

- [2] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5682.
 [3] a) H.-U. Siehl, C. S. Yannoni, G. A. Olah, persönliche Mitteilungen; b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 173.
 [4] a) G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360; b) W. Koch, P. von R. Schleyer, P. Buzek, B. Liu, *Croat. Chem. Acta* **1992**, *65*, 655.
 [5] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *17*, 1.
 [6] a) G. I. Hutchings, D. F. Lee, C. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1475; b) E. J. Munson, T. Xu, J. F. Haw, *ibid.* **1973**, 75.
 [7] A. I. Biaglow, R. J. Gorte, D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1164.
 [8] M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020. IGLO = Individual Gauges for Localized Orbitals.
 [9] a) J. Gauss, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629. Das GIAO(Gauge-Including Atomic Orbital)-MP2-Programm ist im ACES-II-Programmpaket implementiert (J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, **1992**). b) Die Basissätze finden sich in: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
 [10] a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789; b) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251; c) M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
 [11] S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987.
 [12] a) H. Vančik, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3742; b) W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, D. E. Sunko, H. Vančik, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 183; c) P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, W. Koch, J. W. de M. Carneiro, H. Vančik, D. E. Sunko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 671; d) P. Buzek, P. von R. Schleyer, H. Vančik, D. E. Sunko, *ibid.* **1991**, 1538.
 [13] a) W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 709.
 [14] a) H. Vančik, V. Gabelica, D. E. Sunko, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 421; b) W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7325.
 [15] a) H.-U. Siehl, F. P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479; b) G. A. McGibbon, M. A. Brook, J. K. Terlouw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 360; c) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, **1989**; d) P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471.
 [16] P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1574.
 [17] Es war nicht möglich, das Allyl-Kation aus Cyclopropylbromid zu erzeugen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die neuen Experimente, die in Tübingen von Prof. H.-U. Siehl, M. Fuss und B. Müller mit der Matrix-Cokondensations-Methode (Lit. [1g], S. 31) durchgeführt wurden, gaben nur breite Signale, charakteristisch für Polymere. Die ^1H -NMR-Spektren waren nicht geeignet, Signale, die für das Allyl-Kation erwartet werden, zu identifizieren. Ebenso konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal um $\delta = 227$ gefunden werden, das durch die Ergebnisse der GIAO-MP2-Rechnung vorhergesagt wurde.

Strukturprinzipien bei Nebengruppenverbindungen mit Koordinationszahl sieben am Beispiel von MoF_7^- , WF_7^- und ReOF_6^{2-} **

Steffi Giese und Konrad Seppelt*

Kürzlich wurde gezeigt, daß Moleküle oder Molekül-Anionen von Hauptgruppenverbindungen wie IF_7 , TeF_7^- , ROTeF_6^- , $(\text{RO})_2\text{TeF}_5^-$ und IOF_6^- stets die pentagonale Bipyramide als Bauprinzip haben^[1-6]. Dies ist bemerkenswert, da aus dieser speziellen Geometrie eine – wenn auch nur geringfügig – größere Ligandenabstoßung resultiert als bei den beiden konkurrierenden Geometrien, dem überdachten Oktaeder und dem über-

dachten trigonalen Prisma^[7]. Es scheint sich somit herauszustellen, daß Moleküle dieses Typs mit der Koordinationszahl (CN) fünf, sieben und acht unter den möglichen Strukturalternativen stets die höchstsymmetrischen Koordinationspolyeder bilden (trigonale Bipyramide vs. quadratische Pyramide, pentagonale Bipyramide vs. überdachtes Oktaeder, quadratisches Antiprisma vs. trigonales Dodekaeder)^[8], sofern nicht Gitterkräfte oder spezielle elektronische Effekte die Struktur in anderer Weise beeinflussen. Die höhere Symmetrie kann vereinfacht als diejenige definiert werden, die die kleinste Anzahl an Parametern zur vollständigen Beschreibung benötigt. Gerade im Fall $\text{CN} = 7$ ist auffällig, daß das Prinzip der höchstmöglichen Symmetrie dominiert, und die höhere Ligandenabstoßung in diesem Koordinationspolyeder durch kleine systematische Abweichungen von der idealen D_{5h} -Struktur im Sinne eines „ring puckering“ gemildert wird. Die Übertragung dieses Prinzips der höchstmöglichen Symmetrie auf ein einheitliches Bindungsmodell ist bislang noch nicht erfolgt.

