

- [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, 2 H, H(5,8)), 6.98 (m, 2 H, H(6,7)), 6.89 (s, 2 H, H(9,10)), 5.65 (m, 2 H, H(2,3)), 5.23 (m, 2 H, H(1,4)), 0.88–1.26 (m, 22 H,  $(\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)$ );  $^{31}\text{P}({}^1\text{H})$ -NMR ( $-101^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 58.85$  (d), 28.92 (d),  $J(\text{P-P}) = 47.9$ .
- [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  $170 \text{ K}$  vermessen. Kristallsystem monoklin, Zeldimensionen aus den Diffraktometerwinkel von 30 zentrierten Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $15^\circ$ – $25^\circ$ ,  $a = 8.922(6)$ ,  $b = 21.021(14)$ ,  $c = 12.633(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.52(5)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2272(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{theor.}} = 1.296 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.00 \text{ mm}^{-1}$ , 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  $200$ – $330 \text{ K}$ ;  $\mu_{\text{eff}}$  beträgt  $2.00 \text{ BM}$ . 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  $\Delta G^*$  für  $\eta^2 \rightleftharpoons \eta^4$  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\*\*

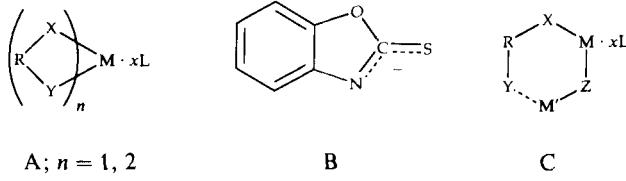
Von Craig M. Bird, Catherine Breheny,  
Matthew G. Davidson, Andrew J. Edwards,  
S. Clare Llewellyn, Paul R. Raithby und Ronald Snaith\*

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

[\*] 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 Octel 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.

säuretriimid (HMPA). Das Hauptaugenmerk galt dabei Komplexen mit dem Liganden **B**, dem Anion von 2-Mercaptobenzoxazol ( $\text{OxSH}$ ; X, Y = N, S). Lösungen dieser Komplexe sind in der Lage, Salze  $M'\text{Z}$  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  $\text{Ti}^{4+}$  oder  $\text{Ti}^{4+}$  eher an Sauerstoff koordinieren.

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



telles). Zwei mögliche Festkörperstrukturen wurden für **I** 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 achtgliedrigen ( $\text{Al-O-C-N-Al-O-C-N}$ )-Ringgerüstes verknüpfen. Eine Recherche in der Cambridge Crystallographic Data Base ergab, daß in der Regel der letztgenannte Strukturtyp bei (Y-R-X)Al-Verbindungen auftritt. Dies gilt beispielsweise für  $[(\text{PhNCPHOAlMe}_2)_2]$  (NCO-System)<sup>[4a]</sup>, für den dimeren Mercaptopyridin-Komplex  $[\text{NC}_5\text{H}_4\text{SAIMe}_2\text{SC}_5\text{H}_4\text{NAIMe}_2]$  (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 (Y-R'-X)<sup>-</sup>-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 **I**<sup>[6]</sup> nun ein Tetramer, das einen 16gliedrigen  $(\text{AlNCO})_4$ -Ring aufweist.

Abbildung 1 zeigt die vollständige tetramere Struktur von **I** 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  $[\text{N}=\text{C}-\text{O}]^-$ -Einheiten innerhalb des 16gliedrigen Rings. Es ergibt sich die Sequenz  $[\text{Al}(1)\text{-NCO-}\text{Al}(2)\text{-OCN-}\text{Al}(3)\text{-OCN-}\text{Al}(4)\text{-NCO}]$ , 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

