

14.194(2) Å;  $\alpha = 83.18(2)$ ,  $\beta = 86.17(1)$ ,  $\gamma = 63.11(2)^\circ$ ;  $V = 1711.3(9) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$ ; max.  $2\theta = 44^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.70930 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 223 \text{ K}$ ); 4447 gemessene Reflexe, 4180 unabhängige, davon 3950 beobachtet [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ], Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 21.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\psi$ -scan-Verfahren, min. Transmission 84.11 %). Direkte Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und zur Strukturfaktorenbestimmung mit einbezogen;  $R = 0.0285$ ,  $R_w = 0.0395$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 12.5; Restelektronendichte  $+0.582/-0.910 \text{ e Å}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57130, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Zum Vergleich: Der Rh-C-Abstand beträgt in  $\text{trans-[Rh(=C} \overline{\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3\text{)}\text{]}_2\text{N=C(CF}_3\text{)}_2\text{-(PPh}_3\text{)}_2\text{]}$  2.006(15) Å [8a] und in  $\text{trans-[Rh(=C} \overline{\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_3\text{)}\text{]}_2\text{Cl(PPh}_3\text{)}_2\text{]}$  1.92(3) Å [8b].
- [8] a) M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1494–1501; b) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 173–196.
- [9] Übersichten: a) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397–412; b) *Polyhedron* **1988**, 7, 2451–2463; c) neuere Arbeit: G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Menjon, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, 10, 291–298.
- [10] Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert) (*NATO ASI Ser. C*, **1989**); c) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293–1326; d) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 185–214.
- [11] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663; *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 1–32; b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 167–190.
- [12] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 556–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 599–600; b) Übersicht: W. A. Herrmann, *ibid.* **1978**, 90, 855–868 bzw. **1978**, 17, 800–813.

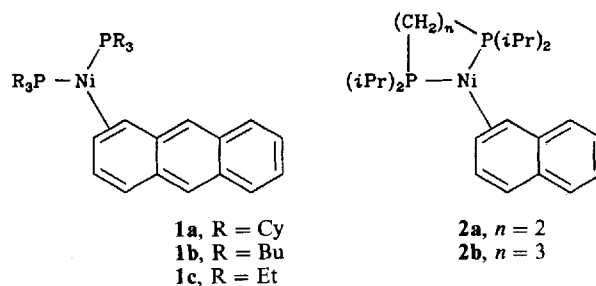
## Ein Nickel-Anthracen-Komplex, der in einem Kristall $\eta^3$ - und $\eta^4$ -koordiniert vorliegt\*\*

Von Roland Boese\*, Amnon Stanger\*, Peter Stellberg und Anat Shazar

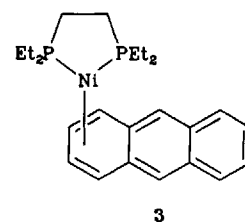
Bis heute sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt, in denen Strukturisomere nebeneinander in einem Kristall auftreten. Dabei handelt es sich ausnahmslos um ionische Verbindungen. Besonderes Interesse gilt diesem Phänomen, da die Isomere nahezu isoenergetisch sein müssen, wodurch die Wahrscheinlichkeit, den Übergang zwischen beiden im Festkörper nachweisen zu können, recht hoch ist.

Nickelkomplexe sind geeignete Verbindungen für diese Studien, da Nickel(0), in Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden stabile 16e- und 18e-Komplexe bilden kann<sup>[1]</sup>.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  ist zum Beispiel weitaus stabiler als  $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$  aber stabiler als  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ . Für ein grundlegendes Verständnis der Katalyse, in der auch Nickelverbindungen eine wichtige Rolle spielen, ist die Quantifizierung der Bindungsarten in Nickelkomplexen von großer Bedeutung<sup>[2]</sup>. Nickel(0)-Aren-Komplexe eignen sich besonders für

die Untersuchung der Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Art der Liganden. Obwohl alle Komplexe dieses Typs, die bisher strukturell charakterisiert wurden (**1** und **2a**),  $\eta^2$ -Koordinat aufweisen<sup>[3]</sup>, sollte die Energiedifferenz zwischen diesen 16e-Komplexen und dem  $\eta^4$ -18e-Komplex relativ gering sein<sup>[4]</sup>.



