

CAS-Registry-Nummern:

5a, 107-19-7; 5b, 2028-63-4; 5c, 818-72-4; 5d, 115-19-5; 5e, 764-01-2; 6, 141461-89-4; 7a, 141461-90-7; 7b, 141483-78-5; 7c, 141462-03-5; 7d, 141462-04-6; 7e, 141462-05-7; 8, 135013-47-7; 9a, 141461-91-8; 9b, 141462-06-8; 9c, 141462-07-9; 9d, 141462-08-0; 9e, 141462-09-1; 10, 141461-92-9; 11, 141461-93-0; 12, 88892-85-7; 13, 141461-94-1; 14, 115-18-4; 15, 141461-95-2; 17, 72422-42-5; 18, 1611-61-6; 19, 18913-31-0; 20, 141461-96-3; 21, 141461-97-4; 22, 141461-98-5; 23, 141461-99-6; 24, 110-65-6; 25, 141462-00-2; 26, 141462-01-3; 27, 141462-02-4.

- [1] C. Christophersen, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1512–1526.
 [2] A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1976**, *20*, 145–174.
 [3] E. Lieber, C. B. Lawyer, J. P. Trivedi, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1644–1646.
 [4] Charakteristisch für Isocyanate ist auch die Bildung von Isocyanuraten; beispielsweise trimerisiert **9b** in Gegenwart von CsF/Perhydrodibenzol[18]kronen-6/Toluol mit 73% Ausbeute zu einem farblosen Feststoff, $F_p = 66^\circ\text{C}$ (Pentan).
 [5] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92.
 [6] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5956–5957.
 [7] F. W. Hoover, H. S. Rothrock, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 143–145.
 [8] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, **1981**, S. 188.

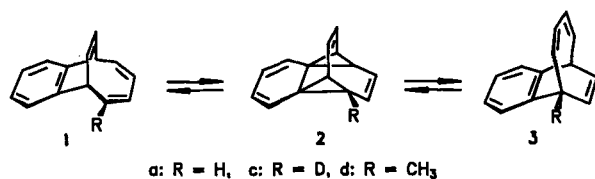
Der Benzolring als Dienophil in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition; entartete Umlagerung des 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens**

Von Wolfram Grimme*, Thomas Grommes,
Wolfgang R. Roth* und Rolf Breuckmann

Die π -Bindungen von Benzolringen können – bei höheren Temperaturen – an pericyclischen Reaktionen beteiligt sein. Neben der wohlbekannten Claisen-Umlagerung^[1] sind eine sigmatrope Wasserstoffverschiebung^[2] und mehrere elektrocyclische Ringöffnungen^[3] unter Beteiligung einer Benzol- π -Bindung beschrieben worden. Benzol fungiert auch in einigen [4+2]-Cycloadditionen als Dien^[4]. Wir berichten hier über den ersten Fall einer [4+2]-Cycloaddition, in der eine π -Bindung eines Benzolrings als Dienophil reagiert^[5].

Wir wählten eine intramolekulare Cycloaddition für die Untersuchung von Benzol als Dienophil, da hier aus Gründen der Entropie auch reaktionsträge Dienophile mit meßbarer Geschwindigkeit reagieren sollten. Da die Cycloaddition an den Benzolring endotherm und leicht umkehrbar ist, erfordert deren Nachweis zudem ein Molekül, dessen Diels-Alder-Reaktion zu einer Zwischenstufe führt, deren Retro-Diels-Alder-Reaktion zwei unterschiedliche Produkte liefert.

Das 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen **1a** erfüllt diese Voraussetzungen: Die Dienbrücke ist der in den Bicyclus einbezogenen Benzol- π -Bindung räumlich nahe, und

