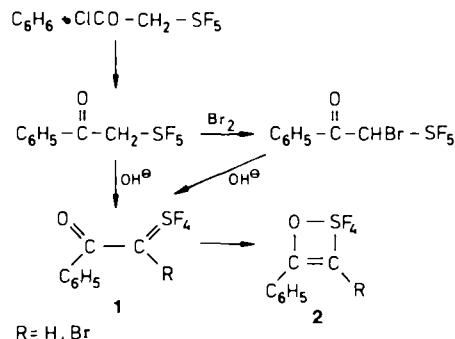


misch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 h gerührt. Nach Filtration und Konzentrieren des Filtrats bildeten sich durch Abkühlen auf -20°C farblose Kristalle von **2** ($\text{Fp} = 234\text{--}237^{\circ}\text{C}$) mit einer Ausbeute von 43%. **2** löst sich in Et_2O , THF und Toluol, in *n*-Hexan jedoch nur wenig.

Eingegangen am 10. Juni 1990 [Z 4021]

- [1] Übersicht: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem. 101* (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1208.
- [2] Repräsentative Beispiele finden sich bei P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. 31* (1987) 123; H. Nöth, *Angew. Chem. 100* (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1603; K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *ibid. 100* (1988) 1765 bzw. 27 (1988) 1699; P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1433.
- [3] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, unveröffentlicht.
- [4] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics 9* (1990) 903.
- [5] G. van Koten, A. Leusink, J. G. Noltes, *J. Chem. Soc. D* 1970, 1107.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS ext.): **1**: $\delta = 2.12$ (s, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3.03 (s, 4 H, CH_2N), 6.95 (m, 3 H, H-Aryl). **2**: $\delta = 2.32$ (s, 24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3.52 (s, 8 H, CH_2N), 7.20 (m, 18 H, m + p-H, Si-Ph), 7.29 (m, 6 H, m + p-H, Ga-Aryl), 7.49 (m, 12 H, o-H, Si-Ph). $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (75.48 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS ext.): **1**: $\delta = 46.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 63.5 (CH_2N), 124.7 (breit, C-Ga), 129.9 (p -C, Ga-Aryl), 130.1 (m -C, Ga-Aryl) 143.3 (o -C, Ga-Aryl). **2**: $\delta = 46.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 66.1 (CH_2N), 125.3 (breit, C-Ga), 127.6 (m + p-C, Ga-Aryl), 128.9 (breit, o-C, SiPh₃), 136.2 (breit, C-Si), 144.8 (o -C, Ga-Aryl). $^{31}\text{P}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (121.5 MHz, 295 K, C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): **2**: $\delta = -205$ (s).
- [7] Röntgenstrukturanalysen: **1**: C_6H_6 ; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{GaN}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 8.2851(3)$, $b = 9.4420(3)$, $c = 14.5120(5)$ Å, $\alpha = 85.505(3)$, $\beta = 79.723(3)$, $\gamma = 63.981(3)$ °, $V = 1004(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.361$ g cm⁻³, $(\text{Cu}_\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 43.80$ cm⁻¹), 2530 unabhängige Reflexe (8/2θ-Scan, $2.0 \leq 2\theta \leq 110.0$ °), davon 2255 mit $I > 3\sigma(I)$, zur Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt.
- [8] $2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $a = 11.3298(8)$, $b = 12.1100(7)$, $c = 14.7970(9)$ Å, $\alpha = 66.342(5)$, $\beta = 68.596(6)$, $\gamma = 77.947(5)$ °, $V = 1727(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.242$ g cm⁻³ ($\text{Cu}_\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 20.56$ cm⁻¹), 3411 unabhängige Reflexe (8/2θ-Scan, $2.0 \leq 2\theta \leq 110.0$ °), davon 3271 mit $I > 3\sigma(I)$, zur Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt. Beide Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 293 K gesammelt; es wurden Lorentz-, Polarisations-, „crystal decay“- und Absorptionskorrekturen durchgeführt (empirische Ψ -Scan-Methode). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELX 86) gelöst. Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Quadrate) bis $R = 0.512$ und $R_w = 0.0544$ für **1** und $R = 0.0418$ und $R_w = 0.0457$ für **2**. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics 8* (1989) 2490.

gen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CR}=\text{SF}_4$ **1** herzustellen, so sind diese entweder nur vorübergehend $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch ($\text{R} = \text{H}$) oder gar nicht ($\text{R} = \text{Br}$) beobachtbar, sondern isomerisieren sofort zu den Oxathiet-Derivaten **2**. Diese sind in Substanz isolierbar. Da die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren der Isomere **1** und **2** jeweils die von A_2BC -Systemen sind, erfordert eine



Zuordnung der Signale plausible Annahmen über chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Dazu fehlt jedoch bei den neuen *S*-Tetrafluordihydrooxathieten das Vergleichsmaterial. Röntgenstrukturanalytisch konnte aber das Vorhandensein des ungesättigten Vierrings eindeutig belegt werden (Abb. 1)^[13].

