

Die Identifizierung von (2), (4), (5) und (7) erfolgte mit den üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden (teilweise im Vergleich mit authentischen Proben).

Eingegangen am 21. Juni 1977 [Z 766]

- [1] S. Gabriel, M. Hoppe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 1145 (1886); H. Wieland, ibid. 42, 803, 4207 (1909).
- [2] C. Grundmann, J. M. Dean, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 585 (1964); C. Grundmann, P. Kochs, ibid. 82, 637 (1970) bzw. 9, 635 (1970); C. Grundmann, P. Kochs, J. R. Boal, Justus Liebigs Ann. Chem. 761, 162 (1972).
- [3] H. Meier, G. Trickes, H.-P. Braun, Tetrahedron Lett. 1976, 171; G. Trickes, H.-P. Braun, H. Meier, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, im Druck.
- [4] Vgl. J. Sauer, K. K. Mayer, Tetrahedron Lett. 1968, 319; E. Eibler, J. Sauer, ibid. 1974, 2565.
- [5] I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, V. N. Frosin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 127, 337 (1959); H. Boeshagen, DBP 1157231 (1963).

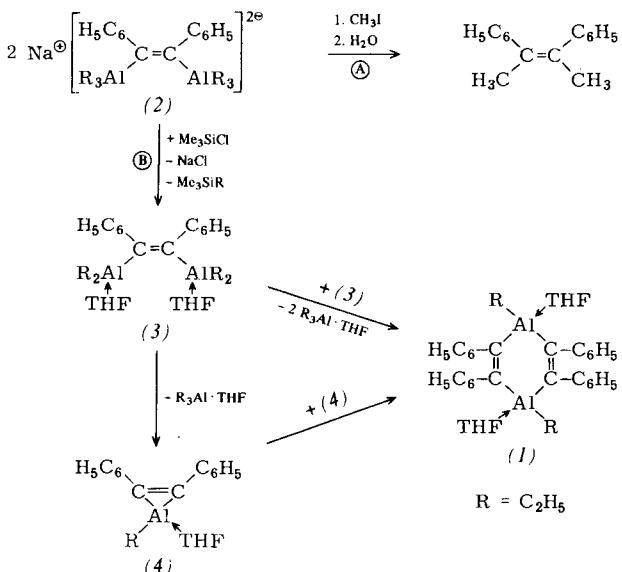
Synthese und Strukturbestimmung eines 1,4-Dialuminacyclohexadiens^[**]

Von Heinz Hoberg, Vicente Gotor, Armin Milchereit, Carl Krüger und Janine C. Sekutowksi^[*]

Den Einfluß von vinylgebundenem Aluminium auf die Ligandeneigenschaften der C=C-Doppelbindung gegenüber Übergangsmetallen konnten wir bisher an (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien^[1] untersuchen^[2]. Eine neuartige Modellverbindung ist das 1,4-Diethyl-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dialuminia-2,5-cyclohexadien (1), über dessen Synthese, Struktur und einige Eigenschaften wir hier berichten.

Die Umsetzung des *cis*-Dialuminium-at-Komplexes (2)^[3] mit Elektrophilen sollte die Zwischenstufe (3) und nach Abspaltung von R₃Al entweder zunächst (4) oder unmittelbar (1) liefern. Es zeigte sich jedoch, daß (2) auf unterschiedliche Weise mit Elektrophilen reagieren kann: Mit Alkylhalogeniden (z. B. CH₃I) findet ausschließlich Reaktion A statt, während mit (CH₃)₃SiCl oder (C₂H₅)₂AlCl (Molverhältnis 1:2) in polaren Lösungsmitteln Reaktion B beobachtet wird.