Es stellte sich die Frage, ob dieses Strukturprinzip auch bei Nebengruppenverbindungen gültig ist. Im Idealfall sollte man bei diesem Problem eine homoleptische, ungeladene Verbindung strukturell genau untersuchen; als einziges Molekül kommt hier ReF_7 in Frage. Aber wie auch bei IF_7 ^[2,9] ist die Struktur von ReF_7 aus experimentellen Gründen nur schwer bestimmbar. Elektronenbeugungsuntersuchungen legen eine verzerrte D_{5h} -Struktur nahe^[10]. Wegen der thermischen Fluktuation der Liganden in Molekülen mit $\text{CN} = 7$ ist aber mit Schwingungen großer Amplitude zu rechnen, so daß mit der Elektronenbeugung allein keine eindeutige Strukturaussage möglich ist^[9]. Die Kristallstruktur von ReF_7 ist wegen des Vorhandenseins mehrerer fester Phasen, darunter einer plastischen, noch nicht zweifelsfrei bestimmt worden^[11].

Um diese Probleme zu klären, wollten wir die Anionen MoF_7^- und WF_7^- strukturell untersuchen. Der denkbare Einfluß der Gitterenergie auf die Struktur dieser Anionen sollte durch Variation der Kationen ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, daß MoF_6 und WF_6 mit Fluoriden Komplexe bilden, die gemäß der Elementaranalyse die Zusammensetzungen MF_7^- und MF_8^{2-} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) haben^[12]. Verlässliche Strukturinformationen lagen bislang nicht vor.

$\text{Cs}^+ \text{MoF}_7^-$ und $\text{Cs}^+ \text{WF}_7^-$ bilden sich aus CsF und MoF_6 bzw. WF_6 im Überschuß. Die farblosen Salze sind gut aus Acetonitril umkristallisierbar. Eine Kristallstrukturanalyse ergab, daß die Strukturen der beiden Salze isotyp sind und daß die Anionen in Form eines überdachten Oktaeders vorliegen (Abb. 1). Das Anion liegt auf einer dreizähligen Achse des kubischen Kristallsystems, die mit der Symmetrieachse des Anions zusammenfällt.

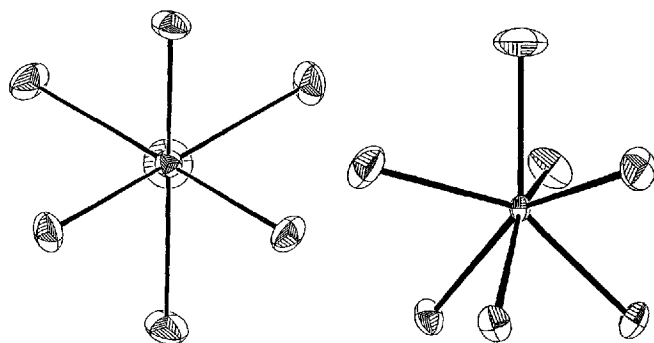


Abb. 1. Die Struktur des MoF_7^- -Anions in $\text{Cs}^+ \text{MoF}_7^-$. Links: Sicht entlang der dreizähligen Achse; rechts: Sicht senkrecht zur C_3 -Achse. ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Struktur des Anions in $\text{Cs}^+ \text{WF}_7^-$ und die der anderen Heptafluoromolybdate(vi) sind qualitativ gleich.

