

- [2] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, J. Am. Chem. Soc. 98, 8267 (1976).
 [3] Bezogen auf die „lange“, nichttriviale Symmetrieebene, die mit der einzigen molekularen Symmetrieebene in (2) zusammenfällt.
 [4] Aus dem PE-Spektrum der Modellverbindung (5), $X=CH_3$, entnommen. Wir danken Prof. A. Schweig, Marburg, für dieses Spektrum.
 [5] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Analysenwerte (C, H, X) und passende Spektren (IR, 1H - und ^{13}C -NMR, UV, MS). Fp: (2a): 199–200 °C, (2b): 241–242 °C, (2c): 195–196 °C, (2d): 238–239 °C, (2e): 249–250 °C, (2f): 239–240 °C.
 [6] Es wird angenommen, daß diese beiden Werte ψ_3 und ψ_2 des Naphthalinsegments in (2) entsprechen, doch ist eine spezifische Zuordnung ohne weitergehende Berechnungen nicht möglich, da nicht bekannt ist, ob die gut belegte Zuordnung beim freien Naphthalin, d. h. $\psi_3(A)$ und $\psi_2(S)$, auch bei der Naphthalineinheit in (2) erhalten bleibt. Die umgekehrte Möglichkeit darf



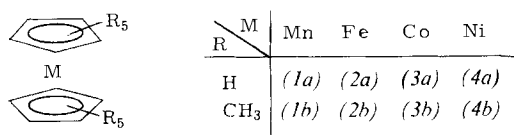
nicht außer acht gelassen werden, da $\psi_2(S)$ beträchtlich größere (ca. $2.5 \times$) HMO-Eigenvektoren an den Schlüsselpositionen 2 und 3 hat als $\psi_3(A)$ und durch die Naphthoanellierung zu (5), $X=CH_3$, auch entsprechend stärker gestört (destabilisiert) sein sollte.

Die permethylierten Elektronenüberschuß-Metalloce[n]e^[**]

Von Ulrich Kölle und Fouad Khouzami^[*]

Die erschöpfende Methylierung aromatischer Liganden kann die Eigenschaften entsprechender π -Komplexe drastisch verändern^[1]. Ein Beispiel aus der Metallocenreihe ist Decamethylmanganocen (1b), das im Unterschied zu (1a) nicht nur einen magnetisch anomalen Grundzustand in Lösung hat, sondern sich auch reversibel oxidieren und reduzieren läßt^[2]. Wir berichten nun erstmals über Synthese und Reaktionen der permethylierten Elektronenüberschuß-Metalloce[n]e (3b) und (4b).

Synthesen: Die Herstellung von Decamethylcobaltocen (3b) gelingt aus $C_5(CH_3)_5-Li$ in Tetrahydrofuran (THF)/Ether (12 h Rückfluß), wenn anstelle des üblichen Hexaaminocobalt(II)-chlorids^[3] ein Ether-Addukt, z. B. $Co(DME)Br_2$ (DME = Dimethoxyethan), umgesetzt und der Neutralkomplex in situ mit $FeCl_3$ zu (3b)⁺ oxidiert wird, das sich als Hexafluorophosphat aus Wasser fällen läßt [Ausbeu-



te 85%, $\delta(^1H)=1.82$ (CD_3COCD_3)). Die paramagnetische Neutralverbindung (3b) erhielten wir durch Reduktion des Salzes mit K/Hg in THF und Sublimation als schwarze Kristalle [Ausbeute 82%, Fp=300 °C, $\delta(^1H)=40$, $\Delta\nu=60$ Hz]. Der grüne Nickel-Komplex (4b) konnte unter denselben Bedingungen ohne zwischengeschaltete Oxidation und Reduktion isoliert werden^[4] [Ausbeute 90%, Fp=290 °C, $\delta(^1H)=237$, $\Delta\nu=615$ Hz].

