

Abbildung 2 zeigt die Strukturen von **3c** und **5b** im Kristall^[15]; die **5b** entsprechende Struktur für **5a** folgt aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Gerüstatome von **5a** und **5b** ($\delta^{11}\text{B} = 27$ bzw. 28, $\delta^{13}\text{C} = 166.4$ bzw. 164.3). Im Gegensatz zum α -agostisch^[1b] verzerrten Borylmethylenboran **3c** (mit einem B-C-B-Winkel von 104.3°, vgl. 91.0° für **3d**) sind **5a** und **5b** β -agostisch^[1b] durch Allenylgruppen verbrückt (Schema 5).

Die NMR-Daten des Isomerisierungsprodukts von **3c** zeigen, daß die Duryl-verbrückte Struktur **5c** vorliegt: das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 43$ entspricht dem bei $\delta = 42$ des mesitylverbrückten **11**^[16].

Eingegangen am 6. Februar 1995 [Z 7696]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Borane · Carbene · Elektronenmangelverbindungen · Umlagerungen

- [1] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; b) A. Berndt, *ibid.* **1993**, *105*, 1034–1058 bzw. **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [2] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 825; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773–2779.
- [3] D. Steiner, H.-J. Winkler, S. Wocadlo, S. Fau, W. Massa, G. Frenking, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2172–2175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2064–2067.
- [4] C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579–1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487–1489.
- [5] M. Menzel, C. Wieczorek, S. Mehle, J. Allwohn, H.-J. Winkler, M. Unverzagt, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 728–731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 657–660.
- [6] Das Produkt der Afsangreaktion von **3a** mit 2-Butin und seine Folgereaktion wird zusammen mit verwandten Reaktionen separat beschrieben.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 92 [8] durchgeführt. Die Geometrien sind auf MP2-FC/6-31G*-Niveau optimiert. Die Gleichgewichtsstrukturen wurden als Minima ($i = 0$) oder Übergangszustände ($i = 1$) durch Berechnung der harmonischen Frequenzen ermittelt. Die Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE) sind mit dem Faktor 0.90 skaliert. Die relativen Energien wurden unter Berücksichtigung der ZPE-Korrekturen berechnet.
- [8] GAUSSIAN 92, Revision A, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [9] Der Triplet-Zustand von **4d** ist ein Minimum auf der Potentialhyperfläche, das $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als der Singulett-Zustand (MP2/6-31G* + 0.9 × ZPE).
- [10] S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, im Druck.
- [11] A. J. Ardunillo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534, zit. Lit.
- [12] K. K. Irikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
- [13] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–313.
- [14] In **2** führt die entsprechende Wechselwirkung des formal leeren Orbitals am Carbenzentrum mit den gespannten B-CH₂- σ -Bindungen zu deren Aufweitung auf 168.8 pm [2]; diese stärkere Wechselwirkung der gespannten B-C- σ -Bindungen in **2** mit dem formal leeren Orbital am Carbenzentrum erklärt – zumindest teilweise – den kleineren Energieunterschied zwischen **2** und **1** (ca. 10–12 kcal mol⁻¹) gegenüber dem zwischen **4** und **3** (ca. 21–23 kcal mol⁻¹).
- [15] Kristallstrukturbestimmungen: Gelbe Kristalle von **3c** und farblose von **5b** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei -60°C (**3c**) bzw. -80°C (**5b**) mit Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178 \text{ pm}$) untersucht. – **3c**: $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Si}_2$, Kristallabmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1712.0(3)$, $b = 1520.2(3)$, $c = 1776.3(4)$ pm, $\beta = 115.22(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 4182 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.992 \text{ g cm}^{-3}$; im Bereich bis $2\theta = 110^\circ$ wurden insgesamt 5463 Reflexe mit ω -Scans vermessen; von den 5251 unabhängigen wurden 5244 Reflexe nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.2 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen die F_{o} -Daten mit voller Matrix verfeinert. Ein Teil der H-Atome konnte aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, die übrigen wurden berechnet; sie wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten $wR_2 = 0.160$, entsprechend $R = 0.058$ für 4679 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Restelektronendichte be-

trug max. 0.32 e \AA^{-3} . – **5b**: $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Si}_2$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 931.1(2)$, $b = 1285.5(3)$, $c = 1636.4(3)$ pm, $\alpha = 70.37(3)$, $\beta = 89.26(3)$, $\gamma = 71.71(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 1742.2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030 \text{ g cm}^{-3}$; im Bereich bis $2\theta = 149^\circ$ wurden insgesamt 7454 Reflexe mit $\omega/2\theta$ -Scans vermessen; von den 7123 unabhängigen wurden 7112 Reflexe nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 10.4 \text{ cm}^{-1}$). Die weitere Behandlung analog **3c** ergab $wR_2 = 0.2375$, entsprechend $R = 0.071$ für 5686 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Restelektronendichte betrug max. 0.58 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58927 angefordert werden.

