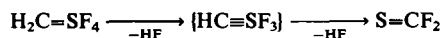


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

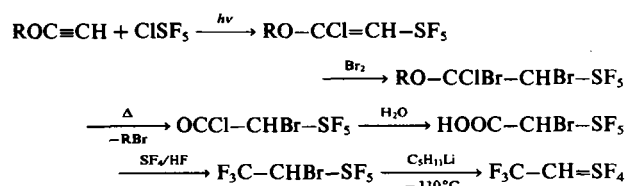
### Trifluorethylidinschwefeltrifluorid, $F_3C-C\equiv SF_3$ ••

Von Brigitte Pötter und Konrad Seppelt\*

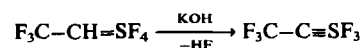
Die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in  $H_2C=SF_4$ <sup>[1]</sup> läßt sich als eine nur schwach polare, echte Doppelbindung charakterisieren; eine entsprechende Dreifachbindung sollte daher möglich sein. Jedoch ist die Synthese von  $HC\equiv SF_3$  aus  $H_2C=SF_4$  oder einer anderen Vorstufe bisher nicht gelungen, obwohl die Existenzmöglichkeit für  $HC\equiv SF_3$  durch ab-initio-Berechnung bestätigt wurde<sup>[2]</sup> 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  $S=CF_2$ <sup>[1]</sup>.



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



Das Trifluormethylderivat eliminiert HF praktisch quantitativ, wenn es im Gaszustand bei 50–60°C und 10<sup>-1</sup> 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  $FC\equiv C-SF_3$ ,  $F_2C=C-SF_4$ ,  $F_3C-CF=\dot{S}F_2$  und  $F_2C=CF-\dot{S}F_3$  können anhand des <sup>19</sup>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 Quartetts beob-

achtet,  $J_{F-F} = 19.5$  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<sup>-1</sup> tritt eine starke, sehr breite Bande bei 1740 cm<sup>-1</sup> auf, die wegen ihrer hohen Absorptionsfrequenz ohne Zweifel der CS-Dreifachbindung zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt noch um 225 cm<sup>-1</sup> 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>-1</sup> 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\*

Heteronucleare Organometall-Cluster sind der systematischen Synthese<sup>[1]</sup> sowie mechanistischen Reaktivitätsstudien<sup>[2]</sup> besser zugänglich als die homonuclearen 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<sup>[3]</sup>. Deprotonierung von **4a** mit KH und anschließende Umsetzung mit  $Ph_3PAuCl$  führen zu schwarzem **5a** (Ausbeute 8%)<sup>[4]</sup>. Ein alternativer Weg zum Clustertyp **5**, nämlich der über einen Metallaustausch<sup>[2,5]</sup>, wurde für das  $\mu_3$ -Sulfidderivat **5b** gefunden: Aus **3** entsteht so **4b** (vgl. Schema 1), das sich analog zu **4a** in schwarzrotes **5b** (Ausbeute 37%) umwandeln läßt<sup>[6]</sup>.

Die Konstitutionen 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<sup>[7]</sup>. 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.