Im zweiten Fall findet man ein Produkt mit Al:R=1:1, was sowohl mit (4) als auch mit (1) übereinstimmt. Die



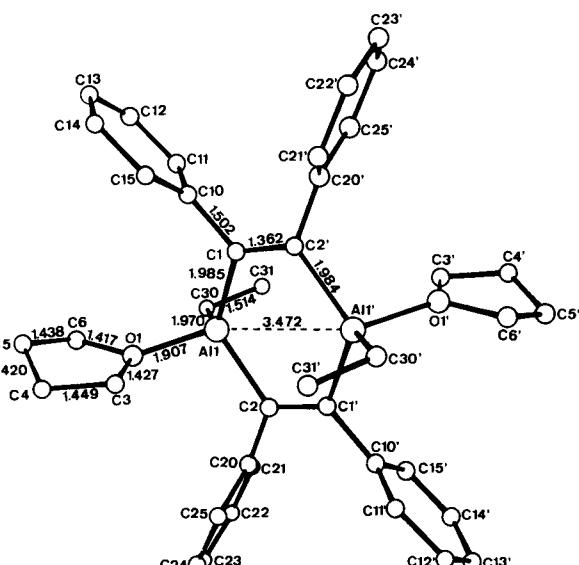
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dr. V. Gotor, A. Milchereit, Dr. C. Krüger [+], Dr. J. C. Sekutowski [+]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim 1

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

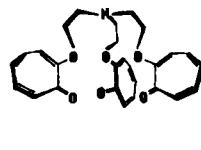
in Benzol vaporimetrisch ermittelte Molmasse (560) entscheidet zugunsten von (1). Überraschend cyclisiert (3) schon bei 20°C und nicht wie erwartet erst bei höherer Temperatur. Offen bleibt, ob der Sechsring hierbei nach (3) → (4) → (1) oder aber nach (3) → (1) entsteht.

Die Struktur des Dialuminacyclohexadiens (1) konnte röntgenographisch aus 3906 Reflexen (1644 unbeobachtet) bestimmt werden. Zelldaten: a=10.0692(7), b=16.4599(9), c=12.0016(3) Å, β=68.708(3)°. Aufgrund der Raumgruppe P2₁/n mit Z=2 besitzt das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum. Der Al₂C₄-Ring (vgl. Abb. 1) ist planar; die Al-Atome weichen nur um 0.05 Å von der besten Ebene ab und sind schwach verzerrt tetraedrisch koordiniert [CAIO 103.7(4), CAIC 114.5(8)°]. Die Bindungslängen Al—O [1.907(3) Å] sowie Al—C [1.984(4) Å] sind denen von (Penta-phenyl)aluminacyclopentadien^[2b] ähnlich. Der C=C-C-Abstand in (1) beträgt 1.362(5) Å, der Diederwinkel C10—C1C2—C20' 7.52°, die beiden Phenylringe sind zueinander nahezu parallel. Die transannulare Distanz Al1—Al1' beträgt 3.472(2) Å, d. h. es besteht keine Bindungsbeziehung.

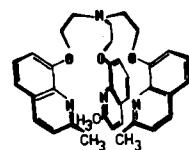


- [1] H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem. 127, C29 (1977).
[2] a) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem., im Druck.
[3] H. Lehmkühl, J. Culjkočić, H. Nehl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 666.
[4] H. Lehmkühl, K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII/4. Thieme, Stuttgart 1970, S. 125.
[5] 1 mol (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien nimmt unter Addition an eine C=C-Bindung 2 mol Lithium auf, vgl. [1].

Die Topologie offenkettiger Cryptanden ergibt sich durch konsequente Kombination des Polypoden-[2] (Krakenmolekül-[3]) und des Endgruppen-Konzepts^[4, 5].