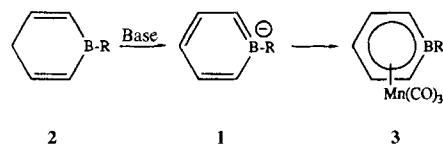
- [16] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 436–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 399–401.

Aromatische Galliumheterocyclen: die Synthese des ersten Gallatabenzols**

Arthur J. Ashe III*, Saleem Al-Ahmad und Jeff W. Kampf

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Boratabenzolderivate **1** wurden in den letzten 25 Jahren intensiv untersucht^[1–4]. Die hohe Acidität der zu ihrer Herstellung verwendeten Boracyclohexadiene **2**^[5] und die große Ähnlichkeit zwischen Boratabenzolmetallkomplexen wie **3** und den entsprechenden Cyclopentadienylkomplexen^[3, 4, 6] zeigen, daß **1** ein anionischer aromatischer Cyclus mit sechs π -Elektronen ist.

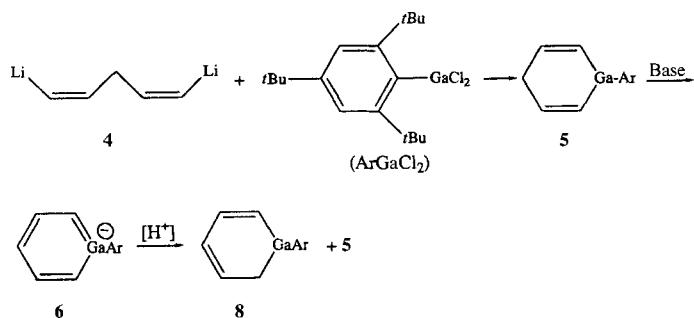


Jüngste Untersuchungen deuteten darauf hin, daß Galliumatome ebenfalls π -Bindungen zu Kohlenstoffzentren bilden können^[7, 8], weshalb wir uns der Chemie von Gallatabenzol zuwenden. Wir berichten hier über die erste Synthese eines Arylgallatabenzols, **6**, sowie über die Struktur seines $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexes **7**.

Um die Lewis-Acidität des Galliumatoms zu verringern, wählten wir das sterisch stark gehinderte Arylgallatabenzol **6** ($\text{Ar} = t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) als Zielverbindung. Die Ausgangsverbindung Gallacyclohexadien **5** wurde unter Abwandlung einer Methode hergestellt, nach der Jutzi et al. Silacyclohexadiene synthetisierten^[9]. Die Reaktion von (1 Z ,4 Z)-1,5-Dilithio-1,4-pentadien **4** mit 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylgalliumdichlorid^[10] ergab **5** als luft- und feuchtigkeitsempfindliche weiße Kristalle in 80% Ausbeute. Die spektroskopischen Eigenschaften bestätigen die postulierte Struktur. **5** kann in THF mit Basen (*t*BuLi, Ph₃ClLi, Lithiumdiisopropylamid oder Fluorenyllithium) deprotoniert werden und ergibt gelbe Lösungen von **6**. Wird **5** in THF mit einem Äquivalent Indenyllithium umgesetzt, entstehen anfangs **6** und Inden. Beim Stehenlassen bildet sich jedoch Indenyllithium zurück sowie konjugiertes Gallacyclohexadien **8**. Gibt

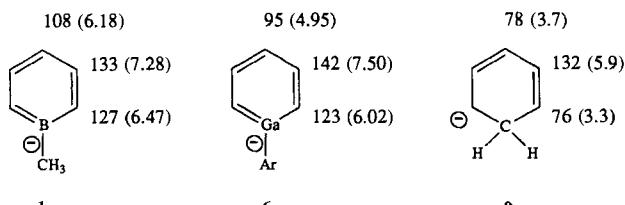
[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. S. Al-Ahmad, Dr. J. W. Kampf
Department of Chemistry, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Telefax: Int. + 313/747-4865

