

Aspekte^[1,2]. Wir berichten über das einfachste fluorierte Schwefel(vi)-imid.

Ausgehend von $\text{Cl}_2\text{N-SF}_5$ ^[3] wird zunächst Chlorfluor-amino-schwefelpentafluorid^[4] hergestellt ($K_p = 25.3^\circ\text{C}$ (extrapoliert)), das mit Quecksilber in Trifluoressigsäure zu Fluoramino-schwefelpentafluorid^[4] reduziert werden kann ($K_p = 25.3^\circ\text{C}$ (extrapoliert), $F_p = -71^\circ\text{C}$). Durch HF-Ab-spaltung mit Kaliumfluorid erhält man die Titelverbindung

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Additionsprodukte (5) (CDCl_3) und (6) (CD_3NO_2) (δ , int. TMS).

M	R'	R'X	Verb.	$\text{CH}_3\text{-a}$	$\text{CH}_3\text{-b [a]}$	$\text{CH}_3\text{-c}$	$\text{CH}_3\text{-endo}$	R'-exo
Co	CH_3	CH_3I	(5a)	1.70	0.71	1.90	1.28	0.24
Co	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	(5b)	1.72	0.77	1.95	1.25	
Ni	H	CF_3COOH	(6a) ⁺ [b]	1.75	1.28	2.25 (d)	1.35 (d)	
Ni	CH_3	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	(6b) ⁺	1.76	1.33	2.24	1.42	0.75
Ni	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	(6c) ⁺	1.67	1.32	1.66	1.63	2.51 (CH_2)
Ni	CCl_3	CCl_4	(6d) ⁺	1.83	1.52	2.26	2.12	
Ni	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	(6e) ⁺	1.75	1.33	2.02	1.84	

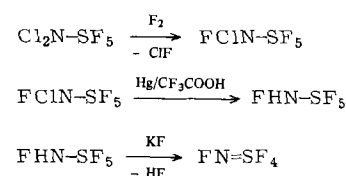
[a] Die Zuordnung der Absorptionen zu $\text{CH}_3\text{-c}$ und $\text{CH}_3\text{-b}$ ist in (6a)⁺ X^- durch die allyliche Kopplung von $\text{CH}_3\text{-b}$ mit H_{exo} gegeben. In den übrigen Verbindungen wurde die Zuordnung analog zu (6a)⁺ X^- vorgenommen. [b] $^4J_{\text{CH}_3\text{-b}, \text{H}_{\text{exo}}} = 3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}_3\text{-endo}, \text{H}_{\text{exo}}} = 8 \text{ Hz}$.

gleichartige Lage des endo-Methylsignals von (6a-c) für eine exo-Addition von R'.

Eingegangen am 28. Januar 1980,
in geänderter Fassung am 22. April 1980 [Z 532]

- [1] Übersicht: W. E. Silverthorn, Adv. Organomet. Chem. 13, 48 (1975).
 [2] J. C. Smart, J. L. Robbins, J. Am. Chem. Soc. 100, 3936 (1978).
 [3] C. F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).
 [4] Gleichzeitig und unabhängig wurde (4b) von H. Werner und Th. Dernerger, Universität Würzburg, erhalten. Wir danken Professor Werner für die Mitteilung seiner Ergebnisse.
 [5] D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins, J. Organomet. Chem. 111, 197 (1976).
 [6] R. J. Wilson, L. F. Warren, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 91, 758 (1969).
 [7] G. E. Herberich, E. Bauer, J. Schwarzer, J. Organomet. Chem. 17, 445 (1969).
 [8] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.
 [9] T. L. Court, H. Werner, J. Organomet. Chem. 65, 245 (1974).
 [10] G. E. Herberich, J. Schwarzer, Angew. Chem. 82, 883 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 897 (1970).

F-N-SF_4 in etwa 85% Ausbeute. F-N-SF_4 ist ein bis mindestens 100°C stabiles, farbloses Gas ($K_p = -13.5^\circ\text{C}$, $F_p = -99^\circ\text{C}$). Die Zusammensetzung wurde aus der



Dampfdichte (M_r gef. 142.7, ber. 141.07) und dem Massenspektrum (70 eV, $m/e = 141$ (M^+) und Fragmente) abgeleitet, und die Struktur wurde durch Schwingungs- und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Das IR-Spektrum (NaCl-

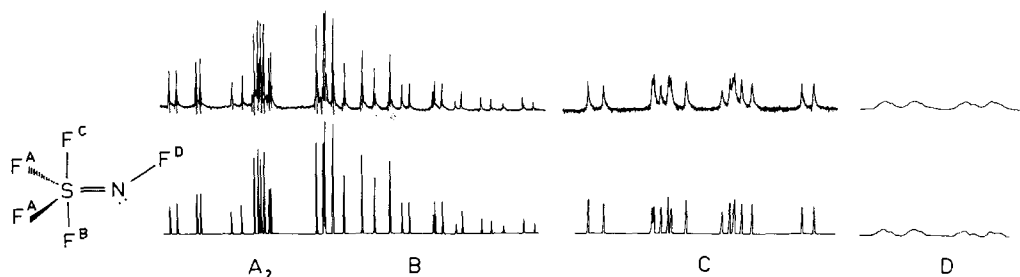


Abb. 1. $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von F-N-SF_4 (56.4 MHz, -80°C). Oben experimentell, unten simuliert als A_2BCD -Spektrum mit $\delta_A = -52.7$, $\delta_B = -45.0$, $\delta_C = -13.2$, $\delta_D = 43.9$, $J_{AB} = 213.9$, $J_{AC} = 194.6$, $J_{AD} = -19.6$, $J_{BC} = 20.7$, $J_{BD} = -92.7$ und $J_{CD} = 226.8 \text{ Hz}$.

