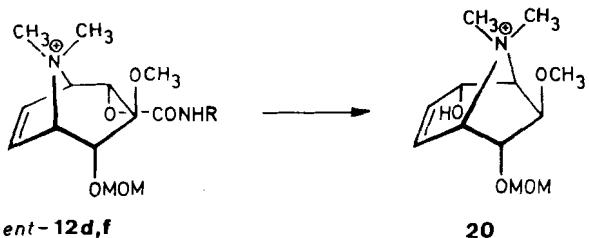


8-Azabicyclo[3.2.1]non-3-en-Gerüst mit bestimmten Basensystemen und Resten R selektiv, wenn nicht gar spezifisch, angesteuert werden kann. So entsteht z. B. **20** ($[\alpha]_D^{25} = -62$



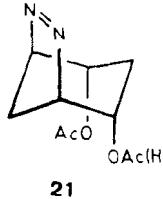
($c = 0.08, \text{CH}_3\text{CN}; J_{1,2} = J_{4,5} = J_{5,6} = 5.3, J_{1,7} = 0, J_{2,3} = 1.7, J_{3,4} = 10.5, J_{6,7} = 3.0 \text{ Hz}$) mit $t\text{BuOK}/t\text{BuOH}$ (25°C) aus *ent*-**12d** ($J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5, J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5, J_{5,6} = J_{6,7} = 1.5 \text{ Hz}$) in 85% (neben 9% *ent*-**13d**) und aus *ent*-**12f** in 100% Ausbeute (1–3 mmol).

Eingegangen am 28. April 1988 [Z 3313]