Der Vergleich von **1a–1c** ermöglicht zudem eine Vorhersage bezüglich des Typs der Phosphanliganden, die zur Stabilisierung der  $\eta^4$ -18e-Koordination von Nickel-Anthracen-Komplexen genutzt werden sollte<sup>[3b]</sup>. Aus diesen Gründen haben wir **3** hergestellt, und wir berichten hier über die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchung. Die Verbin-



dung wurde aus  $[\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{thf})_3]$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  = Anthracen, und  $[(\text{depe})\text{NiCl}_2]$ ,  $\text{depe} = 1,2\text{-Bis}(\text{diethylphosphino})\text{-ethan}$ , in Analogie zur Synthese von **1b** und **1c** hergestellt<sup>[4a, 5]</sup>. Mit einer speziellen Kühlungskristallisationstechnik<sup>[6]</sup> wurden Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Da bei Kühlung unter ca. 150 K diese Kristalle, möglicherweise aufgrund einer Phasenumwandlung, zerbrechen, wurde die Strukturuntersuchung bei relativ hoher Temperatur durchgeführt<sup>[7]</sup>. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei unabhängige Moleküle gefunden, wovon eines der erwartete<sup>[3b]</sup>  $\eta^4$ -Komplex **3a** ist, das andere der bisher einzigartige  $\eta^3$ -Komplex (Abb. 1).

In **3a** (Abb. 1 oben) ist Nickel an C1 bis C4 mit üblichen Bindungslängen koordiniert (z.B. 2.014(8)–2.303(6) Å). Der P-Ni-P-Winkel beträgt  $91.6(1)^\circ$  und ist damit signifikant kleiner als der entsprechende Winkel in **1b** und **1c** ( $108.9$  bzw.  $106.4^\circ$ ), aber ähnlich dem in anderen Diphosphinoethanderivaten<sup>[3c]</sup>. Am auffälligsten unterscheiden sich **1** und **3a** im Interplanarwinkel  $\phi$  der Ebene der Atome C1–C4 und der NaphthalinGruppe. Gegenüber den  $\eta^2$ -Komplexen, in denen die Anthracenliganden nur wenig von der Planarität abweichen ( $\phi$  ist  $6.3$ ,  $8.1$  und  $12.4^\circ$  für **1a**, **1b** bzw. **1c**), wurde für **3a**  $\phi$  zu  $26.2(3)^\circ$  berechnet. Dies ist in Übereinstimmung mit der auf den Strukturen von **1** und einem  $\eta^4$ -Tantal-Anthracen-Komplex basierenden<sup>[8]</sup> Vorhersage<sup>[3b]</sup>. Der  $\eta^3$ -Komplex **3b** (Abb. 1 unten) hat mit einem  $\phi$  von  $17.3(4)^\circ$  einen mittleren Wert. Ein Vergleich der drei Komplexe ist in Abbildung 2 oben gezeigt. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Daten für **1a–1c**, **2a**, **3a** und **3b**, wobei auffällt, daß zwischen  $\phi$  und dem P-Ni-P-Winkel, zumindest qualitativ, eine Abhängigkeit besteht.

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. P. Stellberg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen  
Telefax: Int. + 201/183-2535

Dr. A. Stanger, A. Shazar  
Department of Chemistry  
Technion – Israel Institute of Technology  
Haifa 32000 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung gefördert. R. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie, A. S. der Israeli Academy for Sciences and Humanities und Technion's V. P. R. Fund für Unterstützung.

