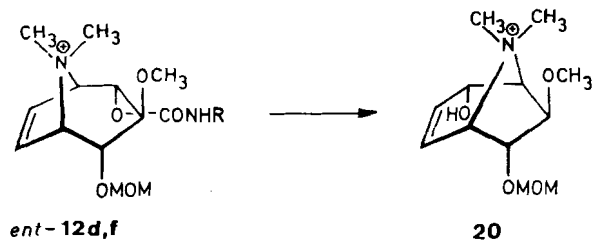


8-Azabicyclo[3.2.1]non-3-en-Gerüst mit bestimmten Basensystemen und Resten R selektiv, wenn nicht gar spezifisch, angesteuert werden kann. So entsteht z. B. **20** ( $[\alpha]_D^{25} = -62$



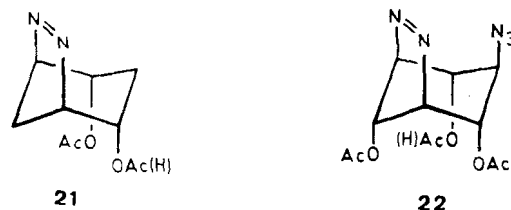
( $c = 0.08$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $J_{1,2} = J_{4,5} = J_{5,6} = 5.3$ ,  $J_{1,7} = 0$ ,  $J_{2,3} = 1.7$ ,  $J_{3,4} = 10.5$ ,  $J_{6,7} = 3.0$  Hz) mit  $t\text{BuOK}/t\text{BuOH}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) aus **ent-12d** ( $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5$ ,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 1.5$  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. Köhlmeier, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3429; R. Köhlmeier, B. Seitz, T. Weller, H. Fritz, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, im Druck.  
 [3] B. Seitz, R. Köhlmeier, 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 [ $^1\text{H}$ - (250, 400 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise **2b**:  $\text{Fp} = 88-89^\circ\text{C}$  ( $\text{CCl}_4$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1755$  (C=O),  $2166\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.64$  (d, 5,6-H), 5.01 (dd, 1,3-H), 4.20 (dd, 4,7-H), 3.49 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.46 (t, 2-H), 2.21 (s, 2 OAc);  $J_{1,2} = J_{2,3} = 8.3$ ,  $J_{1,7} = J_{3,4} = 9.3$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} = 1.8$  Hz. – **3b**:  $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$  (Methanol); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1720$  (C=O),  $1645$  (C=C),  $1235\text{ cm}^{-1}$  (C–O);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.06$  (br.s, 6,7-H), 4.87 (dd, 2,4-H), 3.65 (d, 1,5-H), 3.35 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.26 (t, 3-H), 2.24 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2.08 (s, 2 OAc);  $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5$  Hz;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$  (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,  $\text{OCH}_3$ ), 40.4 (q,  $\text{NCH}_3$ ), 21.2 (q,  $\text{OCOCH}_3$ ). – **6b**: farbloses Öl; IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1730$  (C=O),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.79$  (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,  $\text{OCH}_3$ ), 2.58 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2.14 (s, OAc), 2.09 (s, OAc);  $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{6,7} = 5.2$ ,  $J_{2,3} = 4.2$ ,  $J_{2,4} = J_{4,5} = 1.0$ ,  $J_{3,4} = 10.5$ ,  $J_{5,6} = 3.5$  Hz. – **ent-12d**:  $\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1725\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.32$  (br.s, NH), 7.52–7.05 (m, 5H), 6.44 (br.s, 6,7-H), 5.18 (dd, 2-H), 4.79 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (dd, 1-H), 4.56 (dd, 5-H), 4.11 (dd, 4-H), 3.48 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.42 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.40 (t, 3-H), 3.29 (s,  $\text{NCH}_3$  syn), 3.24 (s,  $\text{NCH}_3$  anti);  $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{1,7} = J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.5$  Hz. – **ent-13d**:  $\text{Fp} = 107^\circ\text{C}$  (Methanol); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1742$  (C=O),  $1673\text{ cm}^{-1}$  (C=C);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.52-7.13$  (m, 5H), 5.85 (ddd, 5-H), 5.66 (dd, 6-H), 5.38 (ddd, 7-H), 4.81 und 4.76 (d,  $\text{OCH}_2$ ), 4.78 (t, 1-H), 3.94 (dd, 3-H), 3.64 (s,  $\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.52 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.38 (dd, 2-H), 2.85 (dd, 4-H), 2.32 (s,  $\text{NCH}_3$ );  $J_{1,2} = J_{1,7} = 9.0$ ,  $J_{2,3} = J_{6,7} = 7.5$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 6.8$ ,  $J_{5,6} = 11.3$ ,  $J_{5,7} = 3.0$ ,  $J_{6,7} = 2.6$  Hz;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.4$  (s, C=O), 136.7 (s,  $\text{C}_2$ ), 129.2 (d,  $\text{C}_m$ ), 128.9 (d, C-5), 128.5 (d, C-6), 124.6 (d,  $\text{C}_p$ ), 120.3 (d,  $\text{C}_2$ ), 96.5 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 84.4 (d, C-2), 76.1 (d, C-3), 75.8 (d, C-1), 66.8 (d, C-4), 61.7 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 55.8 (d, C-7), 55.7 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 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;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4-7.1$  (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,  $\text{OCH}_3$ ), 3.39 (m, 4,7-H), 3.29 (m, 2-H), 2.25 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2.07 (s, OAc), 2.02 (s, OAc);  $J_{2,3} = 10.5$ ,  $J_{3,4} = 6.9$  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. Tamm, 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 Derivates“) 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.  $>99\%$ ).