Redoxpotentiale: Tabelle 1 zeigt die Redoxpotentiale für die erste Oxidation der Metallocene (2)–(4) und für die zweite Oxidation von (4b) (cyclische Voltammetrie, Dichlormethan, Referenz ges. Kalomelektrode). Die kathodische Ver-

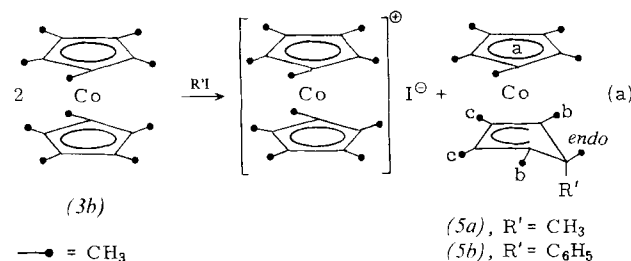
schiebung durch die zehn Methylgruppen nimmt von Fe zu Ni zu, was in dem größeren Ligandanteil des e_{1g} -Orbitals in (3) und (4)^[5] begründet sein dürfte. Anders als bei (4a)^[6] ist bei (4b) auch die zweite Oxidation [(4b)^{+/2+}] elektrochemisch reversibel. Milde Oxidationsmittel wie C_2Cl_6 oxidieren (4b) zu (4b)⁺. Mit stärkeren Oxidationsmitteln, Br_2/CH_2Cl_2 oder Luftsauerstoff in saurer wäßriger Lösung, entsteht das diamagnetische [$\delta(^1H)=2.20$ (CF_3COOH)] Dikation (4b)²⁺ in Form beständiger Salze als erster π -Komplex von Nickel(IV). (4a) bildet kein Dikation.

Tabelle 1. Redoxpotentiale von Metallocenen und Permethylnmetallocenen in Dichlormethan (V gegen SCE).

M	$M(C_5H_5)_2$	$M[C_5(CH_3)_5]_2$	Δ [a]
Fe	(2a) +0.49	(2b) -0.08	0.57
Co	(3a) -0.86	(3b) -1.48	0.62
Ni	(4a) +0.07	(4b) -0.73	0.80
$Ni^{+/2+}$	$\approx +0.9$	+0.37	≈ 0.53

[a] Differenz der Potentiale in Spalte 3 und 5.

Reaktion von (3b) mit Elektrophilen: Mit Alkyl- und Arylhalogeniden $R'X$ setzt sich Decamethylcobaltocen (3b) ähnlich wie (3a) unter oxidierender Addition^[7] um [Gl. (a)], womit gezeigt ist, daß diese Reaktion auch an substituierten Positionen eines π -Liganden eintreten kann. Entsprechend dem stärker negativen Potential für die Reduktion des Kations ist (3b) dabei wesentlich reaktiver als (3a), so daß auch schwache Elektrophile umgesetzt werden können, denen gegenüber sich (3a) inert verhält. So wird mit CH_3I und C_6H_5I , die mit Cobaltocen (3a) langsam (2 h, 80 °C^[8]) bzw. nicht reagieren, bei 20 °C (5a) (1 h) bzw. (5b) (6 h) gebildet. Die Strukturen der Komplexe (5) folgen aus den 1H -NMR- (Tabelle 2) und den Massenspektren sowie den Elementaranalysen. Die Ausbeuten von Reaktion (a) betragen ca. 90%.



Reaktion von (4b) mit Elektrophilen: Decamethylnickelocen (4b) ist der erste neutrale 20-Elektronen-Komplex, an den sich Elektrophile addieren lassen [Gl. (b)]. Hierbei entstehen die neuartigen Cyclopentadien(cyclopentadienyl)nickel-Kationen (6)⁺ in Form luft- und hydrolysestabiler Salze. Beispielsweise ergibt (4b) bei der Protonierung (CF_3COOH , Pentan/Wasser) im Gegensatz zu (4a)^[9] das *exo*-Additionsprodukt (6a)⁺, das als Hexafluorophosphat aus Wasser gefällt werden kann.

Die Auswahl elektrophiler Substrate, die mit (4b) umgesetzt werden konnte, zeigt, daß neben der einfachen elektrophilen Addition (z. B. mit CF_3COOH und $CF_3SO_3CH_3$) im Falle der unpolaren Elektrophile (z. B. CCl_4) eine Elektronenübertragung unter Bildung von (4b)⁺ und Radikalen R'^\bullet mit anschließender Radikaladdition an (4b)⁺ möglich ist. Derartige Radikaladditionen sind vom isoelektronischen (3a) bekannt^[10].