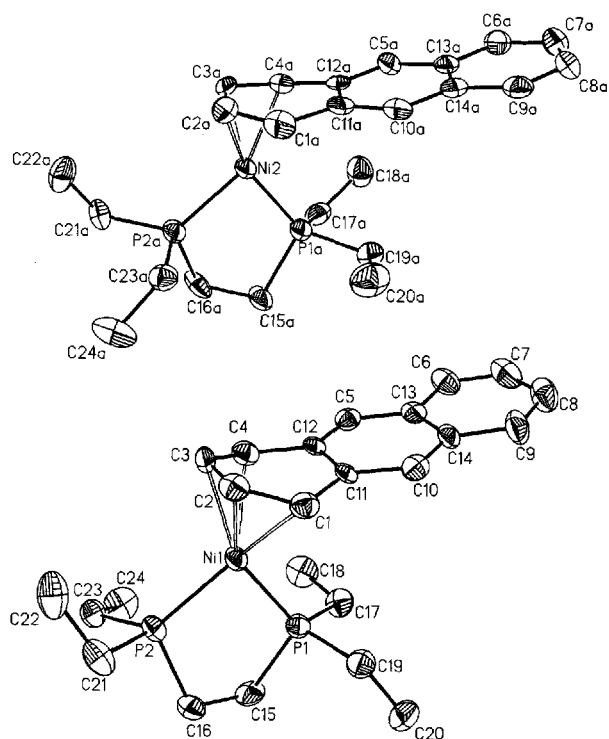


Abb. 1. Die Molekülstrukturen von **3a** (oben) und **3b** (unten). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): **3a**: C1-C2 1.404(11), C2-C3 1.434(9), C3-C4 1.388(9); P1-C15-C16-P2 38.8(7); **3b**: C1a-C2a 1.363(11), C2a-C3a 1.411(9), C3a-C4a 1.423(10); P1a-C15a-C16a-P2a 44.8(7).

Eine weitere Besonderheit des  $\eta^3$ -Komplexes ist die Koordinationssphäre des Nickelatoms. Die idealen Geometrien für  $\text{Ni}^0$ -Komplexe mit 16e und 18e sind quadratisch-planar bzw. tetraedrisch. Die Geometrien von **1** und **3a** bestätigen dies (siehe Tabelle 1). Für das Nickelatom im  $\eta^3$ -Komplex **3b**

Tabelle 1. Die wichtigsten Strukturparameter der  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}$ -Arenkomplexe **1a–1c** und **2a** im Vergleich mit denen der Titelmoleküle **3a** und **3b**.

	<b>1a</b> [a]	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>2a</b> [a]	<b>3a</b>	<b>3b</b>
Ni-C1 [Å]	2.060	2.007(3)	2.013(7)	2.002	2.176(8)	2.824(8)
Ni-C2 [Å]	1.993	1.963(3)	1.961(7)	1.987	2.014(8)	2.343(8)
Ni-C3 [Å]	2.769	2.714(3)	2.698(7)	2.761	2.069(7)	1.963(9)
Ni-C4 [Å]	3.448	3.335(3)	3.337(7)	3.378	2.303(6)	2.057(8)
P-Ni-P [°]	118.3	108.9(1)	106.4(1)	92.2	91.6(1)	90.3(1)
$\phi$ [°]	6.3	8.1(2)	12.4(6)	5.0	26.2(3)	17.3(4)
(P,Ni,P)/ (Ni,C1,C2) [°] [b]	22.0	12.0(3)	12.3(3)	2.0	80.5(1)	42.7(1)

[a] Daten, die der Literatur entnommen wurden, haben keine Standardabweichung. [b] Ni1,X1,X2; Ni2,X3,X4 für **3a** und **3b**, wobei X1, X2, X3 und X4 Dummy-Atome im Zentrum der Bindungen C1/C2 (X1), C3/C4 (X2), C2a/C3a (X3) und C3a/C4a (X4) sind, die für die Berechnung der Geometrie der Koordinationssphäre der Ni-Atome dort generiert wurden. Diese Winkel sollten für eine ideale quadratisch-planare Anordnung 0° und für eine tetraedrische Geometrie 90° betragen.

wurde eher eine mittlere Geometrie gefunden (Tabelle 1, letzte Spalte und Abb. 2 unten).

Diese Befunde zur Struktur lassen vermuten, daß **3b** sehr gut den Übergangszustand des dynamischen Prozesses ( $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^3 \rightleftharpoons \eta^4 \rightleftharpoons \eta^3 \rightleftharpoons \eta^2$ ) modelliert, der für **2** gefunden wurde. Soweit wir wissen ist dies der erste Fall, für den alle möglichen Übergangszustände eines solchen dynamischen Prozesses anhand von Modellverbindungen im Festkörper charakterisiert werden konnten. Alle weiteren Strukturpara-

meter von **3b** sind in Übereinstimmung mit der  $\eta^3$ -Koordination; zum Beispiel beträgt der C1-C2-Abstand für **3a** 1.404(11) und für **3b** 1.363(11) Å, und der Ni2-C1a-Abstand in **3b** ist mit 2.824(8) Å sicherlich zu lang für eine Bindung.

