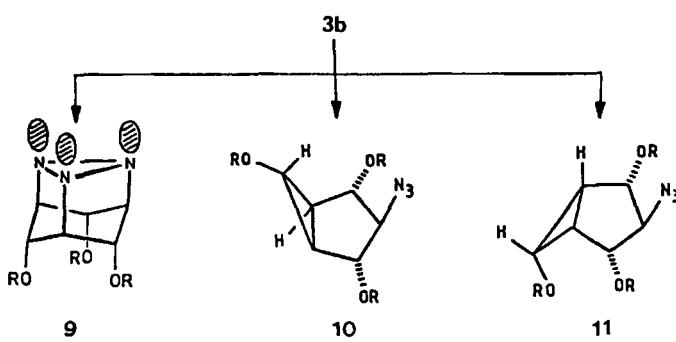
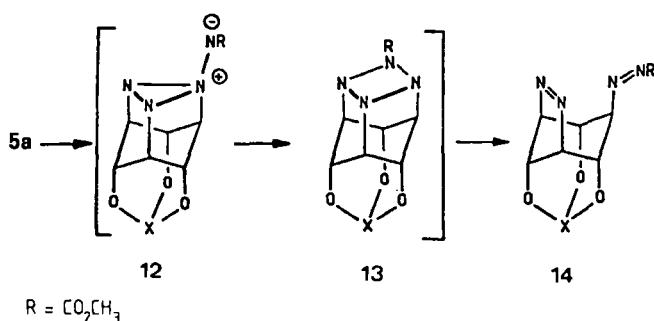


Bei direkter Anregung von **4a** in ca. 10^{-3} M entgaster CH_3CN -Lösung mit monochromatischem Licht (254 nm oder 350 nm, Rayonet-Reaktor, Quarzgefäß, Raumtemp.) liegt nach 85–90proz. Umsatz neben wenig Polymeren ein Gemisch aus 45–50% bzw. 50–65% Triaziridin **5a** ($\text{Fp} = 233^\circ\text{C}$ (Zers.)), 15–20% bzw. 10–20% Azo-imin **6a** und 5–10% bzw. <2% Azid **8a** vor. Chromatographisch lassen sich **5a** und **8a** rein isolieren; das Imin **6a** wandelt sich beim Chromatographieren in das Keton **7a** um. Unter gleichen Bedingungen (350 nm) entstehen aus **4b** ca. 40% **5b** ($\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 10% **6b**, aus **4c** ca. 25% **5c** ($\text{Fp} = 245^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 20% **6c**, aus **4d** ca. 20% **5d** ($\text{Fp} = 230^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 20% **6d**. Die Wichtigkeit der fixierten Nachbarschaft der Azo/Azid-Chromophore in **4a–d** für die Bildung der Triaziridine **5a–d** folgt aus Kontrollphotolysen mit **3b**: Unter gleichen Bedingungen (CH_3CN , 254 nm (350 nm), 85–90proz. Umsatz) fallen neben viel (hauptsächlich) polymerem Material ca. 35% (5%) eines 1:2-Gemisches der epimeren Azido-Bicyclen **10b/11b**, ca. 5% (5%) Anilinderivate und nur ca. 5% (5%) Triaziridin **9b** („Triazatriaxan“; [3]Triazaperistylan)^[9] an^[10].



a, R = H; b, R = Ac

Die C_{3v} -Symmetrie der Triaziridine **5a–d** zeigt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Charakteristisch für die Triaziridin-Einheit sind die kurzwellige UV-Absorption (**5a** (CH_3CN): $\epsilon_{220} = 250$), die ^{15}N -NMR-Verschiebung (**5a** ($[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 180.6$), die Photoelektronen(PE)-Spektren^[11] und die erwartet schwache Basizität (**5a** wird in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CN}$ nicht protoniert). Die kinetische Stabilisierung des Triaziridin-Ringes in **5a–d** durch das Trioxadamantan-Korsett manifestiert sich eindrucksvoll in der ungewöhnlichen thermischen Stabilität: Beispielsweise bleibt **5a** beim Erhitzen in ca. 10^{-2} M entgaster Lösung in CD_3CN bei 200°C über Stunden unverändert. Im Massenspektrum von **5a** (Chemische Ionisation, Isobutan) ist der $M^+ + 1$ -Peak (m/z 182) der Basispeak (100%). Demnach sollten die Triaziridine **5a–d** auch die für die Freisetzung von Nitrenen aus Alkylaziden wie **4a–d** notwendigen Thermolysetemperaturen (150 – 200°C) aushalten. In der Tat entstehen aus **4a** bei 200°C (Schmelze oder entgaste Benzonitril-Lösung) ähnliche **5a/6a**-Gemische



R = CO_2CH_3

wie bei der Photolyse. Damit wird auch wahrscheinlich, daß die Photoreaktion **4a**–**5a** über ein Nitren und nicht über ein [4+2]-Azo/Azid-Addukt (Pentazolin) verläuft; dabei bleibt aber vor allem bei 350 nm-Anregung ($\text{N}=\text{N}$, $\text{n} \rightarrow \pi^*$) die Frage nach der Energieübertragung auf den Azidrest offen.

