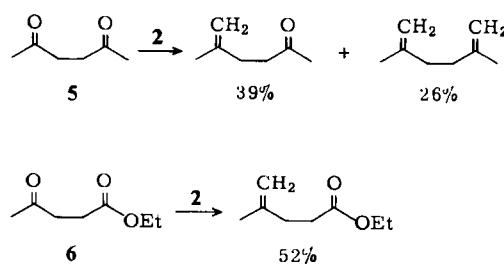


Da das Reagens **2** gegen Monoketone praktisch inaktiv ist (Tabelle 1, Nr. 10 und 11), führen wir die überraschend gute Olefinierung von Dicarbonylverbindungen nach Schema 4 darauf zurück, daß die zweite Carbonylgruppe als aktivierende Base wirkt.



Schema 4. Lösungsmittel: THF. Molverhältnisse: **5**:**2** = 1:1; **6**:**2** = 1:1.

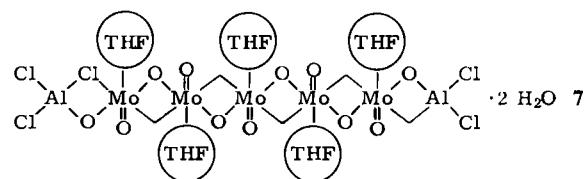
Tabelle 1. Beispiele für Carbynylolefinierungen [a].

Nr.	Reagens	Substrat	Reagens: Substrat	Olefinausb. [%]	Rückgewonnenes Substrat [%]
1	1	Ph-CHO	1:1	98	—
2	1	Ph-CHO	1:2	75 [b]	3
3	1	n-C ₆ H ₁₃ -CHO	1:1	67	6
4	1	Ph-CO-Me	1:1	22	62
5	1	nBu-CO-Me	1:1	14	46
6	2	Ph-CHO	1:1	62	—
7	2	Ph-CHO	1:2	76 [b]	3
8	2	[c]	1:1	60	—
9	2	[c]	1:2	50	22
10	2	Ph-CO-Me	1:1	<5	70
11	2	nBu-CO-Me	1:1	<5	47
12	3	Ph-CO-Me	1:1	11	79
13	3 + HMPT (1:1)	Ph-CO-Me	1:1	45	15
14	3 + HMPT (1:2)	Ph-CO-Me	1:1	59	15

[a] Bei den Versuchen in THF (Nr. 1-11) wurde das Übergangsmetallhalogenid bei ca. -70°C mit 2 Moläquivalenten AlMe₃ umgesetzt. Nach 2 h wurde das Substrat zugefügt und die Lösung innerhalb von 14 h auf 20°C erwärmt. Bei den Versuchen in n-Hexan (Nr. 12-14) wurde WOCl₃(THF)₂ mit 2 Moläquivalenten AlMe₃ umgesetzt. Es wurden 1.4 Moläquivalente CH₄ entwickelt. Nach 1 h wurde das Substrat zugefügt und die Lösung innerhalb 1 h auf 66°C erwärmt. Der angegebene Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erfolgte unmittelbar vor Zugabe des Substrats. [b] Es wurden somit ca. 1.5 CH₂-Gruppen pro Mo-Atom übertragen. [c] 2-Thiophencarbaldehyd.

Die hypothetischen Komplexe **1** und **2** sind thermolabil. Die Carbynylolefinierungsprodukte fallen daher nur dann in guter Ausbeute an, wenn man zunächst die Molybdänhalogenide bei -70°C mit Trimethylaluminium umsetzt, das Substrat bei der gleichen Temperatur zugibt und erst dann auf 20°C erwärmt, bis die CH₄-Entwicklung beendet ist. Fügt man die Carbynylverbindung erst nach beendeter Gasentwicklung zu, so ist die Olefinausbeute gering. Anscheinend zerstellt sich das primär gebildete aktive Carbynylolefinierungsreagens, wenn ihm keine Carbonylgruppe angeboten wird^[5]. Die Zersetzung verhinderte bisher die Isolierung von **1** und **2**, jedoch ließ sich ein Primärprodukt der Zersetzung von **1** isolieren. Dieser gelbe, schwerlösliche, amorphe, lufth- und wasserempfindliche Feststoff scheidet sich bei 0°C (bei dieser Temperatur nur kurze Zeit beständig) aus der THF-Lösung ab und kann Benzaldehyd olefinieren. Nach der Elementaranalyse^[6] scheint pro Mo-Atom ein THF-Ligand vorzuliegen, was für eine kettenartige Struktur spricht, in der die Einheit Mo(THF)₂CH₂ fünfmal enthalten ist. Das Mo/Al-Verhältnis von 5:2 (d.h. starke Verarmung an Al im Vergleich

zu **1**) legt nahe, daß die Kettenenden, wie in **7** versuchsweise formuliert, durch AlCl₂-Einheiten gebildet werden. – Die mäßige Olefinausbeute bei der Umsetzung des gelben Feststoffes mit Benzaldehyd (31% pro Mo-Atom von **7**) ist wegen der Schwerlöslichkeit dieses Zersetzungprodukts verständlich.



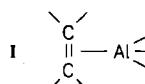
Eingegangen am 12. Juni,
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1813]

- [1] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 10.
[2] Siehe [1], dort Zitat [2].
[3] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611; b) F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *ibid.* 105 (1983) 3270.
[4] Vgl. K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1733.
[5] Entsprechende Untersuchungen mit **3** stehen noch aus.
[6] Die durch Atomabsorptionspektrometrie (Mo, Al) und Verbrennungsanalyse ermittelten Werte (Mittelwert aus mehreren Messungen; Sauerstoff als Differenzwert) passen gut auf die Verhältnisformel (C₂₅H₅₄Al₂Cl₂Mo₅O₁₈)_n(1353.6)_n für **7**: Ber. C 22.18, H 4.02, Al 3.99, Cl 13.10, Mo 35.44, O 21.27; gef. C 22.18, H 4.19, Al 3.97, Cl 13.15, Mo 35.84, O 21.57.

Dimeres 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dialumina-2,5-cyclohexadien, eine Verbindung mit Aluminium-Olefin-π-Bindungen**

Von Hansgeorg Schnöckel*, Manfred Leimkühler, Rainer Lotz und Rainer Mattes

π-Komplexe des Aluminiums mit Olefinen werden seit langem als Zwischenstufen bei vielen Reaktionen von Organoaluminium-Verbindungen angesehen^[1]. Die Ergebnisse IR- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Alkenylaluminium-Verbindungen ließen auf intramolekulare Wechselwirkungen des dreifach koordinierten Aluminiums mit der C=C-Bindung schließen^[2]. Wir haben jetzt erstmals eine Verbindung mit dem Strukturelement **I** hergestellt und durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.



In einer Tieftemperaturreaktion der bei hoher Temperatur erzeugten reaktiven Spezies AlCl mit Dimethylacetylen entsteht beim Erwärmen von -196°C auf Raumtemperatur dimeres 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dialumina-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. M. Leimkühler, Dipl.-Chem. R. Lotz, Prof. Dr. R. Mattes
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

2,5-cyclohexadien **1**^[3]. Unter ähnlichen Bedingungen hat Timms früher Borsubhalogenide mit Alkinen zu 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadienen umgesetzt^[4]. Der Zerfall von **1** in Lösung und die von solchen Lösungen erhaltenen NMR-Spektren weisen auf ein komplexes dynamisches Verhalten hin.

Die elementaranalytischen Daten von **1** (Al:Cl = 1:1), der Nachweis von *cis*-2-Buten als einzigm Hydrolyseprodukt und das Auftreten eines Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 2.08$ (90 MHz, C₆D₆) waren die ersten Hinweise auf die Struktur von **1**. Die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **1** lässt sich überraschenderweise bei ca. 140°C verdampfen, und das Massenspektrum zeigt den für **1** erwarteten Molekülpeak mit der für vier Chloratome charakteristischen Feinstruktur. Eine mit dem Monomer von **1** verwandte Verbindung ist 1,4-Diethyl-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dialumina-2,5-cyclohexadien · 2THF **2** (THF = Tetrahydrofuran)^[5].

Die Strukturuntersuchung von **1** bei -130°C^[6] ergab folgendes Ergebnis: Zwei nichtplanare 1,4-Dialuminacyclohexadien-Moleküle sind, um 90° gegeneinander verdreht, über vier Aluminium- π -Olefin-Bindungen vom Typ I zum Dimer **1** verknüpft (Abb. 1). **2** ist im Gegensatz dazu monomer; die Al-Atome sind dort durch THF koordinativ gesättigt, und der Al₂C₄-Ring ist planar^[5].

In **1** betragen die Al-C-Abstände bei den π -Bindungen im Mittel 235.4 pm; sie sind damit ca. 10% größer als die vergleichbaren im Zeiseschen Salz K[Pt(C₂H₄)Cl₃] (213.1 pm)^[7]. Die C=C-Bindungen sind in **1** im Mittel 136.7(3) pm lang (Zeisesches Salz: 137.5(4) pm) und damit gegenüber einer unkoordinierten C=C-Bindung aufgeweitet. Anders als im Zeiseschen Salz, in dem die C₂H₄-Gruppe eindeutig nicht mehr planar ist, sind die hochsubstituierten Doppelbindungen von **1** noch fast planar. Die Wechselwirkung zwischen den Al-Atomen und den C=C-Bindungen ist nicht optimal, denn die Normale der C=C-Gruppe weicht um ca. 15.5° von der Al,C=C-Verbindungsline ab. Die pyramidale Koordination der Al-Atome durch das Cl- und die beiden C-Atome weist aber eindeutig auf das Vorliegen einer Aluminium- π -Bindung hin.

