

- [11] Kristalldaten: **4** · 2CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Au<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>8</sub>, P<sub>1</sub>,  $a = 11.103(4)$ ,  $b = 15.266(5)$ ,  $c = 18.424(6)$  Å,  $\alpha = 81.68(3)$ ,  $\beta = 80.18(3)$ ,  $\gamma = 86.11(3)$ °,  $V = 3042(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\mu = 7.5$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -100$  °C. Eine farblose Tafel 0.6 × 0.2 × 0.05 mm wurde in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Siemens-R3-Diffraktometer wurden 13478 Reflexe (MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $2\theta_{max} = 50$ °) gemessen, davon nach einer Absorptionskorrektur 10742 unabhängig ( $R_{int}$  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 Ridings-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<sup>6</sup>-sulfanyl)cyclopentadien und Cyclopentadienyldentetrafluor-λ<sup>6</sup>-sulfan\*\*

Axel Klauck und Konrad Seppelt\*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Alkylidenschwefeltetrafluoride R<sub>2</sub>C=SF<sub>4</sub> haben eine kurze und starre C-S-Bindung mit anisotroper Elektronendichtheverteilung, so daß die Beschreibung als echte C-S-Doppelbindung sinnvoll ist<sup>[1]</sup>. Wir haben uns die Frage gestellt, ob dies auch noch für das Cyclopentadienyldentetrafluor-λ<sup>6</sup>-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 Fluoroatome verknüpft ist, kann diese Fragestellung mit der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie qualitativ beantwortet werden<sup>[1]</sup>.



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

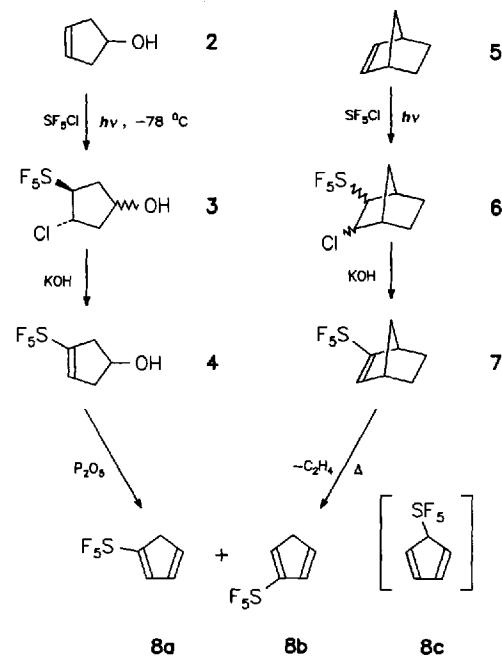
[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. Klauck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] 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.

hang nur H<sub>2</sub>C=S<sup>[4]</sup> und H<sub>2</sub>C=SF<sub>4</sub><sup>[1]</sup> 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<sub>5</sub>Cl an eine C-C-Doppelbindung.

Aus den NMR-Daten (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>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 <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>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<sup>[5]</sup>. 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-

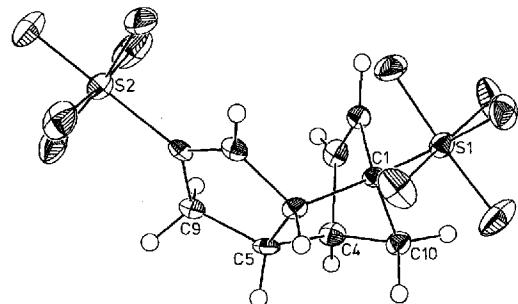
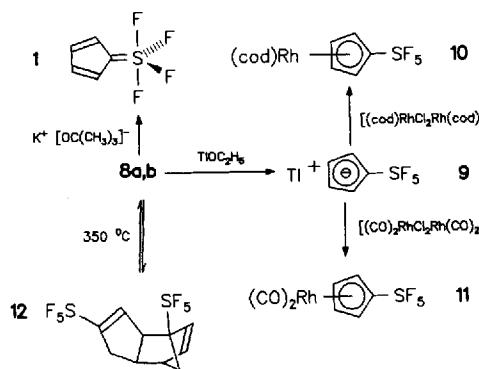


