

# Fluorstabilisierte Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

Von Konrad Seppelt\*

Alkylidens- und Alkylidenschwefelfluoride enthalten Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Alkylidenschwefelfluoride befolgen im Gegensatz zu Schwefel-Yilden die Kriterien für Doppelbindungen, d. h. sie haben kurze Bindungslängen, stark anisotrope Elektronendichte-Verteilungen, und die Drehbarkeit um die C-S-Bindung ist eingeschränkt. Alkylidenschwefelfluoride mit besonders kurzer Bindung unterliegen einer Abknickschwingung mit großer Amplitude, die die Moleküle mehr oder weniger linear erscheinen lässt. Der Vorteil der C-S-Mehrfachbindungssysteme gegenüber zahlreichen anderen, zum Beispiel denen von Phosphor und Silicium, ist, daß sie ohne sterische Stabilisierung existieren. Darüber hinaus werden die Grenzen des Dreifachbindungsprinzips aufgezeigt: Die Prognose für Dreifachbindungen zwischen zwei Elementen höherer Perioden ist schlecht, weil carbenartige oder gar verbrückte Zustände an Stabilität gewinnen.

## 1. Einleitung

Im letzten Jahrzehnt hat es eine stürmische Entwicklung bei der Herstellung von Doppelbindungssystemen mit schweren Hauptgruppenelementen, die den Vorhersagen der Doppelbindungsregel widersprechen, gegeben. Diese Entwicklung setzte nach den Untersuchungen von Verbindungen mit Metall-Metall- und Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ein. Unter den Hauptgruppenelementen haben Silicium und Phosphor im Vordergrund des Interesses gestanden. Allein die Zahl der Übersichtsartikel zu Mehrfachbindungssystemen dieser Elemente ist beachtlich<sup>[1-10]</sup>. Das Interesse an den schweren Homologen der vierten und fünften Hauptgruppe ist inzwischen ebenfalls erwacht<sup>[1, 4]</sup>.

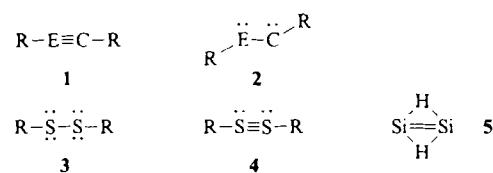
Unabhängig von diesen Entwicklungen hat sich zur gleichen Zeit auf dem Gebiet der Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme in den letzten Jahren viel getan, besonders bei den hier zu diskutierenden Verbindungen mit Schwefel in höheren Oxidationsstufen. Einerseits stand das Element Schwefel bislang etwas im Schatten der Elemente Phosphor und Silicium, weil man beim Schwefel immer schon davon ausging, daß er leichter Doppelbindungen bilden kann ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ), aber auch aufgrund der beschränkten und oft viel diffizileren Synthesemethoden. Andererseits kann die Eigenheit des Schwefels, drei leicht zugängliche und stabile Oxidationsstufen (II, IV, VI) zur Verfügung zu haben, besonders die Phantasie des präparativ arbeitenden Chemikers anregen.

Keine Verbindung ist so einzigartig, daß nicht Parallelen und Vergleiche zu anderen Verbindungen oder Verbindungsklassen gezogen werden könnten. Eine neue Substanz, die allein durch ihre Existenz oder ihre Struktur zunächst großes Erstaunen hervorruft, reiht sich nach einiger Zeit in das Gesamtbild der Chemie ein. Die hier besprochenen Doppelbindungssysteme  $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_2$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_2=\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$  und  $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$  werden mit den Schwefel-Yilden  $\text{R}_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{S}}$  und Oxoschwefel-Yilden  $\text{R}_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{S}}\text{O}\text{R}'_2$  verglichen. Dabei ist die Diskussion der Doppelbindung von zentraler Bedeutung; folgende Kriterien, die meßbar oder wenigstens prinzipiell meßbar sind, werden dazu herangezogen: Atom-

abstände, Elektronendichten, Ladungsverteilungen, Potentiale wie Schwingungsenergien und insbesondere Torsionsenergien. MO-Modelle oder deren Vereinfachungen dienen dazu, die Ergebnisse plausibel zu machen.

Trotz aller bemerkenswerten Erfolge bei der Synthese solcher Verbindungen ist es eine Tatsache, daß diese Doppelbindungssysteme letztlich doch ungünstigere Bindungssysteme sind als diejenigen von Elementen der zweiten Periode. An modernen Erklärungsmöglichkeiten dafür mangelt es nicht<sup>[11-13]</sup>. Ein immer wiederkehrendes, vereinfachendes Argument in der Diskussion ist die zunehmende Größe der Elemente und die daraus resultierende „mangelhafte  $\pi$ -Überlappung“. Man kann die Bindungsenergie einer Doppelbindung in ein  $\sigma$ - und ein  $\pi$ -Inkrement unterteilen, vorausgesetzt, thermodynamische Daten einer großen Anzahl vergleichbarer Verbindungen sind bekannt. So kommt man zu dem Ergebnis, daß das  $\pi$ -Inkrement bei N-N- und O-O-Doppelbindungen größer ist als das  $\sigma$ -Inkrement, bei C-C-Doppelbindungen sind beide etwa gleich, und bei allen anderen Mehrfachbindungen ist das  $\pi$ -Inkrement kleiner.

Verbindungen mit Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung vom Typ  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$  werden mit den wenigen bekannten Dreifachbindungssystemen, in denen ein Element der dritten oder höheren Periode an der Dreifachbindung beteiligt ist, verglichen. Diese Gruppe ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ ,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{As}$ ,  $\text{R}-\text{N}\equiv\text{Si}$ ,  $\text{R}_2\text{P}\equiv\text{N}$ ,  $\text{R}-\text{N}\equiv\text{P}^\oplus$ ,  $\text{R}_2\text{P}\equiv\text{C}-\text{R}$ ,  $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{N}$ ,  $\text{FS}\equiv\text{N}$ ) ist sehr heterogen. Überhaupt sind Verbindungen dieses Typs noch immer ungewöhnlich. Natürlich ist der sterische Schutz der linearen Atomanordnung von Dreifachbindungssystemen viel schlechter möglich als bei Doppelbindungssystemen, so daß die Synthesen sehr problematisch sind. Auch gibt es Anzeichen, daß die Möglichkeiten für solche Dreifachbindungssysteme prinzipiell beschränkt sind. Es wird gezeigt werden, daß eine Verbindung 1 einem Abknicken zu 2 wenig



Widerstand entgegenbringt. Werden zwei Elemente der dritten Periode durch eine Dreifachbindung verknüpft, so wird

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabrikstraße 34-36, W-1000 Berlin 33

bei diesen Systemen die „Dicarbenstruktur“ **3** stabiler als **4** sein. Für Disilaethin wird gar eine doppelt verbrückte Struktur **5** theoretisch vorhergesagt<sup>[14–19]</sup>. Hier läßt sich also die Grenze eines Bindungsprinzips abtasten, eine besonders reizvolle Aufgabe für den Synthetiker.

## 2. Allgemeines zu Schwefel-Kohlenstoff-Doppelbindungen

Schwefel-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind beim Schwefelkohlenstoff und seinen Derivaten wie  $O=C=S$  und  $S=C=Se$  seit langem bekannt. Durch später gemachte Erkenntnisse mußte man sich fragen, warum diese Verbindungen so stabil gegen Polymerisation sind. Hier gilt dasselbe wie bei der herausragenden Stabilität von  $CO_2$ : Die mittlere C-O-Bindungsenergie von  $CO_2$  ist deutlich größer als das Bindungssinkrement C-O in Ketonen. Dies ist eine Folge der Symmetrie des  $CO_2$ -Moleküls, in dem nach einem einfachen HMO-Modell jede C-O-Bindung die Bindungsordnung 2.4 hat<sup>[20]</sup>.  $CS_2$  ist ein analoger Sonderfall.

Das einfachste Molekül mit C-S-Doppelbindung  $H_2C=S$  verhält sich dagegen „normal“. Thioformaldehyd ist durch HCl-Abspaltung aus  $H_3C-S-Cl$  herstellbar und nur unter verminderter Druck gegen Polymerisation stabil<sup>[21–24]</sup>. So wurde es auch als Bestandteil der interstellaren Materie durch sein Mikrowellenspektrum entdeckt<sup>[25]</sup>. Die Polymerisation kann durch entsprechende Substituenten am Kohlenstoff verhindert werden, bereits  $(C_6H_5)_2C=S$  ist stabil. Thioketone reagieren bevorzugt am Schwefel, was indirekt bedeutet, daß der Doppelbindungsanteil der C-S-Bindung kleiner ist als derjenige der C-O-Bindung bei Ketonen<sup>[26]</sup>. Auch die Farbigkeit der Thioketone kann in diesem Sinne interpretiert werden.

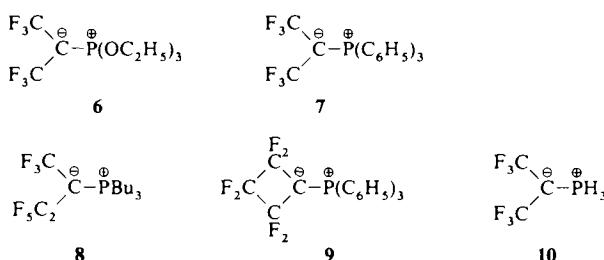
Stabil sind oft auch Schwefel-Ylide<sup>[27]</sup>, und selbst die einfachsten Verbindungen  $H_2\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$  und  $H_2\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{SO}(CH_3)_2$  sind leicht herstellbar<sup>[28]</sup>. In Schwefel-Yilden ist die ylidische Bindung mit  $171 - 174$  pm<sup>[29]</sup> zwar etwas kürzer als eine C-S-Einfachbindung ( $\approx 180$  pm), aber es gibt bislang keine Anzeichen einer Hinderung der Rotation um die C-S-Bindung<sup>[30]</sup>, so daß die übliche Darstellung als Einfachbindung mit zwitterionischer Bindungsverstärkung hier gerechtfertigt ist<sup>[31]</sup>.

Um den Doppelbindungsanteil von C-S-Bindungen zu erhöhen, war die Verstärkung der Elektronegativität am Schwefelatom durch Substitution vonnöten. Dies gelingt am besten mit möglichst hoher Fluorsubstitution am Schwefel. Deshalb sollte  $H_2C=SF_4$  **11** hergestellt werden, was tatsächlich

gelang. Kohlenstoffgebundenes Fluor hat gleichfalls Einfluß auf C-S-Doppelbindungen. Der Einfachheit halber sollen hier nur  $\alpha$ - und  $\beta$ -fluorierte Moleküle betrachtet werden.

Fluorsubstituenten in  $\alpha$ -Stellung ( $R-CF=YF_n$ ) schwächen die Doppelbindung. Dies kann so weit gehen, daß gar keine Bindung mehr besteht. So existiert nach Berechnungen das Molekül  $F_2\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{PH}_3$  nicht, allenfalls als van-der-Waals-Addukt (354 ppm) von  $F_2C$  und  $PH_3$ <sup>[32]</sup>. Erst  $HFC\overset{\ominus}{P}\overset{\oplus}{H}_3$  hat nach entsprechenden Rechnungen eine chemische Bindung mit einem P-C-Abstand von 172.3 pm (vgl.  $H_2\overset{\ominus}{C}\overset{\oplus}{PH}_3$ , ber. 167.5 pm). Diese Destabilisierung durch  $\alpha$ -ständige Fluorsubstituenten hat offenbar mehrere Ursachen: Die Carbenfragmentierung wird beispielsweise durch die Stabilität der fluorierten Carbene begünstigt, darüber hinaus schwächt die starke Wechselwirkung von Kohlenstoff-p-Orbitalen mit Fluororbitalen die  $\pi$ -Bindungen grundsätzlich (Fluoreffekt bei Olefinen). Dennoch ist es offenbar gelungen,  $\alpha$ -fluorierte und  $\alpha,\alpha$ -difluorierte Phosphor-Ylide durch Abfangreaktion nachzuweisen<sup>[33–39]</sup>. Über Schwefelverbindungen gibt es hierzu mit wenigen Ausnahmen nur spärliche Informationen (siehe Abschnitt 5 und 7, Verbindungen **27**, **35** und **39**).

$\beta$ -ständige Fluorsubstituenten wirken erfahrungsgemäß stabilisierend. Beispiele unter den Phosphor-Yilden sind **6**<sup>[40]</sup>, **7**<sup>[41]</sup>, **8**<sup>[42]</sup> und **9** (mit Kristallstrukturanalyse<sup>[43]</sup>)



sowie Berechnungen an **10**<sup>[32]</sup>. Bei den hier zu diskutierenden Schwefelverbindungen kann diese Stabilisierung durch  $\beta$ -Fluorsubstitutionen entscheidend sein, um eine Verbindung, etwa  $F_3C-C\equiv SF_3$ , überhaupt zu erhalten. Zunächst bewirkt z. B. eine  $CF_3$ -Gruppe bereits einen gewissen sterischen Schutz, aber auch die Übernahme der negativen (Partial)-Ladung des mehrfach gebundenen Kohlenstoffs im Sinne einer negativen Hyperkonjugation kann als stabilisierend verstanden werden.

