $M_4R_4$  bezüglich 4 MR<sup>[19]</sup>. In einer alternativen Betrachtung kann jeder Tetraederfläche ein Elektronenpaar zugeschrieben werden, das ein bindendes Dreizentren-MO besetzt<sup>[8, 10]</sup>.

Die Stabilisierung durch  $\pi(M)$  konkurriert mit einer eventuellen stabilisierenden  $\pi$ -Delokalisierung  $\pi(R) \rightarrow \pi(M)$  in den Monomeren. Das erklärt die abnehmende Stabilität von  $M_4R_4$  bezüglich 4 MR in der Reihe  $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}$  für  $M = \text{B}$  und  $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Cp}$  für  $M = \text{Al}$ , da die  $\pi$ -Delokalisierung in den Monomeren in dieser Reihenfolge zunimmt. Nach den Abzählregeln von Wade<sup>[11]</sup> wäre ein stabiles Dianion  $M_4R_4^{2-}$  zu erwarten. Da jedoch mit den beiden zusätzlichen Elektronen ein entartetes Niveau vom Typ  $t_1$ ,  $t_2$  oder  $e$  (andere MOs stehen im Valenzbereich nicht zur Verfügung) teil-

weise besetzt werden müßte, scheinen die Wade-Regeln beim Tetramer zu versagen<sup>[8]</sup>.

Die ab-initio-Rechnungen<sup>[12]</sup> wurden auf Workstations des Typs IBM RISC 6000 mit dem Programm paket TURBOMOLE<sup>[13]</sup> im Rahmen der SCF-Näherung, teilweise ergänzt durch MP2-Rechnungen<sup>[14]</sup>, durchgeführt. Mit Gradientenrechnungen wurden für eine gegebene Molekülsymmetrie jeweils alle Strukturparameter optimiert<sup>[15]</sup>. Für die Moleküle  $\text{H}_3\text{SiAl}$ ,  $[\text{H}_3\text{SiAl}]_4$ ,  $\text{Me}_3\text{SiAl}$  und  $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$  wurde durch Kraftfeldrechnungen (analytische zweite Ableitung der SCF-Energie nach den Kernkoordinaten in der jeweiligen Basis) sichergestellt, daß die Symmetrien  $C_{3v}$ ,  $T_d$ ,  $C_{3v}$  bzw.  $C_3$ <sup>[16]</sup> jeweils zu einem lokalen Minimum auf der SCF-Potentialhyperfläche führen (alle berechneten Schwingungsfrequenzen sind reell).

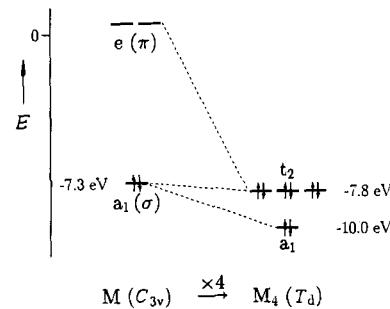


Abb. 2. Qualitatives MO-Diagramm des  $M_4$ -Tetraeders in  $M_4X_4$  ( $T_d$ ). Die Energien gelten für  $M = \text{Al}$ ,  $X = \text{SiMe}_3$ . Bei den anderen Molekülen sind die Verhältnisse ähnlich.

Die wesentlichen Resultate der Rechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die berechneten Al-Al-Abstände in den Tetrameren variieren nur wenig (261.1–263.8 pm). Sie ähneln dem Abstand in  $\text{Al}_4\text{H}_4$  (261.7 pm<sup>[17]</sup>) und sind etwas kürzer als eine typische Al-Al-Einfachbindung von 266 pm<sup>[17]</sup>. Die Si-Al-Abstände für  $[\text{H}_3\text{SiAl}]_4$  und  $[\text{Me}_3\text{SiAl}]_4$  nehmen vom Monomer zum Tetramer um ca. 12 pm ab. Das freie Elektronenpaar  $n(\text{Al})$  im Monomer ist schwach Si-Al-antibindend, durch die Käfigbindung wird dieser Effekt im Tetramer reduziert<sup>[19]</sup>. Für  $[t\text{Bu}_3\text{SiAl}]_4$  wird in Monomer und Tetramer etwa derselbe Si-Al-Abstand gefunden (ca. 260 pm), was als Folge einer geringen sterischen Abstoßung zwischen den  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen im Tetramer gedeutet werden kann. Die Si-Al-Bindung hat eine relativ kleine Kraftkonstante<sup>[18]</sup> und reagiert daher empfindlich auf Störungen.

