

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abschlussung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

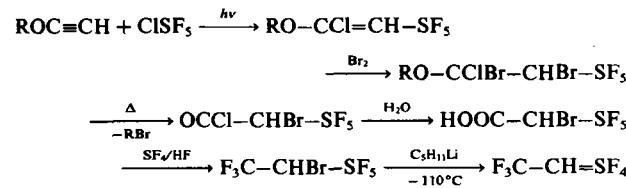
Trifluorethylidinschwefeltrifluorid, $F_3C-C\equiv SF_3^{**}$

Von Brigitte Pötter und Konrad Seppelt*

Die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in $H_2C=SF_4^{[1]}$ lässt sich als eine nur schwach polare, echte Doppelbindung charakterisieren; eine entsprechende Dreifachbindung sollte daher möglich sein. Jedoch ist die Synthese von $HC\equiv SF_3$ aus $H_2C=SF_4$ oder einer anderen Vorstufe bisher nicht gelungen, obwohl die Existenzmöglichkeit für $HC\equiv SF_3$ durch ab-initio-Berechnung bestätigt wurde^[2] und auch die Analogie zu $N\equiv SF_3$ dafür spricht. Die HF-Eliminierung aus $H_2C=SF_4$ führte bei allen Versuchen unmittelbar zu $S=CF_2^{[1]}$.



Einfache Substitution an der Methylengruppe sollte den zweiten Eliminierungsschritt verhindern. Seit kurzem sind die substituierten Verbindungen $H_3C-CH=SF_4^{[3]}$ und $F_3C-CH=SF_4^{[4]}$ zugänglich, z. B.



Das Trifluormethylderivat eliminiert HF praktisch quantitativ, wenn es im Gaszustand bei 50–60°C und 10⁻¹ mbar durch ein 40 cm langes Quarzrohr (12 mm Durchmesser, gefüllt mit zerriebenem, trockenem KOH) gepumpt wird.



Das Produkt $F_3C-C\equiv SF_3$ ist ein farbloses Gas, $F_p = -122^\circ C$, $K_p = -15$ bis $-5^\circ C$ (schnelle Oligomerisation). Seine Zusammensetzung wurde durch hochauflösende Massenspektroskopie (m/z 169.96271, M^+ , 13.2%, ber. 169.96250; zahlreiche kleinere Fragmente) bestimmt. Die Isomere $FC\equiv C-SF_5$, $F_2C=C-SF_4$, $F_3C-CF=\dot{S}F_2$ und $F_2C=CF-\dot{S}F_3$ können anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden: In Einklang mit der Struktur $F_3C-C\equiv SF_3$ werden im SF-Bereich ($\delta = 65.7$) und im CF-Bereich ($\delta = -43.9$) zwei gleichartige Quartette beobachtet, $J_{F-F} = 19.5$ Hz. Das IR-Gasspektrum gibt erste Hinweise auf die Natur der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung: Neben den für CF- und SF-Valenzschwingungen typischen Banden bei 1225, 1168, 862 und 730 cm^{-1} tritt eine starke, sehr breite Bande bei 1740 cm^{-1} auf, die wegen ihrer hohen Absorptionsfrequenz ohne Zweifel der CS-Dreifachbindung zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt noch um 225 cm^{-1} höher als die für die NS-Dreifachbindung in $N\equiv SF_3$, was auf einen besonders hohen Bindungsgrad in $F_3C-C\equiv SF_3$ deutet^[5]. Für genauere Aussagen zur Molekülstruktur ist allerdings ein vollständigeres Kraftfeld erforderlich.

Die neuartige Verbindung $F_3C-C\equiv SF_3$ erreicht nicht die außerordentliche Stabilität von $F_3C-CH=SF_4$, sie oligomerisiert zu einem bei Raumtemperatur flüssigen, bei tiefen Temperaturen kristallinen Produkt (nach vorläufigen NMR-Befunden könnte es ein cyclisches Dimer sein).

Eingegangen am 14. Oktober,
ergänzt am 28. November 1983 [Z 588]

- [1] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 516; *Chem. Ber.* 116 (1983) 645.
- [2] V. Bonačić-Koutecký, unveröffentlicht.
- [3] B. Pötter, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3147.
- [4] B. Pötter, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] Für das Kation $[H_3C-N\equiv SF_3]^+$ wird die $\nu(N\equiv S)$ -Bande bei 1790 cm^{-1} gefunden: R. Mews, *Angew. Chem.* 90 (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 530.

Schrittweiser Zusammenbau eines Clusters mit vier verschiedenen Metallatomen**

Von Klaus Fischer, Manfred Müller und Heinrich Vahrenkamp*

Heteronukleare Organometall-Cluster sind der systematischen Synthese^[1] sowie mechanistischen Reaktivitätsstudien^[2] besser zugänglich als die homonuklearen Verbindungen. Ihre Chemie bietet noch zahlreiche Herausforderungen. Eine davon haben wir jetzt durch den stufenweisen Aufbau eines Clusters mit vier verschiedenen Metallatomen aus vier einfachen Vorstufen bewältigt.

Aus den Bausteinen $MePCl_2$, $Fe_2(CO)_9$, $KCo(CO)_4$, $Ru_3(CO)_12$ und Ph_3PAuCl bildet sich der Cluster **5a**. Die in Schema 1 vereinfacht wiedergegebene Reaktionssequenz haben wir bis zu **4a** schon beschrieben^[3]. Deprototierung von **4a** mit KH und anschließende Umsetzung mit Ph_3PAuCl führen zu schwarzem **5a** (Ausbeute 8%)^[4]. Ein alternativer Weg zum Clustertyp **5**, nämlich der über einen Metallaustausch^[2,5], wurde für das μ_3 -Sulfidoderivat **5b** gefunden: Aus **3** entsteht so **4b** (vgl. Schema 1), das sich analog zu **4a** in schwarzrotes **5b** (Ausbeute 37%) umwandeln lässt^[6].

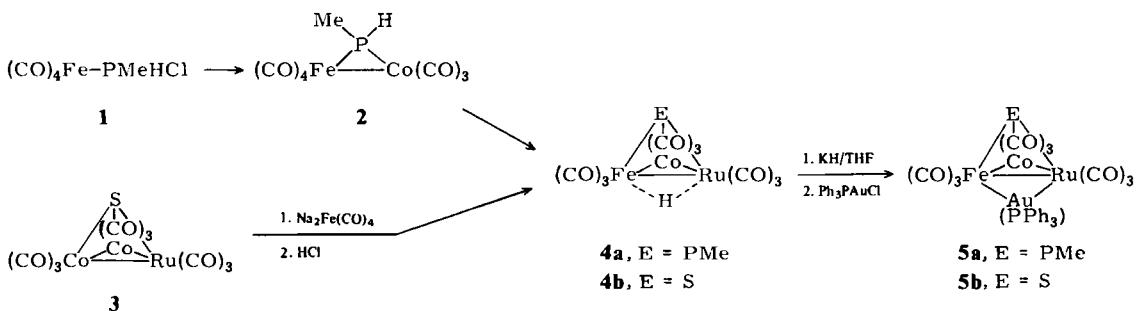
Die Konstitution von **5a** und **5b** wurden durch Kristallstrukturanalyse gesichert. Abbildung 1 zeigt vereinfacht die Molekülstruktur von **5a**. In der vollkommen analogen Struktur von **5b** konnte infolge Fehlordnung nur das Schweratomgerüst eindeutig erfasst werden^[7]. Die Ph_3PAu -

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. B. Pötter
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

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

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. K. Fischer, Dr. M. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Fa. Heraeus und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, für das Massenspektrum.



Schema 1. Synthesewege zu den Clustern 5.

Einheit bevorzugt wie der Hydridligand in **4a** eine kantenüberbrückende Position, so daß die heteronuclearen Vierkerncluster **5** eine „Butterfly“-Anordnung der Metallatome aufweisen.

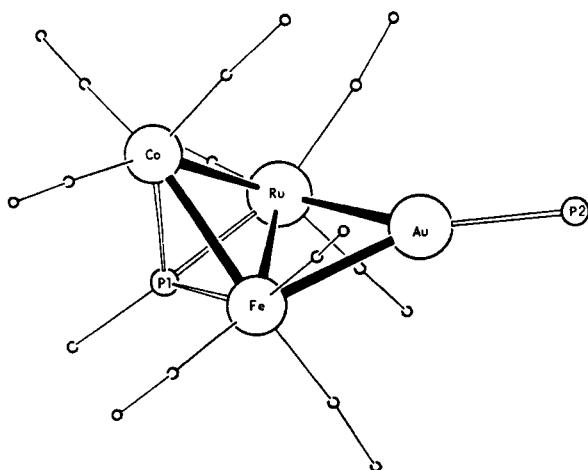


Abb. 1. Molekülstruktur des Clusters **5a** (ohne die Phenylgruppen an P2; kleine Kreise stellen die CO-Liganden und die Methylgruppe an P1 dar). Wichtigste Atomabstände: Au–Ru 2.729(2), Au–Fe 2.677(2), Ru–Fe 2.914(3), Co–Ru 2.679(3), Co–Fe 2.678(4), Au–Co 3.957(3) pm. Diederwinkel AuRuFe/CoRuFe 122.3(2)°.

