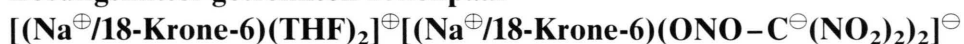


Wechselwirkungen in Kristallen, 35 [1, 2]

Einkristallzüchtung von $\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3$ [***] aus Etherlösungen zu einem polymeren Band $[(\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3)\text{Dioxan}]_{\infty}$ und einem Lösungsmittel-getrennten Ionenpaar



Interactions in Crystals, 35 [1, 2]

Single Crystal Growths of $\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3$ [***] from Ether Solutions to a Polymer Band $[(\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3)\text{Dioxane}]_{\infty}$ and to a Solvent-Separated Ion Pair $[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-Crown-6})(\text{THF})_2]^{\oplus}[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-Crown-6})(\text{ONO}-\text{C}^{\ominus}(\text{NO}_2)_2)_2]^{\ominus}$

H. Bock^{a,*}, T. Hauck^a, C. Näther^a, Z. Havlas^b

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

^b Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Flemingovo Nam 2, CZ-16610 Prag, Tschechische Republik

Z. Naturforsch. **49b**, 1012–1020 (1994); eingegangen am 31. Januar 1994

Trinitromethanide Salts, Single Crystal Structure, MNDO Calculations, Solvation Effects

The sodium salt of the most simple polynitro-substituted hydrocarbon anion, $\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3$, (for a hazard warning cf. [***]) crystallizes from ether solutions without and with addition of 18-crown-6 either in a polymer band, $[(\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3)\text{dioxane}]_{\infty}$, or as a solvent-separated ion pair, $[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-crown-6})(\text{THF})_2]^{\oplus}[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-crown-6})(\text{O}_2\text{N}-\text{C}^{\ominus}(\text{NO}_2)_2)_2]^{\ominus}$. The Na^{\oplus} cations are each 8-fold coordinated in hexagonal bipyramidal arrangement. According to extensive quantum-chemical calculations based on the structure coordinates, the formation of these novel salts can be traced back to the charge distribution in the anions $\text{C}^{\ominus}(\text{NO}_2)_3$, which due to negatively charged oxygen centers are favorable complex ligands. The structure determining effects of solvation are discussed.

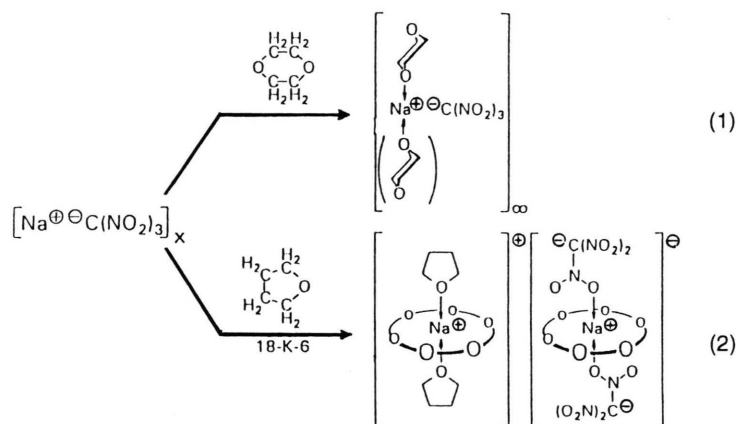
Ausgangspunkt

Nitrogruppen gehören zu den stärksten π -Akzeptor-Substituenten. Die energetisch günstige Lokalisierung negativer Teilladungen an ihren Sauerstoffzentren ist durch vielfältige Meßdaten und durch quantenchemische Berechnungen gesichert: So unterscheiden sich die pK_a -Werte von Phenol und 4-Nitrophenol in Dimethylsulfoxid um sieben Zehnerpotenzen [3], aus Diphenylnitromethan lassen sich nach Ansäuern seiner Natriumsalz-Lösung Kristalle des aci-Nitro-Dimeren $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}=\text{N}(\text{OHO})_2\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ züchten [4] und das zweifache Trinitromethan-Addukt an Dioxan $(\text{O}_2\text{N})_3\text{CH}\cdots\text{O}(\text{H}_2\text{CCH}_2)_2\text{O}\cdots\text{HC}(\text{NO}_3)_2$ weist nach Recherche im Cambridge Strukturdaten-Register die bislang kürzesten Kohlenwasserstoff-H-Brücken $\text{C}(\text{H})\cdots\text{O}$ von nur 294 pm Länge auf [1].

Auf der Suche nach weiteren ungewöhnlichen Eigenschaften, insbesondere von Polynitro-Kohlenwasserstoffen, haben wir das erstmals 1899 beschriebene Natriumtrinitromethanid [5, ***] aus aprotischen Etherlösungen ($c_{\text{H}^{\oplus}} \leq 1$ ppm) ohne oder mit Zusatz von 18-Krone-6 kristallisiert [2]. Nach den durchgeführten Strukturbestimmungen (Exp. Teil) werden hierbei zwei verschiedenartige Salze der bislang unbekanntenen [6, 7] Typen (1) und (2) erhalten.