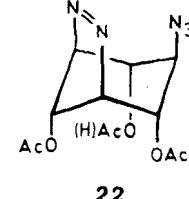
- [1] R. Schwesinger, W. Fritzsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115** (1982) 946.
- [2] J. Schubert, R. Schwesinger, L. Knothe, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 2009; R. Kühlmeyer, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3429; R. Kühlmeyer, B. Seitz, T. Weller, H. Fritz, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] B. Seitz, R. Kühlmeyer, T. Weller, W. Meier, C. Ludin, R. Schwesinger, L. Knothe, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] P. Becker, *Dissertation*, Universität Freiburg 1985; C. Kaiser, *Dissertation*, Universität Freiburg 1979.
- [5] C. Rücker, W. Seppelt, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1801.
- [6] M. Keller, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [7] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren ^1H - (250, 400 MHz), ^{13}C -NMR (100.6 MHz), IR, MS und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise **2b**: $\text{Fp} = 88\text{--}89^\circ\text{C}$ (CCl_4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1755$ (C=O), 2166 cm^{-1} (N_3); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.64$ (d, 5,6-H), 5.01 (dd, 1,3-H), 4.20 (dd, 4,7-H), 3.49 (s, OCH_3), 3.46 (t, 2-H), 2.21 (s, 2OAc); $J_{1,2} = J_{2,3} = 8.3, J_{1,7} = J_{3,4} = 9.3, J_{4,5} = J_{6,7} = 1.8 \text{ Hz}$. – **3b**: $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$ (Methanol); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720$ (C=O), 1645 (C=C), 1235 cm^{-1} (C-O); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.06$ (br.s, 6,7-H), 4.87 (dd, 2,4-H), 3.65 (d, 1,5-H), 3.35 (s, OCH_3), 3.26 (t, 3-H), 2.24 (s, NCH_3), 2.08 (s, 2OAc); $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5, J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5 \text{ Hz}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 170.2$ (C=O), 130.1 (d, C-6,7), 81.2 (d, C-3), 73.5 (d, C-2,4), 67.9 (d, C-1,5), 59.1 (q, OCH_3), 40.4 (q, NCH_3), 21.2 (q, OCOCH_3). – **6b**: farbloses Öl; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1730$ (C=O), 1645 cm^{-1} (C=C); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.79$ (dd, 3-H), 5.67 (dt, 4-H), 5.63 (m, 2-H), 5.02 (dd, 6-H), 4.08 (d, 5-H), 3.73 (t, 1-H), 3.33 (t, 7-H), 3.32 (s, OCH_3), 2.58 (s, NCH_3), 2.14 (s, OAc), 2.09 (s, OAc); $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{6,7} = 5.2, J_{2,3} = 4.2, J_{3,4} = J_{4,5} = 1.0, J_{3,4} = 10.5, J_{5,6} = 3.5 \text{ Hz}$. – *ent*-**12d**: $\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1725$ (C=O); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.32$ (br.s, NH), 7.52–7.05 (m, 5H), 6.44 (br.s, 6,7-H), 5.18 (dd, 2-H), 4.79 (s, OCH_3), 4.70 (dd, 1-H), 4.56 (dd, 5-H), 4.11 (dd, 4-H), 3.48 (s, OCH_3), 3.42 (s, OCH_3), 3.40 (t, 3-H), 3.29 (s, NCH_3 syn), 3.24 (s, NCH_3 anti); $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5, J_{1,7} = J_{5,6} = 1.5, J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5 \text{ Hz}$. – *ent*-**13d**: $\text{Fp} = 107^\circ\text{C}$ (Methanol); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1742$ (C=O), 1673 cm^{-1} (C=C); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.52\text{--}7.13$ (m, 5H), 5.85 (ddd, 5-H), 5.66 (dd, 6-H), 5.38 (ddd, 7-H), 4.81 und 4.76 (d, OCH_2), 4.78 (t, 1-H), 3.94 (dd, 3-H), 3.64 (s, OCH_2OCH_3), 3.52 (s, OCH_3), 3.38 (dd, 2-H), 2.85 (dd, 4-H), 2.32 (s, NCH_3); $J_{1,2} = J_{1,7} = 9.0, J_{2,3} = J_{\text{ch}_2} = 7.5, J_{3,4} = J_{4,5} = 6.8, J_{5,6} = 11.3, J_{5,7} = 3.0, J_{6,7} = 2.6 \text{ Hz}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 154.4$ (s, C=O), 136.7 (s, C_s), 129.2 (d, 2C_m), 128.9 (d, C-5), 128.5 (d, C-6), 124.6 (d, C_p), 120.3 (d, 2C_n), 96.5 (t, OCH_2), 84.4 (d, C-2), 76.1 (d, C-3), 75.8 (d, C-1), 66.8 (d, C-4), 61.7 (q, OCH_3), 55.8 (d, C-7), 55.7 (q, OCH_3), 43.7 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); MS (70 eV): m/z 363 (M^+ , 100%), 165 (50%), 88 (47%). – *ent*-**14d**: farbloses Öl; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.4\text{--}7.1$ (m, 5H), 5.77 (m, 5,6-H), 5.31 (d, 1-H), 5.04 (dd, 3-H), 4.38 (br.s, NH), 3.49 (s, OCH_3), 3.39 (m, 4,7-H), 3.29 (m, 2-H), 2.25 (s, NCH_3), 2.07 (s, OAc), 2.02 (s, OAc); $J_{2,3} = 10.5, J_{3,4} = 6.9 \text{ Hz}$.
- [8] Y.-F. Wang, C. S. Chen, G. Girdaukas, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3695; G. M. R. Tombo, H.-P. Schär, X. F. I. Busquets, O. Ghisalba, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5707; G. Guanti, L. Banfi, E. Narisano, R. Riva, S. Thea, *ibid.* **27** (1986) 4639; D. H. G. Crout, V. S. B. Gaudet, K. Laumen, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 808; K. Yamamoto, H. Ando, H. Chikamatsu, *ibid.* **1987**, 334; V. Kerscher, W. Kreiser, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 531; M. Eberle, M. Egli, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 1; M. Ohno, S. Kobayashi, K. Adachi in M. P.