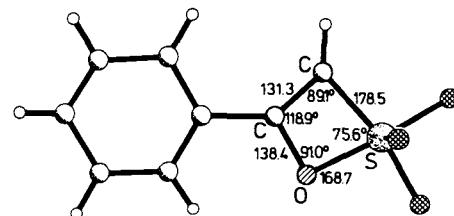
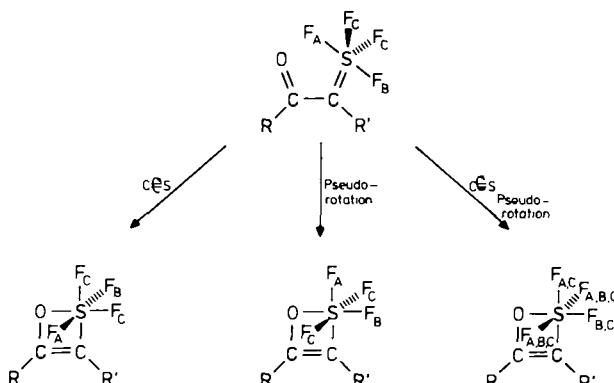


Abb. 1. Struktur von **2**, $\text{R} = \text{H}$, im Kristall bei -153°C , XP-Plot.

Wegen der speziellen Geometrie von Alkylidenschwefeltetrafluoriden wie **1** mit den Kohlenstoffsubstituenten in der durch das Schwefelatom und die axialen Fluoratome definierten Ebene erfordert eine Annäherung des Carbynylsauerstoffatoms an das Schwefelatom, daß ein axiales Fluoratom ausweicht. Die dazu nötige Verdrillung um die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung kann auf drei Arten erfolgen (Schema 1):



Schema 1. Mögliche Mechanismen der Isomerisierung **1** \rightarrow **2**. Das Ausweichen des axialen Fluoratoms kann durch eine Verdrillung um die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung (links), durch eine Berry-Pseudorotation der Fluoratome (Mitte) oder als Kombination beider Mechanismen (rechts) erfolgen. Wenn eine experimentelle Fluormarkierung analog der zeichnerischen möglich wäre, könnte zwischen diesen Mechanismen unterschieden werden.

Isomerisierung von Benzoylalkylidenschwefeltetrafluoriden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CR}=\text{SF}_4$ zu Dihydrooxathiet-Derivaten **

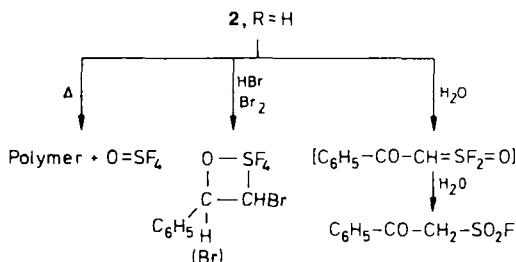
Von Thomas Henkel, Thomas Krügerke und Konrad Seppelt *

Von den sechs bekannten Alkylidenschwefeltetrafluoriden $\text{RR}'\text{C}=\text{SF}_4$ trägt nur $\text{F}-\text{CO}-\text{CH}=\text{SF}_4$ eine C-funktionelle Gruppe^[1]. Im Kristall bei -168°C hat diese Verbindung ein vollständig planares Molekülerüst mit *cis* angeordneten C=S- und C=O-Bindungen^[2], und sie ist wie die meisten Alkylidenschwefeltetrafluoride beachtlich stabil. Versucht man jedoch, die benzoylsubstituierten Verbindun-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. T. Henkel, Dr. T. Krügerke
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 gefördert.

durch Rotation, paarweisen axial-äquatorialen Positionswechsel im Sinne einer Pseudorotation^[4] oder als Kombination beider Mechanismen. Für die Methylenentorsion in unsubstituiertem $\text{H}_2\text{C} = \text{SF}_4$, die jedoch wegen der hohen Barriere von 100 kJ mol⁻¹ NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar ist, nimmt man letzteres an^[11]. Die Leichtigkeit der Isomerisierung 1 → 2 kontrastiert mit der Tatsache, daß die Butadien-Cyclobuten-Isomerisierung, die fast ausnahmslos umgekehrt abläuft, aus Symmetriegründen unter conrotatorischer Verdrillung um die beiden Doppelbindungen vorangeht und daher eine hohe Aktivierungsenergie von 130–155 kJ mol⁻¹ erfordert^[5, 6]. Ohne jede Symmetrieveränderung und mit etwa halb so großer Aktivierungsenergie wandeln sich 1,2-Dithione reversibel in Dihydro-1,2-dithione um^[7].



Der Vierring von 2 bleibt bei der Addition von HBr oder Br_2 erhalten, während er von Wasser gespalten wird. Bei der Thermolyse von 2 wird SOF_4 eliminiert.

Experimentelles

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SF}_4$: Acylierung von C_6H_6 mit $\text{ClCO}-\text{CH}_2-\text{SF}_4$, bei 0 °C unter AlCl_3 -Katalyse und klassischer Aufarbeitung. Destillation bei 63 °C/0.6 mbar, Sublimation im Hochvakuum bei –30 °C; 38% Ausbeute, farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 38$ °C. $^{19}\text{F-NMR}$ (84.25 MHz, CFCl_3): AB_4X_2 -Spektrum, $\delta = 82.2$ (A), 73.8 (B), $^2J(\text{AB}) = 153.0$, $^3J(\text{BX}) = 7.4$ Hz; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, TMS): $\delta = 5.4$ (CH_2), 7.7–8.6 (C_6H_5).

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHBr}-\text{SF}_4$: Bromierung von $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SF}_4$, bei 30 °C in CCl_4 unter UV-Bestrahlung in Pyrex; 23% Ausbeute, farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 52$ °C. $^{19}\text{F-NMR}$: AB_4X -Spektrum, $\delta = 77.4$ (A), 65.1 (B), $^2J(\text{AB}) = 148.7$, $^3J(\text{BX}) = 5.5$ Hz. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.0$ (CH), 7.8–8.6 (C_6H_5).

2: 1 g $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHR}-\text{SF}_4$ in 50 mL Pentan wird mit 5 g NaOH bei Raumtemperatur 2–3 d gerührt. Der Reaktionsverlauf wird $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Bei $\text{R} = \text{H}$ tritt intermediär 1 auf (A_2BCX -Spektrum: $\delta = 63.3$ (A), 58.2 (B), 57.8 (C), $^2J(\text{AB}) = 166.1$, $^2J(\text{AC}) = 168.5$, $^2J(\text{BC}) = 9.9$, $^3J(\text{AX}) = 8.8$, $^3J(\text{BX}) = 39.4$, $^3J(\text{CX}) = -13.3$ Hz). Nach vollendeteter Reaktion wird filtriert, auf –78 °C gekühlt und das Pentan durch Pumpen entfernt. – 2, $\text{R} = \text{H}$: Farbloser Feststoff, der sich bei 0 °C langsam zersetzt; wird aus Ether umkristallisiert. IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1636 (C=C), 877, 810, 788 (S-F); $^{19}\text{F-NMR}$: A_2BCX -Spektrum, $\delta = 66.9$ (A), 70.2 (B), 57.5 (C), $^2J(\text{AB}) = 137.4$, $^2J(\text{AC}) = 112.1$, $^2J(\text{BC}) = 135.4$, $^3J(\text{AX}) = 1.7$, $^3J(\text{CX}) = 4.7$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.1$ (CH), 8.0 (C_6H_5). – 2, $\text{R} = \text{Br}$: Farbloser Feststoff. $^{19}\text{F-NMR}$: A_2BC -Spektrum, $\delta = 61.8$ (A), 66.5 (B), 39.5 (C), $^2J(\text{AB}) = 147.5$, $^2J(\text{AC}) = 119.2$, $^2J(\text{BC}) = 133.1$ Hz; MS (80 eV, EI): m/z 304, 306 (M^+ , 21%), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 27), 89 (SF_4^+ , 100) und kleinere Fragmente.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{F}$: 2, $\text{R} = \text{H}$, wird durch Erhitzen in wäßrigem Aceton bei 56 °C hydrolysiert. Intermediär wird ein $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum beobachtet, welche $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}=\text{SF}_2=\text{O}$ zugeschrieben werden kann ($\delta = 59.7$ (S-F), $^3J(\text{HF}) = 2.7$ Hz). Abpumpen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CCl_4 ergibt $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{F}$ quantitativ. Farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 83$ –86 °C. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 689 (C=O), 1413, 1201 (S=O) 801 (S-F); MS (80 eV, EI): m/z 202 (M^+ , 31%), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 100) und kleinere Fragmente; $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 64.0$ (S-F), $^3J(\text{HF}) = 2.4$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.5$ (CH_2), 7.9–8.6 (C_6H_5).

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3997]

CAS-Registry-Nummern:

2 ($\text{R} = \text{H}$), 129421-50-7; 2 ($\text{R} = \text{Br}$), 129421-51-8; C_6H_5 , 71-43-2; $\text{ClCOCH}_2\text{SF}_4$, 2353-88-0; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SF}_4$, 129421-48-3; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBrSF}_4$, 129421-49-4.

[1] Übersicht: K. Seppelt, *Angew. Chem.* 103 (1991), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), im Druck.

- [2] T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 799.
- [3] 2 R = H: P_2/ϵ , $a = 725.57(8)$, $b = 563.56(9)$, $c = 2114.03(11)$ pm, $\beta = 93.63(5)$ °, $Z = 4$. 1816 gemessene, 796 unabhängige, 424 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, SHELX, volle Matrix. $R_w = 0.079$. Der relativ schlechte R-Wert ist auf eine notorische Zwillingsbildung zurückzuführen. Nur vom größeren Individuum wurden die Reflexintensitäten vermessen. Die Analyse mit einem Programm für Zwillinge scheiterte. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54808, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 933.
- [5] R. Criegee, D. Seebach, R. L. Winter, B. Börretzen, H.-A. Brune, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2339.
- [6] H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.* 4 (1966) 183.
- [7] W. Küsters, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2383; *ibid.* 96 (1974) 3502.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]$, ein photochemisch erzeugter Vielkern-Cluster, der reversibel Quecksilber in sein Metallgerüst einlagert **

Von Eleni Charalambous, Lutz H. Gade, Brian F. G. Johnson, Thomas Kotch, Alistair J. Lees, Jack Lewis* und Mary McPartlin*

Die meisten Untersuchungen über die photochemischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Clusterverbindungen wurden bislang im Zusammenhang mit der Ligandenaktivierung oder -substitution in dreikernigen Clustern^[11] durchgeführt. Untersuchungen über lichtinduzierte Umlagerungen des Clusterkerns sind vergleichsweise selten^[21]. In Heterometallclustern sind Übergangs- oder Hauptgruppenmetallatome eingelagert, deren elektronische Eigenschaften von denen der Hauptkomponente des Clusterkerns signifikant verschieden sind; daher enthalten sie polare Metall-Metall-Bindungen und somit „Sollbruchstellen“, an denen eine Bindungsspaltung – chemisch oder durch Bestrahlung – bevorzugt stattfinden kann. Besonders letzteres würde die Darstellung von konventionell nicht zugänglichen Metallgerüsten ermöglichen.

Ein ideales Modellsystem für die Untersuchung dieser für große Heterometallcluster erwarteten Eigenschaften ist das Dianion $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$ 1, das wir kürzlich gemeinsam mit anderen vielkernigen Os-Hg-Clustern beschrieben haben^[3]. 1 enthält einen dreieckigen Hg_3 -Subcluster, der von zwei dreifach-überdacht oktaedrischen $\text{Os}_9\text{C}(\text{CO})_{21}$ -Fragmenten sandwichartig eingeschlossen ist. Die verschiedenen Metallbereiche sind daher deutlich voneinander abgegrenzt. Wir fanden nun, daß 1 bei Bestrahlung einer tiefvioletten Lösung von $[\text{PPN}]_2\cdot 1$ [$\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3)^{\oplus}$] glatt zu einem burgunderroten Produkt 2 reagiert, das deutlich weniger intensiv farbig ist als 1. Gleichzeitig entstand bei dieser Reaktion Quecksilber. Die lichtinduzierte Hg-Abspaltung wurde durch das Negativionen-FAB-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardement) des Produkts 2 bestätigt.

[*] Prof. Lord J. Lewis, L. H. Gade, Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Prof. M. McPartlin, E. Charalambous
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)
T. Kotch, Prof. A. J. Lees
Department of Chemistry, State University of New York
Binghamton, NY 13901 (USA)

[**] Wir bedanken uns für ein SERC-Stipendium (E. C.) und ein Kurt-Hahn-Stipendium des Foreign and Commonwealth Office (L. H. G.). A. J. L. dankt dem Petroleum Research Fund für die Förderung dieser Arbeiten.