Das aus Dioxan-Lösung auskristallisierende Salz (1) besteht aus Polymer-Bändern von Trinitromethanid-Anionen $(\text{C}^{\ominus}(\text{NO}_2)_3)_{\infty}$, in denen die Kationen Na^{\oplus} jeweils zweifach an drei Anionen koordiniert sind, und senkrecht zu diesen Ebenen durch Dioxan-Liganden überbrückt werden, welche die Na^{\oplus} -Koordinationszahlen in hexagonal-bipyramidaler Anordnung [6] auf jeweils acht erhöhen (Abb. 1). Das aus einer 0,1 molaren Lösung von 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran kristallisierende Salz (2) besteht aus solvens-getrenn-

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Bock.



ten Kationen und Anionen, welche im Kristallgitter in Schichten optimal gepackt sind (Abb. 2). Beide Na^{\oplus} -Ionen sind von den Liganden 18-Krone-6 in nahezu identischer konformativer Anordnung sechsfach solvatisiert und durch zu-

sätzliche hexagonal-bipyramidale Koordination von zwei Lösungsmittel-Molekülen THF entsteht das Solvatkomplex-Kation oder von zwei (!) Anionen $\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ das Solvatkomplex-(Tripelion)-Anion.

Anion $\text{C}(\text{NO}_2)_3$

Bindungsabstände [pm]

C(1)–N(1)	138,2(1)	C(1)–N(2)	145,0(2)
C(1)–N(1B)	138,2(1)	N(1)–O(1)	124,1(1)
N(1)–O(2)	124,9(1)	N(2)–O(3)	122,5(1)
N(2)–O(3A)	122,5(1)		

Bindungswinkel [°]

N(1)–C(1)–N(2)	117,4(1)	N(1)–C(1)–N(1B)	125,2(1)
N(2)–C(1)–N(1B)	117,4(1)	C(1)–N(1)–O(1)	118,3(1)
C(1)–N(1)–O(2)	120,6(1)	O(1)–N(1)–O(2)	121,1(1)
C(1)–N(2)–O(3)	117,6(1)	C(1)–N(2)–O(3A)	117,6(1)
O(3)–N(2)–O(3A)	124,8(1)		

Torsionswinkel [°]

N2 C1 N1 O1	–8,5(0,1)	N2 C1 N1 O2	171,6(0,1)
N1B C1 N1 O1	171,5(0,1)	N1B C1 N1 O2	–8,4(0,1)
N1 C1 N2 O3	126,8(0,1)	N1 C1 N2 O3A	–53,2(0,1)
N1B C1 N2 O3	–53,2(0,1)	N1B C1 N2 O3A	126,8(0,1)

 Na^{\oplus} -Koordination

Bindungsabstände [pm]

Na(1)–O(2)	253,0(1)	Na(1)–O(4)	236,9(1)
Na(1)–O(1)	267,1(1)	Na(1)–O(2A)	256,1(1)

Bindungswinkel [°]

O(2)–Na(1)–O(4)	98,7(1)	O(4)–Na(1)–O(2A)	85,4(1)
O(2)–Na(1)–O(1A)	112,3(1)	O(4)–Na(1)–O(1A)	88,3(1)
O(2)–Na(1)–O(1B)	173,7(1)	O(4)–Na(1)–O(1B)	84,4(1)
O(1A)–Na(1)–O(1B)	73,1(1)	O(2)–Na(1)–O(2A)	64,6(1)
O(1A)–Na(1)–O(2A)	48,9(1)	O(1B)–Na(1)–O(2A)	121,3(1)
O(2)–Na(1)–O(2B)	62,5(1)	O(2)–Na(1)–O(2C)	125,1(1)
O(4)–Na(1)–O(2C)	93,8(1)	O(2A)–Na(1)–O(2C)	170,2(1)
O(2)–Na(1)–O(4A)	89,1(1)	O(4)–Na(1)–O(4A)	170,9(1)

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für Natrium-Trinitromethanid-Dioxan* (Numerierung: Abb. 1).

* at(A–C) bezieht sich jeweils auf symmetrieäquivalente Zentren.

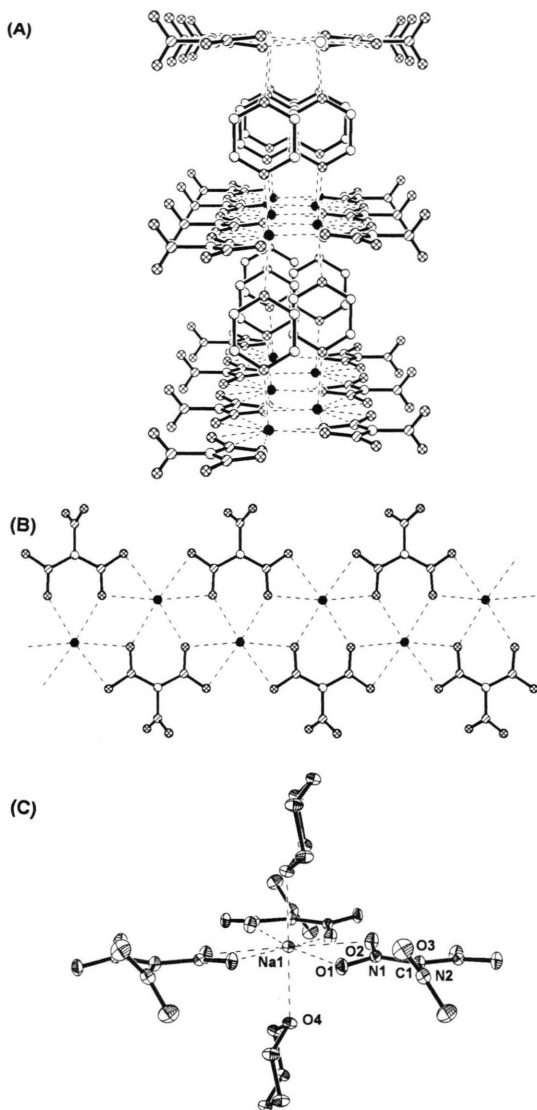


Abb. 1. Einkristallstruktur von Natrium-Trinitromethanid-Dioxan (1) (○: C, ⊙: N, ⊗: O, ●: Na): (A) Gitteranordnung (Einheitszelle $C2/c$ mit $Z = 4$) in Y-Richtung, (B) $[\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3]_{\infty}$ -Schicht in X,Y-Ebene und (C) Umgebung von Na^{\oplus} mit 50% thermischen Ellipsoiden und Numerierung.

