

dem Tosylhydrazon **9b** erwartet man ein 1:1-Gemisch epimerer Diazonium-Ionen (**10c**, *ent*-**11c**); die Ergebnisse (18% **15**) liegen zwischen denen für **10b** und **11b**. Stets wird **15** mit überwiegender Inversion gebildet (Tabelle 1).

Die Substitutionsreaktionen der Methylbicyclo[2.1.1]hexan-Derivate sprechen für die Beteiligung verbrückter (z. B. **12** und **14**) und offener Carbokationen (z. B. **13**)^[9]. Die Umwandlung **14** \rightleftharpoons **12** über **13** ist wahrscheinlich die Ursache der (ineffizienten) Fragmentierung von **11b**, trotz „falscher“ Stellung der OBs-Gruppe. Die invertierende Ringöffnung zu (*S*)-**15** kann man dem verbrückten Ion (π -Komplex) **12** zuschreiben, während aus **16** racemisches **15** hervorgeht. Ein Indiz für das Auftreten von **16** ist die H-Verschiebung **16** \rightarrow **18**, die zum tertiären Alkohol **19** führt. Der Anteil von **19** ist bei den Fragmentierungsreaktionen jedoch deutlich geringer als bei direkter Erzeugung von **16**. Daß **12** aus **10b** direkt, aus **11b** aber nur indirekt (über **13**) gebildet werden kann, würde die unterschiedliche Ausbeute und Enantiomerenreinheit von **15** aus den beiden Vorläufern erklären.

Analog läßt sich die Ringöffnung **5/6** \rightarrow **7** formulieren, wobei ein 7-verbrücktes Norbornyl-Kation^[14] an die Stelle von **12** tritt. Die vorwiegende, aber unvollständige Inversion weist die hier untersuchten Fragmentierungen als Grenzfälle der nucleophilen Substitution aus. Derartige Grenzfälle (z. B. Solvolysen sekundärer Alkylsulfonate) sind durch Konkurrenz oder durch „Verschmelzung“ der mechanistischen Extreme (z. B. S_N1/S_N2) gedeutet worden^[15]. Nach unserer Ansicht macht eine Konkurrenz der Fragmentierungswege (a) und (c) in Schema 1 die beobachtete Stereoselektivität am besten verständlich^[16].

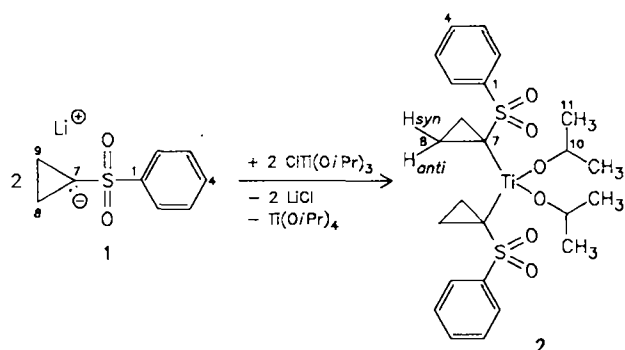
Eingegangen am 3. Juni 1988 [Z. 2798]

Synthese und Struktur von $[\text{cyclo-C}_3\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Ph}]_2\text{TiOCH}(\text{CH}_3)_2$, einem C-titanierten „ α -Sulfonylcarbanion“***

Von Hans-Joachim Gais*, Jürgen Vollhardt, Hans J. Lindner und Helmut Paulus

Die Titanierung heteroatom- oder resonanzstabilisierter „Carbanionen“ ist ein wertvolles Instrument zur Selektivitätssteuerung^[1,2]. Über die Strukturen^[3] der dabei gebildeten Titanverbindungen ist allerdings wenig bekannt^[1,2,4]. Eigene Untersuchungen zur Reaktivität titanierter Sulfone^[2b] boten daher Anreiz, deren Struktur nachzugehen^[5].

Wir berichten hier über Synthese, Kristallstrukturanalyse und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Titanverbindung **2**, die durch Li-Ti-Austausch aus (Phenylsulfonyl)cyclopropyllithium **1** und Chlortriisopropoxytitan erzeugt und aus *n*-Hexan kristallisiert wurde. Kristallines **2** ist bei Raumtemperatur unter Wasser- und Sauerstoffausschluß stabil.



