

sammen. Der Cluster (Abb. 2) enthält zwei $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ -Einheiten, die als zweizählige Brücken zwischen zwei Silberatomen fungieren. Die beste Ebene durch die Metallatome geht fast durch Ag1 (Abweichung 0.007 Å), während alle anderen Metallatome deutlich darüber (Pt2 0.344; Pt3 0.268 Å) oder darunter (Pt1 0.283; Ag2 0.263; Pt4 0.224 Å) liegen^[10]. Die Pt-Ag-Bindungslängen sind in der Legende zu Abbildung 1 aufgeführt. Der lange Ag-Ag-Abstand (3.87 Å) schließt bindende Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen aus. Jedes Platinatom hat eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung, wobei die Ag-Pt-Bindung aber nicht senkrecht auf der Grundfläche (gebildet vom Pt-Atom, zwei Cl-Atomen sowie zwei C-Atomen) steht. Die Winkelabweichungen liegen zwischen 18.83 und 26.25°^[10]. Die Winkel zwischen den Ebenen Pt1-Cl1'-Cl2' und Pt2-Cl1'-Cl2' sowie Pt3-Cl3'-Cl4' und Pt4-Cl3'-Cl4 betragen 129.25 bzw. 127.70°^[10]. Pt-Pt-Bindungen können aufgrund der langen Abstände zwischen Pt1 und Pt2 (3.272(3) Å) sowie Pt3 und Pt4 (3.265(3) Å) ausgeschlossen werden.

Die Silberatome sind nicht linear koordiniert. Darüber hinaus werden – wie auch bei anderen Perhalogenphenyl-Platin-Silber-Komplexen beobachtet – kurze Abstände zu den *o*-Cl-Atomen der C_6Cl_5 -Gruppen gefunden. So hat Ag1 Kontakt zu Cl2 (2.783(14) Å) und Cl26 (2.788(13) Å), und Ag2 hat Kontakt zu Cl20 (2.821(13) Å) und Cl42 (2.867(14) Å). Diese Abstände der Silberatome zu den jeweils genannten beiden *o*-Cl-Atomen sind die kürzesten, die bisher in Pentachlorphenyl-Platin-Silber-Komplexen gemessen wurden^[2, 11]. Wir interpretieren diesen Befund mit einer Übertragung von Elektronendichte *o*-Cl → Ag, die zur Stabilisierung des Clusters beiträgt. Die verbrückenden Chloro-Liganden haben auch engen Kontakt zu den Silberatomen, wenngleich einige dieser Abstände hier etwas länger und ungleichmäßiger sind: Ag1-Cl1' 3.033(11), Ag1-Cl3' 3.145(12), Ag1-Cl4' 3.159(11), Ag2-Cl1' 3.285(11), Ag2-Cl2' 2.826(12), Ag2-Cl3' 3.024(13) Å. Sollten die verbrückenden Chloro-Liganden ebenfalls als Elektronendonoren gegenüber den Silberatomen fungieren, so hätte diese sehr ungewöhnliche Struktur eine weitere, bisher noch nie beobachtete Eigenheit.

Eingegangen am 30. Januar 1989 [Z3149]

- [1] R. Usón, J. Forniés, B. Menjón, F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomás, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4651.
- [2] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4519.
- [3] F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1366.
- [4] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3482.
- [5] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llusar, *Organometallics* 7 (1988) 2279.
- [6] $\text{PtMe}_2(\text{bpy})$ verhält sich ähnlich; G. J. Arsenault, C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 7 (1988) 2094.
- [7] R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, I. Reoyo, *Organometallics* 2 (1983) 1386.
- [8] **4a**: Zu einer Lösung von 0.2000 g (0.1039 mmol) **3a** in 30 mL CH_2Cl_2 werden 0.0213 g (0.1029 mmol) AgClO_4 gegeben. Die Mischung wird unter Lichtausschluß 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt kein AgX aus. Man entfernt das Solvens im Vakuum und versetzt den öligen Rückstand mit 20 mL Ether. Der gebildete Feststoff (eine Mischung aus NBu_4ClO_4 und **4a**) wird zur Beseitigung von NBu_4ClO_4 mit 3 × 5 mL 2-Propanol extrahiert. Ausbeute 83%, Zersetzung bei 188 °C, molare Leitfähigkeit (Aceton, $c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$) $92 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. IR (Nujol), C_6Cl_5 -Gruppen [12]: 845 w, 832 w; $\nu(\text{Pt-C})$ 625 vs; sowie 1332 vs, 1317 vs, 1295 vs, 1216 s, 675 vs; $\nu(\text{Pt-Cl})$ 252 m. – **4b** wird analog hergestellt. Ansatz: 0.2000 g (0.0984 mmol) **3b**, 35 mL CH_2Cl_2 , 0.0204 g (0.0984 mmol) AgClO_4 . **4b** ist instabil in Aceton. Ausbeute 72%, Zersetzung bei 180 °C. IR-Daten ähneln wegen der Anwesenheit der C_6Cl_5 -Gruppen denen von Verbindung **4a**. – **4a** und **4b** ergeben zufriedenstellende Elementaranalysen.

