

energetisch zu ungünstig sind, da das Intermediat nicht rearomatisieren kann^[13]. Dies ist jedoch schwer mit dem experimentellen Befund, daß die [1,7]H-Verschiebung vom totalsymmetrischen Zustand ausgeht, und mit der Tatsache, daß bei **1** kein tiefliegender Zustand dieser Symmetrie existiert, in Einklang zu bringen.

Weitere Untersuchungen der strukturellen und elektronischen Voraussetzungen für das Auftreten von CH-Acidität im angeregten Zustand sind im Gange.

Eingegangen am 4. Juni 1994 [Z 6998]

- [1] P. Wan, D. Shukla, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 571–584.
- [2] P. Wan, E. Krogh, B. Chak, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4073–4074.
- [3] D. Budac, P. Wan, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 887–894.
- [4] W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 921–922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *75*, 688.
- [5] W. G. Dauben, B. Cargill, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 186–189.
- [6] P. Wan, D. Budac, M. Earle, D. Shukla, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8048–8054.
- [7] MNDOC-CI = modified neglect of diatomic overlap correlation, configuration interaction; a) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1413–1420; A. Schweig, W. Thiel, *ibid.* **1981**, *103*, 1425–1431; b) M. Reinsch, U. Höweler, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* **1988**, *167*, 301–306; c) M. Klessinger, T. Pötter, C. van Wüllen, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *80*, 1–17.
- [8] Aus ab-initio-Rechnungen[9] und Elektronenbeugungsexperimenten[10] ist bekannt, daß **4** im Grundzustand eine Wannenform aufweist und die Energiebarriere der Inversion über einen planaren Übergangszustand 5.7 kcal mol⁻¹ beträgt. Diese Ergebnisse können mit der MNDOC-CI-Methode nur durch eine Ausdehnung des Orbitalraumes für die Cl über die π-Orbitale hinaus bestätigt werden.
- [9] S. Saebø, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1982**, *87*, 365–373.
- [10] M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4265–4270.
- [11] P. M. Borell, H. G. Löhmannsröben, K. Luther, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 371–376.
- [12] P. J. Reid, S. D. Wickham, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5720–5724; P. J. Reid, A. P. Shreve, R. A. Mathies, *ibid.* **1993**, *97*, 12691–12699.
- [13] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf diese Erklärungsmöglichkeit für das unterschiedliche photochemische Verhalten von **1** und **4**.

$[(\text{CpNi})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2]$: Cp^{*}Al als verbrückender Zweielektronen-Ligand **

Carsten Dohmeier, Harald Krautscheid und Hansgeorg Schnöckel*

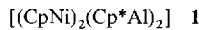
Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet

Vor etwa 40 Jahren berichteten Ziegler und Holzkamp erstmals über den Nickel-Effekt^[11]. Sie stellten fest, daß Ni-Verbindungen die Aufbaureaktion, d. h. die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von $[\text{Et}_3\text{Al}]$ beeinflussen. Diese Entdeckung war Ausgangspunkt für die intensive Erforschung der Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Verbindungen mit direkten Bindungen zwischen den Metallatomen der Katalysatorkomponenten (Al-Übergangsmetall) wurden bislang selten beschrieben^[2]. Im Ni/Al-System sind unseres Wissens bisher keine mit Beugungsmethoden charakterisierten Molekülverbindungen mit dem Strukturelement Ni-Al bekannt^[3], obwohl sie im Zusammenhang mit dem Mechanismus

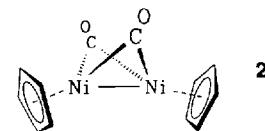
des Nickel-Effektes diskutiert werden^[4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen von einwertigem Aluminium fanden wir nun einen einfachen Zugang zu Molekülen dieses Typs.

Unter Nutzung der Reduktionskraft von gelöstem $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ kann durch Reaktion mit $[\text{CpNi}]$ der rotbraune Komplex **1**



synthetisiert werden, der nur geringfügig luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Scharfe ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzsignale in dem für diamagnetische Verbindungen typischen Verschiebungsbereich belegen die diamagnetische Natur von **1**. Im Massenspektrum wird das Molekülion als Basispeak detektiert. **1** ist demnach thermisch unerwartet stabil.

