

Man erhält nach Methode A und B dünne (10–30 μm) schwarze, glänzende Kristallnadeln von ca. 1–15 mm Länge. Ihr strukturloses IR-Spektrum (KBr) im Bereich von 4000–600 cm^{-1} deutet bereits auf hohe elektrische Leitfähigkeit^[13]. Sie wird durch Pulverleitfähigkeiten^[14] von ca. 0.1–0.2 S cm^{-1} und Einkristall-Leitfähigkeiten^[15] von 100 bis 500 S cm^{-1} bestätigt, welche die der Komponenten^[2b, 3, 4b, 4c] fast erreicht.

Daß tatsächlich Mischkristalle vorliegen und nicht nur elementaranalytisch ununterscheidbare Mischungen, zeigen folgende Befunde:

- 1) In mehreren Einkristallen von **3k** ließen sich massenspektrometrisch sowohl Brom als auch Iod nachweisen.
- 2) Das Röntgenpulverdiagramm von **3i** zeigt Reflexe, die keiner der beiden Komponenten zugeordnet werden können^[12]. Ihre große Halbwertsbreite und das starke Rauschen deuten auf eine starke Fehlordnung, vermutlich infolge statistischer Verteilung der Komponenten.
- 3) Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die anderenorts ausführlich diskutiert wird^[16], weicht signifikant von der der Komponenten-Kupfersalze ab, wobei sich drei Typen mit metallischer Leitfähigkeit unterscheiden lassen: a) Legierungen, die zwischen 180–120 K einen scharfen Phasenübergang zum Halbleiter aufweisen (**3g** und **3i**); b) Legierungen mit einem sehr breiten Phasenübergang zum Halbleiter (**3a** und **3b**); c) Legierungen, deren Leitfähigkeit bis 4 K ansteigt (**3c**, **3f** und **3k–m**).

Bemerkenswert ist der Fall **3k** (Abb. 1): Obwohl die Komponente [2,5-Br,Me-DCNQI]₂Cu bei 150 K durch einen

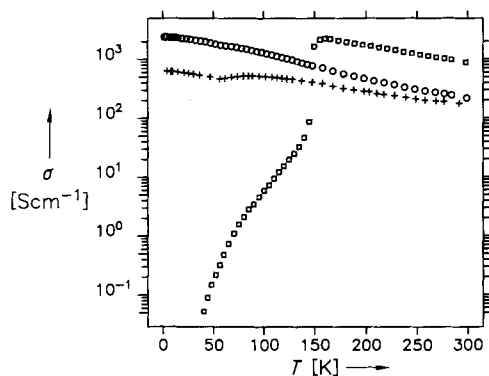


Abb. 1. Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten σ von [2,5-Br,Me-DCNQI]₂Cu (□□□) und [2,5-I,Me-DCNQI]₂Cu (○○○) mit der Legierung **3k** (+ + +) aus beiden Komponenten.

scharfen Phasenübergang zum Halbleiter charakterisiert ist^[4c, 5], wird im Mischkristall mit [2,5-I,Me-DCNQI]₂Cu der Zusammenbruch der Leitfähigkeit unterbunden. Der Phasenübergang ist im Bereich von 90–20 K nur noch schwach angedeutet. Beim weiteren Abkühlen wird er offenbar rückgängig gemacht, so daß die Leitfähigkeit bis 4 K auf 600 S cm^{-1} ansteigt.

Die Untersuchungen werden auf tertiäre^[16] und quartäre Legierungen des gleichen Typs ausgedehnt, deren erste Beispiele bereits synthetisiert wurden.

Experimentelles

Methode A: Man elektrolysiert galvanostatisch in einer Dreikammerzelle mit Pt-Drahtkathode je 200–400 μmol **1** und **2** und 200–300 μmol CuBr_2 in 60 mL Acetonitril bei 30–50 μA 4–5 Tage bei Raumtemperatur. Die abfiltrierten Kristalle werden mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Methode B: In Anlehnung an [11] wird in eine Lösung von je 100 μmol **1** und **2** sowie 150 μmol CuBr_2 in 25 mL Acetonitril ein frisch gereinigter Kupferdraht eingehängt. Nach 3–4 Tagen werden die entstandenen Kristalle (40–99%) abgetrennt, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Eingegangen am 13. April 1989 [Z 3287]