[9] Röntgentaugliche Kristalle von **4a** werden durch langsame Kondensation (ca. 2 Wochen bei –30 °C) von *n*-Hexan in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 erhalten. Röntgenstrukturanalyse: $\text{Pt}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_{44}\text{N}_2\text{C}_{80}\text{H}_{72}$; Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.528(9)$, $b = 42.615(12)$, $c = 19.942(10)$ Å, $\beta = 96.08(5)^\circ$, $V = 12276 \text{ Å}^3$, Größe des Kristalls $0.5 \times 0.25 \times 0.04 \text{ mm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 56 \text{ cm}^{-1}$, 20% Abfall während der Messung, empirische Absorptionskorrektur [13] (minimaler und maximaler Transmissionsfaktor 0.248 bzw. 0.583). Vierkreisdiffraktometer Siemens/Stoe AED 2. Profilangepaßte Intensitäten [14] $3 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Anzahl der Reflexe 12 376, davon 4300 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 6\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [15] und bis $R = 0.071$, $R_w = 0.0677$ [16] verfeinert. Pt-, Ag- und 15 Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das Kohlenstoffgerüst der C_6Cl_5 -Gruppen wurde als idealisierte starre Gruppe mit C-C 1.395 Å verfeinert. Wichtung: $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007 F^2$; 558 Variable. $\Delta/\text{esd}(\text{max}) 0.11$. Höchste Peaks: 5 Peaks zwischen 1.31 und 1.0 e/Å³ in der Nähe der Schweratome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] M. Nardelli, *Comput. Chem.* 7 (1983) 95.

[11] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 525, zit. Lit.

[12] E. Maslowsky, Jr.: *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York 1977, S. 437, zit. Lit.

[13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

[14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* 37 (1981) 22.

[15] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Universität Göttingen 1986.

[16] G. M. Sheldrick, SHELX-76 „Program of Crystal Structure Determination“, University of Cambridge, Cambridge (England) 1976.

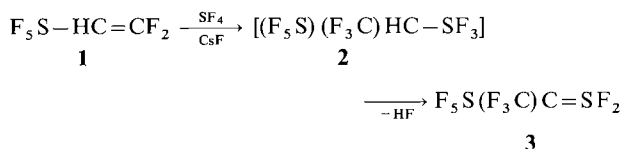
Alkyliden-schwefeldifluoride:

$\text{F}_5\text{S}(\text{F}_3\text{C})\text{C}=\text{SF}_2$ und $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{SF}_2$;

Synthese, Struktur und Strukturvorhersagen **

Von Reinhard Damerius, Konrad Seppelt* und Joseph S. Thrasher

Erstmals erhielten wir bei Isomerisierungsreaktionen zwischen $\text{F}_5\text{S}-\text{HC}=\text{CF}_2$ **1** und $\text{F}_4\text{S}=\text{CH}-\text{CF}_3$ **11** in Gegenwart von hochaktivem CsF eine Verbindung der Formel **3** in winziger Ausbeute. Eine gründliche Untersuchung der Reaktion führte zu einer glatten Synthese dieses ersten Alkyliden-schwefeldifluorids.



Das Alkyliden-schwefeldifluorid **3** ist bei Raumtemperatur eine farblose, stabile Flüssigkeit, dessen Existenz mit den üblichen physikalischen Methoden bewiesen werden konnte. In den übersichtlichen ¹⁹F-Kernresonanzspektren erscheinen F_5S -, F_3C - und $\text{C}=\text{SF}_2$ -Resonanzen deutlich getrennt, aber stets miteinander koppelnd (siehe Experimentelles). Dabei wird beobachtet, daß **3** in Form zweier Isomere im Verhältnis ca. 8:1 vorliegt. Demnach muß die Ebene,

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. R. Damerius
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. J. S. Thrasher
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, Alabama 35487 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch großzügige Bemessung von Rechenzeit durch das Alabama Supercomputer Network gefördert.

gebildet durch die C-Substituenten, den SF₂-Winkel halbieren (siehe Abb. 1).