Sämtliche spektroskopischen Befunde legen für **1** eine Struktur nahe, die sich von dem schon seit längerem bekannten Carbonylkomplex **2**^[5] dadurch ableitet, daß CO-Liganden gegen Cp^{*}Al-Einheiten ersetzt werden. Diese Hypothese wurde durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[6]. Von den Metallatomen werden zwei Ni_2Al -Dreiringe gebildet, die einen Diederwinkel von 104.76(9) $^\circ$ einschließen. Demnach führt die „Substitution“ von zwei Cp^{*}Al-Einheiten in der tetraedrischen Verbindung **3**^[7]



durch zwei CpNiGruppen zur Öffnung einer Tetraederkante. Dies entspricht den Erwartungen, denn jede CpNi-Einheit (isoblobal zu CH) kann für die Bindungen im Ni_2Al_2 -Gerüst ein Elektron mehr als eine Cp^{*}Al-Gruppe zur Verfügung stellen. Es

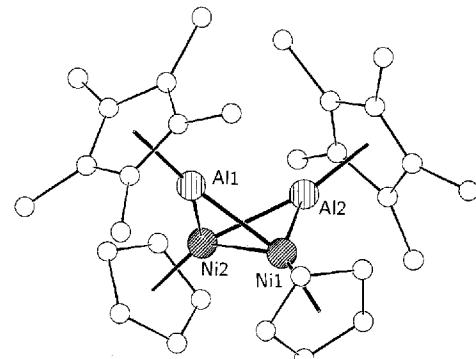


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (H-Atome nicht abgebildet). Ausgewählte Abstände [pm] (d_{\min} , d_{\max} , \bar{d}) und Winkel [$^\circ$]: Ni1–Ni2 248.6(2), Al1 … Al2 302.4(3), Al1–Ni 227.4(2), 228.3(2), 227.8, Al–C_{Cp} 224.1(7), 226.8(7), 225.3, Ni–C_{Cp} 208.2(8), 218.7(8), 213.1; Ni1–Al1–Ni2 66.04(7), Al2–Ni1–Al1 83.22(8), Al2–Ni2–Ni1 56.91(7), Ni1–Al1–Al2 48.35(7).

liegt daher nahe, zwischen den Ni- und Al-Atomen Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen zu formulieren. Eine Folge ist die deutliche Schwächung der Al-Al-Wechselwirkungen: der Al … Al-Abstand in **1** (302.4(3) pm) ist gegenüber dem in **3** um etwa 26 pm vergrößert, und die Ebenen der Cp^{*}-Ringe sind im Unterschied zu denen im Tetraeder von **3** nahezu senkrecht zur Ni_2Al -Ebene angeordnet.

Die Ni-Al-Bindungslängen in **1** betragen 227.4(2)–228.3(2) pm, sie sind also etwa 16 pm kürzer als der entsprechende Abstand in der intermetallischen Verbindung NiAl

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. C. Dohmeier, Dr. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(CsCl-Typ)^[8]. Bemerkenswert ist, daß auch die Bindung des in der Gasphase untersuchten zweiatomigen NiAl-Moleküls etwas länger ist als diejenige in **1**^[3]. Erheblich längere Ni-Al-Abstände liegen erwartungsgemäß in Verbindungen mit einem Ni(μ -H)Al-Strukturelement vor (z.B. 273 pm in Lit.^[9]). Da es keine Vergleichsdaten anderer Molekülverbindungen gibt, ist eine detailliertere Diskussion der Ni-Al-Bindungen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Der Ni-Ni-Abstand in **1** (248.6(2) pm) ist verglichen mit denjenigen in **2** (ca. 236 pm) relativ lang. Ebenso ist der mittlere Ni-C_{Cp}-Abstand mit durchschnittlich 213.1 pm etwa 4 pm länger als der in **2**^[10]. Der Grund für diese Befunde dürfte in der gegenüber **2** veränderten Polarität der Bindungen im Butterfly-Gerüst zu suchen sein (entsprechend den Elektronegativitätsverhältnissen ist für Ni₂C₂ in **2** Ni^{δ+}—C^{δ-} und für Ni₂Al₂ in **1** Ni^{δ-}—Al^{δ+} zu erwarten). Im Einklang mit dieser Interpretation sind auch die mittleren Al-C_{Cp}-Abstände in **1** (225.3 pm) deutlich kürzer als die in **3** (233.4 pm). Ähnlich kurze Abstände zwischen Al-Atomen und η⁵-koordinierten Cp*-Liganden wurden bei Verbindungen von dreiwertigem Aluminium gefunden^[11]. Das ermittelte ²⁷Al-Resonanzsignal von **1** ($\delta = +30$) stimmt ebenfalls mit der diskutierten Ladungsverteilung überein, da im Vergleich zum Signal von tetramarem Cp*Al **3** ($\delta = -80$) eine deutliche Entschirmung der Al-Kerne zu beobachten ist.