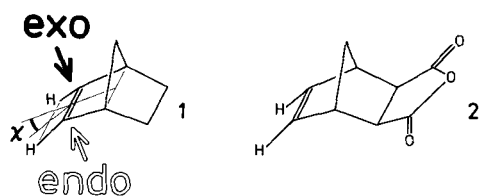
- [1] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142; c) G. D. Andreotti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 309.
- [2] a) A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449; b) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 156 (1988) 215; c) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997.
- [3] a) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 740; b) P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *ibid.* 100 (1988) 286 bzw. 27 (1988) 267; c) S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-J. Groß, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Synth. Met.* 27 (1988) B181, zit. Lit.
- [4] a) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1987, 1579; b) *Synth. Met.* 27 (1988) B263; c) A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *ibid.* 27 (1988) B275.
- [5] J. U. von Schütz, M. Bair, H.-J. Groß, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, D. Schmeisser, E. Graf, W. Göpel, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, *Synth. Met.* 27 (1988) B249, zit. Lit.
- [6] T. Mori, K. Imaeda, R. Kato, A. Kobayashi, H. Inokuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 3429.
- [7] Übersicht: F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227.
- [8] Übersicht: K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 1, 33.
- [9] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 64 (1987) 45.
- [10] a) R. T. Henriques, D. Jérôme, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 23 (1988) L1205.; b) S. Tomic, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, *Synth. Met.* 27 (1988) B281.
- [11] P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J. U. von Schütz, H. P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 157.
- [12] P. Batail, P. Erk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Vgl. Messungen an CT-Komplexen, R. C. Wheland, J. L. Gilson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3916.
- [14] Methode vgl. [2c].
- [15] Vierpunkt-Messung, vgl. H.-P. Werner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1988.
- [16] H. J. Groß, U. Langohr, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, S. Tomic, P. Jérôme, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, *J. Phys. Les Ulis Fr.*, im Druck.

Doppelbindungsgeometrie von Norbornen: Neutronenbeugungsmessung eines Derivats bei 15 K

Von Otto Ermer*, Peter Bell und Sax A. Mason

Als Prototyp gespannter Olefine ist Norbornen **1** ein herausgehobenes Modellsystem in der mechanistischen Organischen Chemie. Zahlreiche experimentelle und theoretische Studien haben gezeigt, daß die Reaktivität der Doppelbindung von **1** durch eine ungewöhnlich deutliche Bevorzugung des *exo*-Angriffs gekennzeichnet ist. Unter anderem wurde dies damit erklärt, daß die Doppelbindung nicht völlig planar, sondern in *endo*-Richtung um den Winkel χ abgeknickt ist (*endo*-Pyramidalisierung, symmetrisches „out-of-plane bending“). Die damit verbundenen Änderungen von Hybridisierung und sterischen Gegebenheiten begünstigen den *exo*-Angriff^[1].

[*] Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. P. Bell
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Dr. S. A. Mason
Institut Laue-Langevin
B.P. 156X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)



Trotz der Vielzahl bisheriger Arbeiten^[1] ist das Ausmaß der *endo*-Abknickung der Doppelbindung in **1**, d. h. der Winkel χ , nicht mit wünschenswerter Zuverlässigkeit bekannt. Rechnungen mit Hilfe quantenmechanischer Modelle und empirischer Kraftfelder ergaben beispielsweise folgende Werte für χ : 1.7° (MM2-Kraftfeld)^[1h], 4.2° (Extended-Hückel-MO)^[1i], 4.5° (CFF-Kraftfeld)^[2a], 4.9° (ab initio, STO-3G)^[1d, e]. Weiterhin liegen Ergebnisse einer Reihe von Röntgenstrukturanalysen vor, die jedoch meist ungünstige Derivate betreffen; darüber hinaus sind die leichten Wasserstoffatome durch Röntgenbeugung grundsätzlich nicht zuverlässig zu orten.

Um die umfangreiche Norbornen-Diskussion auf festen Grund zu stellen, d. h. um die Doppelbindungs-H-Atome verlässlich zu lokalisieren, haben wir eine Neutronenbeugungsmessung an dem einfachen Derivat **2** (*exo-exo*-2,3-Norborn-5-en-dicarbonsäureanhydrid) bei 15 K durchgeführt^[3]. Norbornen selbst ist für solche Zwecke ungeeignet: Der niedrig schmelzende (Fp = 46 °C) und ziemlich kugelförmige Kohlenwasserstoff bildet bei Raumtemperatur wei-

che, zerfließliche Kristalle unbekannter Struktur. Die Strukturproblematik von Norbornen ist vergleichbar mit der von *trans*-Cycloocten, das eine stark nichtplanare Doppelbindung aufweist und ebenfalls ein prominentes, gespanntes Referenzolefin darstellt. Wir haben vor einiger Zeit die Doppelbindungsgeometrie von *trans*-Cycloocten durch Neutronenbeugung an einem Derivat zuverlässig vermessen^[4].