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Giese
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-2424

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

Somit könnte die Struktur des Anions vom Kristallsystem erzwungen sein. Um dies zu klären, haben wir $\text{NO}_2^+\text{MoF}_7^-$ aus NO_2F und MoF_6 erstmals in einkristalliner Form synthetisiert und kristallographisch untersucht^[13]. Die Verbindung kristallisiert acetonitrilhaltig als $\text{NO}_2^+\text{MoF}_7^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Wieder hat das MoF_7^- -Ion eine überdacht oktaedrische Struktur. Dasselbe gilt für $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}^+\text{MoF}_7^-$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}^+ = 1,1,3,3,5,5$ -Hexamethylpiperidinium^[14]). Schließlich wurde $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{MoF}_7^-$ aus $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ ^[15] und MoF_6 synthetisiert und ebenfalls kristallstrukturanalytisch bestimmt. Hier beobachtet man, durch die tetragonale Kristallsymmetrie bedingt, eine vierfache Fehlordnung des Anions, das jedoch ebenfalls eine überdacht oktaedrische Struktur aufweist. Dieser Befund ist insofern von Bedeutung, als $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{TeF}_7^-$ ^[1] und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{MoF}_7^-$ in derselben Raumgruppe $P4/nmm$ kristallisieren, wobei die Koordinaten der Atome der Kationen und die des Te- bzw. Mo-Atoms identisch sind. Nur die Fluoratomkoordinaten weichen voneinander ab, und die Fluoratome sind auf unterschiedliche Weise fehlgeordnet, so daß sich eine pentagonale Bipyramide für TeF_7^- sowie ein überdachtes Oktaeder für MoF_7^- ergeben. Damit ist bewiesen, daß die Art des Gitters oder der Packung hier keinen Einfluß auf die unterschiedliche Anionenstruktur haben.

Im überdachten Oktaeder kann man drei Arten von Bindungen unterscheiden: eine apicale, drei äquatoriale und drei basale Bindungen. Es wird immer beobachtet, daß die Bindungslängen zu den drei äquatorialen Fluoratomen kürzer sind als die zu den anderen vier Fluoratomen (Tabelle 1). Folgt man den Regeln

Tabelle 1. M-F-Abstände (M = Mo, W) [pm] und F-M-F-Winkel [°] der überdachten Oktaederstrukturen von MoF_7^- und WF_7^- . ap = apical, äq = äquatorial, ba = basal.

Verb.	M-F _{ap}	M-F _{äq}	M-F _{ba}	F _{ap} -M-F _{äq}	F _{ap} -M-F _{ba}
$\text{Cs}^+\text{MoF}_7^-$	189.4(9)	185.3(5)	189.8(5)	75.5(2)	131.8(2)
$\text{NO}_2^+\text{MoF}_7^-$	185.2(2)	183.5(2) [a]	187.3(2) [a]	76.8(1) [a]	132.4(1) [a]
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}^+\text{MoF}_7^-$	184.4(3)	183.3(3) [a]	184.4(4) [a]	75.7(2) [a]	130.0(2) [a]
Cs^+WF_7^-	191.0(10)	186.4(5)	189.8(5)	75.5(2)	131.8(2)

[a] Gemittelter Wert.

des Elektronenpaarabstoßungsmodells, so sollten im Fall unterschiedlicher Liganden im Verhältnis 3:4 oder 1:3:3 beim überdachten Oktaeder die größeren Liganden bevorzugt diese äquatorialen Plätze einnehmen. Als zwei der wenigen bekannten Beispiele wären hier $[\text{MoCl}_4\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\}_3]^{[16]}$ und $[\text{WBr}_3(\text{CO})_4]^-$ ^[17] zu nennen, jeweils unter der Annahme, daß Phosphan- und Carbonylliganden wegen ihres π -Bindungsanteils (M-P- bzw. M-C-Bindung) mehr Platz beanspruchen.