Bei der Synthese von **1** hat sich **3**^[12] erneut als wertvoller Synthesebaustein erwiesen. Das Reaktionsverhalten von **3** entspricht dem eines elektronenreichen, selektiv reagierenden Carboids^[13]. Die Verbindung **1** und ihre Derivate könnten sowohl bei der Aufklärung des Nickel-Effekts als auch für die Abscheidung bimetallischer Schichten durch das CVD-Verfahren^[14] von Bedeutung sein. Entsprechende Untersuchungen der Eigenschaften von **1** sowie die Synthese weiterer Übergangsmetallkomplexe, die Cp*Al-Liganden enthalten, sind Gegenstand unserer derzeitigen Untersuchungen.

Experimentelles

1: 46 mg **3** (0.071 mmol) werden in 5 mL Toluol suspendiert und bei 25 °C langsam mit einer Lösung von 90 mg [Cp₂Ni] (0.477 mmol) in 3 mL Toluol versetzt. Die so erhaltene grüne Reaktionslösung wird für 50 h auf 50 °C erwärmt, wobei sie sich langsam braunrot verfärbt. Toluol sowie überschüssiges [Cp₂Ni] werden bei 50 °C im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) entfernt. Die Reaktionsstöchiometrie entspricht dem Verhältnis [Cp*Al]:[Cp₂Ni] = 3:2. Der verbleibende Rückstand wird mit wenig Pentan versetzt. Die dabei entstehende braunrote Lösung wird von einem farblosen Rückstand [15] abgetrennt und auf 4 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur bilden sich braunrote Kristalle von **1**. Ausbeute ca. 40 mg (72%).

Im ESR-Spektrum einer Lösung von **1** in Benzol ist kein Signal zu beobachten. – NMR-Spektren (300 MHz, C₆D₆, 298 K, Bruker AMX 300): ¹H-NMR: $\delta = 5.26$ (10 H, Cp), 1.84 (30 H, Cp^{*}); ¹³C-NMR: $\delta = 115.3$ (Cp^{*}), 84.4 (Cp), 11.3 (Cp^{*}); ²⁷Al-NMR: $\delta = +30$ ($w_{1/2} = 1800$ Hz). – MS-Spektrum (EI, 70 eV, 155 °C): *m/z* (%): 570 (100) [M⁺], 434(23) [M – Cp^{*}H]⁺ sowie weitere Fragmente geringerer Intensität.

Eingegangen am 8. Juli 1994 [Z 7112]