Im Hinblick auf das eingangs angesprochene Vorhaben ist der vorläufige Befund bemerkenswert, wonach beim Belichten (254 nm) einer CH_2Cl_2 -Lösung von **5a** (10^{-3} M, Raumtemp.) und Azidoameisensäuremethylester selektiv die Bisazoverbindung **14a** (über **12a/13a**?) entsteht^[7].

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2087]

- [1] H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1251.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2682; H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *ibid.* 69 (1986) 2087, zit. Lit.
- [3] G. Kaupp, O. Dengler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 341; G. Kaupp, J. A. Döhle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 828.
- [4] J. Hancock, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1585; W. Lwowski, T. W. Mattingly, Jr., T. J. Maricich, *ibid.* 1964, 1591; R. C. Kerber, P. J. Heffron, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1592.
- [5] G. Fischer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1269; P. Wilharm, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1981.
- [6] R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 115 (1982) 946; W. Fritsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* 118 (1985) 2044.
- [7] Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS, UV) charakterisiert. Beispielsweise 3,4,5-Triaza-8,10,13-trioxaadamantyl[7.3.1.0^{2,7}.0^{5,12}.0^{6,11}]tridecan **5a**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.05$ (m, 2-, 6-, 12-H), 5.07 (m, 1-, 7-, 11-H), 5.68 (s, 9-H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 100.3$ (C-9, $J_{\text{C},\text{H}} = 206.5$ Hz), 77.9 (C-1, -7, -11, $J_{\text{C},\text{H}} = 165.0$ Hz), 52.5 (C-2, -6, -12, $J_{\text{C},\text{H}} = 161.0$ Hz); MS (CI, Isobutan): m/z 182 ($M^+ + 1$, 100%). 14: ^1H -NMR (COCl_2): $\delta = 5.70$ (s, 8-H), 5.35 (dd, 2-, 5-H), 4.5–4.6 (m, 1-, 10-, 11-H), 4.21 (t, 6-H), 3.65 (s, CH_3); $J_{1,2(5,10)} = J_{2,6(5,6)} = 5.3$ Hz.
- [8] Bicyclische Phosphite wie **4d** sind im Vergleich zu acyclischen Phosphiten wenig nucleophil und damit weniger reaktiv gegenüber Aziden: K. Taira, D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7825, zit. Lit.; vgl. H. Stetter, K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* 85 (1952) 451.
- [9] A. Nickon, G. D. Pandit, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3663; P. J. Garratt, J. F. White, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1733.
- [10] Hydrolyse von **5a–d** bietet sich als effizienterer Zugang zu **9a** an. Wegen der für 2,4,10-Trioxadamantane generell sehr anspruchsvollen Hydrolysebedingungen kommen hierfür vorzugsweise **5c/d** in Frage: O. Bouah, G. Lamaty, C. Moreau, O. Pomares, P. Deslongchamps, L. Ruest, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 567; T. Fanni, K. Taira, D. G. Gorenstein, R. Vaidyanathan, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6311.
- [11] Über die PE-spektroskopischen Analysen wird zusammen mit R. Gleiter berichtet werden. Vgl. P_3 , As_3 , Sb_3 -Käfigverbindungen: R. Gleiter, H. Köppel, P. Hofmann, H. R. Schmidt, J. Ellermann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4020, zit. Lit.

Kristallstrukturanalyse des 1,2,4,7-anti-Tetramethyl-2-norbornyl-Kations – ein unsymmetrisch verbrücktes Carbokation**

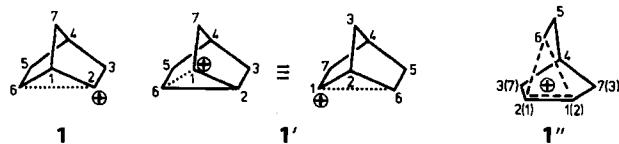
Von Thomas Laube*

Seit der Entdeckung von Meerwein und van Emster^[1], daß bei Solvolysereaktionen Carbokationen auftreten können, waren diese Ionen wegen der zahlreichen, meistens

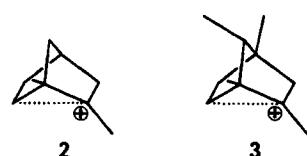
[*] Dr. T. Laube
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Ich danke Prof. Dr. D. Seebach für die finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. J. D. Dunitz für die Gewährung von Meßzeit und Prof. Dr. P. von R. Schleyer (Universität Erlangen-Nürnberg) für zahlreiche Hinweise bei der Diskussion der Ergebnisse. Mein besonderer Dank gilt Herrn Thomas Blatter für die Durchführung vieler Synthesen und Herrn Paul Seiler für die Hilfe bei den Messungen.

sehr schnellen Umlagerungen Gegenstand vieler Untersuchungen. Das 2-Norbornyl-Kation **1** hat zentrale Bedeutung in der Physikalischen und Organischen Chemie erlangt; die Frage, ob dieses Ion selbst bei tiefsten Temperaturen als schnell äquilibrierendes Paar unsymmetrischer Ionen **1** und **1'** (beide nach heutigem Erkenntnisstand unsymmetrisch verbrückt, d. h. mit schwacher C2-C6- bzw.



C1-C6-Bindung) oder als symmetrisch verbrücktes Ion **1''** mit einer Spiegelebene vorliegt, ist nur äußerst schwierig zu beantworten und wurde mit vielen Methoden^[2] bearbeitet (NMR-Spektroskopie in flüssiger^[2b] und fester^[2c] Phase, Massenspektrometrie^[2d], ESCA^[2e], solvolytische^[2f], thermochemische^[2g], theoretische^[2h] Untersuchungen). Von den über 100 bekannten substituierten 2-Norbornyl-Kationen ist das 1,2-dimethylsubstituierte **2** wegen seiner strukturellen Ähnlichkeit mit **1** besonders wichtig^[3] und wurde als Modell ("minimale Störung durch die Methylgruppen"^[4a]) eingesetzt, obwohl **2** eindeutig als Paar äquilibrierender unsymmetrischer Ionen^[4b] vorliegt. Bisher wurde keine Kristallstrukturanalyse eines 2-Norbornyl-Kations oder überhaupt eines verbrückten Carbokations bekannt, es gibt nur zwei Hinweise auf die Existenz kristalliner 2-Norbornylsalze^[2c, 5]. Die Gründe hierfür sind die geringe thermische Stabilität vieler 2-Norbornylsalze und ihre ausgeprägte Neigung zur Bildung plastischer Kristalle^[6]. Nach vielen mißglückten Versuchen^[7] gelang es jetzt, die Struktur des 1,2,4,7-*anti*-Tetramethyl-2-norbornyl-Kations **3** (in Form des Salzes **3-Sb₂F₁₁**) im Kristall zu bestimmen.



Für die Darstellung dieses Salzes wurde Isofenchon **4**^[8] in das Fluornorbornan **5**^[9] überführt, welches durch Umsetzung mit Antimonpentafluorid^[10] unter Fluoridabstraktion ionisiert wurde. Geplant war, ein Salz des im Übergangszustand der Wagner-Meerwein-Umlagerung spiegelsymmetrischen 1,2,5,5-Tetramethyl-2-norbornyl-Kations **6** für die Strukturaufklärung zu verwenden; die Kristallstrukturanalyse^[11] bewies jedoch, daß es sich bei der auskristallisierten Verbindung um **3-Sb₂F₁₁** handelte^[12].

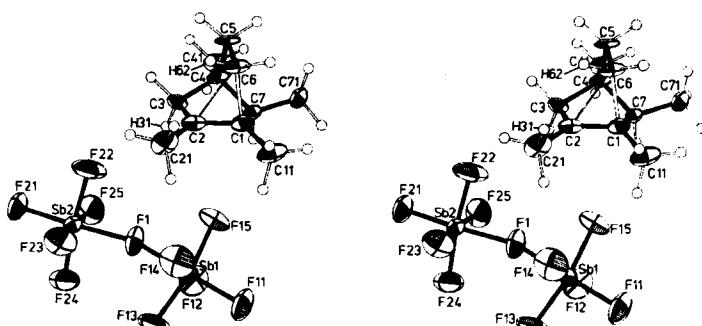
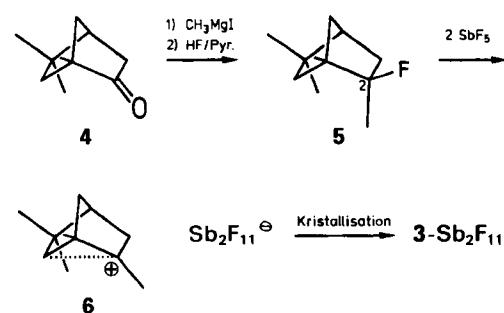


Abb. 1. Stereozeichnung (ORTEP) der Struktur von **3-Sb₂F₁₁** im Kristall. Die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet. Das dargestellte Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit.

