

Experimentelles

5/6: Zu $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (9.6 g, 60.0 mmol) und 1,3-Cycloheptatrien (11.0 g, 119.6 mmol) in 500 mL Pentan wird bei -78°C eine Lösung von $t\text{BuLi}$ (1.7 M in Pentan, 36.0 mL, 60.0 mmol) getropft. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt ist, wird noch 12 h gerührt. Nach Filtration wird durch Destillation eine Mischung aus 5/6 (100°C , 10^{-2} mbar) als viskose farblose Flüssigkeit erhalten (9.3 g, 34.0 mmol, Ausbeute 56.6%).

4: Zu 60.0 mmol Phenylmagnesiumbromid in 50 mL THF wird 2/3 (2.76 g, 10.0 mmol, Darstellung analog 5/6) gegeben und 60 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Destillation werden 3 (105°C , 10^{-2} mbar; 0.85 g, 3.0 mmol, Ausbeute 30%) und 4 (185°C , 10^{-2} mbar; 1.19 g, 3.3 mmol, Ausbeute 33%; (E)/(Z) = 66/34) isoliert. (E)-4 erstarrt in der Vorlage und wird als farbloser Feststoff aus Pentan umkristallisiert (Schmp. 85°C).

7: Die Derivatisierung von 5/6 mit Phenylmagnesiumbromid (3.40 g, 12.5 mmol) erfolgt in Anlehnung an die Synthese von 4. 7 wird destillativ als farblose viskose Flüssigkeit erhalten (200°C , 12^{-2} mbar) und kristallisiert in der Vorlage. Reines 7 wird als farbloser Feststoff durch Umkristallisieren aus Pentan erhalten (3.58 g, Ausbeute: 83.3%, Schmp. 97°C).

Eingegangen am 21. Juli 1993 [Z 6224]

- [1] K. Mach, H. Antropiusová, L. Petrusová, V. Hanus, F. Turecek, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3295.
- [2] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 444.
- [3] N. Auner, A. Wolff, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 575.
- [4] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1151; N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4135.
- [5] N. Sewald, W. Ziche, A. Wolff, N. Auner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4123.
- [6] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organometallics* **1992**, *11*, 1137.
- [7] Trotzdem gelingt die Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren durch den Vergleich mit NMR-Datensätzen der Cycloaddukte von 1 mit Cyclohexadien [6]; vor allem die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglicht eine Entscheidung über die Art der entstandenen Produkte (2: $\delta = 16.45, 16.47$ und 3: $\delta = 28.90, 29.70$) sowie über die relativen Anteile einzelner Stereoisomere ((E)/(Z)-2 bzw. exo/endo-3). (E)/(Z) beschreibt die Stellung der Neopentylgruppe in den Silacyclobutanen relativ zur vicinalen Anbindung des anellierten Rings. exo/endo bezeichnet die Stereochemie der Neopentylgruppe in den [4 + 2]- und [6 + 2]-Cycloaddukten. cis/trans charakterisiert die Stereochemie der Verknüpfung des Siebenrings mit dem Verring in 5.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von (E)-4 ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Si}$), $M = 360.6$; farblose Prismen ($0.51 \times 0.18 \times 0.26 \text{ mm}^3$); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 993.6(1)$, $b = 1055.5(1)$, $c = 1152.2(1) \text{ pm}$, $\alpha = 69.51(1)^\circ$, $\beta = 85.13(1)^\circ$, $\gamma = 76.42(1)^\circ$, 25 Reflexe bei hohen Beugungswinkeln ($2\theta_{\text{min-max}} = 79.7^\circ/96.8^\circ$), $V = 1100 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.086 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 392$, $\mu = 9.4 \text{ cm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluoriertem Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Bei Raumtemperatur ($21 \pm 1^\circ$) wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.184 \text{ pm}$, $\theta/2\theta$ -Scan, $1.0^\circ < \theta < 70.0^\circ$, 4381 Intensitäten gesammelt. Aus dem Datensatz wurden 594 Reflexe mit negativer Intensität entfernt. Nach der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung (99 h, -7.1%) und einer empirischen Absorptionskorrektur (8 Psi-scan-Daten, $C_{\text{min-max}} = 0.959/1.000$) verblieben nach Mittellung von 414 Reflexen ($R_w = 0.010(\text{F})$) 3580 unabhängige Reflexe. Ein Reflex, offensichtlich ein Meßfehler, blieb ebenfalls unberücksichtigt. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schwermatome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern und alle Wasserstofflagen mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.065$ und $R_w = 0.048$ für 3579 Reflexe und 363 Variable. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.70$ und -0.35 e \AA^{-3} keine Restelektronendichte. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem STRUX-IV-Programmsystem (MULTAN 11/82, ORTEP-II, PLATON, SCHAKAL, SDP und SHELX-86) [16] auf einem Micro-VAX-3100-Rechner durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56657 angefordert werden.
- [9] E. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, B. N. Sivin, S. J. Sivin, *Zh. Strukt. Khim.* **1975**, *16*, 473; E. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, N. A. Tarasenko, *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 216; O. A. D'yachenko, Yu. A. Sokolova, L. O. Atovmyan, N. V. Ushakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, *34*, 937.
- [10] B. Rempfer, G. Pfaffert, H. Oberhammer, N. Auner, J. E. Boggs, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 352.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von 7 ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Si}$), $M = 358.6$; farblose Kristallbruchstücke; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 993.0(2)$, $b = 1067.8(3)$, $c = 1123.5(2) \text{ pm}$, $\alpha = 92.69(1)^\circ$, $\beta = 101.31(1)^\circ$, $\gamma = 113.86(1)^\circ$, 25 Reflexe bei hohen