Ein anderes Leitbild bei der Synthese von  $R_2C=SF_4$  waren die Carben-Metallkomplexe, die fünfzehn Jahre früher erstmals hergestellt wurden<sup>[44, 45]</sup>. Ohne die Analogie zu weit



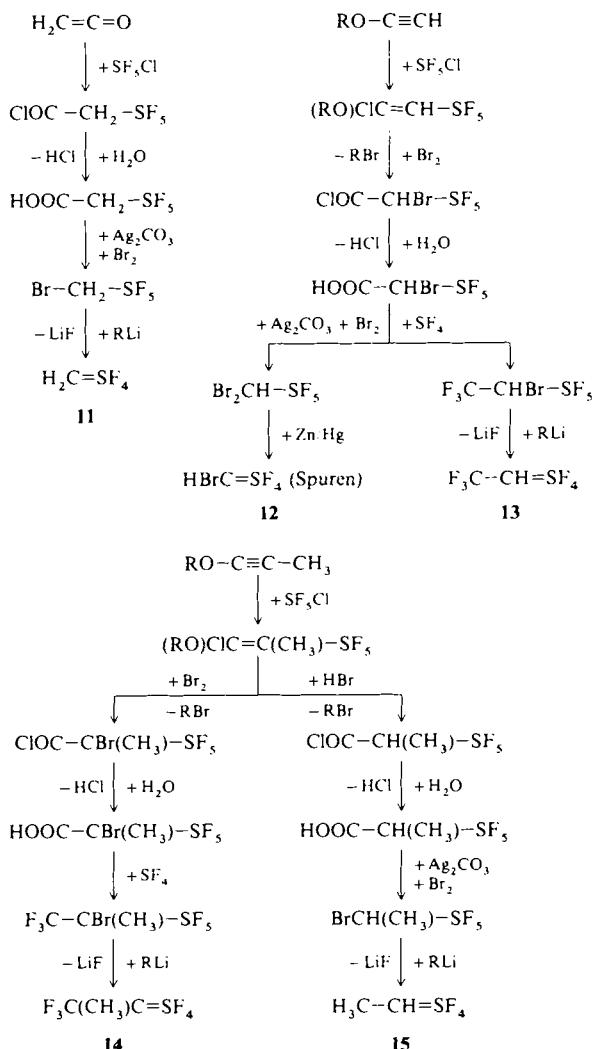
Konrad Seppelt, 1944 in Leipzig geboren, studierte in Hamburg und Heidelberg Chemie und promovierte 1970 bei W. Sundermeyer. Nach der Habilitation in Heidelberg mit einer Arbeit über Selen-Fluor-Verbindungen ging er für ein Jahr an die University of California at Berkeley zu Prof. N. Bartlett. 1980 erfolgten die Ernennung zum C2-Professor in Heidelberg (Heisenberg-Professur) und der Ruf auf eine C4-Professur an der Freien Universität Berlin. Der Schwerpunkt seiner Forschungstätigkeit ist die Chemie der elektronegativen Elemente. Seppelt wurde mit einem Karl-Winnacker-Stipendium und dem Chemiepreis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen ausgezeichnet.

zu treiben, sind sich die Substanzklassen in der koordinativen Absättigung des schweren Metall- bzw. Schwefelatoms, der Bedeutung der Substituenten am Kohlenstoff für die Stabilität, gewissen Strukturelementen und der Moleküldynamik ähnlich (siehe Abschnitt 3).

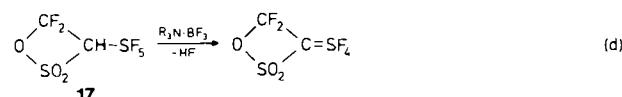
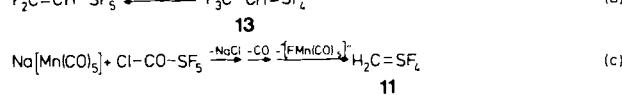
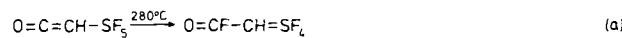
Am Molekül  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  kann das Doppelbindungsproblem unverfälscht von sterischen Effekten studiert werden. Die in den letzten zehn Jahren erstaunlichen Erfolge bei der Synthese von  $\text{Si}=\text{Si}$ -,  $\text{P}=\text{P}$ - und anderen Doppelbindungssystemen beruhen auf der sterischen Abschirmung des an sich gegen Polymerisation und/oder Oxidation instabilen Molekülteils. Diese sterische Abschirmung wird die Struktur beeinflussen, am wenigsten die Doppelbindungsänge, aber in größerem Maße die Winkeldeformationen (Verdrillungswinkel, Pyramidalisierung)<sup>[3]</sup>.

### 3. Alkylidenschwefeltetrafluoride $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_4$

Bereits 1972 postulierte J. I. Musher die Existenz von Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{C}=\text{SR}'_4$  und hat sie als Persulfuronium-Ylide bezeichnet<sup>[46]</sup>; sie konnten aber bis heute nicht synthetisiert werden. Es ist auch fraglich, ob diese Verbindungen gegen einen Ligandenaustritt  $\text{R}'-\text{R}'$  unter Bildung von normalen Schwefel-Yilden  $\text{R}_2\overset{\oplus}{\text{S}}\text{R}'_2$  stabil wären. Für  $\text{R}'=\text{F}$  ist



diese Zerfallsreaktion nicht zu erwarten. So wurde das erste Alkylidenschwefeltetrafluorid **11** über einen langen Syntheseweg von G. Kleemann und K. Seppelt 1978 hergestellt<sup>[47, 48]</sup>. Auf ähnlichem Wege konnten die substituierten Alkylidenschwefeltetrafluoride **12**<sup>[51]</sup>, **13**<sup>[50]</sup> und **15**<sup>[49]</sup> synthetisiert werden. Durch den langen Reaktionsweg standen diese Verbindungen immer nur in kleinen Mengen zur Verfügung, zumal **13** und **14** im letzten Syntheseschritt auch noch von Isomeren getrennt werden müssen. Diese mißliche Situation änderte sich erst, als **16**<sup>[53]</sup> und **13**<sup>[52]</sup> durch zufällig entdeckte Umlagerungsreaktionen leicht zugänglich wurden [Gl. (a) und (b)]. Eine elegante Herstellungsmethode für kleine Mengen **11** ist die Decarbonylierung mit  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ <sup>[54]</sup> [Gl. (c)]. Eine HF-Eliminierung gelingt besonders leicht, wenn das Proton stark acid ist, wie beim Sulton **17**<sup>[55]</sup> [Gl. (d)].



Alle Alkylidenschwefeltetrafluoride sind farblose Flüssigkeiten oder Gase mit zum Teil erstaunlicher Stabilität. So kann **13** bei Raumtemperatur monatelang ohne Zersetzung gelagert werden; **14** reagiert nicht mit Wasser. **11**<sup>[56]</sup>, **14**<sup>[57]</sup> und **16**<sup>[53]</sup> wurden mit Röntgenstrukturanalysen, **11** auch mit Elektronenbeugung charakterisiert<sup>[58]</sup>. Darüber hinaus verglich man die spektroskopischen Daten von **11** mit den Ergebnissen einer Normalkoordinatenanalyse<sup>[59]</sup> und einer ab-initio-Rechnung<sup>[58]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Bindungsängen [pm] und -winkel [°] von Alkylidenschwefeltetrafluoriden im Kristall (Tieftemperaturmessungen) und strukturell verwandten Verbindungen.

Verbindung	C-S	$\text{F}_{\alpha\alpha}\text{-S-F}_{\alpha\alpha}$	$\text{F}_{\alpha\beta}\text{-S-F}_{\alpha\beta}$	Lit.
$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ <b>11</b>	155.3	170.44	96.44	[56]
$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$ <b>14</b>	159.9(3)	170.40(5)	98.4(2)	[57]
$\text{O}=\text{CF}-\text{CH}=\text{SF}_4$ <b>16</b>	160.2(2)	172.19(9)	101.72(7)	[53]
$\text{O}=\text{SF}_4$		181.4(8)	110.2(2)	[60–63]
$\text{SF}_4$		173.1(5)	101.6(5)	[62, 64]
$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	161.1(2)			[22]
$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	155.3			[65, 66]
$\text{R}_2\text{C}-\text{SR}'_2$	170–175			[67–70]

Die Lösung der Struktur von **14** ist zweifellos am exaktesten: hier sind keine ungenau bestimmbar Wasserstoffatome an der Doppelbindung vorhanden wie in **11**, die obendrein Wasserstoff-Fluor-Brücken bilden könnten, was sie aber nicht tun. Außerdem ist durch die niedrige Molekülsymmetrie die Kristallstruktur nicht durch die Gittersymmetrie vorherbestimmt wie in **16**<sup>[53]</sup>, wo acht der zehn Atome auf einer Spiegelebene liegen. Typische Strukturmerkmale aller Alkylidenschwefeltetrafluoride sind die Planarität des

$C_2C=SF_2^*$ -Gerüsts, die kurze C-S-Bindungslänge,  $sp^2$ -typische Bindungswinkel am Kohlenstoff, die nahezu lineare Anordnung der axialen Fluoratome am Schwefel und der relativ kleine Winkel zwischen den äquatorialen Fluoratomen (Tabelle 1 und Abb. 1). In 14 ist keines der sechs Gerüst-

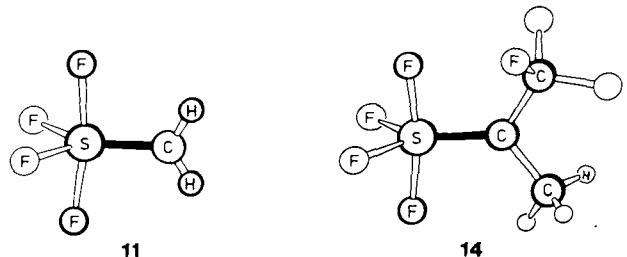


Abb. 1. Strukturen von 11 und 14 nach Röntgenstrukturanalysen bei tiefer Temperatur und Elektronenbeugungsexperimenten. Die Doppelbindung ist durch Schwärzung gekennzeichnet. Immer liegen die Substituenten am Kohlenstoff sowie die Kohlenstoff-, Schwefel- und axialen Fluoratome in einer Ebene, symbolisiert durch fette Kreise. Im Fall der sehr genau bestimmten Struktur von 14 haben die Ebenen  $F_2^*S=C$  und  $S=CC_2$  einen Verdrillungswinkel von  $2-3^\circ$ , vermutlich verursacht durch Abstoßung der (C)-F- und (S)-F $^{**}$ -Atome. Typisch ist die leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Struktur am Schwefelatom [56, 57].

atome mehr als 3.5 pm von einer mittleren Ebene entfernt. Die C-S-Bindungslänge ist mit 159.9(3) pm sehr viel kürzer als die in Schwefel-Yliden (170–175 pm)<sup>[67–70]</sup>. Das leichte Einknicken der axialen Fluoratome ( $F_{ax}\text{-S-F}_{ax} = 170.40(5)^\circ$ ) ist schwächer als das der äquatorialen Fluoratome ( $F_{eq}\text{-S-F}_{eq} = 98.4(2)^\circ$ ).

Modellvorstellungen zu diesem eigenartigen Strukturtyp sind plausibel. Wendet man das Elektronenpaarabstoßungsmodell an, so ergibt sich die trigonal-bipyramidale Molekülgestalt am Schwefel mit Kohlenstoff als äquatorialem Liganden und eine vorzugsweise äquatoriale Position für die Doppelbindungselektronendichte (Abb. 2a). Einfacher noch ist die Darstellung des Moleküls durch Kantenverknüpfung eines  $SF_6$ -Oktaeders mit einem  $CH_4$ -Tetraeder (Abb. 2b). Bei Berechnungen wird die  $\pi$ -Elektronen-

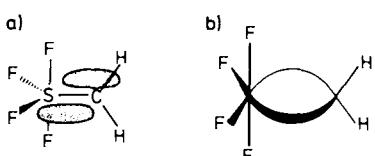


Abb. 2. Molekülmodelle für Alkylidenschwefeltetrafluoride am Beispiel von 11. a) Elektronenpaarabstoßungsmodell; b) Modell mit gebogenen Bindungen. Beide Modellvorstellungen sind letztlich identisch, beruhen aber immer auf dem Vorhandensein einer Doppelbindung.

dichte hauptsächlich in der äquatorialen Ebene gefunden<sup>[71]</sup>. Dies wird durch die experimentelle Bestimmung der Elektronendichteverteilung der C-S-Doppelbindung in 14, die die für Doppelbindungen typische Anisotropie, d. h. die größere Ausdehnung der Elektronendichte in der äquatorialen Ebene zeigt, bestätigt (Abb. 3)<sup>[57]</sup>.

Diese Struktur ist auch im Einklang mit schwingungsspektroskopischen Befunden<sup>[59]</sup>. Das Photoelektronenspektrum von 11 ist dem von  $SF_4$  auffallend ähnlich<sup>[58]</sup>. Die niedrigste Bande entspricht aber zweifellos der  $\pi_{CS}$ -Ionisierung, die mit 10.7 fast 4 eV höher liegt als die vergleichbare

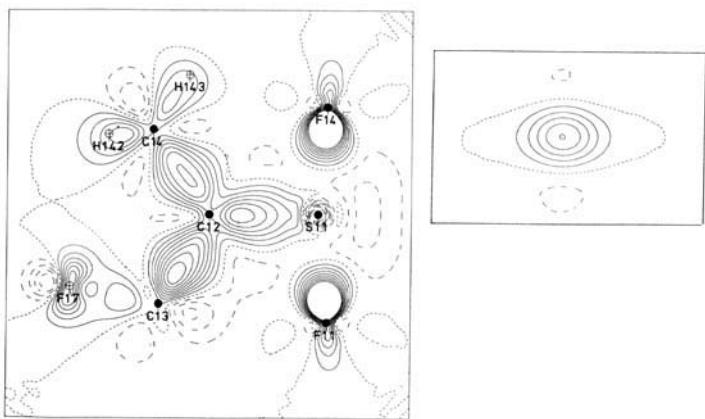


Abb. 3. X-X-Elektronendichtekonturlinien von 14. Links: Prinzipielle Ebene des Moleküls. Alle messbaren Einzelheiten unserer Bindungsvorstellungen werden durch dieses Diagramm wiedergegeben: Weitgehend unpolare C-CH<sub>3</sub>- und C-H-, semipolare C-S- und C-CF<sub>3</sub>- sowie stark polare C-F- und S-F-Bindungen. Rechts: Schnitt senkrecht zur Doppelbindung in der Mitte zwischen dem C- und S-Atom. Die größere Ausdehnung in der äquatorialen Ebene, typisch für eine Doppelbindung, ist gut erkennbar. Zu den diffizilen experimentellen und mathematischen Einzelheiten solcher hochwertiger Elektronendichtebestimmungen siehe [57]. Reproduktion mit Genehmigung der American Chemical Society.