- [1] K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stahba, G. Wilke, *ibid* **1973**, *85*, 1002 bzw. **1973**, *12*, 943.
- [2] Beispieleweise: S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 947; M. J. Taylor, P. J. Brothers in *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* (Hrsg.: A. J. Downs), Chapman & Hall, London, **1993**, S. 226; R. A. Fischer, J. Behm, T. Priesmeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 746, zit. Lit.
- [3] Vor kurzem wurde über die spektroskopische Untersuchungen des zweiatomigen NiAl mit einem Ni-Al-Abstand von 232.1 pm berichtet: J. M. Brehm, C. A. Arrington, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6409.
- [4] Im wesentlichen werden zwei Modelle für den Mechanismus diskutiert. a) Bei diesem Modell spielen Zwischenprodukte mit Al(μ -C)-Ni-Mehrzentrenbildung eine zentrale Rolle (G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185; siehe auch [9]). b) Im zweiten Modell werden alternativ Intermediate mit direkten Ni-Al-Bindungen für plausibel gehalten (J. J. Eisch, S. R. Sexsmith, K. C. Fichter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 273).
- [5] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725; L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 680.
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Stoe-Stadi-IV-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung. Gitterkonstanten (203 K): $a = 948.6(5)$, $b = 976.4(5)$, $c = 1717.3(9)$, $\alpha = 85.22(3)$, $\beta = 76.73(3)$, $\gamma = 70.55(3)$, $V = 1459.7 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe: *P*ī (Nr. 2), $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 13.66$ cm⁻¹, $2\theta_\text{max} = 48.3^\circ$, 4657 Reflexe, davon 4338 unabhängig ($R_\text{int} = 0.032$), 245 Parameter (Ni, Al und C (ohne Fehlordnung) anisotrop, fehlgeordnete Cp-Ring an Ni1 sowie Cp*-Ring an Al2 als starre Gruppe vereinbart; H-Atomlagen für idealisierte Positionen berechnet). $R_1 = 0.064$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.20$ (alle Daten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58436 angefordert werden.
- [7] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [8] K. Becker, F. Ebert, *Z. Phys.* **1923**, *16*, 166; A. J. Bradley, A. Taylor, *Proc. R. Soc. London. Sect. A*, **1937**, *159*, 56.
- [9] Verbindungen dieses Typs können als Modellkomplexe für den in [4a] erwähnten Mechanismus betrachtet werden (z.B.: K. R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1267).
- [10] Die Ni-C_{Cp}-Abstände überstreichen einen Bereich von 208.2(8) pm bis 218.7(8) pm, wobei die kürzesten Abstände zu den C-Atomen gemessen werden, die den Al-Atomen räumlich am nächsten stehen.
- [11] Beispieleweise: a) C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 199; b) H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107; c) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [12] Für **3** sind zwei Synthesekonzepte bekannt [7, 11c]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der auf den unterschiedlichen Wegen hergestellten Verbindungen unterscheiden sich zum Teil. Wir werden in Kürze zusammenfassend auf diese Unterschiede eingehen.
- [13] In Cycloadditionsreaktion (H. Schnöckel, C. Dohmeier, unveröffentlicht), Insertionen in Element-Element-Bindungen [11a, 11c] sowie oxidativen Additionen: C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.
- [14] CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) siehe beispielweise: R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748; zit. Lit.; B. Fraser, L. Brandt, W. K. Storall, H. D. Kaeisz, S. I. Khan, F. Maury, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 317.
- [15] Der Reaktionsstöchiometrie und den NMR-spektroskopischen Ergebnissen zufolge handelt es sich um [AlCp^{*}Cp₂Ni]. Allerdings läßt sich diese Hypothese wegen der geringen Flüchtigkeit der Substanz massenspektroskopisch nicht untermauern. Die angegebene Ausbeute ist dennoch auf die Reaktion 3[Cp*Al] + 2[Cp₂Ni] → 1 + [AlCp^{*}Cp₂Ni] bezogen.

Eine wasserlösliche molekulare „Bärenfalle“ mit der Fähigkeit zur Komplexierung von Anionen**

Jonathan W. Steed, Ravindra K. Juneja und Jerry L. Atwood*

Calix[n]arene ($n = 4$ –8) sind in den letzten Jahren^[1, 2] eingehend im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten der Extraktion von Metall-Ionen^[3, 4], der Katalyse^[5] und des Enzym-Modellings^[6] untersucht worden. Das größte Interesse richtete sich dabei auf die Fähigkeit dieser Makrocyclen, mit einer Vielzahl von Gastmolekülen molekulare Einschlüsse

[*] Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. J. W. Steed, Dr. R. K. Juneja
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 314/882-2754

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert. Wir danken dem Science and Engineering Research Council (SERC) und der NATO für das Forschungsstipendium für J. W. S. und der University of Alabama für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.