

von diesen umgeben. Die Propellerwinkel zwischen den Flächen der viergliedrigen Ringe betragen 86.5° für **1** und 86.9° für **4**. Aufgrund der stark rautenförmigen Struktur der Ringe [**1**: F1-Ti2-F1a $76.18(6)^\circ$ und Ti2-F1-Ti1 $106.34(5)^\circ$; **4**: F1-Al1-F1a $80.91(10)^\circ$ und Al1-F1-Ti1 $105.40(8)^\circ$] kann man eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung ausschließen [**1**: Ti1 ··· Ti2 $325.77(10)$, **4**: Al1 ··· Ti1 $311.3(2)$ pm]. In $\{[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiOH}]_2\}^{[2]}$ beträgt der nicht-bindende Ti ··· Ti-Kontaktabstand $319.5(4)$ pm^[10]. Die Umgebung des Aluminiumatoms in **4** ist mit der in $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Al}(\text{NH}_2)_2\}_3\text{Al}$ zu vergleichen^[11].

Die ESR-Spektren der Komplexe **1** und **4** bestätigen den Paramagnetismus der Verbindungen. In Toluol ist jeweils ein sehr breites Resonanzsignal^[12], ähnlich wie bei $\{[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]_2\text{Zn}\}^{[4]}$, zu beobachten.

Obwohl für die Polymerisation von Olefinen hauptsächlich metallorganische Titan- oder Zirconiumkomplexe in Verbindung mit Aluminiumverbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden, weiß man über deren Wechselwirkungen bisher noch sehr wenig^[13, 14]. Verbindungen **1**, **3** und **4** sind interessante Beispiele für die Symbiose der Wernerschen Koordinationschemie und der metallorganischen Chemie.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ (0.35 g, 1.5 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.33 g, 1.5 mmol) in 50 mL THF wird 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 6 h bei 70°C gerührt. Dabei nimmt die Lösung eine grüne Farbe an. Man entfernt das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte im Vakuum und kristallisiert den festen Rückstand aus Hexan/THF (1:1) um. Es bleibt ein brauner amorpher Feststoff übrig. Zunächst entstehen aus der Lösung blaue Kristalle von **1** (0.11 g, 0.14 mmol), und danach grüne Kristalle von **2** [9] (0.23 g, 0.58 mmol). **1:** $\text{Fp} > 310^\circ\text{C}$ (Zers.); MS(EI): m/z 197 (Cp_2TiF) als größtes Fragment; IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3108, 1024\text{ m}, 1012\text{ m}, 804\text{ st}, 498\text{ st}, 405\text{ st}$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (768.2).

2: $\text{Fp} = 228^\circ\text{C}$ (Zers.); MS(EI): m/z 216 (Cp_2TiF_2), 197 (Cp_2TiF); IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3091\text{ m}, 1093\text{ m}, 793\text{ st}, 471\text{ st}, 380\text{ st}$; schwache Banden sind weggelassen.

3: Eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.43 g, 2 mmol) in 50 mL THF wird mit Al (0.2 g) versetzt und 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bilden sich eine grüne Lösung und ein blauer Festkörper. Die Lösung wird filtriert und der Feststoff mit Toluol (50 mL) extrahiert. Man erhält (0.25 g, 55%) **3**. $\text{Fp} = 320^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3100\text{ m}, 1017\text{ m}, 800\text{ st}, 617\text{ m}, 552\text{ m}, 397\text{ m}$, korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$ (675.2).

4: $[\text{Cp}_2\text{TiF}_2]$ (0.50 g, 2 mmol) wird in 50 mL THF gelöst und mit metallischem Aluminium (0.1 g) versetzt. Man röhrt 2 Tage bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgrün. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird aus THF/Hexan (1:1) umkristallisiert. Man erhält 0.35 g (70%) **4**. $\text{Fp} = 172^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3119\text{ m}, 1498\text{ m}, 1353\text{ m}, 1027\text{ m}, 899\text{ m}, 861\text{ m}, 814\text{ m}, 789\text{ m}, 582\text{ st}, 541\text{ m}, 446\text{ st}, 405\text{ m}$; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$ (759.3).

