

Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-P 223.0(1), P-S 201.1(1), Fe-S 241.4(1), Fe-C(4) 200.1(3); P-Fe-S 51.13(3), Fe-P-S 69.16(3), Fe-S-P 59.71 (3).

Spezies^[5] treten nicht auf. Typisch für das nahezu planare Metallacyclopentadien **4c** (Abb. 2) sind die kurzen P-S- und C(30)-C(40)-Abstände, die mit den Frequenzen von $\nu(\text{PS})$ und $\nu(\text{CC})$ im IR-Spektrum korrelieren. In **4c** nimmt die C₃F₇-Gruppe die Position gegenüber von C(40) ein.

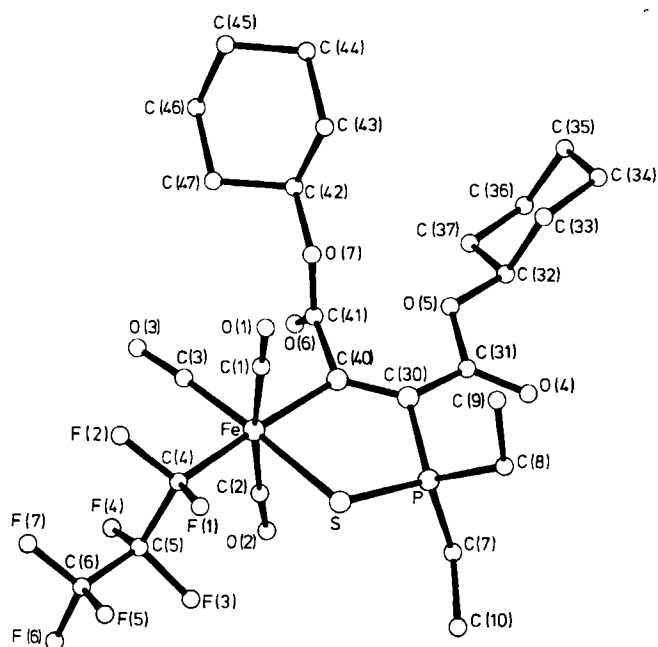


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe-S 235.6(2), S-P 200.1(3), P-C(30) 182.8(5), C(30)-C(40) 135.6(9), Fe-C(40) 200.5(7), Fe-C(4) 198.6(7); C(40)-Fe-S 87.4(2), Fe-S-P 100.9(1), S-P-C(30) 105.7(3), P-C(30)-C(40) 114.1(6), C(30)-C(40)-Fe 129.0(4).

Die drei CO-Liganden in **2–4** sind jeweils meridional angeordnet, wobei sich das mittlere CO-Molekül in *trans*-Stellung zum Schwefel- (**2**, **4**) bzw. Phosphoratom (**3**) befindet. Dementsprechend ist die IR-Bande, die diesem CO-Molekül zuzuordnen ist, zur lang- bzw. kurzwelligen

Seite der intensivsten $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande verschoben. Die Komplexe **4a–c** reagieren mit Alkinen unter CO-Verlust zu den hellgelben, in unpolaren Solventien wenig löslichen Ferrabicycloheptadienen **5a–c**^[7]. Ihre Struktur geht aus einem Vergleich ihrer analytischen und spektroskopischen Daten mit denen der Mangan-Analoga hervor^[8].

Eingegangen am 7. März,
ergänzt am 19. April 1984 [Z 747]