Abbildung 1 zeigt, daß der Kristall aus diskreten Kationen und Anionen aufgebaut ist, die jeweils keine Symmetrie aufweisen. Die kürzesten C^{δ+}...F-Abstände (C1...F15 3.28(1), C2...F15 3.27(1) Å) sind wahrscheinlich wegen der (unsymmetrischen) Delokalisierung der positiven Ladung über C1 und C2 und einiger F...H-van-der-Waals-Kontakte größer als beim Trimethyladamantyl-Kation^[13, 14]. Im Kation **3** ist ein Fall von unsymmetrischer σ -Beteiligung zu erkennen (siehe Tabelle 1): Die ehemalige Einfachbindung C1-C6 wird durch Abgabe von Elektronendichte zum Elektronenmangelzentrum C2 geschwächt und daher auf 1.74(2) Å verlängert. Dies erhöht die Elektronendichte in der Bindung C1-C2, die dadurch auf 1.44(2) Å verkürzt wird. Auch der Winkel C2-C1-C6 (81.6(8)°) und der Abstand C2-C6 (2.09(2) Å) spiegeln die Verbrückung zwischen C2 und C6 wider (zum Vergleich: in Norbornan (siehe auch Abb. 2) betragen die Abstände C1-C6 = C1-C2 1.544 Å, der Winkel C2-C1-C6 108.2° und der Abstand C2-C6 2.501 Å). Das Atom C2 ist praktisch planar koordiniert, während C1 eine Pyramidalisierung von 0.23 Å aufweist (wobei jeweils die Partialbindungen zu

Tabelle 1. Die wichtigsten Strukturdaten von **3-Sb₂F₁₁** (Abstände in Å, Winkel und Torsionswinkel in °; die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle). Die Ebenen E_i werden durch folgende Atome aufgespannt: E1: C2, C7, C11; E2: C1, C3, C21; E3: C1, C2, C3, C7, C11, C21 (beste Ebene). pCi ist ein Punkt auf dem Richtungsvektor des p-artigen Orbitals am dreifach koordinierten Atom Ci [16]; ' bedeutet die Symmetrieeoperation 1 - x, -0.5 + y, 1.5 - z.

C1-C2	1.44(2)	C1-C2-C6	55.4(6)	C4-C5	1.53(2)
C1-C6	1.74(2)	C1-C6-C2	43.0(5)	C5-C6	1.52(2)
C2-C6	2.09(2)	C2-C1-C6	81.6(8)	C1-C11	1.51(2)
E1-C1	-0.23	C6-C1-C7	98.8(8)	C4-C41	1.50(2)
		C6-C1-C11	113.2(9)	C7-C71	1.51(1)
E2-C2	+0.03	C6-C2-C3	95.8(7)		
		C6-C2-C21	116.6(9)	Sb1-F1-Sb2	163.0(7)
E3-C1	+0.20	C4-C5-C6	102.1(9)		
E3-C2	+0.06	C4-C7-C71	116.6(8)	pC1-C1-C6	15.2
E3-C3	-0.01	C1-C7-C71	115.8(8)	pC2-C2-C6	35.9
E3-C7	-0.10	C5-C6-C1	104.3(9)	pC1-C1-C2-pC2	-4.0
E3-C11	-0.07	C5-C6-C2	97.2(8)	pC1-C1-C2-F15	+179.4
E3-C21	-0.07			pC2-C2-C1-F15	+176.6
		C1-C2-C3	108.0(9)	C1-C2-C3-C4	-19.1(1)
C2-C3	1.50(1)	C2-C3-C4	101.7(8)	C2-C3-C4-C7	+42.3(9)
C3-C4	1.55(1)	C3-C4-C7	100.0(8)	C3-C4-C7-C1	-48.5(9)
C4-C7	1.53(1)	C4-C7-C1	98.4(8)	C4-C7-C1-C2	+38.1(1)
C7-C1	1.52(1)	C7-C1-C2	106.7(9)	C7-C1-C2-C3	-12.1(1)
				C11-C1-C2-C3	-163.1(1)
C1-F15	3.28(1)	pC1-C1-F15	173.5	C6-C1-C2-C3	+84.5(9)
C2-F15	3.27(1)	pC2-C2-F15	168.0	C7-C1-C2-C21	+164.1(1)
C2-F21'	3.64(1)	pC2-C2-F21'	51.0	C11-C1-C2-C21	+13.2(2)
				C6-C1-C2-C21	-99.1(1)

C6 vernachlässigt werden), was ebenfalls mit der Annahme der größeren Partialladung an C2 und der kleineren an C1 in Einklang steht (die Partialladung an C6 sollte erheblich kleiner sein, da in der entsprechenden Grenzformel ein primäres kationisches Zentrum an C6 auftritt). In der Struktur deutet sich also die Wagner-Meerwein-Umlagerung (analog zu: 1 → 1') an. Die Konformation von 3 ist zugleich auch stereoelektronisch optimal für die beiden anderen Umlagerungen in 2-Norbornyl-Kationen, die 6,2-*endo*- und die 3,2-*exo*-Hydridverschiebung^[15]: Die Bindung des *endo*-Protons H62 an C6 bildet mit dem in Abbildung 1 nach oben weisenden Teil der Symmetriearchse des „leeren“ p-Orbitals^[16] an C2 einen Torsionswinkel von ca. +26°, und die Bindung des *exo*-Protons H31 an C3 bildet mit dem nach unten weisenden Teil der p-Symmetriearchse an C2 einen Torsionswinkel von ca. +14° (diese Torsionswinkel sind nur Näherungswerte, da sie sich auf berechnete Wasserstoffpositionen beziehen).

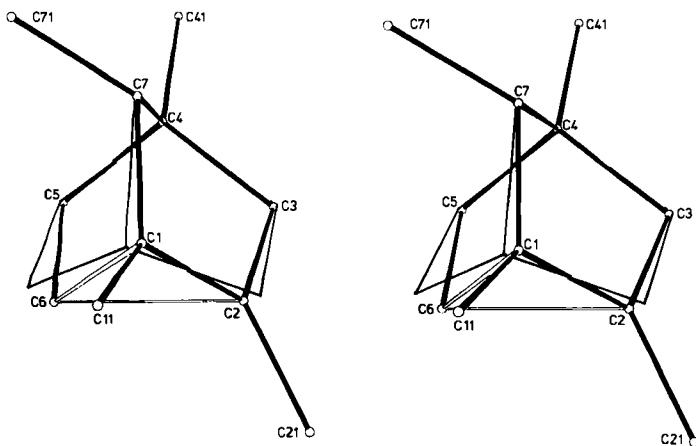


Abb. 2. Stereozeichnung der überlagerten Gerüste des Kations 3 (Atome als Kugeln dargestellt; dick gezeichnete Bindungen) und des Norbornans [17] (dünn gezeichnete Bindungen). Die Anpassung an die Atome C3, C4, C5 und C7 wurde mit dem hundertfachen Gewicht im Vergleich zu C1, C2 und C6 durchgeführt.

Die Geometrie des Gerüsts von 3, die deutlich von der Geometrie des Norbornangerüsts abweicht (siehe Abb. 2), ähnelt mehr der berechneten Geometrie^[18] für das Gerüst des symmetrischen 2-Norbornyl-Kations 1'' (von der sie allerdings ebenfalls signifikant verschieden ist^[19]). Dies ist ein unerwarteter Befund, da bei der Wagner-Meerwein-Umlagerung von 3 (oder 2) ein tertiäres in ein tertiäres Kation übergeht, die beide viel stabiler sind als sekundäre Kationen und daher nicht so stark auf Ladungsdelokalisation durch Verbrückung angewiesen sein sollten wie diese. Somit ist auf strukturchemischer Basis bewiesen, daß das Gerüst von 2-Norbornyl-Kationen allgemein eine Verbrückung begünstigt^[20].

Insgesamt ist das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 3 in Einklang mit den früher durch andere Methoden gewonnenen Resultaten^[4] über das schnell äquilibrierende, partiell σ -delokalisierte Ion 2.

Eingegangen am 2. März,
ergänzte Fassung am 23. März 1987 [Z 2122]

- [1] H. Meerwein, K. van Emster, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 55 (1922) 2500.
 [2] Zusammenfassungen: a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Superacids*, Wiley, New York 1985, S. 132; H. C. Brown: *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York 1977, S. 83; P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 281. – Einige ausgewählte

Arbeiten: b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7105; c) C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *ibid.* 104 (1982) 907; d) R. Hourié, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 951; e) G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8698; f) H. C. Brown, M.-H. Rei, J. Chandrasekharan, V. Somayaji, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5578; g) E. M. Arnett, C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5402, 5408; h) K. Raghavachari, R. C. Haddon, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *ibid.* 105 (1983) 5915; M. Yoshimine, A. D. McLean, B. Liu, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, *ibid.* 105 (1983) 6185.