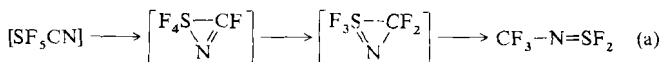
- [12] T. Francis, M. P. Thorne, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 24.  
 [13] R. Schwesinger, *Chimia* **39** (1985) 269; R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1167.

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

Von Oliver Lösing und Helge Willner\*

Seit der Entdeckung von  $\text{SF}_5\text{Cl}^{[1]}$  hat sich die  $\text{SF}_5$ -Chemie sehr schnell entwickelt – eine Chemie, die wegen der sperrigen, kinetisch stabilen  $\text{SF}_5$ -Gruppe und des hochgeladenen Schwefelatoms besonderes Interesse beansprucht. Gut untersucht sind das reaktive  $\text{SF}_5\text{Br}$  und das inerte  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  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  $\text{SF}_5$ -Verbindungen mit formal sp-hybridisiertem C-Atom oder N-Atom,  $\text{SF}_5\text{CN}$  bzw.  $\text{SF}_5\text{NC}$ , blieb bisher jedoch aus.

Zwar wurde schon 1959 über die erfolgreiche Synthese von  $\text{SF}_5\text{CN}$  durch Fluorierung von Methylthiocyanat berichtet $^{[5]}$ , doch stellte sich heraus, daß Siedepunkt und spektroskopische Daten eindeutig dem Isomer  $\text{CF}_3\text{-N=SF}_2$  entsprachen $^{[6]}$ . Auch alle weiteren Synthesversuche wie die Umsetzung von  $(\text{FCN})_3$  mit  $\text{SF}_4$  in Gegenwart von  $\text{CsF}^{[7]}$ , die photochemische Reaktion zwischen  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  und  $(\text{CN})_2^{[8]}$  und die Methatese zwischen  $\text{CsSF}_5$  und  $\text{BrCN}^{[9]}$  führten nicht zum Ziel. In allen Fällen bildete sich aber unter anderem  $\text{CF}_3\text{-N=SF}_2$ . Aufgrund dieser Beobachtung wurde schließlich angenommen, daß  $\text{SF}_5\text{CN}$  sehr leicht isomerisiert [Gl. (a)] $^{[9]}$ .



Wir konnten nun erstmals das überraschend stabile  $\text{SF}_5\text{CN}$  herstellen, über das hier berichtet wird. In der nachfolgenden Zuschrift ist die Synthese von Schwefelpentafluorid-isocyanid,  $\text{SF}_5\text{NC}$ , beschrieben $^{[10]}$ .