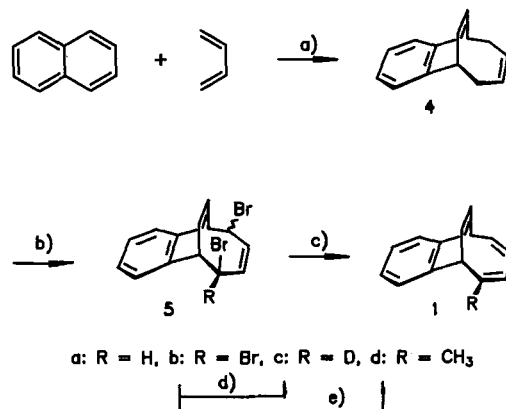


[*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. T. Grommes
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, W-5000 Köln 41
 Prof. Dr. W. R. Roth, R. Breuckmann
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

das symmetrische Cycloaddukt **2a** kann auf zwei Wegen (Bildung von **1a** oder **3a**) den aromatischen Zustand des Benzolrings wiederherstellen. Die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition unter Beteiligung des Benzolrings kann als entartete Umlagerung $1a \rightleftharpoons 3a$ nicht nachgewiesen werden, jedoch bei den substituierten Verbindungen **1c**, **d**.

Für den bereits bekannten Kohlenwasserstoff **1a**^[6] entwickelten wir eine ergiebige Synthese, die auch substituierte Derivate gezielt zugänglich macht (Schema 1). Unter Bestrahlung addiert sich Butadien an Naphthalin zum [4+2]-Cycloaddukt **4**^[7], das mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in den planarisierbaren Allylpositionen zwei- oder dreifach bromiert wird. Das erhaltene 1:1-Gemisch von **5a** und **5b** wird mit Zink debromiert und die Produkte **1a** und **1b** durch Blitzchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan) getrennt. Das Bromid **1b** liefert nach Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium bei der Umsetzung mit D₂O oder Methyljodid den in Position 2 deuterierten bzw. methylierten Bicyclus **1c**, **d**.



Schema 1. a) Benzol, $h\nu$ (Brenner Q 1200 Hanau), 140 h, 12%. b) CCl₄, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, 1.6 Äquiv., 80°C, 2 h, 72%. c) Dimethylformamid, Zn, 10 Äquiv., Ultraschall, 7 h, 81%. d) 1) THF, *n*-Butyllithium, 1.1 Äquiv., -78°C , 10 min; 2) D₂O, 30 Äquiv., $-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 70%. e) 1) THF, *n*-Butyllithium, 1.1 Äquiv., -78°C , 10 min; 2) Methyljodid, 4 Äquiv., $-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 20%.

Eine frühere Untersuchung hatte gezeigt, daß die Thermolyse von **1a** zu *cis*-4b,8a-Dihydrophenanthren führt^[8,9]; der Versuch, die Umlagerung $1c \rightleftharpoons 3c$ nachzuweisen, mußte also an der Grenze zur Aktivierungsschwelle für diese Thermolyse ansetzen. Dazu wurde **1c** (97% D₁) in der Gasphase 93 h auf 235°C erhitzt und das Rohprodukt anschließend mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in CCl₄ dehydriert. Nach Reduktion von überschüssigem DDQ mit Cyclohexa-1,4-dien und Filtration über Kieselgel lieferte die gaschromatographische Trennung die Benzobicyclusisomere und Phenanthren im Verhältnis 3:1. Das ¹H-NMR-Spektrum der Benzobicyclusisomere zeigte, daß diese als 1:1-Gemisch von **1c** und **3c** mit dem Deuterierungsgrad 81% D₁ vorlagen. Die [4+2]-Cycloaddition mit dem Benzolring als Dienophil tritt also unter den gewählten Bedingungen ein und führt bis zum Gleichgewichtszustand der markierten Isomere.

Das erhaltene Phenanthren ist laut massenspektrometrischer Analyse zu 64% monodeuteriert und sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß sich 60% der Deuteriumatome in den Positionen 9 und 10 befinden. Unter Berücksichtigung des vorgelagerten Gleichgewichts $1c \rightleftharpoons 3c$ sind diese Werte in Einklang mit einem früher vorgeschlagenen Mechanismus^[8] für die Bildung von Dihydrophenanthren aus **1a**, bei dem nach einer 1,5-Verschiebung der Ethenbrücke eine elektrocyclische Ringöffnung und -bildung folgen. Dieser Mechanismus würde nach anschließender Dehydrierung Phenanthren

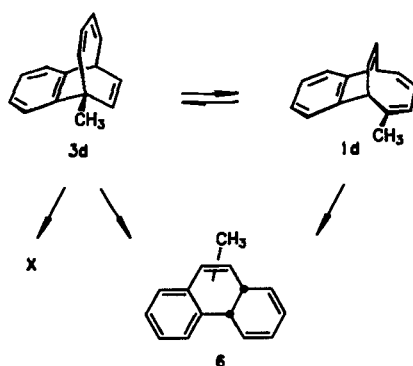
mit dem Deuterierungsgrad 72% D₁ liefern, wobei die Deuteriumatome zur Hälfte an die Positionen 9 und 10 gebunden wären.