Wesentliche Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessung am Norbornenderivat **2** sind in Abbildung 1 zusammengestellt^[5]. Die Moleküle von **2** haben im Kristall streng genommen keine Symmetrie, in sehr guter Näherung jedoch eine Spiegelebene. Die analytische Beschreibung der nichtplanaren Doppelbindungsdeformationen erfordert drei unabhängige Geometrieparameter^[4, 9], die im vorliegenden Fall wie folgt definiert sind: a) Verdrillungswinkel Φ_D = „Torsionswinkel“ zwischen den p-Orbitalen an C5 und C6 = arithmetisches Mittel der beiden Doppelbindungstorsionswinkel C4-C5-C6-C1 und H5-C5-C6-H6, b) Knickungs- oder Pyramidalisierungswinkel χ_5 und χ_6 an C5 bzw. C6 = Abweichung der beiden Diederwinkel C4-C5-C6/H5-C5-C6 bzw. C1-C6-C5/H6-C6-C5^[10] von der Planarität. Der Verdrillungswinkel Φ_D ist mit 0.6(2)° sehr klein und die Doppelbindung damit erwartungsgemäß praktisch unverdrillt ($\Phi_D = 0^\circ$ bei exakter Spiegelsymmetrie). Die hier im Mittelpunkt stehenden Knickungswinkel χ_5 und χ_6 betragen 7.3(2)° bzw. 7.5(2)° im Sinne einer *endo*-Pyramidalisierung (Abb. 1 c). Beide Winkel stimmen entsprechend der näherungsweisen Spiegelsymmetrie von **2** im Kristall praktisch