Abb. 1. Struktur von Dimer **12** im Kristall.  $a = 935.1(1)$ ,  $b = 1083.8(2)$ ,  $c = 1292.9(2)$  pm,  $\beta = 91.77(2)$ °,  $V = 1310.3(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = -143$  °C, P2<sub>1</sub>/c,  $Z = 4$ . 1883 gemessene, 1718 unabhängige Reflexe, davon 1613 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 229 Parameter; alle Atome außer Wasserstoffatome anisotrop verfeinert;  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.030$ ; volle Matrix, SHELX 76 und 86 [11].

schen Eigenschaften eines Cyclopentadiens. Das Gemisch dimerisiert interessanterweise zu einem einheitlichen Produkt **12**, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt worden ist (Abb. 1). Da das Dimer aus zwei Molekülen **8a** gebildet wird und es in hoher Ausbeute und ohne NMR-spektroskopisch nachweisbare Verunreinigungen durch andere Dimere entsteht, ist eine Umlagerung  $\mathbf{8a} \rightleftharpoons \mathbf{8b}$  erforderlich. Die ausschließliche Bildung dieses einen Enantiomerenpaares von 32 theoretisch denkbaren kann nur aus der Kombination sterischer und elektronischer Effekte der großen und starren SF<sub>5</sub>-Gruppen resultieren<sup>[6]</sup>. Trifluormethylcyclopentadien dimerisiert dagegen zu einer Mischung aus vier Isomeren<sup>[5]</sup>.

Die Reaktion von **8a, b** mit Thalliummethanolat ergibt Thallium(pentafluor- $\lambda^6$ -sulfanyl)cyclopentadienid **9**, das als kristallines THF-Addukt isoliert wird. NMR-spektroskopisch beobachtet man natürlich ein einheitliches Anion von **9**. Die



Kristallstrukturanalyse von **9 · THF** zeigt die für Thalliumcyclopentadienide typische, am Tl-Ion gewinkelte Kette<sup>[7]</sup>, wobei hier die Koordinationszahl des Tl-Zentrums durch das koordinierte THF-Molekül erweitert ist (Abb. 2). Die Tl-C-Abstände sprechen für eine vorwiegend ionische Bindung<sup>[7]</sup>.

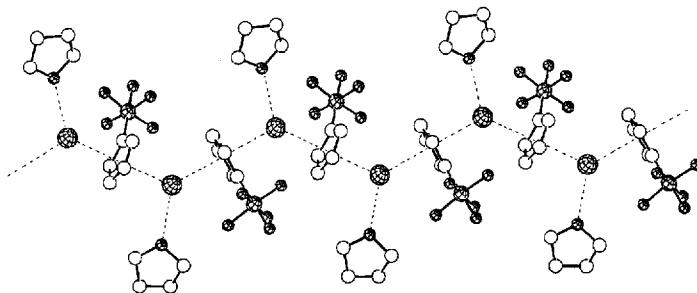


Abb. 2. Struktur von **9 · THF** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.  $a = 1214.4(5)$ ,  $b = 1015.7(4)$ ,  $c = 1075.1(3)$  pm,  $\beta = 113.95(3)^\circ$ ,  $V = 1212.1(8) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = -143^\circ\text{C}$ ;  $P_2/c$ ,  $Z = 4$ . 4181 gemessene Reflexe, 2646 unabhängige Reflexe, davon 2373 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 185 Parameter, alle Atome außer Wasserstoffatome anisotrop verfeinert;  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.026$ . Tl-C 302.7(6)–314.9(5), Tl-O 287.7(4) pm [11].

