

Die Überprüfung der bereits bekannten Struktur von N_2O_5 [4] anhand von Diffraktometerdaten [24, 25] 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 NO_2^+ -Ion 3.6 pm kürzer und im NO_3^- -Ion 1.5 pm länger als bei der früheren Strukturbestimmung. Verfeinerungen mit Datensätzen, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und -168°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 Linienaufsplattungen zeigten. Das Aufsplattungsmuster fordert einen Abstieg ins orthorhombische System [26], 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. Erics, 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. Borrmann, 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°C kondensiertes festes N_2O_4 wird unter langsamer Temperaturerhöhung mit gasförmigem NO umgesetzt. Bei etwa -50°C läuft eine tiefblaue Flüssigkeit vom N_2O_4 an der Gefäßwand ab. Das mit einer 2 cm langen Substanzsäule gefüllte Markröhrchen ($\varnothing = 0.2$ mm) wird auf ca. -100°C (Ethanol/ N_2 (fl)) abgekühlt, kurz evakuiert und zugeschmolzen. II: Eine Gasmischung von NO_2 und NO wird bei -78°C direkt ins Markröhrchen kondensiert. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu N_2O_5 zu erreichen, wird in der Apparatur stets ein NO-Druck von ca. 1 bar aufrecht erhalten. Nach mehrstündigem „Tempern“ bei ca. -50°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°C unter 1 bar NO zugeschmolzen.
 [10] Die verschiedenen Pulverdiagramme in Abbildung 1 sind durch folgende d -Werte [pm] charakterisiert: A (-110°C): 557, 406, 401, 360, 349, 299, 290, 286, 281, 272, 258, 257, 236, 235, 198.1, 194.1, 185.2. B (-130°C): 523, 440, 402, 362, 331, 295, 275, 262, 261, 255, 252, 238, 235, 233, 209, 182.6. C (-145°C): 599, 461, 351, 336, 280, 269. D (-180°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°C): 511, 479, 408, 349, 348, 312, 282, 277, 264, 257, 256, 242, 229, 225, 193.1. F (-150°C): 600, 426, 407, 404, 369, 353, 348, 300, 275, 256, 254. k (-170°C): 548.3, 387.7, 316.6, 245.2, 207.3, 182.8, 173.4, 152.1, 133.0, 129.2. m (-112°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°C zu einem hellblauen Festkörper. Nach Temperaturerhöhung auf -106°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 Farbvertiefung. Nach Drehkristallaufnahmen liegt im wesentlichen kubisches N_2O_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°C erstarrt. Dieser Teil wird bei -104.5°C nahezu vollständig aufgeschmolzen und dann mit 1°C pro h abgekühlt. Nach Drehkristall- und Schwenkaufnahmen bei -106.5°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°C abgekühlt und vermessen werden konnte [13].
 [13] a) Kristalldaten N_2O_5 : $a = 506.86(4)$, $b = 647.96(5)$, $c = 863.26(6)$ pm bei Meßtemperatur -160°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. Yeros, 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) N_2O_4 gereinigtes NO_2 wurde in einer Glasapparatur nach dem Prinzip des Daniellschen Hahnes mit Ozon (ca. 20% O_3 in O_2) zu N_2O_5 umgesetzt. Das Mischungsverhältnis wurde so eingestellt, daß die Gasphase farblos war. Das in einer Kühlfalle bei -78°C kondensierte N_2O_5 wurde zur weiteren Reinigung in ozonhaltigem O_2 in eine Vorratsampulle sublimiert, aus der bei -78°C im Vakuum Markröhrchen beschickt wurden. Die bei -25°C gelagerte Probe von N_2O_5 war bereits deutlich rekristallisiert. Bei etwas höherer Temperatur wurde einer der Kristallite durch vorsichtige Sublimation auf dem Einkristalldiffraktometer vergrößert und bei -168°C vermessen.
 [25] Kristallstruktur N_2O_5 : Messung und Rechnung erfolgten für die pseudohexagonale Beschreibung (siehe Text). $a = b = 540.19(9)$, $c = 652.68(13)$ pm bei -168°C , $\rho_{\text{rel}} = 2.175 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194), 3674 gemessene Reflexe gemittelt zu 189 symmetrieunabhängigen ($R_{\text{int}} = 0.042$), $R = 0.028$ 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°C) $a = 541.07(6)$, $b = 934.20(8)$ und $c = 653.22(8)$ pm.

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

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

Die Synthese metastabiler Al^{I} -Verbindungen, z.B. AlCl in Toluol/Ether durch Schnöckel et al. [1], eröffnete neue Wege in der Aluminium-Chemie [2]. So konnte Cp^*Al_4 , $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [3]. Die Verbindung zeigt ein zentrales Al_4 -Tetraeder, wie es von analogen Borverbindungen (z.B. B_4Cl_4 [4, 5]) bekannt ist. Durch Reaktion des Natriosilans $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit AlCl gelang kürzlich die Synthese von $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$, das nach massenspektrometrischen Untersuchungen ebenfalls als Tetramer vorliegt [6]. 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 $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$ und dessen Tetramer, aus denen sich Aussagen über Struktur (Abb. 1) und relative Stabilität dieser Verbindungen ergeben.

B^{I} - und Al^{I} -Verbindungen neigen zur Bildung von Tetrameren und höheren Oligomeren, z.B. B_4Cl_4 [7]. Die Moleküle B_4R_4 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}$) sind ebenso wie die Al_4R_4 -Analoge theoretisch bereits intensiv untersucht worden [5, 8, 9]. Für die Bindung im zentralen M_4 -Tetraeder von M_4R_4 ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}$)

* 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.

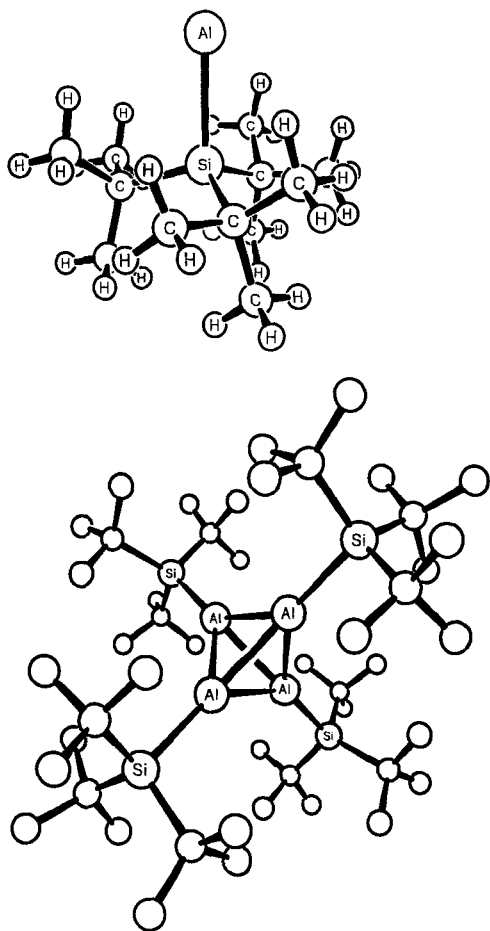


Abb. 1. Berechnete Strukturen von $t\text{Bu}_3\text{SiAl}$ mit Symmetrie C_3 (oben) und $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ mit Symmetrie T (unten, H-Atome sind nicht gezeichnet).

(Abb. 2) stehen die vier freien Elektronenpaare $n(\text{M})$ 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 $\pi(\text{M})$ (e in C_{3v} , Abb. 2) stabilisiert; dieser Effekt ist entscheidend für die Stabilität von M_4R_4 bezüglich 4 MR^[9]. In einer alternativen Betrachtung kann jeder Tetraederfläche ein Elektronenpaar zugeschrieben werden, das ein bindendes Dreizentren-MO besetzt^[8, 10].