(1)

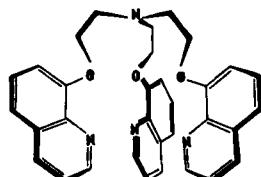


(2)

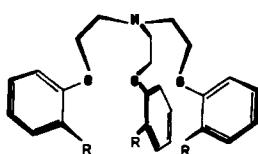
Nichtcyclische Cryptate^[1]

Von Fritz Vögtle, Walter M. Müller, Winfried Wehner und Egon Buhleier^[*]

Cryptate sind als Komplexe definiert worden, in denen ein wenigstens bicyclischer Neutralligand vom Kronenether-typ das Zentralion dreidimensional umschließt^[2]. Wir beschreiben den neuartigen Typ (1) eines neutralen Liganden für Alkalimetall-Ionen, der nicht cyclisch ist und doch Cryptand-Eigenschaften aufweist, was die allseitige Umhüllung des Ions sowie die Stärke und die Selektivität der Komplexierung betrifft.



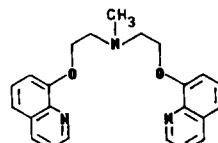
(1)



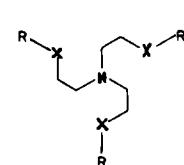
(2)

Wie Tabelle 1 zeigt, werden gut kristallisierende Komplexe sowohl mit Alkali-, Erdalkali- als auch mit Schwermetallionen erhalten.

Ein Indiz für die cryptand-analoge Komplexierung von (1) im Vergleich mit dem kronenether-artigen Dipoden (5) ist zunächst der deutlich stärkere Phasentransfer von kristallinem KMnO₄ sowie von (wässrigem) Na- und K-Pikrat in organische Phasen, der die Wirkung von Dibenzo[18]kron-6 übertrifft. Für die Beteiligung der Chinolyl-Endgruppen von (1) bei der Kation-Komplexierung spricht außer dem beträchtlich geringeren Phasentransfer-Vermögen der Vergleichsverbindung (2a) mit Phenyl als donorfreier Endgruppe die gleichartige ¹H-NMR-Absorption aller drei Chinolylgruppen



(5)



(6)

Tabelle 1. Nichtcyclische Cryptanden und ihre Cryptate.

Ligand [a]	R [XR]	Fp [°C]	Komplex [a] mit	LSW [c]	Fp [d] [°C]
(1)		fl.	NaSCN KSCN RbI NH ₄ SCN	1:1:1 1:1 1:1 1:1	126-128 184-186 115-118 (104-106) 128-130 (118)
(2a)	H	fl.	Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	1:1:1 1:1:4	234-237 195-200
(2b)	OCH ₃	63	[b] NaSCN	-- 1:1	-- 78-80 (72)
(2c)	NHCOCH ₃	167	[b]	--	--
(2d)	NO ₂	fl.	[b]	--	--
(2e)	CH ₃	fl.	[b]	--	--
(3)		fl.	BaI ₂	1:1:1	170-174
(4)		fl.	KSCN RbI BaI ₂	1:1 1:1 1:1:1	166-167 177-179 213-215 (165-168)
(5)		fl.	NaSCN RbI	1:1 1:1	235-236 250-254
(6a)	[O-2,6-C ₆ H ₃ (OMe) ₂]	fl.	[b]	--	--
(6b)	[O-2,6-C ₆ H ₃ Me ₂]	fl.	[b]	--	--
(6c)	[O-2-C ₆ H ₄ N]	fl.	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	1:1	125-129
(6d)	[S-C(S)-NEt ₂]	78	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1:1	111-114

[a] Von allen Liganden und ihren Komplexen wurden korrekte Analysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren erhalten.

[b] Von diesen Liganden konnten mit folgenden Salzen keine kristallinen Komplexe erhalten werden: NaSCN, KSCN, RbI, Co(ClO₄)₂, Ni(ClO₄)₂, Cu(ClO₄)₂.

[c] Stöchiometrie Ligand:Salz: H₂O.

[d] In Klammern Temperatur bei Beginn des Sinterns.

im (1)-KSCN-Komplex sowie der OCH₃-Protonen im (2b)-NaSCN-Komplex.

Potentiometrische Daten bestätigen und spezifizieren diese Befunde (Tabelle 2).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller, Dipl.-Chem. W. Wehner, Dipl.-Chem. E. Buhleier
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn