

deten Hohlraum befindet sich das Natriumkation, das zum Sauerstoffatom des Ethermoleküls in einem Abstand von 2.24(1) Å koordiniert ist. Annähernd symmetrisch zu dieser Bindung werden Kontakte mit Abständen zwischen 2.62(2) Å und 2.79(2) Å zu jeweils zwei benachbarten Pyreneinheiten beobachtet. Die kürzesten Abstände treten beziehungsweise zwischen Gegenkation und denjenigen Pyren-C-Atomen auf, die der ESR-spektroskopischen Charakterisierung des Pyren-Radikalanions zufolge die höchsten Spindichten^[9] aufweisen.

Diese Struktur läßt sich als ein „polymere“ Kontaktpaaren mit Zickzack-Anordnung der π -Elektronensysteme beschreiben. Dabei koordiniert ein Natrium-Ion an jeweils zwei benachbarte Pyrenringe und ist mit nur einem Ethermolekül bemerkenswert wenig solvatisiert. Das Magnesiumderivat eines Anthracen-Radikalanions^[4] ist dagegen aus monomeren Kontaktpaaren mit drei Solvensmolekülen und einer Anthracenideinheit aufgebaut. Eine „polymere“ Anionenstruktur wurde für das diamagnetische Natriumfluorenid-Bis(tetramethyldiamin) beschrieben, dessen Zickzack-Aggregation jedoch durch den Chelat-Effekt der Stickstoffbase^[10,11] stabilisiert wird. Die vorliegende Radikalanionenstruktur ist somit präzedenzlos.

Ein Vergleich zwischen den Kristallstrukturen des Pyren-Radikalanions und der Pyren-Radikalkationen^[7] zeigt, daß beide Salze „polymere“ Stapelstrukturen bilden; während jedoch im ersten Fall jede Pyreneinheit einfach geladen ist, liegen in letzteren „gemischte Valenzen“ vor, wobei eine Ladung über mehrere Einheiten verteilt ist, so daß eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger möglich wird. Benachbarte Ringe in den Stapeln der Radikalkationensalze sind in sehr engen Abständen von etwa 3.2–3.3 Å zueinander angeordnet, wobei die Kohlenstoffatome mit höchster Ladungsdichte in direktem Kontakt stehen.

In **1** kommt eine direkte Orbitalüberlappung der Pyrenbausteine nicht zustande, was zwanglos auf die bekannte Neigung der kleinen Alkalimetall-Gegenionen zur Überlappung mit konjugierten anionischen Systemen^[12] sowie auf die Coulomb-Abstoßung der π -Elektronensysteme untereinander zurückzuführen ist. Ein eventueller Ladungstransport wird somit durch erhebliche Coulomb-Effekte beeinträchtigt, und eine elektrische Leitfähigkeit ist in solchen Strukturen nicht zu erwarten.

Eingegangen am 14. Februar 1992 [Z 5190]

CAS-Registry-Nummern:
1, 141462-76-2; Pyren, 129-00-0.

- [1] K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603–646.
- [2] M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *146*, 101–169.
- [3] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) *ibid.* **1987**, *27*, 169–278.
- [4] In 1,4-Dimethylanthracenmagnesium-Tris(tetrahydrofuran) liegt ein Kontaktpaaren vor: B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 972–974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 960–962.
- [5] In [(Fluorenon)^{•-}][Na⁺(dme)₂]₂ existiert ein dimeres Kontaktpaaren eines heteroatomsubstituierten Arens: H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125–1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1067–1069.
- [6] In [(Biphenyl)^{•-}](M⁺_{solv.})₂ (M = Na, K, Rb) ist das Gegenion vollständig von Polyethern umhüllt: a) J. J. Mooij, A. A. K. Klaasen, E. De Boer, H. M. L. Degens, T. E. M. van der Hark, J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 680–685; b) J. H. Noordik, J. Schreurs, E. De Boer, R. O. Goud, J. J. Mooij, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1105–1110; c) J. H. Noordik, P. T. Beurskens, T. E. M. van der Hark, J. N. M. Smits, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 621–624.
- [7] V. Enkelmann in *Polynuclear Aromatic Compounds* (Hrsg.: L. B. Ebert) (*Adv. Chem. Ser.* **1988**, *217*, 177–200).
- [8] Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (Cu_{K α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.5404$ Å), C₂₀H₁₂O₂Na, orthorhombische Kristalle der Raumgruppe Pna2₁, $a = 13.689(2)$, $b = 15.120(4)$, $c = 7.829(2)$ Å, $V =$

1620.4 Å³, $Z = 4$, $T = 195$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.227$ g cm⁻³, $\mu = 7.77$ cm⁻¹, 1217 Reflexe, davon 623 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$). Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Im letzten Full-matrix-Verfeinerungszyklus wurden die berechneten H-Atome im „riding mode“ mit isotropen Temperaturkoeffizienten, C, Na und O mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen ($R = 0.089$, $R_w = 0.088$ für $w = 1$ und 199 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56294, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] C. Schnieders, K. Müllen, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1701–1711.
- [10] S. Corbelin, J. Kopf, W. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2417–2422.
- [11] Eine Struktur analogie zum „Perimetersystem“ (siehe Lit. [10]) weist das „lineare“ 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether auf: G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 104–105.
- [12] G. D. Stucky in *Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds* (Hrsg.: A. W. Langer) (*Adv. Chem. Ser.* **1974**, *130*, Kap. 3).

Die Pyrolyse von Tetranitromethan in der Gasphase**

Von Hans Bock* und László Zánthy

C(NO₂)₄, eine farblose Flüssigkeit mit Siedepunkt 126 °C, enthält über 65 Gew.-% Sauerstoff und ist damit eines der sauerstoffreichsten Methan-Derivate. Außer seiner Anwendung als Nitrierungsreagens^[1a] dient es daher als Zusatz zu Treib- und Sprengstoffen^[1b,c]. Aus diesem Grunde haben wir uns für seine thermische Zersetzung in der Gasphase^[2] interessiert, die sich wie bei anderen Verbindungen mit Explosionsneigung, z.B. Alkylaziden^[3a], Diazoalkanen^[3b,c] oder sogar dem schlagempfindlichen S₄N₄^[3d], unter angelehnt unimolekularen Bedingungen mit photoelektronen(PE)-spektroskopischer Gasphasen-Analytik^[3e] gefahrlos untersuchen läßt (Abb. 1).

Im Ionisationsmuster von C(NO₂)₄, welches nach einer Elektronenbeugungsanalyse in der Gasphase eine Struktur mit der seltenen Symmetrie S_4 aufweist^[4a] (vgl. Abb. 1 oben links), sind sechs Banden mit Maxima bei 12.6, 13.3, 14.32, 17.6 und 18.6 eV im Intensitätsverhältnis 4:6:1:1:4:4 zu erkennen. Diese lassen sich durch Koopmans'-Korrelation, $IE_n^* = -\epsilon_j^{AM1}$, mit AM 1-berechneten Eigenwerten^[4b] insgesamt zwanzig Radikalkationen-Zuständen der irreduziblen Darstellungen $T_{\text{red}} = 5a + 5b + 5e$ zuweisen. Danach entspricht die erste Bande vier Sauerstoffelektronenpaar-Ionisierungen und die zweite vier mit überwiegenden n_O-Anteilen sowie drei vom σ_{CNO} -Typ^[4b]. Die geometrieoptimierten AM1-Rechnungen reproduzieren die S_4 -Struktur, liefern eine Bildungsenthalpie ΔH_f^{AM1} von +420 kJ mol⁻¹ und suggerieren eine Ladungsverteilung $>C(+0.02)-N(+0.46)-O(-0.23)$ mit positiver Teilladung an den N-Zentren^[4c].

