

Denn bei gleichen Versuchsbedingungen entsteht mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  statt  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  die anders zusammengesetzte Verbindung  $\text{K}(\text{SbF}_6)\text{HPO}_4$  [4].

Die Struktur von 1 ist in bezug auf die Schichtabfolge fehlgeordnet. Durch Spiegelung in einer Ebene senkrecht zur *b*-Achse durch die P-, Sb- und F-Atome entsteht aus einer Schicht A die dazu „enantiomere“ Schicht B. Die Schichten A und B sind in *c*-Richtung in statistischer Abfolge im Abstand 867.9(17) pm gestapelt. Röntgenographisch ergibt sich somit für die Struktur die Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{m}$  mit Halbbesetzung aller vierzähligen Punktlagen. Auf die gestörte Periodizität weist auch das diffuse Erscheinungsbild aller Reflexe in [001]-Richtung hin.

Die hohe Symmetrie der Verbindungen zeigt sich auch in ihren relativ bandenarmen Schwingungsspektren. Das Raman-Spektrum enthält zwei intensive Banden im PO-Valenzschwingungsbereich:  $\nu_s(\text{PO}_4)$  bei 958 bzw. 955  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$  bei 1004 bzw. 1008  $\text{cm}^{-1}$  (für 1 bzw. 2);  $\nu(\text{SbF})$ , ebenfalls intensiv, erscheint für 1 bei 540, für 2 dagegen bei 605  $\text{cm}^{-1}$  (hier macht sich wahrscheinlich der Unterschied in der Schichtabfolge bemerkbar). Die  $^{125}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektren (Messung bei 4 K mit  $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$  als Quelle) von 1 und 2 zeigen eine breite Absorptionsbande mit einer Schulter zur Seite negativer Geschwindigkeiten der Quelle. Die im Vergleich zu  $\text{SbF}_3$  [8] kleineren Werte der Isomerieverschiebung ( $\delta = -5.76(1)$  und  $-4.98(1)$  mm/s in 1 bzw. 2) weisen eine geringere s-Elektronendichte am Antimontkern aus, d. h. das s-Elektronenpaar ist stärker an den Bindungen der Liganden beteiligt als in  $\text{SbF}_3$ ; die Quadrupolkopplungskonstanten  $\Delta E_Q$  – sie betragen 14.4(1) bzw. 18.0(1) mm/s – sind kleiner als bei  $\text{SbF}_3$ , da das Koordinationspolyeder weniger verzerrt ist.

Eingegangen am 1. Juli 1983 [Z 439]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1315–1322

- [3] R. Fourcade, M. Bourgault, B. Bonnet, B. Ducourant, *J. Solid State Chem.* 43 (1982) 81.
- [4] S. Hürter, R. Mattes, D. Rühl, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 204.
- [5] R. J. Gillespie, D. R. Slim, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 971.
- [6] K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1503; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, *Angew. Chem.* 95 (1983) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 412.
- [8] T. Birchall, B. Ducourant, R. Fourcade, G. Mascherpa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2313.

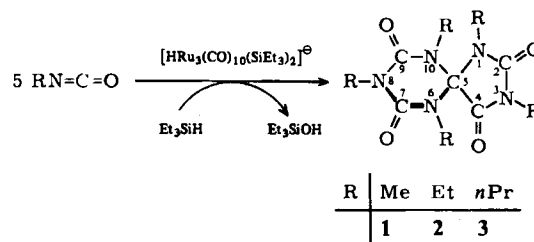
## Neuartige katalytische Anwendung eines Übergangsmetallclusters: Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten

Von Georg Süß-Fink\*, Gerhard Herrmann und Ulf Thewalt

Seit Übergangsmetallcluster als Katalysatoren diskutiert werden<sup>[1]</sup>, ist eine kaum überschaubare Vielfalt solcher Verbindungen hergestellt und charakterisiert worden<sup>[2]</sup>. Neue katalytische Anwendungen dieser Komplexe lassen jedoch auf sich warten<sup>[3]</sup>. Wir berichten über eine neuarti-

ge, homogen katalysierte Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten, die einen überraschend einfachen Zugang zu [4,5]-Spiroheterocyclen eröffnet. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Triethylsilan und dem bei katalytischen Silylierungsreaktionen entdeckten<sup>[4]</sup> Clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$  als (Prä)katalysator.

Die Umsetzung von  $\text{MeNCO}$  mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$  (5000:1000:1) in Tetrahydrofuran-Lösung bei 150°C ergibt die spirocyclische Verbindung 1, die beim Abkühlen auskristallisiert ( $\text{Fp} = 224^\circ\text{C}$ , Ausbeute 40%). Als Nebenprodukte entstehen Triethylsilanol und – durch dessen Kondensation – Hexaethyldisiloxan. Einem der fünf in 1 eingebauten Isocyanatmoleküle wird offenbar durch Triethylsilan das Sauerstoffatom entzogen. Andere aliphatische Isocyanate reagieren analog, die Spirocyclisierungsprodukte sind aber aufgrund ihrer besseren Löslichkeit nur mit chromatographischen Methoden isolierbar. Phenylisocyanat reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Das als Präkatalysator benutzte Clusteranion wird zwar unter den Reaktionsbedingungen verändert, doch ist der aus der Lösung gewonnene metallorganische Rückstand bei weiterer Verwendung unverändert katalytisch aktiv.



Die Zusammensetzung der Verbindungen 1–3 ist durch Elementaranalyse und (hochauflösende) Massenspektrometrie gesichert. Die spektroskopischen Daten (IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR) sind mit einem spirocyclischen System aus NR- und CO-Baueinheiten in Einklang. Für das Methylderivat 1 wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (Fig. 1).

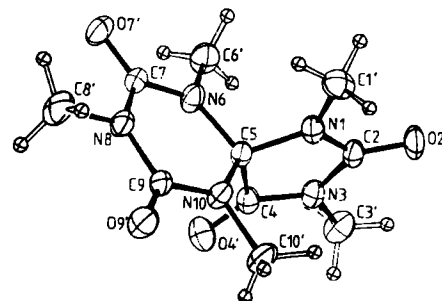


Fig. 1. Struktur des Spiroheterocyclus 1 im Kristall. Bindungslängen [Å] in den Ringen: N1–C2 1.353(3), C2–N3 1.404(4), N3–C4 1.352(3), C4–C5 1.556(4), C5–N1 1.454(3), C5–N6 1.442(3), N6–C7 1.355(3), C7–N8 1.377(3), N8–C9 1.378(4), C9–N10 1.359(3), N10–C5 1.446(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 537, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die beiden Ringe im Molekül 1 sind nahezu eben und zueinander senkrecht angeordnet (Abweichungen der Ringatome von den jeweils besten Ebenen  $<0.04$  Å; Winkel zwischen den Ebenen  $90.5^\circ$ ). Außer den vom Spiroatom C5 ausgehenden CN-Bindungen, deren Länge für Einfachbindungen spricht (Mittelwert 1.447 Å), weisen alle

[\*] Dr. G. Süß-Fink [\*\*], G. Herrmann  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth  
Prof. Dr. U. Thewalt  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Gegenwärtige Adresse: Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cédex (Frankreich).

übrigen Ring-CN-Bindungen (1.352 bis 1.404 Å) deutlichen Doppelbindungscharakter auf.

Eingegangen am 19. Juli,  
in veränderter Fassung am 19. August 1983 [Z 476]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1203-1208

CAS-Registry-Nummern:

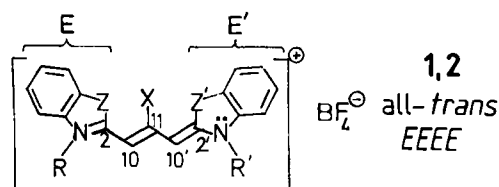
1: 87482-40-4 / 2: 87482-41-5 / 3: 87482-42-6 / MeNCO: 624-83-9 /  
[N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 80376-22-3 / EtNCO: 109-90-0 / PrNCO:  
110-78-1.

- [1] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 43; E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 225.  
[2] B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980.  
[3] E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.  
[4] G. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 71; G. Süß-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) C36.

### Erstmaliger Nachweis von di-, tri- und all-cis-Konformationen bei sterisch gehinderten Trimethincyaninen (Carbocyaninen) der Indolin- und Benzothiazolreihe\*\*

Von Rudolf Allmann, Hans-Joachim Anis, Reinhard Benn, Walter Grahn\*, Stanislaw Olejnek und Alicja Waśkowska

An Cyaninen und anderen kationischen Polymethinen haben wir die Auswirkungen von Strukturvariationen auf



Ladungsverteilung und Stereochemie systematisch untersucht. Diese sind für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe und damit für ihre Anwendung in der Photographie<sup>[3]</sup> und Lasertechnik von Bedeutung. Cyaninen kommt auch Modellcharakter für den Chromophor des (Bakterio)rhodopsins zu<sup>[5]</sup>.