Laut Kristallstrukturanalyse^[6] ist **2** eine echte Diorganotitanverbindung mit zwei enantiomeren (Phenylsulfonyl)cyclopropylresten, normalen Ti-C-Abständen (Mittelwert 2.177 Å) und kurzen Ti-O(*i*Pr)-Bindungen (Mittelwerte 1.763 Å) (Abb. 1). Bemerkenswert ist, daß von jeder Sulfonylgruppe ein O-Atom an das Ti-Atom koordiniert ist, wodurch dessen Koordinationszahl auf 6 erhöht wird. Belege für die Existenz der beiden O-S-C-Ti-Chelatringe und damit für die Anbindung des Titanatoms über C- und O-Atom an das deprotonierte Sulfon sind die Abstände Ti-O1/O1A (Mittelwert 2.279 Å), die Diederwinkel C-Ti-O-S (Mittelwert 3.5°), die Konformation um C7-S1, die Bindungswinkel Ti-C-S (Mittelwert 95.4°) und die Tetraederaufweitung am Ti-Atom. Auch daß die S1-O1-Bindung etwas länger als die S1-O2-Bindung ist, paßt ins Bild. Bei Dilithiosulfonen^[7], Lithiosulfoximinen^[8] und einem phenylsulfonylsubstituierten Sb-Ylid^[9] wurden im Kristall vergleichbare Chelatringe gefunden. Die Bindung zwischen dem „Carbanion“-C-Atom und der Sulfonylgruppe ist in **2** mit 1.722 Å (Mittelwert) deutlich länger als z. B. in **3**

- [1] Zusammenfassungen: C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1; C. A. Grob, *ibid.* 81 (1969) 543 bzw. 8 (1969) 535; K. B. Becker, C. A. Grob in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Part 2*, Wiley, New York 1977, Kap. 8.
- [2] W. Hüchel, F. Nerdel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 528 (1937) 57; W. Hüchel, P. Rieckmann, *ibid.* 625 (1959) 1; W. Hüchel, H. J. Kern, *ibid.* 728 (1969) 49.
- [3] D. V. Banthorpe, D. G. Morris, C. A. Bunton, *J. Chem. Soc. B* 1971, 687.
- [4] W. Kirmse, G. Arend, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2738; W. Kirmse, S. Brandt, *ibid.* 117 (1984) 2510.
- [5] H. Indyk, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 646.
- [6] R. M. Moriarty, C. C. Chien, T. B. Adams, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2206.
- [7] T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4771.
- [8] In beiden Fällen führte die Reduktion zunächst zum Diol. Die CD₂OH-Gruppe des Diols aus **1** ließ sich selektiv tosylieren; erneute Reduktion des Tosylats erzeugte die Methylgruppe. Das Diol aus **2** ergab bei Tosylierungsversuchen den cyclischen Ether (**2**, CD₂ statt C=O), der mit LiAlD₄(*O*iBu)₃/BEt₃ reduktiv gespalten wurde; vgl. H. C. Brown, S. Krishnamurthy, R. A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1750.
- [9] W. Kirmse, K. H. Kampmann, V. Zellmer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1301.
- [10] T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1148; W. R. Roth, A. Friedrich, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2607.
- [11] Die Enantiomerenreinheit (*ee*) der Alkohole **10a**, **11a**, **15** und **17** wurde durch Gaschromatographie ihrer Camphansäureester bestimmt.
- [12] G. Snatzke, U. Wagner, unveröffentlicht.
- [13] K. Freudenberg, P. J. Todd, R. Seidler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 501 (1933) 199.
- [14] Übersicht: W. Kirmse, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 36.
- [15] Diskussion und Literatur: J. March: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York 1985, S. 265; G. W. Klumpp: *Reaktivität in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1978, S. 443.
- [16] Eine Beteiligung des völlig konzertierten Wegs (b) in Schema 1 halten wir für unwahrscheinlich. Der Beitrag von (b) sollte mit zunehmender Ringspannung (**5/6**) und mit schlechteren Abgangsgruppen (**10b/10c**) ansteigen und die Stereoselektivität erhöhen. Dies wurde nicht beobachtet.