Strukturbeweisend für die Kationen (6)⁺ sind die 1H -NMR-Absorptionen, die bei allen Verbindungen ein ähnliches Muster aufweisen (Tabelle 2). Insbesondere spricht die

[*] Dr. U. Kölle, Dipl.-Chem. F. Khouzami
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

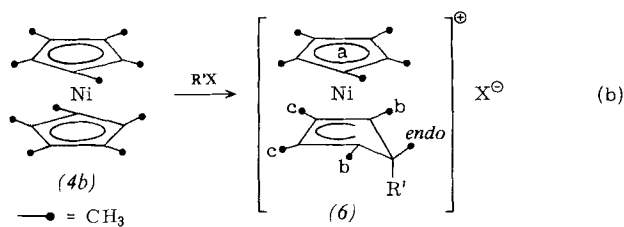


Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten der Additionsprodukte (5) (CDCl₃) und (6)⁺ (CD₃NO₂) (δ, int. TMS).

M	R'	R'X	Verb.	CH ₃ -a	CH ₃ -b [a]	CH ₃ -c	CH ₃ -endo	R'-exo
Co	CH ₃	CH ₃ I	(5a)	1.70	0.71	1.90	1.28	0.24
Co	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ I	(5b)	1.72	0.77	1.95	1.25	
Ni	H	CF ₃ COOH	(6a) ⁺ [b]	1.75	1.28	2.25 (d)	1.35 (d)	
Ni	CH ₃	CF ₃ SO ₃ CH ₃	(6b) ⁺	1.76	1.33	2.24	1.42	0.75
Ni	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	(6c) ⁺	1.67	1.32	1.66	1.63	2.51 (CH ₂)
Ni	CCl ₃	CCl ₄	(6d) ⁺	1.83	1.52	2.26	2.12	
Ni	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ COC1	(6e) ⁺	1.75	1.33	2.02	1.84	

[a] Die Zuordnung der Absorptionen zu CH₃-c und CH₃-b ist in (6a)⁺ X⁻ durch die allyliche Kopplung von CH₃-b mit H_{exo} gegeben. In den übrigen Verbindungen wurde die Zuordnung analog zu (6a)⁺ X⁻ vorgenommen. [b] ⁴J_{CH₃-b, H_{exo}} = 3 Hz, ²J_{CH₃-endo, H_{exo}} = 8 Hz.

gleichartige Lage des *endo*-Methylsignals von (6a-c) für eine *exo*-Addition von R'.

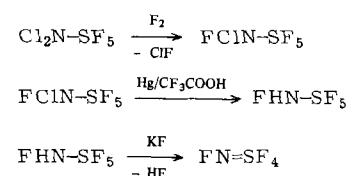
Eingegangen am 28. Januar 1980,
in geänderter Fassung am 22. April 1980 [Z 532]

- [1] Übersicht: W. E. Silverthorn, Adv. Organomet. Chem. 13, 48 (1975).
- [2] J. C. Smart, J. L. Robbins, J. Am. Chem. Soc. 100, 3936 (1978).
- [3] C. F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).
- [4] Gleichzeitig und unabhängig wurde (4b) von H. Werner und Th. Dernerberger, Universität Würzburg, erhalten. Wir danken Professor Werner für die Mitteilung seiner Ergebnisse.
- [5] D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins, J. Organomet. Chem. 111, 197 (1976).
- [6] R. J. Wilson, L. F. Warren, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 91, 758 (1969).
- [7] G. E. Herberich, E. Bauer, J. Schwarzer, J. Organomet. Chem. 17, 445 (1969).
- [8] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.
- [9] T. L. Court, H. Werner, J. Organomet. Chem. 65, 245 (1974).
- [10] G. E. Herberich, J. Schwarzer, Angew. Chem. 82, 883 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 897 (1970).

Aspekte^[1,2]. Wir berichten über das einfachste fluorierte Schwefel(vi)-imid.