Schneider (Hrsg.): *Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis*, Reidel, Dordrecht, Holland 1986, S. 123; T. Kuhn, C. Tam, A. Riesen, M. Zehnder, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 693.

- [9] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 512; S. Yamaguchi („Nuclear Magnetic Resonance Analysis Using Chiral Derivatives“) in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, S. 125.
- [10] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3732.
- [11] Bei PLE-Hydrolysen analoger Bicyclo[3.2.1]octan-di(tri)ester wurden vergleichbar hohe ee-Werte erreicht; z. B. erhielt man aus **21** 100%, aus **22** 70% des jeweiligen Monoacetats („vorne“ bzw. „hinten“; ee = 92% bzw. > 99%).



21



22

[12] T. Francis, M. P. Thorne, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 24.

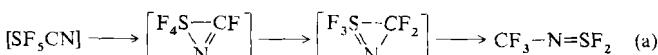
[13] R. Schwesinger, *Chimia* **39** (1985) 269; R. Schwesinger, H. Schlempfer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1167.

Schwefelcyanid-pentafluorid, $\text{SF}_5\text{CN}^{**}$

Von Oliver Lösking und Helge Willner *

Seit der Entdeckung von $\text{SF}_5\text{Cl}^{[1]}$ hat sich die SF_5 -Chemie sehr schnell entwickelt – eine Chemie, die wegen der sperrigen, kinetisch stabilen SF_5 -Gruppe und des hochgeladenen Schwefelatoms besonderes Interesse beansprucht. Gut untersucht sind das reaktive SF_5Br und das inerte S_2F_{10} neben vielen $\text{SF}_5\text{-C}$ -, $\text{SF}_5\text{-N}$ - und $\text{SF}_5\text{-O}$ -Verbindungen (Übersichten: ^[2–4]). Der Nachweis der einfachsten SF_5 -Verbindungen mit formal sp-hybridisiertem C-Atom oder N-Atom, SF_5CN bzw. SF_5NC , blieb bisher jedoch aus.

Zwar wurde schon 1959 über die erfolgreiche Synthese von SF_5CN durch Fluorierung von Methylthiocyanat berichtet^[5], doch stellte sich heraus, daß Siedepunkt und spektroskopische Daten eindeutig dem Isomer $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_2$ entsprachen^[6]. Auch alle weiteren Synthesevereuche wie die Umsetzung von $(\text{FCN})_3$ mit SF_4 in Gegenwart von $\text{CsF}^{[7]}$, die photochemische Reaktion zwischen S_2F_{10} und $(\text{CN})_2^{[8]}$ und die Methatene zwischen CsSF_5 und $\text{BrCN}^{[9]}$ führten nicht zum Ziel. In allen Fällen bildete sich aber unter anderem $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_2$. Aufgrund dieser Beobachtung wurde schließlich angenommen, daß SF_5CN sehr leicht isomerisiert [Gl. (a)]^[10].



Wir konnten nun erstmals das überraschend stabile SF_5CN herstellen, über das hier berichtet wird. In der nachfolgenden Zuschrift ist die Synthese von Schwefelpentafluorid-isocyanid, SF_5NC , beschrieben^[10].

Zur Synthese von SF_5CN wurde eine Lösung von Dirhodan in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan mit verdünntem