Ionisierung in Phosphor-Yliden<sup>[72]</sup>. Da sich die  $\pi_{CS}$ -Elektronen in einem stark bindenden Orbital befinden, erklärt sich der chemische Unterschied von Schwefel- und Phosphoryliden. 16 ist insofern ein Sonderfall, als die C-S-Doppelbindung offensichtlich mit der C-O-Doppelbindung *cis*-coplanar konjugiert und dadurch etwas verlängert ist<sup>[53]</sup> (Abb. 4).

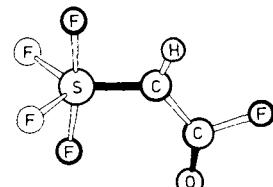


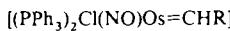
Abb. 4. Struktur von 16 im Kristall (Tieftemperaturmessung)<sup>[53]</sup>. Bis auf die äquatorialen Fluoratome ist das Molekül vollständig eben (Fettdruck). Die Konjugation beider Doppelbindungen (Schwärzung) ist auch an einer Verlängerung der C=S- und einer Verkürzung der C-C-Bindungslänge erkennbar. Die Bevorzugung der *cis*- gegenüber der *trans*-Konjugation hat vermutlich nur sterische Gründe.

Die C-S-Doppelbindung hat auch die typischste Eigenschaft von Doppelbindungen, nämlich starr gegen Torsion zu sein. Dies ist aus den  $^{19}F$ -NMR-Spektren leicht zu erkennen, da die Signale der Fluoratome auch bei den höchsten experimentell erreichbaren Temperaturen nicht koaleszieren. Da ein Austausch von axialen und äquatorialen Fluoratomen entsprechend dem Berry-Mechanismus<sup>[73]</sup> mit einer Drehung der Doppelbindung um  $90^\circ$  gekoppelt sein muß, lässt sich die Torsionsbarriere auf mindestens  $103 \text{ kJ mol}^{-1}$  abschätzen. Aus massenspektrometrischen und thermodynamischen Daten kommt man zu ähnlichen Größen für den Doppelbindungsanteil<sup>[52]</sup>. Diese Torsionsbarriere der Methylengruppe ist also beträchtlich, aber bei weitem nicht so groß wie in Ethen ( $267 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

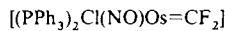
Die Strukturen der Alkylidenschwefeltetrafluoride sind mit denen ähnlicher Verbindungsklassen vergleichbar. In  $O=S\text{F}_4$  definiert die zylindersymmetrische S-O-Bindung keine Ebene, wodurch die  $F_{ax}\text{-F}_{eq}$ -Austauschprozesse sehr schnell

sind. Auch die Bindungswinkel und -längen der axialen und äquatorialen Fluoratome sind sehr viel ähnlicher als bei vergleichbaren Molekülen<sup>[61–64]</sup>. Die *N*-Alkylschwefelimid-tetrafluoride  $R-N=SF_4$  sind den Alkylidenschwefeltetrafluoriden bereits viel ähnlicher. Nach Strukturuntersuchungen befindet sich der Alkylligand ebenfalls in der axialen Ebene<sup>[74]</sup> und die  $\pi$ -Elektronendichte vorzugsweise in der äquatorialen Ebene, aber nicht so ausgeprägt wie bei den Alkylidenschwefeltetrafluoriden<sup>[71]</sup>. *N*-Alkylschwefelimid-tetrafluoride sind in Abhängigkeit von den Resten R (R = CF<sub>3</sub><sup>[75]</sup>, CH<sub>3</sub><sup>[76]</sup> und F<sup>[77,78]</sup>) und der Temperatur nicht mehr starr. Aminophosphortetrafluoride  $R_2N-PF_4$  sind isoelektronisch zu  $R_2C=SF_4$  und haben offensichtlich dieselbe Molekülstruktur. Der Doppelbindungscharakter der stärker polaren N-P-Bindung ist jedoch so weit abgeschwächt, daß Rotation und damit axial-äquatoriale Äquilibrierung der Fluoratome etwa bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von R beobachtet wird<sup>[79,80]</sup>.

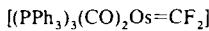
Die Carbenkomplexe **18**<sup>[81,82]</sup>–**20**<sup>[81]</sup> und die entsprechenden Ruthenium-Komplexe<sup>[83]</sup> (Schema 1) haben alle ei-



**18**



**19**



**20**

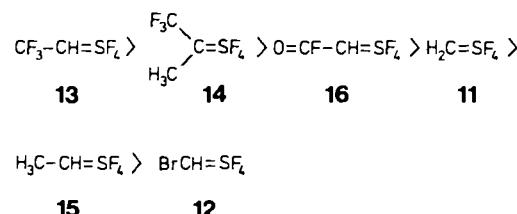
Schema 1. Carbenkomplexe **18**–**20**. Verbindung **18**: R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO.

ne vergleichbare trigonal-bipyramidale Struktur mit den Phosphanliganden in den axialen Positionen und den Carbensubstituenten in der äquatorialen Ebene. Komplexe des Typs [L<sub>4</sub>( $\eta^2$ -Alken)M] sind die am besten untersuchten Beispiele für die Kopplung des axial-äquatorialen-Liganden austausches (Berry-Mechanismus) in Abhängigkeit von der Alkylidentorsion (Abb. 5). Immer, wie auch im einfachsten Fall [(CO)<sub>4</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Fe], besetzt der Ethylenligand eine äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide und ist in der äquatorialen Ebene ausgerichtet<sup>[84]</sup>. Drehung des Ethylenliganden um 90° erfordert nach Rechnungen 134 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[85]</sup>. Die Torsionsbarriere der Ethylenrotation ist je-

doch in Wahrheit kleiner als 40 kJ mol<sup>-1</sup> und damit nicht einzufrieren, weil sie an den Berry-Mechanismus der Carbonylgruppen gekoppelt ist<sup>[86]</sup>. Wird der Komplex am Carbenliganden<sup>[87]</sup>, an den Carbonylliganden<sup>[88]</sup> und/oder am Zentralatom (Ru<sup>[89]</sup>, Os<sup>[90]</sup>) modifiziert, ist dieser Mechanismus einzufrieren und NMR-spektroskopisch zu beobachten.

#### 4. Reaktivität der Alkylidenschwefeltetrafluoride

Die Stabilität der Alkylidenschwefeltetrafluoride variiert stark nach Wahl der Substituenten am Kohlenstoff (Schema 2).



Schema 2. Stabilität der Alkylidenschwefeltetrafluoride **11**–**16**.

**13** ist bei Raumtemperatur im abgeschmolzenen Glasröhrchen monatelang ohne Zersetzung lagerbar, **12** ist nach wenigen Stunden vollständig zersetzt. Als Zersetzungsprodukt entsteht SF<sub>4</sub>, bei der Pyrolyse von **11** im Vakuum auch Ethylen, bei **15** unter anderem 1,1-Difluorethan. Diese Ergebnisse deuten auf einen Carbenzerfall nach Gleichung (e).



wobei elektronenreiche Carbene leichter gebildet werden als elektronenarme. Insofern ist die Prognose für F<sub>2</sub>C=SF<sub>4</sub> und O=C=SF<sub>4</sub> schlecht, da die Fragmente CF<sub>2</sub> und C≡O besonders stabil sind. Diese Vorhersage ist im Einklang mit den schon zitierten Berechnungen an den Ylidien H<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CRR' (R = R': H, F, CF<sub>3</sub>; R = H, R' = F). Es wurde berechnet, daß das difluorierte Ylid kein gebundener Zustand und das trifluormethylsubstituierte besonders stabil gegen Carbenzerfall ist<sup>[32]</sup>.

Der präparative Einsatz von Alkylidenschwefeltetrafluoriden als Carbenlieferanten scheitert an der gleichzeitigen Entstehung des reaktiven SF<sub>4</sub>. Übersichtlicher sind Additionsreaktionen an die Doppelbindung<sup>[48]</sup>, wobei polare Agentien (HF, HCl, HBr, ICl, BrOSeF<sub>5</sub>, HgF<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>) schnell addieren, SO<sub>3</sub> unter Ringbildung<sup>[91]</sup> (Schema 3). Die Additionsrichtung ist einheitlich, denn der partiell positive Teil des Reaktanten knüpft die Bindung zum Kohlenstoff. Hier zeigt sich die Polarität der C-S-Doppelbindung im Sinne der ylidischen Schreibweise. Additionen liefern stets und ausschließlich *cis*-Produkte bezüglich der Substitution am Schwefel.

*cis*-Additionsprodukte sind an den charakteristischen AB<sub>2</sub>C-Spektren der Fluoratome am Schwefel sofort zu erkennen. Aus der Einheitlichkeit der Additionsrichtung (> 99%) und ihrer Schnelligkeit (Sekunden bei –78 °C) kann auf einen Vierringadditionsmechanismus geschlossen werden. Addiert man an ein prochirales Alkylidenschwefeltetrafluorid, so ist die Chiralität des Produkts an den ABCD-

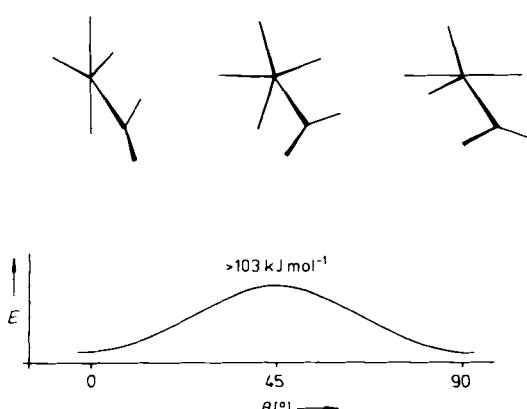
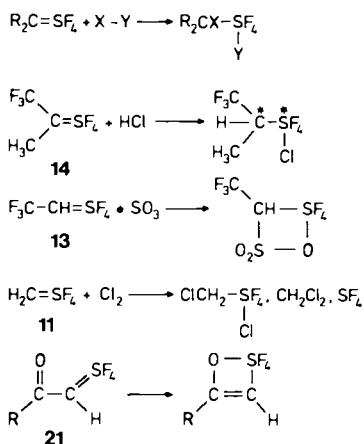


Abb. 5. Kopplung der Substituententorsion mit axial-äquatorialem Liganden-austausch in **11**. Diese Kopplung ermöglicht es, daß bereits nach einer Torsion um 90° das Moleköl wieder den Grundzustand erreicht. Die Ethylenrotation in [(CO)<sub>4</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Fe] unterliegt demselben Mechanismus, allerdings ist die Energiebarriere hier viel kleiner. Torsionswinkel  $\theta$ .

Spektren (statt  $\text{AB}_2\text{C}$ ) der Fluoratome am Schwefel sofort erkennbar<sup>[57]</sup>. Unpolare Agentien ergeben größere Mengen an Nebenprodukten, die oft auf eine Carbenzwischenstufe hindeuten. Neben dem erwarteten Additionsprodukt entsteht bei der Reaktion von **11** mit Chlor  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Schema 3).

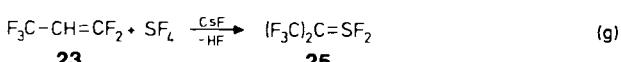
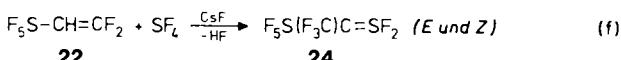


Schema 3. Additionsreaktionen von Alkylidenschwefeltetrafluoriden.

Bei den Alkylidenschwefeltetrafluoriden wurde bislang keine Reaktivität als Dienophile bei Diels-Alder-Reaktionen oder als Olefinliganden in Metallkomplexen gefunden. Für letzteres ist die Oxidations- und die Fluorierungskraft zu groß<sup>[92]</sup>. Die Reaktion mit Carbonylverbindungen liefert keine Produkte entsprechend der Wittigschen Olefinierungs-synthese, sondern es wird Carbonylfluorierung beobachtet, was auch auf intermediär gebildetes  $\text{SF}_4$  zurückgeführt werden kann<sup>[48]</sup>. Ein Carbonyl-substituiertes Alkylidenschwefeltetrafluorid wie **21** mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  unterliegt einer irreversiblen Isomerisierung zu Oxathieten<sup>[93]</sup>, mit  $\text{R} = \text{F}$  dagegen ist die Verbindung stabil. Im Gegensatz zu den einfachen Additionsreaktionen erfordert diese Cyclisierung für den Übergangszustand eine Aufhebung der speziellen Molekülsstruktur. Eine Dimerisierung eines Alkylidenschwefeltetrafluorides zu Octa-S-fluordithietanen  $\text{F}_4\text{S}(\mu-\text{CR}_2)_2\text{SF}_4$  im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition ist bislang noch nie beobachtet worden.

## 5. Alkylidenschwefeldifluoride $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_2$

Vergleicht man die Alkylidenschwefeldifluoride mit den lange bekannten Analoga wie Schwefel-Yilden  $\text{R}_2\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{SR}'}$ , Thionylfluorid  $\text{O}=\text{SF}_2$  oder den Schwefeldifluoridimiden  $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_2$ , so ist es verwunderlich, daß diese Verbindungs-kasse erst 1989 entdeckt wurde. Durch Zufall wurde eine Additions-Eliminierungs-Reaktion am hochfluorierten Olefin **22** beobachtet und daraufhin auch bei **23**<sup>[94]</sup> [Gl. (f) und (g)]. Diese Methode versagt bei vielen anderen Olefinen, sei es, daß keine Reaktion stattfindet, sei es, daß intermediär gebildete Alkylidenschwefeldifluoride schnell weiterreagieren.