[*] Prof. Dr. H.-J. Gais, Dipl.-Ing. J. Vollhardt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albert-Straße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Dr. H. Paulus
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 21, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. G. Boche danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

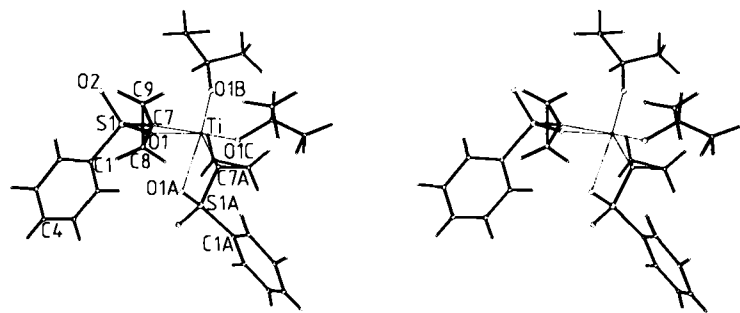
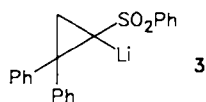


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti-C7 2.181(3), Ti-C7A 2.174(4), C7-S1 1.725(4), C7A-S1A 1.719(4), C1-S1 1.779(4), C1A-S1A 1.759(4), S1-O1 1.476(2), S1-O2 1.445(3), C7-C8 1.503(5), C7-C9 1.497(6), C8-C9 1.466(6), Ti-O1B 1.771(3), Ti-O1C 1.755(2), Ti-O1 2.315(3), Ti-O1A 2.243(2); O1B-Ti-O1C 102.6(1), C7-Ti-C7A 139.7(1), Ti-C7-S1 95.9(2), Ti-C7A-S1A 95.0(2), Ti-C7-C8 124.7(3), Ti-Ci-C9 135.3(3), C7-Ti-O1-S1 3.2, C7A-Ti-O1A-S1A 3.8, O1-S1-C7-C8 -133.8, O1-S1-C7-C9 156.6, O2-S1-C7-C8 101.2, O2-S1-C7-C9 31.6.

(1.676(7) Å)^[10a], das bemerkenswerterweise im Gegensatz zu anderen Alkalimetallsulfonen^[10b,c] im Kristall eine C-Li-Bindung sowie einen Li-C-S-O-Chelatring aufweist; auch hat 2 nicht die für eine n-C-σ_{Ph}-Wechselwirkung^[10b] notwendige C_α-S-Konformation von 3.



Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten von 2 (Tabelle 1) zeigen, daß dieses in Lösung ebenfalls als Organotitanverbindung vorliegt. Eine chemische Verschie-

gen auf die NMR-Zeitskala – Inversion an diesem C-Atom und Rotation der SO₂Ph-Gruppe^[11] für die vier Cyclopropyl-H-Atome nur ein verbreitertes Signal bei δ=0.43 gefunden (Tabelle 1). Die Tieffeldverschiebung des Signals von C7 beim Austausch von Lithium gegen Titan mit Generierung einer C-Ti-Bindung (1→2) entspricht den Erwartungen^[1a,4,12].

Die Lithium- und die Titanspezies 1 bzw. 2 unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktivität. Während 1 mit Methyljodid bei -35°C in THF rasch zu (1-Methylcyclopropyl)phenylsulfon^[14] reagiert (97%), wird 2 unter diesen Bedingungen nicht methyliert; Aufarbeitung von 2 mit CF₃COOD liefert an C7 deuteriertes Cyclopropylphenylsulfon. Ähnliches fanden wir auch bei anderen titanierten Sulfonen^[2b]. Das Vorliegen einer Titanspezies 2 in Lösung ohne C-Ti-, nur mit O-Ti-Bindungen wäre mit den vorliegenden spektroskopischen und chemischen Befunden schwer vereinbar.

Arbeitsvorschrift

632 mg (3.47 mmol) Cyclopropylphenylsulfon werden in 15 mL wasser- und sauerstofffreiem Ether gelöst und bei -80°C mit 2.1 mL einer 1.67 M Lösung von nBuLi in n-Hexan versetzt. Die entstandene Suspension von 1^[15] wird auf Raumtemperatur (RT) erwärmt und zu einer Lösung von 905 mg (3.47 mmol) ClTi(OiPr)₃ in 10 mL wasser- und sauerstofffreiem Ether bei -50°C getropft. Beim Aufwärmen auf RT tritt Lösung ein, und nach kurzer Zeit fällt LiCl aus. Nach 1 h bei RT wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter Erwärmen auf 60°C in 25 mL wasser- und sauerstofffreiem n-Hexan gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisiert nach 5 h bei 6°C 2 (630 mg, 69%) in Form farbloser Kristalle.