* Prof. Dr. H. Willner, Dr. O. Lösking
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. W. Hofer vom Institut für Organische Chemie der Universität Hannover für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Fluor ($F_2:N_2 = 1:10$) bei $-20^\circ C$ umgesetzt. Das entstandene Produktgemisch wurde bei $-183^\circ C$ aus dem Gasstrom ausgefroren und mitkondensiertes Lösemittel im Vakuum durch fraktionierende Kondensation bei $-120^\circ C$ entfernt. Das so vorgetrennte Gemisch aus ca. 10% SF_5CN , 3% SF_6 , 30% SF_4 , 40% SOF_2 , 8% NSF_3 , 4% $(FCN)_3$ und 5% CF_3NSF_2 wurde auf wässrige 2 M KOH-Lösung kondensiert und bei Raumtemperatur einige Minuten geschüttelt. Das von SF_4 , SOF_2 und $(FCN)_3$ befreite, über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknete Gemisch ließ sich durch wiederholte fraktionierende Kondensation im Vakuum in einer Kühlfallenserien von $-127^\circ C$, $-140^\circ C$ und $-196^\circ C$ vollständig auftrennen. Nach den IR-, Raman-, UV- und ^{19}F -NMR-Spektren bestand die Mittelfaktion aus SF_5CN mit weniger als 1% Verunreinigungen (CF_3NSF_2 , NSF_3). Bezogen auf umgesetztes $(SCN)_2$ betrug die Ausbeute etwa 5%.

Schwefelcyanid-pentafluorid ist ein bei Raumtemperatur stabiles, farbloses Gas mit einem Siedepunkt von $-25^\circ C$ und einem Tripelpunkt von $-107^\circ C$. Im Bereich von -100 bis $-30^\circ C$ lässt sich seine Dampfdruckkurve durch die Gleichung

$$\log_{10}(p/1013) = -(A/T) + B$$

mit $A = 1244\text{ K}$ und $B = 5.017$ beschreiben (p in mbar, T in K). Bemerkenswert ist, daß SF_5CN nicht spontan zu CF_3NSF_2 isomerisiert, wie bislang vermutet wurde. Selbst die Pyrolyse in einem Korundrohr bei $350^\circ C$, ca. 10^{-4} mbar und einer Verweilzeit von ca. 10^{-3} s übersteht die Verbindung unzersetzt. Unter gleichen Bedingungen zerfallen ca. 50% S_2F_{10} zu SF_4 und SF_6 und >90% SF_5Br zu SF_4 und BrF , wie Matrixisolationsexperimente zeigten. Die Molmasenbestimmung nach *Regnault* ergab einen Wert von $154 \pm 2\text{ g mol}^{-1}$, der sehr gut mit der berechneten Molmasse von 153.1 g mol^{-1} übereinstimmt.

Das IR-Spektrum der gasförmigen Substanz (Abb. 1) zeigt bei 2235 cm^{-1} die charakteristische CN-Valenzschwin-

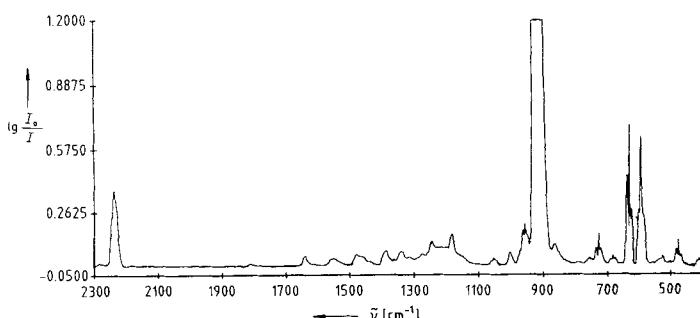


Abb. 1. IR-Spektrum von SF_5CN in der Gasphase, $p = 7\text{ mbar}$, optische Weglänge = 20 cm.

gung; die entsprechende Bande des Isocyanids liegt bei 2080 cm^{-1} ^[10]. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von CF_3CN ($\nu_{CN} = 2278\text{ cm}^{-1}$ ^[11]) und CF_3NC ($\nu_{NC} = 2133\text{ cm}^{-1}$ ^[12]), die wegen der stärkeren Kopplung mit der XC- bzw. XN-Valenzschwingung etwas größer sind. Daß in der neuen Verbindung tatsächlich eine Nitrilgruppe mit SF_5C -Verknüpfung vorliegt, läßt sich durch Vergleich der gemessenen Frequenzverschiebungen der CN-Valenzschwingung von ^{13}C - und ^{15}N -haltigen Isotopomeren mit Werten aus Modellrechnungen beweisen [Tabelle 1; die gemessenen Frequenzverschiebungen stammen von matrixisoliertem SF_5CN (Ar-Matrix, 14 K) mit natürlichem Gehalt an ^{13}C und ^{15}N]. Analoge Rechnungen wurden an Me_3SiN und Me_3SiNC durchgeführt^[13].