Ausgehend von **9** sollten nun viele metallorganische Cyclopentadienylkomplexe mit einfachen Metathesereaktionen herstellbar sein. Auf diese Weise entstehen beispielsweise die Komplexe **10** (cod = 1,5-Cyclooctadien) und **11**, wobei **10** nach der Kristallstrukturanalyse ein typischer  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex ist (Abb. 3). Störungen der fünfzähligen Symmetrie der Cyclopentadienyleinheit durch die SF<sub>5</sub>-Gruppe sind an der Rh-

C-Bindungslängen nur in geringem Maße zu erkennen. Trotz vieler Versuche ist es bisher nicht gelungen, das entsprechende Ferrocen herzustellen, wenngleich die Bildung von Bis(trifluormethyl)ferrocen aus FeCl<sub>2</sub> und Tl(CF<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) möglich ist<sup>[8]</sup>.

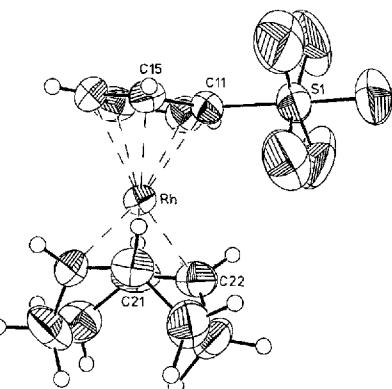


Abb. 3. Struktur von **10** im Kristall.  $a = 917.4(1)$ ,  $b = 1318.2(1)$ ,  $c = 1171.4(2)$  pm,  $\beta = 101.84(2)^\circ$ ,  $V = 1386.6(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $P_2/c$ ,  $Z = 4$ . 2335 gemessene Reflexe, 2184 unabhängige Reflexe, davon 1934 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 226 Parameter, alle Atome außer Wasserstoffatome anisotrop verfeinert;  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.031$ . Rh-C(Cp) 220.9(6)–228.1(6), Rh-C(cod) 207.9(6)–209.9(6) pm [11].

Die gezielte Fluoridabstraktion aus **8** durch KF-Eliminierung aus intermediately gebildetem K<sup>+</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SF<sub>5</sub>)<sup>-</sup> bei  $-55^\circ\text{C}$  ergibt **1** als gelbe Flüssigkeit, die in verdünnter Lösung einige Tage bei Raumtemperatur stabil ist. Verbindung **1** wurde <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Sieht man von den kleinen HF-Kopplungen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ab, handelt es sich dabei um ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System, wie es für Alkylidenschwefeltetrafluoride typisch ist. Dieses Spinsystem koalesziert auch nicht beim kurzzeitigen Erhitzen auf  $+180^\circ\text{C}$  in großer Verdünnung zu einer einzelnen Linie. Daraus folgt, daß die zwitterionische mesomere Grenzstruktur trotz der Begünstigung durch den aromatischen Fünfring keine Bedeutung hat. Es ist bekannt, daß die axialen und äquatorialen Fluoratome der Alkyltetrafluorsulfonium-Kationen R-SF<sub>4</sub><sup>+</sup> selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  austauschen<sup>[9]</sup>. Die von uns vorgeschlagene Struktur von **1**, bei der die Ebene des Fünfrings coplanar zu den axialen Fluoratomen ist – in Analogie zu den bekannten Alkylidenschwefeltetrafluoriden<sup>[11]</sup> – ist also starr.

#### Experimentelles

**3** (Isomerengemisch): In einer Glasampulle werden bei  $-78^\circ\text{C}$  1.87 g (22.2 mmol) **2**[10], 1.70 g CCl<sub>3</sub>F und 3.64 g (22.4 mmol) SCIF<sub>5</sub> mit einer Hg-Hochdruckdampflampe ca. 16 h bestrahlt. Abpumpen der flüchtigen Bestandteile und Kugelrohrdestillation bei  $80^\circ\text{C}/0.1$  mbar ergeben 3.55 g (65%) **3**. Schmp.  $-65^\circ\text{C}$ ; <sup>19</sup>F-NMR (84 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2 Signalsätze vom AB<sub>4</sub>-Typ im Verhältnis 70:30.  $\delta = 85.3$ , 61.0 (<sup>2</sup>J(AB) = 143.3 Hz), 85.3, 60.1 (<sup>2</sup>J(ab) = 143.2 Hz); IR: starke Banden bei: 3386, 906, 847 (vs), 750, 651, 596 cm<sup>-1</sup>.

