

das katalytisch aktive Zentrum bildet. Abbaureaktionen bleiben aus. Wasserstoffübergang führt zu Zirconiumhydriden [vgl. (5)], aus denen durch Olefinanlagerung die Alkylverbindungen und damit die aktiven Zentren entstehen.

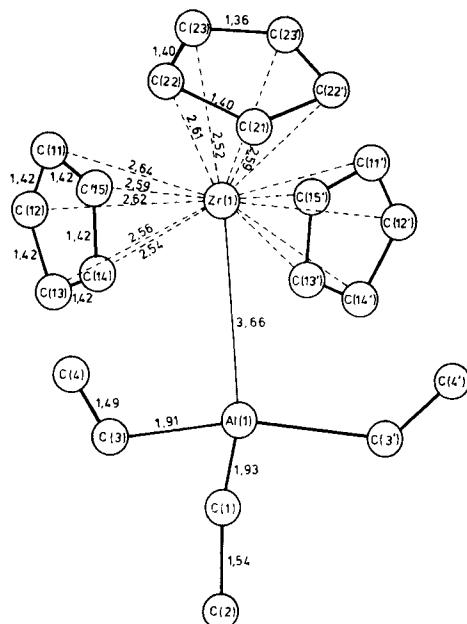


Abb. 1. Kristallstruktur des Zirconium-aluminium-Komplexes (5). Längenangaben in Å.

## *Arbeitsvorschrift*

(5): 35 g (0.1 mol) (1) werden bei 40 °C in 300 ml *n*-Heptan suspendiert; unter Rühren werden 70 ml (0.51 mol) Triethylaluminium zugesetzt. Die Lösung wird nach ca. 15 min homogen, und anschließend fallen unter Ethanentwicklung weiße [(5)] und dunkelrote [(6)] Kristalle aus. Nach 3 d wird der Ansatz auf 60 °C erwärmt und filtriert. Der Rückstand (weiße Kristalle) wird vollständig in Toluol bei 80 °C gelöst, auf 0 °C abgekühlt und zweimal umkristallisiert; Ausbeute 40% analysenreines (5).

**Polymerisationsversuch:** In einem 1 l-Glasautoklaven mit Thermostat werden nach Ausheizen und Spülen mit Ar 330 ml Toluol vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Anschließend werden 300 mg (5.1 mmol Al) oligomeres Methylalumininoxan und nach 3 min Rühren  $3.33 \cdot 10^{-8}$  mol  $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$  in Toluol zugesetzt; nach weiteren 3 min wird Ethylen bis zu einem Druck von 8 bar aufgepreßt. Ungefähr 120 s später fällt rein weißes Polyethylen aus. 1 h danach wird der Katalysator durch Zugabe von Methanol zerstört, da das Polyethylen nicht mehr gerührt werden kann. Das Polymer wird abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet; Ausbeute 19.0 g mittleres Molekulargewicht (viskosimetrisch) 166 000.

Eingegangen am 7. Februar 1980 [Z 448]

- das katalytisch aktive Zentrum bildet. Abbaureaktionen bleiben aus. Wasserstoffübergang führt zu Zirconiumhydri- den [vgl. (5)], aus denen durch Olefinanlagerung die Alkyl- verbindungen und damit die aktiven Zentren entstehen.

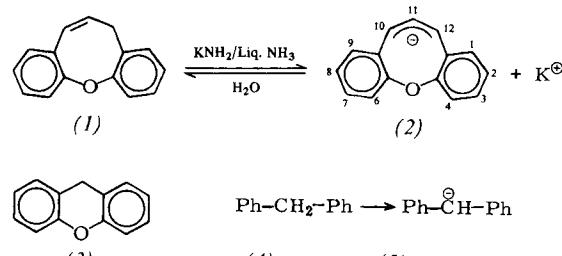
[6] Das oligomere Pentamethyl-cyclopentaaluminoxan (7),  $n=5$ , wurde durch Umkristallisation gereinigt und massenspektrometrisch charakterisiert;  $m/e = 289$  (26,  $M^+ - 1$ ), 275 (13), 217 (10), 177 (25), 159 (23), 101 (51), 72 (100), 58 (94), 57 (98), 56 (36), 44 (15), 43 (96), 42 (98), 41 (40), 40 (17), etc.