Zur Synthese von  $\text{SF}_5\text{CN}$  wurde eine Lösung von Dirhoda in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan mit verdünntem

[\*] Prof. Dr. H. Willner, Dr. O. Lösing  
 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  $-20^\circ\text{C}$  umgesetzt. Das entstandene Produktgemisch wurde bei  $-183^\circ\text{C}$  aus dem Gasstrom ausgefroren und mitkondensiertes Lösemittel im Vakuum durch fraktionierende Kondensation bei  $-120^\circ\text{C}$  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 Kühlfallenserie von  $-127^\circ\text{C}$ ,  $-140^\circ\text{C}$  und  $-196^\circ\text{C}$  vollständig auftrennen. Nach den IR-, Raman-, UV- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bestand die Mittelfraktion 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  $-25$  und einem Tripelpunkt von  $-107^\circ\text{C}$ . Im Bereich von  $-100$  bis  $-30^\circ\text{C}$  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  $350^\circ\text{C}$ , 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 Molmassenbestimmung nach *Regnault* ergab einen Wert von  $154 \pm 2 \text{ g mol}^{-1}$ , der sehr gut mit der berechneten Molmasse von  $153.1 \text{ g mol}^{-1}$  übereinstimmt.

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

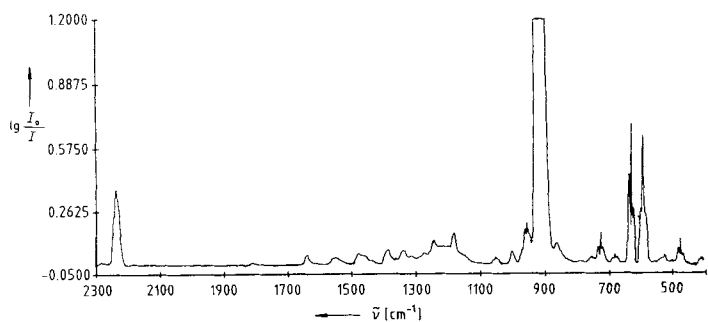


Abb. 1. IR-Spektrum von  $SF_5CN$  in der Gasphase.  $p = 7 \text{ mbar}$ , optische Weglänge =  $20 \text{ cm}$ .

gung; die entsprechende Bande des Isocyanids liegt bei  $2080 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup>. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von  $CF_3CN$  ( $\nu_{CN} = 2278 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>) und  $CF_3NC$  ( $\nu_{NC} = 2133 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[12]</sup>), die wegen der stärkeren Kopplung mit der XC- bzw. XN-Valenzschwingung etwas größer sind. Daß in der neuen Verbindung tatsächlich eine Nitrilgruppe mit  $SF_5$ -C-Verknüpfung vorliegt, läßt sich durch Vergleich der gemessenen Frequenzverschiebungen der CN-Valenzschwingung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -haltigen Isotopomeren mit Werten aus Modellrechnungen beweisen [Tabelle 1; die gemessenen Frequenzverschiebungen stammen von matrixisoliertem  $SF_5CN$  (Ar-Marix, 14 K) mit natürlichem Gehalt an  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$ ]. Analoge Rechnungen wurden an  $Me_3SiN$  und  $Me_3SiNC$  durchgeführt<sup>[13]</sup>.

Tabelle 1. Berechnete Isotopenverschiebungen der CN-Valenzschwingung.

			Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ [a]	
			$^{13}\text{C}$	$^{15}\text{N}$
$SF_5CN$	$(SF_5)-C$	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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (188.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $CCl_3F$  int.) der neuen Verbindung, gemessen bei  $-40^\circ\text{C}$ , zeigten sich das typische  $AB_4$ -Spinsystem einer  $SF_5$ -Gruppe mit insgesamt neun Linien des axialen Fluoratoms (A) und zwei Multipletts 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  $^{34}\text{S}$ -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. Lentz, *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<sup>[1]</sup>. Demgegenüber existiert kein einziger einwandfreier Bericht über Chalkogenpentafluorid-cyanide oder -isocyanide. Bekannt sind fehlerhafte und erfolglose Versuche,  $SF_5CN$  zu synthetisieren<sup>[2–7]</sup>. 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.