Eingegangen am 24. Juni 1988 [Z 2822]

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von 1 und 2 [a].

1: ¹ H-NMR (60 MHz, [D ₈]THF, 25°C, 0.2 M, [D ₂ H]THF: δ(β-H)=1.72): δ=0.42 (d, ² J(C7,8/9-H)=2.0 Hz; 8-H, 9-H), 7.2 (m; 2-H, 6-H), 7.5 (m; 3-H, 4-H, 5-H); 400 MHz: δ=0.43 (br. s; 8-H, 9-H), 7.33 (m; 3-H, 4-H, 5-H), 7.63 (m; 2-H, 6-H). - ¹³ C-NMR (100 MHz, [D ₈]THF, 25°C, 0.2 M, [D ₈]THF: δ(β-C)=25.3): δ=7.6 (s, ¹⁺² J(C7,8/9)≤1.4 Hz; C8, C9) [b], 28.5 (br. s, C7), 129.0, 128.1 (C2, C6, C3, C5), 130.2 (C4), 139.8 (br. s; C1) [c]
2: ¹ H-NMR (400 MHz, [D ₆]Benzol, 25°C, 0.3 M, [D ₂ H]Benzol: δ=7.16): δ=1.24 (d, J=6 Hz; 11-H), 1.27 (m; 8-H _{anti} , 9-H _{anti}) [d], 1.58 (m; 8-H _{syn} , 9-H _{syn}) [d], 4.86 (sept., J=6 Hz; 10-H), 6.98 (m; 3-H, 4-H, 5-H), 8.25 (m; 2-H, 6-H). - ¹ H-NMR (400 MHz, [D ₈]THF, 25°C, 0.3 M, [D ₂ H]THF: δ(β-H)=1.72): δ=1.06 (m; 8-H _{syn} , 9-H _{syn}) [d], 1.29 (d, J=6 Hz; 11-H), 1.43 (m; 8-H _{anti} , 9-H _{anti}) [d], 4.90 (sept., J=6 Hz; 10-H), 7.50 (m; 3-H, 5-H), 7.60 (m; 4-H), 8.07 (m; 2-H, 6-H). - ¹³ C-NMR (20 MHz, [D ₆]Benzol, 25°C, 0.3 M, [D ₆]Benzol: δ=128.0): δ=16.9 (C8, C9), 26.0 (C11), 52.4 (C7), 80.4 (C10), 128.63, 128.69 (C2, C6, C3, C5), 132.7 (C4), 140.5 (C1)

[a] cyclo-C₃H₅SO₂Ph: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ=1.04 (m, 8-H_{anti}, 9-H_{anti}), 1.36 (m, 8-H_{syn}, 9-H_{syn}), 2.48 (tt, J=7.8, 4.3 Hz; 7-H), 7.57 (m; 3-H, 5-H), 7.65 (m; 4-H), 7.91 (m; 2-H, 6-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS): δ=6.0 (C8, C9), 32.9 (C7), 127.6 (C2, C6), 129.3 (C3, C5), 133.4 (C4), 140.8 (C1). [b] Für (1-Trimethylsilylcyclopropyl)phenylsulfon und Cyclopropylphenylsulfon dagegen beträgt der ¹⁺²J(C7,8/9)-Wert 6.0 bzw. 10.5 Hz. [c] Messung an [¹³C,⁶Li]-1. [d] AA'XX'-System.

bung von δ=52.4 für das das Ti-Atom tragende Cyclopropyl-C-Atom und die im ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]THF) durch Signale bei δ=1.06 und 1.43 manifestierte Diastereotopie der Cyclopropyl-H-Atome 8-H_{syn}/9-H_{syn} und 8-H_{anti}/9-H_{anti} sind Belege dafür. Beim Lithiosulfon 1 dagegen weist das ¹³C-NMR-Spektrum das Signal des „Carbanion“-C-Atoms bei δ=28.5 auf; bis -110°C ist keine ¹J(¹³C,⁶Li)-Kopplung zu erkennen, und im 400MHz-¹H-NMR-Spektrum ([D₈]THF) wird wegen schneller – bezo-