- [3] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5634.
 [4] a) P. C. Myhre, K. L. McLaren, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5294; b) G. A. Olah, G. Liang, *ibid.* 96 (1974) 189, 195; G. A. Olah, J. R. DeMember, C. Y. Liu, R. D. Porter, *ibid.* 93 (1971) 1442; P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *ibid.* 102 (1980) 683; M. Saunders, M. R. Kates, *ibid.* 102 (1980) 6867.
 [5] G. A. Olah, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 43. Allerdings konnte vor kurzem die Kristallstruktur von 1*A*⁴,4-Dithia-7-aza-1(7)-norbornenylium-hexafluoroarsenat(v) bestimmt werden: N. Burford, J. P. Johnson, J. Passmore, M. S. Shriner, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 966.
 [6] J. N. Sherwood: *The Plastically Crystalline State (Orientationally-Disordered Crystals)*, Wiley, Chichester 1979; C. N. R. Rao in: *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Vol. 37: *Topics in Molecular Interactions*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 181.
 [7] Folgende Salze wurden dargestellt, erwiesen sich jedoch als nicht-, mikro- oder plastisch-kristallin oder verzwilligt (nb = 2-norbornyl): nb-Sb₂F₁₁, 2-Methyl-nb-Sb₂F₁₁, 2-Methyl-nb-SbCl₆, 2-Phenyl-nb-Sb₂F₁₁, 2-Phenyl-nb-SbCl₆, 2-Phenyl-nb-SbF₆, 1,2-Dimethyl-nb-Sb₂F₁₁, 1-Ethyl-2-methyl-nb-Sb₂F₁₁, 1-Methyl-2-propyl-nb-Sb₂F₁₁, 1,2,4-Trimethyl-nb-Sb₂F₁₁, 1,2,4-Trimethyl-nb-SbF₆.
 [8] Aus (+)-Fenchol (FLUKA) über Tosylierung, Formolyse und Oxidation dargestellt als (–)-Fenchon/(+)-Isofenchon-Gemisch ($\approx 1:1$; J. M. Coxon, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 2441) und mit Hilfe einer Spaltrohr-Kolonne (Rücklaufverhältnis 250:1 bis 500:1, ca. 90 theoretische Böden) als ca. 1° höher siedende Komponente des Gemisches isoliert (4: 56% ee; isoliertes Fenchon: 71% ee). Der Bequemlichkeit halber ist 4 als (–)-Isofenchon gezeichnet; spätestens nach der Erzeugung von 6 tritt Racemisierung ein.
 [9] Gemisch der C2-Epimere. Dargestellt aus 4 durch zweimalige Umsetzung mit CH₃MgI (zur Vervollständigung der Reaktion) und anschließende Fluorierung mit HF/Pyridin bei 0°C (G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3872). Das thermisch labile Produkt 5 wurde nach schneller wärmiger Aufarbeitung bei 0°C und Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur (von Kühlzelle zu Kühlzelle) als farbloses Öl isoliert und unter Argon auf Trockeneis aufbewahrt. Das 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum deutet bereits auf die Anwesenheit geringer Mengen anderer Isomere hin.
 [10] In einem Freongemisch bei –80°C. Nach 30 min Reaktionszeit wurde das Salz aus der gelben Suspension durch Filtration abgetrennt und im Hochvakuum bei –60°C getrocknet. Zur Kristallisation ließ man eine Lösung des Rohproduktes in CH₂Cl₂ ca. 24 h bei –78°C stehen. Nach Entfernen der Mutterlauge und Waschen wurden die gelben Kristalle im Hochvakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgesucht und in Markröhrchen gefüllt, welche nach dem Abschmelzen sofort im Diffraktometer montiert wurden. (Bei keiner Operation wurden die Kristalle wärmer als –60°C.)
 [11] Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo_κ-Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur –80°C; Raumgruppe *P*2₁/c, *a* = 11.369(9), *b* = 10.662(9), *c* = 15.023(7) Å, β = 94.88(5)°, *V* = 1814.4 Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.210 g · cm^{–3}, μ = 30.9 cm^{–1} (keine Absorptionskorrektur), *Z* = 4, 3940 gemessene Reflexe ($\theta < 27^\circ$), davon 2419 mit *I* > 3 · $\sigma(I)$. Wegen Schwierigkeiten mit der Fixierung des Kristalls im Markröhrchen mußte die Orientierung nach jeweils 50 Reflexen mit vier Kontrollreflexen überprüft werden; während der Messung wurden 20 Neuorientierungen durchgeführt. Lage des Sb-Atoms mit der Patterson-Option von SHELLX84 bestimmt, alle anderen Atome außer Wasserstoff durch darauffolgende Differenz-Fourier-Synthese mit SHELLX76. Nach anisotropen Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome nochmals verfeinert, zuerst mit Einheitsgewichten, zum Schluß mit $w = 1/\sigma(I)^2$: *R* = 8.0%, *R_w* = 9.4%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 [12] Der Verlauf der Isomerisierung 6 → 3 wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch bekannt, daß sich das 2,5,5-Trimethyl-2-norbornyl-Kation in supersaurem Medium bei –92°C hauptsächlich in das Gleichgewichts-