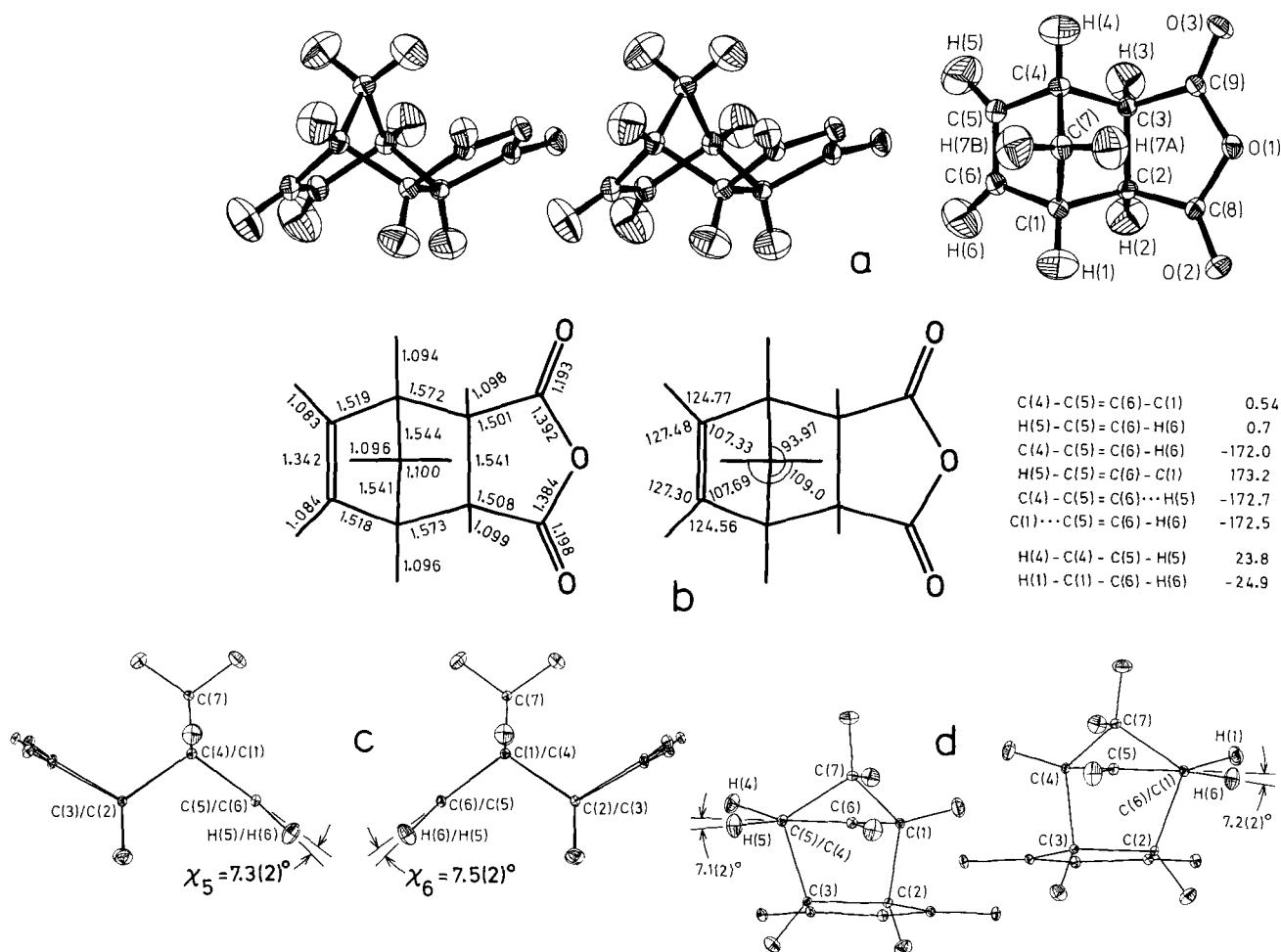


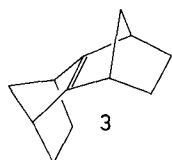
Abb. 1. Neutronenbeugungsergebnisse von **2**. a) Stereoansicht (links), Atomnumerierung (rechts); Schwingungsellipsoide (90 % Wahrscheinlichkeit). b) Bindungslängen [Å], ausgewählte Bindungswinkel und Torsionswinkel [°]; geschätzte Standardabweichungen: CC, CO 0.001, CH 0.002–0.003 Å; CCC 0.06–0.07, HCC, HCH 0.2°; CCCC 0.09, HCCC 0.2, HCCH 0.3°. c) Projektionen entlang der CC-Doppelbindung: Illustration der Abknickwinkel. d) Projektionen entlang der C(sp²)-C(sp³)-Einfachbindungen: Beeinflussung der Partialkonformationen um diese Bindungen durch die Doppelbindungsabknickung (Ellipsoide 25 %).

überein, so daß sich eine *endo*-Pyramidalisierung der Doppelbindung von $\chi = 1/2(\chi_5 + \chi_6) = 7.4(2)^\circ$ ergibt. Dieser genaue Meßwert liegt damit grob doppelt so hoch wie bisher gemeinhin für Norbornen 1 abgeschätzt (siehe oben).

Wie stets in solchen Fällen, stellt sich die Frage nach der Beeinflussung von χ durch Kristallpackungs- und Substituenteneffekte. Erstere dürften angesichts der Abwesenheit besonders kurzer zwischenmolekularer Kontakte und bei der gut angenäherten Spiegelsymmetrie kaum eine Rolle spielen. Ähnliches sollte für die relativ weit von der Doppelbindung entfernte *exo*-Anhydridgruppierung gelten; vergleichende quantenchemische Rechnungen an 1 und 2 könnten helfen, diese Frage quantitativ zu beantworten^[2b].

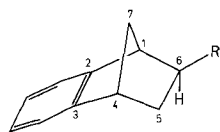
Bezüglich anderer struktureller Eigenschaften von 2 wird auf die Zusammenstellung von Bindungslängen und -winkeln in Abbildung 1b verwiesen. Hervorgehoben sei lediglich der Winkel H-C7-H von $109.0(2)^\circ$, der gegenüber dem Normalwert von ca. $106-107^\circ$ etwas aufgeweitet ist, da der Winkel C1-C7-C4 nur $93.97(6)^\circ$ beträgt^[11]. Die Bindungslängen C1-C2 und C3-C4 sind vermutlich durch die Anhydridgruppierung etwas gedehnt. Ähnliches läßt sich bei vergleichbaren anderen Carboxyderivaten von Norbornan beobachten, während wir in Esterderivaten von *exo*-2-Norbornanol verkürzte C1-C2 Bindungen gefunden haben.