5a und **5b** sind nicht die ersten Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen^[8], und keine der Reaktionen in Schema 1 ist neuartig. Doch ihre Kombination zu den vielstufigen Synthesen von **5a** und **5b** bedeutet einen weiteren Fortschritt in der systematischen Entwicklung der Clusterchemie. Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Synthesen, die vom Klammereffekt des μ_3 -E-Liganden unterstützt werden, und somit die Möglichkeiten zur Kombination anderer Metallatome liegen auf der Hand. Die Anwesenheit des „Katalysemetalls“ Ruthenium sowie die Chiralität von **5a** und **5b** lassen auch auf einen praktischen Nutzen dieser Verbindungen hoffen.

Eingegangen am 22. September 1983 [Z 567]

[1] W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207.

[2] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.

[3] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2311, 2322.

[4] Arbeitsvorschrift: Zu 0.23 g (0.45 mmol) **4a** in 20 mL Tetrahydrofuran werden unter Rühren 18 mg (0.45 mmol) KH gegeben. Nach 15 min – die Lösung hat sich von orange nach dunkelrot verfärbt – werden 0.22 g (0.45 mmol) Ph₃PAuCl zugefügt. Nach weiteren 15 min Rühren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 mL Hexan extrahiert. Das Filtrat wird unter verminderndem Druck auf 2 mL eingeengt, der bei –30°C ausfallende Niederschlag aus 2 mL n-Pentan umkristallisiert: 35 mg (8%) schwarzes **5a**, Fp = 128°C, M_r = 973 (FD-MS).

[5] R. A. Epstein, H. W. Withers, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 942.

[6] ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS) von **5a**: δ = 3.04 (Mc, Dublett, J = 13.6 Hz), 7.50 (Ph, Multiplett); **5b**: δ = 7.20 (Ph, Multiplett). IR-Daten (C₆H₁₂, cm^{−1}) von **5a**: 2066 w, 2037 vs, 2018 vs, 2001 m, 1994 sh, 1980 w, 1972 w, 1958 w, 1941 w; **5b**: 2082 s, 2050 s, 2038 vs, 2005 s, 1992 sh, 1980 w, 1947 w.

[7] **5a**: monoklin, P2₁/c, a = 1296.2(4), b = 1508.2(5), c = 1726.4(4) pm, β = 105.07(2)°, Z = 4, 4242 Reflexe, R = 0.065; **5b**: triklin, P1, a = 1197.1(2), b = 1448.3(3), c = 922.8(2) pm, α = 93.45(2), β = 101.24(2), γ = 77.55(1)°, Z = 2, 3164 Reflexe, R = 0.161. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

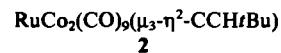
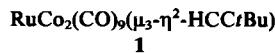
[8] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 91 (1979) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 531.

Eine „cluster-zentrierte“ Acetylen-Vinyliden-Umlagerung**

Von Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

Die Umwandlungen kleiner Kohlenwasserstoff-Einheiten an Festkörper-Oberflächen und ihr Modellstudium an metallorganischen Mehrkernkomplexen sind von großer praktischer Bedeutung. Ein Beispiel ist die Acetylen-Vinyliden-Umlagerung HC≡CR → =C=CHR. Obwohl zahlreiche Trimetall-Cluster mit μ_3 -Alkin-^[1] und einige mit μ_3 -Alkenyliden-Liganden^[2] bekannt sind, konnten entsprechende Umwandlungen bisher nur postuliert werden^[2,3]. Es ist uns nun gelungen, für ein und dieselbe Carbonyl-Trimetall-Einheit den μ_3 -η²-Alkin-Komplex und als dessen Umlagerungsprodukt den μ_3 -η²-Alkenyliden-Komplex zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.

Der 3,3-Dimethyl-1-buten-RuCo₂-Komplex **1** bildet sich durch eine „Überdachungsreaktion“^[4] bei 5–15°C in 3–4 h aus RuCo₂(CO)₁₁ und dem Alkin in *n*-Pentan (Ausbeute >90% nach Chromatographie an Silicagel). Wird er in Hexan einige Stunden auf 60°C erhitzt, so lagert er sich mit 81% Ausbeute zum 3,3-Dimethyl-1-butynyliden-RuCo₂-Komplex **2** um. Die durch Spektren^[5], Elementaranalysen und Kristallstrukturbestimmungen^[6] bestätigten Konstitutionen von **1** und **2** beweisen indirekt, daß auch die zuvor beschriebenen Umwandlungen von RuCo₂-Komplexen mit Acetylenliganden^[3] zu Isomeren mit Vinylidenliganden führen.



[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. W. Bernhardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Fa. Heraeus und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.
Wir danken Dr. E. Roland für Diskussionsbeiträge.