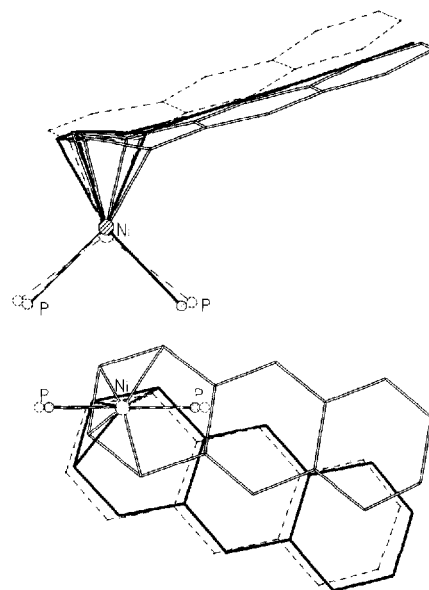
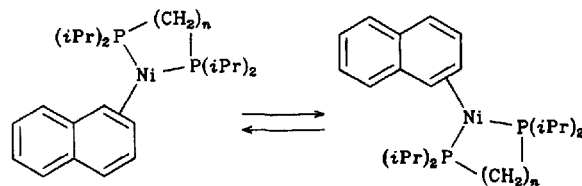


Abb. 2. Überlappungsbild von **1b** (gestrichelte Linien), **3a** (offene Balken) und **3b** (schwarze Balken) von der Seite (oben) und von oben (unten) betrachtet. Es wurden die beiden Ni-P-Bindungen übereinander gelegt, die Alkylgruppen und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Formal enthält das Nickelzentrum in **3b** 17e und sollte daher ein Diradikal mit paramagnetischem Verhalten sein<sup>[9]</sup>. Dieser Punkt, sowie die Abhängigkeit zwischen  $\phi$ , der Größe des Phosphans und dem P-Ni-P-Winkel wird zur Zeit weiter untersucht.

Wie erwähnt zeigen Nickel-Aren-Komplexe dynamisches Verhalten<sup>[4]</sup>. In Lösung kann die Wanderung der  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -Gruppe zwischen den beiden terminalen Ringen des Arens beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Diese Umlagerung kann intra-<sup>[4b]</sup> oder intermolekular verlaufen<sup>[10]</sup>. Die verbrückten Naphthalin-Komplexe **2** wurden im Festkörper untersucht und zeigen dort das in Schema 1 beschriebene dynamische Verhalten<sup>[4c]</sup>.



**1b** und **1c** zeigen ein ähnliches Umlagerungsverhalten in Lösung<sup>[11]</sup>. Nach den NMR-Spektren der Lösung von **3** ist dieser Komplex diamagnetisch. Daher kann **3** in Lösung nur ein 18e- $\eta^4$ -Komplex sein. Einige vorläufige NMR-Studien bei verschiedenen Temperaturen lassen vermuten, daß sich **3** in Lösung ganz anders verhält als **1**. Der Hauptunterschied ist, daß **3** eine intermolekulare (möglicherweise auch intramolekulare) Umlagerung mit erstaunlich kleiner Aktivierungsenergie zeigt. Daher kann Sättigungstransfer auf einen freien Liganden und auf den unkomplexierten Ring schon bei -101 °C beobachtet werden<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 6. Februar, veränderte Fassung am 3. Juni 1993 [Z 5855]

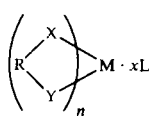
- [1] Ein umfassender Übersichtsartikel zur Nickelchemie: G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 186.
- [2] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235.
- [3] a) Kristallstrukturanalyse von **1a**: D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 884; b) Kristallstrukturanalyse von **1b** und **1c**: A. Stanger, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 235; c) Kristallstrukturanalyse von **2a**: F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* **1990**, *387*, 113. d) Ein  $\eta^4$ -Ni-Komplex mit Butadien ist bekannt: R. Benn, P. Betz, R. Goddard, P. W. Jolly, N. Kokel, C. Krüger, I. Topalović, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1395.
- [4] a) A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1992**, *11*, 317; b) A. Stanger, *ibid.* **1991**, *10*, 2979; c) R. Benn, R. Mynott, I. Topalović, F. Scott, *ibid.* **1989**, *8*, 2299; d) siehe auch Diskussion in [3c].
- [5] Ausgewählte analytische Daten von **3**: korrekte Elementaranalyse:  $^1\text{H}$ -NMR ( $-101^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.30$  (m, 2H, H(5,8)), 6.98 (m, 2H, H(6,7)), 6.89 (s, 2H, H(9,10)), 5.65 (m, 2H, H(2,3)), 5.23 (m, 2H, H(1,4)), 0.88–1.26 (m, 22H,  $(\text{Et}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $-101^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 58.85$  (d), 28.92 (d),  $J(\text{P}-\text{P}) = 47.9$ .
- [6] R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 394.
- [7] Strukturbestimmung von **3**: Ein Kristall ( $0.24 \times 0.13 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ) wurde mit einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 170 K vermessen. Kristallsystem monoklin, Zelldimensionen aus den Diffraktometerwinkeln von 30 zentrierten Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $15-25^\circ$ ,  $a = 8.922(6)$ ,  $b = 21.021(14)$ ,  $c = 12.633(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 106.52(5)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2272(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.296 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.00 \text{ mm}^{-1}$ , Raumgruppe  $P2_1$ , Datensammlung von 3753 unabhängigen Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ ), 3407 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung nach  $F$  in der vollen Matrix (493 Parameter) mit dem SHELXTL-Plus-Programmpaket (Vers. 4.11/V) auf MicroVAX II, starre Gruppen für Wasserstoffatome; mittlere isotrope Versetzungsparameter für jede Gruppe, alle anderen Atome mit anisotropen Versetzungsparametern,  $R = 0.0377$ ,  $R_w = 0.0396$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0016 \times F_0^2$ , maximale Restelektronendichte  $0.43 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57711, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] J. D. Protasiewicz, P. A. Bianconi, I. D. Williams, S. Liu, Ch. P. Rao, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4134.
- [9] Das mittlere magnetische Moment von **3** (**3a** und **3b**) gehorcht dem Curie-Weiss-Gesetz von 200–330 K:  $\mu_{\text{eff}}$  beträgt 2.00 BM. Die magnetischen Untersuchungen wurden mit einem Quantum-Design-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Wir danken Dr. J. Pebler für die Messungen.
- [10] Bei Anthracenderivaten mit Dimethoxysubstituenten und 9- oder 9,10-Alkylanthracenkomplexen mit  $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni}$  sind die Reorientierungen intermolekular oder inter- und intramolekular: A. Shazar, H. Weismann, A. Stanger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Auf der Grundlage, daß in Anwesenheit des freien Liganden ein Magnetisierungstransfer stattfinden kann, haben wir eine Methode entwickelt, die stabile Koordinationszahl in Lösung zu bestimmen, auch wenn der dynamische Prozess nicht eingefroren werden kann. (z.B. ist  $\Delta G^\ddagger$  für  $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^2$  sehr klein): A. Stanger, A. Shazar, H. Weismann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] A. Stanger, A. Shazar, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Synthese und Struktur eines sechzehngliedrigen $(\text{AlNCO})_4$ -Rings\*\*

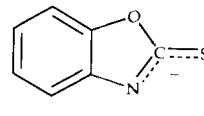
Von Craig M. Bird, Catherine Breheny, Matthew G. Davidson, Andrew J. Edwards, S. Clare Llewellyn, Paul R. Raithby und Ronald Snaith\*

Kürzlich beschrieben wir Synthesen und Strukturen der Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Chelatkomplexe **A**, die Liganden des Typs  $(\text{Y-R-X})^-$  enthalten<sup>[1, 2]</sup>. Dabei ist R ein Heterocyclus, X und Y sind zwei elektronegative Zentren und L ist ein neutraler Ligand, z.B. Hexamethylphosphor-

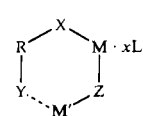
säuretriamid (HMPA). Das Hauptaugenmerk galt dabei Komplexen mit dem Liganden **B**, dem Anion von 2-Mercaptobenzoxazol (OxSH; X, Y = N, S). Lösungen dieser Komplexe sind in der Lage, Salze  $\text{M}'\text{Z}$  anderer Metalle wie  $\text{PtCl}_2$ <sup>[2a]</sup> und  $\text{HgCl}_2$ <sup>[2b]</sup> zu lösen. Z komplexiert an M unter Verdrängung von beispielsweise Y, welches dann am inserierten Metall M' unter Bildung eines „Cokomplexes“ des allgemeinen Typs **C** koordiniert.