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5583]

- [1] Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 1–5*, Springer, Berlin, 1977–1990; *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982.
- [2] L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4137.
- [3] A. I. Sizov, I. V. Molodnitskaya, B. M. Bulychev, E. V. Evdokimova, G. L. Soloveichik, A. I. Guser, E. B. Chuklanova, V. I. Adrianov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 323.
- [4] D. Gourier, D. Vivien, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7418.
- [5] D. Sekutowski, R. Jungst, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1848.
- [6] M. Witt, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 353.
- [7] B. Demersman, G. Bouquet, M. Biqorgne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C24.
- [8] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2106.
- [9] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 375. $\{(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2\}$ wurde durch Reduktion von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiF}_2]$ mit Aluminium hergestellt.
- [10] Kristalldaten: **1** kristallisiert mit einem Molekül THF: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 768.3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = b = 16.174(2)$, $c = 21.371(5)$ Å, $V = 4841.6$ Å 3 , $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.581$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 2352$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.02$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Inten-

sitäten wurden von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $0.3 \times 0.4 \times 0.3$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ abgetastet. Von den 4551 gesammelten Reflexen sind 1245 unabhängig und 1049 beobachtet mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. Es wurden 118 Parameter nach F^2 mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [15]. Das Maximum und das Minimum der Restelektronendichte betragen 0.29 und -0.26 eÅ $^{-3}$. $R1 = 0.029$ und $wR2 = 0.080$ (alle Daten). - **4:** $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{AlF}_6\text{Ti}_3$, $M = 759.3$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = b = 16.549(5)$, $c = 20.912(11)$ Å, $V = 4959.9$ Å 3 , $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.525$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 2346$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.79$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Es wurde ein schockgekühlter Kristall im Öltropfen mit den Maßen $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm benutzt. Die Intensitäten wurden nach der $2\theta/\omega$ -Methode ($8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) abgetastet. Von den 1415 gesammelten Reflexen waren 725 unabhängig und 594 beobachtet mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. Es wurden 72 Parameter nach F^2 mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [15]. Das Maximum und das Minimum der Restelektronendichte betragen 0.22 und -0.50 eÅ $^{-3}$. $R1 = 0.033$ und $wR2 = 0.090$ (alle Daten). - Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [16] und nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-92) [15]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktureruntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, L. A. Hoferkamp, C. George, J. L. Flippen-Arndson, R. Gilardi, W. R. Schmidt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 82.
- [12] Die Untersuchungen wurden von Dr. Marsh, Max-Planck-Institut, Göttingen, durchgeführt.
- [13] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [14] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [15] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1992**.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

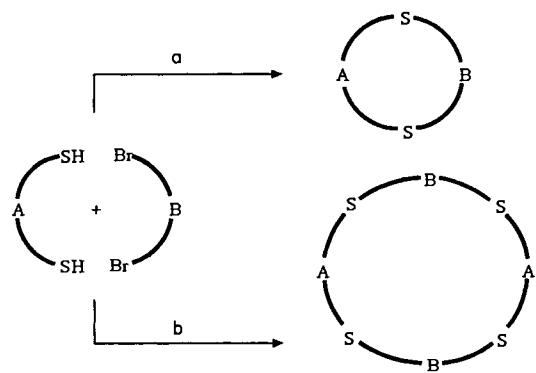
Eine einfache Synthese symmetrischer Thiokronenether und die Molekülstruktur eines ungewöhnlichen sandwichartigen, vierkernigen Silber-Thiokronenether-Komplexes**

Von Jilles J. H. Edema*, H. Thijss Stock, Jan Buter, Richard M. Kellogg*, Wilberth J. J. Smeets, Anthony L. Spek und Fre van Bolhuis

Viele Schwermetall-Ionen bilden leicht Komplexe mit Thiokronenethern^[1–7]. Dieses Phänomen hat ein breites Interesse an der Synthese ionenselektiver Rezeptoren für Schwermetalle wie Ag, Cd, Cu und Hg hervorgerufen (für Zusammenfassungen siehe Lit.^[1–4]), was während der letzten zwei Jahrzehnte zu deutlichen Verbesserungen in der Synthese makrocyclischer Thioether geführt hat. Insbesondere auf Mo^[5], Ru^[6] und Cs^[7, 8] basierende Synthesen gemäß der in Schema 1 als Weg a gezeigten 1 + 1-Strategie haben die Isolierung präparativer Mengen der gewünschten Makrocyclen ermöglicht. Entscheidend für eine erfolgreiche Umsetzung ist die experimentell erzwungene Präferenz für die Cyclisierung gegenüber der Polymerisation^[17]. Wir berichten nun über eine neue, einfache Methode zur Eintopf-