Kristallzüchtung und Strukturbestimmungen

Das polymere Band $[(\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3) \text{Dioxan}]_{\infty}$

Die aus etwa 0,08-molarer Natrium-Trinitromethanid-Lösung nach zweitägigem Stehen bei 280 K auskristallisierten hellgelben Blöcke enthalten das polymere Dioxan-Addukt (1), dessen

Struktur im gekühlten N_2 -Strom bei 150 K bestimmt wurde (Exp. Teil; Abb. 1 und Tab. I).

Das monokline Gitter von Natrium-Trinitromethanid-Dioxan (Abb. 1: A) enthält Bänder aus polykoordinierten Anionen ($\dots \text{O}_2\text{N})_2^{\ominus}\text{C}-\text{NO}_2$ (Abb. 1: B), welche über zwei, um $\omega(\text{N}_2\text{C}-\text{NO}_2) = 8^\circ$ verdrehte Nitrogruppen jeweils durch zwei Kationen Na^{\oplus} verknüpft sind. Die Bindungslängen betragen 138 pm für CN und 124 bis 125 pm für NO (Tab. I). Die dritte Nitrogruppe ist an der Bandverknüpfung unbeteiligt und mit $\omega(\text{N}_2\text{C}-\text{NO}_2) = 53^\circ$ wesentlich stärker aus der N_3C -Ebene verdreht; hierdurch verlängert sich die CN-Bindung um 7 auf 145 pm und die NO-Abstände verkürzen sich geringfügig auf 122 bis 123 pm. Zusätzlich werden Winkeländerungen sichtbar. Der Winkel $\sphericalangle \text{NCN}$, der bei weitgehender Einebnung zweier O_2N -Gruppen wegen der überlappenden van der Waals-Radien der Sauerstoffe auf 125° gedehnt ist, nimmt bei ihrer Verdrehung um 53° auf 117° ab, während sich der Winkel $\sphericalangle \text{ONO}$ von 121° auf 125° öffnet (Tab. I). Jedes der Kationen Na^{\oplus} ist mit Abständen $\text{Na}^{\oplus}\dots\text{O}$ zwischen 253 und 267 pm zweifach an zwei O_2N -Gruppen und zweimal einfach an O-Zentren verschiedener O_2N -Gruppen gebunden. Hierdurch resultiert die gegeneinander versetzte und untereinander verschränkte Anordnung der Anionen ($\dots \text{O}_2\text{N})_2^{\ominus}\text{C}-\text{NO}_2$ innerhalb der leicht gewellten ($\omega(\text{N}_2\text{C}-\text{NO}_2) = 8^\circ$) Polymer-Bänder, welche durch Koordination über Dioxan-Moleküle mit relativ kurzen Abständen $\text{Na}^{\oplus}\dots\text{O}$ von nur 237 pm verknüpft sind. Hierbei erreichen die Na^{\oplus} -Zentren die Koordinationszahl acht [8–12] in angenähert hexagonal-bipyramidaler Anordnung [6]. Diese läßt sich vorteilhaft durch die maximale Auslenkung Δ der Sauerstoff-Zentren aus einer idealisierten Hexagon-Ebene und aus der hierauf senkrechten Achse um $90^\circ - \alpha$ kennzeichnen, welche für das polymere Band $[(\text{Na}^{\oplus}\text{C}(\text{NO}_2)_3) \text{Dioxan}]_{\infty}$ $\Delta = \pm 20$ pm und $\alpha = 12^\circ$ betragen.

Das Lösungsmittel-getrennte Ionenpaar

$[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-Krone-6})(\text{THF})_2]^{\oplus}[(\text{Na}^{\oplus}/18\text{-Krone-6})(\text{O}_2\text{N}-\text{C}^{\ominus}(\text{NO}_2)_2)_2]^{\ominus}$

Aus einer 0,1 molaren (18-Krone-6)-Lösung in Tetrahydrofuran kristallisieren ebenfalls hellgelbe Blöcke eines solvatisierten Natrium-Trinitromethanid-Salzes (Exp. Teil), welche jedoch

Anion C(NO₂)₃

Bindungsabstände [pm]

C(1)–N(1)	136,2(2)	C(1)–N(2)	137,3(3)
C(1)–N(3)	145,4(2)	N(1)–O(1)	125,6(3)
N(1)–O(2)	124,0(2)	N(2)–O(3)	123,1(2)
N(2)–O(4)	125,1(2)	N(3)–O(5)	121,6(2)
N(3)–O(6)	121,4(2)		

Bindungswinkel [°]

N(1)–C(1)–N(2)	127,6(2)	N(1)–C(1)–N(3)	116,0(2)
N(2)–C(1)–N(3)	116,4(1)	C(1)–N(1)–O(1)	116,0(2)
C(1)–N(1)–O(2)	120,8(2)	O(1)–N(1)–O(2)	123,3(2)
C(1)–N(2)–O(3)	121,1(1)	C(1)–N(2)–O(4)	115,8(2)
O(3)–N(2)–O(4)	123,1(2)	C(1)–N(3)–O(5)	117,4(2)
C(1)–N(3)–O(6)	118,3(2)	O(5)–N(3)–O(6)	124,3(2)

Torsionswinkel [°]