Zum Studium sterischer Effekte haben wir die gut zugänglichen Trimethincyanine (Carbocyanine) 1 und 2 aus folgenden Gründen ausgewählt:

1. Nach Molekülmodellen treten bei 1 und 2, wenn ihre Methinketten (C2-C10-C11-C10'-C2') die übliche planare all-trans-Konformation einnehmen, zwischen den Endgruppen E, E' und voluminösen Substituenten X starke sterische Wechselwirkungen auf.

2. Diese Wechselwirkungen werden nach den bisherigen UV/VIS<sup>[6]</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen<sup>[7]</sup> sowie röntgenographischen<sup>[8]</sup> Befunden durch Torsionen um die nicht-fixierten Methinketten und durch Wechsel von der all-trans- zur mono-cis(EZEE und EEZE)-Konformation entlastet. Gegenläufige substituentenbedingte Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Farbbanden von 1a und 2a (siehe Tabelle 2 + 4) lassen vermuten, daß die sterischen Einflüsse von X insbesondere zu Umwandlungen der all-trans-Form in noch unbekannte Konformationen führen.

Um diese bestimmen und die Effekte der Substituenten X auf die Lichtabsorption von 1a und 2a deuten zu können, haben wir 1 und 2d <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch von ca. -100 bis 35°C untersucht. Die temperaturabhängigen Spektren des Methyl-, Ethyl- und Phenylderivats 1b, 1c und 1e interpretieren wir mit einer Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren tri-cis (ZEZZ) 3 und tri-cis' (ZZEZ) 3', die im Falle von 1b bei -98°C eingefroren ist ( $\Delta G_c^\ddagger = 38.5$  kJ/mol). Bei der tert-Butylverbindung 1d ist dagegen der als Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren all-cis 4 und all-cis' 4' erkannte Vorgang schon bei ca. 0°C eingefroren ( $E_A = 48.43 \pm 1.09$

Tabelle 2 + 4 (Auszug). Längstwellige Absorptionsmaxima und Konformationen der Trimethine 1 und 2 in Methanol.

1, Z=Z'=CMe <sub>2</sub> , R=R'=Me Indolinreihe				2, Z=Z'=S, R=R'=Et [a] Benzothiazolreihe			
X	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	Konformation in Lösung	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	Konformation in Lösung	
a H	544	(13.1)	all-trans(EEEE) planar	556.5	(14.2)	all-trans(EEEE) planar [7]	
b Me	551.5	(6.74)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	542	(13.3)	Gemisch aus mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht; überwiegend) und all-trans [7]	
c Et	553.5	(5.29)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	547.5	(13.1)	Gemisch aus mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht; überwiegend) und all-trans [7]	
d tBu	529	(2.16)	all-cis(ZZZZ) verdreht Kation siehe 4 und 4'	593	(2.10)	di-cis(EZEE) verdreht Kation siehe 5 und 5'	
e Ph	570.5	(5.78)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	560	(19.7)	Gemisch aus all-trans (überwiegend) und mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht) [7]	

[a] Um besser vergleichen zu können, geben wir dem Stickstoff hier eine höhere Priorität als dem Schwefel.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, H.-J. Anis  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleierstraße, D-3300 Braunschweig

Prof. Dr. R. Allmann, Dr. S. Olejnek, A. Waśkowska  
Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg

Dr. R. Benn  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Konformationsanalyse von Polymethinen, 1. Mitteilung. - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. T. Debaerdemaeker, Universität Ulm, danken wir für die MULTAN-Berechnungen an den Strukturen von 1b und 1d.

kJ/mol,  $\Delta S^\ddagger = -11.5 \pm 1$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). Die früher nicht beobachtete<sup>[7]</sup> Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der tert-Butylverbindung 2d mit Benzothiazol-Endgruppen kann durch Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren di-cis (EZEE) 5 und di-cis' (EEZE) 5' gedeutet werden, die bei -96°C eingefroren ist.

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befunde werden durch die Röntgen-Strukturanalysen von 1b, 1d und 2d gestützt. Die Kationen der Cyanine nehmen im Kristall die gleichen Konformationen wie in Lösung ein. Die starke Verdrehung der Methinketten führt beispielsweise bei 1d dazu, daß die