Die Struktur der Alkylidenschwefeldifluoride ergibt sich unmittelbar aus der Tatsache, daß **24** in zwei Isomeren auftritt und daß in **25** die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen nicht äquivalent sind. Die Substituenten am Kohlenstoff bilden eine Ebene, die den  $\text{SF}_2$ -Winkel halbiert (Abb. 6), was nicht unbedingt vorhersehbar war, wenn auch Schwefelimidfluoride wie  $\text{ClN}=\text{SF}_2$  eine vergleichbare Struktur haben<sup>[95]</sup>. Die C-S-Doppelbindung ist so torsionsstabil, daß bis  $100^\circ\text{C}$  keine Isomerenumwandlung erfolgt. Die experimentell gefundene Struktur wurde durch ab-initio-Rechnungen bestätigt<sup>[94]</sup>. Allerdings ergaben diese Berechnungen eine zweite Struktur für **25** mit etwas höherer Energie, die ein völlig planares Molekülgerüst mit einer fast linearen  $\text{SF}_2$ -Anordnung hat (Abb. 6). Diese eigenartige Molekülstruktur erweist sich für die hypothetische Verbindung **27** als die stabilere, so daß hier die Realisierung einer Nicht-Gillespie-Konfiguration, die das Elektronenpaarabstoßungsmodell grob verletzt, gelingen könnte.

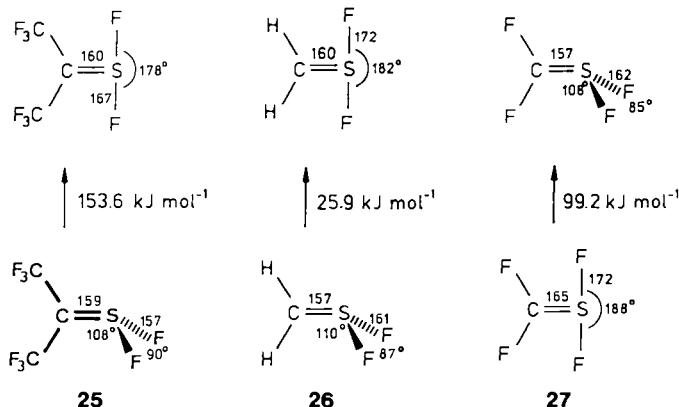
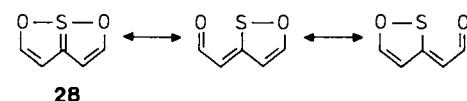


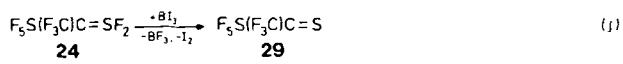
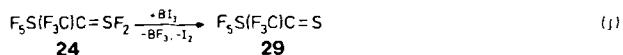
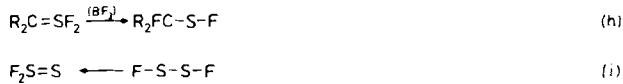
Abb. 6. Berechnete Strukturen von Alkylidenschwefeldifluoriden<sup>[94]</sup>: fettgedruckt: bekanntes **25**. Die Spezies **26** und **27** haben eine völlig unterschiedliche Grundstruktur. Die pyramidalen Strukturen von **25** und **26** sind erwartungsgemäß. Im Fall von **24** bewirkt die pyramidalen Strukturen das Auftreten zweier Isomere. Die planare T-Grundstruktur von **27** ist noch nicht experimentell bestätigt worden.

An dieser Stelle sei auch an die Strukturdiskussion des 1,6,6-a $\lambda^4$ -Trithiapentalens und des 1,6-Dioxa-6-a $\lambda^4$ -thiapentalens **28** erinnert. Diese Verbindungen haben planare, T-förmige Koordination am Schwefel; die Frage, ob „Hypervalenz“ oder „Bindungstautomerie“ vorliegt, wurde ausführlich diskutiert<sup>[96, 97]</sup>. Die Mehrheit der Fakten spricht zu-



gunsten der symmetrischen Struktur<sup>[98 – 108]</sup>, wohl aber mit einem ausgesprochen flachen Potential für die Hin- und Herbewegung des zentralen Schwefelatoms. In **28** mag die Struktur durch den Ring erzwungen, im theoretisch postulierten **27** sollte sie aber Grundstruktur sein. Solche Nicht-Gillespie-Strukturen wurden auch in der Phosphorchemie gefunden<sup>[109]</sup>. Diese T-förmige Konfiguration kann als Übergangszustand eines intramolekularen Ligandenau斯塔ches bei pyramidalen Molekülen bedeutsam sein<sup>[110 – 112]</sup> und entspricht einem planaren Übergangszustand bei tetraedrischen Molekülen.

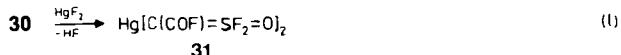
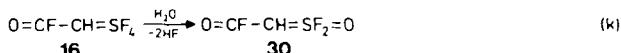
Die Untersuchung der Alkylidenschwefeldifluoride zeigte, daß diese sich leicht umlagern, weshalb früher nur Zerfallsprodukte beobachtet wurden<sup>[113]</sup>. Diese Instabilität resultiert aus einer [1,2]-Fluoridwanderung unter Bildung der seltenen Sulfenylfluoride<sup>[114-116]</sup> [Gl. (h)]. Die Richtung dieser Fluoridwanderung ist der  $F_2S=S-F-S-S-F$ -Isomerie entgegengesetzt [Gl. (i)], was wohl hauptsächlich durch den Energiegewinn durch Knüpfung einer C-F-Bindung auf Kosten einer S-F-Bindung hervorgerufen wird. Auch diese experimentellen Resultate sind durch Berechnungen gestützt<sup>[117]</sup>. Die [1,2]-Fluoridwanderung bei **24** wird durch



Lewis-Säuren ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ) stark beschleunigt. Mit  $\text{Bi}_3$  hingegen tritt Dehalogenierung am Schwefelatom ein unter Bildung von **29** als stabiler, tiefvioletter Flüssigkeit<sup>[118]</sup> [Gl. (j)].

## 6. Alkylidenschwefeldifluoridoxide $R_2C=SF_2=O$

Erst 1988 wurde die erste Darstellung eines Alkylidenschwefeldisfluoridoxids berichtet<sup>[30]</sup>. Dies ist wiederum bemerkenswert, weil Analoga wie Sulfurylhalogenide, Schwefeldisfluoridimidoxide  $R-N=SF_2=O$  und Oxoschwefel-Ylide seit geraumer Zeit bekannt waren. Nach der Entdeckung der Alkylidenschwefeltetrafluoride schien die Synthese von Alkylidenschwefeldisfluoridoxiden durch einfache Hydrolyse eine reine Zeitfrage zu sein. Allerdings gelang die gewünschte Reaktion bislang nur in einem Fall<sup>[30]</sup> [Gl. (k)].



Strukturell sollten Alkylidenschwefeldifluoridoxide keine Besonderheit aufweisen, leiten sie sich doch von so wohlbekannten Verbindungen wie Sulfonen ab. Das nunmehr bekannte **30** zeigt jedoch ein kompliziertes, dynamisches Verhalten, das nur mit einigen Annahmen befriedigend erklärt werden kann: 1) Die Umgebung des Schwefelatoms wird als quasi-tetraedrisch angenommen. 2) Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen NMR-Spektren zeigen drei Isomere, die alle äquivalente Fluoratome am Schwefel aufweisen. Damit ist klar, daß die Ebene der Substituenten am Kohlenstoff den SF<sub>2</sub>-Winkel halbiert analog den Alkylidenschwefeldifluoriden. Die bei -70°C beobachteten zwei Isomere werden als (E)/(Z)-Isomere interpretiert, das dritte Isomer entsteht durch Einfrieren der Konjugation, das noch zu erwartende vierte Isomer wird eventuell mangels Intensität nicht beobachtet<sup>[30]</sup> (Abb. 7). 3) Ab-initio-Rechnungen ergeben für diese vier Isomere leicht verschiedene Energien, so daß man die Signale der NMR-Spektren versuchsweise zu-

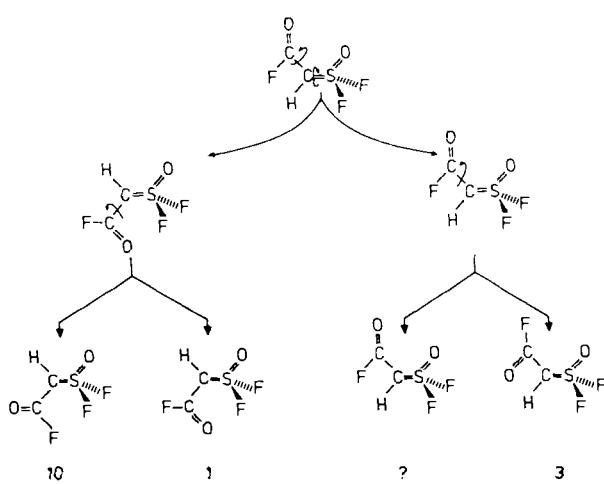


Abb. 7. Strukturdynamik von 30. Oberhalb Raumtemperatur ist die C-S-Doppelbindung frei drehbar. Unterhalb – 70 °C wird die Drehbarkeit der C-C-Einfachbindung eingefroren. Bei – 136 °C werden drei der vier möglichen Isomere beobachtet [30], die Zahlen geben das Mengenverhältnis an. Die geringen Energieunterschiede und damit die Konzentrationen der Isomere beruhen womöglich auf An- oder Abwesenheit von schwachen intramolekularen Wasserstoff-Sauerstoff-Kontakten.

ordnen kann<sup>[119]</sup>. Offen bleibt die Frage, wieso bei **30** die Torsion der C-S-Doppelbindung erst bei  $-70^{\circ}\text{C}$  einfriert, ganz im Gegensatz zu allen anderen hier besprochenen C-S-Doppelbindungssystemen. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die annähernd „dreizählig“ Symmetrie der  $\text{SOF}_2$ -Gruppierung der Torsion der C-S-Doppelbindung weniger Widerstand entgegengesetzt als die zweizählig Symmetrie der  $\text{SF}_4^-$ ,  $\text{SF}_2$ , S=O-Gruppen. **30** ähnelt in dieser Hinsicht den Schwefel- und Phosphor-Yliden, die immer freie Drehbarkeit um die ylidische Bindung (mit einer Ausnahme, die eventuell sterisch bedingt ist<sup>[121]</sup>) haben. Dies wird auch durch Berechnungen bestätigt<sup>[122, 123]</sup>. Der Torsionswinkel der ylidischen P-C-Bindung nimmt in Strukturen im Kristall ganz verschiedene Werte an<sup>[43, 124, 125]</sup>. In den vier publizierten Fällen von Schwefel-Ylid-Strukturen befindet sich die Ebene der Substituenten am Kohlenstoff nahe der  $\text{SR}_2$ -Winkelhalbierenden (Abweichungen bis zu  $9.8^{\circ}$ )<sup>[67-70]</sup>, das Auftreten von Isomeren ist bislang jedoch nicht beobachtet worden<sup>[126]</sup>. Genaue Strukturuntersuchungen von Oxoschwefel-Yliden, die **30** noch am meisten ähneln, sind nicht bekannt. Es gibt aber eine Parallele zur gehinderten Rotation konjugierter Systeme:  $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CF}=\text{O}$  tritt bei  $-140^{\circ}\text{C}$  in zwei Isomeren auf<sup>[127]</sup>.

**30** läßt sich zur Quecksilberverbindung **31** derivatisieren [Gl. (I)], und diese liegt in Lösung als ein einziges Isomer vor. In dessen Struktur wird die C-S-Doppelbindung in bestimmter Weise fixiert, offenbar durch schwache Wechselwirkung zwischen dem zentralen Quecksilber- und den Sauerstoffatomen<sup>[1120]</sup> (Abb. 8). Es ist kein Zufall, daß für **30** in der entsprechenden Konfiguration der niedrigste Energieinhalt berechnet wird<sup>[1119]</sup>, denn nur hier kommt das Wasserstoffatom in räumliche Nähe zu zwei Sauerstoffatomen. Die C-S-Bindungslänge ist mit 155(3) pm in **31** wie in den Alkylidenschwefeltetrafluoriden sehr kurz, so daß die leichte Verdrehbarkeit der Doppelbindung nicht als Bindungsschwäche interpretiert werden kann.

Das Verhalten einer Verbindungsklasse ist an einem oder zwei Fällen nicht zu studieren. Besonders wünschenswert wäre die Synthese von nichtfunktionalisierten und nicht-

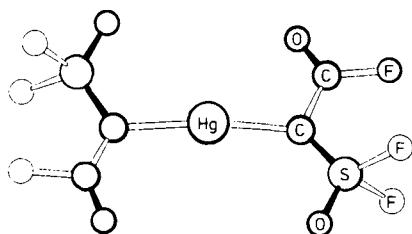
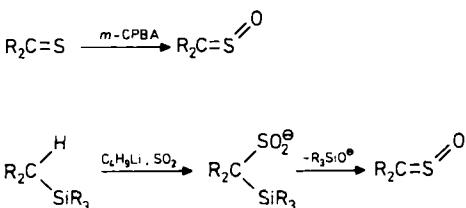


Abb. 8. Struktur von 31 im Kristall. Bis auf die Fluoratome ist das Molekül weitgehend eben (Fettdruck, Doppelbindungen geschwärzt). Hg···O-Kontakte fixieren den Liganden in dieser Konfiguration [120].

konjugierten Alkylidenschwefeldifluoridoxiden, bevor allgemeingültige Schlüsse gezogen werden können. Erst kürzlich wurde über eine unübersichtliche Synthese von  $\text{FSO}_2(\text{COF})\text{C}=\text{SF}_2=\text{O}$  berichtet<sup>[128]</sup>, wobei keine Struktur-dynamik beobachtet wurde.

