

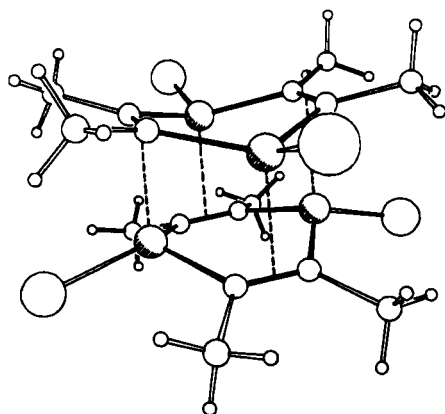
2,5-cyclohexadien 1<sup>[3]</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen hat Timms früher Borsubhalogenide mit Alkinen zu 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadienen umgesetzt<sup>[4]</sup>. Der Zerfall von 1 in Lösung und die von solchen Lösungen erhaltenen NMR-Spektren weisen auf ein komplexes dynamisches Verhalten hin.

Die elementaranalytischen Daten von **1** (Al:Cl=1:1), der Nachweis von *cis*-2-Buten als einzigem Hydrolyseprodukt und das Auftreten eines Singulett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei δ=2.08 (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 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 · 2 THF **2** (THF = Tetrahydrofuran)<sup>[5]</sup>.

Die Strukturuntersuchung von **1** bei  $-130^{\circ}\text{C}^{[6]}$  ergab folgendes Ergebnis: Zwei nichtplanare 1,4-Dialuminacyclohexadien-Moleküle sind, um  $90^{\circ}$  gegeneinander verdreht, über vier Aluminium- $\pi$ -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  $\text{Al}_2\text{C}_4$ -Ring ist planar<sup>[5]</sup>.

In **1** betragen die Al-C-Abstände bei den  $\pi$ -Bindungen im Mittel 235.4 pm; sie sind damit ca. 10% größer als die vergleichbaren im Zeiseschen Salz  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  (213.1 pm)<sup>[7]</sup>. 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  $\text{C}_2\text{H}_4$ -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-Olefin- $\pi$ -Bindung hin.

Der Al-Cl-Abstand beträgt 211 pm, und die Al-C- $\sigma$ -Bindungen sind 199 pm lang (C-Al-C und C-Al-Cl:  $114^\circ$ - $116^\circ$ ). Der Abstand zwischen zwei Al-Atomen von



**Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall.** Teilweise schraffiert: Al, große Kreise: Cl, gestrichelt: Al-Olefin- $\pi$ -Bindungen. Mittelwerte ausgewählter Abstände [pm] und Winkel [°]: Al-Cl 210.9, Al-Al 300.5 und 337.0 (siehe Text), Al-C (s) 199.0, Al-C (n) 235.5, C=C 136.7, C-Al-C 115.1, C-Al-Cl 114.9, Al-C-CH<sub>3</sub> 117.7 (Standardabweichungen 0.1–0.3 pm). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorf 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

verschiedenen Sechsringen ist mit ca. 300 pm relativ gering. Ihre weitere Annäherung, die zu einer Verkürzung der Aluminium-Olefin- $\pi$ -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 transannulare Abstand der CC-Doppelbindungen (334 pm). Die vier Al-Atome von **1** bilden eine entlang der Molekülachse leicht gestauchtes Tetraeder.

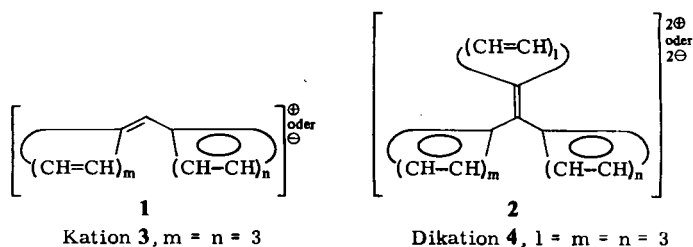
Eingegangen am 16. Juni,  
veränderte Fassung am 16. Juli 1986 [Z 1821]

- [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  $\pi$ -Alkynylaluminium-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  $\text{AlCl}_3$  werden ca. 2 h auf eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Fläche (ca.  $4000 \text{ cm}^2$ ) 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. Apparaturs- sowie technische Einzelheiten: H. Schnöckel, H. Krienkamp, H. R. Lotz, unveröffentlicht.
- [4] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4585; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **14** (1972) 118. Mit diesen Borverbindungen, 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. Milcherei, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Angew. Chem.* **89** (1977) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 539.
- [6] 1 kristallisiert in der Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 1078(2)$ ,  $b = 1451(3)$ ,  $c = 1560(3)$  pm,  $\alpha = 97.9(1)$ ,  $\beta = 109.4(1)$ ,  $\gamma = 104.2(1)^\circ$ . Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELX). 8075 Reflexe mit  $F_o > 6.0 I_{\text{F}_0}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ ; 497 Parameter,  $\text{CH}_3$  als starre Gruppe;  $R = 0.035$ ;  $R_w = 0.038$ . Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige dimere Moleküle. Eines ist geringfügig verzerrt, das andere hat in sehr guter Näherung  $D_{2h}$ -Symmetrie.
- [7] R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem. Acta* **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<sup>[1-4]</sup>; tricyclische Analoga **2** waren jedoch bisher nicht bekannt. Wir berichten nun über die Synthese von Cycloheptatrienyldimethylen-ditropylum **4**. Dieses neuartige Dikation vom Typ **2** ( $l = m = n = 3$ ) konnte als Bis(tetrafluoroborat) **4**·2BF<sub>4</sub><sup>-</sup> isoliert 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**<sup>[5]</sup> (140°C, Xylol, 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<sup>[6]</sup>. Im Schlüsselschritt für den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts von **4** wurde das Keton **5** nach Kitahara-Asao mit 7-Carbonylcycloheptatrien<sup>[7]</sup> in das Heptafulvalen **6** umgewandelt. Beim Eintropfen von 7-Cycloheptatriencarbonylchlorid (1.7 Äquiv.) in eine siedende benzolische Lösung von **5** und Triethylamin (2.0 Äquiv.) unter N<sub>2</sub> entstand **6** in 5–10% Ausbeute, ein rotes, säure- und luftempfindliches Öl, neben dem Lacton **7** (Ausbeute 50–70%). **6** und **7** wurden säulenchromatographisch an Silicagel getrennt. Umsetzung von **6** mit Triphenylmethyltetrafluorborat (2.2 Äquiv.) in wasserfreiem Acetonitril (Raumtemperatur, 1 d) ergab das Dikation **4** als Salz 4·2BF<sub>4</sub><sup>−</sup>, 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. HBF<sub>4</sub>). 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 C<sub>3</sub>-Symmetrie des Moleküls vereinbar. Die gemittelten chemischen Verschiebungen der Ringprotonen und tertiären Kohlenstoffatome ( $\delta_{av}$  = 8.25 bzw. 150.5) liegen zwischen denen des bicyclischen Gegenstücks **3** ( $\delta_{av}$  = 7.62 bzw. 141.4<sup>[4b]</sup>) und des Tropylium-Ions ( $\delta$  = 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<sup>[9]</sup>. Das Elektronenspektrum von **4** [ $\lambda_{max}$ (CH<sub>3</sub>CN) = 236 nm (lg  $\epsilon$  = 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<sub>R</sub>-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 zersetzt. Im Cyclovoltammogramm treten zwei Reduktionspotentiale auf ( $E$  = −0.36 und −0.19 V vs. gesättigte Kalomelelektrode, CH<sub>3</sub>CN, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>, 100 mV s<sup>−1</sup>, 20°C), die der sukzessiven Reduktion der beiden Tropyliumgruppen zu einem Diradikal zuzuschreiben sind. Der höhere pK<sub>R</sub>-Wert und das niedrigere Reduktionspotential liegen zwischen denen des Tropylium-Ions (4.30<sup>[10]</sup> bzw. −0.29 V) und des Analogons **3** (7.49<sup>[4b]</sup> 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**<sup>[11]</sup>.

In Einklang mit dem <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Maximum der Elektronendichte am zentralen C-Atom wird **4** von CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (1:1) an dieser Stelle protoniert. Es entsteht das Methyldinitropylium-Ion **10**, das erste Trikation der Methyltropyliumreihe<sup>[4b, 12]</sup>. Mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H allein findet keine Protonierung von **4** statt.

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

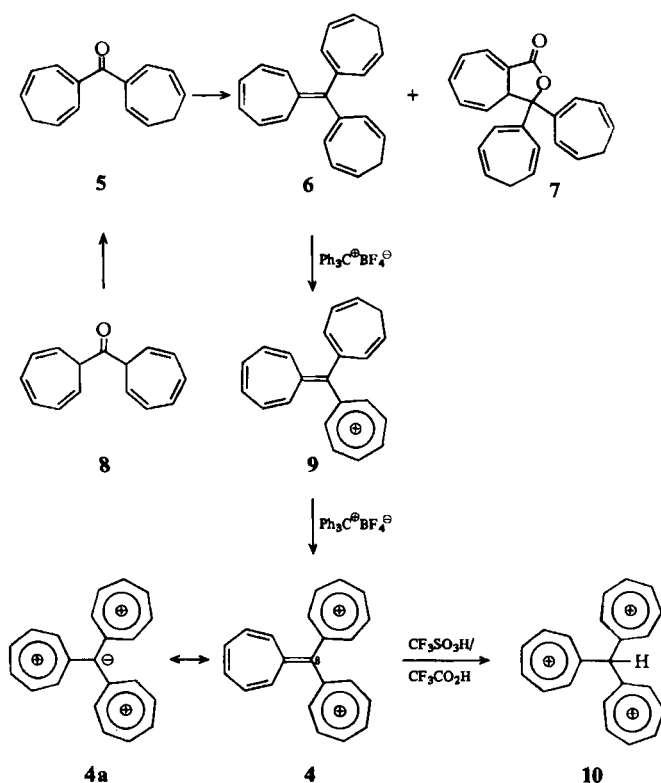


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 4–7, 9 und 10.

<b>4</b> , <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 8.10 (m, H-3,4), 8.55 (strukturiertes d, $J$ = 10 Hz, H-2); <sup>13</sup> C-NMR (22.5 MHz, CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 133.2 (s, C-8), 150.1, 150.3, 151.0 (jeweils d, C-2–C-4 [8]), 168.5 (s, C-1)
<b>5</b> , <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 2.36 (t, $J$ = 7 Hz, 4H), 5.49 (d, 9 Hz, 2H), 5.63 (dt, 9, 7 Hz, 2H), 6.28 (dd, 6 Hz, 2H), 6.75 (d, 9 Hz, 2H), 7.15 (d, 6 Hz, 2H); IR (Öl): $\nu_{CO}$ = 1645 cm <sup>−1</sup>
<b>6</b> , <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 2.29 (t, $J$ = 7 Hz, 4H), 5.2–5.6 (m, 6H), 5.75 (m, 2H), 5.9–6.3 (m, 6H), 6.51 (d, 6 Hz, 2H); UV (Cyclohexan): $\lambda_{max}$ = 240 nm (lg $\epsilon$ = 4.20) sh, 270 (4.07) sh, 349 (3.93), auslaufende Absorption bis 600 nm
<b>7</b> , Fp = 89°C; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 1.9–2.6 (m, 4H), 3.05 (enges m, 1H), 5.1–5.6 (m, 5H), 5.9–6.4 (m, 5H), 6.62 (d, $J$ = 6 Hz, 1H), 6.78 (m, 2H), 6.94 (d, 6 Hz, 1H), 7.10 (strukturiertes d, 5 Hz, 1H); IR (KBr): $\nu_{CO}$ = 1760 cm <sup>−1</sup>
<b>9</b> , <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN) (mit wenig <b>4</b> ): $\delta$ = 2.33 (t, $J$ = 7 Hz, 2H), 5.2, 6.4 (m, 4H), 6.60 (d, 6 Hz, 1H), 7.3 (m, 8H), 7.9 (m, 4H)
<b>10</b> , <sup>1</sup> H-NMR (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H): $\delta$ = 7.92 (s, 1H), 9.36 (m, 18H); <sup>13</sup> C-NMR (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H): $\delta$ = 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. Nazzari, 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 Tropyliumtetrafluorborat und Nitromethan zu Di(2,4,6-cycloheptatrienyl)nitromethan umgesetzt (1:1, EtONa/EtOH, Ausbeute 77%). Reduktion des Produkts mit LiAlH<sub>4</sub> ergibt das bereits früher als Vorstufe benutzte Amin.
- [6] Längeres Erhitzen führt unter weiteren sigmatropen 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.