[7] H. U. Bergmeyer: Methoden der Enzymatischen Analyse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974.

## Direkte Beobachtung des Dibenz[*b,g*]oxocinid-Ions; eine nicht aromatische $(4n + 2)\pi$ -Spezies<sup>[\*\*]</sup>

Von *A. G. Anastassiou* und *H. S. Kasmai*<sup>[\*]</sup>

Die Acidität von 10H-Dibenz[b,g]oxocin (1) übersteigt diejenige von Xanthen (3) um ca. 1.9 pK<sub>a</sub>-Einheiten<sup>[1]</sup>. Unter der Annahme, daß (3) eine brauchbare Modellverbindung für (1) ist, wurde daraus geschlossen, daß das sauerstoffhaltige, von (1) abgeleitete Carbanion (2) als 10 $\pi$ -Aren angesehen werden kann. Neuere Befunde aus unseren Laboratorien<sup>[2]</sup> lassen den Schluß auf ein aromatisch stabilisiertes Ion (2) jedoch anzweifeln, denn (3), der früher<sup>[1]</sup> verwendete Aciditätsstandard, bildet ein paratropes und demnach als antiaromatisch delokalisiert zu betrachtendes Anion<sup>[2]</sup>.



Im Hinblick auf diese Komplikationen prüften wir, ob (2), das Anion von (1), aromatisch delokalisiert ist oder nicht. Dazu wurde (1) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  in einem NMR-Röhrchen zu (2) umgesetzt<sup>[3]</sup> [60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{NH}_3$ ,  $\approx 34^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 6\text{--}7$  (8 H, m), 5.6 (1 H, t, H-11,  $J = 11$  Hz), 4.0 (2 H, d, H-10, H-12,  $J = 11$  Hz); 20 MHz-<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{NH}_3$ ,  $\approx 30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 87.92$  (C-10, C-12), 115.62 (C-11), 124.3, 126.15, 128.10, 133.87, 145.50, 157.2]. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (2) sprechen für ein nicht ungewöhnliches  $\pi$ -System – und gegen ein diatropes  $10\pi$ - oder  $18\pi$ -System. Besonders bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die *Hochfeld*-Verschiebung der Signale aller benzenoiden Protonen bei der Umwandlung von (1) in (2) (Abb. 1); die Signale kommen dadurch in den gleichen Bereich wie die der benzenoiden Protonen im Spektrum einer geeigneten Modellverbindung ohne den zentralen Ring, z. B. des Diphenylmethanid-Ions (5) ( $\delta = 5.6\text{--}6.8$ )<sup>[2]</sup>. Die Tieffeldverschiebung von H-10, H-12 (ca. 0.6 ppm) bei der Umwandlung von (1) in (2) kann einfach der Rehybridisierung zugeschrieben werden, da eine ähnliche Verschiebung (ca. 0.4 ppm) für das benzylische Proton des Anions (5) aus Diphenylmethan (4) beobachtet wird<sup>[2]</sup>. Diese Ansicht wird auch durch die Ähnlichkeit der <sup>13</sup>C-NMR-Signale der „benzylischen“ C-Atome in den Anionen (2) ( $\delta = 87.92$ ) und (5) ( $\delta = 81.33$ ) gestützt.

[1] G. Bier, *Makromol. Chem.* 70, 44 (1964).

[2] E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinat, H. Sinn, Makromol. Chem. 134, 1 (1970); W. Kaminsky, H. Sinn, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 424; W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, ibid. 1975, 438; W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, Makromol. Chem. 175, 443 (1974); W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, Angew. Chem. 88, 688 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 629 (1976).

[3] J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky, Cryst. Struct. Commun., im Druck.

[4] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88**, 689 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976).

[5] J. Herwig, Dissertation, Universität Hamburg 1979.

---

[\*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou

Prof. Dr. A. G. Anastassiou  
Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, New York 13210 (USA)

Prof. Dr. H. S. Kasimai

Prof. Dr. H. S. Kashani  
Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz (Iran)

[\*\*] Die Arbeit in Syracuse wurde von der National Science Foundation, die Arbeit in Shiraz vom Iranischen Erziehungministerium unterstützt.

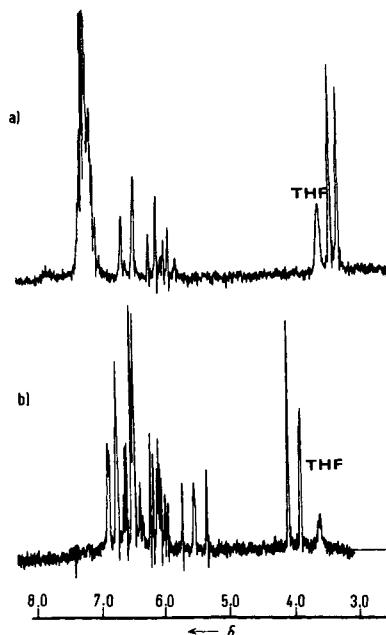


Abb. 1. 60 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von a) 10H-Dibenz[b,g]oxocin (1) und b) dem Dibenz[b,g]oxocinid-Ion (2) bei ca. 34 °C in flüssigem Ammoniak mit etwas Tetrahydrofuran (<1%, interner Standard) als Lösungsmittel.

Aus den NMR-Befunden ist somit zu folgern, daß das sauerstoffhaltige Carbanion (2) weitgehend als konventionelles System anzusehen ist, d. h. als System, in welchem die negative Ladung vor allem an der Allyleinheit des achtgliedrigen Ringes lokalisiert ist. Offenbar versäumt es das Anion (2), sein „ $(4n+2)\pi$ “-Potential ( $n=2$  oder  $4$ ) zur aromatischen Delokalisation zu nutzen, während das aus Xanthen erhaltenen sauerstoffhaltige Carbanion<sup>[2]</sup> mit seinem „ $4n\pi$ “-Potential ( $n=2$  oder  $4$ ) einen Zustand herbeiführt, der am besten als antiaromatisch delokalisiert beschrieben werden kann. Dieses interessante Paradoxon beruht zweifellos auf dem steuernden Einfluß des  $\sigma$ -Skeletts: Der Heterocyclus im Xanthenid-Ion ist planar oder nahezu planar, in (2) dagegen kräftig abgewinkelt<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 17. Oktober 1979 [Z 450]

- [1] H. S. Kasmal, H. S. Whitlock, Jr., J. Org. Chem. 37, 2161 (1972).
- [2] A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, Angew. Chem. 92, 53 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 43 (1980).
- [3] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (2) (Abb. 1b) veränderte sich innerhalb von 11 h bei Raumtemperatur weder qualitativ noch quantitativ. Durch Zusatz von Wasser wurde (2) quantitativ in (1) umgewandelt.
- [4] Außer durch Dreiding-Modelle wird die Annahme der kräftigen Abwinkelung des Heterocyclus in (2) durch die Kopplungskonstanten  $J_{(\text{C}-10)-\text{H}}=154$  Hz und  $J_{(\text{C}-11)-\text{H}}=156$  Hz gestützt, die für einen planaren achtgliedrigen Ring zu groß sind [5].
- [5] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, J. Am. Chem. Soc. 98, 8366 (1976).