**4**: 2.25 g (9.12 mmol) **3** reagieren bei Raumtemperatur unter Röhren innerhalb von mehreren h mit 2.50 g gepulvertem KOH in 50 mL Ether. Neutralisation, Etherextraktion, Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und fraktionierende Kondensation ( $25^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) im dynamischen Vakuum bei  $10^{-3}$  mbar ergeben in der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle 1.07 g (56%) **4**. Schmp.  $5^\circ\text{C}$ ; <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): AB<sub>4</sub>-Typ,  $\delta = 85.26$ , 62.82 (<sup>2</sup>J(AB) = 145.8 Hz); IR: starke Banden bei 3352, 824 (vs), 774, 663 cm<sup>-1</sup>.

**8** (aus **3**): 3.87 g (18.4 mmol) **4** werden in einem Glaskolben mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> überschichtet. Das Reaktionsgefäß wird an ein Kühlfallensystem ( $-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) angeschlossen und auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Im dynamischen Vakuum erhält man in der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle 2.60 g (73%) **8a, b**. Schmp.  $-75^\circ\text{C}$  der Mischung; <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2 Signalsätze vom AB<sub>4</sub>-Typ im Verhältnis 60:40.  $\delta = 86.44$ , 67.92 (<sup>2</sup>J(AB) = 150.1 Hz, Isomer A), 84.84, 65.09, (<sup>2</sup>J(ab) = 146.5 Hz, Isomer B); IR (Gas): starke Banden bei 1097, 893 (vs), 871 (vs), 805 (vs), 673, 605 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.2$  (Isomer B), 3.5 (Isomer A), (-CH<sub>2</sub>-), 6.4–6.5, 6.6–6.7, 6.8, 7.0; <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 40.6 (B), 42.7 (J(CF) = 2.0 Hz, A), 128.8 (J(CF<sub>3</sub>) = 3.5 Hz), 129.8,

133.4–135.2, 155 ( $-C(SF_3)$ , A und B); MS ( $m/z$ ): 192 ( $M^+$ , 98.2%), 173 ( $[C_5H_5SF_4]^+$ , 15.0%) und kleinere Fragmente.

**6:** In einer verschlossenen Glasampulle reagieren 1.50 g (15.9 mmol) **5**, gelöst in 2.8 g  $CCl_3F$ , mit 2.85 g (17.5 mmol)  $SiCl_4$  unter Bestrahlung mit einer Hg-Hochdruckdampflampe. Fraktionierende Kondensation ( $25^\circ C/-78^\circ C/-196^\circ C$ ) im dynamischen Vakuum ergibt in der  $-78^\circ C$ -Falle 4.00 g (98%) **6**. Schmp. 5.5 °C;  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $AB_4$ -Typ,  $\delta = 85.7, 58.8$  ( $J(AB) = 141.6$  Hz); IR: starke Banden bei 2917, 1305, 890, 863 (vs), 831 (vs), 814 (vs), 797 (vs), 786 (vs), 758, 636 (vs), 590  $cm^{-1}$ .

**7:** Unter Rückfluß in 50 mL Pentan reagieren 3.50 g (13.6 mmol) **6** mit fein gepulvertem KOH innerhalb von zwei Wochen. Fraktionierende Kondensation ( $25^\circ C/-78^\circ C/-196^\circ C$ ) im dynamischen Vakuum liefert in der  $-78^\circ C$ -Falle 2.36 g (79%) reines **7**. Schmp. – 52 °C;  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $AB_4$ -Typ,  $\delta = 85.5, 64.3$  ( $J(AB) = 148.9$  Hz); IR: starke Banden bei 2977, 2929, 1309, 1067, 917, 831 (vs), 791 (vs), 770 (vs), 686, 658 (vs), 597 (vs)  $cm^{-1}$ .

