

Aspekte<sup>[1,2]</sup>. Wir berichten über das einfachste fluorierte Schwefel(vi)-imid.

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

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Additionsprodukte  $(5)$  ( $\text{CDCl}_3$ ) und  $(6)^+$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) ( $\delta$ , int. TMS).

M	$\text{R}'$	$\text{R}'\text{X}$	Verb.	$\text{CH}_3\text{-a}$	$\text{CH}_3\text{-b}$ [a]	$\text{CH}_3\text{-c}$	$\text{CH}_3\text{-endo}$	$\text{R}'\text{-exo}$
Co	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{I}$	(5a)	1.70	0.71	1.90	1.28	0.24
Co	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	(5b)	1.72	0.77	1.95	1.25	
Ni	H	$\text{CF}_3\text{COOH}$	(6a) <sup>+</sup> [b]	1.75	1.28	2.25 (d)	1.35 (d)	
Ni	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	(6b) <sup>+</sup>	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) <sup>+</sup>	1.67	1.32	1.66	1.63	2.51 ( $\text{CH}_2$ )
Ni	$\text{CCl}_3$	$\text{CCl}_4$	(6d) <sup>+</sup>	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) <sup>+</sup>	1.75	1.33	2.02	1.84	

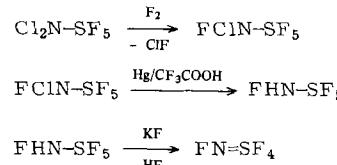
[a] Die Zuordnung der Absorptionen zu  $\text{CH}_3\text{-c}$  und  $\text{CH}_3\text{-b}$  ist in  $(6a)^+\text{X}^-$  durch die allylische Kopplung von  $\text{CH}_3\text{-b}$  mit  $\text{H}_{\text{exo}}$  gegeben. In den übrigen Verbindungen wurde die Zuordnung analog zu  $(6a)^+\text{X}^-$  vorgenommen.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

gleichartige Lage des *endo*-Methylsignals von  $(6a-c)$  für eine *exo*-Addition von  $\text{R}'$ .

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

$\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  in etwa 85% Ausbeute.  $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  ist ein bis mindestens  $100^\circ\text{C}$  stabiles, farbloses Gas ( $K_p = -13.5^\circ\text{C}$ ,  $F_p = -99^\circ\text{C}$ ). Die Zusammensetzung wurde aus der

- [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. Dernberger*, 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).



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

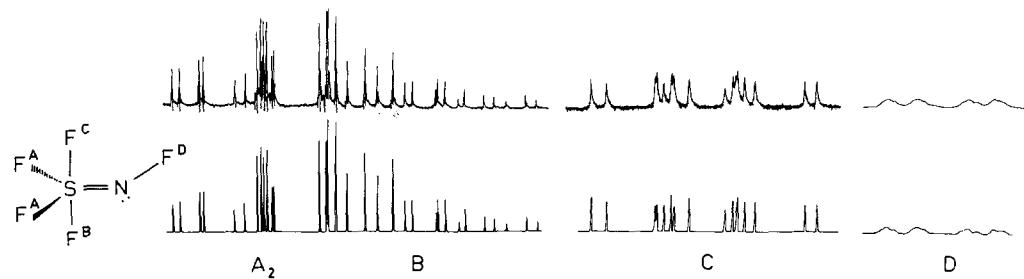


Abb. 1.  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von  $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  (56.4 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ). Oben experimentell, unten simuliert als  $\text{A}_2\text{BCD}$ -Spektrum mit  $\delta_A = -52.7$ ,  $\delta_B = -45.0$ ,  $\delta_C = -13.2$ ,  $\delta_D = 43.9$ ,  $J_{AB} = 213.9$ ,  $J_{AC} = 194.6$ ,  $J_{AD} = -19.6$ ,  $J_{BC} = 20.7$ ,  $J_{BD} = -92.7$  und  $J_{CD} = 226.8$  Hz.

## N-Fluorimino-schwefeltetrafluorid, $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$ <sup>\*\*</sup>

Von Darryl D. DesMarteau und Konrad Seppelt<sup>\*</sup>

Orienteierte 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  
Fabrikstraße 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  $1128$  ( $\nu_{\text{NS}}$ ),  $930$  ( $\nu_{\text{SF}}$ ),  $870$  ( $\nu_{\text{SF}}$ ),  $757$  ( $\nu_{\text{NF}}$ ) und  $648$  ( $\delta_{\text{S}=\text{N}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Das Spektrum ist dem von  $\text{SOF}_4$ <sup>[5]</sup> sehr ähnlich, enthält aber zusätzlich die  $\text{N}-\text{F}$ -Valenzschwingungsbande. Die Frequenz der  $\text{N}-\text{S}$ -Valenzschwingung ist etwa  $100$   $\text{cm}^{-1}$  niedriger als erwartet, was im Zusammenhang mit der Starrheit des Moleküls überrascht. Das sehr komplizierte  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum konnte als  $\text{A}_2\text{BCD}$ -Spektrum simuliert werden<sup>[6]</sup>. Das Spektrum weist darauf hin, daß die Umgebung des Schwefels trigonal-bipyramidal ist mit einem Paar äquivalenter und einem Paar nicht äquivalenter Fluoratome. Die  $=\text{N}-\text{F}$ -Gruppe ist mit Sicherheit äquatorial angeordnet, und in Analogie zu  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ <sup>[1]</sup> wird ihr Fluoratom in der Ebene der axialen  $\text{S}$ -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  $\text{O}=\text{SF}_4$ <sup>[7]</sup>, läßt sich aber mit der Starrheit von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  vergleichen<sup>[1]</sup>. 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<sup>[8]</sup>.