Beugungswinkeln ($2\theta_{\text{min-max}} = 35.0^\circ/42.9^\circ$), $V = 1058 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.126 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 392$, $\mu = 1.1 \text{ cm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einer Kapillare mit perfluoriertem Polyether fixiert und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Bei Raumtemperatur ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) wurden mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, ω -Scan, $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ 3934 Intensitäten gesammelt. Aus dem Datensatz wurden 647 Reflexe mit negativer Intensität entfernt; es verblieben 3115 unabhängige Reflexe. Ein Reflex, offensichtlich ein Meßfehler, blieb ebenfalls unberücksichtigt. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen (volle Matrix) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schwermatome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern und alle Wasserstofflagen mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.058$ und $R_w = 0.029$ für 3114 Reflexe und 355 Variable. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.26$ und -0.35 e \AA^{-3} keine Restelektronendichte [8].

- [13] Nach unserer Kenntnis ist die Struktur der Stammverbindung Bicyclo[4.2.1]-2,4-nonadien im Kristall nicht bekannt. Strukturvergleiche: P. Berno, A. Ceccon, F. Daprà, A. Gambaro, A. Vanzo, P. Ganis, G. Valle, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 161; Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, E. Genizi, D. Cohen, I. Goldberg, *ibid.* **1986**, *301*, 337; M. Parvez, K. S. Feldman, B. J. Kosmider, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1410.
- [14] Kraftfeldrechnungen über die relative Stabilität der Cycloaddukte aus 1/Cyclohexadien: siehe Lit. [6]. Erste Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen an (E)/(Z)-cis/trans-5 ergeben, daß die Stabilitäten aller vier Cycloaddukte ähnlich sind.
- [15] C. Seidenschwarz, Dissertation, Technische Universität München, **1991**.
- [16] W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, „STRUX IV“, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Technische Universität München und Universität Marburg, **1987** und **1990**.

Ein sechskerniger Gold(I)-Komplex: $\{(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_2)_2\}(\text{ClO}_4)_2$ **

Eduardo J. Fernández, M. Concepción Gimeno,
 Peter G. Jones, Antonio Laguna*, Mariano Laguna
 und José M. López-de-Luzuriaga

Linear koordinierte Gold(I)-Komplexe weisen oft kurze inter- oder intramolekulare Kontakte (ca. 3 \AA) zwischen den d^{10} -Metallzentren mit formal vollbesetzter Schale auf. Dieses Phänomen wird als Aurophilie bezeichnet und durch relativistische Effekte hervorgerufen^[1–3]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des neuartigen, sechskernigen Goldkomplexes **4**, der drei über solche Kontakte verknüpfte Goldatompaaire enthält. Als Brückenligand fungiert in diesem Komplex Bis(diphenylphosphino)methandiid, das als Acht-Elektronen-Donor an vier Goldatome gebunden ist; das bisher einzige Beispiel, bei dem dieser Ligand vier Metallzentren verbrückt, ist der Quecksilberacetat-Komplex $[\text{Hg}_2(\text{OAc})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{C})\}\{\text{Hg}(\text{OAc})\}_2]$ ^[4].