Nach den einfachen empirischen Kraftfeldmodellen^[1h, 2a] ist die Triebfeder für die *endo*-Abknickung der Doppelbindung von Norbornen in einer Verringerung der Torsionsspannung um beide C(sp²)-C(sp³)-Einfachbindungen zu suchen, denn die Pyramidalisierungen führen zu einer besser gestaffelten Orientierung der C(sp²)-H-Bindungen. Die beiden Projektionen von Abbildung 1d machen quantitativ deutlich, daß die jeweils drei Torsionswinkel um C4-C5 und C1-C6, an denen H5 bzw. H6 beteiligt sind, durch die Pyramidalisierungen um 7.1 bzw. 7.2° günstigere (mehr gestaffelte) Werte annehmen. Im *syn*-Sesquinorbornen 3 sind zwei Norborneneinheiten über die Doppelbindung verschmolzen,



so daß bei *endo*-Pyramidalisierung die Torsionsspannung um vier C(sp²)-C(sp³)-Einfachbindungen gesenkt wird, gegenüber zwei in 1. Im Lichte der hier geschilderten Neutronenbeugungsergebnisse trifft es sich daher gut, daß die an Derivaten von 3 gemessenen Abknickwinkel χ von etwa $16-18^\circ$ ^[9a, 12] grob doppelt so groß sind wie im Falle von Norbornen. Einschränkend ist indessen zu sagen, daß dieses einfache und mehr qualitative Bild sicherlich nicht die ganze Wahrheit spiegelt, denn die quantitative Wiedergabe der Doppelbindungsknickungen in den Kraftfeldrechnungen ist unbefriedigend. Beispielsweise dürfte das Ausmaß der Abknickung in 3 auch durch Winkelspannungsfaktoren beeinflusst werden^[9a, 12e].

Im Vergleich zu Norbornen 1 läßt sich für Benzonorbornen 4 eine deutlich geringere Pyramidalisierung an C2 und C3 voraussehen, da die Rotationsbarrieren um C(sp²)-

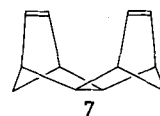


- 4 R = H
5 R = COOH
6 R = COO-*p*-C₆H₄-NO₂

C(sp³)-Bindungen an einem Benzolring erheblich kleiner sind als um solche an einer olefinischen Doppelbindung. (Man vergleiche die sechszählige Rotationsbarriere der Methylgruppe in Toluol von nur $0.013 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[13a] mit der im wesentlichen dreizähligen in Propen, die bei $1.98 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt^[13b].) Hinzu kommt, daß Pyramidalisierungen (out-of-plane bending) am Benzolring gegenüber olefinischen Doppelbindungen energetisch etwas erschwert sind^[14]. Wir haben die beiden kristallinen Benzonorbornenderivate 5 und 6 hergestellt und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[15]. Hieraus ergeben sich folgende mittlere Abknickungen χ an der C(sp²)-C(sp²)-Bindung, die sich die Norborneneinheit und den Benzolring teilen (Abknickungen stets in *endo*-Richtung): 5 $2.7(3)^\circ$, 6 $2.0(9)^\circ$. Diese gut übereinstimmenden Pyramidalisierungen sind also tatsächlich wesentlich kleiner als in 2.

Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3290]

- [1] a) P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 701; b) H. C. Brown, P. Geoghegan, *ibid.* 89 (1967) 1522; c) S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *ibid.* 98 (1976) 4054; d) G. Wipff, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4445; e) R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3951; f) A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P. A. Carrupt, P. Vogel, *ibid.* 103 (1981) 2095; g) N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *ibid.* 103 (1981) 2436 (man beachte den dort gewählten, von χ abweichenden Knickungswinkel; vgl. auch [12i]); h) U. Burkert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 572; i) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 24 (1982) 2435.
- [2] a) O. Ermer, C.-D. Bödecker, H. Preut, *Angew. Chem.* 96 (1984) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 55. b) In [2a] ist die Röntgenstrukturanalyse eines Derivats von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien 7 beschrieben, das aus zwei über eine Einfachbindung kondensierten Norborneneinheiten besteht und zwei eng benachbarte parallele Doppelbindungen hat. Für eine der beiden Doppelbindungen wurde eine relativ große *endo*-Abknickung von $\chi = 8.1(2.1)^\circ$ gefunden und dies dem Einfluß der aus Gründen der Orbitalsymmetrie besonders starken „nichtbindenden“ Abstoßungen zwischen den Doppelbindungen zugeschrieben. Wie der Vergleich mit den jetzt vorliegenden Neutronenbeugungsergebnissen an 2 zeigt, scheint dieser Orbitalsymmetrie-Einfluß in 7 jedoch offenbar geringer zu sein als früher [2a] angenommen. Definitive Schlüsse erforderten eine Neutronenbeugungsmessung auch am Tetracyclododecadien-Derivat.



- [3] Für 2 liegt eine ältere, relativ grobe Röntgenbeugungsmessung vor (photographische Daten, $R = 0.086$, Wasserstoffpositionen auf der Basis einer planaren Doppelbindung konstruiert und nicht verfeinert): G. Filippini, C. M. Gramaccioli, C. Rovere, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 2869. Um unliebsamen Störungen (z. B. Fehlordnungen) aus dem Weg zu gehen, haben wir vor der Neutronenbeugung eine erneute Röntgenmessung (Vierkreisdiffraktometer) an 2 durchgeführt, die eine gut verfeinerbare Struktur ohne Auffälligkeiten zeitigte ($R = 0.038$). Insgesamt haben wir sechs einfache Norbornen-Derivate hergestellt und durch vollständige Röntgenstrukturanalysen auf ihre Tauglichkeit für eine Neutronenbeugungsmessung überprüft, bis die Wahl schließlich auf das Anhydrid 2 fiel.
- [4] O. Ermer, S. A. Mason, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 2200.
- [5] Große orthorhombische Kristalle von 2 [6] wurden in Form dicker Platten aus Aceton erhalten; $F_p = 142^\circ$. Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 7.362(2)$, $b = 7.968(2)$, $c = 12.500(2)$ Å, Temperatur $15.0(1)$ K. Neutronenintensitäten von insgesamt 2991 Reflexen wurden bei dieser tiefen Temperatur auf dem mit einem fokussierenden Beryllium-Monochromator und einem Flächenzähler ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer D9 am Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin, Grenoble, bei einer Wellenlänge $\lambda = 0.8429$ Å gemessen ($\theta_{\max} = 51^\circ$, Kristallabmessungen ca. $3.7 \times 3.6 \times 1.3 \text{ mm}^3$). Nach Mittelung verblieben 2687 unabhängige, beobachtete Reflexe mit $I > 0$, die in den Verfeinerungen Verwendung fanden. Absorptionskorrekturen wurden mit einem entsprechenden Koeffizienten $\mu = 1.47 \text{ cm}^{-1}$ angebracht, unter Annahme eines inkohärenten Streuquerschnitts von 35 barn für Wasserstoff. Der abschließende R -Wert nach anisotroper Verfeinerung aller Atome betrug 0.033 ($R_w = 0.032$, $\sum w(\Delta F)^2$

minimiert, $w = 1/\sigma(F_0)^2$, Extinktionskorrektur, Kernstretulängen einer Zusammenstellung von Sears [7] entnommen). Die verfeinerten Atomkernkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Eine Liste der beobachteten und berechneten Neutronen-Strukturamplituden ist hinterlegt [8].

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkernkoordinaten ($\times 10^3$) und anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von **2** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktorausdruck hat die Form $\exp[-2\pi^2(U11h^2a^{*2} + \dots + 2U12hka^*b^* + \dots)]$.

	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	57384(11)	-7034(9)	46985(6)	66(2)	67(2)	66(2)	-6(2)	10(2)	-1(2)
C2	75631(10)	3239(9)	46749(5)	63(2)	58(2)	51(2)	1(2)	0(2)	-1(2)
C3	82611(10)	755(9)	35239(6)	54(2)	54(2)	57(2)	1(2)	4(2)	-1(2)
C4	67375(11)	-10303(9)	29962(5)	79(2)	68(2)	52(2)	-7(2)	0(2)	-2(2)
C5	69068(11)	-27188(9)	35509(6)	93(3)	60(2)	80(2)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C6	63220(11)	-25192(10)	45601(6)	84(3)	65(2)	74(2)	-11(2)	3(2)	10(2)
C7	50278(11)	-3283(10)	35550(6)	65(2)	74(2)	84(2)	-2(2)	-12(2)	4(2)
C8	72135(10)	21839(9)	47558(6)	72(2)	52(2)	71(2)	0(2)	4(2)	-8(2)
C9	82996(11)	18148(9)	30638(6)	64(2)	59(2)	66(2)	-3(2)	7(2)	10(2)
O1	76350(13)	29722(11)	38008(7)	94(3)	53(2)	84(3)	2(2)	9(2)	10(2)
O2	66158(14)	29811(12)	54878(7)	122(3)	81(3)	92(3)	11(3)	22(3)	-24(2)
O3	87514(14)	22667(12)	21933(7)	106(3)	94(3)	77(3)	-6(3)	24(2)	27(2)
H1	48621(31)	-4052(30)	53720(17)	203(8)	243(8)	173(7)	7(7)	78(6)	-26(6)
H2	85019(31)	-644(28)	53119(16)	208(8)	219(7)	157(6)	31(6)	-60(6)	12(6)
H3	96151(27)	-4882(27)	34438(18)	131(6)	191(7)	223(7)	41(6)	23(5)	7(6)
H4	67876(35)	-10360(30)	21213(14)	280(9)	240(8)	103(5)	-16(8)	3(6)	-1(5)
H5	75474(39)	-38172(27)	32069(19)	330(11)	149(7)	245(8)	72(8)	50(8)	-34(6)
H6	64033(39)	-34202(28)	52081(17)	324(11)	189(7)	188(7)	11(7)	2(7)	87(6)
H7A	47726(32)	10106(26)	34000(18)	214(8)	149(6)	251(8)	38(6)	-12(7)	20(6)
H7B	37989(30)	-10450(32)	33650(19)	152(7)	252(9)	257(8)	-53(7)	-37(6)	-28(7)