N2 C1 N1 O1	–178,0(0,2)	N2 C1 N1 O2	2,0(0,3)
N3 C1 N1 O1	3,6(0,2)	N3 C1 N1 O2	–176,4(0,2)
N1 C1 N2 O3	–0,9(0,3)	N1 C1 N2 O4	178,1(0,2)
N3 C1 N2 O3	177,4(0,2)	N3 C1 N2 O4	–3,5(0,2)
N1 C1 N3 O5	95,5(0,2)	N1 C1 N3 O6	–85,6(0,2)
N2 C1 N3 O5	–83,1(0,2)	N2 C1 N3 O6	95,8(0,2)

Na[⊕]-Koordinations

Bindungsabstände [pm]

Na(1)–O(7)	274,4(1)	Na(2)–O(13)	235,9(2)
Na(1)–O(8)	279,4(1)	Na(1)–O(9)	278,5(2)
Na(1)–O(1)	243,1(2)	Na(2)–O(10)	276,6(1)
Na(2)–O(11)	271,0(1)	Na(2)–O(12)	281,9(2)
Na(2)–O(13)	235,9(2)		

Bindungswinkel [°]

O(1)–Na(1)–O(7)	76,9(1)	O(1)–Na(1)–O(8)	82,5(1)
O(7)–Na(1)–O(8)	60,8(1)	O(1)–Na(1)–O(9)	83,1(1)
O(7)–Na(1)–O(9)	119,2(1)	O(8)–Na(1)–O(9)	60,0(1)
O(1)–Na(1)–O(1 A)	180,0(1)	O(9)–Na(1)–O(1 A)	96,9(1)
O(1)–Na(1)–O(7 A)	103,1(1)	O(7)–Na(1)–O(7 A)	180,0(1)
O(9)–Na(1)–O(7 A)	60,8(1)	O(8)–Na(1)–O(1 A)	97,5(1)
O(7)–Na(1)–O(8 A)	119,2(1)	O(8)–Na(1)–O(8 A)	180,0(1)
O(9)–Na(1)–O(8 A)	120,0(1)	O(9)–Na(1)–O(9 A)	180,0(1)
O(10)–Na(2)–O(11)	60,9(1)	O(10)–Na(2)–O(12)	119,7(1)
O(11)–Na(2)–O(12)	60,0(1)	O(10)–Na(2)–O(13)	93,3(1)
O(11)–Na(2)–O(13)	84,2(1)	O(12)–Na(2)–O(13)	92,2(1)
O(10)–Na(2)–O(10 A)	180,0(1)	O(11)–Na(2)–O(10 A)	119,1(1)
O(12)–Na(2)–O(10 A)	60,3(1)	O(11)–Na(2)–O(11 A)	180,0(1)
O(13)–Na(2)–O(11 A)	95,8(1)	O(11)–Na(2)–O(12 A)	120,0(1)
O(12)–Na(2)–O(12 A)	180,0(1)	O(10)–Na(2)–O(13 A)	86,7(1)
O(12)–Na(2)–O(13 A)	87,8(1)		

18-Krone-6

Bindungsabstände [pm]

O(7)–C(12)	141,9(3)	O(7)–C(13)	142,6(2)
O(8)–C(14)	142,5(2)	O(8)–C(15)	142,1(3)
O(9)–C(16)	141,7(2)	O(9)–C(11 A)	142,7(3)
C(11)–C(12)	148,1(3)	C(11)–O(9 A)	142,7(3)
C(13)–C(14)	148,9(3)	C(15)–C(16)	148,0(3)

Bindungswinkel [°]

C(12)–O(7)–C(13)	111,6(2)	C(14)–O(8)–C(15)	111,7(1)
C(16)–O(9)–C(11 A)	111,7(2)	C(12)–C(11)–O(9 A)	108,9(2)
O(7)–C(12)–C(11)	108,5(2)	O(7)–C(13)–C(14)	108,3(2)
O(8)–C(14)–C(13)	108,7(1)	O(8)–C(15)–C(16)	108,9(1)
O(9)–C(16)–C(15)	109,2(2)		

Torsionswinkel [°]

C13 O7 C12 C11	176,9(0,2)	C12 O7 C13 C14	171,3(0,2)
C15 O8 C14 C13	–176,6(0,2)	C14 O8 C15 C16	–175,8(0,2)
C11 A O9 C16 C15	173,4(0,2)	O9 A C11 C12 O7	–65,1(0,2)
O7 C13 C14 O8	65,6(0,2)	O8 C15 C16 O9	–63,3(0,2)

Table II. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für Natrium-Trinitromethanid-(18-Krone-6)-Tetrahydrofuran* (Numerierung: Abb. 2).

* at(A–C) bezieht sich jeweils auf symmetrieäquivalente Zentren.