N-Fluorimino-schwefeltetrafluorid, F-N-SF_4 ^[**]

Von Darryl D. DesMarteau und Konrad Seppelt^[*]

Orientierte Doppelbindungen an Schwefel(vi)-tetrafluoridsystemen eröffnen neue theoretische und strukturelle

[*] Prof. Dr. D. D. DesMarteau ^[+]
Department of Chemistry, Kansas State University
Manhattan, Kansas 66506 (USA)

Prof. Dr. K. Seppelt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem US Army Research Office und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für D. D. D.) unterstützt.

Bereich) zeigt starke Absorptionen bei 1128 (ν_{NS}), 930 (ν_{SF}), 870 (ν_{SF}), 757 (ν_{NF}) und 648 ($\delta_{\text{S=N}}$) cm^{-1} . Das Spektrum ist dem von SO_4 ^[5] sehr ähnlich, enthält aber zusätzlich die N-F-Valenzschwingungsbande. Die Frequenz der N=S-Valenzschwingung ist etwa 100 cm^{-1} niedriger als erwartet, was im Zusammenhang mit der Starrheit des Moleküls überrascht. Das sehr komplizierte $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum konnte als A_2BCD -Spektrum simuliert werden^[6]. Das Spektrum weist darauf hin, daß die Umgebung des Schwefels trigonalbipyramidal ist mit einem Paar äquivalenter und einem Paar nicht äquivalenter Fluoratome. Die $=\text{N-F}$ -Gruppe ist mit Sicherheit äquatorial angeordnet, und in Analogie zu $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ ^[1] wird ihr Fluoratom in der Ebene der axialen S-Fluoratome zu finden sein.

Das Spektrum behält seinen Charakter von -80 bis $+100^\circ\text{C}$. Es kommt lediglich zu einer Verbreiterung der Signale B, C und vor allem D, was wir auf Quadrupolverbreiterung durch den Stickstoff zurückführen.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß das Molekül starr ist; es wird keine Positionsänderung des *N*-Fluoratoms beobachtet. Die Starrheit des Moleküls $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$ ist in auffallendem Kontrast zur Beweglichkeit der Moleküle $\text{CH}_3-\text{N}=\text{SF}_4$, $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_4$ und $\text{O}=\text{SF}_4$ ^[7], läßt sich aber mit der Starrheit von $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ vergleichen^[1]. Die Möglichkeit einer Berry-Pseudorotation der vier Fluoratome am Schwefel ist zwar vorhanden, kann aber wegen Erhaltung der Nichtäquivalenz hier grundsätzlich nicht beobachtet werden.

Es ist noch nicht erklärbar, warum $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$ nicht auch ein Dimer mit $(\text{NS})_2$ -Vierring bildet, wie es für $(\text{Cl}-\text{NSF}_4)_2$ berichtet wurde, welches wiederum noch nicht als Monomer bekannt ist^[8].

$\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$ ist ein schwächerer F-Donor als SOF_4 ^[9]. Mit AsF_5 bildet es bei -78°C ein Addukt, welches bei 20°C vollständig dissoziiert. Mit SbF_5 tritt bei -10°C explosionsartige Zersetzung ein. Ob dabei kationische Spezies N^+-SF_4 oder $\text{FN}=\text{SF}_3$ entstehen, ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 534]

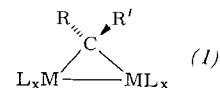
- [1] G. Kleemann, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 547 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 516 (1978); H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. U. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, ibid. 91, 1008 (1979) bzw. 18, 944 (1979).
 [2] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
 [3] A. F. Clifford, G. A. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1979).
 [4] D. D. DesMarteau, noch unveröffentlicht.
 [5] K. O. Christe, C. J. Schack, E. C. Curtis, Spectrochim. Acta 33A, 323 (1977).
 [6] Computersimulation mit dem Programm LAOCOON 3. Professor H. Friebolin und seiner Arbeitsgruppe, Heidelberg, danken wir für das Programm.
 [7] Die Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums von $\text{CH}_3-\text{N}=\text{SF}_2$ ist drastisch, aber noch nicht analysiert [2]. Bei $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_4$ wird das A_2BCX_3 -Spektrum bei -80°C erhalten; E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964). Der Fluoraaustausch in SOF_4 konnte bis -148°C nicht eingefroren werden.
 [8] R. Mews, O. Glemser, 9. Internationales Fluorsymposium, Avignon 1979.
 [9] F. Seel, O. Dettmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959); M. Brownstein, P. H. W. Dean, R. Gillespie, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 9.

Synthese des ersten Methylidin-Rhodium-Clusters durch säureinduzierte H_2/CH_4 -Eliminierung aus einem μ -Methylen-Komplex^[**]

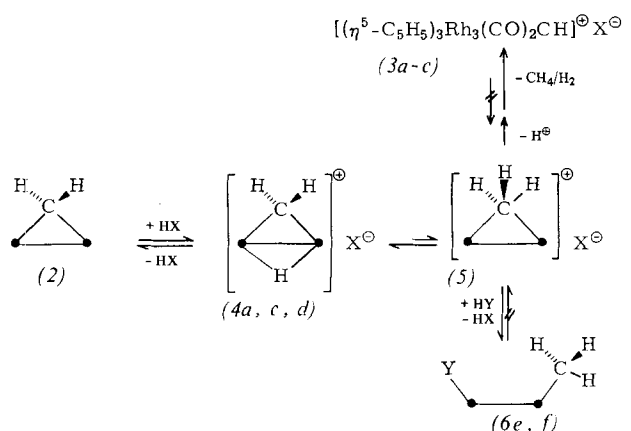
Von Wolfgang A. Herrmann, Johann Plank, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler^[*]

Während Carben-Komplexe $\text{L}_x\text{M}=\text{CRR}'$ präparativ und hinsichtlich ihrer Reaktivität eine wohletablierte Verbindungsklasse repräsentieren^[1], ist über die Chemie der μ -Methylen-Komplexe (1) nur sehr wenig bekannt, wenn man von gelegentlich beobachteten intramolekularen Isomerie-Phänomenen absieht^[2]. Angeregt durch theoretische Betrachtungen^[3a] und NMR-spektroskopische Befunde^[3b], wonach sich

die als Dimetallacyclopropane formulierbaren Komplexe (1) durch hohe Elektronendichte am metallverbrückenden Kohlenstoffatom auszeichnen, haben wir dessen nucleophile Aktivität untersucht und berichten jetzt exemplarisch über säureinduzierte Reaktionen der leicht zugänglichen Rhodium-Verbindung (2) mit unsubstituierter Methylen-Brücke^[4].



Überraschenderweise reagiert HBF_4 mit (2) in Tetrahydrofuran (THF) nahezu quantitativ zur dreikernigen, salzartigen Cluster-Verbindung (3a), die in schwarzen, metallisch glänzenden, thermisch außerordentlich stabilen und luftbeständigen Nadeln wie das völlig analoge Trifluoracetat (3b) und Trifluormethansulfonat (3c) unmittelbar auskristallisiert^[5].



• = $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})$; (a), X = BF_4 ; (b), X = CF_3COO ; (c), X = CF_3SO_3 ; (d), X = FSO_3 ; (e), Y = Cl; (f), Y = Br

Obwohl die NMR-Spektren Hinweise auf μ_3 -Methylidin-Funktionen in den Kationen von (3a-c) gaben, ermöglichte erst die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (3b) eine schlüssige Strukturzuordnung (Abb. 1, Tabelle 1). Hiernach liegt dem edelgaskonfigurierten Cluster-Ion ein Skelett mit einem nahezu gleichseitigen Rh_3 -Dreieck zugrunde, das durch die CH-Gruppe symmetrisch überbrückt ist, während die beiden Carbonyl-Liganden unsymmetrische μ_2 -Brücken bilden. Der Methylidin-Baustein von (3a) gibt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch sein extrem entschirmtes Proton zu erkennen (symmetrisches Quartett bei $\delta = 16.23$, $^2J_{\text{Rh,H}} = 2.6$ Hz) und ist ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch eine Tieffeldresonanz bei $\delta = 303.6$ (Quartett) belegt^[5].

Die säureinduzierte Synthese der ersten CH-Rhodium-Verbindungen (3a-c) aus dem μ -Methylen-Komplex (2) verläuft bemerkenswerterweise unter H_2 - und CH_4 -Eliminierung^[6] und kontrastiert zur Bildung stabiler μ -Methyl-Derivate bei der Protonierung von $(\mu\text{-CH}_2)_3\text{Ru}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_6$ ^[7]. Die Primärschritte der Protonierung konnten wir durch die folgenden Experimente charakterisieren:

1. In momentan und quantitativ verlaufenden Fällungsreaktionen wird in Diethylether gelöstes (2) ohne Gasentwicklung durch HBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder FSO_3H in gelbe, wärme- und feuchtigkeitsempfindliche Derivate umgewandelt, die aufgrund ihrer Leitfähigkeit, Zusammensetzung (vollständige Elementaranalysen) sowie IR- und ^1H -NMR-Spektren^[8] als salzartige, im festen Zustand carbonyl-verbrückte Protonierungsprodukte (4a)^[8], (4c) bzw. (4d) identifiziert sind.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. J. Plank
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. E. Guggolz
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Degussa Hanau unterstützt. - 10. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Plank, I. Bernal, M. Creswick, Z. Naturforsch. B 35, 680 (1980).