

geeignete Strategie zur Herstellung molekularer Festkörper hoher Dimensionalität ist, die sogar zu Systemen mit ferromagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen führen kann.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z 5745]

## Vergleich der Strukturen von pyramidalen Carbokationen und ihren Siliciumanaloga\*\*

Von Eluvathingal D. Jemmis\*, Govindan Subramanian, Bharatam V. Prasad, Seiji Tsuzuki und Kazutoshi Tanabe

- [1] Neuere Übersichten: a) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 1–562; b) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 173, 3–92; c) *Molecular Magnetic Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [2] a) H. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401; b) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, 253, 301; c) R. Chirelli, A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1081; A. Rassat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [3] Ferromagnetismus kann in besonderen Ausnahmefällen zweidimensional, niemals jedoch eindimensional sein; siehe R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**; F. Palacio in Lit. [1 c], S. 1–34.
- [4] Zur Beschreibung der Mechanismen ferromagnetischer Kopplung in molekularen Festkörpern aus freien Radikalen siehe: a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179; b) C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [5] A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [6] Manchmal auch „crystal engineering tools“ genannt; dieser Ausdruck bezeichnet Substituenten, funktionelle Gruppen und Strukturmerkmale, die zu starken und gerichteten intermolekularen Bindungen wie Wasserstoff- oder Cl-Cl-Brückenbindungen führen.
- [7] P. Dauber, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 105; R. Taylor, O. Kennard, *ibid.* **1984**, 17, 320; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025; M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601.
- [8] IUPAC-Name von **1**: 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy-3-oxid.
- [9] MO-Berechnungen mit der MOPAC Version 5.0 (QCPE Nr. 581, J. J. P. Stewart, Department of Chemistry, Indiana University) unter Verwendung von MNDO- und AM1-Methoden.
- [10] Rechnungen dieser Art belegen sowohl das Vorhandensein von Atomen mit positiver (NO) und negativer (H-Atome der OH- und CH<sub>3</sub>-Gruppen) Elektronenspindichte als auch die Lokalisierung der Grenzorbitale in verschiedenen Regionen des Raumes: So hat das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) Koeffizienten an beiden NO-Gruppen, während das höchste doppelt besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) überwiegend am aromatischen Substituenten lokalisiert sind.
- [11] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1910.
- [12] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**, S. 167; H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, 11, 144; K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 540.
- [13] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049.
- [14] Kristalle von C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>, *a* = 11.765(3), *b* = 12.726(4), *c* = 17.601(4) Å, *V* = 2635(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.26 g cm<sup>-3</sup>; Enraf-Nonius CAD-4, MoK<sub>α</sub> (λ = 0.7107 Å), Graphit-Monochromator; *T* = 293 ± 3 K; Meßbereich: 2.0° < 2θ < 50°; 5023 gemessene Reflexe, davon 2647 unabhängige, von denen 1978 mit *F* > 1σ(*F*) verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (MULTAN 82); Vollmatrixverfeinerung (MoLEN), Konvergenz bei *R* = 0.054, *R<sub>w</sub>* = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Die OH- und CH<sub>3</sub>-Streckschwingungen von **1** in einer verdünnten Lösung (CCl<sub>4</sub>) und im festen Zustand (KBr) unterscheiden sich auffällig. Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken im Festkörper nehmen die Frequenzen beider Schwingungen ab; siehe Lit. [7].
- [16] Man geht davon aus, daß sowohl kurze Abstände zwischen Atomen positiver und negativer Spindichte als auch eine intermolekulare Überlappung von SOMO/HOMO oder SOMO/LUMO intermolekulare FM-Wechselwirkungen bewirken; siehe Lit. [4, 11, 12].
- [17] R. Kubo, *Lectures in Theoretical Physics*, Interscience, New York, **1959**, S. 120; A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**, S. 135 ff.
- [18] D. D. Swank, C. P. Landee, R. D. Willet, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 2154.
- [19] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 8906.

Die Übertragung der Struktur von *nido*-B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> **1** auf das isoelektronische pyramidale Carbokation C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> **2**<sup>[1]</sup> war naheliegend<sup>[1a, b]</sup>. Für den Übergang von der B<sub>4</sub>H<sub>8</sub>- zur C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Pyramidenbasis wurden dabei die verbrückenden H-Atome eliminiert<sup>[1a]</sup>. In der Folgezeit konnten Derivate von **2** hergestellt werden<sup>[2]</sup>. Wir stellen nun theoretische Berechnungen am homologen Si<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> und an verwandten Verbindungen vor. Hier entsprechen die Strukturen mit verbrückenden H-Atomen und nicht die zu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> **2** isostrukturellen mit terminalen H-Atomen Minima auf den jeweiligen Potentialhyperflächen. Folgt man bei den Strukturen mit terminalen H-Atomen jedoch den berechneten negativen Schwingungsfrequenzen, so findet man stabilere Strukturen geringerer Symmetrie.

Die untersuchten Strukturen sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Bei den klassischen isoelektronischen Analoga von **1**, d. h. bei **2–5**, wird die Pyramidenbasis aus einem Kohlenstoffquadrat gebildet. Beim Austausch der vier BH<sub>2</sub>-Gruppen von **1** gegen SiH-Gruppen resultieren die Strukturen **6–8**, wenn die terminalen H-Atome beibehalten werden, und die Strukturen **9–11**, wenn die verbrückenden H-Atome erhalten bleiben<sup>[3]</sup>.

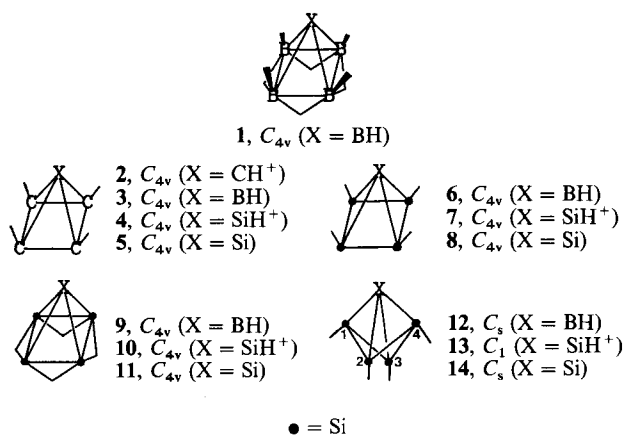


Abb. 1. Strukturen von B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> **1**, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>X (X = CH<sup>+</sup>, BH, SiH<sup>+</sup>, Si; **2–5**) und Si<sub>4</sub>H<sub>4</sub>X (X = BH, SiH<sup>+</sup>, Si; **6–14**).

Die Geometrien von **1–11** wurden zunächst mit den Programmpaketen Gaussian 82<sup>[4c]</sup> und Gaussian 90<sup>[4d]</sup> unter Festlegung auf C<sub>4v</sub>-Symmetrie auf dem HF/6-31G\*-Niveau<sup>[4a, b]</sup> optimiert. Die anschließende Bestimmung der Kraftkonstanten auf demselben Theorieniveau ergab, daß die Strukturen **1–3**, **5** und **9–11** wirklich Minima entsprechen (Tabelle 1). Die Bedeutung der Elektronenkorrelation

[\*] Prof. E. D. Jemmis, G. Subramanian  
School of Chemistry, University of Hyderabad  
Central Univ. P. O., Hyderabad – 500134 (Indien)

Dr. B. V. Prasad  
Department of Chemistry  
University of Alabama at Birmingham  
UAB Station, Birmingham, AL 35294 (USA)

Dr. S. Tsuzuki, Dr. K. Tanabe  
National Chemical Laboratory for Industry  
Tsukuba, Ibaraki, 305 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu Delhi, gefördert. E. D. J. dankt der Research School of Chemistry, Australian National University, für eine Gastprofessur, während der ein Teil der Rechnungen durchgeführt wurde.

Tabelle 1. Absolute Energien  $E$  [Hartree], relative Energien  $E_{\text{rel}}$  [kcal mol<sup>-1</sup>] [a] und unskalierte Nullpunktsenergien ZPE [kcal mol<sup>-1</sup>] von **1–14**.

Molekül (Symmetrie)	$E$		$E_{\text{rel}}/\text{HF}/6\text{-}31\text{G}^*$		ZPE [c]
	HF/6-31G*	HF	MP2	MP4 [b]	
<b>1</b> ( $C_{4v}$ )	-128.57827 [d]				70.17
<b>2</b> ( $C_{4v}$ )	-191.86519				54.20
<b>3</b> ( $C_{4v}$ )	-178.95344				51.35
<b>4</b> ( $C_{4v}$ )	-442.90274				47.91 (2)
<b>5</b> ( $C_{4v}$ )	-442.59303				43.13
<b>12</b> ( $C_s$ )	-1183.13069	0.00	0.00 [e]	0.00 [e]	32.27
<b>6</b> ( $C_{4v}$ )	-1183-12805	1.09	0.86	0.18	31.63 (3)
<b>9</b> ( $C_{4v}$ )	-1183.06782	39.26	36.77	29.75	32.06
<b>13</b> ( $C_1$ )	-1447.15330	0.00	0.00 [f]	0.00 [f]	30.53
<b>7</b> ( $C_{4v}$ )	-1447.15265	-0.04	0.51	1.09	30.03 (2)
<b>10</b> ( $C_{4v}$ )	-1447.05546	60.13	56.41	47.17	29.10
<b>14</b> ( $C_s$ )	-1446.79556	-0.00	0.00 [g]	0.00 [g]	25.15
<b>8</b> ( $C_{4v}$ )	-1446.78959	2.85	7.29	7.78	24.15 (3)
<b>11</b> ( $C_{4v}$ )	-1446.68554	68.10	69.11	62.74	24.10

[a] Mit Korrektur der mit 0.89 skalierten Nullpunktsenergie. [b] Einzelpunkt-MP4SDTQ(frozen core)/6-31G\*//HF/6-31G\*-Rechnung. [c] Zahl der imaginären Frequenzen in Klammern. [d] aus Lit. [16]. [e] Die entsprechenden  $E$ -Werte sind -1183.61280 und -1183.63766 Hartree. [f] Die entsprechenden  $E$ -Werte sind -1447.62178 und -1447.63815 Hartree. [g] Die entsprechenden  $E$ -Werte sind -1447.29079 und -1447.30726 Hartree.

wurde an den Strukturen **6–14** durch erneute Geometrieoptimierung auf dem MP2/6-31G\*-Niveau<sup>[4e, 4f]</sup> untersucht. Schließlich wurden mit den HF/6-31G\*-Geometrien von **6–14** noch Einzelpunkt-MP4SDTQ(fc)/6-31G\*-Rechnungen<sup>[4g]</sup> durchgeführt. Die dabei erhaltenen absoluten und relativen Energien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, für die Diskussion wichtige Strukturdaten enthalten die Tabellen 2 und 3<sup>[5]</sup>.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der HF/6-31G\*-Geometrien von **1–11**.

Molekül	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]
<b>1</b>	1.811	1.702	1.181	1.179	-6.8 [f] 122.2 [g]
<b>2</b>	1.450	1.555	1.068	1.069	-6.7 [f]
<b>3</b>	1.449	1.641	1.174	1.069	-2.8 [f]
<b>4</b>	1.467	1.931	1.447	1.071	5.3 [f]
<b>5</b>	1.446	2.035	-	1.069	3.6 [f]
<b>6</b>	2.236	2.117	1.184	1.465	-19.2 [f]
<b>7</b>	2.273	2.414	1.458	1.458	-13.0 [f]
<b>8</b>	2.235	2.516	-	1.463	-12.6 [f]
<b>9</b>	2.585	2.105	1.186	1.679	114.7 [g]
<b>10</b>	2.821	2.435	1.456	1.676	119.2 [g]
<b>11</b>	2.652	2.506	-	1.668	115.0 [g]

[a] Abstand Ringatom-Ringatom. [b] Abstand Ringatom-Pyramidenspitzenatom. [c] Abstand Wasserstoffatom-Pyramidenspitzenatom. [d] Abstand Wasserstoffatom-Ringatom. [e] Bei diesen Winkelangaben bedeutet ein positiver Wert, daß die Bindungen zu den Ringwasserstoffatomen von der Pyramiden spitze weggebogen sind. [f] Winkel Ringmitte-Ringatom-Wasserstoffatom. [g] Winkel Ringmitte-(Mitte der Ringatom-Ringatom-Verbindungsachse)-Brückenwasserstoffatom.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der HF/6-31G\*-Geometrien von **12–14**.

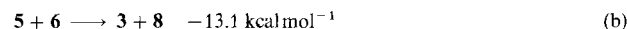
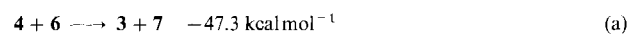
Bindung [a]	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Si1-Si2	2.231	2.276	2.262
Si2-Si4	2.231	2.307	2.262
Si4-Si3	2.326	2.276	2.309
Si3-Si1	2.326	2.250	2.309
Si1-X	2.006	2.501	2.352
Si2-X	2.254	2.533	2.759
Si3-X	2.006	2.337	2.352
Si4-X	2.463	2.533	2.836

[a] X = BH (**12**), SiH<sup>+</sup> (**13**), Si (**14**).

Die Bindungsverhältnisse in Halbsandwichverbindungen sind in der Literatur ausführlich diskutiert<sup>[1b, 6, 7]</sup>. Die Kompatibilität der überlappenden Orbitale wurde herangezogen, um Auslenkungen der Ringsubstituenten aus der carbocyclischen Pyramidenbasis zu erklären<sup>[7a]</sup>. Analoge Verhältnisse sollten auch bei den homologen silacyclischen Systemen (Si<sub>4</sub>H<sub>4</sub> als Basis) vorliegen. Die Si-Si-Abstände in der Basis liegen bei **6–8** (Tabelle 2, 2. Spalte) zwischen den Werten üblicher Einfach- (für Disilan etwa wurden 2.353 Å berechnet<sup>[8]</sup>) und Doppelbindungen (nach Berechnung 2.129 Å im planaren Disilen<sup>[9]</sup>), was die Delokalisation der Bindungselektronen im viergliedrigen Si-Ring widerspiegelt. Ähnliches wurde für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> **2** gefunden<sup>[7]</sup>.

Die Siliciumverbindungen **6–8** entsprechen jedoch stationären Punkten höherer Ordnung (imaginäre Schwingungsfrequenzen, siehe Tabelle 1). Der Si<sub>4</sub>-Ring ist größer als der C<sub>4</sub>-Ring, so daß für eine optimale Orbitalüberlappung zwischen Pyramidenbasis und -spitze die Si-H-Bindungen stark aus der Si<sub>4</sub>-Ebene gebogen werden müssen<sup>[7]</sup>. Damit sind diffusere Orbitale an der Pyramiden spitze nötig<sup>[10]</sup>, um die Auslenkung zu verringern und die Bindung zwischen Ring und Spitze zu verstärken.

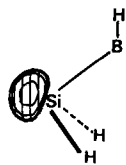
Während BH somit als Spitze bei einem Carbocyclus die beste Überlappung garantiert, ist es die schlechteste Spitze für einen Silacyclus (**6**). Dies belegen auch die unterschiedlichen out-of-plane-Winkel der Ringsubstituenten bei **3** und **6** (Tabelle 2 ganz rechts) und die Exothermie der Reaktionen (a) und (b) auf HF/6-31G\*-Niveau.



Selbst die Orbitale von SiH<sup>+</sup> und Si sind nicht diffus genug, um eine optimale Überlappung mit dem viergliedrigen Si-Ring zu ermöglichen (Tabelle 1). Mit allen drei Spitzen liegen deshalb die entsprechenden Verbindungen in den weniger symmetrischen Strukturen **12–14** vor, in denen die Si<sup>4</sup>Si<sup>2</sup>Si<sup>3</sup>- und Si<sup>2</sup>Si<sup>3</sup>Si<sup>4</sup>-Ebenen Winkel von 25.5 (**12**), 0.9 (**13**) und 36.2° (**14**) einschließen (Werte auf dem HF/6-31G\*-Niveau berechnet). Die Si-Si-Abstände sind nicht sehr verschieden von denen der C<sub>4v</sub>-symmetrischen Strukturen **6–8** (vgl. Einträge in den Spalten 2 und 3 von Tabelle 2 mit denen in Tabelle 3). Die Symmetrierniedrigungen von C<sub>4v</sub> nach C<sub>s</sub> oder C<sub>1</sub> (**6** → **12**, **7** → **13**, **8** → **14**) führen zu nur geringen Energiegewinnen (vgl. die relativen Energien dieser Isomere in Tabelle 1). Korrelationsdiagramme zeigen, daß die Destabilisierung von Orbitalen vom σ-Typ nahezu gleich der Stabilisierung von Orbitalen vom π-Typ ist. Anzumerken ist jedoch, daß diese geringer symmetrischen Strukturen im Falle der pyramidalen Carbokationen keinen Minima entsprechen<sup>[1b, 11]</sup>.

Anders als bei den bisher diskutierten Siliciumverbindungen mit terminalen H-Atomen liegen bei denen mit verbrückenden H-Atomen Minima bereits in C<sub>4v</sub>-Symmetrie vor (**9–11**). Diese Strukturen sind jedoch durchweg wesentlich energiereicher als die Strukturen **6–8** und **12–14** (Tabelle 1). Die Si-Atome im viergliedrigen Ring sind hier divalent und an Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen beteiligt. Solche Strukturen mit niedervalentem Silicium und verbrückenden H-Atomen sind bereits bekannt<sup>[3, 12]</sup>. Die Si-Si-Abstände sind deutlich länger als für H-verbrückte Systeme zu erwarten wäre (2.585 Å in HSi-(μ-H)<sub>2</sub>-SiH<sup>+</sup><sup>[3]</sup>). Interessanterweise gibt es die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen nicht. Obwohl die Si<sub>4</sub>-Pyramidenbasis in **9–11** größer als in **6–8** ist (Tabelle 2), wird sogar für die Spitze mit dem am wenigsten diffusen p-Orbital (BH) ein Minimum gefunden (**9**). Die Stabilität der Strukturen **9–11** kann am besten folgendermaßen erklärt werden (Schema 1). Man geht von einem tetraedrisch

koordinierten Si-Atom aus, wobei die beiden H-Atome in einer, das freie Elektronenpaar und das rehybridisierte  $\pi$ -Orbital in der anderen Ebene liegen. Die freien Elektronenpaare, die in der Ebene des  $\text{Si}_4$ -Rings liegen, richten die  $\pi$ -Orbitale auf die Spitze hin aus. Dies verstärkt die Überlappung zwischen Spitzen- und Ringorbitalen<sup>[7]</sup>, wie durch die MO-Koeffizienten bestätigt wird.



Schema 1. Ausschnitt von **9** mit dem Orbital des freien Elektronenpaares.

Zusammengefaßt sind also die Verzerrung bei **12–14** und die Ausrichtung der rehybridisierten  $\pi$ -Orbitale in den verbrückten Isomeren **9–11** entscheidend für die Stabilität der Silicumanaloga von **1**. Ihre Strukturen sind konträr zu den erwarteten und gefundenen Strukturen in **2** und seinen Analoga **3–5**. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Untersuchungen an Siliciumclustern<sup>[14]</sup>. Für eine quadratisch-pyramidale  $\text{Si}_4$ -Struktur etwa wurde eine höhere Energie berechnet als für die trigonal-pyramidale, die ähnlich den hier diskutierten verzerrten Strukturen ist. Des weiteren lassen unsere Ergebnisse vermuten, daß  $\text{Si}_6\text{H}_6^{2+}$  nicht pentagonal-pyramidal vorliegen sollte, wie das für  $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$  gefunden wurde<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 29. Dezember 1992,  
ergänzte Fassung am 2. März 1993 [Z 5786]

- [1] a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214; b) W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668; c) R. E. Williams, *Progress in Boron Chemistry*, Pergamon, Oxford, Großbritannien, **1970**, S. 51; d) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179–2195; e) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, **1963**, S. 80; f) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1046–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 991–1003; g) H. Kollmar, H. O. Smith, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5834–5836; h) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *ibid.* **1973**, *95*, 5836–5837; i) W. J. Hehre, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1973**, *95*, 5837–5839; j) S. Yonda, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1972**, 607–610; k) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 255–256; l) J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *ibid.* **1989**, *111*, 4648–4655; m) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375–397.
- [2] a) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8956–8958; b) S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 861–884; c) G. Maier, H. Rang, H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1293–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1232.
- [3] a) E. D. Jemmis, B. V. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5530–5535; b) E. D. Jemmis, B. V. Prasad, P. V. A. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1990**, *102*, 107–115.
- [4] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; c) J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, Gaussian 82, Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA, USA, **1982**; d) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, USA, **1990**; e) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622; f) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1; g) R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91–100.
- [5] Die MP2/6-31G\*-Geometrien von **6–14** weichen um nur etwa 3% von den SCF-Geometrien ab und werden daher in der Diskussion nicht berücksichtigt.
- [6] a) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792–793; b) D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, 236, 99–102; c) W. W. Porterfield, M. E. Jones, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2919–2933; zit. Lit.

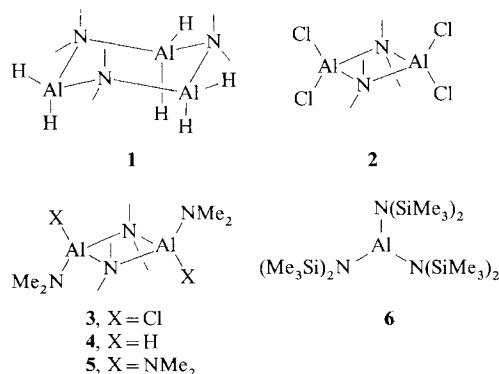
- [7] a) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781–4788; b) E. D. Jemmis, *ibid.* **1982**, *104*, 7017–7020.
- [8] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, **1986**, S. 151.
- [9] K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1492–1495.
- [10] Die Atomradien oder die optimierten Basissatz-Orbitalexponenten spiegeln den erwarteten Trend im diffusen Charakter der Orbitale wider ( $C < B < Si$ ).
- [11] a) V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov, *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, Mir Publishers, Moskau, **1987**, S. 71; b) D. J. Wales, R. G. A. Bone, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5399–5406, zit. Lit.
- [12] a) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 270–284; b) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413–416; c) A. B. Sannigrahi, P. K. Nandi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 575–583, zit. Lit.; d) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7990–7998, zit. Lit.; e) G. Trinquier, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9121–9130.
- [13] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [14] a) K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5672–5686; b) G. Pacchioni, J. Koutecký, *ibid.* **1986**, *84*, 3301–3310; c) T. Slee, L. Zhenyang, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2256–2261.
- [15] K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 417–423, zit. Lit.
- [16] M. Buhl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491.

## Dimere und trimere Aminoalane mit H-Atomen in Brückenfunktion\*\*

Von Christiane Klein, Heinrich Nöth\*, Matthias Tacke und Martina Thomann

Dr. Wolfgang Fritzsche zum 65. Geburtstag gewidmet

Monomere Aminoalane  $\text{AlX}_n(\text{NR}_2)_{3-n}$  ( $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$ ) sind bisher unbekannt, denn sie stabilisieren sich unter Bildung von  $\mu$ -Diorganoaminogruppen zu cyclischen Dimeren oder Trimeren mit AlN-Gerüst. So liegt  $\text{Me}_2\text{NAlH}_2$  im festen Zustand als Trimer **1** vor<sup>[1]</sup> und  $\text{Me}_2\text{NAlCl}_2$  als Dimer **2**, das einen planaren  $\text{Al}_2\text{N}_2$ -Vierring enthält<sup>[2]</sup>. Danach beeinflussen, nicht unerwartet, sterische Faktoren die Ringgröße. Nach NMR-spektroskopischen Befunden liegen auch in **3**, dem Dimer von  $\text{ClAl}(\text{NMe}_2)_2$ ,  $\mu$ -Dimethylaminogruppen neben entständigen  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen vor; letztere stehen *trans* zueinander<sup>[3]</sup>. Analoges gilt für **4**, das Dimer von  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2$ <sup>[4]</sup>. Die Oligomerisierung der Aminoalane kann kinetisch unterdrückt werden, wie der Übergang vom dimeren  $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$  **5** zum monomeren  $\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  **6**<sup>[6]</sup> zeigt. Wir hofften, durch Einführung



[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. C. Klein, Dr. M. Tacke, Dr. M. Thomann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2  
Telefax: Int. + 89/590-2451

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Chemetall GmbH gefördert. M. Tacke dankt der DFG für ein Postdoktoranden-Stipendium und Herrn Professor Dr. A. Oskam für die Meßmöglichkeiten an einer Matrix-Apparatur.