## 7. Fluorsubstituierte Sulfine $\text{R}-\text{CX}=\text{SO}=\text{O}$

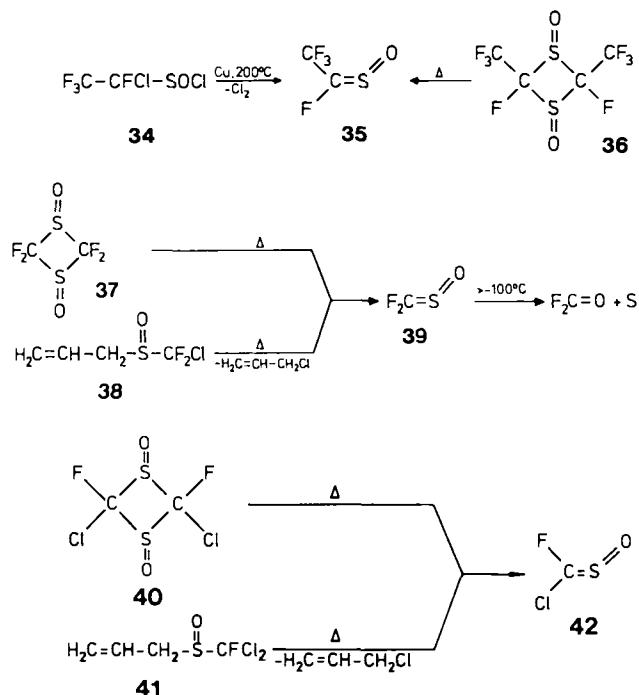
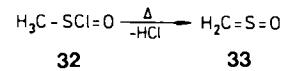
Interessanterweise entstand das erste Sulfin (Thioketon-S-monoxid) beim Versuch zur Herstellung eines Sulfens (Thioketon-S,S-dioxids)<sup>[129]</sup>; sein Entstehen wurde erst 1963 erklärt<sup>[130]</sup>. Seit Mitte der sechziger Jahre weiß man, daß Sulfine in stabilen *E*- und *Z*-Isomeren vorkommen als Folge der Nichtlinearität des C-S-O-Systems ( $\angle \text{CSO} \approx 114^\circ$ ). Ihre Herstellung erfolgt, von Sonderfällen abgesehen, durch Oxidation von Thioketonen mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) oder durch eine Variante der Peterson-Olefinition (Schema 4).



Schema 4. Reaktionen zur Herstellung von Sulfinen.

Der Grundkörper 33 konnte durch pyrolytische HCl-Eliminierung aus 32 hergestellt und spektroskopisch als instabiles Teilchen nachgewiesen werden<sup>[131, 132]</sup> (Schema 5). Das erste perfluorierte Sulfin 35 entstand durch Dechlorierung von 34 oder neuerdings besser durch thermische Spaltung des *S,S'*-Dioxodithietans 36<sup>[133, 134]</sup>. Es ist bislang ungeklärt, welches der beiden möglichen Isomere hier gebildet wird. Die thermische Spaltung von *S,S'*-Dioxodithietanen wie 37 hat sich als gute Synthesemethode, unter anderem für fluorierte Sulfine, erwiesen<sup>[135–139]</sup>. Verbindung 39 konnte so und über 38 erhalten werden und zersetzt sich oberhalb  $-100^\circ\text{C}$ <sup>[140–142]</sup>. 39 ist dennoch sowohl spektroskopisch als auch durch Abfangreaktionen nachgewiesen worden. Das einzige weitere  $\alpha$ -fluorierte Sulfin ist 42, das ebenfalls durch Vierringspaltung von 40 oder durch Pyrolyse von 41 erhalten wurde. Es ist nicht wesentlich stabiler als 39, so daß es auch nur spektroskopisch und durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte, aber immerhin konnten hier

die *E*- und *Z*-Isomere zugeordnet werden<sup>[141–143]</sup>. Erst  $\text{X}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ <sup>[142–145]</sup> ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zeigen mäßige thermische Stabilität bei Raumtemperatur.



Schema 5. Herstellung fluorsubstituierter Sulfine.

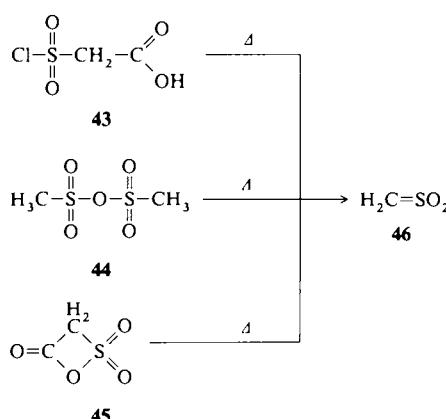
Wie zu erwarten, verändert die  $\beta$ -Fluorierung die Stabilität drastisch.  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$  ist eine stabile Flüssigkeit, herstellbar nach verschiedenen Methoden der Vierringspaltung<sup>[135–137]</sup>. Die Struktur des Moleküls ergibt sich zwangsläufig durch die Nichtäquivalenz der  $\text{CF}_3$ -Gruppen im NMR-Spektrum. Aufgrund der Stabilität dieses Sulfins wurden zahlreiche chemische Reaktionen durchgeführt, wobei die Additionen an die C-S-Doppelbindung besonders wichtig sind. Die Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen verläuft reversibel<sup>[135–137]</sup>.

## 8. Fluorsubstituierte Sulfene $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$

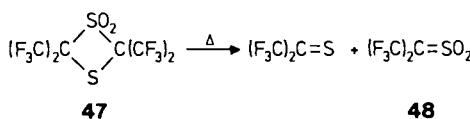
Der Kenntnisstand über Sulfene ist weitaus schlechter als der über Sulfine<sup>[146]</sup>. Sulfene werden durch Eliminierung an Sulfonsäureverbindungen hergestellt, können durch Abfangreaktionen nachgewiesen oder durch Reaktion mit Basen in „normaler“ ( $\text{R}_3\text{N}^+\text{-SO}_2^-\text{CR}'_2$ ) oder „umgepolter“ Weise ( $\text{R}_3\text{N}^+\text{-CR}'_2\text{-SO}_2^-$ )<sup>[147, 148]</sup> stabilisiert werden.

Berichte über freie Sulfene sind lückenhaft. 46 konnte neben vielen anderen Produkten bei Thermolysen von 43–45 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[149–151]</sup>. Die C-S-Doppelbindungsenergie wird auf  $150 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  geschätzt<sup>[152]</sup>. Aufgrund von Berechnungen wird vorhergesagt, daß elektronenschiebende Gruppen am Kohlenstoff Sulfene stabilisieren<sup>[153]</sup>. Diaminosulfene (Thioharnstoff-S,S-dioxide) liegen tatsächlich in der Sulfenform, wenn auch

stark Wasserstoff-verbrückt, vor<sup>[154–157]</sup>. Allerdings ist das Gerüst N<sub>2</sub>C-SO<sub>2</sub> nicht eben, sondern um 68° verdrillt, während für **46** Planarität vorhergesagt wird<sup>[153]</sup>.



Das perfluorierte Sulfen **48** wurde bisher nur als instabiles Intermediat nachgewiesen. Es entsteht in Lösung aus [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>S<sup>⊕</sup>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-SO<sub>2</sub>F<sup>⊖</sup> durch Freisetzung mit BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>-Ether oder SF<sub>4</sub><sup>[158]</sup>. Wird es nicht abgefangen, lagert es zu F<sub>2</sub>C=C(CF<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>F um. Eine alternative Darstellungsweise ist wiederum die Vierringspaltung (vgl. Abschnitt 7). 1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan **47** läßt sich mit Chinuclidin spalten, und so gelang schließlich die Isolierung von **48** als „normales“ Basenaddukt<sup>[159]</sup>. **48** addiert zum Teil regio- und stereospezifisch an mäßig elektronenreiche Olefine, ebenso gelingen Diels-Alder-Reaktionen. Auch Hinweise auf eine Carbenübertragungsreaktion nach vorheriger Abspaltung von SO<sub>2</sub> sind vorhanden<sup>[158]</sup>.



Es gibt wenig vergleichbare Verbindungen zu Sulfenen. Andere bekannte Substanzen mit sechswertigem Schwefel und mit trigonal-planarer Struktur sind die Schwefeltriamide (RN=)<sub>3</sub>S<sup>[160–164]</sup> und die Schwefeldiimidoxide (RN=)<sub>2</sub>S=O<sup>[165]</sup>. Diese haben einschließlich der Stickstoffliganden ein vollständig planares Molekülgerüst, eine Tatsache, die noch einer befriedigenden theoretischen Erklärung bedarf. Insgesamt gesehen ist unsere Kenntnis dieser Molekülklassen noch immer sehr lückenhaft.

## 9. Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindungen

Die zwei bekannten Verbindungen mit Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindungen **49** und **51** sind Spezialfälle, in denen eine Dreifachbindung zwischen einem Element der zweiten und einer höheren Periode gebildet wird. Noch ist die Gesamtzahl dieser Verbindungen leicht übersehbar. Lange bevor diese Stoffklasse breiteres Interesse erregte, entdeckten Glemser et al. Verbindungen des Typs N≡SR (R = F<sub>3</sub>, F, Cl)<sup>[166–168]</sup>, von denen es mittlerweile einige Derivate gibt und mit denen auch organische und metallorganische Che-

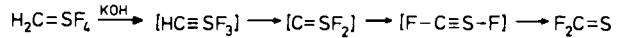
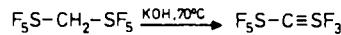
mie gemacht werden kann<sup>[169]</sup>. Danach sind Phosphaalkine R-C≡P (R = H<sup>[170]</sup>, F<sup>[171, 172]</sup>, CH<sub>3</sub><sup>[173, 174]</sup>, CN<sup>[175]</sup>) als gegen Polymerisation instabile Moleküle nachgewiesen worden. 1981 gelang Becker, Gresser und Uhl die Synthese des Phosphaalkins mit R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C als stabile, farblose Flüssigkeit<sup>[176]</sup>. Seitdem wurden zahlreiche weitere Phosphaalkine hergestellt mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>[177]</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>[178]</sup>, 2,4,6-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[178, 179]</sup>, Triptycyl<sup>[180]</sup>, Adamantyl<sup>[181]</sup> und andere<sup>[182]</sup>. Vorwiegend (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C≡P wird als Reaktant in Cycloadditionsreaktionen sowie in der metallorganischen Synthese benutzt<sup>[182]</sup>. In jüngster Zeit wurde über das Kation 2,4,6-(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-C≡As als schwachgelber, kristalliner Feststoff. Syntheseprinzip war hier wie oft auch bei den Phosphaalkinen die Eliminierung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[184]</sup>.

Bekannte Verbindungen mit λ<sup>5</sup>-Phosphor sind (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P≡C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[185]</sup> und [(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>P≡E (E = N<sup>[186]</sup>, C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[187]</sup>). Letztere entstehen durch Photolyse oder Thermolyse von Azid- oder Diazovorläufern. Ab-initio-Rechnungen zeigen, daß im Phosphanonitren H<sub>2</sub>P-N die Bindungslänge (152 pm) so stark verkürzt ist, daß es als H<sub>2</sub>P≡N<sup>[188]</sup> oder H<sub>2</sub>P=N<sup>[189]</sup> formuliert werden kann. Alle Verbindungen mit dreifach gebundenem Silicium, die man bislang kennt, sind instabil: H-N≡Si ist in der Matrix durch Zersetzung von H<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> isoliert worden, und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N≡Si wurde photoelektronenspektroskopisch bei der pyrolytischen Zersetzung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nachgewiesen<sup>[190, 191]</sup>.

Auffallend ist, daß bei R-C≡P, R-N≡Si und R-N≡P<sup>⊕</sup> das schwerere Element die endständige Stellung (Koordinationszahl 1) vorzieht. Aus Berechnungen geht hervor, daß H-N≡Si um 372 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler ist als das Isomer H-Si≡N<sup>[192]</sup>, bei einer nur kleinen Umlagerungsbarriere von 55 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[193]</sup>. Als einfache Erklärung bietet sich die elektrostatische Überlegung an, daß das Proton oder der organische Substituent den hypothetischen Dipol N≡Si<sup>⊖</sup> an der negativ geladenen Seite besetzen wird. Wenn eine solch einfache Überlegung vernünftig ist, muß F-Si≡N stabiler als F-N≡Si sein; ähnliche Vergleiche lassen sich z. B. auf F-N=O und F-S≡N anwenden.

Die Erfolge bei der Herstellung stabiler Alkylidenschwefeltetrafluoride ließen sofort die Hoffnung aufkommen, daß Verbindungen vom Typ R-C≡SF<sub>3</sub> ebenfalls synthetisierbar sein sollten. Dies gelang aber erst 1984, als **49** aus **13** und später **51** aus **50** hergestellt wurden<sup>[194, 195]</sup>. Die entscheidenden Reaktionen sind HF-Eliminierungen unter basischen Bedingungen.

Auch aus **11** läßt sich HF-Eliminierung erzwingen, aber die Zwischenstufe **52** ist nicht zu isolieren, so daß durch Fluoridumlagerung entstandenes **53** gefunden wird. **49** und **51** nehmen hinsichtlich ihrer Stabilität eine Mittelstellung



ein. Sie sind weder bei Raumtemperatur unverändert haltbar wie einige Phosphaalkine mit großem R, noch sind sie sehr kurzlebige Moleküle wie etwa  $C_6H_5N\equiv Si$ . Sie haben Halbwertszeiten von Minuten bei Raumtemperatur und sind bei  $-78^{\circ}C$  fast unbegrenzt haltbar.

