

Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 5988 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$ , davon 3502 unabhängig und 2619 mit  $I > 1\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0238$ . Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus),  $R = 0.0474$ ,  $R_w = 0.0435$  für 310 Parameter,  $w = 1/(s^2(F) + 0.0003 F^2)$ , GOF = 4.616, Shift/Error < 0.001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte:  $+0.23/-0.21 \text{ e}_\text{n}\text{\AA}^{-3}$ . Alle C- und N-Atome anisotrop verfeinert, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. b) Trikline Modifikation:  $a = 698.2(2)$ ,  $b = 746.3(2)$ ,  $c = 970.5(4)$  pm,  $\alpha = 70.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 87.25(2)^\circ$ ,  $\gamma = 65.35(2)^\circ$ ,  $V = 431.58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  (150 K),  $Z = 1$ ,  $\rho_\text{theor} = 1.064 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 2550 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ , davon 1983 unabhängig und 1950 mit  $I > 0.5\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0143$ . Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus),  $R = 0.0432$ ,  $R_w = 0.0451$  für 156 Parameter,  $w = 1/(s^2(F) + 0.0002 F^2)$ , GOF = 4.93, Shift/Error < 0.001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte:  $+0.27/-0.21 \text{ e}_\text{n}\text{\AA}^{-3}$ . Alle C- und N-Atome anisotrop, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Das Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57768, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

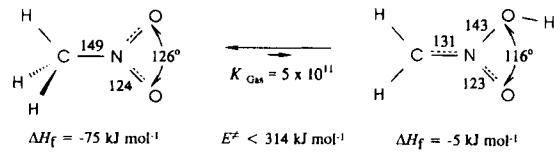
- [4] Weitere Untersuchungen über Konformere von *p*-Phenylenediamin-Derivaten, welche wie die Benzylidenaniline [1 a, e] zwei energetisch bevorzugte Rotationsfreiheitsgrade um die beiden NC<sub>Ring</sub>-Bindungen aufweisen, betreffen u.a. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)- und Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamin (H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynicz, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; *Chem. Ber.*, im Druck). Das tetrasubstituierte Molekül kann in Etherlösung im Gegensatz zur üblichen Oxidation zum Wursters-Blau-Radikalkation, zum eben ebenfalls blauen Radikal anion (!) reduziert werden (F. Gerson, U. Krynicz, H. Bock, *Angew. Chem. 1969, 81, 786*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8, 767*). Dieser überraschende Befund lässt sich anhand der verschiedenartigen PE-spektroskopischen Bandenmuster bei niedrigeren Ionisierungsenergien und ihrer Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit den Eigenwerten aus geometrie-optimierten AM1-Berechnungen damit erklären, daß das disubstituierte Derivat ein angenehmt planares Gerüst SiN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NSi und das tetrasubstituierte dagegen Diederwinkel  $\omega(\text{Si}_2\text{N}-\text{C}_6)$   $\approx 90^\circ$  aufweisen sollte. Einkristallstrukturen bestätigen die Gasphasenbefunde: Im Gegensatz zum nahezu planaren *N,N'*-disubstituierten Derivat bewirkt die räumliche Überfüllung durch vier voluminöse (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si-Substituenten, daß die H/H-Abstößungen durch die *ortho*-Ringwasserstoffatome die stabilisierenden n<sub>s</sub>/π-Wechselwirkungen übertrifft, so daß ein Diederwinkel  $\omega(\text{Si}_2\text{N}-\text{C}_6)$   $= 83^\circ$  resultiert.
- [5] Vgl. z.B. a) M. Kaftory, *Acyclic Organonitrogen Stereodyn. 1992, 263* oder b) A. Domenicano, A. Vaciago, *Acta Crystallogr. Sect. B 1979, 35, 1382*; A. Hoekstra, A. Vos, *ibid. 1975, 31, 1716, 1722*.
- [6] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem. 1992, 104, 565-595*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 550-581*, zit. Lit.
- [7] Die PM3-Hyperflächen-Berechnungen (J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem. 1989, 10, 209, 221*) sind jeweils ausgehend von den ermittelten Strukturdaten [3] und teils geometrie-optimiert (Tetramethyl-Derivat) mit der Programmversion MOPAC 6.0/QCPE Nr. 455 auf der IBM-RISC-6000/320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Zusätzliche Daten (vgl. Schema 1): Inversionsübergangszustand  $\Delta H_f^{\text{PM3}} = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d_{\text{CN}} = 147 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{CC}} = 138$ ,  $140 \text{ pm}$ ,  $\not\propto \text{CCC} = 121^\circ$ ; Konformer ( $\omega = 0^\circ$ )  $\Delta H_f^{\text{PM3}} = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d_{\text{CN}} = 148 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{CC}} = 139$ ,  $140 \text{ pm}$ ,  $\not\propto \text{CCC} = 121^\circ$ ; Konformer ( $\omega = 90^\circ$ )  $\Delta H_f^{\text{PM3}} = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d_{\text{CN}} = 149 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{CC}} = 139$ ,  $140 \text{ pm}$ ,  $\not\propto \text{CCC} = 120^\circ$ . Abschätzung der H/H-Abstoßung zwischen Isopropylgruppen und H<sub>water</sub> (vgl. Schema 2):  $\Delta \Delta H_f^{\text{PM3}} (\text{kJ mol}^{-1}) / d_{\text{HH}} (\text{pm})$ : 0/277, 1/250, 2.5/222, 6/195, 9.5/170, 22/149, 36/135.
- [8] Vgl. beispielsweise I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem. 1984, 88, 243*, zit. Lit.
- [9] a) Zusammenfassung: A. J. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, 1987; b) G. Filippini, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B 1993, 49*, im Druck (optimierter Parameter-Satz für Atom/Atom-Potential-Näherungsberechnungen für Kristallgitter (sublimationsenergien).
- [10] Die H-Positionen sind durch CH-Abstände von 108 pm und teilweise durch Einsetzen von 60°-Torsionswinkeln für alle Methylgruppen readjustiert worden. Das Potential ist ausschließlich intermolekular definiert und enthält keine intramolekularen Korrekturen. Zusätzliche Gitterschwingungs-Berechnungen ergaben im Erwartungsbereich liegende Frequenzen.
- [11] Vgl. die Zusammenfassung N. N. Sirota, *Cryst. Res. Technol. 1987, 22, 1343-1381*.