Als Ausgangsverbindung wurde der von Schmidbaur et al.^[5] erstmals synthetisierte zweikernige Komplex **1** (Schema 1) ein-

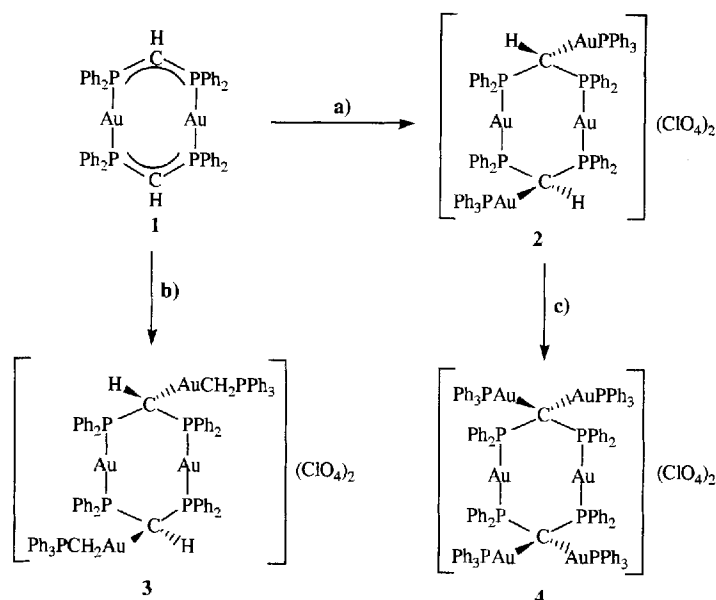
[*] Prof. Dr. A. Laguna, Dr. M. C. Gimeno, Prof. Dr. M. Laguna
 Departamento de Química Inorgánica
 Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
 Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
 E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga
 Departamento de Química, Universidad de la Rioja
 Obispo Bustamante 3, E-26001 Logroño (Spanien)

Prof. Dr. P. G. Jones
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
 Technischen Universität
 Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB91-O122), dem Instituto de Estudios Riojanos und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

gesetzt, der zur Herstellung von vierkernigen Komplexen geeignet ist^[6]. Komplex **1** reagiert mit $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ ^[7] und $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ ^[8] im Molverhältnis 1:2 in Dichlormethan, wobei der Tetrahydrothiophenligand (tht) verdrängt wird; aus den so entstandenen Lösungen können die farblosen, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Komplexe **2** bzw. **3** in 90 % Ausbeute isoliert werden. Die *trans*-Stellung der H-Atome am zentralen $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_2$ -Ring wurde aufgrund der analogen Anordnung in $[\{\text{Au}(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\}_2]$ ^[6] angenommen.



Schema 1. Synthese des sechskernigen Komplexes **4**. a) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$; b) $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$; c) $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$.

Lösungen von **2** und **3** in Aceton weisen Leitfähigkeiten auf, die für 1:2-Elektrolyten typisch sind. In ihren IR-Spektren werden $\nu(\text{Au-C})$ -Banden bei 590 (m; **2**) oder 570 (m; **3**) cm^{-1} beobachtet. Die NMR-Spektren^[9] sind mit den in Schema 1 vorgeschlagenen Strukturen in Einklang. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren sind zwei Signale, eines für die P-Atome im zentralen Achtring sowie eines für die PPh_3 -Gruppen, zu beobachten; das Spektrum von **3** weist zwei Singulets, das von **2** ein Triplet sowie ein Quintett auf, wobei die Aufspaltung bei **2** wahrscheinlich aus der virtuellen Kopplung zwischen den P-Atomen resultiert. Das ^1H -NMR-Signal der CH-Gruppe im zentralen Achtring erscheint als Triplet bei $\delta = 5.38$ (**2**) bzw. als Multipllett bei $\delta = 3.63$ (**3**), ein Hinweis darauf, daß das CH-Proton in **3** stärker abgeschirmt ist.