Natürlich ist das überdachte oktaedrische Koordinationspolyeder nicht star: In Lösung aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektren der Anionen MoF_7^- und WF_7^- zeigen jeweils ein scharfes Singulett.

Führt man nur einen Liganden mit größerer Raumerfüllung ein, wird das Strukturprinzip des überdachten Oktaeders verlassen, und es tritt wieder die pentagonale Bipyramide auf, weil hier an eine oder zwei axiale Positionen größere Liganden koordiniert werden können. Dies belegt das erstmals von uns hergestellte Anion ReOF_6^- : In $\text{Cs}^+\text{ReOF}_6^-$ und $\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$ (Abb. 2) sind die Anionen pentagonal-bipyramidal aufgebaut, wobei das Sauerstoffatom eine axiale Position einnimmt, im Prinzip wie beim kürzlich hergestellten IOF_6^- . Im Detail sind diese beiden pentagonalen Bipyramiden IOF_6^- und ReOF_6^- jedoch verschieden. Zwar ist auch die axiale Re-O-Bindung in ReOF_6^- deutlich kürzer, aber die axialen und äquatorialen Re-

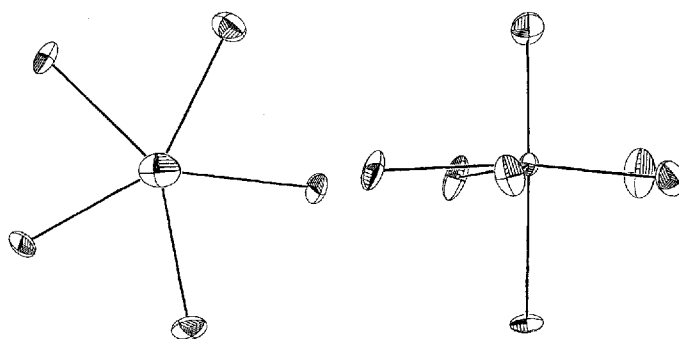


Abb. 2. Die Struktur des ReOF_6^- -Anions II in $\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$. Links: Sicht entlang der fünfzähligen Achse; rechts: Sicht senkrecht zur Cs -Achse. ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Struktur des Anions ReOF_6^- I und die des Anions in $\text{Cs}^+\text{ReOF}_6^-$ sind qualitativ gleich.

F-Bindungen sind nahezu gleich lang; darüber hinaus sind die äquatorialen Fluoratome in einer Ebene angeordnet, d. h. man beobachtet nicht das „ring puckering“ der pentagonalen Bipyramide bei Hauptgruppenverbindungen (Tabelle 2). Dieser

Tabelle 2. Abstände [pm] und Winkel [°] im pentagonal-bipyramidalen Anion ReOF_6^- in den Verbindungen $\text{Cs}^+\text{ReOF}_6^-$ und $\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$. In letzterer liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Anionen I und II vor.

	Re-O	Re-F _{ax}	Re-F _{äq}	O-Re-F _{ax}	O-Re-F _{äq}
$\text{Cs}^+\text{ReOF}_6^-$	167.1(7)	192.3(6)	186.6–190.8(7)	178.0(3)	93.2–94.7(3)
$\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$ (I)	165.9(13)	192.7(10)	189.9–191.4(7)	178.0(3)	91.7–94.6(4)
$\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$ (II)	162.9(14)	189.4(11)	186.2–191.7(7)	178.4(4)	91.5–95.7(5)

Unterschied kann mit der Größe des Rheniumatoms erklärt werden: Die Abstoßungskräfte zwischen den Fluoratomen sind wegen den längeren Re-F-Bindungen nunmehr so klein, daß eine unverzerrte Struktur vorliegt, in der alle Bindungen gleich sind. Sowohl IOF_6^- als auch ReOF_6^- sind jedoch starre Moleküle, denn im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man ein gut aufgelöstes AB_6 -System (Abb. 3), das bereits ein qualitativer Beweis für die Richtigkeit des Strukturmodells ist. Offensichtlich ist der