Ausgehend von Cl₂N—SF₅^[3] wird zunächst Chlorfluor-amino-schwefelpentafluorid^[4] hergestellt (K_p = 25.3 °C (extrapoliert)), das mit Quecksilber in Trifluoressigsäure zu Fluoramino-schwefelpentafluorid^[4] reduziert werden kann (K_p = 25.3 °C (extrapoliert), F_p = -71 °C). Durch HF-Abspaltung mit Kaliumfluorid erhält man die Titelverbindung

F—N=SF₄ in etwa 85% Ausbeute. F—N=SF₄ ist ein mindestens 100 °C stabiles, farbloses Gas (K_p = -13.5 °C, F_p = -99 °C). Die Zusammensetzung wurde aus der



Dampfdichte (*M_r* gef. 142.7, ber. 141.07) und dem Massenspektrum (70 eV, *m/e* = 141 (*M*⁺) und Fragmente) abgeleitet, und die Struktur wurde durch Schwingungs- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie analysiert. Das IR-Spektrum (NaCl-

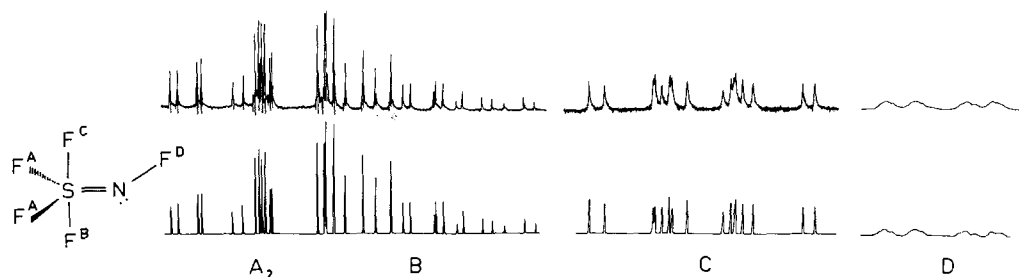


Abb. 1. ¹⁹F-NMR-Spektrum von F—N=SF₄ (56.4 MHz, -80 °C). Oben experimentell, unten simuliert als A₂BCD-Spektrum mit δ_A = -52.7, δ_B = -45.0, δ_C = -13.2, δ_D = 43.9, J_{AB} = 213.9, J_{AC} = 194.6, J_{AD} = -19.6, J_{BC} = 20.7, J_{BD} = -92.7 und J_{CD} = 226.8 Hz.

N-Fluorimino-schwefeltetrafluorid, F—N=SF₄^[1**]

Von Darryl D. DesMarteau und Konrad Seppelt^[*]

Orientierte Doppelbindungen an Schwefel(vi)-tetrafluoridsystemen eröffnen neue theoretische und strukturelle

[*] Prof. Dr. D. D. DesMarteau ^[+]
Department of Chemistry, Kansas State University
Manhattan, Kansas 66506 (USA)

Prof. Dr. K. Seppelt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem US Army Research Office und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für D. D. D.) unterstützt.

Bereich) zeigt starke Absorptionen bei 1128 (ν_{NS}), 930 (ν_{SF}), 870 (ν_{SF}), 757 (ν_{NF}) und 648 (δS=N) cm⁻¹. Das Spektrum ist dem von SOF₄^[5] sehr ähnlich, enthält aber zusätzlich die N—F-Valenzschwingungsbande. Die Frequenz der N=S-Valenzschwingung ist etwa 100 cm⁻¹ niedriger als erwartet, was im Zusammenhang mit der Starrheit des Moleküls überrascht. Das sehr komplizierte ¹⁹F-NMR-Spektrum konnte als A₂BCD-Spektrum simuliert werden^[6]. Das Spektrum weist darauf hin, daß die Umgebung des Schwefels trigonalbipyramidal ist mit einem Paar äquivalenter und einem Paar nicht äquivalenter Fluoratome. Die =N—F-Gruppe ist mit Sicherheit äquatorial angeordnet, und in Analogie zu CH₂=SF₄^[1] wird ihr Fluoratom in der Ebene der axialen S-Fluoratome zu finden sein.