### Ungewöhnlich verbrückte Wolframkomplexe mit $\text{W}(\text{ER})_2\text{W}(\text{ER})_3\text{W}$ -Gerüst (E = S oder Se; R = $\text{C}_2\text{H}_5$ , $n\text{-C}_4\text{H}_9$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5$ )

Von Luise R. Krauth-Siegel, Wolfgang Schulze und Manfred L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

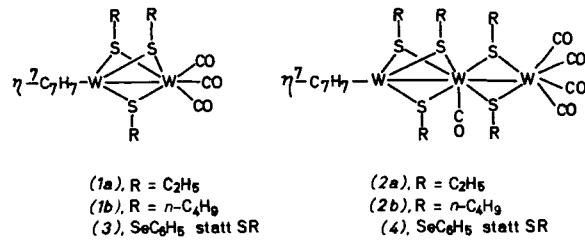
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Umsetzung der Thiolate  $\text{Pb}(\text{SR})_2$  oder des Selenols  $\text{HSeC}_6\text{H}_5$  mit  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$  entstehen unter anderem die

[\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. L. R. Krauth-Siegel, Dipl.-Chem. W. Schulze

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

zweikernigen (1) und dreikernigen Koordinationsverbindungen (2) bzw. ihre Analoga (3) und (4) mit  $\text{SePh}$  statt  $\text{SR}$ . Die Verbindungen des Typs (1) entsprechen aufgrund spektroskopischer Daten den Molybdänkomplexen  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{ER})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ <sup>[1a]</sup>, von denen die mit  $\text{E}=\text{S}$  und  $\text{R}=n\text{Bu}$ ,  $t\text{Bu}$  röntgenographisch charakterisiert wurden<sup>[1b]</sup>. Die Verbindungen des Typs (2) sind neuartige „nicht-cyclische Dreikerncluster“.



Die analogen Komplexe (2) und (4) wurden durch Elementaranalyse, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren charakterisiert<sup>[2]</sup>. Letztere zeigten, daß der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ring  $\eta^7$ -gebunden ist und im Falle von (2a), daß fünf unterschiedliche  $\text{SC}_2\text{H}_5$ -Gruppen vorliegen. Der ungewöhnliche Molekülbau konnte durch eine Röntgen-Strukturanalyse an (2b) bestimmt werden<sup>[3]</sup>.

Im dreikernigen Wolframkomplex (2b) sind die nicht linear angeordneten W-Atome zwei- und dreifach  $n\text{BuS}$ -verbrückt (Abb. 1). Eine solche Brückenkombination ist bisher nicht beobachtet worden.

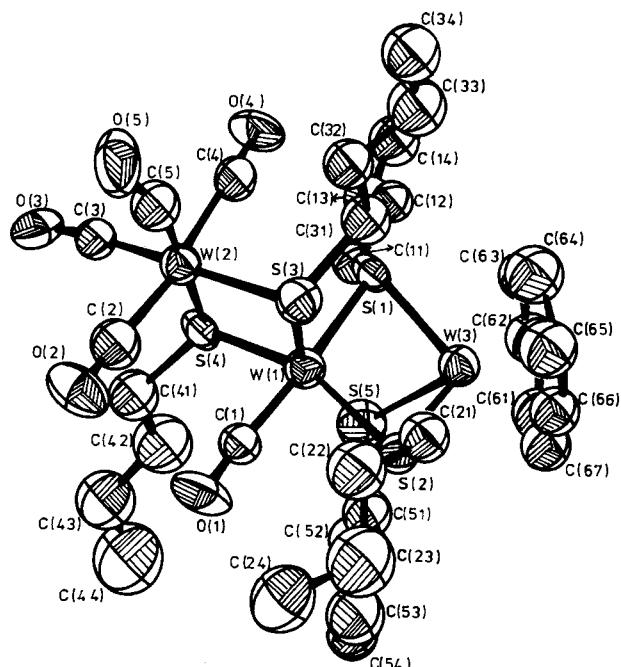


Abb. 1. Struktur des  $\text{W}(\text{ER})_2\text{W}(\text{ER})_3\text{W}$ -Komplexes (2b) im Kristall.

Die W—W-Abstände, die WSW- und SWS-Innenwinkel<sup>[4]</sup> sowie die 18-Elektronenregel erfordern Metall-Metall-Bindungen zwischen den benachbarten W-Atomen. Somit ist