Im folgenden soll diese C-S-Dreifachbindung an den üblichen Kriterien, d. h. kurze Bindungslänge, Linearität des Molekülgerüsts und starke Elektronendichte (soweit bestimmbar), gemessen werden. In allen hier aufgeführten Fällen ist die Dreifachbindungsgröße sehr kurz (Tabelle 2 und Abb. 9). Tabelle 2 enthält nur experimentell bestimmte Werte; es liegen aber auch zahlreiche berechnete Werte für vergleichbare Verbindungen vor.

Tabelle 2. Dreifachbindungsgrößen  $d$  von  $R-C\equiv SF_3$  und anderen Heteroalkinen.

Verbindung	$d$ [pm]	Methode [a]	Lit.
$F_3C-C\equiv SF_3$ <b>49</b>	142.0	XR, ED	[196, 197]
$F_2S-C\equiv SF_3$ <b>51</b>	139.2(4)	XR, ED	[195, 198]
$N\equiv S^0Sb_2F_9^+$	142.0(10)	XR	[199]
$N\equiv SF$	144.8(2)	MW	[200]
$N\equiv SCl$	145.0(3)	MW, ED	[201, 202]
$N\equiv SF_3$	141.6(3)	MW	[203]
$(H_3C)_2C-C\equiv P$	153.6(2)	ED, MW	[204]
$2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2-C\equiv P$	151.6(13)	XR	[179]
$H-C\equiv P$	154.21(5)	MW	[205]
$CH_3C\equiv P$	154.38(4)	MW	[174]
$2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2-N\equiv P^0AlCl_4^0$	147.5(8)	XR	[183]

[a] MW = Mikrowellenspektroskopie, XR = Röntgenstrukturanalyse, ED = Elektronenbeugung.

Diese Dreifachbindungen sind ca. 9% kürzer als eine entsprechende Doppelbindung und ca. 20% kürzer als eine vergleichbare Einfachbindung. Das Abstandskriterium ist demnach für die C-S-Dreifachbindungen erfüllt, besonders wenn man bedenkt, daß diese Bindungskontraktionen in C-C-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen 13 bzw. 22% betragen.

Eine Aussage über die Elektronendichte ist zur Zeit nur sehr beschränkt möglich. Nur die Röntgenstrukturanalyse von **51** hat solche Qualität, daß erste Aussagen über die Elektronendichte gemacht werden können. Hier kann ein scheibchenförmiges Elektronendichtemaximum, senkrecht stehend auf der Verbindungslinie zwischen C und S, etwas dichter am C als am S, ausgemacht werden (Abb. 9). Die kleeblättrige Kontur dieser Elektronendichte ist die Folge

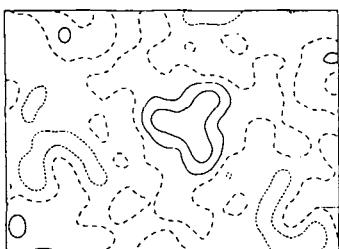


Abb. 9. Elektronendichte senkrecht zur C-S-Dreifachbindung in **51**, etwa 60% vom Schwefel entfernt. Die scheibchenförmige Elektronendichte ist für Dreifachbindungen typisch. Die Kleeblattform wird durch die dreizähliges Symmetrie der  $SF_3$ -Gruppe und die Kristallsymmetrie erzwungen. In Alkinen wird natürlich zylindersymmetrische Elektronendichteverteileung gefunden. Die viel geringere Aussagekraft dieser Messung im Vergleich zur Abbildung 3 ist eine Folge der schlechteren Kristallqualität, der Fehlordnung des Moleküls und ungenügender Meßzeit.

einer dreizähligen Drehachse des kubischen Kristallsystems, die mit der dreizähligen Symmetriechse des  $SF_3$ -Moleküls zusammenfällt. Ob sich damit in der Tat eine Abweichung von der typischen zylindersymmetrischen Elektronendichte in Alkinen andeutet, kann also zur Zeit noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Eine solche kleeblattartige Elektronendichteverteileung ist aber für  $R-C\equiv SF_3$  eigentlich zu erwarten, da generell die Atomsymmetrie die Elektronensymmetrie dominiert, und in **51** eben keine Zylindersymmetrie wie in Acetylen vorliegt. Dort wird in der Tat auch experimentell eine zylindersymmetrische Elektronendichteverteileung gefunden<sup>[196]</sup>.

Komplexer ist die Frage nach der Linearität des Bindungssystems. Diese Frage stellte sich zunächst für  $F_3S\equiv N$  und  $F-S\equiv N$  nicht, da der terminale Stickstoff kein weiteres Atom koordinieren kann. Die Phosphaalkine  $R-C\equiv P$  in Tabelle 2 sind linear, allenfalls  $2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2-C\equiv P^{[179]}$  und  $2,4,6-(t-C_4H_9)_3C_6H_2-N\equiv P^0[183]$  weichen mit  $177^{\circ}$  nur geringfügig von der linearen Anordnung ab. Aber **49** ist bereits im Kristall mit einem Winkel von  $171.5(2.0)^{\circ}$ <sup>[196]</sup> deutlich abgeknickt, im Gaszustand ist diese Abweichung mit  $155(3)^{\circ}$  noch viel stärker<sup>[197]</sup> (Abb. 10). Diese zunächst sich wider-

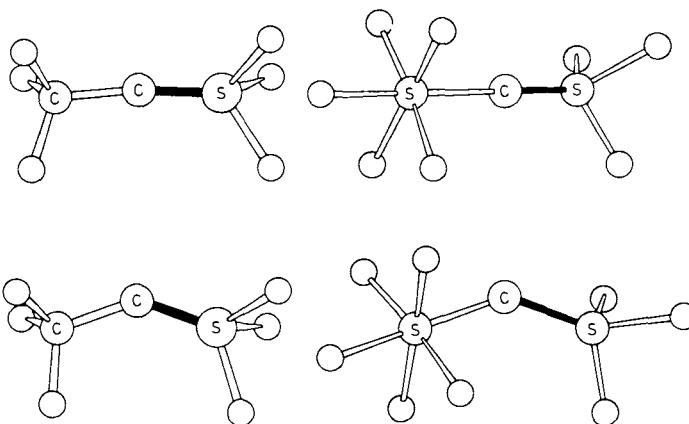


Abb. 10. Strukturen von **49** und **51** im Kristall (oben), im gasförmigen Zustand (unten). Die C-S-Dreifachbindung ist jeweils geschwärzt. In beiden Fällen beobachtet man starkes Abknicken des Moleküls im Gaszustand.

sprechenden Ergebnisse führten zu einer längeren Konfusion, zumal ab-initio-Rechnungen zunächst Linearität, dann allenfalls geringfügige Abweichungen von der Linearität, zuletzt jedoch einen Winkel von  $130^{\circ}$  vorhersagten<sup>[32, 197, 207]</sup>. Diese Berechnungen sind aber dahingehend qualitativ übereinstimmend, daß das Abknicken nur minimale Energie erfordert (Abb. 11). Die zur Zeit anspruchsvollste Berechnung ist die Geometrieeoptimierung mit dem Basissatz 3-21 G\* bei stufenweiser Abknickung des Winkels um 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50,  $60^{\circ}$  und die Energieberechnung unter Einschluß der Elektronenkorrelation (MP4SDQ)<sup>[197]</sup>. Hierbei ergibt sich ein Bindungswinkel von  $130^{\circ}$  mit einem immer noch geringen Energieunterschied von  $0.92 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber der Linearität ( $\exp. > 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Diese Strukturdiskrepanz für die zweite Verbindung dieser Substanzklasse **51** ist noch gravierender. Die Struktur im Festkörper zeigt ein von der kubischen Kristallsymmetrie vorgeschriebenes lineares S-C-S-Gerüst. Selbst unter optimi-

stischsten Annahmen (Fehlordnung!) kann die Abweichung von der Linearität nicht größer als  $4^\circ$  sein<sup>[195]</sup>. Im Gaszustand ist auch dieses Molekül abgeknickt ( $158^\circ$ )<sup>[198]</sup>.

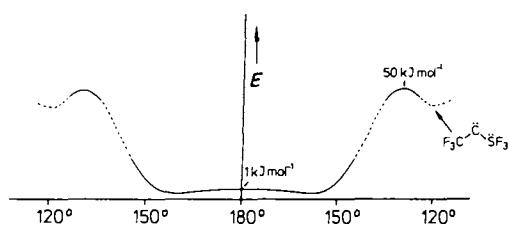


Abb. 11. Abhängigkeit der Energie vom Winkel C-C-S bei **49**. Auffallend ist die Flachheit des Potentials selbst bei beträchtlichen Abknickwinkeln. Bei noch stärkerer Abknickung geht das Molekül in den Carbenzustand  $\text{F}_3\text{C}-\ddot{\text{C}}-\text{SF}_3$  über. Durchgezogene Linien repräsentieren gemessene oder berechnete Zustände, gestrichelte Linien bedeuten Intra- und Extrapolationen. Insbesondere ist der Energiezustand des Carbens  $\text{F}_3\text{C}-\ddot{\text{C}}-\text{SF}_3$  gegenüber dem Grundzustand unbekannt. Die energetische Nähe des stark gewinkelten Carbenzustandes bewirkt die Flachheit des Potentials.

Die Nichtlinearität von **49** basiert auf der schon genannten Kristallstrukturanalyse, der Elektronenbeugung, den ab-initio-Rechnungen und auch auf der Interpretation von Bandbreiten in Matrix-IR-Spektren und auf Breitband-Mikrowellen-Spektren, kann also als gesichert gelten<sup>[197]</sup>. Die geringe Energiebarriere für eine Abknickbewegung macht eine statische Modell unmöglich. Diese Abknickbewegung ist vielmehr eine zweidimensionale Großamplitudenbewegung, wobei die Energie für das lineare Molekül ein sehr schwaches Energiemaximum einnimmt und die Gitterkräfte im Kristall von **49** die Struktur merklich beeinflussen können. So erklärt sich auch das Paradoxon, daß Gitterkräfte in der Literatur zunächst als Erklärung für eine Abweichung von der Linearität, später als Erklärung für eine nicht genügend große Abweichung von der Linearität herhalten mußten<sup>[208]</sup>. Dieser strukturelle Sachverhalt ist für ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatom bislang einmalig; unter den cumulenartigen Molekülen gibt es aber Parallelen. So sind Propadienon  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  am zentralen Kohlenstoffatom deutlich gewinkelt<sup>[209, 210]</sup>. Vergleichbar ist auch der Fall des  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , bei dem die ab-initio-Rechnung auch erst nach der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation die experimentell bereits gefundene Nichtlinearität bestätigte<sup>[211, 212]</sup>.

Der Vergleich der Alkylidenschwefeltrifluoride mit Carbin-Metallkomplexen ist interessant. Die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungslängen sind erwartungsgemäß kurz, 165–175 pm für Metalle der ersten Übergangsreihe und 175–190 pm für die schwereren Homologen<sup>[213]</sup>. Historisch bemerkenswert war, daß der erste Carbinkomplex  $[(\text{CO})_4\text{IW}\equiv\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)]$  mit  $162^\circ$  ebenfalls deutlich gewinkelt war<sup>[214]</sup>, daß aber nach immer mehr Kristallstrukturanalysen die Linearität am Carbinkohlenstoff mehr und mehr dominierte<sup>[215]</sup>. Größere Abweichungen können ebenfalls durch Gitterkräfte hervorgerufen werden, wenn man annimmt, daß analog zu **49** die Abknickbewegung ein sehr flaches Potential hat. Insgesamt gesehen haben diese Überlegungen in der Chemie der Carbin-Metallkomplexe jedoch keine große Rolle gespielt.

Wie ist diese Nichtlinearität der  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ -Moleküle plausibel zu erklären? Sicher ist die C-S-Dreifachbindung etwas

polar. Dies ergibt sich aus der sehr vorsichtig zu bewertenden, gemäß  $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3 \leftrightarrow \text{F}_3\text{C}=\ddot{\text{C}}=\text{SF}_3$  berechneten Ladungsverteilung der Bindung  $(\text{C}^{-0.7}\text{S}^{+1.6})$ <sup>[197]</sup>, der auffallend hochfeldverschobenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz<sup>[196]</sup> (praktisch identisch ist die Signallage von  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SF}_3$ ), aber auch aus der Tatsache, daß in **51** das Elektronendichtemaximum deutlich zum Kohlenstoff hin verschoben ist<sup>[195]</sup>. Die Substituenten  $\text{F}_3\text{C}-$  bzw.  $\text{F}_3\text{S}-$  sind andererseits nicht genügend sterisch anspruchsvoll, um durch Abstoßungskräfte Linearität zu erzwingen. Wenn diese qualitative Überlegung gelten soll, so bleibt es unverständlich, warum bei den Alkylidenschwefeltetrafluoriden  $\text{R}_2\text{C}=\text{SF}_4$  ( $\leftrightarrow \text{R}_2\text{C}=\ddot{\text{C}}=\text{SF}_4$ ) die Kriterien für eine Doppelbindung voll erhalten bleiben.