Die kinetischen Parameter der Umlagerung des Benzobicyclo[4.2.2]decatetraen-Gerüsts wurden anhand der 1-Methylverbindung **3d** durch gaschromatographische Analyse bestimmt. **3d** läßt sich analog zu **1a** aus Butadien und 1-Methylnaphthalin erhalten. Die primäre Photoaddition tritt hier an beiden Ringen des Naphthalins ein, und nach Abschluß der Synthesesequenz muß **3d** von seinem 3'-Stellungs-isomer gaschromatographisch abgetrennt werden. Wichtige physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1b-d**, **3d** und **4a**.
¹H-NMR-Spektren bei 80 (**1b**, **4a**) oder 300 MHz in CDCl₃, ¹³C-NMR-Spektren bei 75.5 MHz in CDCl₃. Massenspektren bei 70 eV. Befriedigende Elementaranalysen von **1b**, **1d** und **3d**.

1b : Fp = 70 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.26-6.98 (m, 4H), 6.45-6.10 (m, 2H), 5.98 (m, 2H), 5.57-5.13 (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 3.89 (m, 1H); MS: m/z 260 (M ⁺ , ⁸¹ Br, 5%), 258 (M ⁺ , ⁷⁹ Br, 6%), 179 (M ⁺ -Br, 100), 178 (M ⁺ -HBr, 86)
1c : Fp = 110 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.21-7.05 (AA'BB', 4H), 6.36-6.23 (m, 1H), 5.92 (m, 2H), 5.68-5.59 (m, 2H), 4.02-3.82 (m, 2H); MS: m/z 181 (M ⁺ , 69%), 180 (M ⁺ -H, 100), 179 (M ⁺ -D, 90), 166 (M ⁺ -CH ₃ , 30)
1d : Fp = 67 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.25-7.10 (pseudo-AA'BB', 4H), 6.22-6.16 (m, 1H), 6.00-5.88 (m, 2H), 5.59-5.51 (m, 2H), 3.86-3.81 (m, 1H), 3.7 (m, 1H), 2.19 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3H); ¹³ C-NMR: δ = 152.28, 138.25, 136.79, 126.76, 126.53, 125.58, 123.33, 122.61, 120.91, 119.33, 45.69, 39.83, 29.21; MS: m/z 194 (M ⁺ , 28%), 179 (M ⁺ -CH ₃ , 100), 128 (C ₁₀ H ₈ ⁺ , 7)
3d : Fp = 90 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.32-7.18 (m, 3H), 7.12-7.09 (m, 1H), 6.35-6.28 (m, 1H), 5.89-5.82 (m, 2H), 5.68-5.53 (m, 3H), 3.91-3.89 (m, 1H), 1.69 (s, 3H); ¹³ C-NMR: δ = 149.04, 141.26, 140.37, 135.55, 128.99, 126.77, 126.56, 125.77, 123.61, 122.35, 122.30, 119.37, 40.21, 38.97, 27.00; MS: m/z 194 (M ⁺ , 20%), 179 (M ⁺ -CH ₃ , 100), 165 (M ⁺ -C ₂ H ₅ , 63)
4a : Fp = 115 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.18 (AA'BB', 4H), 6.22 (m, 2H), 5.07 (m, 2H), 3.61 (m, 2H), 2.76 (m, 4H); MS: m/z 182 (M ⁺ , 4%), 128 (C ₁₀ H ₈ ⁺ , 100)

Der Vorteil, die Kinetik der Umlagerung **3d** → **1d** gaschromatographisch in der Gasphase bestimmen zu können, wird durch den Verlust der Entartung erkaufte. Der komplexere Reaktionsverlauf ist in Schema 2 gezeigt. Unter den gebilde-