[6] D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4865.

[7] V. F. Sears in K. Sköld, D. L. Price (Hrsg.): *Methods of Experimental Physics (Neutron Scattering)*. Vol. 23, Part A; Academic Press, Orlando, FL, USA 1986.

[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] a) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; b) O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; c) O. Ermer, *Struct. Bonding (Berlin)* 27 (1976) 161; d) O. Ermer, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 837.

[10] Diese beiden Diederwinkel lassen sich leicht als Beträge der „uneigentlichen“ Torsionswinkel C4-C5-C6...H5 und C1...C5-C6-H6 ermitteln (Abb. 1b) [9a-c].

[11] a) W. L. Duax, M. D. Fronckowiak, J. F. Griffin, D. C. Rohrer in J. Jortner, B. Pullman (Hrsg.): *Intramolecular Dynamics*, Reidel, Dordrecht, Holland 1982, S. 505; b) O. Ermer, J. D. Dunitz, I. Bernal, *Acta Crystallogr. B29* (1973) 2278.

[12] a) W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett, A. A. M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2022; b) J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1818; c) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1982) 927; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron* 39 (1983) 3345; d) L. A. Paquette, P. Charumilind, M. C. Böhm, R. Gleiter, L. S. Bass, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3136; e) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 943; f) K. N. Houk, N. G. Rondan, F. K. Brown, W. L. Jorgensen, J. D. Madura, D. C. Spellmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5980; g) F. S. Jørgensen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1983) 5289; h) C. A. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1135; i) siehe auch: W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons*, Verlag Chemie Intl., Deerfield Beach, FL, USA 1983.

[13] a) H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturf. A22* (1967) 940; b) D. R. Lide, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 868; c) siehe auch: R. K. Harris, M. Thorley, *J. Mol. Spectrosc.* 42 (1972) 407; T. Ogata, A. P. Cox, D. L. Smith, P. L. Timms, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 186.

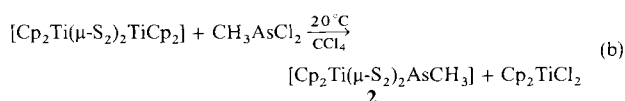
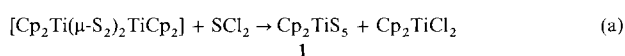
[14] a) H. B. Bürgi, E. Shefter, *Tetrahedron* 31 (1975) 2976; b) R. A. Kydd, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2067; c) R. L. Arnett, B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 118; B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep, *ibid.* 21 (1953) 678.

[15] **5**: monokline Kristalle, $F_p = 113^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 5.896(1)$, $b = 6.624(2)$, $c = 24.688(16)$ Å, $\beta = 90.74(3)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.297 \text{ g cm}^{-3}$. Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$); direkte Methoden; Verfeinerung (C/O anisotrop, H isotrop) unter Verwendung von 1529 Reflexen mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$; $R = 0.046$, $R_w = 0.047$ [8]. - **6**: trikline Kristalle, $F_p = 93^\circ\text{C}$ (aus Pentan); Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, $Z = 2$, $a = 8.393(2)$, $b = 9.535(4)$, $c = 10.758(5)$ Å, $\alpha = 78.14(3)$, $\beta = 68.02(3)$, $\gamma = 71.95(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.362 \text{ g cm}^{-3}$; Meßbedingungen, Strukturlösung und Verfeinerung wie für **5**; 1716 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R = 0.080$, $R_w = 0.079$ [8].

Darstellung und Struktur von $[(C_5H_5)_2TiS_4AsCH_3]$, einem neuen Reagens zur Synthese schwefelreicher Heterocyclen**

Von Ralf Steudel*, Birger Holz und Joachim Pickardt

Titanocenpentasulfid Cp_2TiS_5 ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) hat sich als außerordentlich wertvolles Reagens zur Synthese schwefel- und selenhaltiger Homo- und Heterocyclen erwiesen, da es bereits unter milden Bedingungen mit zahlreichen Schwefel- und Selenhalogeniden unter Abspaltung von Cp_2TiCl_2 zu entsprechenden Ringverbindungen reagiert. Zwölf Verbindungen der Typen S_n und Se_Sy ($n = 6-20$; $x = 1-3$; $x + y = 6-8$) wurden auf diese Weise rein hergestellt^[1]. Auch die symmetrischen Zweikernkomplexe $Cp_4Ti_2S_4$ und $Cp_4Ti_2S_6$ reagieren mit SCl_2 , S_2Cl_2 , $SeBr_2$ und Se_2Cl_2 unter Abspaltung von Cp_2TiCl_2 , wobei primär ein einkerniger Titanocenkomplex gebildet wird^[2] [siehe z. B. Gl. (a)]. Nach diesem Schema haben wir jetzt den ersten arsenhaltigen Titanocenkomplex synthetisiert [Gl. (b)].



2 wurde in 20% Ausbeute in Form schwarzroter, bei 20°C an Luft beständiger Kristalle erhalten^[3]. **2** ist sehr gut löslich in CS_2 , CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, weniger gut in CCl_4 . Im Massenspektrum (17 eV, 100°C) wird ein Signal für das Molekül-Ion bei m/z 396 beobachtet, und im 1H -NMR-Spektrum (80 MHz) treten bei 20°C in $CDCl_3$ drei Singuletts bei $\delta = 6.35$ (Cp), 5.86 (Cp) und 0.43 (CH_3) auf^[3]. Danach ist die Konformation des Metallacyclus bei 20°C starr, was den Erfahrungen beim Cp_2TiS_5 entspricht, dessen Cp-NMR-Signale erst bei 90°C koaleszieren^[6]. Allerdings erfordert eine Äquivalenz der Cp-Liganden außer der Ringinversion des Metallacyclus gleichzeitig die pyramidale Inversion am As-Atom. Die beiden Cp-Protonensignale im NMR-Spektrum von **1** ($CDCl_3$, 80 MHz) liegen bei $\delta = 6.35$ und 6.09. Der erste Wert stimmt genau mit dem einen Cp-Signal im Spektrum von **2** überein. Daher kann man diesen Wert den Protonen des Cp-Liganden zuordnen, der am weitesten von der Methylgruppe entfernt ist.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] ergab, daß in **2** ein sesselförmiger Ring TiS_4As vorliegt, der die Methylgruppe am Arsenatom in axialer Position enthält (Abb. 1). Die Molekülstruktur von **2** ähnelt stark der von **1**^[8], indem Winkel und Abstände in dem Fragment $(C_5H_5)_2TiS_4$ in beiden Verbindungen nahezu gleich sind. So beträgt der mittlere Abstand der Cp-Kohlenstoffatome vom Titanatom in **1** 237.4 pm und in **2** 238.2 pm, der Winkel S-Ti-S in **1** 94.6° und in **2** 94.4° . Die beiden S-S-Abstände in **2** (Mittelwert 205.8 pm) gleichen nicht nur den entsprechenden Abständen in **1** (205.9 pm), sondern annähernd auch denen im ebenfalls sesselförmigen cyclo-Hexaschwefel (S_6 : 206.8 pm^[9]). Die beiden As-S-Abstände sind mit 226 pm etwas länger als in As_2S_3 (221 pm) und As_4S_4 (224 pm)^[10]. Obwohl die Moleküle von **2** im Kristall allgemeine Lagen besetzen, hat der

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. B. Holz, Prof. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität, Sekr. C 2
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Schwefelverbindungen, 128. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie gefördert. - 127. Mitteilung: R. Steudel, G. Holdt, T. Göbel, *J. Chromatogr.* 475 (1989) 442.