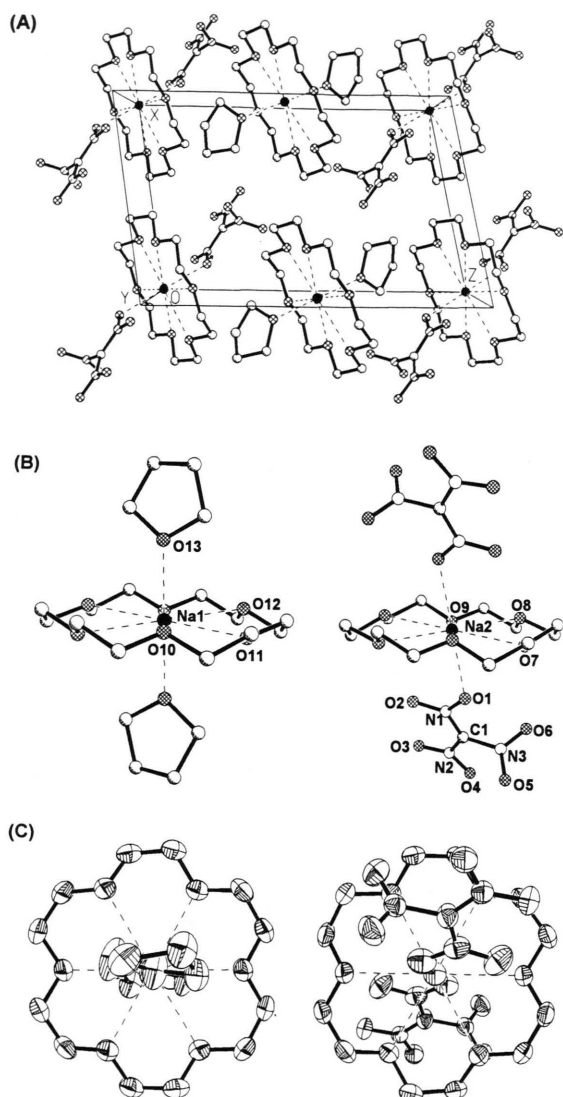


Abb. 2. Einkristallstruktur von Natrium-Trinitromethanid-(18-Krone-6)-Tetrahydrofuran (2) (○: C, ∅: N, ⊗: O, ●: Na). (A) Gitteranordnung (Einheitszelle $P\bar{1}$ mit $Z = 1$) in Y-Richtung, (B) Kation $[(Na^{\oplus}/18\text{-Krone-6})(THF)_2]$ sowie Anion $[(Na^{\oplus}/18\text{-Krone-6})-(^{\ominus}C(NO_2)_3)_2]^{\ominus}$ in Seitenansicht mit Numerierung und (C) Kation sowie Anion in Aufsicht mit 50% thermischen Ellipsoiden.

Lösungsmittel- und Kronen-getrennte Kationen $[(Na^{\oplus}/18\text{-Krone-6})(THF)_2]^{\oplus}$ und Tripelion-Anionen $[(Na^{\oplus}/18\text{-Krone-6})(O_2N-C(^{\ominus})(NO_2)_2)_2]^{\ominus}$ (2) enthalten (Abb. 2 und Tab. II).

Die durch Na^{\oplus} -Umhüllung mit 18-Krone-6 voneinander getrennten Kationen und Tripelion-Anionen des Natrium-Trinitromethanid-Kontakt-

ionenpaares sind im monoklinen Gitter (Abb. 2: A) mit diagonal ausgerichteten Längsachsen der hexagonalen Bipyramiden optimal in Schichten gepackt. Auffällig sind die nahezu deckungsgleichen (18-Krone-6)-Liganden der Kationen und Anionen; ihre größten Abweichungen betragen 1,5 pm in den Bindungslängen und 4° in den Torsionswinkeln (Abb. 2: B und C). Die Abstände $Na^{\oplus} \cdots O$ -Krone liegen für das Kation zwischen 271 und 282 pm und für das Anion zwischen 274 und 279 pm; die axialen Liganden Tetrahydrofuran sind mit Abständen $Na^{\oplus} \cdots O$ von 236 pm und die Trinitromethanid-Anionen mit 243 pm wesentlich kürzer koordiniert. Die Auslenkungen [6] der einzelnen O-Zentren aus einer durch das jeweilige Sechseck gelegten idealisierten Ebene Δ oder aus der hierauf senkrechten Achse um $90^\circ - \alpha$ betragen für das Doppelsalz-Kation $\Delta = \pm 18$ pm und $\alpha = 2^\circ$ sowie für das Doppelsalz-Anion $\Delta = \pm 23$ pm und $\alpha = 6^\circ$ (Abb. 2: B und C sowie Tab. II). In den Trinitromethanid-Liganden ist wegen Überlappung von O-Zentren wiederum eine NO_2 -Gruppe mit $\omega(N_2C-NO_2) = 86^\circ$ stark aus der angenäherten CN_3 -Ebene verdrillt; die Diederwinkel der beiden anderen sind mit nur 2° vernachlässigbar klein (Tab. II). Dieser Unterschied $\Delta\omega$ wirkt sich wiederum (vgl. Abb. 1 und Tab. I) auf weitere Strukturparameter aus: So variieren die Winkel NCN von 116 bis 128° die Bindungslängen CN zwischen 137 ($\omega = 2^\circ$) und 245 pm ($\omega = 86^\circ$) und die Bindungslängen NO zwischen 121 und 125 pm (Tab. II). Die zur Koordination $Na^{\oplus} \cdots O1N1$ verwendete Bindung ON ist mit 126 pm Abstand zusätzlich geringfügig verlängert.

Diskussion der verschiedenartigen Natrium-Trinitromethanid-Strukturen

Die Einkristallstrukturen der verschiedenartigen Salze $[Na^{\oplus}C(NO_2)_3]_{\text{solv}}$ (1) und (2) (Abb. 1 und 2) sind dadurch gekennzeichnet, daß Trinitromethanid-Anionen mit ihren negativ polarisierten Sauerstoff-Zentren die Na^{\oplus} -Kationen solvatisieren. Im polymeren Band (Abb. 1: Mitte) werden diese von drei Anionen $^{\ominus}C(NO_2)_3$ mit zwei zweifach sowie zwei einfach koordinierten O_2N -Gruppen umgeben. Das resultierende $(Na^{\oplus} \cdots O_6^{\ominus})$ -Sechseck [6] mit Kontaktabständen zwischen 253 und 267 pm wird durch die schichtverknüpfenden Dioxan-Liganden mit $d_{Na^{\oplus} \cdots O} = 237$ pm zur hexago-

nalen Bipyramide mit der Na^\oplus -Koordinationszahl acht komplettiert. Das solvens-getrennte Tripelion-Anion des aus 18-Krone-6/THF-Lösung kristallisierten Salzes enthält durch energetisch günstige Solvatisierung im Kronenether ebenfalls ein $(\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}_6^{\delta\ominus})$ -Sechseck [6] mit etwas längeren Kontaktabständen von 274 bis 279 pm, welches durch zwei hier nur einfach gebundene Anionen $\text{O}_2\text{N}^-\text{C}(\text{NO}_2)_2$ mit $d_{\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}} = 243$ pm wiederum zu achtfacher Na^\oplus -Koordinations in einer verzerrten hexagonalen Bipyramide [6] ergänzt wird. Die Komplexliganden ${}^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ weisen nur C_2 -Symmetrie auf, da jeweils eine der nicht $(\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}^{\delta\ominus})$ -koordinierten Nitrogruppen wegen der sterischen Behinderung durch die beiden anderen um Diederwinkel $\omega(\text{N}_2\text{C}-\text{NO}_2) = 53^\circ$ (Abb. 1: Unten) oder 85° (Abb. 2: Mitte) nennenswert aus der N_3C -Ebene gedreht und hierbei ihr CN-Abstand um etwa 8 auf 145 pm verlängert wird [6].

Die verschiedenartige Solvataion der jeweils hexagonal-bipyramidal umgebenen Na^\oplus -Ionen durch Anionen ${}^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ kann nach den Strukturbestimmungen in drei koordinationsisomeren Anordnungen (3) erfolgen.

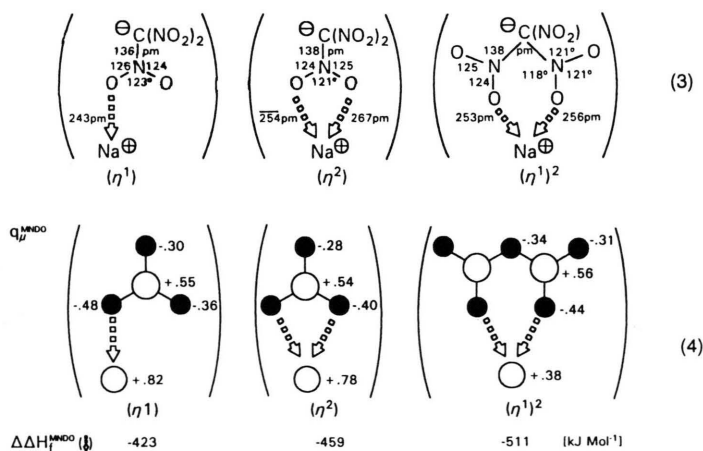
Von diesen ist die (η^1) -Koordinations an einen Nitrosauerstoff im Tripelion-Anion (2) (Abb. 2) realisiert und die (η^2) -Koordinations an zwei Sauerstoffe einer O_2N -Gruppe sowie die $(\eta^1)^2$ -Koordinations an zwei O_2N -Gruppen im Polymer-Band (1) (Abb. 1: B) des aus Dioxan kristallisierten Salzes.

Zur Solvataion in den Natrium-Trinitromethanid-Salzen (1) und (2) wurden ausgehend von Untersuchungen [9–12] zur gezielten Kristallisation optimal Ether-umhüllter Kationen $[\text{Na}^\oplus(\text{O}_m\text{R}_2)_n$

und deren Bildungsenthalpie-Abschätzung [8–10], umfangreiche quantenchemische Berechnungen nach dem semiempirischen MNDO-Verfahren [13] durchgeführt, in welchem für $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen optimierte Na-Parameter [14] verfügbar sind. Nach den Bildungsenthalpie-Näherungswerten $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ für die $(\text{Na}^\oplus \cdots \text{O})$ -Wechselwirkungen in den unsolvatisierten Salz-Fragmenten der drei beobachteten Koordinationsmöglichkeiten (3: $\square\square\circ$) ist die mit $(\eta^1)^2$ gekennzeichnete an zwei Sauerstoffe verschiedener O_2N -Gruppen energetisch eindeutig bevorzugt.

Die zusätzlich angegebenen MNDO-Ladungsordnungen q_μ^{MNDO} (4) zeigen signifikante Unterschiede: So sind die Na^\oplus -koordinierten O-Zentren stets negativer geladen oder die zweifach koordinierten Na^\oplus -Zentren zeigen gegenüber dem vom (η^1) -Typ verringerte positive Ladungen. Insgesamt ist das Trinitromethanid-Gerüst trotz der möglicherweise überbetonten MNDO-Ladungsunterschiede beträchtlich polarisiert.

Die Struktur des Bandpolymeren $[\text{Na}^\oplus\text{C}(\text{NO}_2)_3(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_{2/2}]_\infty$ kann durch geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen weitgehend reproduziert werden, welche folgende ausgewählte Strukturdaten liefern (pm und $^\circ$; vgl. Tab. I): CN 142 ($\omega = 13$) und 149 ($\omega = 60$), NO 121–122, NCN 119, 119, 122, CNC 119, ONO 117 ($\omega = 13$) und 124 ($\omega = 60$), $\text{Na} \cdots \text{O}(\text{NO})$ 248, $\text{Na} \cdots \text{O}$ (Dioxan) 243. Wie ersichtlich werden sogar die durch sterische Überfüllung bedingte Verdrillung einer Nitrogruppe und die hiermit verknüpften Änderungen weiterer Strukturdaten zufriedenstellend wiedergegeben. Die ausgehend



$$\begin{aligned}
 \text{A} \quad \Delta\Delta H_f^{\text{MNDO(solv)}} &= \Delta H_f(\text{Na}^\oplus(18\text{K6})\text{THF}_2) - \Delta H_f((18\text{K6})\text{THF}_2) + \Delta H_f(\text{Na}^\oplus) \\
 &= -1383 - (-1117) + 553 = -824 \text{ kJ Mol}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 \text{B} \quad \Delta\Delta H_f^{\text{MNDO(solv)}} &= \Delta H_f(\text{Na}^\oplus(18\text{K6})(^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2) - \Delta H_f((18\text{K6})(^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2) + \Delta H_f(\text{Na}^\oplus) \\
 &= -1354 - (-653) + 553 = -1254 \text{ kJ Mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

von den Kristallstrukturdaten für das Bandpolymer berechneten MNDO-Ladungsordnungen betragen C $-0,29$, N $+0,54$, (O) $-0,28$, O $-0,35$ sowie $\text{Na}^\oplus +0,48$ und die MNDO-Bildungsenthalpien pro Struktureinheit 363 kJ mol^{-1} mit einem Anteil von 106 kJ mol^{-1} für die Dioxan-Verknüpfung der Schichten.

Für das Solvens- und Kronen-getrennte Salz $[(\text{Na}^\oplus/18\text{-Krone-6})(\text{O}(\text{CH}_2)_4)_2][(\text{Na}^\oplus/18\text{-Krone-6})(^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2]$ werden ausgehend von den Strukturdaten MNDO-Bildungsenthalpien $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -1388 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Kation und $-1354 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Tripelion-Anion erhalten. Hiermit lassen sich die Na^\oplus -Solvatationsenthalpien im Kation (5:A) und im Tripelion-Anion (5:B) abschätzen [8–10].

Die zusätzlich berechneten Anteile für die (18-Krone-6)-Solvatation von Na^\oplus betragen -587 kJ mol^{-1} und die für eine Komplexierung durch die beiden Liganden $^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ insgesamt -767 kJ mol^{-1} . Die MNDO-Ladungsordnungen der Na^\oplus - und der O-Zentren sind in den Kation- und Anionsolvatations-Komplexen mit $+0,30$ oder $+0,31$ sowie $-0,28$ oder $-0,31$ für die Krone sowie angenähert sogar mit $-0,39$ für $\text{O}(^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3)$ vergleichbar.

Abschließend sei angemerkt, daß für die koordinativen Bindungen $\text{Na}^\oplus \cdots \text{O}$ zu den $^\ominus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ -Liganden als durchschnittliche Wechselwirkungsenthalpien $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ etwa -250 kJ mol^{-1} für das Bandpolymere und etwa -350 kJ mol^{-1} im Doppelsalz-Anion abgeschätzt werden. Diese Beträge relativieren die unrealistisch hohen Werte für die unsolvatisierten Salz-Fragmente (4) und liegen dennoch weit über den Durchschnittswerten von etwa 100 kJ mol^{-1} für die Ethersolvatation von Na^\oplus -Ionen [8–10]. Die Trinitromethanid-Anionen mit ihren negativ aufgeladenen peripheren O-Zentren sowie auch andere Polynitro-Kohlenwasserstoffanionen sollten sich daher als günstige Liganden für elektronenarme Metall-Zentren eignen und eine bislang unbeachtete Ausweitung der

metallorganischen und Komplex-Chemie ermöglichen. Hierbei ist zu erwarten, daß wie bei den aus verschiedenartigen Etherlösungen gezüchteten Kristallen der $\text{Na}^\oplus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ -Salze neuartige Strukturen (Abb. 1 und 2) beobachtet werden, welche den strukturbestimmenden Einfluß der Kationen-Solvatation [8–12] weiterhin verdeutlichen.

Experimenteller Teil

Darstellung von Natrium-Trinitromethanid

Die Originalvorschrift [5] wird infolge der Warnung [***] wie folgt abgeändert: In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Dreiwegehahn werden 76 mg (3,3 mmol) Natrium mit 5 ml abs. Ethanol versetzt. Nach beendeter H_2 -Entwicklung und Kühlen auf 273 K wird eine Lösung von 600 mg (3,1 mmol) $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ in 2 ml Ethanol innerhalb 10 min mit einer Kunststoffspritze durch den Dreiwegehahn zugegeben und 3 h bei R.T. gerührt. Nach 12 h bei 280 K sind hellgelbe transparente Blöcke auskristallisiert.

Kristallzüchtung $[(\text{Na}^\oplus\text{C}(\text{NO}_2)_3)\text{Dioxan}]$

Die Rohkristalle werden unter Ar in über Natriummethanol entwässertem Dioxan zu einer 0,08 molaren Lösung aufgelöst. Nach 2 d Stehen bei 280 K kristallisieren hellgelbe transparente Quadrate.

Kristallstruktur von Natrium-Trinitromethanid-Dioxan

$\text{NaCN}_3\text{O}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (261,13 g/mol), (150 K) $a = 1016,0(2)$, $b = 1675,0(2)$, $c = 749,4(1) \text{ pm}$, $\beta = 131,25(1)^\circ$, $V = 958,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,809 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,21 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$ (Nr. 15 Int. Tab.). Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 1581 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, davon 1402 unabhängig und 1383 mit $I > 0,5 \sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS), 96 Parameter. Alle

Schweratome anisotrop verfeinert, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, $R = 0,0292$, $R_w = 0,0327$, $R_g = 0,0408$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,00005 F^2$, Shift/Error < 0,0001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte: $0,54/-0,26 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die beiden Kohlenstoffatome des Dioxan-Molekül sind auf zwei Positionen geringfügig ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert.