- gemisch aus dem 1,2,3-*endo*- und dem 1,2,7-*anti*-Trimethyl-2-norbornyl-Kation (ein „Wagner-Meerwein-Paar“) umlagert, das sich bei -15°C wiederum in das 1,2,4-Trimethyl-2-norbornyl-Kation umlagert, ehe es bei noch höheren Temperaturen unter Ringöffnung zu einem substituierten Cyclohexenyl-Kation reagiert (E. Huang, K. Ranganayakulu, T. S. Sorenson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1779). Die Bildung von 3 aus dem 1,2,3- oder dem 1,2,7-Tetramethyl-2-norbornyl-Kation wird diskutiert bei: L. Huang, K. Ranganayakulu, T. S. Sorenson, *ibid.* 95 (1973) 1936. Der kürzestmögliche Isomerisierungsweg 6 \rightarrow 3 wurde mit Hilfe eines Computerprogrammes ermittelt und umfaßt fünf Schritte: 6,2-*endo*-H-Verschiebung / 3,2-*exo*-CH₃-Verschiebung / Wagner-Meerwein-Umlagerung / 6,2-*endo*-H-Verschiebung / 3,2-*exo*-H-Verschiebung. Ein ähnliches Programm ist beschrieben bei: C. K. Johnson, C. J. Collins, *ibid.* 96 (1974) 2514. (Das Ion 6 kann durch Wagner-Meerwein-Umlagerung, das Ion 3 durch die Sequenz Wagner-Meerwein-Umlagerung/3,2-*exo*-H-Verschiebung/Wagner-Meerwein-Umlagerung racemisieren.)
- [13] T. Laube, *Angew. Chem.* 98 (1986) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 349.
- [14] Bemerkenswert ist die praktisch symmetrische Anordnung von F15 zur partiellen Doppelbindung C1-C2. Der nächstgeringe C⁺...F-Abstand (C2...F21'; siehe Tabelle 1) beträgt 3.64(1) Å. Die Kontakte von F15 zu C1 und C2 bzw. von F21' zu C2 spiegeln die Verhältnisse bei einem *exo*- bzw. *endo*-Angriff eines Nucleophils auf ein 2-Norbornyl-Kation wider: Man beobachtet ausschließlich den *exo*-Angriff (siehe Diskussion in W. F. Erman: *Chemistry of the Monoterpenes, Vol. B*, Marcel Dekker, New York 1985, S. 1067, 1083), der *endo*-Angriff auf 3 wäre sterisch und stereoelektronisch stark gehindert.
- [15] T. Laube, unveröffentlicht.
- [16] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2837.
- [17] Die Struktur von Norbornan konnte wegen der Bildung plastisch-kristalliner Phasen bisher nicht durch Röntgenbeugung bestimmt werden (R. L. Jackson, J. H. Strange, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1645). Elektronenbeugung in der Gasphase in Verbindung mit anderen spektroskopischen Daten lieferte nicht alle inneren Koordinaten mit ausreichender Präzision (L. Doms, L. Van den Enden, H. J. Geise, C. Van Alsenoy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 158). Die hier verwendeten Koordinaten des Norbornans wurden durch nichtlineare Optimierung einer kraftfeldähnlichen Funktion unter Aufrechterhaltung der C_{2v} -Symmetrie aus den Mittelwerten der inneren Koordinaten substituierter Norbornane (L. Doms, D. Van Hemelrijck, W. Van de Mieroop, A. T. H. Lennstra, H. J. Geise, *Acta Crystallogr. Sect. B* 41 (1985) 270) bestimmt.
- [18] Wahrscheinlich nur zufällig ist die Gerüstgeometrie von 3 im Kristall praktisch identisch mit der mit ab-initio-Methoden berechneten Gerüstgeometrie des unsymmetrischen 2-Norbornyl-Kations 1 (Berechnungen von 1 und 1'': J. D. Goddard, Y. Osamura, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3258). Später publizierte Berechnungen [2h] zeigten jedoch, daß 1 keinem Minimum entsprach und somit das symmetrisch verbrückte Ion 1'' das einzige Minimum auf der Energiehyperfläche ist.
- [19] Mittlere und maximale Abweichungen entsprechender Gerüstatome bei Anpassungen mit jeweils gleichen Gewichten: 3/Norbornan [17]: $\bar{d}=0.13$ Å, $d_{\text{max}}=0.25$ Å; 3/1'': $\bar{d}=0.08$ Å, $d_{\text{max}}=0.15$ Å.
- [20] Andere Bicycloalkyl-Kationen sind in Bezug auf die Kohlenwasserstoffe instabiler als 2-Norbornyl-Kationen in Bezug auf die entsprechenden Norbornane: N. E. Okazawa, T. S. Sorenson, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2180.

Kronenthioetherkomplexe von Ag⁺ und Cu⁺: Die Kristallstrukturen von $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{LCuI}]$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-Trithiacyclonanon}$)**

Von Heinz-Josef Küppers, Karl Wieghardt*, Yi-Hung Tsay, Carl Krüger, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Die Koordinationschemie des Makrocyclus 1,4,7-Trithiacyclonanon (L), eines Kronenthioethers, wird zur Zeit intensiv untersucht. Er bildet sehr stabile 2:1-Komplexe mit

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-4330 Mülheim a.d.Ruhr

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

vielen Übergangsmetall-Ionen (Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Cu²⁺, Ru²⁺)^[1] und kann die Metallzentren in zum Teil ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren, z. B. Pd^{III} und Pt^{III} in $[\text{PdL}_2]^{3+}$ bzw. $[\text{PtL}_2]^{3+}$ ^[2].