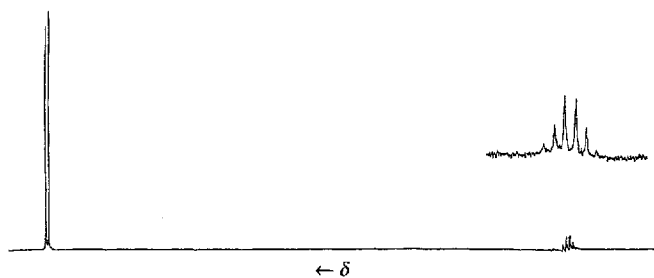


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{NO}_2^+\text{ReOF}_6^-$ in CH_3CN . Die Signalgruppen werden bei $\delta = 68.44$ und $\delta = -53.35$ ($J_{\text{FF}} = 65.9$ Hz) beobachtet.

Platzbedarf des Sauerstoffatoms so groß, daß intramolekulare Austauschprozesse verhindert werden. Auch das Ramanspektrum des Anions ReOF_6^- kann unter Zugrundelegung von C_{5v} -Symmetrie in Analogie zu dem von IOF_6^- ^[15] interpretiert werden.

Führt man hingegen neben den sechs Fluoratomen einen lokaler gebundenen Liganden ein, wie in 2-Fluorpyridin $\cdot \text{WF}_6$,

so entsteht überraschenderweise ein überdachtes trigonales Prisma mit dem Stickstoffatom in apicaler Position^[18]. Diese Struktur wird auch in K_2NbF_7 und K_2TaF_7 gefunden. Starke interionische Wechselwirkungen dominieren diese Strukturen^[19].

Experimentelles

$Cs^+MoF_7^-$: Wasserfreies, pulverisiertes CsF reagiert mit einem 5fachen Überschuß an MoF_6 bei 50–60 °C im FEP-Reaktionsrohr zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Nichtumgesetztes Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Aus CH_3CN kristallisiert bei –40 °C $Cs^+MoF_7^-$ in Form von würfelförmigen Kristallen. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1020.5$ (s), 976 (m), 915 (m), 841.5 (s), 682.5 (sst), 427.5 (s, br), 317.5 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 193.1$. Korrekte Cs, Mo, F -Analyse. Ein Einkristall wurde hier und in allen weiteren Fällen mit einer speziellen Apparatur in Stickstoffatmosphäre auf ein CAD-4-Diffraktometer gebracht und bei –145 °C gemessen, $Mo_{K\alpha}$, Graphitmonochromator. Kristallstruktur: $a = 102.8(2)$ pm, P_3 (Nr. 205), $V = 1167.4(4) \times 10^6$ pm³, 524 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 29 Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.037$.

$Cs^+WF_7^-$: Herstellung wie $Cs^+MoF_7^-$, Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 984.5$ (m), 712 (sst), 439 (s, br), 323 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 143.9$. Korrekte Cs, W, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 1056.5(4)$ pm, P_3 (Nr. 205), $V = 1179(1) \times 10^6$ pm³, 458 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 29 Parameter, $R = 0.027$, $R_w = 0.022$.

$NO_2^+MoF_7^- \cdot CH_3CN$: MoF_6 und NO_2F reagieren im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei –78 °C zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Aus CH_3CN werden farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1022$, 686.5 (st), 662 (ss), 630.5 (s), 514.5 (s), 422.5 (m), 335.5 (s). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 269.67$. Kristallstruktur: $C2/c$: $a = 2592.1(3)$, $b = 521.6(2)$, $c = 1420.4(2)$ pm, $\beta = 116.79(5)^\circ$, $V = 1714.4 \times 10^6$ pm³, 2112 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 136 Parameter, $R = 0.025$, $R_w = 0.021$.

