

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).

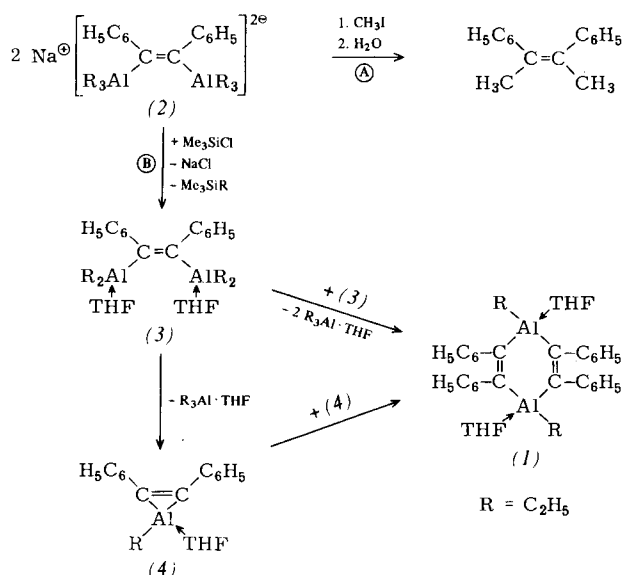
## Synthese und Strukturbestimmung eines 1,4-Dialumina-cyclohexadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Hoberg, Vicente Gotor, Armin Milchereit, Carl Krüger und Janine C. Sekutowski<sup>[\*]</sup>

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

Die Umsetzung des *cis*-Dialuminium-at-Komplexes (2)<sup>[3]</sup> mit Elektrophilen sollte die Zwischenstufe (3) und nach Abspaltung von R<sub>3</sub>Al entweder zunächst (4) oder unmittelbar (1) liefern. Es zeigte sich jedoch, daß (2) auf unterschiedliche Weise mit Elektrophilen reagieren kann: Mit Alkylhalogeniden (z. B. CH<sub>3</sub>I) findet ausschließlich Reaktion A statt, während mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl (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 Dialumina-cyclohexadiens (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 P2<sub>1</sub>/n mit Z=2 besitzt das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum. Der Al<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-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 (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien<sup>[2b]</sup> ähnlich. Der 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.

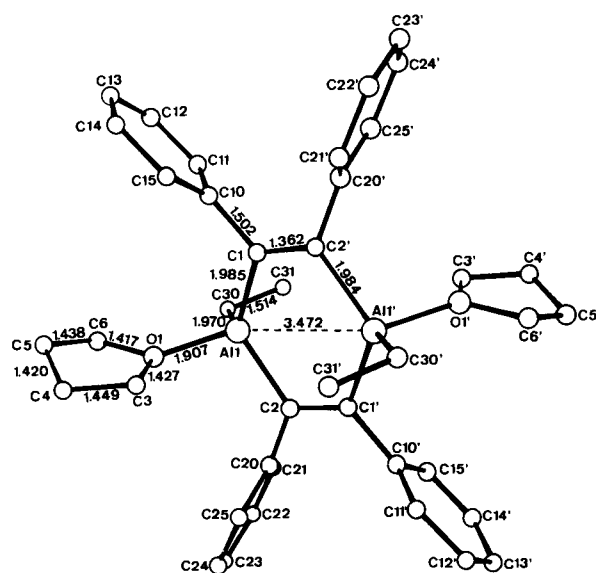


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) und Numerierung der Atome.

Die Organoaluminiumverbindung (1) zeigt gegenüber Alkalimetallen in Ether unter Zusatz von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin ein auffallendes Reaktionsverhalten: (1) nimmt vier Äquivalente Lithium auf, wobei weder Al-Abscheidung<sup>[4]</sup> noch Li-Addition an die C=C-Bindungen<sup>[5]</sup>, sondern eine *ortho*-Metallierung der vier Phenylgruppen stattfindet.

### Arbeitsvorschrift

Zu 23.0 g (50.9 mmol) (2)<sup>[3]</sup> in 250 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C innerhalb 3 h 11.0 g (101.8 mmol) Trimethylchlor-silan in 80 ml THF getropft. Nach ca. 15 h wird vom ausgefallenen NaCl (5.8 g, 98 %) abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand (17 g) aus ca. 200 ml Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 13.7 g (88 %) (1), Fp=216 bis 218°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O, 100 MHz, TMS int.): τ=3.18 (m; 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.44 und 8.30 (m; 16H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O), 9.0 (t; 6H, CH<sub>3</sub>—Al). — MS: m/e=468 [(1)–2 THF]. — Alkoholyse: 1.149 g (1.88 mmol) ergeben mit 10 ml 2-Ethylhexanol 80 Nml (3.57 mmol, 95 %) Ethan. Hydrolyse: aus 1.2 g (1.96 mmol) erhält man mit 20 ml 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Extraktion mit Ether 0.68 g (3.78 mmol, 96 %) *cis*-Stilben (GC).

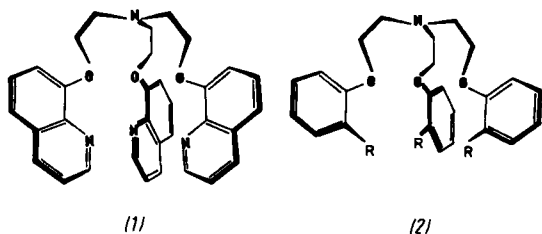
Eingegangen am 12. Mai 1977 [Z 734]

- [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. Lehmkuhl, J. Culjković, H. Nehl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 666.  
 [4] H. Lehmkuhl, 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].

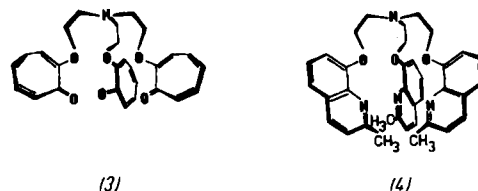
## Nichtcyclische Cryptate<sup>[1]</sup>

Von Fritz Vögtle, Walter M. Müller, Winfried Wehner und Egon Buhleier<sup>[\*]</sup>

Cryptate sind als Komplexe definiert worden, in denen ein wenigstens bicyclischer Neutralligand vom Kronenether-typ das Zentralion dreidimensional umschließt<sup>[2]</sup>. 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 Komplexbildung betrifft.



Die Topologie offenkettiger Cryptanden ergibt sich durch konsequente Kombination des Polypoden<sup>[2]</sup> (Krackenmolekül<sup>[3]</sup>) und des Endgruppen-Konzepts<sup>[4, 5]</sup>.



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

Ein Indiz für die cryptand-analoge Komplexbildung von (1) im Vergleich mit dem kronenether-artigen Dipoden (5) ist zunächst der deutlich stärkere Phasentransfer von kristallinem  $\text{KMnO}_4$  sowie von (wässrigem) Na- und K-Pikrat in organische Phasen, der die Wirkung von Dibenzo[18]krone-6 übertrifft. Für die Beteiligung der Chinolyl-Endgruppen von (1) bei der Kation-Komplexbildung spricht außer dem beträchtlich geringeren Phasentransfer-Vermögen der Vergleichsverbindung (2a) mit Phenyl als donorfreier Endgruppe die gleichartige  $^1\text{H-NMR}$ -Absorption aller drei Chinolylgruppen

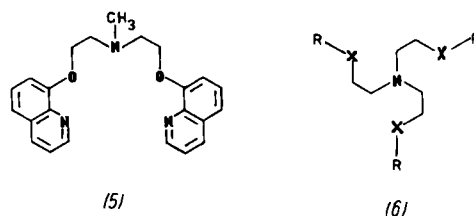


Tabelle 1. Nichtcyclische Cryptanden und ihre Cryptate.

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

[c] Stöchiometrie Ligand: Salz: H<sub>2</sub>O.

[d] In Klammern Temperatur bei Beginn des Sinterns.

[\*] 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

im (1)·KSCN-Komplex sowie der OCH<sub>3</sub>-Protonen im (2b)·NaSCN-Komplex.

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