Der Al-Cl-Abstand beträgt 211 pm, und die Al-C- σ -Bindungen sind 199 pm lang (C-Al-C und C-Al-Cl: 114°-116°). Der Abstand zwischen zwei Al-Atomen von

verschiedenen Sechsringen ist mit ca. 300 pm relativ gering. Ihre weitere Annäherung, die zu einer Verkürzung der Aluminium- π -Bindung führen könnte, wird dadurch offenbar verhindert. Demgegenüber sind die Al-Atome innerhalb des Dialuminacyclohexadienringes 337 pm (in 2.347 pm) entfernt; fast genau so groß ist der transanulare Abstand der CC-Doppelbindungen (334 pm). Die vier Al-Atome von **1** bilden ein entlang der Molekülachse leicht gestauchtes Tetraeder.

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1821]

- [1] J. J. Eisch in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, London 1982, S. 555.
- [2] T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1737; zu π -Alkynaluminium-Verbindungen siehe beispielsweise G. D. Stucky, A. M. McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch, J. L. Considine, *ibid.* 96 (1974) 1941.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: Äquimolare Mengen (je 0.05 mol/h) Dimethylacetylen und AlCl werden ca. 2 h auf eine mit flüssigem N₂ gekühlte Fläche (ca. 4000 cm²) im Vakuum ($p < 10^{-4}$ mbar) kondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird *n*-Pentan zugegeben. Aus der erhaltenen gelben Lösung kristallisieren beim Einengen (Raumtemperatur) farblose Kristalle von **1**. Apparatur sowie technische Einzelheiten: H. Schnöckel, H. Kreienkamp, H. R. Lotz, unveröffentlicht.
- [4] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14 (1972) 118. Mit diesen Borerverbindungen, die ausschließlich als monomere Sechsringe vorliegen, sind inzwischen vielfältige Reaktionen durchgeführt worden, siehe beispielsweise W. Kaim, H. Bock, P. Hawker, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 577; G. E. Herberich, B. Heßler, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3115.
- [5] H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Angew. Chem.* 89 (1977) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 539.
- [6] **1** kristallisiert in der Raumgruppe *P*1, $a = 1078(2)$, $b = 1451(3)$, $c = 1560(3)$ pm, $\alpha = 97.9(1)$, $\beta = 109.4(1)$, $\gamma = 104.2(1)$ °. Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELX), 8075 Reflexe mit $F_0 > 6.0|F_{0l}|$, $2\theta_{\max} = 54^\circ$, 497 Parameter, CH₃ als starre Gruppe; $R = 0.035$; $R_{\text{w}} = 0.038$. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige dimere Moleküle. Eines ist geringfügig verzerrt, das andere hat in sehr guter Näherung *D*_{2d}-Symmetrie.
- [7] R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2653.

Ein Salz des Dikations Cycloheptatrienylidenmethylen-ditropylium

Von Kiyoharu Mizumoto, Hideki Kawai, Keiji Okada und Masaji Oda*

Für stabile Salze mit bicyclischen, gekreuzt konjugierten Ionen **1** ($m, n \geq 1$) gibt es mehrere Beispiele^[1-4]; tricyclische Analoga **2** waren jedoch bisher nicht bekannt. Wir berichten nun über die Synthese von Cycloheptatrienylidenmethylen-ditropylium **4**. Dieses neuartige Dikation vom Typ **2** ($l = m = n = 3$) konnte als Bis(tetrafluoroborat) **4** · 2BF₄[⊖] isoliert werden.

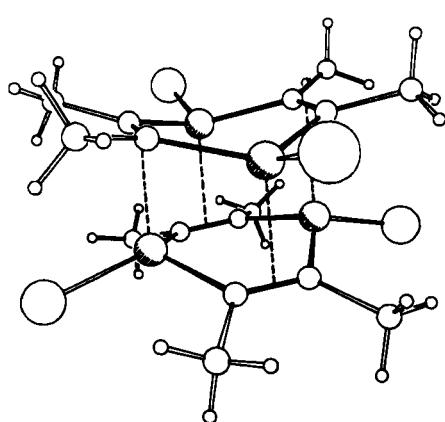
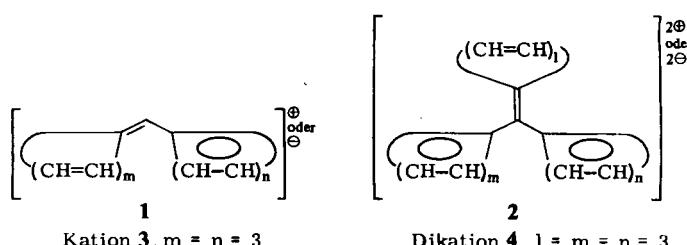


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Teilweise schraffiert: Al, große Kreise: Cl, gestrichelt: Al-Olefin- π -Bindungen. Mittelwerte ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°]: Al-Cl 210.9, Al-Al 300.5 und 337.0 (siehe Text), Al-C (σ) 199.0, Al-C (π) 235.5, C=C 136.7, C-Al-C 115.1, C-Al-Cl 114.9, Al-C₂H₃ 117.7 (Standardabweichungen 0.1-0.3 pm). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



[*] Prof. Dr. M. Oda, Dipl.-Chem. K. Mizumoto, Dipl.-Chem. H. Kawai, Dr. K. Okada
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)