Schema 2. Bildung der Methyl-dihydrophenanthren-Derivate **6**.

ten Methyl-*cis*-4b,8a-dihydrophenanthren-Derivaten **6** überwiegen das in 9- und 10-Position substituierte Isomer zu mehr als der Hälfte; außerdem liefert **3d** in geringer Menge ein nicht aufgeklärtes Produkt X. Wie die Thermolyse ausgehend von **3d** und **1d** zeigt, wird **6** von beiden Edukten gebildet, während X sich nur von **3d** ableitet.

Die Aktivierungsparameter der gesuchten Diels-Alder-Reaktion wurden durch Gasphasenthermolyse von **3d** im Temperaturbereich zwischen 231 und 301 °C mit bereits beschrie-

bener Apparatur und Meßtechnik^[10] ermittelt. Die Auswertung erfolgte durch Anpassung des nach Schema 2 simulierten Reaktionsverlaufs an den in Tabelle 2 aufgelisteten Datensatz, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine^[11] verwendet wurde.

Tabelle 2. Daten der Thermolyse von **3d**.

T [°C]	t [s]	3d [%]	1d [%]	6 [%]	X [%]
231.13	0	98.131	1.317	0.551	0.000
	21900	73.503	19.126	6.299	1.073
	82200	35.102	46.013	16.180	2.704
	103800	28.156	50.472	18.302	3.071
240.27	0	97.703	1.575	0.722	0.000
	8300	77.338	16.151	5.488	1.024
	16700	61.925	27.064	9.358	1.652
	22200	53.686	32.766	11.540	2.008
251.63	34200	39.955	42.120	15.302	2.623
	0	97.517	1.822	0.661	0.000
	3000	79.408	14.316	5.282	0.994
	5900	65.864	23.633	8.863	1.641
260.39	12900	42.721	39.144	15.366	2.769
	18400	31.085	46.637	18.882	3.397
	0	96.754	2.215	0.793	0.238
	1100	84.182	10.827	4.106	0.885
271.23	3100	65.996	23.199	9.075	1.730
	7000	40.985	39.797	16.267	2.951
	10500	28.982	47.797	19.852	3.717
	13300	20.773	52.494	22.617	4.116
280.77	16900	15.561	55.291	24.669	4.479
	0	95.338	3.115	1.235	0.312
	900	73.708	17.449	7.300	1.543
	2100	52.727	31.069	13.622	2.582
290.73	4200	31.359	44.399	20.372	3.870
	6000	21.019	50.486	24.073	4.422
	8500	13.476	54.249	27.347	4.928
	10500	10.163	55.379	29.313	5.144
301.14	0	92.386	5.003	2.110	0.502
	990	53.710	29.772	13.767	2.751
	2090	31.312	43.136	21.232	5.320
	3090	20.153	49.500	25.460	4.887
290.73	4190	13.210	52.567	28.897	5.326
	5190	10.231	53.475	30.641	5.653
	0	87.835	7.799	3.520	0.846
	800	38.849	37.653	19.631	3.867
301.14	1600	18.794	48.442	27.507	5.258
	2400	11.480	51.326	31.328	5.867
	3200	7.834	51.816	34.123	6.226
	4100	7.162	50.208	36.204	6.425
301.14	0	79.578	12.629	6.340	1.455
	700	20.641	46.252	27.560	5.548
	1400	9.567	49.776	34.202	6.455
	2100	7.324	47.933	37.857	6.886

Da die Analyse nur ausgehend von **3d** vorgenommen wurde, kommt den resultierenden Aktivierungsparametern in Tabelle 3 nur in bezug auf die Reaktion **3d** → **1d** eine statistisch gesicherte Signifikanz zu^[12]; die Fehlerangaben haben eine Vertrauensgrenze von 95%.

Mit den Aktivierungsparametern der Tabelle 3 ergibt sich für die Umlagerung **3d** → **1d** bei 35 °C eine Gibbs-Aktivie-

Tabelle 3. Aktivierungsparameter für die thermischen Umlagerungen von **3d** und **1d** in der Gasphase (siehe Schema 2).