- [1] a) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaoura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907, zit. Lit.; b) R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 161; c) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 962.
- [2] a) H. Bönemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505; b) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1278.
- [3] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 91 (1979) 568; 93 (1981) 821, 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 534; 20 (1981) 787, 788.
- [4] Kristalldaten: 3 kristallisiert bei 195 K aus *n*-Pentan monoklin in C2/c. Gitterkonstanten bei 173 K ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung): $a = 2785.8(2)$, $b = 690.7(3)$, $c = 1754.0(4)$ pm, $\beta = 107.89(3)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.779$ g/cm³. Strukturformel mit Multan, $R = 0.054$ (2535 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). - 4c: triklin, $\bar{P}1$, aus *n*-Hexan. Gitterkonstanten bei 193 K ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung): $a = 1136.7(2)$, $b = 1290.4(3)$, $c = 1324.0(1)$ pm, $\alpha = 110.28(2)$, $\beta = 101.94(2)$, $\gamma = 109.64(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ g/cm³. Strukturformel mit Multan, $R = 0.065$ (2750 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3281; b) E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Ibid.* 116 (1983) 46.
- [6] a) E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne, A. Rau, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1487; b) E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C37.
- [7] Typische Arbeitsvorschriften: Bei -18°C werden 3.0 mmol Et_2HPS in 30 mL Et_2O zu einer Lösung von 3.0 mmol 1 in 50 mL Et_2O getropft. Unter langsamem Erwärmen auf 25°C wird 12 h gerührt. Reines 2 erhält man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -30°C (Ausbeute 70%). Durch eine Lösung von 2.5 mmol 2 in 100 mL *n*-Hexan leitet man 15 s einen kräftigen NH_3 -Strom, zieht das Solvens ab, extrahiert den Rückstand zweimal mit je 50 mL *n*-Pentan, filtriert die Extrakte über 5 mm Silicagel und engt auf ca. 30 mL ein. 3 kristallisiert bei -30°C in gelben Nadeln (Ausbeute 50%). Eine Lösung von 2.5 mmol 3 in 100 mL *n*-Hexan und 3.0 mmol Alkin wird 6 h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt mittelsdrucksäulenchromatographisch mit $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan}$ (1:5). Ausbeute an **4a-c**: 15% (geringer Anteil **5a-c**). Gibt man zur Reaktionslösung weitere 3.0 mmol Alkin und rührt noch 3 h bei 60°C , so gewinnt man nach chromatographischer Reinigung hellgelbes **5a-c** (Ausbeute 20%).
- [8] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 41.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2]^{2\oplus}$, ein Schwefel(vi)-Dikation**

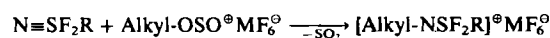
Von *Hartmut Henle, Reinhard Hoppenheit und
Rüdiger Mews**

Salze mit Schwefel(VI)-Monokationen können durch F^{\ominus} -Abstraktion aus hexa^[1,2]- oder pentakoordinierten Spezies^[3,4], durch oxidative Addition an S^{IV} -Derivate^[5] oder durch Addition von Kationen an Spezies mit SN-Mehrfachbindungen^[6] dargestellt werden. Ähnliche Methoden sind für die Synthese von Schwefel(IV)-Monokationen entwickelt worden^[3,4,7], durch F^{\ominus} -Abstraktion aus Bis(dimethylamino)difluorsulfuran wurde sogar ein Schwefel(IV)-Dikation erhalten^[8].

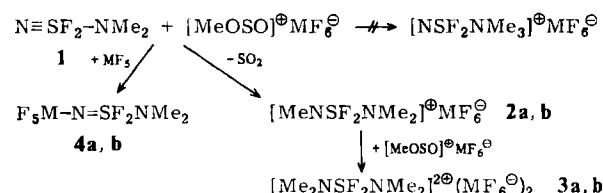
[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. H. Henle, R. Hoppenheit
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Die Alkylierung von $\text{N}\equiv\text{SF}_3$ und seinen Derivaten $\text{N}\equiv\text{SF}_2\text{R}$ ist ein bequemer Weg zu Schwefel(vi)-Monokationen:



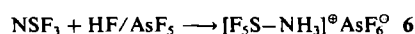
Es wird ausschließlich der Thiazylstickstoff alkyliert, auch wenn andere nucleophile Positionen, z. B. eine Dimethylaminogruppe wie in **1**, vorhanden sind. Das Synthesepotential des Kations $\text{MeOSO}^+{}^{[9]}$ wird überzeugend dadurch demonstriert, daß es sogar das Monokation in **2** alkyliert. Dabei entstehen die Salze **3**, die das Dikation $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2]^{2+}$ enthalten.



a, M = As; b, M = Sb

Werden **1** und $[\text{MeOSO}]^+\text{MF}_6^-$ in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, so bilden sich die Salze **3** in quantitativer Ausbeute^[14]. Als Verunreinigungen können die Addukte **4**^[10] oder die Salze **2** des Monokations $[\text{MeNSF}_2\text{NMe}_2]^+{}^{[11]}$ auftreten.