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.



man zu **6** einen Überschuß an Cyclopentadien, so entsteht eine Mischung von **5** und **8** im Verhältnis 1:1. Alternativ kann **5** komplett in **8** umgewandelt werden, wenn es in THF mit einer Spur Indenyllithium versetzt wird. Folglich liegt die Acidität von **5** zwischen der von Cyclopentadien ($pK_a \approx 16$)^[11] und der von Inden ($pK_a \approx 21$)^[11], während das stabilere **8** weniger sauer als Inden ist. Da **5** wesentlich acider als acyclische 1,4-Diene ($pK_a \approx 31$)^[11, 12] ist, war zu vermuten, daß das Galliumatom in **6** π -Elektronendichte von den Kohlenstoffatomen abzieht, wobei sich ein aromatischer Ring mit sechs π -Elektronen bildet. Unter vergleichbaren Bedingungen ist **2** ($R = Me$) jedoch acider als Cyclopentadien^[1b, 5]. So muß die Triebkraft für die Aromatisierung bei Gallatabenzolen geringer sein als bei Boratabenzolen.

Das 1H -NMR-Spektrum von **6** in $[D_8]THF$ zeigt ein charakteristisches Muster erster Ordnung [AA'BB'C] für die Signale der fünf Protonen des Gallatabenzolrings; die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums können durch selektive 1H - ^{13}C -Entkopplung eindeutig zugeordnet werden. In Schema 1 sind die 1H - und



Schema 1. Vergleich der ^{13}C - und der 1H -chemischen Verschiebungen (in Klammern) der Anionen **1** ($R = Me$), **6** und **9** in $[D_8]THF$.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten für **5–8**.

5: 1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, *p*-*tBu*), 1.40 (s, *o*-*tBu*), 2.93 (m, CH_2), 6.73 (dt, $J = 14, 1.7$, $CH(2,6)$), 7.08 (dt, $J = 14, 3.7$, $CH(3,5)$), 7.52 (s, *m*- CH); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.0$ (*p*-*tBu*, CH_3), 33.8 (*o*-*tBu*, CH_3), 35.3 (*p*-*tBu*, C), 36.2 (CH_2), 38.4 (*o*-*tBu*, C), 120.9 (*m*- CH), 136.1 (*ipso*-C), 138.4 ($CH(2,6)$), 149.3 ($CH(3,5)$), 150.3 (*p*-C), 157.7 (*o*-C); HRMS (EI): $C_{23}H_{35}Ga$: ber.: 380.1995; gef.: 380.2003

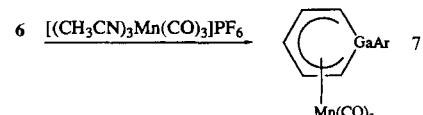
6: 1H -NMR (360 MHz, $[D_8]THF$): $\delta = 1.42$ (s, *p*-*tBu*), 1.51 (s, *o*-*tBu*), 4.95 (t, $J = 9, H_4$), 6.02 (d, $J = 12, H_2, 6$), 7.30 (s, *m*- CH), 7.50 (dd, $J = 12, 9, H_3, 5$); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $[D_8]THF$): $\delta = 30.7$ (*p*-*tBu*-C), 31.9 (*o*-*tBu*, CH_3), 35.8 (*p*-*tBu*, CH_3), 38.9 (*o*-*tBu*-C), 94.5 (C4), 119.5 (*m*- CH), 123 (C2,6), 141.5 (C3,5), 145.0 (*ipso*-C), 147.5 (*p*-C), 157.8 (*o*-C)

7: 1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.32$ (s, *p*-*tBu*), 1.39 (s, *o*-*tBu*), 2.82 (d, $J = 11.8, H_2$), 4.49 (t, $J = 6.6, H_4$), 6.6 (dd, $J = 11.8, 6.6, H_3$), 7.47 (s, *m*-H); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.9$ (*p*-*tBu*-Me), 34.4 (*o*-*tBu*-Me), *p*-*tBu*(C)), 37.8 (*o*-*tBu*(C)), 77.2 (C4), 77.5 (C2), 114.5 (C3), 120.8 (*m*- CH), 135.2 (*ipso*-C), 151.0 (*p*-C), 157.4 (*o*-C); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2011, 1937, 1914 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI): $C_{26}H_{34}^{69}GaMnO_3$: ber.: 518.1144, gef.: 518.1147

8: 1H -NMR (360 MHz, $[D_8]THF$): $\delta = 1.32$ (s, *p*-*tBu*), 1.43 (s, *o*-*tBu*), 1.69 (dd, $J = 5, 1.6, H_6$), 5.91 (m, H4), 6.30 (dt, $J = 5, 2.5, H_5$), 6.61 (d, $J = 14, H_2$), 7.01 (dd, $J = 14, 6.3, H_3$), 7.37 (s, *m*- CH); ^{13}C -NMR (90.6 MHz, $[D_8]THF$): $\delta = 157.7$ (*o*-C), 150.3 (*p*-C), 134.6 (*ipso*-C), 145.7, 134.6, 120.0, 115.9 (C2,3), 121.2 (*m*- CH), 38.7 (*o*-*tBu*(C)), 35.6 (*p*-*tBu*(C)), 33.8 (*o*-*tBu*- CH_3), 31.9 (*o*-*tBu*- CH_3), C6 nicht beobachtet; HRMS (EI): $C_{25}H_{35}Ga$: ber.: 380.1995, gef.: 380.1999

^{13}C -chemischen Verschiebungen von **1** ($R = Me$) und **6** mit denen des nichtaromatischen Cyclohexadienids **9**^[13] verglichen. ^{13}C -chemische Verschiebungen wurden häufig genutzt, um die π -Ladungsdichte von Carbanionen^[13, 14] und Heterocarbanionen^[15] zu bestimmen. Das Spektrum des Cyclohexadienids **9** ist typisch für Carbanionen mit delokalisierten π -Elektronen^[13]. Die Signale der negativ geladenen Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 sind gegenüber den Signalen der ungeladenen Kohlenstoffatome C2 und C4 um etwa 50 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Spektren von **1** ($R = Me$) und **6** weichen von diesem Muster ab. Die Hochfeldverschiebungen der entsprechenden Kerne sind wesentlich geringer, was auf eine verminderte negative Ladung an diesen Kohlenstoffzentren aufgrund der π -Elektronenübertragung auf das jeweilige Heteroatom zurückzuführen ist. Gleichzeitig treten die Ringprotonen von **1** ($R = Me$) und **6** bei wesentlich tieferem Feld als die Protonen von **9** in Resonanz. Dieser Effekt ist mit einem Ringstromeffekt und/oder der verminderten negativen Ladung an den Kohlenstoffatomen^[21] in Einklang. Somit deuten die NMR-Spektren darauf hin, daß Gallatabenzol **6** aromatischen Charakter hat.

Um das chemische Verhalten von **6** zu untersuchen, haben wir den $Mn(CO)_3$ -Komplex **7** synthetisiert. Die Reaktion von **6** mit $[Mn(CO)_3(CH_3CN)_3]PF_6$ lieferte **7** in 46 % Ausbeute als gelbe,



luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **7**^[16]. Der Gallatabenzolring ist mit seiner planaren C_5 -Einheit an die $Mn(CO)_3$ -Gruppe η^5 -koordiniert. Der Ring ist gefaltet, so daß sich die C4-C5-C6-C7-C8- und C4-Ga-C8-Ebenen in einem Winkel von 34.5° schneiden. Die fünf C-Mn-Bindungen sind normal lang ($2.12\text{--}2.30 \text{ \AA}$)^[17], der Ga-Mn-Abstand ist mit 3.03 \AA jedoch viel länger als der entsprechende Abstand von 2.50 \AA in einem verwandten Komplex^[18]. Die drei C-Ga-Bindungslängen des trigonal umgebenen Ga-Atoms unterscheiden sich kaum und liegen im Erwartungsbereich für Einfachbindungen ($1.94\text{--}1.96 \text{ \AA}$). Die Ebene des Arylsubstituenten steht senk-