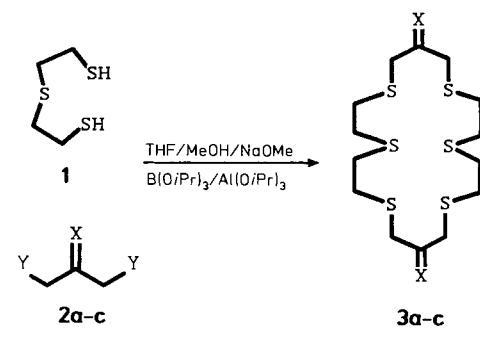
- [*] Dr. J. J. H. Edema, Prof. Dr. R. M. Kellogg, H. T. Stock, J. Buter
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Research Center, Department of Crystal and Structural Chemistry
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
F. van Bolhuis
Molecular Structure Center, University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
- [**] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (S. O. N.) gefördert (Mittel für die Kristallographie-Abteilung in Utrecht).

synthese cyclischer Oligothioether, die vielfach in einer 2 + 2-Kupplung entstehen (Schema 1, Weg b). Zusätzlich zu den guten Ausbeuten ist ein Vorteil dieser neuen Methode ihre Anwendbarkeit in Gegenwart funktioneller Gruppen wie C=O und C=C.



Schema 1. Synthesen von Thiokrononenethern. a) 1 + 1-Strategie z.B. mit Cs_2CO_3 in Dimethylformamid (DMF); b) 2 + 2-Strategie mit $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$.

Die Reaktion von **1** mit 1,3-Dibrompropan **2a** in THF/Alkohol-Mischungen in Gegenwart eines B/Al-Alkoxid-Paars (B/Al-Verhältnis 5/1) führt in 52% Ausbeute zu 1,4,7,11,14,17-Hexathiaicosan **3a**. Setzt man dagegen das Cs-Salz von **1** mit **2a** in DMF um, entsteht ausschließlich das entsprechende zehngliedrige Ringsystem (1 + 1-Produkt)^[7d]; **3a** war lediglich mit Spuren des 1 + 1-Produkts verunreinigt.



a, X = H₂, Y = Br, **b**, X = O, Y = Cl, **c**, X = CH₂, Y = Cl

Etwas anders ist das Ergebnis der Reaktion von **1** mit 1,4-Dibrombutan: Eine 1:4-Mischung der Produkte mit elf- und zweieundzwanziggliedrigen Ringen (1 + 1- bzw. 2 + 2-Produkt) wird erhalten^[10]. Die Produktverhältnisse wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt. Bei der Reaktion von **1** mit *ortho*-, *meta*- und *para*- α,α' -Xylylendibromid werden ausschließlich die 1 + 1-Produkte (S_n-Cyclophane) in Ausbeuten von 85% oder besser gebildet^[11].

Die Molekülstruktur von **3a** ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Molekül ist zentrosymmetrisch; die Schwefelatome sind jeweils zueinander angeordnet und zeigen vom Hohlraum im Innern des Moleküls weg. Diese Anordnung wird bei den meisten großen makrocyclischen Thioethern mit S-C-C-S-Einheiten angetroffen^[1, 7–9].

Die Reaktionen von **1** mit 1,3-Dichloraceton **2b** oder 3-Chlor-2-(chlormethyl)propen **2c** verlaufen im wesentlichen wie die mit **2a** und führen in 42 bzw. 67% Ausbeute (nicht optimiert) zu 9,19-Dioxo-1,4,7,11,14,17-hexathiaicosan **3b** bzw. 9,19-Dimethylen-1,4,7,11,14,17-hexathiaicosan **3c**. Le-

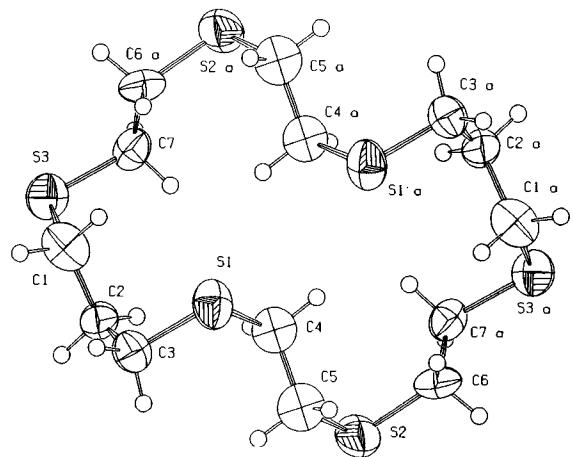


Abbildung 1. Struktur von **3a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$]: S1-C4-C5-S2 = 176.2(11), S2-C6-C7a-S3a = -175.2(6), S3-C1-C2-C3 = 164.0(10) [15].

diglich geringe Mengen (< 5%) an 1 + 1-Produkten konnten nachgewiesen werden.

Die von uns bestimmte Molekülstruktur von **3b**, einem hochsymmetrischen Molekül mit Inversionszentrum, ist in Abbildung 2 gezeigt. Wie in **3a** zeigen auch hier die Schwefelatome vom Hohlraum im Innern des Moleküls weg, die beiden Carbonylgruppen hingegen weisen in ihn hinein. Wie bei **3a** und anderen großen cyclischen Oligothioethern ist die Konformation der S-C-C-S-Einheiten beinahe ideal *anti*^[1–4, 8, 9, 12]: Die S-C-C-S-Diederwinkel haben Werte zwischen 175 und 177° und ähneln denen in **3a**. Während der hier beschriebenen Untersuchungen erfuhren wir von einer alternativen Synthese von **3b** (in 6% Ausbeute) und seiner Röntgenstrukturanalyse durch Setzer et al.^[13]. Von **3c** konnten noch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **3c** mit denen einer Probe, die über eine eindeutige mehrstufige Synthese mit Cs-Thiolaten hergestellt wurde, bewies die 2 + 2-Zusammensetzung von **3c**; diese wurde weiterhin durch das Massenspektrum bestätigt.

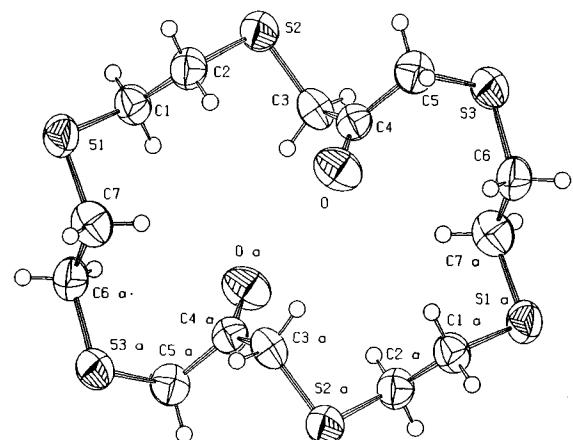


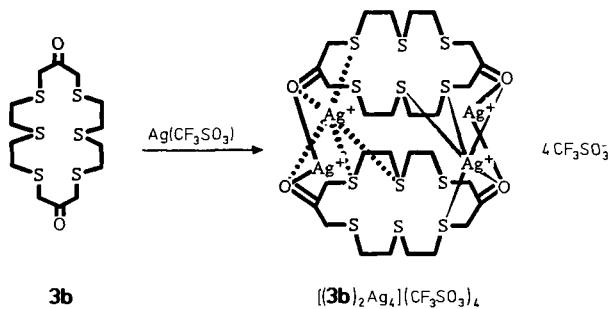
Abbildung 2. Struktur von **3b** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$]: S1-C1-C2-S2 = -176.3(2), S3-C6-C7a-S1a = 175.7(2), O-C4-C5-S3 = 108.3(4), S2-C3-C4-O = 104.4(4) [16].

Der Cyclisierungsmechanismus ist unklar. Es wurde angenommen, daß sich Aggregate aus B- und Al-Dithiolaten bilden, deren Struktur man verstehen muß, bevor die Faktoren definiert werden können, die zur 1 + 1- oder 2 + 2-Cyclisie-

lung führen. Versuche mit 1 + 1-Produkten in Gegenwart des B/Al-Alkoxid-Paars ergaben keinen Hinweis auf deren Umwandlung in 2 + 2-Produkte.

Kürzlich wurde berichtet, daß 1,4-Dihydro-2,3-benzodithiin in Gegenwart der Lewis-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit Alkenen zu Mischungen aus 2 + 2- und 1 + 1-Produkten reagiert^[14].

Die Komplexierung von **3b** mit $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in THF/MeCN führte glatt und irreversibel zum Tetrakation $[(3b)_2\text{Ag}_4]^{4+}$ als CF_3SO_3^- -Salz in Form farbloser Kristalle. Aus konduktometrischen Titrationsexperimenten^[19] in MeCN wurde die direkte Bildung des 2:4-Addukts ohne erkennbare Bildung eines 1:1-Addukts abgeleitet. Weiterhin zeigen konduktometrische Experimente mit dem Salz, daß das $[(3b)_2\text{Ag}_4]^{4+}$ -Fragment in Lösung stabil ist. Wahrscheinlich verhindert die sandwichartige Struktur den nucleophilen Angriff von Lösungsmittelmolekülen auf die Metallzentren.



Die Molekülstruktur dieses Komplexes wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (Abb. 3). Das Kation ist zentrosymmetrisch und besteht aus vier rechteckig angeordneten Ag^+ -Ionen und zwei Thiokronenethermolekülen ober- und unterhalb der Ag_4 -Ebene. Die vier CF_3SO_3^- -Ionen sind ohne kürzere Ag-O-Kontakte recht lose um das Kation gruppiert, was mit den Ergebnissen der konduktometrischen Experimente vereinbar ist.

Als Folge der Koordination an die Silber-Ionen sind die Thioetherliganden leicht gefaltet. Im Unterschied zu freiem **3b** sind die Schwefelatome *gauche* zueinander angeordnet (S-C-C-S-Winkel im Bereich von $60\text{--}120^\circ$). Bei der Komple-

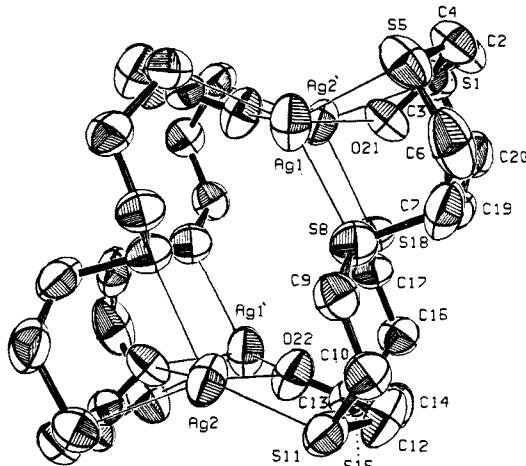


Abb. 3. Struktur des Kations in $[(3b)_2\text{Ag}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ im Kristall (Schwingsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und Diederwinkel [$^\circ$]: $\text{Ag}_2^-\text{O}21$ 2.817(3), $\text{Ag}_2\text{-O}22$ 2.669(3), $\text{Ag}_1\text{-O}21$ 2.175(3), $\text{Ag}_1^-\text{O}22$ 2.527(3); $\text{S}1\text{-C}2\text{-C}3\text{-C}4$ – 171.90(30), $\text{S}1\text{-C}2\text{-C}3\text{-O}21$ 8.6(6), $\text{S}5\text{-C}6\text{-C}7\text{-S}8$ – 60.07(47), $\text{S}1\text{-C}9\text{-C}10\text{-S}11$ – 66.18(36), $\text{S}1\text{-C}15\text{-C}17\text{-S}18$ 67.83(37), $\text{S}18\text{-C}19\text{-C}20\text{-S}1$ 59.43(45), $\text{S}11\text{-C}12\text{-C}13\text{-O}22$ 18.45(59), $\text{S}11\text{-C}12\text{-C}13\text{-C}14$ – 161.73(32), $\text{O}21\text{-C}3\text{-C}4\text{-S}5$ – 6.35(57) [17].

xierung tritt somit eine deutliche Konformationsänderung ein. Die Ag-S-Bindungslängen liegen zwischen 2.52 und 2.61 Å und ähneln damit denen in anderen Ag^+ -Thiokronenether-Komplexen sowie in verwandten Verbindungen^[1, 2, 5, 6, 7d, 12].

Die gleichzeitige verbrückende Koordination der Carboxylgruppen an jeweils zwei Ag^+ -Ionen ist unerwartet. Die Ag-O-Bindungslängen liegen zwischen 2.56 und 2.76 Å und ähneln denen in den eng verwandten Ag^+ -Komplexen von 3-Oxo-1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecan^[6] und 3-Oxo-1,5-dithiacycloheptan^[12].

Experimentelles

$\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, **1**, **2a–c** und MeCN (HPLC-Qualität) wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem 200 MHz-Gerät der Fa. Varian, IR-Spektren mit dem Spektrometer 768 der Fa. Perkin Elmer aufgenommen.

Synthese von **3a** als typisches Beispiel: Zu einer Lösung von $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (5 mmol) in 250 mL THF wurden $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (1 mmol) und MeOH (40 mL) gegeben. Die Mischung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, mit Na (20 mmol) versetzt und weiter bis zum Auflösen des Natriums refluxiert. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde **1** (10 mmol) innerhalb von 15 min zugefügt. Anschließend wurde die Lösung 60 min unter Rückfluß erhitzt und dann unter weiterem Refluxieren eine Lösung von **2a** (10 mmol) in 75 mL THF innerhalb von 8–10 h zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 4 h weitergerührt. Danach wurde die Mischung zur Trockene eingeengt und der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Zur Entfernung der Bor- und Aluminiumsalze wurde die organische Phase mit Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (2/1) als Laufmittel chromatographiert. Einengen des Eluats bis zur Trockene ergab das Produkt in 52% Ausbeute. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.83 (quint.), 2.66 (t), 2.76 (m); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 29.52 (t), 30.62 (t), 32.17 (t), 32.34 (t); IR (KBr): ν [cm $^{-1}$] = 2950 m, 1400 s, 1280 s, 1210 m, 1080 s, 920 w; MS (70 eV): m/z 388.031 (theor. 388.032).

3b: Ausbeute 42%. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.72 (s), 3.54 (m); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 31.17 (t), 31.85 (t), 37.51 (t), 204.01 (s); IR (KBr): ν [cm $^{-1}$] = 2995 m, 1734 m, 1689 s, 1646 m, 1558 w, 1425 s, 1400 s, 1393 s, 1297 s, 1278 s, 1255 s, 1222 m, 1204 s, 1195 s, 1147 s, 1076 s, 945 s, 890 w, 880 m; MS (70 eV): m/z 416.010 (theor. 416.010).

3c: Ausbeute 53%. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.75 (m), 3.33 (s), 5.11 (br.s); ^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 31.18 (t), 31.83 (t), 35.51 (t), 115.99 (t), 140.87 (s); IR (KBr): ν [cm $^{-1}$] = 2930 s, 1719 m, 1636 m, 1524 w, 1425 s, 1380 w, 1268 m, 1230 m, 1198 s, 1120 s, 1020 w, 917 s, 784 m; MS (70 eV): m/z 412.051 (theor. 412.051).

$[(3b)_2\text{Ag}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$: Zu einer Lösung von **3b** (5 mmol) in 50 mL THF/MeCN wurde $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (2 mmol) in MeOH (40 mL) gegeben. Die Mischung wurde 50 min unter Rückfluß erhitzt, dann zur Trockene eingeengt und der Rückstand in MeCN gelöst. Nach Überschichten der Lösung mit Diethylether schieden sich weiße Kristalle ab; Ausbeute 67%. ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 2.99 (s, 16 H), 3.57 (s, 8 H); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 33.21 (t), 33.62 (t), 41.49 (t), 214.01 (s); IR (KBr): ν [cm $^{-1}$] = 2995 m, 1734 m, 1689 s, 1646 m, 1558 w, 1425 s, 1400 s, 1393 s, 1297 s, 1278 s, 1255 s, 1222 m, 1204 s, 1195 s, 1147 s, 1076 s, 945 s, 890 w, 880 m.

Eingegangen am 26. Oktober,
veränderte Fassung am 30. November 1992 [Z 5650/5651]

- [1] S. C. Rawle, S. R. Cooper, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, 72, 1.
- [2] a) B. de Groot, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4084; b) B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb, *ibid.* **1992**, 31, 203; c) B. de Groot, S. J. Loeb, *ibid.* **1989**, 28, 3573; d) B. de Groot, G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1119; e) B. de Groot, G. R. Giesbrecht, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 177.
- [3] A. J. Blake, E. C. Pasteur, G. Reid, M. Schroeder, *Polyhedron* **1991**, 1546.
- [4] A. J. Blake, M. Schroeder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 1.
- [5] D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 807.
- [6] D. Sellmann, F. Knoch, C. Wronna, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 691.
- [7] a) J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 466; b) *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4481; c) *Org. Synth.* **1987**, 65, 150; d) J. Buter, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 910.
- [8] B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 203.
- [9] W. N. Setzer, Y. Tang, G. J. Grant, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3652.
- [10] Als Nebenprodukte traten erhebliche Mengen an 1,4-Dithian und etwas Tetrahydrothiophen auf. Letzteres ist wahrscheinlich das Resultat einer intramolekularen nucleophilen Verdrängung von Tetrahydrothiophen aus dem Sulfonium-Ion, das durch Substitution beider Br-Atome durch das

- selbe terminale S-Atom entsteht. Vergleiche beispielsweise a) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1959, S. 572, zit. Lit.; b) L. A. Ochrymowycz, C. P. Mak, J. D. Michna, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2079.
- [11] Die Struktur des aus *para*- α,α' -Xylylendibromid und 1 gebildeten Cyclisierungsproduktes wurde durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert, nachdem Molekulargewichtsbestimmungen bereits auf eine 1 + 1-Reaktion für alle Umsetzungen von 1 mit den Xylylendibromiden hingedeutet hatten: J. J. H. Edema, H. T. Stock, J. Buter, R. M. Kellogg, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] J. J. H. Edema, J. Buter, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [13] W. N. Setzer, E. Cacioppo, E. G. Grant, R. S. Glass, *Phosphorus Sulfur Silicon* 1989, 45, 223.
- [14] R. Sato, J. Kumagai, K. Yonesaka, S. Sato, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 947.
- [15] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $C_{14}H_{28}S_6$, $M = 388.77$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.485(4)$, $b = 5.4334(10)$, $c = 17.894(3)$ Å, $\beta = 117.63(2)^{\circ}$, $V = 1936.9(7)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.333 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 6.7 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen, transparenten Kristalls wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ($\text{Mo}_{K\alpha}$, Zr-Filter, $\theta_{\text{max}} = 27.5^{\circ}$) gesammelt. Die Struktur wurde mit der TREF-Option des SHELXS-86-Programms gelöst. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELX-76 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F , verfeinert. Mit einem Fehlordnungsmodell wurde eine konformativ Fehlordnung (53:47) in einem Teil des Rings berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.078$ ($R_w = 0.053$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.000043F^2$) für 592 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ [18].
- [16] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3b**: $C_{14}H_{24}S_6O_2$, $M = 416.74$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.3406(5)$, $b = 9.3270(4)$, $c = 11.1102(5)$ Å, $\beta = 108.3(3)^{\circ}$, $V = 1016.98(8)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.361 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 6.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen Kristalls wurden auf einem CAD-4T-Diffraktometer mit rotierender Anode ($\text{Mo}_{K\alpha}$, 9 kW, $\theta_{\text{max}} = 27.5^{\circ}$) gesammelt. Die Struktur wurde mit dem Programm IIRDIF92 gelöst und mit SHELX-76 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F , verfeinert; $R = 0.047$ ($R_w = 0.038$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$) für 1395 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ [18].
- [17] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[(3b)_2Ag_4](CF_3SO_3)_4$: $M = 930.61$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (ungefähre Kristallgröße $0.45 \times 0.20 \times 0.15$ mm), $a = 14.920(1)$, $b = 12.237(2)$, $c = 16.426(1)$ Å, $\beta = 92.12(1)^{\circ}$, $V = 2996.9(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.062 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 19.06 \text{ cm}^{-1}$. Die Beugungsdaten eines farblosen, transparenten Kristalls wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer ($\text{Mo}_{K\alpha}$, Zr-Filter, $\theta_{\text{max}} = 27.5^{\circ}$) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und, basierend auf F , nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert auf $R = 0.043$ ($R_w = 0.042$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$) für 4430 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ [18] und 361 Parameter.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [19] a) C. J. Pedersen, H. K. Frendorff, *Angew. Chem.* 1972, 84, 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 16; b) P. G. Sears, G. R. Lester, L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 1433.

Eine Al-Al-Einelektronen- π -Bindung**

Von Christian Pluta, Klaus-R. Pörschke*, Carl Krüger und Knut Hildenbrand

Seit einigen Jahren interessieren wir uns für Koordinationsverbindungen von (Alken)nickel(0)-Komplexen mit Hauptgruppenmetallalkaniden ($\text{LiR}^{[1a, b]}$, $\text{MgR}_2^{[1c]}$, $\text{SnR}_2^{[1d]}$) und -hydriden $[\text{M}_A\text{H}]^{[2]}$, $\text{M}_A\text{H}_n\text{M}_B\text{R}_{4-n}^{[3]}$ ($\text{M}_A = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}_B =$

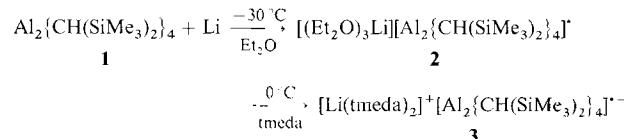
* Priv.-Doz. Dr. K.-R. Pörschke, Dr. C. Pluta, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Dr. K. Hildenbrand
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 101365, D-4330 Mülheim an der Ruhr

** Der Titel impliziert die Nähe dieser Arbeit zu [25]. Wir danken Prof. Dr. H. Sabrowsky, Ruhr-Universität Bochum, für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und dem Fonds der Chemischen Industrie für Forschungsbihilfen.

Al, Ga), $\text{HALMe}_2^{[4]}$). Ausgangspunkt derartiger Untersuchungen war der von Ziegler et al. beobachtete „Nickel-Effekt“^[5a], der nach Wilke et al. auf einer Wechselwirkung von Nickel(0) mit Trialkylaluminium-Verbindungen beruht^[5b]. Bis heute ist allerdings noch keine Synthese von Verbindungen mit definierten Nickel-Aluminium-Bindungen gelungen^[6]. Wir haben deshalb versucht, das von Uhl^[7] hergestellte Dialan(4) **1** mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ ^[8] und $[(\text{tmeda})\text{Li}]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ($\text{tmeda} = \text{Tetramethylethylenediamin}$)^[9] umzusetzen. Während $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ nicht reagierte, wurden mit dem lithiierten Komplex tiefrote Lösungen erhalten, aus denen sich jedoch kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Daher haben wir **1** direkt mit Lithium umgesetzt^[10].

Das Dialan **1** reagiert mit einem Moläquivalent Lithium^[11] in Ether bei -30°C zu einer blauvioletten Lösung, aus der sich bei -78°C langsam große, schwarz-violette Kristalle von **2** abscheiden. Wird die Reaktionslösung von **2** bei 0°C mit tmada versetzt, so fallen feine, schwarzviolette Kristalle der ionischen Verbindung **3** aus. Beide Verbindungen sind äußerst lufotempfindlich und zersetzen sich unter Entfärbung.



Festes **2** zerstetzt sich langsam bei 20°C unter Entfärbung. Offenbar werden die Ether-Liganden leicht abgegeben, wobei sich die Ausgangskomponenten **1** (farblos) und Li zurückbilden. Dagegen ist festes **3** bei 20°C haltbar; wegen der Abschirmung des Lithium-Ions durch zwei tmada-Liganden ist eine Rückreaktion wie bei **2** nicht möglich. In aromatischen Lösungsmitteln zeigen die Komplexe ein analoges Verhalten^[12]. **2** und **3** ergeben mit THF blauviolette, bei Raumtemperatur über mehrere Wochen unverändert erscheinende Lösungen, in denen vermutlich die ionische Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{Al}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]^-$ **4** vorliegt. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß das Radikalionenpaar $\text{Li}^+[\text{Al}_2\text{R}_4]^-$ durch eine starke (Solvans-)Koordination des Lithium-Ions stabilisiert wird.

Bei der Protolyse von **2** mit 2-Propanol (unverdünnt; $-78/20^{\circ}\text{C}$) wurden 1.46 H_2 pro 2 Al aufgefangen^[13] und letztere dabei von der formalen Oxidationsstufe **III** zur formalen Oxidationsstufe **IV** oxidiert. **2** und **3** sind nicht unzerstetzt verdampfbar; ihre Massenspektren ($70 \text{ eV}, 100^{\circ}\text{C}$) entsprechen dem des Dialans **1**. Aussagekräftige NMR-Spektren ließen sich nicht erhalten^[14]. Magnetische Messungen ergaben für **3** Paramagnetismus mit einer Temperaturabhängigkeit nach dem Curie-Weiß-Gesetz^[15].

Das bei 60°C erhaltene ESR-Spektrum^[16] von **4** (Abb. 1a; $g = 2.0035 \pm 0.0005$) besteht aus elf Signalgruppen im Abstand von 1.19 mT . Die elffache Aufspaltung erklärt sich durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden magnetisch äquivalenten ^{27}Al -Kernen ($I = 5/2$; Häufigkeit 100%; $\alpha^{27\text{Al}} = 1.19 \text{ mT}$, 60°C). Jedes der elf Signale ist von ^{29}Si -Seitenbanden begleitet ($I = 1/2$; Häufigkeit 4.67%; $\alpha^{29\text{Si}} = 0.4 \text{ mT}$, 60°C). Eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den vier $\beta\text{-AlCH}$ -Protonen tritt nicht auf. Dies wird dadurch erklärt, daß das ungepaarte Elektron überwiegend ein π -Orbital besetzt – das SOMO – und der Diederwinkel zwischen diesem Orbital und den C-H-Bindungen der in der SOMO-Knotenebene liegenden Protonen 90° beträgt^[17] (siehe Molekülstruktur von **3**).

Die Signalbreite des Hochtemperatur-ESR-Spektrums beträgt in der Spektrenmitte ca. 0.09 mT und nimmt von dort