Eine Isomerenumwandlung wird bis 100 °C nicht beobachtet; daraus kann für die Torsionsbarriere der C=S-Doppelbindung (oder für die Inversionsbarriere der >C=SF_2 -Gruppe) ein Potential von mindestens 100 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden.

Die entsprechende Reaktion von F₃C–HC=CF₂ ergibt in schlechten Ausbeuten (F₃C)₂C=SF₂ **6**, welches wegen seiner charakteristischen Umlagerungsreaktion zu (F₃C)₂FC–SF **7** nicht rein darstellbar ist. Die ¹⁹F-Kernresonanzspektren von **6** zeigen Nichtäquivalenz der F₃C-Gruppen. Legt man dieselben Strukturprinzipien wie bei **3** zugrunde (siehe Abb. 1), ist genau dies zu erwarten.

Es gelang bis jetzt nicht, diese einfache Synthesereaktion auf weitere Olefine auszudehnen.

Die beobachtete strukturelle Rigidität der Verbindungen **3** und **6**, die typisches Merkmal von Doppelbindungen ist, steht in auffallendem Kontrast zur freien Drehbarkeit der C–S-Bindung in den Schwefelyliden **4**^[2]. Auch in der Gesamtheit der Phosphorylide gibt es nur ein Beispiel für eine P–C-Torsionshinderung unterhalb –10 °C, die aber möglicherweise sterische Ursachen hat^[3]. Bei der kürzlich entdeckten Verbindung OFC–HC=SF₂=O wird ein Einfrieren der C=S-Torsion unterhalb –30 °C beobachtet^[4].

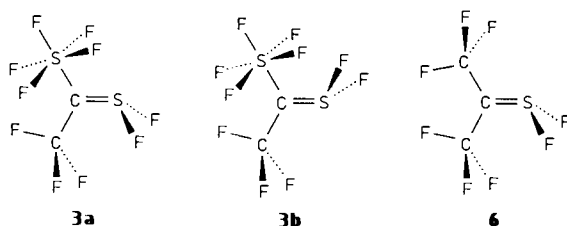
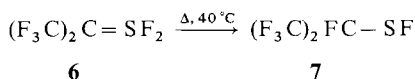
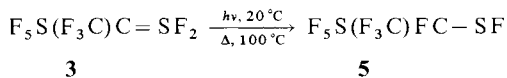
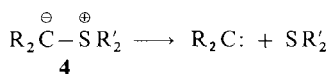


Abb. 1. Strukturmodelle der Alkyliden-schwefeldifluoride **3** (Isomere **3a** und **3b**) sowie **6**.

Auch in der Reaktivität unterscheiden sich die Alkyliden-schwefeldifluoride **3** und **6** von den Schwefelyliden **4**, die hauptsächlich als Carbenlieferanten bekannt sind. **3** und **6** wandeln sich dagegen beim Bestrahlen oder längerem Erhitzen in Sulfenylfluoride **5** bzw. **7** um.



Bisher kennt man nur wenige Sulfenylfluoride^[5–7]; es sind mäßig stabile Derivate des sehr instabilen SF₂^[8]. Die 1,2-Fluorverschiebung erinnert an die Umwandlung von FS–SF in S=SF₂^[9]. Aus thermodynamischer Sicht ist hier die Umkehrung der Stabilität zugunsten der Einfachbindung plausibel: Bei der Umlagerung wird die Bindungsenergie einer CF-Bindung auf Kosten der SF-Bindung gewonnen.

Vereinfacht man die Strukturisomere **3** und **6** zu H₂C=SF₂ und **5** und **7** zu H₂FC–SF, so erhält man Molekülgrößen, deren Struktur und relative Energien mit ab-initio-Methoden verlässlicher Größe [(3–21 G^(*)) – 6–31 G^{**}] berechnet werden können. Grundzustand ist H₂FC–SF in

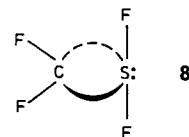
Tabelle 1. ab-initio-Ergebnisse für Alkyliden-schwefeldifluoride R₂C=SF₂ im Vergleich mit Fluoralkyl-sulfenylfluoriden R₂FC–SF. Bindungslängen in pm, E_{tot} in Hartree; bekannte Verbindungen sind fett gedruckt.