$(CH_3)_4N^+MoF_7^-$: MoF_6 wird in ein FEP-Rohr einkondensiert, das $(CH_3)_4N^+F^-$ [13] partiell gelöst in Acetonitril enthält. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abpumpen des überschüssigen Hexafluorids im Vakuum werden durch langsames Abkühlen der Lösung auf –18 °C farblose, nadelförmige Kristalle erhalten. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 949$ (m), 753.5 (m), 679 (sst), 459.5 (s), 429.5 (s), 320 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 204.1$. Korrekte C, H, N, Mo, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 831.3(2)$, $c = 704.8(2)$ pm, $P4/nmm$ (Nr. 129), $V = 487.1(3) \times 10^6$ pm³, 524 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 33 Parameter, $R = 0.049$, $R_w = 0.044$.

$(CH_3)_4N^+WF_7^-$: wird auf dieselbe Weise hergestellt. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 983.5$ (s), 948.5 (m), 753.5 (m), 707.5 (sst), 683.5 (s), 459.5 (s), 322 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 147.6$. Korrekte C, H, N, W, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 835.1(5)$, $c = 703.6(5)$ pm, $V = 490.8(4) \times 10^6$ pm³, $P4/nmm$ (Nr. 129).

$C_{11}H_{22}N^+MoF_7^-$: 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid [14] reagiert mit einem 2fachen Überschuß an MoF_6 in Acetonitril bei Raumtemperatur. Das nicht umgesetzte Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Bei –40 °C kristallisiert das farblose Salz aus. ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 272.05$. Raman (fest): $\tilde{\nu} = 427.5$ (s), 570 (m), 676.5 (sst), 785 (m), 902 (m), 964 (m), 1253.5 (s), 1294 (s), 1377.8 (s), 1466 (s). Korrekte C, H, N, Mo, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 764.5(3)$, $b = 878.4(2)$, $c = 1234.1(3)$ pm, $\alpha = 89.47(2)^\circ$, $\beta = 75.27(2)^\circ$, $\gamma = 79.83(2)^\circ$, $V = 791.0(4) \times 10^6$ pm³, $P1$ 2552 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 253 Parameter, $R = 0.044$, $R_w = 0.034$.

$Cs^+ReOF_6^-$: $ReOF_3$ (erhalten gemäß der Reaktion $2 ReF_3 + SiO_2 \rightarrow 2 ReOF_3 + SiF_4$), reagiert mit CsF innerhalb von 20 h im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 im FEP-Rohr bei 60 °C. Rekristallisation aus Acetonitril bei –40 °C ergibt zartgelb gefärbte Einkristalle. $Cs^+ReOF_6^-$ kristallisiert auch aus Acetonitrillösungen von $Cs^+ReF_6^-$ aus: Die Hydrolyse erfolgt hier langsam durch Spuren von Feuchtigkeit. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 999.5$ (m, ν_{ReO}), 697 (m), 683 (sst), 659 (m), 445 (m), 341.5 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 68.80$ (d), –53 (st, $J_{FF} = 68.4$ Hz). Analyse: Cs : 29.58 (ber. 29.59), F : 25.3 (ber. 25.38). Kristallstruktur: $a = 797.1(1)$, $b = 702.2(2)$, $c = 1063.9(3)$ pm, $\beta = 93.04(2)^\circ$, $V = 594.6(3) \times 10^6$ pm³, $P2_1/c$, 2220 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 82 Parameter, $R = 0.041$, $R_w = 0.038$.