Reaktion	E _a [kcal mol ⁻¹]	log A	ΔH ⁺ (265 °C) [kcal mol ⁻¹]	ΔS ⁺ (265 °C) [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
3d → 1d	41.2 ± 0.5	12.83 ± 0.2	40.1 ± 0.5	-3.0 ± 0.9
1d → 3d	43.0	12.81	41.9	-3.0
3d → 6	43.3	13.28	42.2	-0.9
1d → 6	41.1	11.20	40.0	-10.4
3d → X	46.6	13.85	45.5	1.7

ungsenergie $\Delta G^\ddagger = 41.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; sie gilt für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, d.h. für die Cycloaddition **3d** \rightarrow **2d**. Die entsprechende Umlagerung der Stammverbindung Bicyclo[4.2.2]decatetraen und einiger Derivate verläuft bei dieser Temperatur mit Gibbs-Aktivierungsenergien von 22.3 bis $24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[13]. Der Ersatz einer olefinischen Doppelbindung durch eine π -Bindung eines Benzolrings erhöht also hier die Gibbs-Aktivierungsenergie um ca. 18 kcal mol^{-1} . In früher untersuchten pericyclischen Reaktionen führte ein solcher Austausch nur zu einer Erhöhung um ca. 11 kcal mol^{-1} ^[13]. Offenbar liegt in der hier untersuchten Reaktion der Übergangszustand zum gespannten Cycloaddukt **2** sehr spät auf der Reaktionskoordinate und wird erst nach weitgehendem Verlust der Resonanzenergie des Benzolrings erreicht.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5181]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 19660-93-6; **1b**, 141510-09-0; **1c**, 141510-10-3; **1d**, 141510-11-4; **3d**, 141510-12-5; **4a**, 141510-13-6; **5a**, 141510-07-8; **5b**, 141510-08-9; **6**, 141510-14-7.

- [1] L. Claisen, O. Eisleb, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1913**, 401, 21–119; eine Übersicht geben S. J. Rhoads, N. R. Raulins in *Organic Reactions*, Vol. 22 (Hrsg.: W. G. Dauben), Wiley, New York, **1974**, S. 1–252.
- [2] W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009–1013.
- [3] a) E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 432–433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 442–443; b) W. Grimme, J. Lex, T. Schmidt, *ibid.* **1987**, 99, 1277–1279 bzw. **1987**, 26, 1268–1270; c) T. Grommes, Dissertation, Universität Köln, **1991**.
- [4] a) R. G. Miller, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1798–1800; b) R. S. H. Liu, *ibid.* **1968**, 90, 215–216; c) E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3321–3325.
- [5] Die [4+2]-Cycloaddition einiger elektronenarmer Diene an die zentrale Bindung von Benzocyclopropen ist bekannt: a) S. Korte, Dissertation, Universität Köln, **1968**; b) J. C. Martin, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1040–1043; c) R. Neidlein, L. Tadesse, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 249–253.
- [6] E. Vedejs, R. A. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1863–1864.
- [7] K. Kraft, G. Koltzenburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4723–4728.
- [8] L. A. Paquette, J. C. Stowell, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2259–2262.
- [9] E. Vedejs, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4963–4966.
- [10] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3197–3208.
- [11] S. N. Deming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 278A.
- [12] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, 7, 308.
- [13] a) R. T. Seidner, N. Nakatsuka, S. Masamune, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 187–192; b) H. D. Carnardi, P. Hildenbrand, J. Richter, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 2074–2087.

Templatgesteuerte Organisation einer Fluoridoberfläche am Beispiel der Reaktion von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiF}_3]_2\}$ mit Natriumfluorid – eine Kronenether-analoge Verbindung**

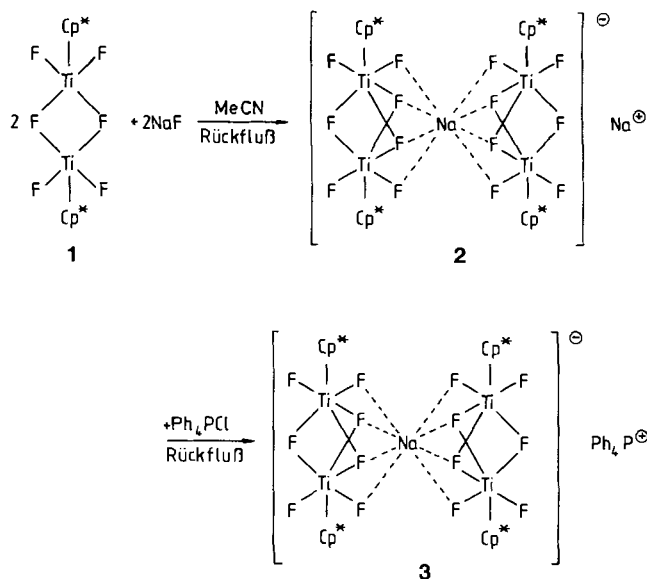
Von Herbert W. Roesky*, Mansoreh Sotoodeh und Mathias Noltemeyer

Professor Klaus Weissmehl zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Studien zur molekularen Erkennung wurden bisher nahezu ausschließlich Wirtmoleküle eingesetzt, deren Rezeptoroberfläche aus Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und/oder Phosphoratomen besteht^[1–3]. Dabei werden die Rezeptorstrukturen vorgegeben; sie können offen, halboffen oder ge-

schlossen sein. Wir berichten hier über eine neue Klasse von nucleophilen Wirtsystemen mit einer „Fluoridoberfläche“, die templatgesteuert entsteht.

Die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl}_3)]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[4] mit AsF_3 führt unter Chlor-Fluor-Austausch zum Dimer $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]$ **1**^[5]. Verbindung **1** reagiert mit NaF in MeCN zu **2**. Durch Einbau eines Fluorid-Ions in **1** wird eine dritte Fluoridbrücke zwischen den Titanatomen gebildet. Im Salz **2** wird eines der beiden Natrium-Ionen von zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]^-$ -Fragmenten so komplexiert, daß eine Fluoridoberfläche an diesem Natrium-Ion entsteht. Durch diese Komplexierung werden die beiden Natrium-Ionen unterscheidbar. Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid läßt sich nur ein Natrium-Ion austauschen, und man erhält das Salz $\text{Ph}_4\text{P}^+[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_4\text{F}_2]^-$ **3**. Die Art der Umhüllung des Na^+ -Ions durch zwei $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_3)_2]^-$ -Fragmente ist ähnlich wie in $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ ^[6].



Zur Frage, ob die Ausgangsverbindung zwischen verschiedenen Kationen unterscheiden kann, wurden entsprechende Reaktionen durchgeführt. Wir beobachteten, daß LiF nicht reagiert, CsF zu unlöslichen polymeren Produkten führt und KF^[7] sich wie NaF verhält.

Hinweise auf die stöchiometrische Zusammensetzung von **3** lieferte die Elementaranalyse und das ¹H-NMR-Spektrum. Während das FD-Massenspektrum nur das $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Fragment [m/z 339 mit 100 % Intensität]^[8] zeigt, beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum die Ph- und Cp*-Protonen im Integrationsverhältnis von 1:3.

Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur der Verbindung **3** im Detail aufgeklärt werden^[9]. (Abb. 1). Die Ti-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das Na-Atom ist von acht F-Atomen umgeben, und die Na-F-Abstände [237.8(4) bis 253.1(5) pm] liegen innerhalb der Werte für ionische Verbindungen^[10] (Ionenradien: Na^+ 116 pm für Koordinationszahl (CN) 8; F^- 128 pm für CN 2, 131 pm für CN 4). Der Ti1-Ti2-Abstand [308.4(2) pm] ist innerhalb des dimeren Fragments kleiner (ca. 20 pm) als der Ti-Ti-Abstand in **1** [329.9(3) pm]. Die Abweichungen der vier F-Atome von der mittleren Ebene betragen ± 48 und ± 49 pm. (Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt 7.3° .)

Der selektive Kationenaustausch bei der Reaktion von **1** \rightarrow **3** läßt den Schluß zu, daß entsprechende Reaktionen in metallorganischen oder sogar anorganischen Fluoriden häu-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Sotoodeh, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.