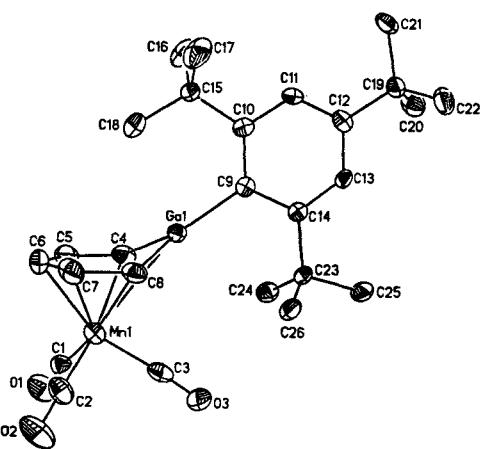
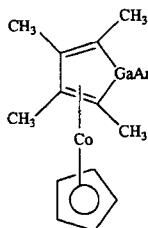


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ga1-C8 1.936(3), Ga1-C4 1.942(4), Ga1-C9 1.961(3), Ga1-Mn1 3.0290(7), Mn1-C4 2.303(3), Mn1-C5 2.161(4), Mn1-C6 2.121(4), Mn1-C7 2.152(4), Mn1-C8 2.291(3), C4-C5 1.396(5), C5-C6 1.416(5), C6-C7 1.434(6), C7-C8 1.387(5); C9-Ga1-C4 132.75(15), C9-Ga1-C8 133.78(14), C4-Ga1-C8 93.5(2).

recht zur C4-Ga-C8-Ebene. Somit gibt die Molekülstruktur von 7 keinen Hinweis auf eine Ga-C- π -Bindung.

Die elektronische Isolierung des Ga-Atoms in 7 ist wahrscheinlich eine Folge sterischer Effekte. Wurde das Ga-Atom auf die Ringebene zugeschoben – eine Voraussetzung für die η^6 -Koordination –, so würden sich die *ortho*-ständige *tert*-Butylgruppe (C24, C26) und die Carbonylgruppe (C3, O3) sterisch sehr stark hindern. Cowley et al. haben gefunden, daß das planare 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2,3,4,5-tetramethylgallol bei der Komplexierung an eine CpCo-Gruppe durch Wegklappen des Ga-Atoms vom Metallzentrum verzerrt wird, wobei 10 entsteht^[18]. Wir beabsichtigen, Derivate von 7 mit kleineren Substituenten am Galliumatom zu synthetisieren, die η^6 -koordiniert sein könnten.



10

Experimentelles

5: Eine Lösung von 4, hergestellt aus 5.25 mmol Butyllithium in 2.1 mL Hexan und 0.84 g (2.63 mmol) (1Z,4Z)-1,5-Diodhexa-1,4-dien in 30 mL Diethylether, wurde bei -78°C unter Rühren zu einer Lösung von ArGaCl₂ (1.01 g, 2.63 mmol) in 30 mL Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 90 min auf 25°C erwärmt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Pentan extrahiert. Das Volumen der Extraktionslösung wurde unter verringertem Druck auf 15 mL reduziert. Beim Kühlen auf -78°C entstanden 0.8 g (80%) 5 als weiße Kristalle; Schmp. 127 °C.

6: Zu einer Lösung von 5 (20 mg, 0.051 mmol) in 0.5 mL [D₈]THF wurde bei -78°C eine Lösung von *tert*-Butyllithium (0.051 mmol) in 30 μL Pentan gegeben. Beim Erwärmen auf 25°C färbte sich die Lösung gelb. Das NMR-Spektrum ist in Einklang mit der Bildung von 6. Es zeigte nur Signale von 6, dem Lösungsmittel und der konjugierten Säure der Base. Ein identisches Spektrum erhielten wir, wenn 6 aus 5 und Fluorenyllithium synthetisiert wurde. 6 reagierte nicht mit einem Überschuß Fluoren, bildete aber eine Mischung von 5 und 8 im Verhältnis 1:1, wenn es mit einem Überschuß Cyclopentadien gequencht wurde.

8: Eine Lösung von 5 (50 mg, 0.13 mmol) in 5 mL THF wurde 24 h lang mit einer geringen Menge (3 mg) Indenyllithium behandelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein wachsartiger Feststoff zurück, der aus Pentan umkristallisiert wurde und 42 mg (84%) 8 ergab; Schmp. 159 °C.

7: Eine Lösung von einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid in 10 mL Diethylether wurde bei -78°C unter Rühren zu einer Lösung von 5 (0.4 g, 1.05 mmol) in 15 mL Diethylether getropft. Die Reaktionslösung färbte sich beim Erwärmen auf 25°C gelb. Sie wurde auf -78°C gekühlt und bei derselben Temperatur zu einer Suspension von [Mn(CO)₃(CH₃CN)₃]PF₆ (0.43 g, 1.05 mmol) in 10 mL Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf 25°C wurde 3 h lang gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Pentan extrahiert. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf 20 mL reduziert und die Lösung 24 h lang auf -20°C gekühlt. Es entstanden 0.25 g (46% Ausbeute) gelbe Kristalle; Schmp. 189 °C.