Die Reaktionsenergie  $\Delta E_{\text{tet}}$  für die Tetramerisierung von  $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$  ergab sich in der SCF-Näherung gemäß (a). Für

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{tet}}([t\text{Bu}_3\text{SiAl}]_4) &= E([t\text{Bu}_3\text{SiAl}]_4) - 4E(t\text{Bu}_3\text{SiAl}) \\ &= -430 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{a})$$

$\text{H}_3\text{SiAl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiAl}$  wurden die sehr ähnlichen Werte  $-397$  bzw.  $-427 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Die SCF-Näherung unter-

Tabelle 1. Berechnete Strukturen und Energien von  $[\text{R}_3\text{SiAl}]_n$ ,  $n = 1, 4$  [Abstände in pm, Energien  $E_{\text{SCF}}$  und  $E_{\text{MP2}}$  in Hartree,  $\Delta E_{\text{tet}}$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , siehe Gl. (a)].

R	n	Symmetrie	Al-Al	Si-Al	Si-R	$E_{\text{SCF}}$	$E_{\text{MP2}}$	$\Delta E_{\text{tet}}$ (SCF/MP2)
H	1	$C_{3v}$	—	260.8	149.2	— 532.505179	— 0.125022	—
H	4	$T_d$	261.6	249.1	148.5	— 2130.172013	— 0.578834	— 397/-604
Me	1	$C_{3v}$	—	261.3	189.1	— 649.473263	— 0.391149	—
Me	4	$T_d$	261.1	249.5	188.1	— 2598.055776	— 1.651537	— 427/-655
$t\text{Bu}$	1	$C_3$	—	260.3	197.1	— 1000.443891	—	—
$t\text{Bu}$	4	T	263.8	259.4	197.4	— 4001.939364	—	— 430/-

schätzt jedoch die Tetramerisierungsenergie. Dies zeigen MP2-Rechnungen, die für  $H_3SiAl$  einen zusätzlichen Beitrag von  $-207$  und für  $Me_3SiAl$  von  $-228 \text{ kJ mol}^{-1}$  ergaben, der in Einklang mit Resultaten für die Tetramerisierung von  $AlR$  ( $R = H, F, Cl$ ),  $\Delta\Delta E \approx -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[19]</sup>, ist. Wenn man einen ähnlichen Effekt auch für  $tBu_3SiAl$  annimmt, kann eine Tetramerisierungsenergie von ca.  $-600 \text{ kJ mol}^{-1}$  erwartet werden<sup>[19]</sup>. Dieser Wert entspricht einer Bindungsenergie von  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Elektronenpaar oder Tetraederfläche oder  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Al-Al-Paar oder Tetraederkante.

Der Vergleich von  $[tBu_3SiAl]_4$  mit  $Al_4R_4$  ( $R = H, Cl, F, Cp$ )<sup>[19]</sup> zeigt ein konsistentes Bild. Da für  $tBu_3SiAl$  keine  $\pi$ -Delokalisierung  $\pi(tBu_3Si) \rightarrow \pi(Al)$  erwartet wird, ist das Tetramer in Übereinstimmung mit den berechneten Abständen ähnlich stark gebunden wie  $Al_4H_4$  ( $-571 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Insbesondere ist  $Cp_4Al_4$  deutlich schwächer gebunden als  $[tBu_3SiAl]_4$ : In der  $Cp$ -Verbindung ist der Al-Al-Abstand relativ groß (exp.  $276.9 \text{ pm}$ <sup>[31]</sup>, ber.  $279.6 \text{ pm}$ ) und die Tetramerisierungsenergie ( $-160 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mit MP2) relativ gering. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den experimentellen Befunden:  $[tBu_3SiAl]_4$  ist bei  $180^\circ C$  sublimierbar, wogegen sich  $Cp_4Al_4$  in fester Form bei  $70^\circ C$  zersetzt<sup>[20]</sup>.

