

H_2SO_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 5×10^{-3} mbar getrocknet. Ausb. 0.25 g (1.2 mmol, 57%) mit Schmp. 93 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ [(D₂C₅)₂O]: $\delta = 7.2 - 7.6$ [m, 10H], 4.35 [s, OHO]. IR-Film): $\nu = 3400$ (HO-Brücken), 3000 (C-H), 1650 (=C=N), 1550, 1450 (C=C), 1300 cm⁻¹ (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 Na₂SO₄ 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 H₃CNO₂ 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⁻¹ (!), für die zwischen E- und Z-Konformeren von *aci*-Nitromethan werden 28 kJ mol⁻¹ 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, ω (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 (C₁₃H₁₁NO₂) $M_r = 426.4$, Kristallformat: $0.41 \times 0.66 \times 0.51$ mm, Meßtemperaturen 163 ± 5 K und 238 ± 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) $\times 10^6$] pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.324$ [1.307] g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}}) = 154.2$ 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-NO₁(O₂)-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)₂]₂ in Diacetylidoxiamonickel(II) mit 241 pm oder (RO)₂P(OH)₂P(OR)₂ 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; ΔH -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.

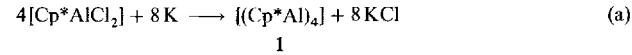
Eine einfache Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ und dessen Umsetzung zu den Heterocubanen $[(\text{Cp}^*\text{AlSe})_4]$ und $[(\text{Cp}^*\text{AlTe})_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$)**

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^[1–3] und lediglich drei Verbindungen, die Aluminium in der Oxidationsstufe I enthalten^[4–6]. 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**^[4]. Die Synthese des Eduktes AlCl aus HCl und Al bei 1200 K ist aufwendig und schwierig^[7]. Wir beschreiben hier einen einfachen alternativen Zugang zu **1** sowie die ersten Reaktionen dieser Verbindung.

Läßt man frisch hergestelltes $[\text{Cp}^*\text{AlCl}_2]$ ^[8] 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^[9]. Im Massenspektrum erscheint als höchster Peak lediglich ein Signal für monomeres Cp^*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 H_2O und 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 Al₄-Tetraeders durch die ineinander verzahnten Cp^* -Ringe^[10].

NMR-Untersuchungen in C₆D₆ wurden aufgrund der geringen Löslichkeit von **1** in einem Temperaturbereich von +40 bis +78 °C durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 1.89$ für die Methylprotonen, im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 11.35$ und 114.21 für die Methyl-C- bzw. für die Ring-C-Atome. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum finden wir im Gegensatz zu publizierten

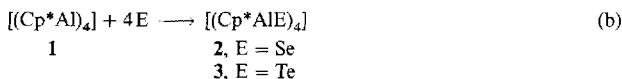
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. S. Schulz, Dr. H. J. Koch, Prof. G. M. Sheldrick, Dr. D. Stalke, A. Kuhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

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

Ergebnissen^[11] in Abhängigkeit von der Temperatur lediglich ein Signal bei $\delta = -78.3$ ^[12], dessen Lage sich bei Temperaturniedrigung oder -erhöhung nicht ändert. Ein zweites Signal, welches oberhalb 30 °C bei $\delta = -145$ auftauchen und dem monomeren Cp*Al entsprechen soll, können wir nicht detektieren^[13, 14].

Neben einem einfachen Zugang zu $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ **1** interessierte uns auch die Reaktivität dieser Verbindung. Sie sollte relativ leicht Redoxreaktionen eingehen, in denen das Aluminium von der Oxidationsstufe I zu seiner bevorzugten Oxidationsstufe III gelangt. Bisher sind, abgesehen von Umsetzungen mit AlCl₃, keine Reaktionen von Aluminium(I)-Verbindungen beschrieben. Wir berichten hier erstmals über Reaktionen von **1** mit Elementen der 16. Gruppe, die zur Bildung von **2** und **3**, einem Al-Se- bzw. einem Al-Te-Heterocuban, führen^[23]. Verbindungen des Typs RAIE (E = Se, Te) sind isolobal mit solchen des Typs RAIXR (X = N, P, As), die in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden, da sie potentielle Vorstufen für technisch interessante AlX-Materialien sind. Unseres Erachtens haben auch die Verbindungs klassen RAIE und AIE vielversprechende Materialeigenschaften.

Versetzt man **1** in Toluol mit Se oder Te im Überschuss, so erhält man, wie in Gleichung (b) zusammengefaßt, nach Abfiltrieren aller ungelösten Bestandteile gelblich-grüne Lösungen, aus denen durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels **2** in Form farbloser, oktaedrischer Kristalle bzw. **3** in Form schwachgrün schimmernder, oktaedrischer, Kristalle erhalten werden kann.



Beide Verbindungen sind äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Dabei zersetzen sie sich unter Rot- (**2**) oder Schwarzfärbung (**3**) bei gleichzeitiger Bildung von H₂Se bzw. H₂Te. **2** zerstetzt sich bei 244 °C, **3** schmilzt nicht bis 350 °C.

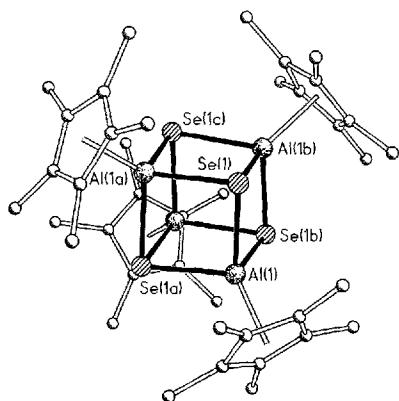


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungs längen [pm] und -winkel [°]: Al(1)-Se(1) 249.70(10), Al(1)-Se(1a) 246.16(10), Al(1)-Se(1b) 247.13(10); Al(1b)-Se(1)-Al(1a) 85.38(4), Al(1b)-Se(1)-Al(1) 84.62(3), Al(1)-Se(1)-Al(1a) 85.51(2), Se(1b)-Al(1)-Se(1) 94.39(4), Se(1b)-Al(1)-Se(1a) 95.28(4), Se(1a)-Al(1)-Se(1) 94.16(4).

Kristalle von **2** entstehen durch sehr langsames Abkondensieren des Lösungsmittels aus einer THF-Lösung von **2**. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**, das isostrukturrell zu **3** ist. Von **3** können für eine Röntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle aus Toluol durch langsames Abkondensieren des Lösungsmittels im Verlauf einer Woche erhalten werden. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **3**. Beide Verbindungen sind tetramer, wobei das Grundgerüst aus einem Al-E-Heterocuban (E = Se, Te) besteht. Die in **2** vorliegenden Al-Se-Bindungslängen variieren von 246.2 bis 249.7 pm. Sie liegen damit zwischen den Al-Se-Bindungslängen von [Ph₃PSe · AlCl₃]^[15] und von [CH₃Se{Al(CH₃)₃}₃]^[16]. Die Al-Te-Bindungen in **3** sind zwischen 268.8 und 275.0 pm lang und sind somit etwas länger als in Al₇Te₁₀, der bislang aluminiumreichsten Verbindung des Systems Al-Te, mit Bindungslängen zwischen 263.7 und 266.2 pm für die von den dreibindigen Te-Atomen ausgehenden Bindungen^[17]. Da die Atomabstände in einem relativ engen Bereich liegen und auch die Bindungswinkel an Al und Se bzw. Te nur wenig vom idealen 90°-Winkel abweichen (Durchschnittswerte: Se-Al-Se: 94.61°, Te-Al-Te: 95.06°, Al-Se-Al: 85.19°, Al-Te-Al: 84.68°), ergibt sich sowohl für **2** als auch für **3** ein nahezu ideal würfelförmiger Aufbau. In beiden Verbindungen ist jedes Al-Atom zusätzlich η^5 von einem Cp*-Liganden koordiniert^[18] (Al-Cp*(Zentrum) [pm]: 194.9 in **2** und 196.5 in **3**; 201.5 in $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$).

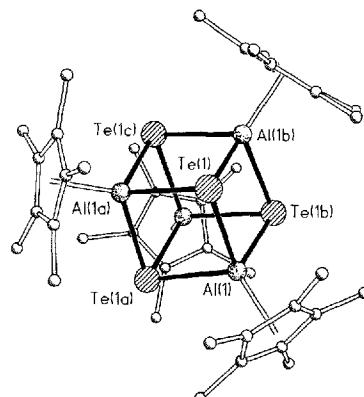


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungs längen [pm] und -winkel [°]: Al(1)-Te(1) 275.00(9), Al(1)-Te(1a) 268.83(9), Al(1)-Te(1b) 269.17(9); Al(1b)-Te(1)-Al(1a) 84.86(2), Al(1b)-Te(1)-Al(1) 83.68(2), Al(1)-Te(1)-Al(1a) 85.51(2), Te(1b)-Al(1)-Te(1) 94.84(2), Te(1b)-Al(1)-Te(1a) 96.29(2), Te(1a)-Al(1)-Te(1) 94.06(2).

Auffällig ist der analoge Aufbau dieser Al-Heterocubane zu den von Veith^[19] in einem Übersichtsartikel über Käfigmoleküle beschriebenen [RAINR]₄-Verbindungen, die ein würfelförmiges Al₄N₄-Gerüst aufweisen. Die einfache Bildung des Al₄Te₄-Cubans **3** unter sehr milden Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute ist durchaus überraschend. Sie zeigt das starke Bestreben von Aluminium in der Oxidationsstufe I, wie es in **1** vorliegt, wieder zur stabileren Oxidationsstufe III zu gelangen. Die neue einfache Synthese von **1** verbunden mit der großen Reaktivität von **1** in Lösung sollten den Zugang zu weiteren bemerkenswerten Al-Verbindungen ermöglichen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter N₂ in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1: 4.00 g AlCl₃ (30 mmol) werden in Hexan (60 mL) mit 6.25 g [Cp*SiMe₃] (30 mmol) versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und gebildetes Me₃SiCl im Vakuum, versetzt den weißen Feststoff mit 2.75 g K (70 mmol) und Toluol (60 mL) und erhitzt 1.5 h. Anschließend werden aus der heißen Lösung schnell alle ungelösten Bestandteile abfiltriert, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur der Lösung nicht unter 80–90 °C fällt. **1** kristallisiert beim Abkühlen der heißen Lösung in Form von gelben Kristallen. Die Ausbeute beträgt 0.95 g (1.5 mmol) (20%).

IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1480, 1370, 1307, 1261, 1169, 1094, 1019, 800, 733, 595, 585, 352.

2: Ein Gemisch aus 0.32 g I (0.5 mmol) und 0.31 g Se (4 mmol) wird mit 60 mL Toluol versetzt und 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle ungelösten Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel langsam im Verlauf von 2 d abkondensiert. Ausbeute 0.38 g (0.39 mmol), 78%.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 1.99; ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 12.07, 115.68; ²⁷Al-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, AlCl₃): δ = -36.40. IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1261, 1095, 1064, 1021, 800, 727, 694, 661, 627, 591, 451, 425, 387. MS (EI): m/z 966 (M^+ , 2%), 831 ($M^+ - Cp^*$, 8), 162 (AlCp^{*}, 100). – Korrekte Elementaranalyse.

3: Man röhrt 0.32 g I (0.5 mmol) und 0.50 g Te (4 mmol) 6 d bei Raumtemperatur in Toluol (60 mL), filtriert vom Ugelösten ab und kondensiert langsam das Lösungsmittel ab. 3 fällt in Form oktaedrischer Kristalle an. Ausbeute 0.50 g (0.43 mmol), 86%.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 1.96; ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 12.91, 116.44; ²⁷Al-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, AlCl₃): δ = -112.69. MS (EI): m/z 1025 ($M^+ - Cp^*$, 2%), 580 ($M^+ + 2$, 25), 135 (Cp^* , 100). IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1262, 1168, 1019, 949, 799, 589, 446, 373, 350, 272. – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 16. Juli 1993 [Z 6219]