$\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  ist ein schwächerer F-Donor als  $\text{SOF}_4$ <sup>[9]</sup>. Mit  $\text{AsF}_5$  bildet es bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein Addukt, welches bei  $20^{\circ}\text{C}$  vollständig dissoziiert. Mit  $\text{SbF}_5$  tritt bei  $-10^{\circ}\text{C}$  explosionsartige Zersetzung ein. Ob dabei kationische Spezies  $\text{N}^+\text{-SF}_4$  oder  $\text{FN}=\overset{+}{\text{SF}}_3$  entstehen, ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 534]

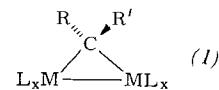
- [1] G. Kleemann, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 547 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 516 (1978); H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. U. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, ibid. 91, 1008 (1979) bzw. 18, 944 (1979).
- [2] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
- [3] A. F. Clifford, G. A. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1979).
- [4] D. DesMarieau, noch unveröffentlicht.
- [5] K. O. Christie, 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  $^{19}\text{F}$ -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  $\text{A}_1\text{BCX}_3$ -Spektrum bei  $-80^{\circ}\text{C}$  erhalten; E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964). Der Fluoraustausch in  $\text{SOF}_4$  konnte bis  $-148^{\circ}\text{C}$  nicht eingefroren werden.
- [8] R. Mews, O. Glemer, 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 Methyldin-Rhodium-Clusters durch säureinduzierte $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Eliminierung aus einem $\mu$ -Methylen-Komplex<sup>[\*\*]</sup>

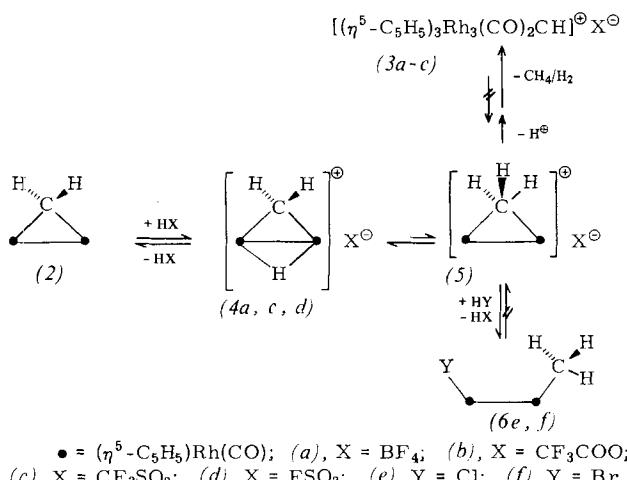
Von Wolfgang A. Herrmann, Johann Plank, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

Während Carben-Komplexe  $\text{L}_x\text{M}=\text{CRR}'$  präparativ und hinsichtlich ihrer Reaktivität eine wohl etablierte Verbindungsklasse repräsentieren<sup>[1]</sup>, ist über die Chemie der  $\mu$ -Methylen-Komplexe (1) nur sehr wenig bekannt, wenn man von gelegentlich beobachteten intramolekularen Isomerie-Phänomenen absieht<sup>[2]</sup>. Angeregt durch theoretische Betrachtungen<sup>[3a]</sup> und NMR-spektroskopische Befunde<sup>[3b]</sup>, 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<sup>[4]</sup>.



Überraschenderweise reagiert  $\text{HBF}_4$  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<sup>[5]</sup>.



Obwohl die NMR-Spektren Hinweise auf  $\mu_3$ -Methyldin-Funktionen in den Kationen von (3a-c) geben, 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  $\text{Rh}_3$ -Dreieck zugrunde, das durch die CH-Gruppe symmetrisch überbrückt ist, während die beiden Carbonyl-Liganden unsymmetrische  $\mu_2$ -Brücken bilden. Der Methyldin-Baustein von (3a) gibt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch sein extrem entschirmtes Proton zu erkennen (symmetrisches Quartett bei  $\delta = 16.23$ ,  $^2J_{\text{Rh},\text{H}} = 2.6$  Hz) und ist  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch durch eine Tieffeldresonanz bei  $\delta = 303.6$  (Quartett) belegt<sup>[5]</sup>.

Die säureinduzierte Synthese der ersten CH-Rhodium-Verbindungen (3a-c) aus dem  $\mu$ -Methylen-Komplex (2) verläuft bemerkenswerterweise unter  $\text{H}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Eliminierung<sup>[6]</sup> und kontrastiert zur Bildung stabiler  $\mu$ -Methyl-Derivate bei der Protonierung von  $(\mu\text{-CH}_2)_3\text{Ru}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_6$ <sup>[7]</sup>. Die Primärschritte der Protonierung konnten wir durch die folgenden Experimente charakterisieren:

- In momentan und quantitativ verlaufenden Fällungsreaktionen wird in Diethylether gelöst (2) ohne Gasentwicklung durch  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{FSO}_3\text{H}$  in gelbe, wärme- und feuchtigkeitsempfindliche Derivate umgewandelt, die aufgrund ihrer Leitfähigkeit, Zusammensetzung (vollständige Elementaranalysen) sowie IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[8]</sup> als salzartige, im festen Zustand carbonyl-verbrückte Protierungsprodukte (4a)<sup>[8]</sup>, (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).