**8** (aus **5**): 0.42 g (1.9 mmol) **7** werden bei  $10^{-3}$  mbar und  $400^\circ C$  im Glasrohr pyrolysiert und flüchtige Bestandteile in einem Kühlfallensystem ( $-78^\circ C/-196^\circ C$ ) fraktionierend kondensiert. In der  $-78^\circ C$ -Falle erhält man 0.10 g (27%) **8**.

**9:** 0.44 g (1.8 mmol)  $Tl(OC_2H_5)_3$  werden in 40 mL wasserfreiem THF (oder Pentan,  $Et_2O$ , EtOH) gelöst und auf  $-196^\circ C$  gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.36 g (1.9 mmol) **8** kondensiert. Langsames Erwärmen auf  $-20^\circ C$  und Umkristallisieren aus THF bei  $-78^\circ C$  ergeben 0.51 g (61%) **9**.  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $AB_4$ -Typ,  $\delta = 95.5, 79.3$  ( $J(AB) = 150.4$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $[D_6]THF$ ):  $\delta = 5.9, 6.5$ ; MS ( $m/z$ ): 396 ( $[M]^+$ , 6.7%), 332 ( $[TiSF_3]^+$ , 0.6), 225 ( $[TiHF]^+$ , 1.4) 205 ( $Ti^+$ , 100.0) und kleinere Fragmente; IR: starke Banden bei 1522 (vs), 1036, 903, 849 (vs), 839 (vs), 800 (vs), 757 (vs), 658  $cm^{-1}$ .

**10:** Gibt man 235 mg (0.477 mmol)  $[Rh_2Cl_2(cod)_2]$  zu einer Suspension von 0.64 g (1.45 mmol) **9** in 30 mL THF bei  $-78^\circ C$ , so entsteht eine orange Lösung und ein Niederschlag von  $TlCl$ . Abpumpen, Lösen in Pentan und Zentrifugieren ergibt nach Kristallisation 0.28 g (0.70 mmol, 74%) **10**. Schmp. 89.4 °C;  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $AB_4$ -Typ,  $\delta = 76.0, 87.8$  ( $J(AB) = 148.9$  Hz);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 31.9$  ( $J(CRH) = 0.5$  Hz), 66.6 ( $J(CRH) = 13.9$  Hz), 84.9 ( $J(CRH) = 4.0$  Hz),  $J(CF_{eq}) = 4.0$  Hz, 87.2 ( $J(CRH) = 3.5$  Hz),  $J(CF_{eq}) = 1.3$  Hz), 93.3 ( $J(CF_{eq}) = 11.4$ ,  $J(CRH) = 3.1$ ,  $J(CF_{eq}) = 1.1$  Hz); MS ( $m/z$ ): 402 ( $M^+$ , 100%), 372 ( $[C_{11}H_{10}F_2RbS]^+$ , 4.4), 348 ( $[C_9H_{10}F_2RbS]^-$ , 3.4), 275 ( $[C_{13}H_{16}Rh]^+$ , 10.1) und kleinere Fragmente; IR: starke Banden bei 901, 871 (vs), 826 (vs), 785 (vs), 775 (vs), 734, 625, 587  $cm^{-1}$ .

**11:** 0.30 g (0.78 mmol)  $[Rh_2Cl_2(CO)_2]$  in THF reagieren bei  $-78^\circ C$  mit 1.2 g (3.0 mmol) **9** unter Rotfärbung. Erwärmen auf Raumtemperatur, Ersetzen von THF durch Pentan, Zentrifugieren und fraktionierende Kondensation ( $25^\circ C/-78^\circ C/-196^\circ C$ ) im dynamischen Vakuum liefern in der  $-78^\circ C$ -Falle 0.40 g (71%) **11**. Schmp. – 3 °C;  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $AB_4$ -Typ,  $\delta = 74.9, 83.2$  ( $J(AB) = 146.5$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.45$  ( $J(HH) = 2/J(RH) = 2.45$  Hz),  $J(CF_{eq}) = 1$  Hz); 5.87 ( $J(HH) = 2/J(RH) = 2.45$  Hz);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 86.92$  ( $J(CF_{eq}) = 4.0$ ,  $J(CRH) = 0.7$  Hz), 87.22 ( $J(CF_{eq}) = 1.8$  Hz), 123.67 ( $J(CF_{eq}) = 23.6$ ,  $J(CRH)/J(CF_{eq}) = 2.6/4.4$  Hz), 188.28 ( $J(CRH) = 84.84$ ,  $J(CF_{eq}) = 1.3$  Hz); MS ( $m/z$ ): 349.89064 ber. 349.89073 ( $M^+$ , 84.4%), 322 ( $[M - CO]^+$ , 68.4), 294 ( $[M - 2CO]^+$ , 13.5), 223 ( $[M - SF_3]^+$ , 6.2) und kleinere Fragmente; IR: starke Banden bei 2061 (vs), 1999 (vs), 906, 852 (vs), 798 (vs), 670, 599, 570, 514, 493  $cm^{-1}$ .

**12:** (Dimer von **8**): Aus 0.26 g (1.4 mmol) **8** bilden sich nach mehreren Tagen bei  $25^\circ C$  0.25 g (0.65 mmol, 96%) **12**. Schmp. 31.6 °C;  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2 Signalsätze vom  $AB_4$ -Typ:  $\delta = 86.12, 62.22, 83.51, 59.13$  ( $J(AB) = 146.5, 141.6$  Hz);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 35.83$  ( $J(CF_{eq}) = 2.4$  Hz), 41.05, 42.35 ( $J(CF_{eq}) = 2.0$  Hz), 54.78 ( $J(CF_{eq}) = 3.4$  Hz), 55.83 ( $J(CF_{eq}) = 2.0$  Hz), 102.03 ( $J(CF_{eq}) = 11.2$ ,  $J(CF_{ax}) = 1.5$  Hz), 133.04 ( $J(CF_{eq}) = 5.9$  Hz), 133.30 ( $J(CF_{eq}) = 1.7$  Hz), 134.36 ( $J(CF_{eq}) = 4.4$  Hz), 157.60 ( $J(CF_{eq}) = 15.1$ ,  $J(CF_{ax}) = 2.0$  Hz); MS ( $m/z$ ): 384 ( $M^+$ , 1.1%), 257 ( $[M - SF_3]^+$ , 1.5), 192 ( $[C_5H_5SF_3]^+$ , 100.0) und kleinere Fragmente; IR: starke Banden bei 914, 842 (vs), 797 (vs), 779 (vs), 734, 718, 662, 592  $cm^{-1}$ .

**1:** Zu 0.380 g (3.39 mmol)  $K(OCMe_3)$  in 30 mL wasserfreiem Pentan werden 0.65 g (3.4 mmol) **8** kondensiert. Die Reaktionsmischung wird bei  $-78^\circ C$  bis zum Verschwinden der Edukt-Signale im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum gerührte. Bei  $-60^\circ C$  ist die Lösung gelb, bei weiterem Temperaturanstieg färbt sie sich braun bis schwarz. Nach Abpumpen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und mehrmaliger fraktionierender Kondensation bei unterschiedlichen Temperaturen im dynamischen Vakuum erhält man 0.14 g (24%) **1**.  $^{19}F$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $A_2B_2$ -Typ,  $\delta = 63.7, 55.3$  ( $J(AB) = 167.0$  Hz));  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 6.53, 6.57$ ; MS ( $m/z$ ): 171.99683 (ber. 171.99699) ( $M^+$ , 100.0%), 150 ( $[C_5H_5SF_3]^+$ , 10.0), 115 ( $[C_2H_2SF_3]^+$ , 1.9), 89 ( $[SF_3]^+$ , 16.6) und kleinere Fragmente; IR (Gas): 3155 (vw), 3091 (vw), 2982 (w), 1602 (w), 1458 (m), 1399 (w), 1369 (m), 1249 (vs), 1089 (s), 1062 (w), 1028 (m), 911 (s), 867 (vs), 832 (vs), 798 (vs), 672 ( $s$ )  $cm^{-1}$ ; UV/VIS:  $\lambda_{max} = 250$  nm.