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [2] W. Uhl, A. Vester, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 941.
- [3] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 694; H. Hoberg, S. Krause, *ibid.* **1978**, *90*, 1013 bzw. **1978**, *17*, 949.
- [4] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [5] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [6] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353.
- [7] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [8] S. Schulz, H. Koch, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107.
- [9] Die von Schnöckel et al. beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von 1 weichen teilweise von den von uns gefundenen ab.
- [10] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei -120 °C beweist das Vorliegen von 1. Kristalldaten: C₄₀H₆₀Al₄, M_r = 648.85, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, a = 10.759(4), b = 10.913(3), c = 18.027(5) Å, α = 82.94, β = 81.82, γ = 66.88°, V = 2116.6(12) Å³, Z = 2.
- [11] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402.
- [12] Die Messungen wurden bei +40, +70 und +78 °C durchgeführt.
- [13] Läßt man das NMR-Probenröhrchen 1 h offen stehen und misst erneut bei +70 °C, so erscheinen im ²⁷Al-NMR-Spektrum zwei weitere Signale bei δ = -9.3 und -148.2. Letzteres Signal stimmt genau mit den postulierten Werten für monomeres Cp^{*}Al überein.
- [14] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von 1 ist es nicht möglich, eine Molekülsbestimmung durchzuführen.
- [15] N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2111–2117.
- [16] J. L. Atwood, S. K. Seale, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 107–118.
- [17] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.
- [18] Kristalldaten von 2: C₁₀H₁₅AlSe, M_r = 241.16, tetragonal, Raumgruppe $\overline{I}\bar{4}$, a = 12.144(1), b = 12.144(1), c = 14.373(2) Å, V = 2119.7(4) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.511 Mg m⁻³, $F(000)$ = 976, λ = 0.71073 Å, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$ = 0.397 mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120 °C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen 0.6 × 0.5 × 0.4 mm nach der 2θ/ω-Methode im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 50° durchgeführt. Von den 1403 gesammelten Reflexen waren 1367 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 0.32 bzw. -0.28 eÅ⁻³, R_1 = 0.021 und wR_2 = 0.050 (alle Daten). Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876) auf 0.00(14) bestimmt. – Kristalldaten von 3: C₁₀H₁₅AlTe, M_r = 289.80, tetragonal, Raumgruppe $\overline{I}\bar{4}$, a = 12.430(2), b = 12.430(2), c = 14.546(3) Å, V = 2247.4(7) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.713 Mg m⁻³, $F(000)$ = 1120, λ = 0.71073 Å, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$ = 0.397 mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120 °C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen 0.5 × 0.4 × 0.4 mm nach der 2θ/ω-Methode im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 55° durchgeführt. Von den 2370 gesammelten Reflexen waren 2278 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.39 bzw. -0.44 eÅ⁻³, R_1 = 0.017 und wR_2 = 0.042 (alle Daten). Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D.

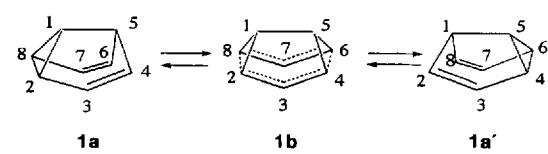
Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876) auf 0.03(2) bestimmt. Die Werte von R_1 und wR_2 sind definiert als $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [21] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [22]. Die Wasserstoff-Positionen wurden nach einem Reitermodell, in dem CH₃-Gruppen um ihre lokale dreizählige Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [19] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16; siehe dazu auch T. Belgardt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1101, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1056; K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385.
- [20] T. Kotke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (15. Oktober 1993): Von Cowley et al. wurden bereits Cubane der Formel [(iBu₂AlE₂Bu)₂] und Vierringverbindungen der Formel [(iBu₂AlE₂Bu)₂] (E = Se, Te) hergestellt: A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143.

Die Cope-Umlagerung in Semibullvalen: Eliminierung der Aktivierungsbarriere durch Li⁺-Komplexierung**

Von Haijun Jiao und Paul von Raguer Schleyer *

Wie die bereits niedrige Aktivierungsbarriere der Valenzisomerisierung (Cope-Umlagerung) in Semibullvalen durch Substituenten weiter verringert oder gar aufgehoben werden kann, diese Frage war Gegenstand zahlreicher theoretischer^[1] und experimenteller^[2] Untersuchungen. Nach Extended-Hückel-MO-Rechnungen sagten Hoffmann et al.^[1a] voraus, daß diese Barriere durch π-Donor-Substituenten an der C1,5-Position und π-Acceptor-Substituenten an der C2,4,6,8-Position erniedrigt werden kann. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten Dewar et al.^[1b, c] und Dannenberg et al.^[1d] mit semiempirischen Methoden (MINDO/2, AM1 und MNDO-CI). Der Übergangszustand für die Cope-Umlagerung könnte durch Substituenten sogar soweit stabilisiert werden, daß die symmetrische „bishomoaromatische“ Struktur **1b** energetisch günstiger sein könnte als die klassische Struktur **1a**!



Die Isomerisierungsbarrieren wurden für zahlreiche substituierte Semibullvalene vor allem durch Quast et al. mit dynamischer ¹³C-NMR-Spektroskopie^[2] bestimmt. Für 1,5-Dimethylsemibullvalen beträgt die Barriere ca.

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. H. Quast, Würzburg, danken wir für wertvolle Vorschläge. H. J. dankt der Shanxi Normal University (Volksrepublik China) für ein Stipendium.