- [1] a) M. T. Retz, *Struct. React.* 24 (1986) 1, zit. Lit.; b) B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31.
- [2] a) L. Widler, T. Weber, D. Seebach, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1329; b) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610, 696; c) M. T. Retz, M. von Itzstein, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 85.
- [3] Kristallstrukturuntersuchungen: a) Benzyl-Ti-Verbindung: J. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3787; D. J. Brauer, H. H. Bürger, K. Wiegand, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) 215; b) Allyl-Ti-Verbindung: R. B. Helmholdt, F. Jellinek, H. A. Martin, A. Vos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86 (1967) 1263; c) P-Ylid-Ti-Verbindungen: W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 90 (1978) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 601; H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *ibid.* 98 (1986) 572 bzw. 25 (1986) 574; H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *ibid.* 98 (1986) 641 bzw. 25 (1986) 639.
- [4] a) M. Bottrill, P. D. Gavens, J. W. Kelland, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 271–433; b) *Gmelin Handbuch: Titan-Organische Verbindungen*, Bd. 1–4, Springer, Berlin 1977–1984.

- [5] Kristallstrukturuntersuchungen von Sulfonen mit Nebengruppenelementen am α -C-Atom: a) Palladium: L. Bencheikroun, P. Herpin, M. Julia, L. Saussine, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 275; b) Platin: K. W. Chiu, J. Fawcett, W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 733; c) Gold: G. Boche (Marburg), persönliche Mitteilung.
- [6] Kristallstrukturdaten von 2: $C_{24}H_{32}O_6S_2Ti$, $M_r = 528.5$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.483(1)$, $b = 9.704(1)$, $c = 29.831(4)$ Å, $\beta = 101.59(1)^\circ$, $V = 2689.16$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$ g cm⁻³ für $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.65$ cm⁻¹, Intensitätsmessung bei Raumtemperatur. STOE-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 4724 Reflexe gemessen, davon 3525 unabhängig und 3037 beobachtet mit $|F_{\text{hkl}}| \geq 2\sigma(F)$, empirische Absorptionskorrektur: $T_{\text{min}} = 0.661$, $T_{\text{max}} = 0.861$. Strukturbestimmung durch Direkte Methoden (SHELX 86). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, H-Lagen geometrisch positioniert, dann, außer für CH_3 -Gruppen, verfeinert. $R = 0.048$, $R_w = 0.049$ (SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53371, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 978.
- [8] a) H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 938; b) H.-J. Gais, U. Dingerissen, C. Krüger, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3775.
- [9] G. Ferguson, C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe, B. L. Ruhl, *J. Chem. Res.* 1987, 32.
- [10] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 846; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259, zit. Lit.; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1092.
- [11] G. Boche, H. M. Walborsky in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vol. 1, Wiley, New York 1987, S. 701, zit. Lit.
- [12] Vergleiche dazu die ¹³C-NMR-Daten (auszugsweise) von a) $(\text{PhSO}_2\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$ [aus 2 Äquiv. $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ (100% ¹³C-markiert an C7) und 1 Äquiv. $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$ bei -30°C in THF hergestellt] [20 MHz, [D₈]THF, -30°C , [D₈]THF: $\delta(\beta\text{-C}) = 25.3$; $\delta = 59.4$ (¹J(C7, 7-H) = 134 Hz, C7); b) $\text{LiCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ [20 MHz, [D₈]THF, 25°C]: $\delta = 35.4$ (¹J(C7, 7-H) = 139 Hz, C7) [13] und c) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph}$ (20 MHz, [D₈]THF): $\delta = 44.4$ (¹J(C7, 7-H) = 138 Hz, C7).
- [13] G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399.
- [14] Y.-H. Chang, H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 373.
- [15] H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2505.