Kristallzüchtung $[(\text{Na}^\oplus/18\text{-Krone-6})(\text{THF})_2]^\oplus \cdot [(\text{Na}^\oplus/18\text{-Krone-6})(\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{NO}_2)_2^\ominus)_2]^\ominus$

Die Rohkristalle von Natrium-Trinitromethanid werden unter aprotischen Bedingungen in einer 0,1-molaren Lösung von 18-Krone-6 in über Natriummetall entwässertem Tetrahydrofuran (THF) zu einer etwa 0,06-molaren Lösung gelöst. Nach 2 d Stehen bei 280 K sind die zur Strukturbestimmung verwendeten hellgelben transparenten Blöcke kristallisiert.

Kristallstruktur von Natrium-Trinitromethanid-(18-Krone-6)-Tetrahydrofuran

$\text{NaCN}_3\text{O}_6 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (509,45 g/mol) (200 K), $a = 935,8(1)$, $b = 976,7(1)$, $c = 1452,2(2)$ pm, $\alpha = 93,66(1)^\circ$, $\beta = 98,71(1)^\circ$, $\gamma = 107,38(1)^\circ$, $V = 1232,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,373 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,13 \text{ mm}^{-1}$, triklin, Raum-

gruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2 Int. Tab.), Siemens-AED II-Vierkreisdiffraktometer, 4756 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$, davon 4754 unabhängig und 3706 mit $I > 1,0\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PLUS), 335 Parameter. Alle Schweratome anisotrop verfeinert, alle H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reiter-Modell verfeinert, $R = 0,0436$, $R_w = 0,0433$, $R_g = 0,0490$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,00012 F^2$, Shift/Error < 0,0001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte: $0,25/-0,24 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58418, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

MNDO-Berechnungen [13] sind mit der Programmversion MOPAC VI (QCPE 455) auf der IBM RISC 6000/320 des Arbeitskreises durchgeführt worden; die Natrium-Parameter sind in [14] veröffentlicht.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, der A.-Messer-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[***] Warnung: Bei der Herstellung von Natrium-Trinitromethanid aus Tetranitromethan sind Explosionsgefahren literaturbekannt (A. K. Macbeth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2537 (1913): „Sämtliche Fenster des Laboratoriums . . . wurden zertrümmert, und der Knall der Explosion war im Umkreis von mehr als 500 m zu hören. Der Arbeitstisch wurde vollständig zerstört, und durch die mehr als 3 cm dicke Eichenplatte . . . war ein großes Loch geschlagen“). Nach eigener Erfahrung lassen sich Mengen < 1 g mit gebotener Vorsicht gefahrlos handhaben (vgl. Exp. Teil).

[1] 34. Mitteilung: H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1993**, 1792 sowie Lit. zit. zur CSD-Recherche.

[2] Teil der Dissertationen T. Hauck, C. Näther, Universität Frankfurt (1993/94).

[3] F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res. **21**, 456 (1988).

[4] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, Angew. Chem. **105**, 1826 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 1758 (1993).

[5] A. Hantzsch, A. Rinckenberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 628 (1899).

[6] Nach CSD-Recherche (September 1993) ist eine weitgehend unverzerrte, achtfache und hexagonal

bipyramidale Na^\oplus -Solvatation selten; die Verzerrung kann vorteilhaft durch die Abweichung der Zentren aus einer Sechseck-Ebene definiert werden (vgl. Text).

[7] Nach CSD-Recherche (September 1993) sind acht Strukturen von Salzen $\text{M}^\oplus\text{C}(\text{NO}_2)_3$ mit folgenden verschiedenartigen Kationen M^\oplus literaturbekannt: a) $[\text{H}_3\text{C}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ und $[\text{IH}_2\text{C}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (K. D. Scherfise, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **40b**, 906 (1985);

b) $[\text{N}_2\text{H}_5^\oplus]$ (B. Dickens, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1967**, 246);

c) $[(1\text{-Adamantyl})\text{-NH}_3^\oplus]$ (H. L. Ammon, C. S. Choi, A. Bashir-Hashemi, R. M. Moriarty, J. S. Khosrowshahi, Acta Crystallograph. Sektion **C 45**, 319 (1989)) und $[1,4\text{-Cubandiyli}\text{-NH}_3^\oplus]_2$ (H. L. Ammon, R. S. Damvarapu, S. Iyer, J. Alster, *ibid.* **46**, 295 (1990);

d) $[\text{K}^\oplus]$ (N. I. Golovina, L. A. Atovmyan, Z. Strukt. Khim. **8**, 307 (1967); engl. Übers. 263) sowie $[\text{K}^\oplus, \text{Rb}^\oplus, \text{Cs}^\oplus]$ (N. V. Grigoreva, N. V. Margolis, I. N. Shojor, V. V. Melnikov, I. V. Rselinskii, *ibid.* **7**, 278 (1966) und **9**, 550 (1968); engl. Übers. 272 und 478).

[8] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106**, 931 (1994); Angew. Chem. **33**, 875 (1994).

- [9] H. Bock, *Jahrb. Akad. Deutsch. Naturforsch. Leopoldina, LEOPOLDINA* **38**, 221 (1993).
- [10] H. Bock, *J. Liq. Cryst. Mol. Cryst.* **240**, 155 (1994).
- [11] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6907 (1992).
- [12] 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.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Éd. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [13] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977). Vgl. auch M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* **89**, 2145 (1985) sowie M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985) und Lit. zit.
- [14] Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quant. Chem.* **44**, 449 (1992).