A;  $n = 1, 2$



B



C

Die Darstellung eines entsprechenden Al-Ti-Cokomplexes der im Hinblick auf die Ziegler-Natta-Katalyse von Interesse wäre, erschien uns ein lohnendes Ziel<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese eines Al-Vorläuferkomplexes mit dem Anion  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(=\text{O})\text{N}]^-$  ( $\text{OxO}^-$ ; X, Y = N, O) als Liganden.  $\text{OxO}^-$  gleicht dem Liganden **B**; das S-Atom ist jedoch durch ein O-Atom ersetzt, da harte Kationen wie  $\text{Ti}^{3+}$  oder  $\text{Ti}^{4+}$  eher an Sauerstoff koordinieren.

Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  mit  $\text{OxOH}$  (Molverhältnis 1:1) in Toluol erhält man eine blaßgelbe Lösung, aus der beim Abkühlen Kristalle von **1** ausfallen (siehe Experimen-



telles). Zwei mögliche Festkörperstrukturen wurden für **1** in Betracht gezogen: 1) Ein Monomer, also ein Vierring, bei dem der  $\text{OxO}^-$ -Ligand die  $\text{Me}_2\text{Al}$ -Einheit über das N- und das *exo*-O-Zentrum chelatisiert, oder 2) ein Dimer, bei dem diese Zentren „intermolekular“ koordinieren und zwei Al-Atome unter Bildung eines achteckigen  $(\text{Al-O-C-N-Al-O-C-N})$ -Ringgerüsts verknüpfen. Eine Recherche in der Cambridge Crystallographic Data Base ergab, daß in der Regel der letztgenannte Strukturtyp bei  $(\text{Y-R-X})\text{Al}$ -Verbindungen auftritt. Dies gilt beispielsweise für  $[(\text{PhNCPHOAlMe}_2)_2]$  (NCO-System)<sup>[4a]</sup>, für den dimeren Mercaptopyridin-Komplex  $[\text{NC}_5\text{H}_4\text{SAI Me}_2\text{SC}_5\text{H}_4\text{NAI Me}_2]$  (NCS-System)<sup>[4b]</sup> und für  $[(\text{Me}_2\text{AlNMeCMeNMe})_2]$  (NCN-System)<sup>[4c]</sup>. Ringe mit mehr als acht Gliedern (z.B. ein dreikerniger Al-Komplex mit einem zwölfgliedrigen Ringgerüst) sind nicht bekannt. In Al-Komplexen mit  $(\text{Y-R-R'-X})^-$ -Liganden ist die Dimerisierung zu Zehnringen gehindert; stattdessen werden Monomere, also Fünfringe, gebildet, wie beispielsweise die Komplexe  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{CONMe})_2\text{AlMe}_2]$  (NCCO-System)<sup>[5a]</sup> und  $[\text{Me}_2\text{Al}\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2\text{AlMe}_2]$  (NCCN-System) zeigen<sup>[5b]</sup>. Im Gegensatz zu diesen Befunden ergab die Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[6]</sup> nun ein Tetramer, das einen 16gliedrigen  $(\text{AlNCO})_4$ -Ring aufweist.

Abbildung 1 zeigt die vollständige tetramere Struktur von **1** im Kristall, und Abbildung 2a hebt das zentrale Gerüst (mit den nichtkoordinierenden O-Ringatomen des Heterocyclus) hervor. Die Besonderheit der Struktur liegt in der Abfolge der  $\text{OxO}^-$ -Liganden und ihrer koordinierenden  $[\text{N-C-O}]^-$ -Einheiten innerhalb des 16gliedrigen Ringes. Es ergibt sich die Sequenz  $[\text{Al}(1)\text{-NCO-Al}(2)\text{-OCN-Al}(3)\text{-OCN-Al}(4)\text{-NCO}]$ , d. h. Al(1) und Al(3) werden durch ein N- und ein O-, Al(2) durch zwei O- und Al(4) durch zwei N-Atome koordiniert. Diese Abfolge bewirkt die Organisation und die Ausgrenzung der Ringkomponenten des  $\text{OxO}^-$ -Liganden

[\*] Dr. R. Snaith, C. M. Bird, C. Breheny, M. G. Davidson, Dr. A. J. Edwards, S. C. Llewellyn, Dr. P. R. Raithby  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 223/336-362

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (alle Autoren), der Associated Ocel Co. Ltd. (M. G. D., R. S.), St. John's College, Cambridge (M. G. D.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (A. J. E.) gefördert.