Die Reaktion von **2** mit $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ ^[10] im Molverhältnis 1:2 führt nach 10 d bei Raumtemperatur in 87 % Ausbeute zum blaßgelben Komplex **4**, einem luft- und feuchtigkeitsbeständigen Feststoff und 1:2-Elektrolyt. (Mit **3** wurde keine analoge Reaktion beobachtet). Der Acetylacetonatligand (acac) deprotoniert die CH-Gruppe des Methanidliganden, wobei Acetylaceton gebildet wird und das Methanid-C-Atom an das $[\text{AuPPh}_3]^+$ -Komplexfragment koordiniert. Das IR-Spektrum von **4** zeigt eine $\nu(\text{Au-C})$ -Bande bei 590 (m) cm^{-1} ; das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zwei Singulets auf, eines für die PPh_3 -, eines für die PPh_2 -Gruppen.

Für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle von **4**^[11] wurden aus Dichlormethan/Hexan gewonnen. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations von **4**, die einen

achtgliedrigen $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_2$ -Cyclus enthält, an dessen zwei C-Atome zusätzlich jeweils zwei AuPPh_3 -Gruppen koordiniert sind. Durch kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie liegt der Ring in Sessel-Konformation vor. Kurze Gold-Gold-Kontakte $[\text{Au1} \cdots \text{Au1}']$ (transanular) 2.920(2), $\text{Au2} \cdots \text{Au3}$ 2.987(2) Å] werden beobachtet, und alle Goldatome sind linear koordiniert (maximale Abweichung 5°).

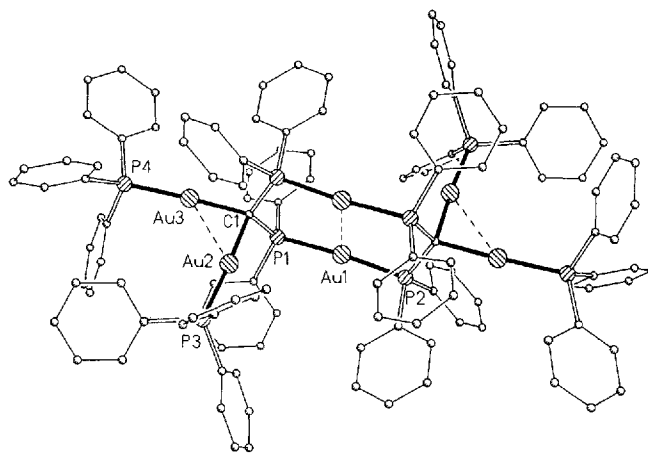


Abb. 1. Das Kation von **4** im Kristall. Atomradien sind willkürlich gewählt, H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au3-C1 2.104(10), Au2-C1 2.112(10); P2-Au1-P1 175.0(1), P3-Au2-C1 176.1(3), C1-Au3-P4 177.2(3); weitere Werte siehe Text.

Das $(\text{PPh}_3\text{Au})_2$ -Strukturelement wurde bereits in anderen Komplexen beobachtet. Für die Au_2C -Gruppe wurde eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen(3c-2e)-Bindung postuliert^[12-15], und zwar aufgrund des kleinen Au-C-Au -Winkels $[\text{Au3-C1-Au2}$ 90.2(4)° in **4**], der etwas verkürzten P-C-Bindungen $[\text{P1-C1}$ 1.810(10), $\text{P2-C1}'$ 1.757(11) Å in **4**; zum Vergleich: P-CH_2 1.83(1), 1.80(1) Å in $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ ^[16]] sowie des aufgeweiteten Winkels gegenüber dem der CAu_2 -Gruppe (P2'-C1-P1 112.7(6)° in **4**, wahrscheinlich durch die geometrischen Erfordernisse des Liganden hervorgerufen). Die Au-P-Bindungen zu den PPh_2 -Gruppen, Au1-P1 2.329 und Au1-P2 2.325(3) Å, sind etwas länger als in $[\{\text{Au}(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\}_2]$ ^[6] mit 2.309 und 2.305(5) Å, während die $\text{Ph}_3\text{P-Au}$ -Abstände Au2-P3 2.273 und Au3-P4 2.279(3) Å als normal anzusehen sind.

Eingegangen am 14. Juli 1993 [Z 6212]

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull. Gold Pat. Dig.* **1990**, 23, 11–21.
- [2] H. Schmidbaur, *Interdiscip. Sci. Rev.* **1992**, 17, 213–220.
- [3] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
- [4] M. User, P. Peringer, *Organometallics* **1984**, 3, 1916–1917.
- [5] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 679–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 640–641.
- [6] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, C. Fittschen, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 509–510.
- [7] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, M. P. Gómez, A. Sainz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3457–3463.
- [8] C. J. Aguirre, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, F. Puente, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 31–36.
- [9] Alle Komplexe wurden durch Elementaranalyse (C,H), und IR-Spektroskopie zufriedenstellend charakterisiert. NMR-Spektren in CDCl_3 : **2**: $\delta(^1\text{H}) = 7.98$ –6.55 (m, Ph), 5.38 (t, CH, $J(\text{PH}) = 3.5$ Hz); $\delta(^{31}\text{P}) = 40.1$ (q, PPh_3 , $J(\text{PP}) = 6.9$ Hz), 41.8 (t, PPh_2). **3**: $\delta(^1\text{H}) = 7.72$ –7.08 (m, Ph), 3.63 (m, CH), 1.03 (d, CH_2 , $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz); $\delta(^{31}\text{P}) = 30.8$ (s, PPh_3), 38.4 (s, PPh_2). **4**: $\delta(^{31}\text{P}) = 39.22$ (s, PPh_3), 53.26 (s, PPh_2).
- [10] D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 367–369.

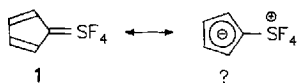
- [11] Kristalldaten: $4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_{122}\text{H}_{104}\text{Au}_6\text{Cl}_6\text{O}_6\text{P}_6$, $P\bar{1}$, $a = 11.103(4)$, $b = 15.266(5)$, $c = 18.424(6)$ Å, $\alpha = 81.68(3)$, $\beta = 80.18(3)$, $\gamma = 86.11(3)^\circ$, $V = 3042(2)$ Å³, $Z = 1$, $\mu = 7.5 \text{ mm}^{-1}$, $T = -100^\circ\text{C}$. Eine farblose Tafel $0.6 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}$ wurde in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Siemens-R3-Diffraktometer wurden 13478 Reflexe (MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$) gemessen, davon nach einer Absorptionskorrektur 10742 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.044$), 10711 für alle Berechnungen verwendet (Programm SHELXL-92). Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und auf F^2 verfeinert (Au, P, Cl und O anisotrop, Phenylringe idealisiert). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige Wert $wR(F^2)$ betrug 0.137, mit konventionellem $R(F)$ 0.047, für 255 Parameter und 60 Restraints. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400261 angefordert werden.
- [12] P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 307–308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 304–305.
- [13] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. Sanders, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, C29–C32.
- [14] J. Vicente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernández-Baeza, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1163–1168.
- [15] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. López-de-Luzuriaga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3365–3370.
- [16] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2751–2757.

(Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)cyclopentadien und Cyclopentadienylditetrafluor- λ^6 -sulfan**

Axel Klauck und Konrad Seppelt*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Alkylidenschwefeltetrafluoride $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_4$ haben eine kurze und starre C-S-Bindung mit anisotroper Elektronendichteverteilung, so daß die Beschreibung als echte C-S-Doppelbindung sinnvoll ist^[1]. Wir haben uns die Frage gestellt, ob dies auch noch für das Cyclopentadienylditetrafluor- λ^6 -sulfan **1** gilt, da hier das Gleichgewicht auf der Seite der ylidischen Grenzformel aufgrund der Aromatisierung liegen könnte. Da die Torsion um die C-S-Bindung mit der Äquilibrierung der unterschiedlichen Fluoratomverknüpfung ist, kann diese Fragestellung mit der ^{19}F -NMR-Spektroskopie qualitativ beantwortet werden^[1].

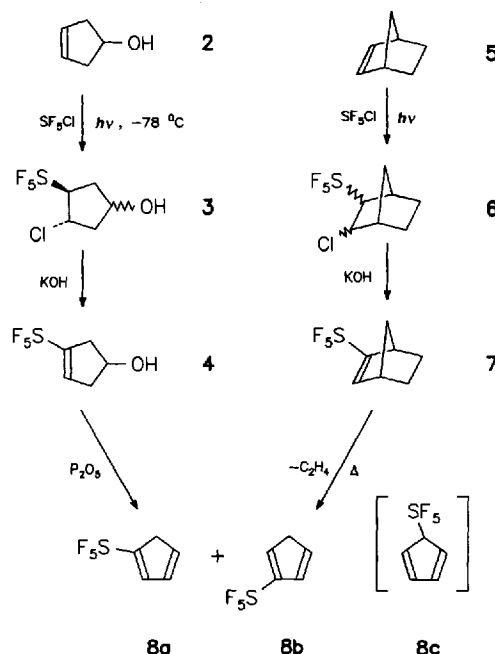


Der Grundkörper Cyclopentadienthion ist eine instabile Verbindung^[2], die erst durch Einführung von Substituenten mit großer sterischer und elektronischer Wirkung am Cyclopentadien stabilisiert wird^[3]. Auch der sterische und elektronische Schutz durch vier Fluorsubstituenten am Schwefelatom sollte Verbindung **1** genügend Stabilität verleihen, daß sie eingehend untersucht werden kann. Man vergleiche in diesem Zusammen-

hang nur $\text{H}_2\text{C}=\text{S}^{[4]}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4^{[1]}$ hinsichtlich ihrer Stabilität.

Der Syntheseweg zu **1** erfordert zunächst die Synthese des (Pentafluorsulfanyl)cyclopentadiens **8**, das drei Isomere bilden kann und wegen der zu erwartenden Reaktivität selbst eine lohnende Zielverbindung ist. Wir haben **8** auf zwei Wegen aus 3-Cyclopenten-1-ol **2** oder Norbornen **5** hergestellt. Wie bei fast allen Synthesen von hochfluorierten organischen Schwefelverbindungen ist der Primärschritt die radikalische Addition von SF_5Cl an eine C-C-Doppelbindung.

Aus den NMR-Daten (^1H , ^{13}C , ^{19}F) von **8** folgt unmittelbar, daß die beiden Isomere **8a** und **8b** im Verhältnis von etwa 60:40 vorliegen. Die Zuordnung der Spektren zu **8a** und **8b** basiert auf den unterschiedlichen ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten und ist nicht ganz gesichert. Hinweise auf die Bildung von **8c** sind bisher nicht beobachtet worden. Das verwandte Trifluormethylcy-



clopentadien tritt in den entsprechenden Isomeren im Verhältnis 70:30 auf^[5]. Da die Isomere über eine [1,5]-sigmatrope H-Umlagerung leicht ineinander umwandelbar sind, nehmen wir an, daß das Mengenverhältnis **8a**:**8b**:**8c** von 60:40:0 auch das relative Stabilitätsverhältnis widerspiegelt. **8a**, **b** haben die typi-

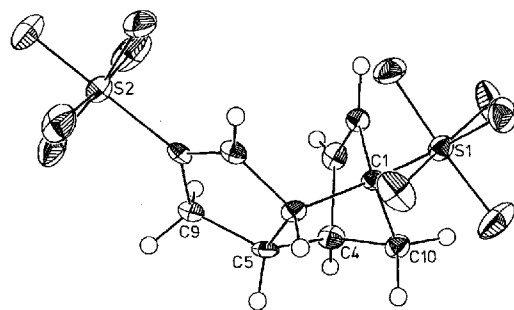


Abb. 1. Struktur von Dimer **12** im Kristall. $a = 935.1(1)$, $b = 1083.8(2)$, $c = 1292.9(2)$ pm, $\beta = 91.77(2)^\circ$, $V = 1310.3(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $T = -143^\circ\text{C}$, $P2_1/c$, $Z = 4$, 1883 gemessene, 1718 unabhängige Reflexe, davon 1613 mit $F \geq 3\sigma(F)$, 229 Parameter; alle Atome außer Wasserstoffatome anisotrop verfeinert; $R = 0.033$, $R_w = 0.030$; volle Matrix, SHELX 76 und 86 [11].

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. Klauck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Hoechst AG, Frankfurt, danken wir für die Überlassung von fluorierten Lösungsmitteln.