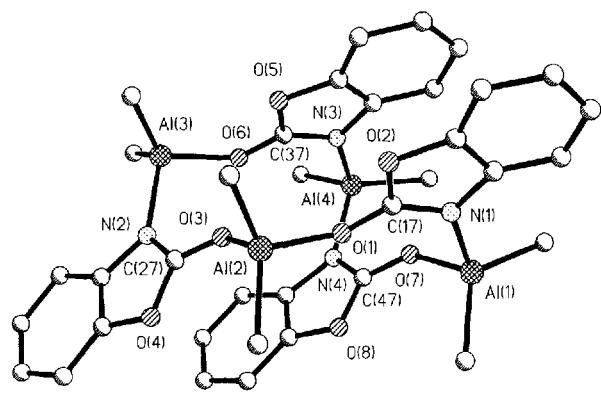


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

und damit die Bildung eines derart großen Ringes. Wie Abbildung 2b zeigt (und Abb. 1 andeutet), werden die Ringkomponenten zu zwei beinahe parallelen Paaren ausgerichtet: ein Paar bilden die Ringe, die N(1) und N(3) enthalten, das andere die Ringe, die N(2) und N(4) enthalten. Die Ab-

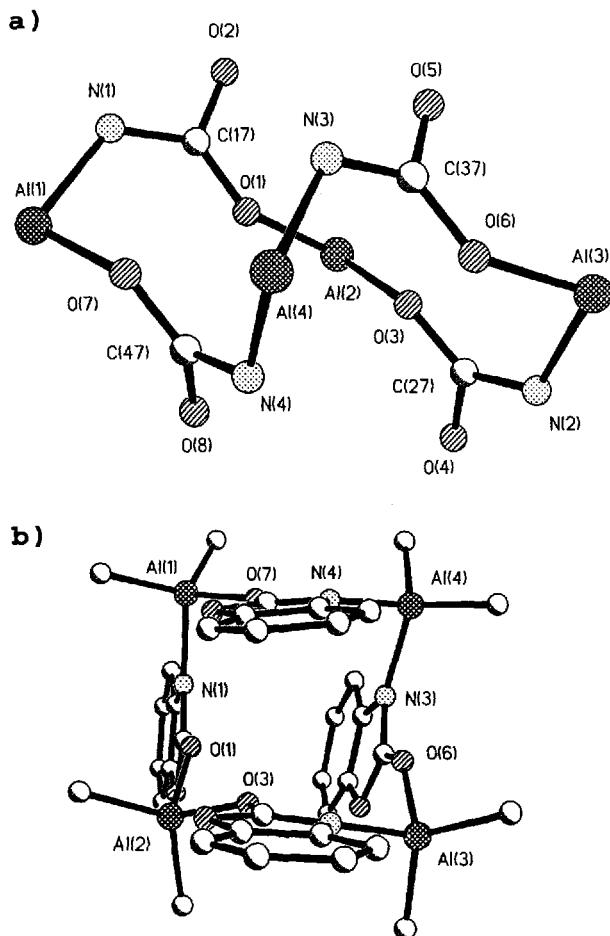


Abb. 2. a) Der zentrale 16gliedrige Ring von **1**. b) Ansicht der Molekülstruktur von **1**, bei der die zwei parallel angeordneten Paare von Heterocyclen und der zentrale Hohlraum deutlich zu erkennen sind.

stände zwischen diesen ausgerichteten Ringen sind groß ( $> 4.2 \text{ \AA}$ ), was unterstreicht, daß dieser Effekt eher sterische als elektronische Gründe hat. Dies schließt eine  $\pi$ -Wechselwirkung ähnlich der in Graphit aus. Selbst im Festkörper betragen die intermolekularen Abstände der heterocycli-

schen Einheiten der Tetramere  $3.6 \text{ \AA}$  oder mehr. Im Tetramer sind die Abstände [ $\text{\AA}$ ] zu den Al-Atomen wie erwartet: Al-O liegt zwischen  $1.820\text{--}1.840$  (Mittelwert  $1.832(4)$ ), Al-N zwischen  $1.948\text{--}1.955$  ( $1.951(5)$ ) und Al-C zwischen  $1.945\text{--}1.963$  ( $1.953(7)$ ). Die relevanten Abstände in den  $\text{OxO}^-$ -Ionen betragen  $1.318\text{--}1.333$  für N-C (Mittelwert  $1.327(7)$ ),  $1.260\text{--}1.268$  für C-exo-O ( $1.265(7)$ ) und  $1.345\text{--}1.351 \text{ \AA}$  für C-(Ring)O ( $1.351(7)$ ). Die koordinierende N-C-exo-O-Einheit des Anions wird deshalb am besten durch  $[\text{N}=\text{C}-\text{O}]^-$  beschrieben.

Diese Befunde sind aus zwei Gründen bemerkenswert: Erstens bilden sie einen reizvollen Kontrast zum weit verbreiteten Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden, die Assoziation verhindern sollen; hier ermöglicht ein ebener, bifunktioneller Ligand die Bildung eines Makrocyclus, der eine für derartige Komplexe beispiellose Größe hat. Zweitens könnte man **1** auch als Metallaoronanen betrachten: Jedes N-Atom ist nur dreifach koordiniert, und die beiden O-Zentren der zwei Anionen sind lediglich zweifach koordiniert. Aufgrund dieses ungesättigten Zustandes und der Tatsache, daß **1** einen Hohlraum aufweist (Abb. 2b), untersuchen wir nun die Möglichkeit, mit **1** unter anderem Verbindungen wie  $\text{TiCl}_4$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  zu koordinieren, die bei Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt werden.

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von  $\text{OxOH}$  ( $0.676 \text{ g}, 5 \text{ mmol}$ ) in  $15 \text{ mL}$  wasserfreiem Toluol wurde bei  $-78^\circ\text{C}$   $\text{Me}_2\text{Al}$  ( $2.5 \text{ mL}, 2.0 \text{ M}$  in Toluol) gegeben. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur verblieb nach heftigem Aufschäumen eine klare, blaßgelbe Lösung. Abkühlen der Lösung auf  $-5^\circ\text{C}$  ergab farblose Kristalle von **1** (Ausbeute der ersten Fraktion:  $0.537 \text{ g}, 56\%$ ). Schmp.  $127\text{--}129^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse ( $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $250 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.50\text{--}6.50$  (mehrere m,  $4 \text{ H}$ ;  $\text{OxO}^-$ ),  $0.10\text{--}0.50$  (mehrere s,  $6 \text{ H}$ ;  $\text{AlMe}_2$ ).

Eingegangen am 3. April 1993 [Z 5975]

- [1] a) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 643–645; b) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 185, 163–167; c) P. Mikulcik, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 452–454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 428–430; d) F. A. Banbury, M. G. Davidson, A. J. Edwards, M.-I. Lopez Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 203, 93–95.
- [2] a) M. G. Davidson, P. R. Raithby, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1696–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1648–1650; b) M. G. Davidson, S. C. Llewellyn, M.-I. Lopez Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 573–575.
- [3] a) K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 6, 1–17; b) R. F. Jordan, *ibid.* **1991**, 32, 325–387, siehe vor allem S. 327–329, zit. Lit.
- [4] a) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, 165–179; b) R. Kumar, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **1989**, 8, 2488–2490; c) H. D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 277–284.
- [5] a) P. Fischer, R. Gräf, J. I. Stezowski, J. Weidlein, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6131–6132; b) F. Gerstner, W. Schwarz, H. D. Hausen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 33–47.
- [6] Kristalldaten für **1**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}_8$  + fehlgeordnetes Solvensmolekül,  $M_r = 764.66$  + fehlgeordnetes Solvensmolekül, triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 12.753(3)$ ,  $b = 12.818(3)$ ,  $c = 13.506(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.50(3)$ ,  $\beta = 105.47(3)$ ,  $\gamma = 92.78(3)^\circ$ ,  $V = 2115.7(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.238 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 800$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.162 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 153(1) \text{ K}$ . Datensammlung auf Stoe-Vierkreisdiffraktometer, 5812 Reflexe im Bereich  $5.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$  gesammelt. Die Struktur wurde durch Kombination von Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Techniken gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix für  $F^2$  verfeinert (alle Nichtwasserstoffatome außer den fehlgeordneten Solvensatomen anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen ( $\text{C-H } 0.96 \text{ \AA}$ ) bis  $R_1 = 0.078$ ,  $wR_2 = 0.239$  bei 4356 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ; bis  $R_1 = 0.107$ ,  $wR_2 = 0.309$  über alle Daten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.