Eingegangen am 21. Juli 1993 [Z 6223]

[1] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 399–413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 361–374.

[2] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 603–605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 570–572.

[3] R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 48–49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 53–54.

[4] D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *39*, 136–145; H. W. Kroto, R. J. Suffolk, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 545–548; M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *58*, 142–157; B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6054–6055.

[5] T. Olsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1978**, *32*, 293–296.

[6] D. Ginsburg, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2095–2135; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853.

[7] a) E. Frasson, F. Mengus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, *199*, 1087–1089; b) H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60; c) M. B. Freeman, L. G. Sneddon, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5194–5196; d) S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C1–C6; Thalliumcyclopentadienide, die nicht polymer oder oligomer auftreten: H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *ibid.* **1988**, *354*, 7–13; H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789–790.

[8] P. G. Gassmann, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228–4229.

[9] J. Wessel, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2399–2407.

[10] A. Maercker, R. Geuß, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 773–797.

[11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57634 angefordert werden.

## Erste Totalsynthese von ( $\pm$ )-Rabelomycin \*\*

Karsten Krohn\* und Karamali Khanbabae

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Rabelomycin **9** ist eine seit 1970 bekannte<sup>[11]</sup>, strukturell einfache Verbindung aus der rasch wachsenden Gruppe der Angucyclin-Antibiotika<sup>[12]</sup>. Der Gruppenname „Angucycline“ wurde aufgrund der Analogie zu den Anthracyclinen und des gewinkelten („angulären“) Benz[a]anthracen-Gerüstes geprägt<sup>[13]</sup>. Angucyclin-Antibiotika zeichnen sich besonders durch antifungische<sup>[14]</sup>, antivirale<sup>[15]</sup>, enzyminhibitorische<sup>[16]</sup> und antitumorale Wirkungen<sup>[17]</sup> aus. Die Mehrzahl der biologisch aktiven Verbindungen, darunter auch **9**, tragen in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe an C1 eine labile tertiäre Hydroxygruppe. Diese inhärente Labilität ist auch mit ein Grund dafür, daß mit Ausnahme der biomimetisch orientierten Urdamycin-B-Synthese von Yamaguchi et al.<sup>[18]</sup> keine Totalsynthesen von Angucyclinen bekannt sind.

Wir stellen jetzt die erste Synthese von racemischem Rabelomycin **rac-9** vor, in der mit Hilfe einer Diels-Alder-Reaktion und einer neuartigen Photooxygenierung an einem nicht funktionalisierten C-Atom das Syntheseproblem auf eine einfache und präparativ ergiebige Weise gelöst wird. Auf dem Diels-Alder-Weg konnten bislang nur Modellverbindungen ohne tertiäre Hydroxygruppe hergestellt werden<sup>[9, 10]</sup>.

Das sich aus einer retrosynthetischen Analyse ergebende Dien ( $OH$  anstelle  $Si_2Me_5$  in **6**, Schema 2) ist vermutlich sehr labil und darüber hinaus auch schwer zugänglich, wie Vorversuche zeigten. Wir hatten deshalb den Plan, die Hydroxygruppe durch einen Substituenten mit geringerer Nucleofugie zu ersetzen. Die-

[\*] Prof. K. Krohn, Dipl.-Chem. K. Khanbabae  
Fachbereich Chemie und Chemietechnik der  
Universität-Gesamthochschule  
Warburger Straße 100, D-33098 Paderborn  
Telefax: Int. + 5251/60-3245

[\*\*] Synthetische Angucycline, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: K. Krohn, F. Ballwanz, W. Baltus, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 911–913.