Wir berichten hier über Komplexe dieses Liganden mit Ag⁺ und Cu⁺. Beide Metallzentren bilden als weiche Lewis-Säuren mit den weichen S-Atomen des Liganden stabile Koordinationsverbindungen. Insbesondere 1:1-Komplexe zwischen den die tetraedrische Koordination bevorzugenden Metallzentren und dem potentiell dreizähnigen Liganden sind von Interesse. Die Struktur derartiger Verbindungen $[\text{ML}]^{\oplus}$ ($\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$) ist von der Härte/Weichheit des verwendeten Anions abhängig. Wir zeigen in dieser Arbeit, daß bei $\text{X} = \text{I}^{\ominus}$ (weiches Anion) eine verzerrt tetraedrische Struktur gebildet wird, bei der L als dreizähniger Ligand fungiert und die vierte Koordinationsstelle durch I[⊖] besetzt wird. Mit harten Anionen $\text{X} = \text{ClO}_4^{\ominus}, \text{NO}_3^{\ominus}$ dagegen entstehen $[\text{ML}]_n^{\oplus}$ -Oligomere, in denen L Brückenligand ist, so daß eine verzerrt tetraedrische MS_4 -Koordination resultiert.

Bei der Umsetzung von AgNO_3 in CH_3CN oder CH_3OH mit L im Verhältnis $\text{Ag} : \text{L} = 1 : 1$ erhält man einen farblosen Feststoff der Zusammensetzung $[\text{AgL}] \text{NO}_3$. Nach IR-spektroskopischen Befunden ist das Anion NO_3^{\ominus} nicht koordinativ an Ag⁺ gebunden ($\tilde{\nu}(\text{N}-\text{O}) = 1390 \text{ cm}^{-1}$). Setzt man $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:3 oder 1:1.7 mit L um, so entstehen farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{AgL}_2]\text{ClO}_4$ bzw. $[\text{Ag}_4\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$. Auch hier ist das Anion ClO_4^{\ominus} nicht koordinativ gebunden, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt^[3].

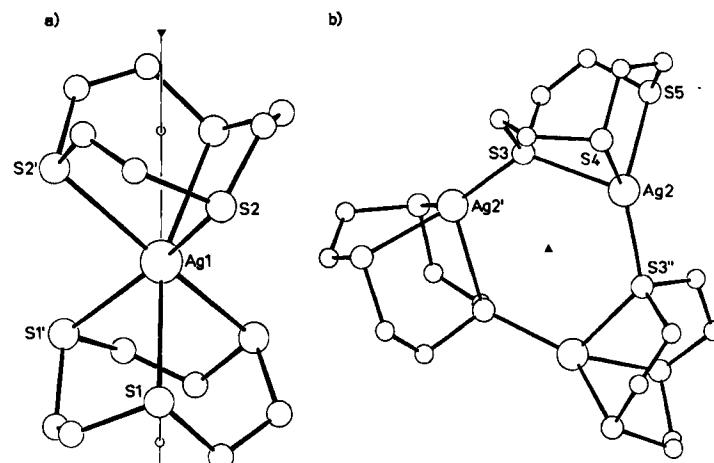


Abb. 1. a) Struktur des monomeren Kations $[\text{AgL}_2]^{\oplus}$ im Kristall von $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^{\circ}$]: Ag1-S1 2.753(4), Ag1-S2 2.697(5); S2-Ag1-S1 90.1(1), S2'-Ag1-S2 79.6(2), S2'-Ag1-S1 116.0(2), S1'-Ag1-S2 159.7(2), S1'-Ag1-S1 78.6(1). b) Struktur des trimeren Kations $[\text{Ag}_4\text{L}_5]^{3+}$ im Kristall von $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^{\circ}$]: Ag2-S3 2.724(2), Ag2-S4 2.595(4), Ag2-S5 2.613(4), Ag2'-S3 2.480(2); S3''-Ag2-S5 133.8(1), S3''-Ag2-S4 138.5(1), S3''-Ag2-S3 114.0(1), S5-Ag2-S4 84.9(1), S5-Ag2-S3 80.8(1), S4-Ag2-S3 81.7(1), Ag2'-S3 126.0(1). ▲ bezeichnet eine kristallographische dreizähnige Achse.

Interessanterweise befinden sich in der Elementarzelle von $[\text{Ag}_4\text{L}_5](\text{ClO}_4)_4$ zwei unterschiedliche Kationen: das monomere $[\text{AgL}_2]^{\oplus}$ (Abb. 1a) und ein trimeres $[\text{Ag}_3\text{L}_3]^{3+}$ (Abb. 1b), so daß das Salz als $[(\text{Ag}_3\text{L}_3)(\text{AgL}_2)](\text{ClO}_4)_4$ zu formulieren ist. Wie die Metalle anderer ML_2 -Komplexe ist das Ag⁺-Zentrum im $[\text{AgL}_2]^{\oplus}$ -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs S-Atomen zweier Liganden L umgeben. Im tri-