$NO_2^+ReOF_6^-$: Mit einem 2.5fachen Überschuß an NO_2F reagiert ReF_3 bereits bei –78 °C zu einem hellgelben Salz. Nach Abpumpen des NO_2F -Überschusses wird das Salz in wenig CH_3CN gelöst. Einkristalle entstehen durch langsame Hydrolyse beim Abkühlen der Lösung auf –40 °C. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1001$ (m), 988 (s, ν_{ReO}), 702.5 (s), 688 (st), 659.5 (m), 644.5 (m), 450 (m), 419 (s), 342 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 68.44$ (d), –53.35 (st, $J_{FF} = 65.9$ Hz). Kristallstruktur: $a = 1210.8(1)$, $b = 1007.9(1)$, $c = 1045.9(1)$ pm, $\beta = 115.56$ (6)°, $V = 1152.7(3) \times 10^6$ pm³, $P2_1/c$, 2220 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 202 Parameter, $R = 0.035$, $R_w = 0.036$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57737 angefordert werden.

Eingegangen am 1. September, veränderte Fassung am 8. Oktober 1993 [Z 6330]

[1] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.

[2] T. Vogt, A. N. Futch, J. K. Cockcroft, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 275–279.

- [3] A.-R. Mahjoub, T. Drews, H. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1036–1039.
- [4] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840.
- [5] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 840–841.
- [6] K. O. Christe, D. A. Dixon, A.-R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2696–2706.
- [7] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry in Inorganic Chemistry Concepts*, Vol. 6, Springer, Berlin, **1982**.
- [8] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 876–878.
- [9] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.
- [10] E. J. Jacob, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2235–2242.
- [11] S. Siegel, D. A. Northrop, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2187–2188.
- [12] G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2170–2175; W. A. Sunder, A. L. Wayda, D. Distefano, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 299–325.
- [13] Die Existenz von $NO_2^+MoF_7^-$ wurde anhand von schwingungsspektroskopischen und analytischen Daten vermutet: J. R. Geichman, E. A. Smith, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1012–1015.
- [14] Die Synthese von solvatfreiem 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid wird an anderer Stelle beschrieben: H. Zhang, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [16] L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 192–195.
- [17] M. G. B. Drews, A. P. Wolters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 457–458.
- [18] L. Amaudet, R. Bougon, B. Buu, M. Lance, M. Nierlich, J. Vignier, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1142–1146.
- [19] J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *61*, 1252–1259; G. M. Brown, L. A. Walker, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 220–229. Die gleiche Einschränkung gilt für die Struktur des $(NH_4)_3ZrF_6$: G. C. Hampson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2707; H. J. Hurst, J. C. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 417–421, 2136–2137.

Diastereoselektive Synthese von Amino-substituierten Indolizidinen und Chinolizidinen aus Prolinalimin bzw. 2-Piperidincarbaldimin durch intramolekulare Hetero-En-Reaktion**

Sabine Laschat* und Matthias Grehl

Trotz ihres hohen Synthesepotentials liegt die Hetero-En-Reaktion von nichtaktivierten Iminen^[1–3] im Vergleich zu der seit Jahren intensiv untersuchten Carbonyl-En-Reaktion^[4] im Dornröschenschlaf. Dabei scheint insbesondere die intramolekulare Typ-I-Imino-En-Reaktion^[5] für die Synthese von Alkaloiden geeignet zu sein, da bei dieser Reaktion in einem Schritt stereoselektiv ein Ring gebildet und gleichzeitig zwei benachbarte Stereozentren aufgebaut werden, von denen ein N-Atom gebunden ist. Wir haben uns daher mit der Frage beschäftigt, inwieweit mit solchen Hetero-En-Reaktionen diastereoselektiv substituierte Indolizidine und Chinolizidine hergestellt werden können^[6], insbesondere im Hinblick darauf, daß eine Reihe dieser Alkaloid-Derivate wirksame Glucosidase-Inhibitoren^[7] sind und wegen ihrer Anti-HIV-Aktivität zunehmendes Interesse

[*] Dr. S. Laschat, Dr. M. Grehl
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/839-772

[**] Diese Arbeit wurde von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung und dem Wissenschaftsministerium Nordrhein-Westfalen (Lise-Meitner-Stipendium für S. L.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. Andreas Ruchmann und Frau Karin Busse für ihre Hilfe bei der NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung.