

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.

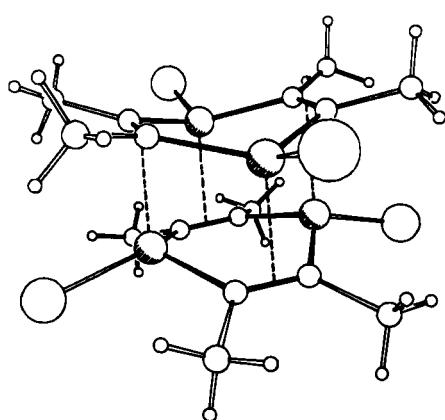
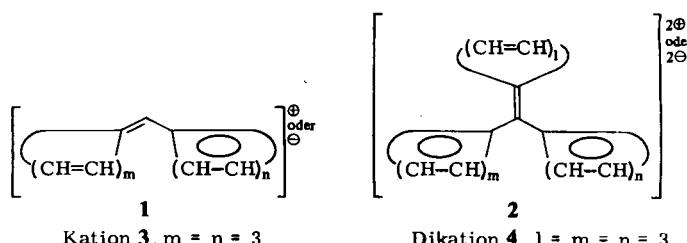


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Teilweise schraffiert: Al, große Kreise: Cl, gestrichelt: Al-Olefin- π -Bindungen. Mittelwerte ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°]: Al-Cl 210.9, Al-Al 300.5 und 337.0 (siehe Text), Al-C (σ) 199.0, Al-C (π) 235.5, C=C 136.7, C-Al-C 115.1, C-Al-Cl 114.9, 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)

Thermische sigmatrope Umlagerung des Ketons **8**^[5] (140°C, Xylool, 6 h) ergab Di(1,3,6-cycloheptatrienyl)keton **5** (Tabelle 1) sowie (1,3,6-Cycloheptatrienyl)(2,4,6-cycloheptatrienyl)keton in 47 bzw. 33% Ausbeute^[6]. Im Schlusselschritt für den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts von **4** wurde das Keton **5** nach *Kitahara-Asao* mit 7-Carbonylcycloheptatrien^[7] in das Heptafulvalen **6** umgewandelt. Beim Eintropfen von 7-Cycloheptatrienkarbonylchlorid (1.7 Äquiv.) in eine siedende benzolische Lösung von **5** und Triethylamin (2.0 Äquiv.) unter N₂ entstand **6** in 5–10% Ausbeute, ein rotes, säure- und lufstempfindliches Öl, neben dem Lacton **7** (Ausbeute 50–70%). **6** und **7** wurden säulenchromatographisch an Silicagel getrennt. Umsetzung von **6** mit Triphenylmethyltetrafluoroborat (2.2 Äquiv.) in wasserfreiem Acetonitril (Raumtemperatur, 1 d) ergab das Dikation **4** als Salz **4**·2BF₄[⊖], dunkelblaue Nadeln, Fp=245°C (Zers.), in 60% Ausbeute. Daß die Hydridabspaltung stufenweise über das Monokation **9** verläuft, ließ sich durch Dünnschichtchromatographie verfolgen (Silicagel, Aceton/Spur 42proz. HBF₄). Bei der Herstel-

lung von **9** aus **6** und einem Äquivalent des Reagens entstand jedoch immer auch **4**.

Die NMR-Spektren von **4** (Tabelle 1), die sich beim Abkühlen auf –40°C kaum ändern, sind mit einer C₃-Symmetrie des Moleküls vereinbar. Die gemittelten chemischen Verschiebungen der Ringprotonen und tertiären Kohlenstoffatome (δ_{av} =8.25 bzw. 150.5) liegen zwischen denen des bicyclischen Gegenstücks **3** (δ_{av} =7.62 bzw. 141.4^[4b]) und des Tropylium-Ions (δ =9.30 bzw. 155.4), in Einklang mit der Anzahl der Ladungen pro Ring (3: 0.5, 4: 0.66, Tropylium-Ion: 1). Bemerkenswerterweise tritt das Signal des zentralen C-Atoms (C-8) bei der höchsten Feldstärke auf, obwohl es sich um ein tertiäres C-Atom handelt. Aus der Lage des Signals kann auf die Beteiligung der polaren Struktur **4a** geschlossen werden^[9]. Das Elektronenspektrum von **4** [λ_{max} (CH₃CN)=236 nm (lg ϵ =4.54), 284 (4.15), 649 (4.39)] ist gegenüber dem von **3** im sichtbaren Bereich um 53 nm rotverschoben. Das Dikation **4** gibt zwei pK_{R+}-Werte (4.4 und 1.6), die der schrittweisen Neutralisation bei den spektrophotometrischen Messungen in 20proz. wäßrigem Ethanol entsprechen. Diese Werte dürften jedoch etwas kleiner als die wahren Werte sein, weil sich **4** während der Messungen teilweise zerstellt. Im Cyclovoltammogramm treten zwei Reduktionspotentiale auf (E =–0.36 und –0.19 V vs. gesättigte Kalomelelektrode, CH₃CN, Bu₄N[⊕]ClO₄[⊖], 100 mV s^{–1}, 20°C), die der sukzessiven Reduktion der beiden Tropyliumgruppen zu einem Di-radikal zuzuschreiben sind. Der höhere pK_{R+}-Wert und das niedrigere Reduktionspotential liegen zwischen denen des Tropylium-Ions (4.30^[10] bzw. –0.29 V) und des Analogons **3** (7.49^[4b] bzw. –0.40 V). Die geringere thermodynamische Stabilität von **4** verglichen mit **3** hängt vielleicht damit zusammen, daß **4** wegen der sterischen Wechselwirkungen zwischen den drei siebengliedrigen Ringen weniger eben sein dürfte als **3**^[11].

In Einklang mit dem ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Maximum der Elektronendichte am zentralen C-Atom wird **4** von CF₃SO₃H/CF₃CO₂H (1:1) an dieser Stelle protoniert. Es entsteht das Methylidintritropylium-Ion **10**, das erste Trikation der Methyltropyliumreihe^[4b, 12]. Mit CF₃CO₂H allein findet keine Protonierung von **4** statt.

Ein eingegangen am 2. Juni,
veränderte Fassung am 18. Juli 1986 [Z 1800]

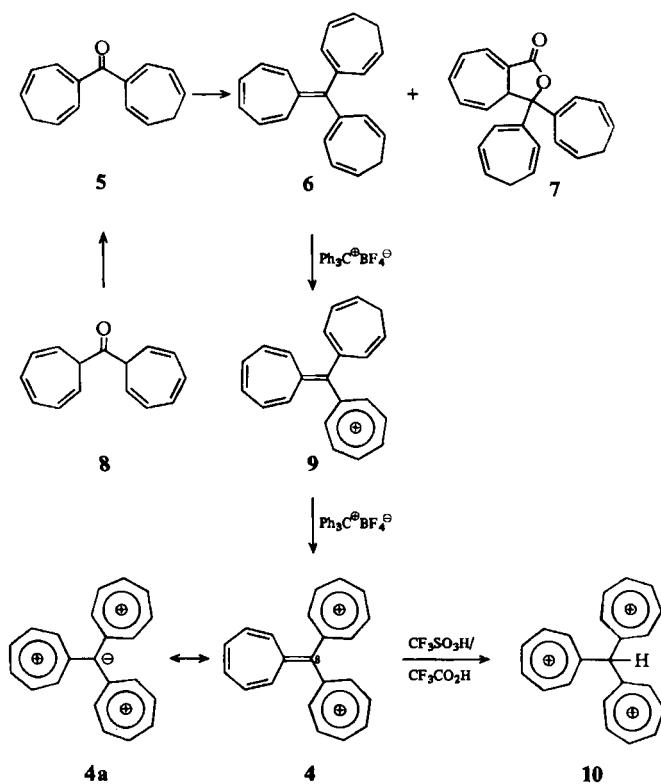


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **4–7**, **9** und **10**.

- 4, ¹H-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ =8.10 (m, H-3,4), 8.55 (strukturiertes d, J =10 Hz, H-2); ¹³C-NMR (22.5 MHz, CD₃CN): δ =133.2 (s, C-8), 150.1, 150.3, 151.0 (jeweils d, C-2–C-4 [8]), 168.5 (s, C-1)
 5, ¹H-NMR (CDCl₃): δ =2.36 (t, J =7 Hz, 4 H), 5.49 (d, 9 Hz, 2 H), 5.63 (dt, 9, 7 Hz, 2 H), 6.28 (dd, 9, 6 Hz, 2 H), 6.75 (d, 9 Hz, 2 H), 7.15 (d, 6 Hz, 2 H); IR (Öl): $\bar{\nu}_{CO}$ =1645 cm^{–1}
 6, ¹H-NMR (CDCl₃): δ =2.29 (t, J =7 Hz, 4 H), 5.2–5.6 (m, 6 H), 5.75 (m, 2 H), 5.9–6.3 (m, 6 H), 6.51 (d, 6 Hz, 2 H); UV (Cyclohexan): λ_{max} =240 nm (lg ϵ =4.20) sh, 270 (4.07) sh, 349 (3.93), auslaufende Absorption bis 600 nm
 7, Fp=89°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ =1.9–2.6 (m, 4 H), 3.05 (enges m, 1 H), 5.1–5.6 (m, 5 H), 5.9–6.4 (m, 5 H), 6.62 (d, J =6 Hz, 1 H), 6.78 (m, 2 H), 6.94 (d, 6 Hz, 1 H), 7.10 (strukturiertes d, 5 Hz, 1 H); IR (KBr): $\bar{\nu}_{CO}$ =1760 cm^{–1}
 9, ¹H-NMR (CD₃CN) (mit wenig 4): δ =2.33 (t, J =7 Hz, 2 H), 5.2, 6.4 (m, 4 H), 6.60 (d, 6 Hz, 1 H), 7.3 (m, 8 H), 7.9 (m, 4 H)
 10, ¹H-NMR (CF₃SO₃H/CF₃CO₂H): δ =7.92 (s, 1 H), 9.36 (m, 18 H); ¹³C-NMR (CF₃SO₃H/CF₃CO₂H): δ =68.9, 157.9, 159.2, 159.6, 166.4

- [1] K. Komatsu, K. Masumoto, Y. Waki, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2470.
 [2] a) C. Jutz, H. Amschler, *Angew. Chem.* 73 (1961) 806; b) A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6367.
 [3] M. Oda, K. Tamate, Y. Kitahara, *J. Chem. Soc. D* 1971, 347.
 [4] a) T. Otomo, M. Oda, Y. Kitahara, *J. Chem. Soc. D* 1971, 114; b) Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1973, 1169; c) I. Fleming, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 1019.
 [5] Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, *Synth. Commun.* 3 (1973) 53. Bei einer verbesserten Synthese von 8 werden Tropyliumtetrafluoroborat und Nitromethan zu Di(2,4,6-cycloheptatrienyl)nitromethan umgesetzt (1:1, EtONa/EtOH, Ausbeute 77%). Reduktion des Produkts mit LiAlH₄ ergibt das bereits früher als Vorstufe benutzte Amin.
 [6] Längeres Erhitzen führt unter weiteren sigmatrophen Umlagerungen zu komplizierteren Mischungen.
 [7] Y. Kitahara, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 833, zit. Lit.
 [8] Zuordnungen innerhalb dieser Dreiergruppe sind noch nicht möglich.
 [9] Auch nach HMO-Rechnungen ist die Elektronendichte an C-8 am höchsten.
 [10] K. Okamoto, K. Komatsu, O. Murai, O. Sakaguchi, Y. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1785.
 [11] Der Diederwinkel zwischen den siebengliedrigen Ringen von 3 beträgt 31.6°; C. Kabuto, M. Oda, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4851.
 [12] K. Takeuchi, Y. Yokomichi, Y. Kubota, K. Okamoto, *Tetrahedron* 36 (1980) 2939.