Der Reaktionsablauf zeigt, wie die Reaktivität der $\text{N}\equiv\text{S}$ -Dreifachbindung durch N- und S-gebundene Substituenten beeinflusst wird. Für die Bildung von Dikationen sind am Stickstoffatom Reste mit +I-Effekt (wie die Methylgruppe) notwendig; die Protonierung von **1** in dem super-sauren Medium HF/AsF_5 führt lediglich zum Monokation **5**^[14].



Dagegen reagiert NSF_3 mit HF/AsF_5 zum stabilen und isolierbaren Pentafluorsulfanylammoniumsalz **6**^[12,14]. Die Dimethylaminogruppe in **5** vermindert die Elektrophilie des zentralen Schwefelatoms so stark, daß F^+ nicht mehr unter Koordinationsaufweitung addiert wird; damit sind alle Folgeschritte zu einem zu **6** analogen Produkt blockiert.

Die Salze **3** sind stabile, farblose Festkörper, $\text{Fp} = 101^\circ\text{C}$ (**3a**), 103°C (**3b**), die sehr leicht von Nucleophilen, z. B. H_2O oder X^- der NaCl - und KBr -IR-Platten, angegriffen werden. Sie wurden elementaranalytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) charakterisiert. Im IR-Spektrum werden die Banden bei 945 und 910 cm^{-1} den $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$ - und $\nu_{\text{sym}}(\text{SF})$ -Schwingungen zugeordnet.

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten für die Kationen der Salze **3** und **5** sowie des neutralen S^{IV} -Derivats $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2$ ^[13] aufgeführt; ein direkter Vergleich der Kationen mit der Neutralverbindung ist allerdings nicht ganz unproblematisch, da in dieser das Schwefelatom trigonalbipyramidal, in jenen aber tetraedrisch koordiniert ist. Die Anionen in **3** beeinflussen die spektroskopischen Daten

des Dikations nicht; eine Wechselwirkung in Lösung scheint daher ausgeschlossen.

Tabelle 1. NMR-Daten der Salze **3** und **5** [a] sowie des neutralen S^{IV} -Derivats $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2$ [13].

	^{19}F $\delta(\text{SF}_2)$	^1H $\delta(\text{CH}_3)$	^{13}C [b] $\delta(\text{CH}_3)$	$^4J_{\text{HF}}$ [Hz]	$^3J_{\text{FC}}$ [Hz]
3a	38.6 [c]	4.20 (t)	48.19 (t)	4.75	2.1
3b	37.9 [c]	4.22 (t)	48.21 (t)	4.80	2.1
5	54.7 (sept.)	3.16 (t) (N-H 7.37)		2.89	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2$	7.5 (br. s)	2.72 (br. s)	37.71 (s)	—	—

[a] ^{19}F -NMR (60 MHz, SO_2 , 301 K bzw. 75.4 MHz, SO_2 , 253 K für **3a**, **b** bzw. **5**), ^{13}C -NMR (20.15 MHz, SO_2 , 309 K), ^1H -NMR (80.13 MHz, SO_2 , 304 K). [b] Protonen-entkoppelt. [c] Von den erwarteten 13 Linien wurden 11 beobachtet.

Eingegangen am 5. März,
in veränderter Fassung am 14. Mai 1984 [Z 743]

- [1] R. S. Michalak, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5921.
- [2] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1037.
- [3] F. Seel, G. Detmer, *Angew. Chem.* **70** (1958) 163; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301** (1959) 113.
- [4] a) R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19** (1976) 185; b) R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **14** (1979) 495.
- [5] C. Lau, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 950; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2528.
- [6] a) R. Mews, *Angew. Chem.* **90** (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 530; b) H. Henle, Dissertation, Universität Göttingen 1981; c) R. Bartsch, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1980.
- [7] A. H. Cowley, D. J. Pagel, M. L. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7065.
- [8] A. H. Cowley, D. J. Pagel, M. L. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 965.
- [9] G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2661; P. E. Peterson, R. Brockington, D. W. Vidrine, *ibid.* **98** (1976) 2660; R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *ibid.* **98** (1976) 8069.
- [10] **4a**: ^{19}F -NMR (60 MHz, SO_2 , CFCl_3): $\delta = 54.75$ (br. s, SF), -33.75 (br. s, AsF); ^1H -NMR (60 MHz, SO_2): $\delta = 3.47$ (t, $J(\text{HF}) = 2.7$ Hz, CH_3); **4b**: ^{19}F -NMR: $\delta = 56.97$ (sept., SF); ^1H -NMR: $\delta = 3.48$ (t, $J(\text{HF}) = 2.65$ Hz, CH_3) (A. Waterfeld, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1977).
- [11] **2a**: ^{19}F -NMR: $\delta = 54.5$ (SF); ^1H -NMR: $\delta = 3.60$ ($J(\text{F}-\text{CH}_3) = 7.7$ Hz, CH_3), 3.48 ($J(\text{F}-(\text{CH}_3)_2) = 2.5$ Hz, $(\text{CH}_3)_2$) [6c]; **2b**: ^{19}F -NMR: $\delta = 54.4$ (SF); ^1H -NMR: $\delta = 3.53$ ($J(\text{F}-\text{CH}_3) = 7.8$ Hz, CH_3), 3.44 ($J(\text{F}-(\text{CH}_3)_2) = 2.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2$).
- [12] NMR-Daten für **6**: ^{19}F -NMR (235.35 MHz, SO_2 , CFCl_3): $\delta = 76.37$ ($^2J(\text{F}-\text{F}) = 156.5$ Hz, SF_4), 52.43 (SF); ^1H -NMR: $\delta = 8.8$ (NH). Die 1:1-Verbindung $\text{SF}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ist bei -78°C erhältlich, bei Raumtemperatur zerfällt sie in die Komponenten: J. S. Thrasher, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507** (1983) 7. Für **6** werden analoge Struktur- und Bindungsverhältnisse erwartet wie für das kürzlich beschriebene isoelektronische $\text{F}_3\text{P-NH}_3$ (W. Storzer, D. Schomburg, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **116** (1983) 367). Die im $\text{F}_3\text{P-NH}_3$ beobachtete Kopplung $^2J(\text{N-F}_4)$ wird in **6** nicht gefunden.
- [13] A. H. Cowley, P. E. Riley, J. S. Szobota, M. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5620.
- [14] Arbeitsvorschriften: **3**: Bei -196°C werden zu 2-3 mmol MF_3 (a: M = As; b: M = Sb) CH_3F (geringer Überschuß) und SO_2 (5-10 mL) kondensiert; die Mischung wird langsam auf -30°C erwärmt und dort 2-3 h zur vollständigen Bildung von $(\text{MeOSO})^+\text{MF}_6^-$ belassen. Zu der erneut auf -196°C gekühlten Lösung wird **1** kondensiert; es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann 2 d gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben **3a** oder **3b** in quantitativer Ausbeute als analysenreine Festkörper. - **5** und **6**: Zu 1-2 mmol **1** bzw. NSF_3 werden in eine Kühlfalle (aus Kel-F) bei -196°C 5 mL HF und AsF_5 (Molverhältnis $\text{HF}:\text{AsF}_5 < 1:2$) kondensiert, danach wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte verbleiben **5** bzw. **6** als nahezu analysenreiner Rückstand. Reinere Produkte erhält man durch Lösen der Lewis-Säure-Addukte $\text{F}_3\text{M-N-SF}_2(\text{NMe}_2)$ bzw. $\text{MF}_3 \cdot \text{NSF}_3$ in HF.