Eingegangen am 13. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 21. Februar 1995 [Z 7544]

Stichworte: Arenkomplexe · Heterocyclen · Galliumverbindungen · Manganverbindungen

- [1] a) G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805; b) G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471.
- [2] A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804.
- [3] G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199.
- [4] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 381.
- [5] S. A. Sullivan, H. Sandford, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3737; H. Sandford, Dissertation, University of Michigan, **1979**.
- [6] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865.
- [7] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578.
- [8] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [9] P. Jutzi, J. Baumgärtner, W. Schraut, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 333.

- [10] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasika Dias, K. Ruhland-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086; S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3343.
- [11] Die pK_a -Werte in Diethylether sind keine thermodynamischen Werte, können aber mit den in Cyclohexylamin oder DMSO bestimmten pK_a -Werten verglichen werden: A. Streitweiser, Jr., E. Juaristi, L. L. Nebenzahl in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 323.
- [12] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632; T. B. McMahon, P. Kebabie, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5940.
- [13] G. A. Olah, G. Asensio, H. Mayr, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4347.
- [14] a) D. H. O'Brien in *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part A* (Hrsg.: E. Buncel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 271–322; b) D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4410; c) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- [15] P. Jutzi, M. Meyer, H. V. Rasika Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4841.
- [16] 7: Monokline Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 14.222(2)$, $b = 18.206(2)$, $c = 20.364(2)$ \AA , $\beta = 110.08(1)$, $V = 4952(1)$ \AA^3 , $Z = 8$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.393 \text{ g cm}^{-3}$), $T = 178$ K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ \AA , $\mu = 16.22 \text{ cm}^{-1}$; 4872 unabhängige Reflexe wurden verfeinert (SHELXTL-93); $R(I \geq 2\sigma) = R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0638$, GOF = 0.804 (alle Daten), $R_2 = 0.0715$, $wR_2 = 0.0692$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1950.
- [18] A. H. Cowley, A. Decken, C. A. Olazábal, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3435.

S₇NH und S₇NCH₃ als neue Chelatliganden in [(η⁵-C₅H₅)₂Ti]-Komplexen – Synthese mittelgroßer Schwefel-Stickstoff-Ringe durch Ligandentransfer**

Klaus Bergemann, Monika Kustos, Per Krüger und Ralf Steudel*

Eine unübersehbare Zahl von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist bekannt^[11]. Diese können in gesättigte und ungesättigte Verbindungen eingeteilt werden, je nachdem, ob die Stickstoffatome zweifach oder dreifach koordiniert sind. Die bemerkenswerten Eigenschaften des linearen Polymers (SN)_x, das bei 0.26 K supraleitend wird, haben das Interesse an dieser Verbindungs-klasse außerordentlich stimuliert^[11]. Unter den cyclischen Verbindungen dominieren solche mit kleinen Ringgrößen, und nur ganz wenige Beispiele mit mehr als acht Ringgliedern sind bekannt. Hierzu gehören das ungesättigte Kation S₅N₅^{11b} sowie der gesättigte zwölfgliedrige S₈N₄-Ring in S₈(NSO₂CF₃)₄^[22]. Wir beschäftigen uns seit langem mit den Schwefelhomocyclen S₆–S₂₀, die fast alle in reiner Form synthetisiert wurden^[31]. Deshalb vermuteten wir, daß auch cyclische Schwefelimide des Typs S_nNR (R = H, organischer Rest; $n > 7$) beständig sind. Bisher wurden jedoch solche Verbindungen nur mit $n = 7$ isoliert, was offenbar daran liegt, daß es keine Methode für die gezielte Herstellung von gesättigten SN-Ringen mit mehr als acht Ringato-

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. K. Bergemann, Dr. M. Kustos, Dipl.-Chem. P. Krüger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität, Sekr. C 2
D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-6519
E-mail: steudel@wap0204.chem.tu-berlin.de

[**] Schwefelverbindungen, 185. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 184. Mitteilung: Y. Drozdova, R. Steudel, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 193.