

Das einfache und rationelle Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole **2** vereinigt die Vorzüge der Thermolyseverfahren^[2] – flüchtige Begleitprodukte – mit denen der Base-induzierten Eliminierungsreaktion^[3] – einfache Gewinnung der Ausgangsverbindungen –, und es ermöglicht die Synthese von 2*H*-Isoindolen **2** mit spezifischem Substitutionsmuster und mit anellierten Systemen.

und Nitrilen an Cobaltkomplexen führt zu Pyridinderivaten^[2]. Auf das alkinartige Verhalten der P=S-Gruppe (ähnliche Atomradien und Elektronegativitäten von P und S), die sich für den Aufbau sonst schwer oder gar nicht zugänglicher, hochsubstituierter P- und/oder S-haltiger Heterocyclen eignet, wurde schon hingewiesen^[3]. Uns gelang jetzt erstmals der Nachweis aller an der Cyclocotrimerisierung von η^2 -P=S-Verbindungen mit elektronenarmen Alkinen beteiligten Zwischenprodukte **2-5**, die durch vollständige Elementaranalysen, IR-, ³¹P-NMR- und Massenspektren (Tabelle 1), **3** und **4c** außerdem durch Kristallstrukturuntersuchungen^[4] (Abb. 1 und 2) charakterisiert werden konnten. Alle Zwischenstufen enthalten das Komplexfragment (σ -C₃F₇)Fe(CO)₂.

	2	3	4c [e]	5c
IR [cm ⁻¹]	2111 w	2100 w	2110 w	—
$\nu(\text{CO})$ [a]	2056 vs	2042 sh	2053 vs	2055 vs
	2050 sh	2036 vs	2042 s	2009 s
$\nu(\text{PS})$ [b]	554 m	531 w	538 w	545 w
³¹ P{ ¹ H}-NMR [c]	45.2 (s)	58.7 (tt) [d]	89.1 (s)	87.5 (s)
FD-MS	558 (<i>M</i> ⁺)	430 (<i>M</i> ⁺)	708 (<i>M</i> ⁺)	959 (<i>M</i> ⁺ + 1)
Fp [°C]	34 (Zers.)	15	74	59

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \text{I} \\ | \\ [\text{M}] \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \end{array} \end{array} & \xrightarrow[-\text{CO}]{+\text{S}=\text{PHEt}_2} & \begin{array}{c} \text{I} \\ | \\ [\text{M}] \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{S}=\text{PEt}_2 \end{array} \end{array} & \xrightarrow[-\text{NH}_4\text{I}]{+\text{NH}_3} & \begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ [\text{M}] \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{PEt}_2 \end{array} \end{array} \\
 \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{3}
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 \xrightarrow{+\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^1} & & \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 & \begin{array}{c} \text{S}=\text{PEt}_2 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ [\text{M}] \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \end{array} \end{array} & \xrightarrow[-\text{CO}]{+\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^1} & \begin{array}{c} [\text{M}] \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{S} \quad \text{PEt}_2 \end{array} \\
 \mathbf{4a-c} & & \mathbf{5a-c}
 \end{array}
 \end{array}$$

a. $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{Et}$; **b.** $\text{R}^1 = \text{CO}_2i\text{Pr}$;
c. $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ (cyclo)

Bei der NH_3 -Einwirkung auf das aus **1** und SPEt_2H zugängliche, thermolabile, rotbraune Substitutionsprodukt **2** entsteht unter NH_4I -Eliminierung der in *n*-Pentan lösliche, gelbe Komplex **3** mit η^- -gebundenem $\text{P}=\text{S}$ -Liganden, wofür es in der Reihe der 3d-Metalle bisher *kein* Beispiel gab^[5]. Für $\text{L}_n\text{M} = \text{Mn}(\text{CO})_4$ ^[6a] und CpNi ^[6b] ließen sich nur die dimeren Komplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{SPMe}_2)]_2$ fassen, die äußerst instabilen Spaltprodukte L_nMSPMe_2 wurden mit Alkinen abgefangen. In Übereinstimmung mit der kurzwelligen Lage von $\nu(\text{PS})$ im IR-Spektrum von **3** zeigt der PS-Abstand mit 201 pm (Abb. 1) signifikanten π -Bindungsanteil. Den P-Fe-Kontakt erkennt man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an den PF-Kopplungen. Durch ihren $-I$ -Effekt stabilisiert die sich in *trans*-Stellung zum Schwefelatom befindende Perfluorpropylgruppe den Dreiring **3**, so daß er isoliert und identifiziert werden kann. Oligo- oder Dimerisierung wird selbst bei 50°C in Lösung nicht beobachtet.

Die Cyclotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Metallacyclopropene und -cyclopentadiene; anschließend bilden sich je nach Alkin Metallacycloheptatriene oder -bicycloheptadiene^[1]. Cyclotrimerisierung (Mischcyclotrimerisierung) von Alkinen

*** Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von metallhaltigen Heterocyclen, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 40. Mitteilung: E. Lindner, C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

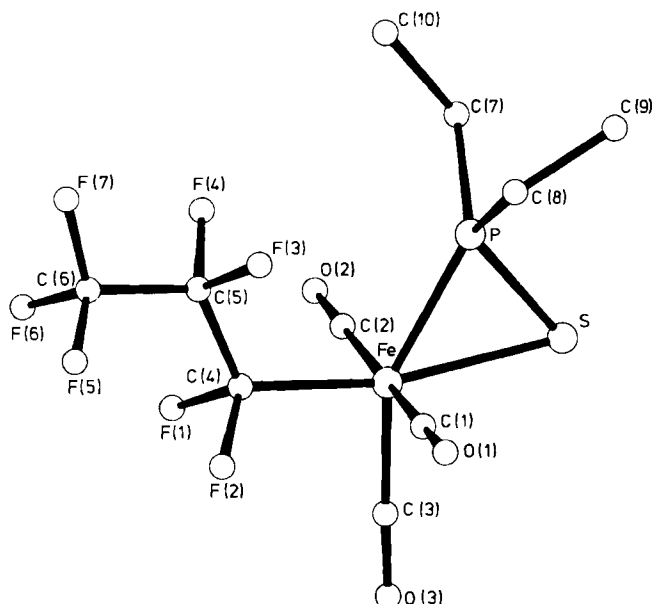


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-P 223.0(1), P-S 201.1(1), Fe-S 241.4(1), Fe-C(4) 200.1(3); P-Fe-S 51.13(3), Fe-P-S 69.16(3), Fe-S-P 59.71 (3).

Spezies^[5] treten nicht auf. Typisch für das nahezu planare Metallacyclopentadien **4c** (Abb. 2) sind die kurzen P-S- und C(30)-C(40)-Abstände, die mit den Frequenzen von $\nu(\text{PS})$ und $\nu(\text{CC})$ im IR-Spektrum korrelieren. In **4c** nimmt die C₃F₇-Gruppe die Position gegenüber von C(40) ein.

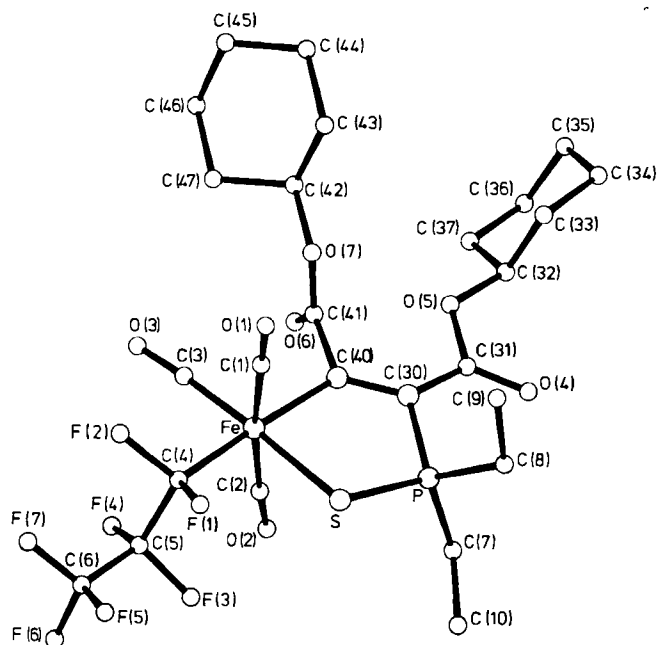


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-S 235.6(2), S-P 200.1(3), P-C(30) 182.8(5), C(30)-C(40) 135.6(9), Fe-C(40) 200.5(7), Fe-C(4) 198.6(7); C(40)-Fe-S 87.4(2), Fe-S-P 100.9(1), S-P-C(30) 105.7(3), P-C(30)-C(40) 114.1(6), C(30)-C(40)-Fe 129.0(4).

Die drei CO-Liganden in **2–4** sind jeweils meridional angeordnet, wobei sich das mittlere CO-Molekül in *trans*-Stellung zum Schwefel- (**2**, **4**) bzw. Phosphoratom (**3**) befindet. Dementsprechend ist die IR-Bande, die diesem CO-Molekül zuzuordnen ist, zur lang- bzw. kurzwelligen

Seite der intensivsten $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande verschoben. Die Komplexe **4a–c** reagieren mit Alkinen unter CO-Verlust zu den hellgelben, in unpolaren Solventien wenig löslichen Ferrabicycloheptadienen **5a–c**^[7]. Ihre Struktur geht aus einem Vergleich ihrer analytischen und spektroskopischen Daten mit denen der Mangan-Analoga hervor^[8].

Eingegangen am 7. März,
ergänzt am 19. April 1984 [Z 747]

- [1] a) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907, zit. Lit.; b) R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 161; c) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 962.
- [2] a) H. Bönemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505; b) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1278.
- [3] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 91 (1979) 568; 93 (1981) 821, 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 534; 20 (1981) 787, 788.
- [4] Kristalldaten: 3 kristallisiert bei 195 K aus *n*-Pentan monoklin in C2/c. Gitterkonstanten bei 173 K ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung): $a = 2785.8(2)$, $b = 690.7(3)$, $c = 1754.0(4)$ pm, $\beta = 107.89(3)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.779$ g/cm³. Strukturformel mit Multan, $R = 0.054$ (2535 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). - 4c: triklin, $\text{P}\bar{1}$, aus *n*-Hexan. Gitterkonstanten bei 193 K ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung): $a = 1136.7(2)$, $b = 1290.4(3)$, $c = 1324.0(1)$ pm, $\alpha = 110.28(2)$, $\beta = 101.94(2)$, $\gamma = 109.64(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ g/cm³. Strukturformel mit Multan, $R = 0.065$ (2750 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3281; b) E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Ibide.* 116 (1983) 46.
- [6] a) E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne, A. Rau, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1487; b) E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C37.
- [7] Typische Arbeitsvorschriften: Bei -18°C werden 3.0 mmol Et_2HPS in 30 mL Et_2O zu einer Lösung von 3.0 mmol 1 in 50 mL Et_2O getropft. Unter langsamem Erwärmen auf 25°C wird 12 h gerührt. Reines 2 erhält man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -30°C (Ausbeute 70%). Durch eine Lösung von 2.5 mmol 2 in 100 mL *n*-Hexan leitet man 15 s einen kräftigen NH_3 -Strom, zieht das Solvens ab, extrahiert den Rückstand zweimal mit je 50 mL *n*-Pentan, filtriert die Extrakte über 5 mm Silicagel und engt auf ca. 30 mL ein. 3 kristallisiert bei -30°C in gelben Nadeln (Ausbeute 50%). Eine Lösung von 2.5 mmol 3 in 100 mL *n*-Hexan und 3.0 mmol Alkin wird 6 h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt mittelsdrucksäulenchromatographisch mit $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan}$ (1:5). Ausbeute an 4a-c: 15% (geringer Anteil 5a-c). Gibt man zur Reaktionslösung weitere 3.0 mmol Alkin und rührt noch 3 h bei 60°C , so gewinnt man nach chromatographischer Reinigung hellgelbes 5a-c (Ausbeute 20%).
- [8] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 41.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2]^{2\oplus}$, ein Schwefel(vi)-Dikation**

Von *Hartmut Henle, Reinhard Hoppenheit und
Rüdiger Mews**

Salze mit Schwefel(VI)-Monokationen können durch F^{\ominus} -Abstraktion aus hexa^[1,2]- oder pentakoordinierten Spezies^[3,4], durch oxidative Addition an S^{IV} -Derivate^[5] oder durch Addition von Kationen an Spezies mit SN-Mehrfachbindungen^[6] dargestellt werden. Ähnliche Methoden sind für die Synthese von Schwefel(IV)-Monokationen entwickelt worden^[3,4,7], durch F^{\ominus} -Abstraktion aus Bis(dimethylamino)difluorsulfuran wurde sogar ein Schwefel(IV)-Dikation erhalten^[8].

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. H. Henle, R. Hoppenheit
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.