Die in Abständen von 30 K aufgenommenen PE-Spektren^[5] von C(NO₂)₄ (Abb. 1) zeigen (Schema 1), daß seine Zersetzung bei 520 K beginnt und bei 610 K vollständig erfolgt; als Zerfallsprodukte lassen sich anhand ihrer nadelartigen Ionisationsmuster^[6] zweifelsfrei und ausschließlich

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. L. Zánthy [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main

[+] Ständige Adresse:
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie
Eötvös Universität
Pazmany setany 2, H-1518 Budapest (Ungarn)

[**] Gasphasen-Reaktionen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 89. Mitteilung: [3b].

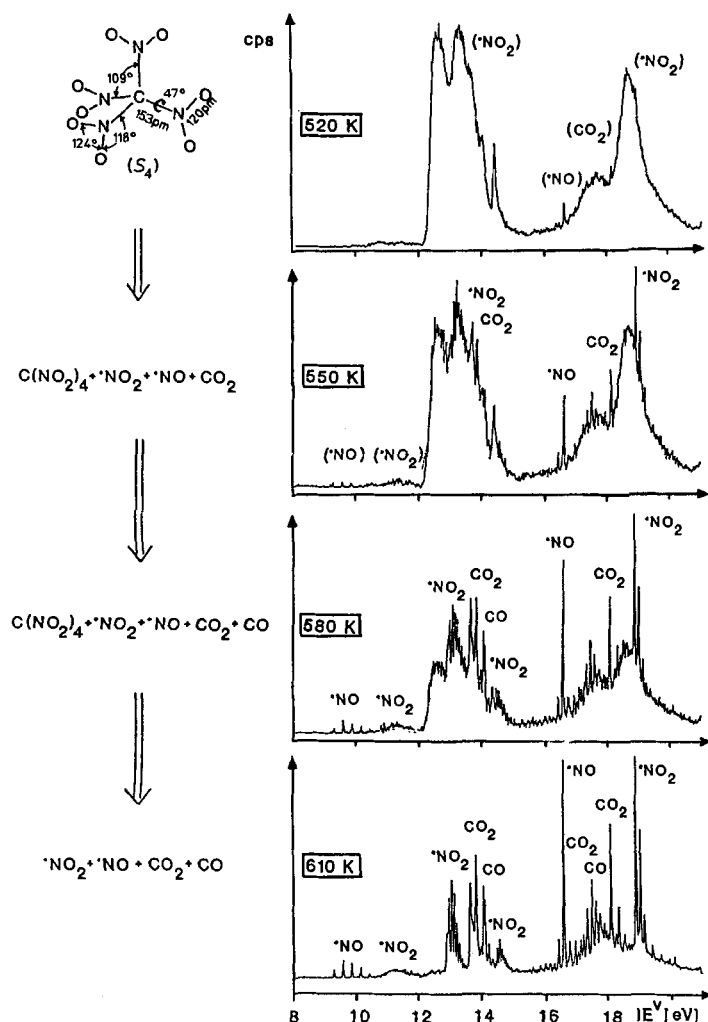
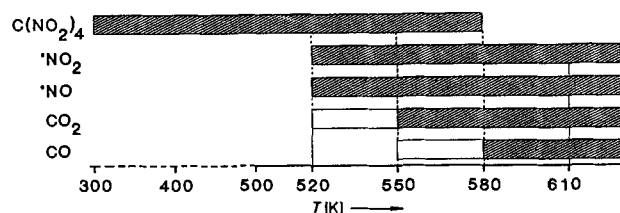


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Tetranitromethan beim Erhitzen in einem Strömungsröhr unter 10^{-4} mbar Druck auf 520, 550, 580 und 610 K (vgl. Text; cps = „counts per second“).

$\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{NO}$, CO_2 und oberhalb 580 K CO erkennen; O_2 oder N_2 entstehen nicht.



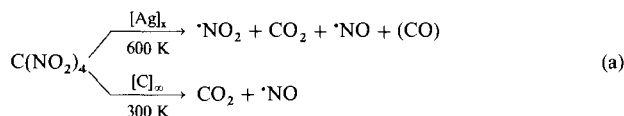
Schema 1. Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung der Pyrolyse von $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ bei 10^{-4} mbar.

Die PE-spektroskopisch analysierte Temperaturabhängigkeit des $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ -Zerfalls unter angenähert unimolekularen Bedingungen führt zu einem Vorschlag (Schema 2) für dessen Ablauf.

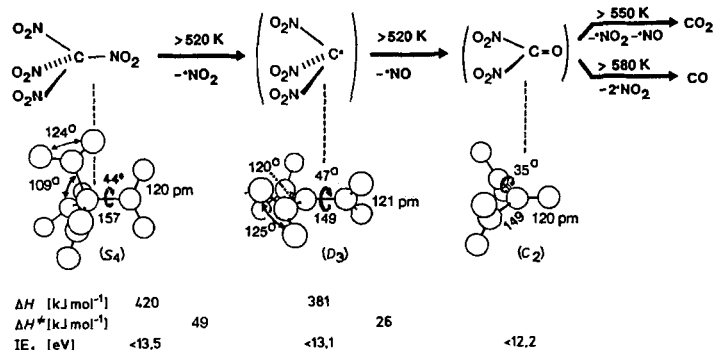
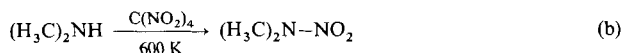
Für die Diskussion des $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ -Pyrolyseverlaufes sei vorab darauf hingewiesen, daß sich die postulierten Zwischenprodukte auch bei Durchführung im internen Ofen des Hochleistungs-PE-Spektrometers^[5a] nicht nachweisen lassen und ihre Halbwertszeit $t_{1/2}$ daher kleiner als 10^{-4} s sein sollte. Die als Anfangsschritt angenommene Dissoziation in $\cdot\text{NO}_2$ und Trinitromethyl-Radikale ist in Einklang mit dem im Heliumstrom nachgewiesenen unimolekularen Zerfall^[2];

die Aktivierungsenthalpie des „energiereichen“ $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ für die $\cdot\text{NO}_2$ -Eliminierung wird von geometrieoptimierten AM 1-Rechnungen^[4c, 7a] übereinstimmend mit der unter den gewählten Bedingungen niedrigen Zerfallstemperatur von nur 520 K^[7b] geringer abgeschätzt als nach den Kinetik-Meßdaten^[2] erwartet. Für das Trinitromethyl-Radikal wird eine Bildungsenthalpie von $+381 \text{ kJ mol}^{-1}$ und planare D_3 -Struktur vorausgesagt^[7c]. Ein weiterer möglicher Reaktionskanal, in welchem sich nach der Isomerisierung $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}-\text{NO}_2 \rightarrow (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}-\text{ONO}$ zuerst $\cdot\text{NO}$ zum $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}-\text{O}\cdot$ -Radikal abspalten sollte, wird wegen der nach AM1-Rechnungen hohen Isomerisierungsenthalpie ($> 500 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[7d] ausgeschlossen. Als zweiter Schritt wird eine $\cdot\text{NO}$ -Eliminierung zu $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ postuliert (Schema 2); auch dieses zweite Zwischenprodukt läßt sich trotz seiner nach AM 1-Rechnungen wesentlich günstigeren Bildungsenthalpie und niedrigeren ersten Ionisierungsenergie^[7e] PE-spektroskopisch ebenfalls nicht nachweisen. Es ist jedoch unter allen spekulativen Vorläufern am besten geeignet, das Entstehen der beobachteten Endprodukte CO_2 und CO in verschiedenen Reaktionskanälen $> 550 \text{ K}$ und $> 580 \text{ K}$ (Schemata 1 und 2) zu erklären, da O_2 und N_2 auch nicht in Spuren nachzuweisen sind.

Die thermische Zersetzung von gasförmigen Tetranitromethan unter vermindertem Druck ist zusätzlich an Festkörpern wie Silberwolfe und Kohle [Gl. (a)] sowie in Cothermolysen mit organischen Verbindungen [Gl. (b)] untersucht worden^[8a].



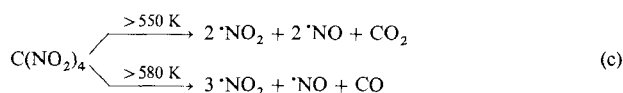
An Silberwolfe entsteht bei 600 K zusätzlich zu $\cdot\text{NO}_2$ und CO_2 sowie Spuren von CO nach Ausweis der PES-Bandenintensitäten lediglich etwa ein Drittel des bei der Thermolyse beobachteten $\cdot\text{NO}$, ein Befund, der auf eine vorangehende Chemisorption an der Silberoberfläche hinweist. Die größten Unterschiede werden bei Umsetzung an aktivierter Kohle^[5b] beobachtet: Die Zersetzung erfolgt bereits bei Raumtemperatur und als gasförmige Produkte bilden sich nur $\cdot\text{NO}$ und (wenig) CO_2 . Die hierdurch nahegelegte Kohle-Nitrierung und -Oxidation ist in Einklang mit der in zusätzlichen Desorptionsversuchen bei Erwärmen auf 350 K beobachteten Verpuffung der Kohle. Eine Gasphasen-Nitrierung gelingt bei Cothermolyse mit Dimethylamin oberhalb 600 K [Gl. (b)]^[5b].



Schema 2. Vorschlag für den Verlauf der $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ -Pyrolyse (fett: PES-Analytik), gestützt durch Ergebnisse von AM1-Rechnungen (vgl. Text).

Hierbei scheiden sich im Reaktionsrohr außerhalb der Ofenzone gelbe Kristalle ab, die durch ihren Schmelzpunkt von $58^\circ\text{C}^{[8a, b]}$ und durch ihr $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$, $\delta = 2.66$ (s)) $^{[8a, c]}$ als Dimethylnitramin identifiziert werden.

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$ gehört somit zu den wenigen Verbindungen, die wie Azodicarbonitril ($\rightarrow \text{N}_2 + \text{NC-CN}^{[9a]}$), Methylazid ($\rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{HCN}^{[2a]}$) oder Tetracyan-*para*-benzochinon ($\rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{NC-C}\equiv\text{C-CN}^{[9b]}$) beim Erhitzen vollständig in thermodynamisch günstige, gasförmige Bestandteile zerfallen [Gl. (c)]. Die hierbei freiwerdende Reaktionsenergie und die gleichzeitige Volumenvermehrung raten daher zu dessen vorsichtiger Handhabung $^{[1b, c]}$.



Die unter den hier gewählten Bedingungen $^{[5]}$ gefahrlos möglichen thermischen Zersetzungen organischer Nitroverbindungen RNO_2 und RONO liefern interessante Informationen, so über die chemische Aktivierung $^{[10]}$ (vgl. $^{[3a]}$) des bei Thermolyse von Allylnitrit unter NO -Abspaltung gebildeten Propanals, welches bereits 400 K unter seiner Decarbonylierungstemperatur weiter in $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO}$ zerfällt. Die Untersuchungen werden deshalb an anderen Methan-Derivaten wie $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ oder $\text{H}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ fortgeführt $^{[8a, 11]}$.

Eingegangen am 30. Januar 1992 [Z 5157]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$, 509-14-8; $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, 7408-95-9; $\text{CO}(\text{NO}_2)_2$, 141556-29-8; NO_2 , 10102-44-0; NO , 10102-43-9; CO_2 , 124-38-9; CO , 630-08-0.

- [1] a) Vgl. z.B. O. V. Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. Schwarz, A. Segnitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* 1952–7, Bd. X/1 (Stickstoff-Verbindungen I, Teil 1), Thieme, Stuttgart, 1971, S. 9f; b) In den Chemical-Abstracts-Registern 1967–1991 sind hierzu insgesamt 54 Zitate angegeben; c) Vgl. beispielsweise M. I. Trtanj, z.B. Maksimovic, A. A. Vlakov, V. N. Djakovic, *J. Hazard. Mater.* **1988**, 19, 161, zit. Lit.
- [2] J. M. Sullivan und A. E. Axworthy (*J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3366) haben im Heliumstrom in einem Durchflußreaktor für $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ einen unimolekularen Zerfall erster Ordnung, $k_1 = 10^{17.53} \exp(-40.875/RT) \text{ s}^{-1}$, bestimmt und wegen des hohen Arrhenius-Faktors und der Aktivierungsenergie von $41 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Dissoziation $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C-NO}_2 \rightarrow (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}^\cdot + \text{NO}_2$ vorgeschlagen.
- [3] a) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 504; b) H. Bock, B. Berkner, B. Hierholzer, D. Jaculi, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, im Druck; c) H. Bock, G. Tschmutowa, H.-P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068; d) H. Bock, B. Solouki, H.-W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1984**, 24, 4425; e) Überblick: H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 31.
- [4] a) N. I. Sadova, N. I. Popik, L. V. Vil'kov, *J. Mol. Struct.* **1976**, 31, 399. b) Die AM1-Rechnungen liefern als Eigenwerte $-e^{AM1} [\text{eV}]$ für die Radikalkationen-Zustände mit folgenden überwiegenden Anteilen: $n_0 \approx 13.5$ (9e, 9a, 9b) und ≈ 14.3 (8a, 7e, 7a), $\sigma_{\text{CNO}} \approx 13.6$ (8b, 8e) und ≈ 15.2 (7a) sowie $\pi_{\text{NO}} \approx 19.8$ (6e, 6a, 6b) und ≈ 20.9 (5e, 5b, 5a). c) Weitere AM1-Ergebnisse: $\Delta H_f^\circ = 402 \text{ kJ mol}^{-1}$; $d_{\text{CN}} = 157 \text{ pm}$, $d_{\text{NO}} = 120 \text{ pm}$, $\text{NCN } 109^\circ$, $\text{CNO} = 118^\circ$, $\text{ONO} = 124^\circ$; $q_{\text{C}} = +0.02$, $q_{\text{N}} = +0.46$, $q_{\text{O}} = -0.24$ und -0.23 .
- [5] Die Pyrolysen wurden in zwei Versuchsanordnungen [3 d] durchgeführt: a) Zersetzung in der Kurzwegpyrolyse-Apparatur des Hochleistungs-PE-Spektrometers Leybold Heraeus UPG 200 (H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 432), bei welcher der Abstand Ofenende-Meßzone nur etwa 2 cm beträgt. Das zusätzlich durch Elektronenstoß beheizte Molybdänrohr ist locker mit feiner Quarzwolle gefüllt. b) Externe Pyrolyse in einem Röhrenofen-beheizten Reaktionsrohr aus Quarz, welches mit dem Spektrometer durch einen Schliff NS 14.5 verbunden und ebenfalls locker mit Quarz- oder Silberwolle oder Kohle (Strem Activated Carbon 06-0050) zwischen Quarzwolllenpropfen gefüllt ist. Die Kohlefüllung wird in der Apparatur vor den Umsetzungen jeweils 3 h durch Überleiten von H_2 bei 870 K aktiviert. Alle PE-Spektren sind mit den nadelartigen $^2\text{P}_{3/2}$ -Ionisationsbanden von Xe (12.13 eV [6]) und Ar (15.76 eV [6]) geeicht.

- [6] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halstead Press, New York, 1981.
- [7] a) Die AM 1-Abschätzung der Aktivierungsenthalpie erfolgte unter folgenden Näherungsannahmen: Unter Geometrieoptimierung des Restmoleküls wird eine σ_{CN} -Bindung in 5 pm-Schritten verlängert und hierbei auf eine CI-Verfeinerung verzichtet. b) Für sieben thermische Fragmentierungen verschiedenartiger Moleküle unter gleichen Bedingungen ergibt sich zwischen den experimentell ermittelten Zersetzungstemperaturen T_{zerfall} und den berechneten Aktivierungsenergien ΔH° die lineare Regression $\Delta H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}] = 387 + 0.797 T_{\text{zerfall}} [\text{K}]$ (O. M. Nefedov, V. A. Korolev, L. Zanathy, b. Solouki, H. Bock, *Mendeleev Commun.* **1992**, im Druck; $\sigma = 0.948$). Einsetzen von $T_{\text{zerfall}} = 550 \text{ K}$ würde übereinstimmend $\Delta H^\circ \approx 44 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefern. c) Weitere AM 1-Resultate: $d_{\text{NO}} = 121 \text{ pm}$, Ladungsverteilung: $\text{C}(-0.02)-\text{N}(+0.51)-\text{O}(-0.25)$. d) Zur Abschätzung der Isomerisierungsbarriere wird der Winkel CNO einer Nitrogruppe ausgehend von 118° [4 c] in 6° -Schritten verkleinert und jeweils eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt: bei $\text{CNO} = 102^\circ$ hat sich die CN-Bindungslänge erst um $\Delta d_{\text{CN}} \approx 30 \text{ pm}$ verlängert; die Bildungsenthalpie-Differenz beträgt jedoch bereits $\Delta \Delta H_f^\circ = +506 \text{ kJ mol}^{-1}$. Möglicherweise wird die Isomerisierung zusätzlich sterisch behindert. e) Weitere AM1-Resultate (vgl. Schema 2): $d_{\text{NO}} = 121 \text{ pm}$, Ladungsverteilung in $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C} = \text{O}: \text{O}(-0.11) = \text{C}(+0.30)-\text{N}(+0.43)-\text{O}(-0.27)$.
- [8] a) L. Zanathy, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. D. Emmons, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4387; $F_p = 58-58^\circ\text{C}$; c) A. H. Lamber-ton, O. Sutherland, J. E. Thorpe, H. M. Yusuf, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 6.
- [9] a) H. Bock, R. Dammel, P. Lorenzak, C. Wentrup, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 59; b) H. Bock, R. Baur, K. Oswald, unveröffentlicht; vgl. Dissertation, R. Baur, Universität Frankfurt, 1991.
- [10] Vgl. W. S. Chin, C. Y. Mok, H. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2053; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, 57, 213.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (24. Mai 1992): Die Thermolyse von Tetranitromethan ist mit nahezu gleichem Ergebnis auch von L. K. Koo, W. S. Chin, C. Y. Mok, H. H. Huang durchgeführt worden (C. Y. Mok, persönliche Mitteilung; vgl. *Bull. Singapore Nat. Inst. Chem.* **1990**, 18, 121). Über ein Zwischenprodukt der Nitrierung von Naphthalin mit Tetranitromethan wurde jüngst berichtet: L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 566.

Mehrzählige makrocyclische Lewis-Säuren: Freisetzung von „[12]-Mercuracarborand-4“ aus seinem Iodid-Komplex und die Struktur des Dihydrats seines Tetrakis(tetrahydrofuran)-Komplexes**

Von Xiaoguang Yang, Stephen E. Johnson, Saeed I. Khan und M. Frederick Hawthorne*

Einfache Lewis-Säuren werden zur Unterstützung einer Vielzahl von C-C-Verknüpfungsreaktionen eingesetzt $^{[1]}$. „Mehrzählige“ Lewis-Säuren, d.h. solche mit mehreren elektrophilen Zentren, bieten zusätzlich die Möglichkeit einer spezifischen Substratbindung, und können dadurch mit hoher Chemo- und Stereoselektivität katalytisch wirksam werden. Die Komplexierung von Anionen durch multifunktionelle elektrophile Wirte ist darüber hinaus für die molekulare Erkennung, die Enzymmodellierung, die homogene Katalyse sowie für Ionentransportvorgänge von großer Bedeutung $^{[2]}$. In den letzten zwanzig Jahren wurde die Komplexierung elektrophiler Gäste intensiv untersucht $^{[3]}$, während die Komplexierung von Anionen sich weitgehend auf die Verwendung makrocyclischer Ammoniumsalze als Wirtmoleküle $^{[4]}$ für einfache Anionen beschränkte. Erst seit kurzem ist bekannt, daß auch mehrzählige Lewis-Säuren als Wirtmoleküle fungieren können $^{[5-8]}$. Wir berichteten kürzlich über die Chlorid- und Iodid-Komplexe der neuartigen makrocyclischen, mehrzähligen Lewis-Säure „[12]-Mercu-

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. X. Yang, Dr. S. E. Johnson, Dr. S. I. Khan
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.