$[tBu_3SiAl]_4$  (siehe Abb. 1 unten) ist ein Molekül mit völlig unpolarer (hydrophober) Oberfläche. Es ist daher zu erwarten, daß Kristalle stark fehlgeordnet sind oder sogar plastische Phasen zeigen. Dies könnte auch eine Erklärung für die eingangs erwähnten Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung sein.

$[tBu_3SiAl]_4$  nimmt nach unseren Rechnungen eine Sonderstellung unter den  $Al^4$ -Verbindungen ein: Das  $Al_4$ -Tetraeder zeigt optimale Stabilisierung (fehlende Konkurrenz einer  $\pi$ -Delokalisierung im Monomer) und wird ohne ersichtliche größere sterische Hinderung oder Spannungen durch die Substituenten abgeschirmt.

Eingegangen am 24. Oktober 1991 [Z 4986]

#### CAS-Registry-Nummern:

$H_3SiAl$ , 138540-84-8;  $[H_3SiAl]_4$ , 138540-85-9;  $Me_3SiAl$ , 138540-86-0;  $[Me_3SiAl]_4$ , 138540-87-1;  $tBu_3SiAl$ , 138540-88-2;  $[tBu_3SiAl]_4$ , 138540-89-3.

- [1] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [2] P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 544.
- [3] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [4] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 335.
- [5] D. J. Swanton, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 163.
- [6] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263–270.
- [7] P. R. LeBreton, S. Urano, M. Shahbaz, S. L. Emery, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3937; T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2366.
- [8] D. J. Swanton, R. Ahlrichs, M. Häser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 329.
- [9] R. Ahlrichs, M. Ehrig, H. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 227.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1984**, S. 1060.
- [11] K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [12] Es wurden folgende Basissätze verwendet: Al, Si: [11s7p1d/6s4p1d],  $\eta(d) = 0.3$  bzw.  $0.4$ ; C in  $R = Me$  und Si-gebunden in  $R = tBu$ : [8s4p/4s2p], C primär in  $R = tBu$ : [9s3p/2s1p]; H in  $R = H$ : [4s/2s], in  $R = Me$  und  $R = tBu$ : [3s/1s]. Die Basissätze für C und H wurden für Neopentan als Modellfall voll energieoptimiert. Für die Si-gebundenen C wurde eine Double-zeta-Basis verwendet, um genügend Flexibilität zur Beschreibung der Si-C-Bindung zu haben.
- [13] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [14] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; MP2 bedeutet die Erfassung der Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung der Störungstheorie, ausgehend vom Hartree-Fock-Grundzustand. Bei unseren Rechnungen wurde nur die Korrelation der Valenzelektronen betrachtet.

[15] Exemplarische Untersuchungen von  $AlH$  und  $Al_4H_4$  mit genaueren Methoden [MP2-Gradient, Coupled Cluster (CCSD(T))] zeigten, daß Korrelationseffekte den Al-Al-Abstand nur um  $2 \text{ pm}$  verringern. Die Bindungsenergie des Tetramers wird in der MP2-Näherung um ca.  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterschätzt. Analoge Verhältnisse sind auch für die hier betrachteten Verbindungen zu erwarten (J. Gauss, persönliche Mitteilung).

[16]  $tBu_3SiAl$  hat also nicht die höchstmögliche Symmetrie  $C_{3v}$ , da bei dieser Vorgabe für zwei Normalmoden imaginäre Wellenzahlen von  $99 \text{ cm}^{-1}$  und  $27 \text{ cm}^{-1}$  erhalten wurden. Die Symmetrieverniedrigung von  $C_{3v}$  nach  $C_3$ , die durch sterische Hinderung der *tert*-Butyl-Gruppen bedingt ist, führt zu einer Energieabsenkung um  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Für  $[Me_3SiAl]_4$  und  $[tBu_3SiAl]_4$ , für die uns Kraftfeldrechnungen nicht möglich waren, wurde auf der Basis dieser Resultate  $T_d$ -bzw.  $T$ -Symmetrie angenommen.