Tabelle 1. Berechnete Isotopenverschiebungen der CN-Valenzschwingung.

		$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	[a]
		^{13}C	^{15}N	
SF_5CN	$(SF_5)-C$	630	52 (51.1)	30 (29.5)
	$C \equiv N$	2235		
SF_5NC	$(SF_5)-N$	630	42.5	38
	$N \equiv C$	2235		

[a] Gemessene Werte in Klammern.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (188.5 MHz, CD_2Cl_2 , CCl_3F int.) der neuen Verbindung, gemessen bei $-40^\circ C$, zeigten sich das typische AB_4 -Spinsystem einer SF_5 -Gruppe mit insgesamt neun Linien des axialen Fluoratoms (A) und zwei Multiplets der vier äquatorialen Fluoratome (B). Mit den Parametern $\delta_A = -61.4$, $\delta_B = -80.1$; $J_{AB} = 163$, $J_{BB} = 0$ und $J_{BB'} = 2\text{ Hz}$ ließ sich das Spektrum simulieren – Werte, die für SF_5 -Verbindungen typisch sind. An einigen Linien sind an der niederfrequenten Seite die Signale des ^{34}S -Isotopomers zu erkennen, womit das Vorliegen einer SF_5 -Verbindung eindeutig belegt ist.

Eine Strukturbestimmung durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung ist in Arbeit.

Eingegangen am 19. Januar 1989 [Z 3131]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. L. Roberts, N. H. Ray, *J. Chem. Soc.* 1960, 665.
- [2] A. Senning (Hrsg.): *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Dekker, New York 1982.
- [3] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Ergänzungsband 2*, Springer, Berlin 1978.
- [4] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Band 32, Teil 1*, Springer, Berlin 1977.
- [5] J. A. Attaway, R. H. Groth, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3599.
- [6] W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 551.
- [7] J. E. Griffiths, D. F. Sturman, *Spectrochim. Acta A* 25 (1969) 1355.
- [8] B. Cohen, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1782.
- [9] M. D. Vorob'ev, A. S. Filatov, M. A. Englin, *Zh. Obshch. Khim.* 43 (1973) 1653.
- [10] J. S. Thrasher, K. V. Madappat, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [11] J. A. Faniran, H. F. Shurvell, *Spectrochim. Acta A* 26 (1970) 1459.
- [12] D. Lenz, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 523.
- [13] H. R. Linton, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 58 (1958) 990.

Schwefelpentafluorid-isocyanid, SF_5NC **

Von Joseph S. Thrasher* und Krishnan V. Madappat

Von den sechs denkbaren Chalkogenpentafluorid-cyanaten und -isocyanaten sind vier bekannt: $SF_5N=C=O$, $SeF_5O-C \equiv N$, $TeF_5N=C=O$ sowie $SF_5O-C \equiv N$, das erst kürzlich beschrieben wurde^[11]. Demgegenüber existiert kein einziger einwandfreier Bericht über Chalkogenpentafluorid-cyanide oder -isocyanide. Bekannt sind fehlerhafte und erfolglose Versuche, SF_5CN zu synthetisieren^[2-7]. Viele andere Arbeitsgruppen interessierten sich ebenfalls für die-

[*] Prof. J. S. Thrasher, K. V. Madappat
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Staat Alabama und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. Wir danken Dr. Matthew Clark für seine Mitwirkung bei den AM1-Berechnungen, Dr. Jon B. Nielsen für die technische Unterstützung und Prof. Dr. Helge Willner für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.