## aci-Nitrodiphenylmethan: ein über Wasserstoffbrücken verknüpftes Dimer \*\*

Von Hans Bock \*, Rüdiger Dienelt, Holger Schödel, Zdenek Havlas, Eberhardt Herdtweck und Wolfgang A. Herrmann

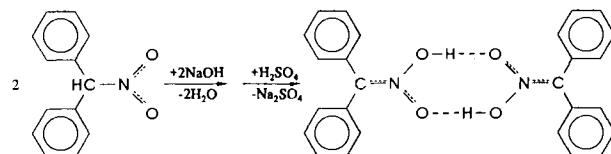
Professor Helmut Schwarz zum 50. Geburtstag gewidmet

Im März dieses Jahres ist zusammenfassend über die Nitro- $\rightleftharpoons$ aci-Nitro-Tautomerie am Prototyp Nitromethan berichtet worden<sup>[2]</sup>, für welche hochkorrelierte Berechnungen die in Schema 1 gezeigten Voraussagen liefern. Sie stimmen mit bekannten experimentellen Daten<sup>[2]</sup> weitgehend überein.



Schema 1.

Beim thermisch verbotenen [1,3]H-Transfer mit prohibitiv hoher Barriere  $E^\ddagger$ , für den sich aus der Bildungsenthalpie-Differenz  $\Delta \Delta H_f \approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine Gasphasen-Gleichgewichtskonstante von  $5 \cdot 10^{11}$  zugunsten des danach extrem bevorzugten Nitro-Tautomers abschätzen lässt<sup>[2]</sup>, sollte sich vor allem die CN-Bindung verkürzen und der ONO-Winkel verringern. Die mögliche Wasserstoffbrücken-Aggregation wurde nicht berücksichtigt, und eine Recherche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre weist als einzige bekannte Strukturen kovalenter aci-Nitromethan-Derivate die der Verbindungen mit C-Phenyl- und C,C-Diphenyl-O-(*tert*-butyl)dimethylsilyl-Gruppen aus<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Kristallzüchtung<sup>[4]</sup> der aus Diphenylnitromethan nach Schema 2 synthetisierten und durch Strukturbestimmungen bei 163 sowie 238 K<sup>[5]</sup> charakterisierten Titelverbindung (Abb. 1).



Schema 2.

Die aci-Nitrodiphenylmethan-Dimere sind im Kristallgitter augenfällig perfekt gepackt (Abb. 1 oben). Hierfür ist die Sessel-Konformation des Wasserstoffbrücken-Achtringes N(OHO)<sub>2</sub>N günstig, dessen Knickwinkel durch die O-Zentren der planaren Nitrogruppen jeweils 40° betragen. Sie

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. R. Dienelt, Dipl.-Chem. H. Schödel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main  
Telefax: Int. +69/5800-9188

Dr. Z. Havlas  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Tschechischen Akademie der Wissenschaften  
Flemingovo Nam 2, CS-Praha (Tschechische Republik)

Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching

[\*\*] Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert. – 32. Mitteilung: Lit. [1].

erlaubt eine Annäherung der achsparallel ausgerichteten, jedoch T-artig zueinander angeordneten Phenylringe bis auf einen Ringzentren-Abstand von etwa 500 pm, bei dem nennenswerte attraktive Wechselwirkungen zwischen CH-Gruppen und  $\pi$ -Elektronensystem möglich werden, welche beispielsweise die Faltung Phenylgruppen enthaltender Proteine<sup>[6a]</sup> oder die Kristallisation ungesättigter Sechsring-Kohlenwasserstoffe im Fischgräten-Muster<sup>[6b]</sup> beeinflussen.

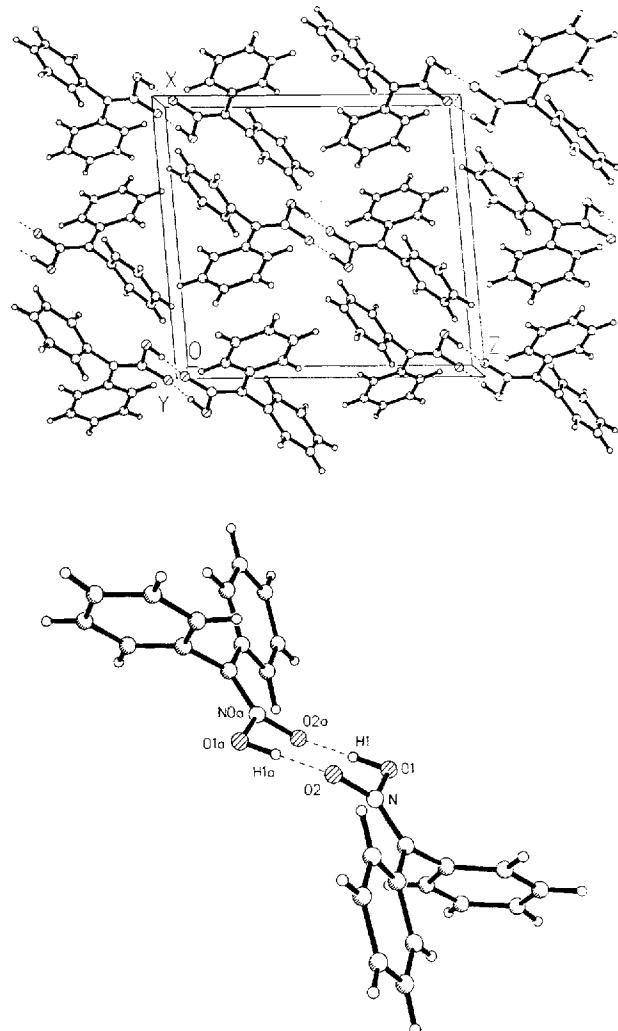


Abb. 1. Struktur des *aci*-Nitrodiphenylmethan-Dimers bei 163 K im Kristall: oben: Einheitszelle (monoklin,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{scr}} = 1.324 \text{ g cm}^{-3}$ ) entlang der  $y$ -Achse; unten: Schrägangsicht der Sesselanordnung des H-Brücken-Paares. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: C≡N 131, N···O 130, N-O 138, O-H 97, O(H)···O 261, C···N···O 127, C···N-O 118, O···N-O 115, O(H)O 172,  $\varphi(\text{CC-CN})$  24° und 67°,  $\omega(\text{C}_2\text{C} = \text{NO}_2)$  4°.

Die H-Brücken sind mit einem Abstand von 261 pm zwischen den O-Zentren relativ kurz<sup>[7]</sup>, unsymmetrisch (unkorrigierte Abstände O-H 97 pm und O···H 164 pm) und mit 172° leicht gewinkelt (Abb. 1). Die NO-Abstände ···N···O···(H) und ···N-O(H) sind mit 130 und 138 pm erwartungsgemäß unterschiedlich lang, ähneln denen im *C,C*-Diphenyl-*O*-trialkylsilyl-Derivat (127 und 140 pm<sup>[3]</sup>) und sind gegenüber denen in Nitroalkanen (*aci*-Nitromethan<sup>[2]</sup>: N···O 123 pm) teils beträchtlich verlängert. Zugleich verringern sich die Winkel ONO entsprechend der Voraussage in Schema 1 um 10°. Die stärkste Änderung wird für die Bindung C-N → C···N beobachtet (Schema 1 und<sup>[3]</sup>); die Einbeziehung des tetraedrischen Methan-C-Zentrums ist von einer Verkürzung um über 20 pm begleitet.

Für die *aci*-Nitromethan-Tautomere sind zusätzlich zu Schema 1 ab-initio-Berechnungen mit einheitlichem 6-31G\*\*-Basisatz<sup>[8]</sup> durchgeführt worden (Abb. 2). Geometrieeoptimierung liefert für das H-verbrückte Dimer eine Energieminimums-Struktur<sup>[8]</sup> mit zweifach geknicktem Achtring N(OHO)<sub>2</sub>N, die mit der für das Diphenyl-Derivat experimentell bestimmten (Abb. 1) zufriedenstellend übereinstimmt. Für eine Knickung des H-Brücken-Achtringes entlang der O···O-Achsen um 30°, welche von der meist planaren Anordnung des Ringes in Carbonsäure-Dimeren C(OHO)<sub>2</sub>C abweicht<sup>[7]</sup>, wurde die geringe Enthalpie-Differenz von nur 0.4 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Die Sessel-Konformation N(OHO)<sub>2</sub>N sollte daher überwiegend durch die Wechselwirkungen >CH··· $\pi$  zwischen den Phenylringen im monoklinen Gitter (Abb. 1 oben) bestimmt sein<sup>[6]</sup>. Das H-Brückenpaar in N(OHO)<sub>2</sub>N kann durch ein symmetrisches Doppelminimum-Potential<sup>[8]</sup> mit einer Barriere von nur 12 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[2]</sup> beschrieben werden (Abb. 2). Der bei seinem Entstehen wirkende kooperative Effekt  $2 \text{ OH} \cdots \text{O} \rightarrow (\text{OH} \cdots \text{O})_2$  sollte nach der PM3-Enthalpiedifferenz  $\Delta\Delta H_f = 2(-11) - (-36) = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ , d.h. beachtliche 40%, ausmachen und daher zur Stabilisierung des *aci*-Dimers relativ zu Nitromethan (Abb. 2) um insgesamt  $2 \times 71 - 73 = 69 \text{ kJ mol}^{-1}$  wesentlich beitragen.

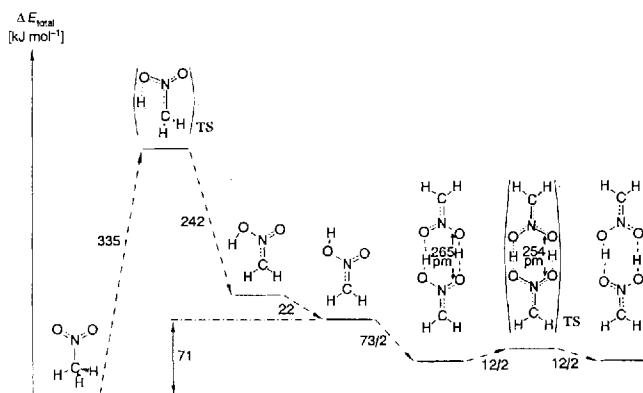


Abb. 2. Durch ab-initio-Rechnungen bestimmtes Energieprofil für die Tautomerisierung von Nitromethan zu *anti*- und *syn*-*aci*-Nitromethan sowie dessen H-verbrücktem Dimer.

Das ab-initio-Energieprofil mit seiner extrem hohen Tautomerisierungsbarriere (Abb. 2) verdeutlicht zugleich, warum *aci*-Verbindungen in der Regel nur durch Ansäuern ihrer Salze (Schema 2) zugänglich sind. Das so erhaltene *aci*-Nitrodiphenylmethan-Dimer bietet darüber hinaus ein markantes Beispiel für die Stabilisierung eines thermodynamisch ungünstigen Tautomers durch H-Brückenpaare<sup>[9]</sup> und für molekulare Selbstorganisation durch deren kooperativen Effekt<sup>[11]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift<sup>[4]</sup>

**Natrium-diphenylmethylnitronat:** 20 mL 65proz. HNO<sub>3</sub>, 80 mL H<sub>2</sub>O und 20 mL Diphenylmethan (0.12 mol) werden in einem 250-mL-Kolben vorgelegt und 15 h bei 108 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird drei mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden dreimal mit 20 mL H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt, nach Abtrennen der wässrigen Phasen auf 0 °C gekühlt und langsam unter Röhren in 50 mL auf 0 °C gekühlte 33proz. NaOH-Lösung gegossen. Der bei der stark exothermen Reaktion entstehende weiße amorphe Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt, dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet; Ausb. 20.04 g (53.6 mmol, 78%); <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 7.3 - 7.5 \text{ [m,H]}$ .

**aci-Nitrodiphenylmethan:** 0.5 g Natrium-diphenylmethylnitronat (2.1 mmol) werden in 25 mL H<sub>2</sub>O gelöst, im Eisbad abgekühlt und unter Röhren mit 5proz.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  bis pH 2 angesäuert. Der sofort ausfallende weiße, rosa schimmernde Niederschlag wird mit 10 mbar über eine Glasfritte abgesaugt, drei mal mit 25 mL Eiswasser und dreimal mit 25 mL *n*-Hexan gewaschen und 3 h bei  $5 \times 10^{-3}$  mbar getrocknet. Ausb. 0.25 g (1.2 mmol, 57%) mit Schmp. 93 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  [(D<sub>2</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]:  $\delta = 7.2 - 7.6$  [m, 10H], 4.35 [s, OHO]. IR-Film):  $\nu = 3400$  (HO-Brücken), 3000 (C-H), 1650 (=C=N), 1550, 1450 (C=C), 1300 cm<sup>-1</sup> (C=N). **Einkristallzüchtung:** Das durch Ansäubern des Nitronats ausgefällte *aci*-Nitrodiphenylmethan wird in 20 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C 2 h unter Rühren mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels wird die etherische Lösung bei 0 °C langsam bis zur Ahscheidung farbloser, plattenförmiger Kristalle eingeeignet, welche wegen ihrer Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit bei 0 °C unter Argon und aprotischem ( $C_{11} < 1$  ppm) *n*-Hexan aufbewahrt werden müssen.

Eingegangen am 27. Mai 1993 [Z 6110]

- [1] H. Bock, *Jahrb. Dtsch. Akad. Naturforsch. Leopoldina* **1993**, *38*, 221–233.
- [2] K. Lammertsma und B. V. Prasad (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2348) geben zusätzlich einen Überblick über die chemische und biologische Bedeutung von Nitronsäuren, die Röntgen- sowie Neutronenbeugungsstrukturanalysen von festem H<sub>3</sub>CNO<sub>2</sub> sowie die Mikrowellen-Gasphasenstrukturanalysen und über Gasphasen-Nachweise von *aci*-Nitromethan (vgl. H. Egsgaard, L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewello, H. Schwarz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 76). Die gemessene Rotationsbarriere in Nitromethan beträgt weniger als 25 J mol<sup>-1</sup> (!), für die zwischen E- und Z-Konformeren von *aci*-Nitromethan werden 28 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Beziiglich ab-initio-Berechnungen vgl. auch M. L. McKee, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 369, zit. Lit.
- [3] E. W. Colvin, A. K. Beck, B. Bastani, D. Scobach, Y. Kai, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 697. Ausgewählte Strukturdaten für das Diphenyl-Derivat [pm bzw. °]: C≡N 131, N≡O 127, N—O 140, C≡N—O 130, C≡N—O 115, O≡N—O 115, NOSi 119. Zum Vergleich wird die Gasphasenstruktur von 2-Nitropropan (F. Shishkov, N. I. Sadova, L. V. Vilkev, Y. A. Pankushev, *Zh. Strukt. Khim. (engl.)* **1983**, *24*, 189) herangezogen: C—N 152, N=O 123, C=N=O 117, O=N=O 125,  $\omega$ (ON-CC) 18.
- [4] R. Dienelt, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main, **1993**, *aci*-Nitrodiphenylmethan (Diphenylmethylnitronsäure) ist bereits 1893 durch Ansäubern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen worden (M. Konowalow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 2193; vgl. auch A. Hantzsch, O. W. Schulze, *ibid.* **1896**, *29*, 863). Einen Überblick über weitere *aci*-Nitro-Verbindungen geben D. Döpp, H. Döpp in *Houben/Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Band X, Thieme, Stuttgart **1990**, 780f., zit. Lit.
- [5] Kristallstrukturanalysen (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>)  $M_r = 426.4$ , Kristallformat:  $0.41 \times 0.66 \times 0.51$  mm, Meßtemperaturen  $163 \pm 5$  K und  $238 \pm 2$  K [Werte in Klammern]:  $a = 1140.2(1)$  [1144.8(1)],  $b = 739.84(3)$  [743.54(3)],  $c = 1273.1(1)$  [1277.3(1)] pm,  $\beta = 94.969(4)$  [94.815(4)]°,  $V = 1069.6(6) \times 10^6$  [1083.4(6)  $\times 10^6$ ] pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.324$  [1.307] g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}}) = 154.2$  pm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Enraf Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, 2282 [2097] gemessene Reflexe im Bereich  $1^\circ < \theta < 70$  [65]°, davon 1884 [1704] unabhängige mit  $I > 0.01$ . Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS),  $N = 1884$ .  $NP = 189$  [190],  $R = 0.045$  [0.047],  $r_w = 0.041$ ,  $\bar{\sigma} = 1/2(F_0)$ , Restelektronendichte +0.20/-0.19 [+0.16/-0.19] e,  $A^{-3}$ , GF = 4.639 [4.335] ( $p = 0.00$ ). C, N, O-Zentren anisotrop verfeinert, H isotrop verfeinert. Das H-Brücken-Dimer ist um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet. Die Unterschiede bei den beiden Meßtemperaturen betreffen die Änderung des Diederwinkels der Phenylringe zur C-NO<sub>1</sub>(O<sub>2</sub>)-Ebene um 0.6° und der Abstände O-(H)···O um 7 pm; hier wird nur die Tieftemperatur-Strukturbestimmung diskutiert. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggeneisen-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57805, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Vgl. hierzu a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23 sowie auch C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837; b) G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 473.
- [7] Vgl. beispielsweise A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1987**, 367f., zit. Lit.; J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 41, zit. Lit; H-Brücken O(H)···O mit Sauerstoff-Abständen zwischen 240 und etwa 260 pm werden als stark betrachtet; Beispiele sind [N(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Diacetylidoxiamonickel(II) mit 241 pm oder (RO)<sub>2</sub>P(OH)<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub> mit 249 pm. Demgegenüber beträgt der Abstand O···O im Benzoësäure-Dimer mit planarem Achtring  $^{11}\text{C}_6\text{C}_6\text{C}(\text{OHO})_2\text{C}_6\text{H}_5$  nur 263 pm (G. Bruno, L. Randaccio, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1711).
- [8] Die ab-initio-Berechnungen für Nitromethan wurden mit dem Programm GAMESS durchgeführt (M. W. Schmidt, J. A. Boatz, K. K. Baldrige, S. Koski, M. S. Gordon, S. T. Elbert, B. Lam, *QCPE Bull.* **1987**, *7*, 115). Alle Minima und Sattelpunkte sind durch die zweiten Ableitungen bestätigt und weisen keinen oder nur einen negativen Eigenwert der Hessian-Matrix auf. Ausgewählte Ergebnisse für H-verbrücktes dimeres *aci*-Nitromethan: Struktur [pm bzw. °]:  $E_{\text{tot}} = -487.30736$  a.u., C≡N 129, N≡O 129, N—O 136, O(H)···O 265, O-H 97, H···O 167, C≡N—O 126, C≡N—O 117,

O···N-O 117, O(H)O 173. Ladungsverteilung: C—O, 0.12, N + 0.44, O—O, 0.61, O(H) -0.46, H(O) + 0.38. Das *aci*-Nitrodiphenylmethan-Dimer ist ausgehend von den Strukturdaten mit PM3 (J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209, 221; Version MOPAC 6) berechnet und der kooperative Effekt durch 180°-Drehung einer Molekülhälfte um eine der beiden O(H)O-Brücken [9b] abgeschätzt worden;  $\Delta H$ -Werte siehe Text.

- [9] Vgl. hierzu a) H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 299 zit. Lit. b) H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, *ibid.* **1993**, *105*, 410 bzw. **1993**, *32*, 411, zit. Lit.

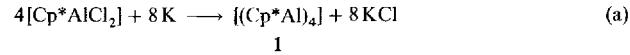
## Eine einfache Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ und dessen Umsetzung zu den Heterocubanen $[(\text{Cp}^*\text{AlSe})_4]$ und $[(\text{Cp}^*\text{AlTe})_4]$ ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ )\*\*

Von Stephan Schulz, Herbert W. Roesky\*, Hans Joachim Koch, George M. Sheldrick, Dietmar Stalke und Annja Kuhn

Professor Harry Eméleus zum 90. Geburtstag gewidmet

Aluminium tritt in seinen Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe III auf. Daneben gibt es einige Verbindungen mit Aluminium in der Oxidationsstufe II<sup>[1–3]</sup> und lediglich drei Verbindungen, die Aluminium in der Oxidationsstufe I enthalten<sup>[4–6]</sup>. Zu diesen gehört das von Schnöckel et al. 1991 aus AlCl und [MgCp\*] ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) synthetisierte  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ -Tetraeder **1**<sup>[4]</sup>. Die Synthese des Eduktes AlCl aus HCl und Al bei 1200 K ist aufwendig und schwierig<sup>[7]</sup>. Wir beschreiben hier einen einfachen alternativen Zugang zu **1** sowie die ersten Reaktionen dieser Verbindung.

Läßt man frisch hergestelltes  $[\text{Cp}^*\text{AlCl}_2]$ <sup>[8]</sup> in Toluol mit Kalium in geringem Überschuß in der Siedehitze reagieren [Gl. (a)], so erhält man nach Abfiltrieren aller ungelösten



Bestandteile aus der heißen Lösung **1** in Form von gelben Kristallen in einer Ausbeute von 20 %.

Verbindung **1** ist erstaunlich temperaturstabil und zerfällt sich erst bei 205 °C unter Braunfärbung<sup>[9]</sup>. Im Massenspektrum erscheint als höchster Peak lediglich ein Signal für monomeres  $\text{Cp}^*\text{Al}$  ( $M = 162 \text{ g mol}^{-1}$ ) mit 100 % Intensität. Ein Molpeak lässt sich jedoch auch im Feldionisations(Fl)-Massenspektrum nicht detektieren. **1** ist gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  nur mäßig empfindlich. Erst nachdem das kristalline Material etwa 20 min Luft oder gar Wasser ausgesetzt wurde, bildete sich eine weiße amorphe Schicht, die vermutlich aus Aluminiumoxo- und/oder Aluminiumhydroxo-Verbindungen besteht. Diese Reaktionsträgheit beruht auf der sterischen Abschirmung des Al<sub>4</sub>-Tetraeders durch die ineinander verzahnten  $\text{Cp}^*$ -Ringe<sup>[10]</sup>.

NMR-Untersuchungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurden aufgrund der geringen Löslichkeit von **1** in einem Temperaturbereich von +40 bis +78 °C durchgeführt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei  $\delta = 1.89$  für die Methylprotonen, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 11.35$  und 114.21 für die Methyl-C- bzw. für die Ring-C-Atome. Im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum finden wir im Gegensatz zu publizierten

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. S. Schulz, Dr. H. J. Koch, Prof. G. M. Sheldrick, Dr. D. Stalke, A. Kuhn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.