Die Stabilisierung durch $\pi(\text{M})$ konkurriert mit einer eventuellen stabilisierenden π -Delokalisierung $\pi(\text{R}) \rightarrow \pi(\text{M})$ in den Monomeren. Das erklärt die abnehmende Stabilität von M_4R_4 bezüglich 4 MR in der Reihe $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}$ für $\text{M} = \text{B}$ und $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Cp}$ für $\text{M} = \text{Al}$, da die π -Delokalisierung in den Monomeren in dieser Reihenfolge zunimmt. Nach den Abzählregeln von Wade^[11] wäre ein stabiles Dianion $\text{M}_4\text{R}_4^{2-}$ 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^[8].

Die ab-initio-Rechnungen^[12] wurden auf Workstations des Typs IBM RISC 6000 mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[13] im Rahmen der SCF-Näherung, teilweise ergänzt durch MP2-Rechnungen^[14], durchgeführt. Mit Gradientenrechnungen wurden für eine gegebene Molekülsymmetrie jeweils alle Strukturparameter optimiert^[15]. Für die Moleküle H_3SiAl , $[\text{H}_3\text{SiAl}]_4$, Me_3SiAl 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 ^[16] jeweils zu einem lokalen Minimum auf der SCF-Potentialhyperfläche führen (alle berechneten Schwingungsfrequenzen sind reell).

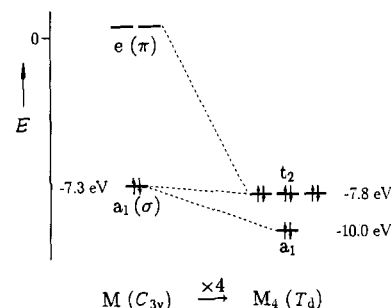


Abb. 2. Qualitatives MO-Diagramm des M_4 -Tetraeders in M_4X_4 (T_d). Die Energien gelten für $\text{M} = \text{Al}$, $\text{X} = \text{SiMe}_3$. Bei den anderen Molekülen sind die Verhältnisse ähnlich.

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 Al_4H_4 (261.7 pm^[9]) und sind etwas kürzer als eine typische Al-Al-Einfachbindung von 266 pm^[17]. Die Si-Al-Abstände für $[\text{H}_3\text{SiAl}]$ und $[\text{Me}_3\text{SiAl}]$ 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^[9]. Für $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]$ 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^[18] und reagiert daher empfindlich auf Störungen.

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

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

H_3SiAl und Me_3SiAl wurden die sehr ähnlichen Werte -397 bzw. -427 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_{SCF} und E_{MP2} in Hartree, ΔE_{tet} in kJ mol^{-1} , siehe Gl. (a)].

R	n	Symmetrie	Al-Al	Si-Al	Si-R	E_{SCF}	E_{MP2}	$\Delta E_{\text{tet}}(\text{SCF/MP2})$
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
<i>t</i> Bu	1	C_3	—	260.3	197.1	− 1000.443891	—	—
<i>t</i> 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 kJ mol^{-1} ergaben, der in Einklang mit Resultaten für die Tetramerisierung von AlR ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$), $\Delta\Delta E \approx -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[19], ist. Wenn man einen ähnlichen Effekt auch für tBu_3SiAl annimmt, kann eine Tetramerisierungsenergie von ca. -600 kJ mol^{-1} erwartet werden^[19]. Dieser Wert entspricht einer Bindungsenergie von 150 kJ mol^{-1} pro Elektronenpaar oder Tetraederfläche oder 100 kJ mol^{-1} pro Al-Al-Paar oder Tetraederkante.

Der Vergleich von $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ mit Al_4R_4 ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Cp}$)^[9] zeigt ein konsistentes Bild. Da für tBu_3SiAl keine π -Delokalisierung $\pi(\text{tBu}_3\text{Si}) \rightarrow \pi(\text{Al})$ erwartet wird, ist das Tetramer in Übereinstimmung mit den berechneten Abständen ähnlich stark gebunden wie Al_4H_4 (-571 kJ mol^{-1} ^[9]). Insbesondere ist Cp_4Al_4 deutlich schwächer gebunden als $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$: In der Cp-Verbindung ist der Al-Al-Abstand relativ groß (exp. 276.9 pm ^[3], ber. 279.6 pm ^[9]) und die Tetramerisierungsenergie (-160 kJ mol^{-1} , mit MP2) relativ gering. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den experimentellen Befunden: $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ ist bei 180°C sublimierbar, wogegen sich Cp_4Al_4 in fester Form bei 70°C zersetzt^[20].

$[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ (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.

$[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ nimmt nach unseren Rechnungen eine Sonderstellung unter den Al^{I} -Verbindungen ein: Das Al_4 -Tetraeder zeigt optimale Stabilisierung (fehlende Konkurrenz einer π -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; $[\text{H}_3\text{SiAl}]_4$, 138540-85-9; Me_3SiAl , 138540-86-0; $[\text{Me}_3\text{SiAl}]_4$, 138540-87-1; tBu_3SiAl , 138540-88-2; $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$, 138540-89-3.

- [1] M. Take, 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. Take, 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], $\eta(\text{d}) = 0.3$ bzw. 0.4 ; C in $\text{R} = \text{Me}$ und Si-gebunden in $\text{R} = \text{tBu}$: [8s4p/4s2p], C primär in $\text{R} = \text{tBu}$: [9s3p/2s1p]; H in $\text{R} = \text{H}$: [4s/2s], in $\text{R} = \text{Me}$ und $\text{R} = \text{tBu}$: [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 pm verringern. Die Bindungsenergie des Tetramers wird in der MP2-Näherung um ca. 50 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 i cm^{-1} und 27 i cm^{-1} erhalten wurden. Die Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s , die durch sterische Hinderung der *tert*-Butyl-Gruppen bedingt ist, führt zu einer Energieabsenkung um 20 kJ mol^{-1} . Für $[\text{Me}_3\text{SiAl}]_4$ und $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$, 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 Nm^{-1} in tBu_3SiAl , 94 Nm^{-1} in H_3SiAl , 133 Nm^{-1} in $[\text{H}_3\text{SiAl}]_4$.
- [19] Eine MP2-Rechnung war uns für $[\text{tBu}_3\text{SiAl}]_4$ leider nicht möglich.
- [20] Aufgrund seiner niedrigen Zersetzungstemperatur (ab -60°C) konnte Cp_4Al_4 bisher nicht in kristalliner Form untersucht werden. C. Dohmeier, H. Schnöckel, unveröffentlichte Resultate.

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

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^[1]. Die idealisierten Koordinationspolyeder, trigonale Bipyramide und quadratische Pyramide, kommen in der Natur nur selten unverzerrt vor^[2]. 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^[3–6]. Wir berichten hier über den anionischen Komplex $[(\mu_5\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_5]^{2-}$ **3**, in dem das Indiumatom in der Mitte eines aus fünf $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -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 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Derivaten aus. Aufgrund der hohen inhärenten Stabilität der $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Einheit werden als Produkte solcher Reaktionen in der Regel daher auch $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Komplexe erhalten. So reagiert zum Beispiel InCl_3 mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ unter stufenweiser Substitution zu $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_n\text{InCl}_{(3-n)}]$ ($n = 1–3$)^[7]. Wir konnten nun zeigen, daß anionische Cluster, die aus drei $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Gruppen aufgebaut sind, in Metathese-Reaktionen zu Derivaten führen, in denen die $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$ -Einheit in der Regel erhalten bleibt. So reagiert $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit InCl_3 zu $[\text{In}\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2]^{2-}$ und $[\text{InCl}\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2]^{2-}$ ^[8].

[*] 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