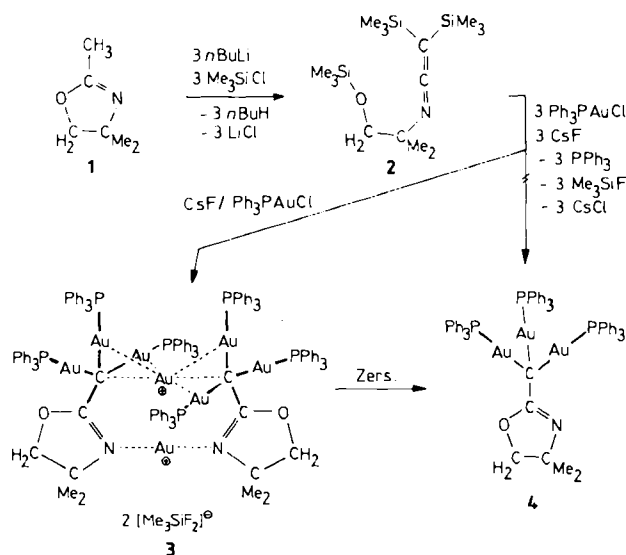
Über die CH-Acidität des 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazols zu Triauriomethanen und neuartigen Gold-Clustern**

Von Franz Scherbaum, Brigitte Huber, Gerhard Müller und Hubert Schmidbaur*

Gold bildet eine Vielzahl metallorganischer Verbindungen, unter denen die mit diskreter Au—C- σ -Bindung bei weitem dominieren. π -Komplexe dieses Elements sind selten und in der Regel wenig beständig^[1]. Hierin zeigen sich Ähnlichkeiten zur Metallorganischen Chemie der Nachbar-elemente Quecksilber und Thallium^[2]. Eine Besonderheit σ -goldorganischer Verbindungen sind dagegen erstaunlich starke bindende Wechselwirkungen zwischen Goldatomen mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration. Handelt es sich dabei um intramolekulare Bindungskräfte mehrkerniger Verbindun-

gen, so führt dies zur Bevorzugung bestimmter Konformationen^[3]. Bei einkernigen Goldkomplexen oder mehrkernigen Analoga mit ungünstiger relativer Anordnung der Metallatome treten intermolekulare Wechselwirkungen auf^[4]. Diese noch ungenügend verstandenen, auf relativistischen Effekten beruhenden Phänomene sollten bei Häufung von Goldatomen an einem Bindungszentrum besonders ausgeprägt sein. Wir versuchen deshalb seit geraumer Zeit^[5], unter anderem durch die Synthese von Polyauriomethanen, Modellsysteme in die Hand zu bekommen, deren Struktur und Eigenschaften weitere Anhaltspunkte über die Natur und Konsequenzen von sekundären Au---Au-Wechselwirkungen ergeben.

Polyauriomethane bilden sich besonders leicht aus Substraten mit CH-aciden Gruppen^[6]. So ist das einzige bisher bekannte Triauriomethan von ylid-bildenden Phosphoniumsalzen abgeleitet^[7]. Folgerichtig gelang es uns nun, unter Ausnutzung der CH-Acidität von 2-Methyl-4,5-dihydrooxazolen^[8] ein Triauriomethan-Derivat zu erzeugen. Das auf sehr ungewöhnlichem Weg erzeugte Produkt (Schema 1) zeigte aber überraschend eine hohe Acceptorstärke für weitere Au^I-Ionen, was zur Bildung eines neuartigen Clusters führte, der ausschließlich Metallatome der Oxidationsstufe +I enthält.



Schema 1.

Die Synthese geht von 2,4,4-Trimethyl-4,5-dihydrooxazol 1 aus: Trilithiierung und anschließende Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan ergibt das offenkettige, dreifach silylierte Ketenimin 2 (Schema 1). 2 kann ohne weitere Reinigung in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei 20°C in Gegenwart von Cäsiumfluorid mit vier Äquivalenten Triphenylphosphangold(I)chlorid umgesetzt werden, wobei fast quantitativ der gelborange Gold-Cluster 3 erhalten wird. Analytische und spektroskopische Daten des Produkts entsprachen in keiner Weise den auf 4 gerichteten Erwartungen. In Lösung zersetzte sich 3 jedoch zu 4, was dafür sprach, daß 4 eine Komponente von 3 ist.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] von 3 ermöglichte nicht nur die Aufklärung der Struktur des Clusterkations, sondern bewies auch die Gegenwart der ebenfalls nicht erwar-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, Dipl.-Chem. B. Huber, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Messung des kristallographischen Datensatzes und Finnigan MAT für FAB-MS-Messungen.