$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
160, 167, 178°	160, 172, 182°	157, 162, 108°, 85°
153.6 kJ mol ⁻¹	25.9 kJ mol ⁻¹	99.2 kJ mol ⁻¹
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
159, 157, 108°, 90°	157, 161, 110°, 87°	165, 172, 188°
90.0 kJ mol ⁻¹	175.3 kJ mol ⁻¹	270.6 kJ mol ⁻¹
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
181, 98, 160	178, 98, 161	180, 96, 160
3–21 G ^(*)	6–31 G ^{**}	6–31 G ^{**}
E _{tot} = –1299.83123	E _{tot} = –635.36642	E _{tot} = –833.08723

der *gauche*-Konformation; die anderen Rotamere haben 5–30 kJ mol⁻¹ höhere Energien. H₂C=SF₂ entsprechend den in Abbildung 1 gezeigten Strukturen liegt um 176.3 kJ mol⁻¹ höher. Es hat einen kurzen C=S-Abstand von 157 pm (siehe Tabelle 1; vgl. 155 pm in H₂C=SF₄^[10]).

Das Isomerenpaar **6/7** konnte nur mit dem Basissatz 3–21 G^(*) berechnet werden; hier beträgt der Energieunterschied 90.0 kJ mol⁻¹. Die Energiewerte bei Rotation der =SF₂-Gruppe um 90° gegen die =C(F₃)₂-Gruppe liegen um 91 kJ mol⁻¹ höher; dieses gibt eine qualitative Vorstellung über den C-S-Doppelbindungsanteil, der bei den Alkyliden-schwefeltetrafluoriden zu etwa 122 kJ mol⁻¹ berechnet werden konnte^[11].

Für das Isomerenpaar F₂C=SF₂/F₃C–SF konnte die Berechnung wiederum mit dem größeren Basissatz durchgeführt werden. Dabei wurde überraschend ein weiteres Isomer vorhergesagt, das sogar das zweitstabilste sein sollte: Dieses Molekül ist vollständig planar, und die SF₂-Gruppe ist fast linear. Die C–S-π-Bindung liegt zu 98 % außerhalb der Molekülebene. Daß diese Atomlage einem Minimum auf der Potentialfläche entspricht, ergibt sich daraus, daß alle Eigenwerte der zweiten Ableitungsmatrix positiv sind. Dieses Molekül, welches sich mit gängigen Modellvorstellungen schwer beschreiben läßt, ist eine Herausforderung für den Experi-



mentator. Eine mögliche Modellvorstellung wäre **8**. Wieder einmal konnte gezeigt werden, daß SF₅-Substitution ungewöhnliche Bindungszustände stabilisiert.

Experimentelles

3: 3.8 g (20 mmol) **1**, 2.16 g (20 mmol) SF₄ und 9 g (59 mmol) CsF werden im Edelstahllautoklaven bei 70 °C 3 d gerührt. Fraktionierende Kondensation im dynamischen Vakuum ergibt das Produkt in der –78 °C-Falle. Farblose Flüssigkeit.

sigkeit ($K_p = 64^\circ\text{C}$, extrapoliert aus der Dampfdruckkurve), Gesamtausbeute des Isomerenmischens 84%, Isomerenverhältnis 8:1 (nach ^{19}F -NMR). Raman (fl.): starke Banden bei $\tilde{\nu} = 989.0$ (s, p), 734.5 (s, p), 717.0 (vs, p), 678.0 (vs, p), 466.5 (s, p), 453.5 (vs, p), 406.0 (s, p), 324.0 (s, dp), 314.0 (s, dp), 288.0 (vs, p), 231.0 (s, dp) cm^{-1} ; IR (Gas): starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1274$ (vs), 1228 (vs), 1180 (vs), 901 (vs), 887 (vs), 854 (vs), 834 (s) cm^{-1} ; ^{19}F -NMR (84.25 MHz, CCl_3F), $\text{AB}_4\text{C}_2\text{D}_2$ -Typ, (in Klammern Werte des in kleineren Anteilen gebildeten Isomers): $\delta_A = 73.2$ (77.1), $\delta_B = 80.0$ (86.5), $\delta_C = -3.6$ (-7.5), $\delta_D = -54.6$ (-55.2), $J_{AB} = 147.3$ (144.0), $J_{AC} = 2.0$ (1.5), $J_{AD} = 1.4$ (1.1), $J_{BC} = 20.5$ (23.0), $J_{BD} = 10.1$ (11.1), $J_{CD} = 18.8$ (17.2) Hz; MS: m/z 278 (M^+ , 45% bezogen auf SF_6^+ = 100%) sowie zahlreiche leichtere Fragmente.

5: 1 h Bestrahlung von 3 in Pyrexglas bei 20°C mit einer Hg-Hochdrucklampe ergibt reines 5. Farblose Flüssigkeit ($K_p = 55^\circ\text{C}$, extrapoliert aus der Dampfdruckkurve), Ausbeute quantitativ. Raman (fl.): starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1147.5$ (s, p), 733.0 (s, p), 702.5 (vs, p), 682.0 (vs, p), 402.0 (vs, p), 278.0 (s, p), 244.0 (s, p) cm^{-1} ; IR (Gas): starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1256$ (s), 1240 (s), 1232 (vs), 1216 (vs), 1033 (s), 1028 (s), 905 (vs), 888 (vs), 834 (s), 795 (s) cm^{-1} ; ^{19}F -NMR (84.25 MHz, CCl_3F), $\text{AB}_4\text{C}_2\text{DE}$ -Typ: $\delta_A = 66.4$, $\delta_B = 55.0$, $\delta_C = -73.8$, $\delta_D = -125.0$ (CF), $\delta_E = -329.5$ (SF), $J_{AB} = 146.3$, $J_{BC} = 22.5$, $J_{BD} = 5.4$, $J_{BE} = 3.6$, $J_{CD} = 26.0$, $J_{CE} = 3.6$, $J_{DE} = 11.0$ Hz; MS: m/z 278 (M^+ , 5% bezogen auf S_2^+ = 100%) sowie zahlreiche leichtere Fragmente.

6: 2.64 g (20 mmol) $\text{F}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CF}_2$ [11], 2.16 g (20 mmol) SF_4 und 9 g (59 mmol) CsF werden bei 20°C 5 d im Autoklaven geschüttelt. Es bildet sich das thermisch instabile 6 neben 7, Ausbeute 2%. ^{19}F -NMR (84.25 MHz, CCl_3F), $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_3$ -Typ: $\delta_A = -5.5$, $\delta_B = -55.9$, $\delta_C = -56.4$, $J_{AB} = 16.2$, $J_{AC} = 18.6$, $J_{BC} = 6.3$ Hz. Erwärmen auf 40°C ergibt vollständige Umlagerung zu 7 (physikalische Daten siehe [5]).

ab-initio-Berechnungen: GAUSSIAN-86-Programm, Geometrie-Optimierung mittels 3-21 G(*) (**: d-Orbitale nur am Schwefel), wenn möglich Energieoptimierung dieser Geometrie mit 6-31 G**-Basissatz (**: d-Orbitale an S, C, F, p-Orbitale an H).

Eingegangen am 26. Januar 1989 [Z 3143]

- [1] T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 120 (1987) 815.
- [2] E. F. Perozzi, I. C. Paul in C. J. Sterling (Hrsg.): *The Chemistry of the Sulfonium Group*, Wiley, Chichester 1981; B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: *Organic Chemistry, Vol. 31: „Sulfur Ylides“*, Academic Press, New York 1975.
- [3] B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur* 29 (1986) 23.
- [4] T. Krügerke, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1977.
- [5] R. M. Rosenberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 756.
- [6] F. Seel, W. Gombler, R. Budenz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 706.
- [7] L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 311.
- [8] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 16 (1974) 297.
- [9] B. Solouki, H. Bock, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 665.
- [10] A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 7; H. Bock, J. E. Boogs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 944.
- [11] Synthese von $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CF}_2$ analog $\text{C}_3\text{F}_7-\text{CH}=\text{CF}_2$: J. D. LaZerte, K. J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 910.

Gaschromatographische Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Cycloalkane an permethyliertem β -Cyclodextrin**

Von Volker Schurig*, Hans-Peter Nowotny und Dieter Schmalzing

Die Enantiomerentrennung einfacher, unfunktionalisierter, gesättigter Kohlenwasserstoffe ist eine Herausforderung^[1], da alle Verfahren ausscheiden, die auf Diastereomerbildung oder chemischer, diastereomerer Wechselwirkung mit chiralen Matrices (NMR, GC)^[2] beruhen. Selbst die Bestimmung der optischen Reinheit ist oft durch unbekannte maximale spezifische Rotationen erschwert. Wäh-

rend unsere 1981 aufgenommenen Versuche zur gaschromatographischen Enantiomerentrennung von Tetraalkylmethanen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{C}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) an Glaskapillarsäulen, die mit permethyliertem β -Cyclodextrin in Polysiloxanlösung belegt waren, bisher scheiterten^[3], erwiesen sich peralkylierte Cyclodextrine zur Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Olefine als geeignet^[4, 5]. Auch an gepackten Säulen, die mit α -Cyclodextrin in Formamid belegt waren, gelang trotz schlechter Effizienz die Enantiomerentrennung von *trans*-Pinan (halbquantitativ) und von *cis*-Pinan^[6] sowie die Diastereomerentrennung von *cis/trans*-Dimethylcycloalkanen; die chiralen Isomere wurden dabei aber nicht in die Enantiomere getrennt^[7].

Die quantitative gaschromatographische Enantiomerentrennung einer Reihe von Alkylcyclohexanen gelang nunmehr an dem von uns schon früher verwendeten permethylierten β -Cyclodextrin in OV-1701 auf Glaskapillarsäulen zwischen 23 und 60°C (vgl. Abb. 1 und Tabelle 1).

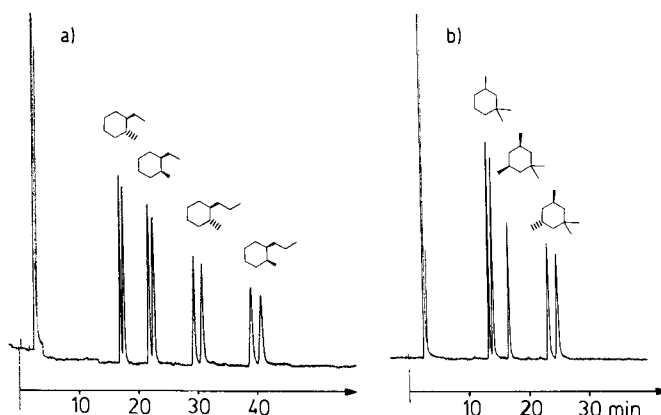


Abb. 1. a) Enantiomerentrennung von *trans*- und *cis*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan und *trans*- und *cis*-1-Methyl-2-propylcyclohexan an einer Glaskapillarsäule (25 m x 0.25 mm innerer Durchmesser), belegt mit 10% Heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin in OV-1701 (0.08 m). Ofentemperatur 50°C ; Trägergasdruck 0.7 bar Helium. b) Enantiomeren- und Diastereomerentrennung von 1,1,3-Trimethylcyclohexan und *cis*- und *trans*-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan; Bedingungen wie bei a), jedoch Ofentemperatur 45°C .

Tabelle 1. Gaschromatographische Daten der Enantiomerentrennung an Permethyli- β -Cyclodextrin in OV-1701.

Verbindung	T [$^\circ\text{C}$]	p [bar]	Trennfaktor α	Auflösung R_s
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	23	1.0	1.06	0.85
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	23	1.0	1.07	1.28
<i>cis</i> -1-Ethyl-2-methylcyclohexan	60	0.7	1.04	1.40
<i>trans</i> -1-Ethyl-2-methylcyclohexan	60	0.7	1.03	1.00
<i>cis</i> -1-Methyl-2-propylcyclohexan	60	1.0	1.03	1.60
<i>trans</i> -1-Methyl-2-propylcyclohexan	60	1.0	1.04	1.69
1,1,3-Trimethylcyclohexan	60	0.7	1.05	1.47
<i>trans</i> -1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan	60	0.7	1.05	2.00
<i>cis</i> -Pinan	40	1.0	1.10	2.28
<i>trans</i> -Pinan	40	1.0	1.03	0.89

Da sowohl die Enantiomere von *cis*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan als auch von *cis*-1-Methyl-2-propylcyclohexan getrennt werden, sollte die Cyclodextrinphase prinzipiell die Enantiomere des homologen *cis*-1,2-Dimethylcyclohexans, dessen Sesselkonformation chiral ist, diskriminieren. Schnelles Umklappen des Sessels führt jedoch (ohne Konfigurationsänderung an den Chiralitätszentren) zur Bildung des enantiomeren Konformers (Schema 1)^[8]. Das Auftreten nur eines Peaks wird daher als interessantes Beispiel einer extrem schnellen Enantiomerisierung („Peak-Koaleszenz zweiter Art“^[9]) gedeutet.

[*] Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. H.-P. Nowotny, Dipl.-Chem. D. Schmalzing
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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