*Trinquier* und *Malrieu* haben solche nichtklassischen Verzerrungen an Mehrfachbindungssystemen theoretisch genau untersucht, und dabei, fußend auf früheren Vorschlägen<sup>[216]</sup>, einen halbquantitativen Zusammenhang hergestellt<sup>[217]</sup>. Ein (Hetero-)Ethen  $\text{R}_2\text{X}=\text{YR}'_2$  wird nur dann planar sein, wenn die Energiesumme der Singulett-Triplett-Aufspaltungen der Carbenfragmente  $\text{R}_2\text{X}:$  und  $\text{R}'_2\text{Y}:$  einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Andernfalls wird sich die Molekülstruktur verzerrn, z.B. pyramidalisieren. Da die Singulett-Triplett-Aufspaltung für  $:\text{CH}_2$  gar negativ ist, sind C-C-Doppelbindungen planar. Bei Gruppierungen wie  $:\text{GeR}_2$  und  $:\text{SiF}_2$  kommt es zu den genannten nichtklassischen Verzerrungen. Mit diesem Verfahren ist ebenfalls das Abknicken von Cumulenen wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  und  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  halbquantitativ vorhersagbar<sup>[217]</sup>. Die Erweiterung dieses Modells auf Dreifachbindungen fordert, daß die Energiesumme der Dublett-Quartett-Aufspaltungen der Carbinfragmente  $\text{R}-\text{X}:$  und  $:\text{Y}-\text{R}'$  des (Hetero-)Acetylen  $\text{R}-\text{X}\equiv\text{Y}-\text{R}'$  nicht zu groß sein darf.  $:\text{C}-\text{H}$  ist im Grundzustand ein Dublett, der Quartettzustand liegt aber nur  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher. Das  $\text{SF}_3$ -Radikal hat ebenfalls einen Dublett-Grundzustand<sup>[218]</sup>, über die energetische Lage des Quartettzustands ist nichts bekannt. Da aber gepaarte Elektronenzustände bei schweren Elementen generell stabilisiert werden, verstärkt noch durch die Fluorsubstitution, ist für **52** bereits der Fall einer nichtklassischen Verzerrung vorhersehbar. Die Prognose ist ähnlich für  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$  und **49**. Das unbekannte  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$  ist sicherlich sehr stark gewinkelt<sup>[219]</sup>. Dies ist im Einklang mit der SCF-MP4-ab-initio-Rechnung, die ein sehr tiefes Energieminimum von  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber dem linearen Molekül bei einem Winkel von nur ca.  $113^\circ$  vorhersagt<sup>[197]</sup>. Auch die berechnete Struktur am Schwefelatom läßt sich nur noch mit der Formel  $\text{F}-\ddot{\text{C}}-\text{SF}_3$  beschreiben. Auch das sehr instabile Difluoracetylen<sup>[220]</sup> könnte einer nichtklassischen Verzerrung unterliegen, das hypothetische  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{Si}-\text{F}$  allema<sup>[221]</sup>.

Selbst wenn wie beim Acetylen der Grundzustand linear ist, so tritt die *trans*-abgewinkelte Form im angeregten Zustand auf<sup>[222, 223]</sup>. Der Energieunterschied dürfte aber beträchtlich sein. Qualitativ gleich ist die Situation bei **49**, wenn auch der angeregte Zustand  $\text{F}_3\text{C}-\ddot{\text{C}}-\text{SF}_3$  vom Grundzustand nur durch eine Barriere von ca.  $50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  getrennt ist (Abb. 11). Verkürzt gesagt, bewirkt der energetisch sehr ähnliche, sicher stark gewinkelte Dicarbenzustand das flache Abknickungspotential.

Aus diesem Ergebnis läßt sich der Schluß ziehen, daß echte Dreifachbindungen zwischen zwei Elementen der 3. Periode nur noch in besonderen Ausnahmefällen zu beobachten sind, weil der Dicarbenzustand dann endgültig der stabilere

sein müßte. Hier kündigt sich also eine Grenze eines Bindungsprinzips an, die möglicherweise eine naturgegebene ist und die auch durch noch so raffinierte Experimentiertechnik nicht mehr überwunden werden kann.

Interessante Übergänge sind aber möglich: R-S-S-R **3** mit R = F sollte wie mit R = H eine normale S-S-Einfachbindung haben; diese entspricht jedoch mit 188.8(15) pm<sup>[224]</sup> eigentlich der S-S-Doppelbindungsgröße, wie sie z. B. im Isomeren  $F_2S=S$  mit 186.0(20) pm<sup>[224, 225]</sup> oder im  $S_2$ -Molekül mit 188.9 pm<sup>[226]</sup> gefunden wird. Extrapoliert man das Bindungsverhalten in der Reihe N≡N, N≡S-F zu F-S≡S-F, so hätte man naiverweise gar eine Dreifachbindung erwarten können. Jedenfalls muß man annehmen, daß die sogenannten freien Elektronenpaare am Schwefel bei F-S-S-F zum Teil noch bindenden Charakter haben (vgl. Struktur von  $O_2F_2$ ). Ähnliches gilt für  $F_3S-SF$ : Das Molekül hat eine Struktur, in der die „nichtbindenden“ Elektronenpaare an beiden Schwefelatomen verdeckt (eclipsed) stehen bei gleichzeitiger Hindernis der Torsion um die S-S-Bindung<sup>[227]</sup>. Berechnungen ergeben, daß die S-S-Bindung 20%  $\pi$ -Anteile enthält<sup>[227]</sup>.

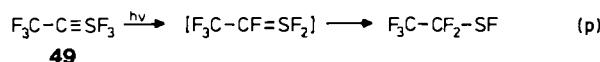
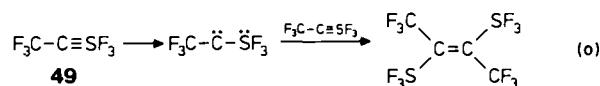
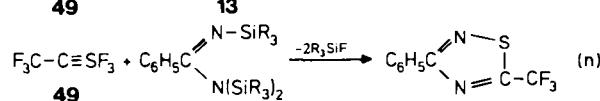
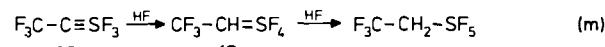
Auch bei Doppelbindungen scheint man, wenn auch erst bei höheren Perioden, an eine Grenze zu stoßen. Es ist schon bemerkt worden, daß die Bindungsgrößen homonuclearer Doppelbindungen von Elementen der IV. Hauptgruppe sich immer mehr den Einfachbindungsgrößen nähern, je schwerer das Element ist (für die Sn-Sn-Doppelbindung wird nur noch eine Bindungsverkürzung von 2% beobachtet<sup>[15]</sup>). Ganz im Sinne der oben geführten Diskussion wurde der Bindungszustand entsprechend mit  $R_2Sn=\overset{\oplus}{Sn}R_2 \leftrightarrow R_2\overset{\ominus}{Sn}-\overset{\oplus}{Sn}R_2$  symbolisiert und damit die Sn-Sn-Bindungsgröße und die Nichtplanarität an den Sn-Atomen erklärt<sup>[228, 229]</sup>. Natürlich ist die Beschreibung einer unpolaren Bindung durch zwei polare Grenzstrukturen nicht befriedigend; dies ist aber die Schwäche der Methode. Besser ist hier das MO-Modell: Bei Übergang von C-C- zu Sn-Sn-Doppelbindungen wird das bindende  $\pi$ -Elektronenpaar zunehmend zu einem nichtbindenden Elektronenpaar, das an beiden Sn-Atomen lokalisiert ist.

## 10. Reaktionen von $F_3C-C\equiv SF_3$

**49** kann nicht problemlos in Mengen größer als 1 g hergestellt werden und ist auch nicht bei Raumtemperatur stabil, was chemische Untersuchungen bislang stark eingeschränkt hat. Von **51** ist überhaupt noch keine chemische Reaktivität beschrieben. Die Addition von HF an die Dreifachbindung in zwei Stufen ist die übersichtlichste Reaktion, aber bislang auch einzige, in der **49** als Dreifachbindungssystem reagiert [Gl. (m)].

Zahlreiche Versuche, die Dreifachbindung in irgendeiner Weise an Metallkomplexe zu koordinieren, scheiterten, weil **49** ein zu starkes Oxidations- und FluorierungsmitTEL ist. Erfolglos sind bislang auch Cycloadditionsreaktionen. Diese negativen Resultate stehen im Kontrast zur umfangreichen Komplexchemie von  $t-C_4H_9-C\equiv P$ <sup>[182]</sup>, dessen Diels-Alder-Reaktionen sowie denen von  $N\equiv SF$ <sup>[169]</sup>. Unklar bleibt auch der Mechanismus der Reaktion von **49** mit Amidinen zu Thiadiazolen<sup>[92]</sup> [Gl. (n)].

Bei allen Reaktionsversuchen wird immer wieder die spontane Dimerisierung von **49** beobachtet, für ein Dreifachbindungssystem eine auffallende Reaktion. Ein annähernd ähnliches Verhalten ist die thermische Tetramerisierung von  $(H_3C)_3C-C\equiv P$ , die zu einem Cuban führt<sup>[230]</sup>. Die strukturelle Schwefelumgebung im Dimer, gestützt durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[196]</sup>, rechtfertigt den in Gleichung (o) angenommenen Bindungszustand des Schwefelatoms (Oxidationsstufe IV). Aus kinetischen Messungen ergibt sich, daß der Dimerisierung eine Reaktion 1. Ordnung mit  $\Delta H^* = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  vorgesetzt ist, die der Umwandlung von **49** in die carbenartige Zwischenstufe zugeschrieben wird. Ein



strengerer Beweis für die intermediäre Existenz des Carbenzustands wären Afsangreaktionen, die bislang jedoch mißlangen. Das kürzlich entdeckte Phosphaalkin  $[(i-C_3H_7)_2N]_2P\equiv C-Si(CH_3)_3$ , in dem nach NMR-spektroskopischen Daten ebenfalls eine Dreifachbindung vorliegt<sup>[187]</sup>, reagiert gleichermaßen sowohl als Heteroalkin als auch als Di-carben<sup>[231]</sup>. Wird **49** in Matrix bestrahlt, wandelt es sich in  $CF_3-CF_2-SF$  um<sup>[232]</sup> [Gl. (p)]. Es ist zu vermuten, daß dabei die Zwischenstufe eines Alkylidenschwefeldifluorids durchlaufen wird (siehe Abschnitt 5).

## 11. Ausblick

Von den hier beschriebenen, zum Teil neuartigen Bindungssystemen sind oft nur wenige Beispiele bekannt, da man z. B. an der natürlichen Grenze des Dreifachbindungs-systems experimentell arbeitet. So kommt es, daß die Beantwortung der aufgeworfenen Fragen zu Struktur und Bindung vorläufig sein muß, insbesondere deshalb, weil die gängigen Modellvorstellungen auch nicht immer zwanglos angewendet werden können.

Dennoch sind solche neuen Verbindungen interessant, denn sie erhellen oft schlaglichtartig Probleme der Theorie der Bindung.

*Meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. J. Bittner, Dr. R. Dame-rius, R. Gerhardt, T. Grelbig, T. Henkel, Dr. G. Kleemann, Dr. T. Krügerke und R. Kuschel sowie Frau Dr. B. Pötter danke ich für ihr Engagement in diesem schwierigen Arbeitsgebiet. Nur durch weltweite Kooperationen, unter anderem mit H. Bock, D. Dixon, H. Oberhammer, C. Marsden und H. Simon, haben wir die Lösung der zum Teil sehr diffizilen Probleme*

vorantreiben können. Gedankt sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 27. Oktober 1989 [A 812]

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem. 103* (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30* (1991), im Druck.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. 93* (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 731.
- [3] R. West, *Angew. Chem. 99* (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 1201.
- [4] P. Jutzi, *Angew. Chem. 87* (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14* (1975) 232.
- [5] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. 100* (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1484; M. Regitz, *Chem. Rev. 90* (1990) 191.
- [6] A. H. Cowley, *Polyhedron 3* (1984) 389.
- [7] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev. 85* (1985) 419.
- [8] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem. 273* (1984) 141.
- [9] L. E. Guselnikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev. 79* (1979) 529.
- [10] E. W. Abel, S. A. Muehlejohn, *Phosphorus Sulfur 9* (1981) 235.
- [11] H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res. 15* (1982) 283.
- [12] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 5217.
- [13] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. 96* (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 272.
- [14] J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 603.
- [15] H. Lischka, H. J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 6646.
- [16] F. Kawai, T. Noro, A. Murakama, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett. 29* (1982) 429.
- [17] J. Kalcher, A. Sax, G. Olbrich, *Int. J. Quantum Chem. 25* (1984) 543.
- [18] N. Baird, *Can. J. Chem. 63* (1985) 71.
- [19] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 270.
- [20] W. Kutzelnigg: *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2*, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 334.
- [21] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 6054.
- [22] D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc. 39* (1971) 136.
- [23] H. W. Kroto, R. J. Suffolk, *Chem. Phys. Lett. 15* (1972) 545.
- [24] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc. 58* (1975) 142.
- [25] M. W. Sinclair, J. C. Ribes, N. Fourikis, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *Int. Astron. Union Colloq. (1971)* Nr. 2362.
- [26] Eine Übersicht über die Chemie der Thioketone: F. Durus: *Thiocarbonyl Compounds (Compr. Org. Chem. 3* (1979) 373).
- [27] Übersicht zu Schwefel-Yilden: P. K. Claus, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Vol. E11 (1985) 1344.
- [28] E. J. Corey, M. Chaykowsky, *J. Am. Chem. Soc. 87* (1965) 1353.
- [29] B. U. Frost, L. S. Malvin Jr., *Sulfur Ylids (Organic Chemistry (NY) 31* (1975)).
- [30] T. Krügerke, K. Seppelt, *Chem. Ber. 121* (1988) 1977.
- [31] Die zwitterionische Schreibweise für organische Ylide, die sich weitgehend eingebürgert hat, wird in diesem Artikel beibehalten.
- [32] D. A. Dixon, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 7172.
- [33] D. G. Naae, D. J. Burton, *J. Fluorine Chem. 1* (1971/72) 123.
- [34] D. J. Burton, H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem. 35* (1970) 2125.
- [35] F. E. Herkes, D. J. Burton, *J. Org. Chem. 32* (1967) 1311.
- [36] D. J. Burton, H. S. Kesling, D. G. Naae, *J. Fluorine Chem. 18* (1981) 293.
- [37] D. J. Burton, R. Takei, S. Shin-Ya, *J. Fluorine Chem. 18* (1981) 197.
- [38] D. J. Burton, P. E. Greenlimb, *J. Org. Chem. 40* (1975) 2796.
- [39] R. W. Vanderhar, D. J. Burton, D. G. Naae, *J. Fluorine Chem. 1* (1971/72) 381.
- [40] W. J. Middleton, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem. 30* (1965) 1384.
- [41] D. J. Burton, Y. Inouye, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3397.
- [42] D. J. Burton, S. Shinya, R. D. Howells, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 3689.
- [43] M. A. Howells, R. D. Howells, N. C. Baenziger, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 5366.
- [44] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem. 76* (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3* (1964) 580.
- [45] U. Schubert, H. Fischer, P. Hoffmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [46] J. I. Musher, *Adv. Chem. Ser. 110* (1972) 44.
- [47] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem. 90* (1978) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17* (1978) 516.
- [48] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber. 116* (1983) 645.
- [49] B. Pötter, K. Seppelt, *Inorg. Chem. 21* (1982) 3147.
- [50] B. Pötter, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber. 117* (1984) 3255.
- [51] G. Kleemann, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [52] T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chem. Ber. 120* (1987) 815.
- [53] T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem. 99* (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 799.
- [54] R. Damerius, D. Leopold, W. Schulze, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem. 578* (1989) 110.
- [55] R. Winter, D. H. Peyton, G. L. Gard, *Inorg. Chem. 28* (1989) 3766.
- [56] A. Simon, E. M. Peters, D. Lenz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem. 468* (1980) 7.
- [57] J. Buschmann, R. Kuschel, T. Koritsanszky, P. Luger, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc. 113* (1991) 233.
- [58] H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lenz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Soulouki, *Angew. Chem. 91* (1979) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 944.
- [59] S. Sunder, H. H. Eysel, G. Kleemann, K. Seppelt, *Inorg. Chem. 18* (1979) 3208.
- [60] G. Gundersen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys. 51* (1969) 2500.
- [61] K. S. R. Murty, A. K. Mohanty, *Indian J. Phys. 45* (1971) 535.
- [62] K. Kimura, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys. 39* (1963) 3172.
- [63] J. L. Hencher, D. W. L. Cruickshank, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys. 48* (1968) 518.
- [64] W. M. Tolles, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys. 36* (1962) 1119.
- [65] G. Blanquet, J. Walrand, C. P. Courtoy, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles 88 Ser. 2* (1974) 87.
- [66] Y. Morino, T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 35* (1962) 1661.
- [67] A. T. Christensen, W. G. Witmore, *Acta Crystallogr. Sect. B 25* (1969) 73.
- [68] V. G. Adrianov, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR 26* (1977) 687; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 26* (1977) 624.
- [69] A. T. Christensen, E. Thom, *Acta Crystallogr. Sect. B 27* (1971) 581.
- [70] J. L. Atwood, H. T. Mayfield, *Cryst. Struct. Commun. 7* (1978) 739.
- [71] M. Clark, *Dissertation*, University of Alabama, USA 1987.
- [72] K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 8486.
- [73] R. S. Berry, *J. Chem. Phys. 32* (1960) 933.
- [74] H. Günther, H. Oberhammer, R. Mews, I. Stahl, *Inorg. Chem. 21* (1982) 1872.
- [75] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem. 3* (1964) 1298.
- [76] R. Mews, *Angew. Chem. 90* (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17* (1978) 530.
- [77] D. D. DesMarteau, K. Seppelt, *Angew. Chem. 92* (1980) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19* (1980) 43.
- [78] D. D. DesMarteau, H. H. Eysel, H. Oberhammer, H. Günther, *Inorg. Chem. 21* (1982) 1607.
- [79] A. H. Cowley, J. R. Schweiger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972*, 560.
- [80] G. M. Whitesides, H. L. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 5384.
- [81] W. R. Roper, *J. Organomet. Chem. 300* (1986) 167.
- [82] A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 5939.
- [83] G. R. Clark, S. V. Hoskins, T. C. Jones, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983*, 719.
- [84] M. I. Davis, C. S. Speed, *J. Organomet. Chem. 21* (1970) 401.
- [85] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 3801.
- [86] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem. 16* (1977) 211.
- [87] S. T. Wilson, M. J. Coville, J. R. Shapely, J. A. Osborne, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 4038.
- [88] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 4080.
- [89] L. Kruczynski, J. L. Martin, J. Takats, *J. Organomet. Chem. 80* (1974) C9.
- [90] J. A. Segal, B. F. J. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975*, 677.
- [91] R. Gerhardt, R. Kuschel, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] R. Boeré, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] T. Henkel, T. Krügerke, K. Seppelt, *Angew. Chem. 102* (1990) 1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990) 1128.
- [94] R. Damerius, K. Seppelt, J. Thrasher, *Angew. Chem. 101* (1989) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 769.
- [95] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch. A 25* (1970) 153.
- [96] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem. 13* (1971) 161.
- [97] R. Gleiter, R. Gygax, *Top. Curr. Chem. 63* (1976) 49.
- [98] J. P. Jacobsen, J. Hansen, C. T. Pedersen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1521.
- [99] L. K. Hansen, A. Hordvik, *Acta Chem. Scand. 27* (1973) 411.
- [100] A. Hordvik, J. Saethre, *Isr. J. Chem. 10* (1972) 239.
- [101] Q. Shen, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 289.
- [102] L. J. Saethre, S. Svensson, N. Martensson, U. Gelius, P. A. Malmquist, E. Bassilier, K. Siegbahn, *Chem. Phys. 20* (1977) 431.
- [103] D. T. Clark, *Int. J. Sulfur Chem. Part C* 7 (1972) 11.
- [104] R. D. Lapper, A. J. Poole, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2783.
- [105] C. T. Pedersen, K. Schaumburg, *Org. Magn. Reson. 6* (1975) 5861.
- [106] C. T. Pedersen, E. G. Frandsen, K. Schaumburg, *Org. Magn. Reson. 9* (1977) 546.
- [107] E. G. Frandsen, J. P. Jacobsen, *Org. Magn. Reson. 10* (1977) 43.
- [108] T. Pedersen, S. V. Skaarup, C. T. Pedersen, *Acta Chem. Scand. B31* (1977) 711.
- [109] A. J. Arduengo III, C. A. Steward, F. Davidson, D. A. Dixon, J. Y. Baker, S. A. Culley, M. B. Mizen, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 627.
- [110] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 2461.

- [111] A. J. Arduengo III, D. A. Dixon, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6821.
- [112] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 498; *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 338; *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3195.
- [113] R. M. Rosenberg, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 756.
- [114] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **16** (1974) 297.
- [115] A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 143.
- [116] W. Gomblér, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439** (1978) 193.
- [117] B. Solouki, H. Bock, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 665.
- [118] R. Kuschel, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [119] J. Thrasher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] J. Bittner, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **122** (1991) 87.
- [121] B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur* **29** (1986) 23.
- [122] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2382.
- [123] H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 353.
- [124] H. Schmidbaur, A. Schier, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2173.
- [125] E. F. Perozzi, I. C. Paul in C. J. M. Stirling (Hrsg.): *The Chemistry of the Sulfonium Group*, Wiley, Chichester 1981, S. 15.
- [126] Konjugierte Ylide wie  $R_3P-CR'-CR''=O$  oder  $R_2S-CR'-CR''=O$  zeigen bei tiefen Temperaturen gehinderte Drehrbarkeit um die C-C-Bindung aufgrund der Mesomerie ( $R_3P-CR'-CR''=O$ ). Dies ist mit der Torsion um die ylidische Bindung nicht zu verwechseln.
- [127] F. S. Lin, K. L. Sekris, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5794.
- [128] R. Winter, G. L. Gard, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2386.
- [129] E. Wedekind, D. Schenk, R. Stüsser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56** (1923) 633.
- [130] Übersichtsartikel zu Sulfinen: a) J. F. King, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 585; b) G. Opitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107; c) J. C. J. Bart, *ibid.* **80** (1968) 697 bzw. 7 (1968) 730; d) B. Zwanenburg in S. Oae (Hrsg.): *Reviews on Heteroatom Chemistry*, Myo, Tokyo 1988, S. 218; e) B. Zwanenburg, B. G. Lenz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Vol. E **11** (1985) 911.
- [131] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1264.
- [132] E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **88** (1976) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 383.
- [133] S. Samejima, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **33** (1983) 45.
- [134] H. Fritz, W. Sundermeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [135] A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141.
- [136] A. Elsäßer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.
- [137] A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.
- [138] M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2458.
- [139] M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 75.
- [140] M. Eschwey, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1623.
- [141] W. Sander, R. Henn, W. Sundermeyer, *Spectrochim. Acta Part A* **42** (1986) 1281.
- [142] J. Holoch, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 269.
- [143] B. Zwanenburg, L. Thijss, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4461.
- [144] R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1415.
- [145] J. Silhanek, M. Zbirovsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 878.
- [146] Übersichten zu Sulfenen a) B. G. Lenz, B. Zwanenburg, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Vol. E **11** (1985) 1344; b) G. Opitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107; c) J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 10.
- [147] R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1133.
- [148] U. Ruehe, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.
- [149] J. F. King, P. de Mayo, D. L. Verdun, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 4509.
- [150] J. F. King, R. A. Marty, P. de Mayo, D. L. Verdun, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6304.
- [151] R. Langendries, F. C. De Schryver, P. de Mayo, R. A. Marty, J. Schuttyser, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2964.
- [152] J. F. King, E. G. Lewars, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 3044; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 700.
- [153] J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3965.
- [154] E. de Barry Barnett, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 63.
- [155] R. Kitamura, S. Suzuki, *Yakugaku Zasshi* **58** (1938) 818.
- [156] J. Böseken, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **67** (1948) 603.
- [157] R. A. L. Sullivan, A. Hargreaves, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 675.
- [158] B. E. Smart, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4982.
- [159] U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1989) 221.
- [160] O. Glemser, A. Wegener, *Angew. Chem.* **82** (1970) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 309.
- [161] O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **89** (1977) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 789.
- [162] F. M. Tesky, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **452** (1979) 103.
- [163] F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, M. R. Uptu, *Angew. Chem.* **90** (1978) 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 677.
- [164] F. M. Tesky, R. Mews, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2183.
- [165] O. Glemser, M. F. Feser, S. P. von Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8** (1972) 321.
- [166] O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* **42** (1955) 44; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279** (1955) 28.
- [167] O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284** (1956) 97.
- [168] O. Glemser, H. Richert, *Spectrochim. Acta Part A* **23** (1967) 2683.
- [169] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* **92** (1980) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 883.
- [170] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1769.
- [171] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 446.
- [172] H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 653.
- [173] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **42** (1976) 460.
- [174] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **77** (1979) 270.
- [175] T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 333.
- [176] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 16.
- [177] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- [178] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 171.
- [179] A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171.
- [180] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5507.
- [181] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1985**, 31.
- [182] Eine Zusammenfassung über bis 1988 bekannte Phosphaalkine findet sich in [5].
- [183] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 715.
- [184] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **98** (1986) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 264.
- [185] R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 18.
- [186] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **96** (1984) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 459.
- [187] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6463.
- [188] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6969.
- [189] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6494.
- [190] J. F. Ogilvie, S. Cradock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966, 364.
- [191] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **97** (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 111.
- [192] H. W. Kroto, J. N. Murrell, A. Al-Derzi, M. F. Guest, *Astrophys. J.* **219** (1978) 886.
- [193] R. Preuss, R. J. Buerker, S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Struct.* **49** (1978) 171.
- [194] B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150.
- [195] R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1534.
- [196] B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 980.
- [197] D. Christen, H.-G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatze, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4009.
- [198] J. Weiß, H. Oberhammer, R. Gerhardt, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6839.
- [199] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37** (1981) 548.
- [200] R. L. Cook, W. H. Kirchhoff, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4521.
- [201] T. Beppu, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **36** (1970) 386.
- [202] W. C. Emken, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 2195.
- [203] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 334.
- [204] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **75** (1981) 283.
- [205] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1170.
- [206] G. J. H. von Nes, Dissertation (Single-Crystal Structures, Electron Density Distributions of Ethane, Ethylene, Acetylene), Rijksuniversiteit Groningen, 1978.
- [207] J. E. Boggs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3577.
- [208] A. Simon, *Angew. Chem.* **100** (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 159.
- [209] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [210] R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmes, M. Rodler, L. M. Tack, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4112.
- [211] L. Farrell, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **91** (1982) 373.
- [212] R. D. Brown, R. D. Dittmann, *Chem. Phys.* **83** (1984) 77.
- [213] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
- [214] E. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85** (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 564.
- [215] G. Huttner, H. Lorenz, W. Gartzke, *Angew. Chem.* **86** (1974) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 609.
- [216] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 998.
- [217] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5303.
- [218] A. J. Colussi, J. R. Morton, K. F. Preston, R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 1247.
- [219] Singulett-Triplett-Aufspaltung bei  $\text{CH}_2 - 41$ ,  $\text{CF}_2 + 50$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3)_2 - 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Dublett-Quartett-Aufspaltung bei  $\text{CH} + 70$ ,  $\text{CF}$

- + 260 kJ mol<sup>-1</sup> (P. K. Huber, G. Hertzberg: *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979).
- [220] W. J. Middleton, US-A 2 831 835 (1958); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 14658 f; J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8940. F-C≡C-F ist offenbar doch linear. Die Instabilität könnte durch ein nichtstarres Atomgerüst bedingt sein; H. Bürger, persönliche Mitteilung.
- [221] A. C. Hopkinson, M. H. Lien, I. G. Csizmadia, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 246.
- [222] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 1953, 2707.
- [223] K. K. Innes, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 863.
- [224] R. L. Kuczowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3617.
- [225] R. L. Kuczowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3047.
- [226] B. Rozen: *International Tables of Selected Values, Spectroscopic Data of Diatomic Molecules*, Pergamon Press, New York 1970.
- [227] M. V. Carlowitz, H. Oberhammer, H. Willner, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* 100 (1983) 161.
- [228] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268.
- [229] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 3871.
- [230] T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem. 101* (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1013.
- [231] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. 101* (1989) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 621.
- [232] H. Willner (Hannover), persönliche Mitteilung.