[17] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.

[18] Im Rahmen der SCF-Näherung ergab sich als Kraftkonstante der Al-Si-Bindung  $100 \text{ N m}^{-1}$  in  $tBu_3SiAl$ ,  $94 \text{ N m}^{-1}$  in  $H_3SiAl$ ,  $133 \text{ N m}^{-1}$  in  $[H_3SiAl]_4$ .

[19] Eine MP2-Rechnung war uns für  $[tBu_3SiAl]_4$  leider nicht möglich.

[20] Aufgrund seiner niedrigen Zersetzungstemperatur (ab  $-60^\circ C$ ) konnte  $Cp_4Al_4$  bisher nicht in kristalliner Form untersucht werden. C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Resultate.

## Idealisiert pentagonal-planar koordiniertes Indium in $[(\mu_5-In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$

Von Martin Schollenberger, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler†

Die Strukturen von Verbindungen mit Fünffachkoordination eines Zentralatoms sind sich so ähnlich, daß sie problemlos ineinander überführt werden können<sup>[11]</sup>. Die idealisierten Koordinationspolyeder, trigonale Bipyramide und quadratische Pyramide, kommen in der Natur nur selten unverzerrt vor<sup>[21]</sup>. In fast allen Fällen sind jedoch diese Koordinationsformen energetisch erheblich günstiger als eine pentagonal-planare Anordnung. Pentagonal-planare Koordination wurde daher bisher auch nur dann beobachtet, wenn sie im Sinne einer virtuellen pentagonal-bipyramidalen Struktur gedeutet werden kann<sup>[3–6]</sup>. Wir berichten hier über den anionischen Komplex  $[(\mu_5-In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$  **3**, in dem das Indiumatom in der Mitte eines aus fünf  $[Mn(CO)_4]$ -Einheiten aufgebauten Fünfrings sitzt. Während dieser Ring nicht streng eben, sondern in Richtung auf eine Envelope-Konformation verzerrt ist, kann die Koordination des Indiums in der Ringmitte am ehesten als idealisiert pentagonal-planar beschrieben werden. Diese ungewöhnliche Koordinationsform ist hier ausschließlich durch den sterischen Zwang der Einbindung des Indiums in das Zentrum des steifen fünfgliedrigen Rings bedingt.

Metathese-Reaktionen mit dem Ziel Carbonylmanganverbindungen aufzubauen, gehen üblicherweise von leicht verfügbaren  $[Mn(CO)_5]$ -Derivaten aus. Aufgrund der hohen inhärenten Stabilität der  $[Mn(CO)_5]$ -Einheit werden als Produkte solcher Reaktionen in der Regel daher auch  $[Mn(CO)_5]$ -Komplexe erhalten. So reagiert zum Beispiel  $InCl_3$  mit  $Na[Mn(CO)_5]$  unter stufenweiser Substitution zu  $\{[Mn(CO)_5]_nInCl_{(3-n)}\}$  ( $n = 1–3$ )<sup>[17]</sup>. Wir konnten nun zeigen, daß anionische Cluster, die aus drei  $[Mn(CO)_4]$ -Gruppen aufgebaut sind, in Metathese-Reaktionen zu Derivaten führen, in denen die  $[Mn_3(CO)_{12}]$ -Einheit in der Regel erhalten bleibt. So reagiert  $[(\mu-H)Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]^{2-}$  mit  $InCl_3$  zu  $[In\{(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}\}_2]^-$  und  $[InCl\{(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}\}\{Mn(CO)_5\}]^{18}$ .

[\*] Dipl.-Chem. M. Schollenberger, Dr. B. Nuber,  
Prof. Dr. M. L. Ziegler †[+]  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[+] Verstorben am 30. April 1991 – Rückfragen zur Zuschrift bitte an:  
Prof. Dr. G. Huttner  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg