

Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall (Molekül **1**). Ausgewählte Atomabstände [Å]: TePh–Cu 2.603(2)–2.645(2); μ_6 -TePh–Cu: 2.610(2)–2.731(2); Cu...Cu 2.557(2)–2.675(2).

gen kommen.^[9] Das Te₉-Polyeder wird von zwei Te₆-Oktaedern gebildet, die über eine gemeinsame Fläche aus drei Telluridliganden verknüpft sind. Somit läßt es sich in einfacher Weise als Kondensationsprodukt zweier (TePh)₆-Einheiten von **1** betrachten.

Wir untersuchen derzeit die allgemeine Anwendbarkeit photolytischer Methoden für die Synthese großer Metall/Chalkogenid/Chalkogenolat-Cluster und -Nanopartikel.

Eingegangen am 5. Februar 1997 [Z 10077]

Stichworte: Cluster · Kupfer · Tellur · Photolyse

- [1] J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 353.
- [2] a) W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1597; b) A. R. Strzelecki, P. A. Timinski, B. A. Helsel, P. A. Bianconi, *ibid.* **1992**, 114, 3159; c) H. B. Singh, N. Sudha, *Polyhedron* **1996**, 15, 745, zit. Lit.
- [3] a) D. S. Margolis, R. W. Pitman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 799; b) M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7200; c) M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 638.
- [4] a) D. R. Cary, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1791; b) D. R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 84501; c) M. Berardini, J. Emge, J. G. Brennan, *ibid.* **1993**, 115, 8501; d) D. R. Cary, G. E. Ball, J. Arnold, *ibid.* **1995**, 117, 3492.
- [5] a) C. P. Gerlach, V. Christou, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2758; b) V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6240.
- [6] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8214.
- [7] a) W. E. Piers, D. J. Parks, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1994**, 13, 4547; b) W. E. Piers, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1993**, 12, 4723.
- [8] Elementaranalyse: berechneter Wert (gefundener Wert): [Cu₆(TePh)₆(PPh₃)₂] **1**, C₁₀₆H₁₀₅P₅Cu₆Te₆, C 47.50 (47.44)%, H 3.95 (3.83). [Cu₅₀(TePh)₃₀Te₁₇(PPh₃)₁₄] **2**, C₃₁₁₂H₃₀₀₆P₁₂Cu₅₀Te₃₇, C 30.42 (30.45), H 2.45 (2.42), P 3.02 (2.80)%. [Cu₁₂(Te)₉(TePh)₆(PPh₃)₆] **3**, C₁₅₃H₁₂₉P₆Cu₁₂Te₉, C 45.21 (44.61), H 3.20 (3.15).
- [9] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS mit MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å); Datensammlung und Verfeinerung: C₁₀₆H₁₀₅P₅Cu₆Te₆ **1** bei 193 K: gelbes Polyeder, 0.40 × 0.30 × 0.23 mm, *M* = 2680.6, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 17.981(4), *b* = 23.891(5), *c* = 23.735(5) Å, β = 90.39°, *V* = 10145(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.755 g cm⁻³, μ = 30.51 cm⁻¹, 2θ_{max} = 52°, 41 727 gemessene Reflexe, davon 18 291 unabhängige (*R*_{int} = 0.0433) und 15 469 beobachtete mit *F* > 4σ(*F*_o). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen *F*² mit SHELXTL verfeinert. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrekturen versehen. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden als Substituenten der entsprechenden C-Atomen berechnet (1108 Parameter). *R* = 0.0461 (*wR*₂ = 0.1124), GOF = 1.111. Maximale Restelektronendichte = 2.37 e Å⁻³.

– [C₂₃₂H₂₂₀P₈Cu₅₀Te₃₇][C₂₀H₂₀P₄] · 2 C₆H₆ · 2 C₆H₆ bei 200 K: braunes Plättchen, 0.22 × 0.22 × 0.02 mm, *M* = 12 475.6, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 35.986(4), *b* = 19.955(2), *c* = 57.004(8) Å, β = 106.83(1)°, *V* = 38 181(8) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 2.115 g cm⁻³, μ = 54.39 cm⁻¹, 2θ_{max} = 40.0°, 101 160 gemessene Reflexe, davon 35 173 unabhängige (*R*_{int} = 0.1083) und 23 318 beobachtete mit *F* > 4σ(*F*_o). Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1** jedoch wurden nur Cu-, Te- und P-Atome anisotrop verfeinert. Alle Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert, und H-Atome wurden nicht berechnet (1562 Parameter). Die [P(Ph)₃]-Kationen sind über Inversionszentren hinweg fehlgeordnet. P–C- und C–C-Abstände innerhalb dieser Kationen wurden mit gemeinsamen Werten verfeinert. In den Gegenionen konnten nicht alle C-Atome lokalisiert werden. *R* = 0.0777 (*wR*₂ = 0.2102), GOF = 1.11. Maximale Restelektronendichte = 1.97 e Å⁻³. – C₁₄₄H₁₂₀P₆Cu₁₂Te₉ · 1.5 C₆H₆ · 1.5 C₆H₆ bei 200 K: grünes, hexagonales, flaches Bruchstück, 0.27 × 0.19 × 0.04 mm, *M* = 4064.3, trigonal, Raumgruppe *R*3̄, *a* = 28.049(1), *c* = 71.959(4) Å, *V* = 49 029(4) Å³, *Z* = 12, ρ_{ber.} = 1.652 g cm⁻³, μ = 32.04 cm⁻¹, 2θ_{max} = 45.0°, 28 704 gemessene Reflexe, davon 12 849 unabhängige (*R*_{int} = 0.0674) und 9 119 beobachtete mit *F* > 4σ(*F*_o). Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1**, jedoch wurden Atome des Lösungsmittelmoleküls isotrop verfeinert (1034 Parameter). *R* = 0.0598 (*wR*₂ = 0.1667), GOF = 1.036. Maximale Restelektronendichte = 1.70 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100373“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/33 60 33; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [10] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmann, M. Anthamatten, P. Glaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1011.
- [11] a) J.-C. Steck, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 238; b) J. F. Corrigan, S. Balter, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 729.
- [12] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943.
- [13] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 943.
- [14] A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10 686.
- [15] H. Nowotny, *Metallforschung* **1946**, 1, 40.

Difluorvinyliden, F₂C=C:**

Jürgen Breidung, Hans Bürger,* Carsten Kötting, Rodion Kopitzky, Wolfram Sander,* Michael Senzlober, Walter Thiel* und Helge Willner*

Vinylidene R¹R²C=C: lagern sich so schnell in die um 35–45 kcal mol⁻¹ stabileren Alkine R¹C≡CR² um, daß ihr direkter Nachweis nur in wenigen Fällen gelungen ist. So konnten aus der Schwingungsprogression in den Photoelektronen(PE)-Spektren der Anionen H₂CC⁻[^{1,2}] und FHCC⁻[³] in der Gasphase

- [*] Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. M. Senzlober
Anorganische Chemie, FB 9, Universität-Gesamthochschule
D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 202/439 2901
E-mail: buerger1@wr3.uni-wuppertal.de
- Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. C. Kötting
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/709 4353
E-mail: sander@neon.orch.ruhr-uni-bochum.de
- Prof. Dr. W. Thiel, Dr. J. Breidung
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8057 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 1/361 9895
E-mail: thiel@oci.unizh.ch
- Prof. Dr. H. Willner, Dr. R. Kopitzky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762 3006
E-mail: willner@mbox.acc.uni-hannover.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

die Singulett-Carbene $\text{H}_2\text{CC}:$ und $\text{FHCC}:$ charakterisiert werden. Die schnelle Umlagerung der 1-H-Vinylidene durch 1,2-H-Verschiebung in Alkine ist durch die sehr niedrige Isomerisierungsbarriere bedingt,^[2] die zu 2–4 kcal mol⁻¹ berechnet wurde.^[4, 5]

Diffuorvinyliden, $\text{F}_2\text{C}=\text{C}:$, **1**, kann dagegen nur über eine mit 35–40 kcal mol⁻¹ wesentlich höhere Barriere zu $\text{FC}\equiv\text{CF}$ **2** isomerisieren. Hierbei tritt das antiaromatische, planare **A** als Übergangszustand für die deutlich erschwerte 1,2-F-Verschiebung auf.^[6] Angesichts dieser möglichen kinetischen Stabilisierung verwundert es, daß es außer den im 351.1-nm-PE-Spektrum von F_2CC^- ermittelten und mit ab-initio-Berechnungen^[7] zugeordneten Schwingungsfrequenzen (Tabelle 1)^[3] bisher keine direkte Evidenz für **1** gibt. Bei Versuchen, in der Gasphase durch IR-Anregung mit einem CO_2 -Laser von $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$ ^[8] und $\text{F}_2\text{C}=\text{CHCl}$,^[9] oder durch Hg 6 (³P₁) photosensitisierte Zersetzung von $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$ ^[10] zu **1** zu gelangen, entstehen die geminalen Eliminierungsprodukte HF bzw. HCl. Jedoch reagiert das intermediär gebildete Singulett **1**^[10] unter Addition an die C=C-Bindung des Stamm-Olefins^[7, 10] oder unter H-Abstraktion^[9] sofort zu stabilen Folgeprodukten ab, deren Konstitution das intermediäre Auftreten von **1** belegt.

Hiermit in Übereinstimmung steht die Bildung eines Gemisches aus $\text{F}_2\text{C}^{12}\text{CO}$, $\text{F}_2\text{C}^{13}\text{CO}$ und ^{13}CO bei der Photolyse von [¹³C]-isotop angereichertem Difluorpropadienon **3** in einer mit natürlichem CO dotierten Ar-Matrix bei Bestrahlung ($\lambda > 185$ nm). UV-Bestrahlung ($\lambda = 240$ nm) von **3** in einer N_2 -Matrix bildet in kleinen Mengen Difluordiazoethen F_2CCNN **4**.^[11] Bei der Kurzzeitpyrolyse von Difluormaleinsäureanhydrid bei 825–975 °C entstehen nebeneinander **2** und **3**, aber kein **1**.^[12]

Die früheren Untersuchungen legen somit den Schluß nahe, daß **1** z. B. in einer Matrix nur in Abwesenheit möglicher Reaktionspartner und wohl kaum als Produkt photochemischer Eliminierungsprozesse nachgewiesen und charakterisiert werden kann.

Unsere Versuche, **2**^[13] thermisch durch Erhitzen auf bis zu 1100 °C oder Überleiten über heiße Pt-Wolle in **1** umzuwandeln, scheiterten. In einer Ar-Matrix wurde bei 15 K nur unzersetztes **2** ausgefroren. Wir versuchten deshalb, **1** durch photochemische Umlagerung von **2** zu erzeugen. Als Reaktionsmedium schien uns eine Edelgasmatrix bei tiefer Temperatur günstiger als die Gasphase zu sein, da in der Matrix bimolekulare Abfangreaktionen und eine oberflächenkatalysierte Rückreaktion unterdrückt werden. Zum Nachweis von **1** bietet sich die IR-Spektroskopie an, da das Matrix-IR-Spektrum von **2** vollständig bekannt ist.^[14]

Die Lage der IR-Absorptionen von **1** wurde aus ab-initio-CCSD/DZP-Rechnungen^[7, 15] durch Skalierung der harmonischen Wellenzahlen mit einem Faktor von 0.95 abgeschätzt. Um zuverlässigere ab-initio-Vorhersagen ohne empirische Korrekturen zu erhalten, haben wir die harmonischen Wellenzahlen auf dem höher korrelierten CCSD(T)-Niveau mit der wesentlich größeren cc-pVQZ-Basis neu berechnet und die Anharmonizitätskorrekturen für die Wellenzahlen aus dem anharmonischen MP2/TZ2Pf-Kraftfeld ermittelt.^[15–20] Die ab-initio Vorhersagen sind in Tabelle 1, Spalten 1 und 2, zusammengefaßt.

Um die für eine photochemische Umwandlung von **2** in **1** günstigste Wellenlänge zu finden, haben wir das UV/Vis-Spektrum sowohl von gasförmigem als auch von matrixisoliertem **2** aufgenommen. Wie Abbildung 1 zeigt, hat **2** ein Absorptionsmaximum $\lambda < 200$ nm mit einer sich zu größeren Wellenlängen erstreckenden Flanke. Diese Flanke reicht im UV-Gasspektrum

Tabelle 1. Wellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ der Infrarotspektren von $\text{F}_2\text{C}=\text{C}:$ und $\text{F}_2\text{CS}:$

		1 Theorie		1 Experiment		SF ₂ C
		1 [a]	2 [b]	3 [c]	4 [d]	
<i>a</i> ₁	$\nu_1, \nu(\text{CC})$	1640	1693 [67]	1670 (25)	1672 [20]	1365
	$\nu_2, \nu_s(\text{CF}_2)$	893	927 [67]	905 (25)	918 [22]	789
	$\nu_3, \delta(\text{CF}_2)$	486	512 [5]	510 (25)	511 [3]	526
<i>b</i> ₁	$\nu_4, \nu_{as}(\text{CF}_2)$	1260	1287 [277]		1267 [100]	1190
	$\nu_2 + \nu_s$		1247 [f]		1245 [46]	1219
	$\nu_5, \rho(\text{CF}_2)$	322	323 [31]		(334)	420
<i>b</i> ₂	$\nu_6, \gamma(\text{CF}_2)$	513	560 [4]		551 [3]	623

[a] Lit. [7], CCSD/DZP, Skalierfaktor 0.95. [b] Diese Arbeit. Harmonische Wellenzahlen ω_i : CCSD(T)/cc-pVQZ; Anharmonizitätskorrekturen $\omega_i - \nu_i$ aus störungstheoretisch berechneten Anharmonizitätskonstanten x_{ij} , MP2/TZ2Pf. In eckigen Klammern: Intensitäten/km mol⁻¹ in doppelt harmonischer Näherung, CCSD(T)/TZ2Pf. [c] Lit. [3]. Aus Schwingungsfineinstruktur im Photoelektronenspektrum von F_2CC^- . Unsicherheit in runden Klammern. [d] Diese Arbeit, Ar-Matrix, 10 K. Integrierte relative Intensität ($\int \ln(I_0/I) dv$) in eckigen Klammern. Aus entstörtem Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$ berechnete Grundschriftungsfrequenz von ν_5 in runden Klammern, siehe Text. [e] Lit. [21], Gasphase. [f] In harmonischer Näherung ist die Intensität von $\nu_2 + \nu_3$ gleich null. Die „Fermi“-Resonanz verteilt die Intensität von ν_4 auf beide Resonanzpartner.

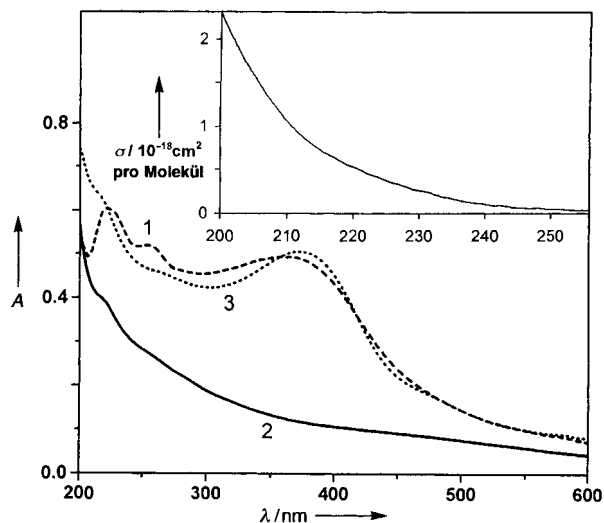


Abb. 1. Matrix-UV/Vis-Spektren: 1: Nach 193-nm-Bestrahlung von **2**; 2: **2** vor Bestrahlung; 3: Nach Bestrahlung des Trägers von Spektrum 1 mit $\lambda > 230$ nm. Einschub: Gasspektrum von **2**.

bis zu ca. 250 nm (Abbildung 1, Einschub). Bestrahlung von matrixisoliertem **2** mit einer Hg-Hochdrucklampe (Heraeus TQ 150, $\lambda > 230$ nm) ergab unter langsamem Abbau von **2** eine mit der Bestrahlungsdauer anwachsende Zahl von IR-Absorptionsbanden, unter denen die auf **1** zurückgehenden bei 1672, 1267 und 918 cm⁻¹ zwar erkennbar waren, aber offensichtlich nur eine geringe stationäre Intensität erreichten.

Bestrahlung von matrixisoliertem **2** bei 10 K mit einem gepulsten ArF-Laser (Lambda Physik, Modell COMPex 100), $\lambda = 193$ nm, Repetitionsrate 1 Hz, ca. 80 mJ je Puls, führte zu einem Photolyseprodukt, das nach Aussage des Differenz-Infrarotspektrums, Abbildung 2a, nahezu ausschließlich Absorptionsbanden einer einzigen Spezies **1** enthielt. Diese bildeten sich mit gleichbleibenden relativen Intensitäten auf Kosten von abgebautem **2**. Durch weitere Optimierung der Photolysebedingungen (5000 Pulse) ließ sich der Umsatz von **2** im quasistationären Gleichgewicht auf über 90 % steigern (Abb. 2b).

Insgesamt wurden sechs neue Absorptionen beobachtet, deren Wellenzahlen und relative Intensitäten in Tabelle 1, Spalte 4, aufgeführt sind. Die Zuordnung von fünf dieser Absorptionen zu den Grundschriftungen $\nu_1 - \nu_4$ und ν_6 eines planaren Di-

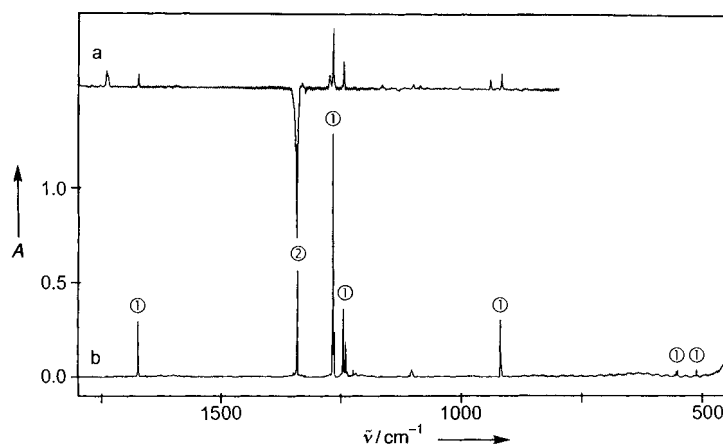


Abb. 2. Matrix-IR-Spektren, Ar, 10 K. a: Differenzspektrum einer bestrahlten, mit 1% N₂ dotierten Matrix von **2** gemessen gegen die Ausgangsmatrix. Banden bei der Photolyse gebildeter Produkte zeigen nach oben, Banden abnehmender Edukte nach unten. b: Spektrum des quasistationären Gleichgewichts der Umwandlung von **2** in **1** nach 5000 ArF-Laser-Pulsen, ca. 80 mJ je Puls, 1 Hz. ①: Difluorvinyliden **1**. ②: Difluorethin **2**. Die Aufspaltung der Absorption bei 1245 cm⁻¹ ist matrixabhängig, vgl. (a) und (b), und verschwindet beim Tempern.

fluorvinylidens **1** mit C_{2v}-Symmetrie ergibt sich zweifelsfrei durch den Vergleich mit ab-initio-Vorhersagen der Schwingungsfrequenzen und Intensitäten (Tabelle 1, Spalte 2). Die hervorragende Übereinstimmung von Beobachtung und Vorhersage des Schwingungsspektrums sowie die weiter unten beschriebenen Folgereaktionen stellen sicher, daß Difluorvinyliden **1** das ausschließliche Produkt der Photolyse von **2** bei 193 nm ist.

Die zweitstärkste IR-Absorption bei 1245 cm⁻¹ geht auf den Kombinationston $\nu_2 + \nu_5$ zurück, der mit ν_4 bei $\tilde{\nu}_{\text{eff}} = 1267 \text{ cm}^{-1}$ gleichrassig (Rasse b₁) ist und mit dieser in einer anharmonischen („Fermi“-)Resonanz steht. Genau die gleiche Situation findet man beim strukturalogen, spektroskopisch nahe verwandten SCF₂ (Tabelle 1, Spalte 5).^[21] Hier tritt das Paar $\nu_4/\nu_2 + \nu_5$ bei 1190 und 1219 cm⁻¹ (Gasphase)^[21] auf; das Intensitätsverhältnis beträgt ca. 3:2, und im Vergleich zu **1** ist die relative Bandenlage von ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$ umgekehrt.

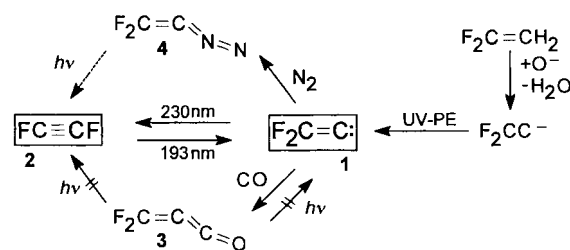
Unter der Voraussetzung, daß das Übergangsmoment von ν_4 sehr groß im Vergleich zu dem von $\nu_2 + \nu_5$ ist (vgl. Tabelle 1, Fußnote [f]), kann man die anharmonische Resonanz zwischen ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$ mit Hilfe der beobachteten relativen Intensitäten, 100:46, entstören. Man erhält für das Kopplungselement W₂₄₅ einen Wert von 10.25 cm⁻¹ (analog für SCF₂ 13 cm⁻¹), in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der ab-initio-Vorhersage von 10.81 cm⁻¹ (aus der entsprechenden kubischen Kraftkonstanten, MP2/TZ2Pf). Die entstörten Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}^*$ betragen $\tilde{\nu}_4^* = 1260$ und $(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_5)^* = 1252 \text{ cm}^{-1}$ (ab initio: 1284 und 1249 cm⁻¹). Mit $\tilde{\nu}_2 = 918 \text{ cm}^{-1}$ und einer angenommenen Anharmonizitätskonstanten $x_{25} = 0$ (ab initio: -0.34 cm⁻¹) errechnet sich die aus experimentellen Gründen nicht direkt beobachtete Grundschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_5 = (1252 - 918) \text{ cm}^{-1} = 334 \text{ cm}^{-1}$.

Die photochemische Umwandlung von **2** in **1** läßt sich auch im UV/Vis-Spektrum verfolgen (Abb. 1). Bestrahlt man **2** mit dem ArF-Laser bei 193 nm in einer höherkonzentrierten Ar-Matrix als für das IR-Experiment eingesetzt, so ändert sich die UV-Absorption von **2**, und es entstehen neue Maxima bei $\lambda = 228$ und 254 nm, die wir **1** zuordnen (Abb. 1(1)). Daneben bildeten sich unter den gewählten experimentellen Bedingungen bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ absorbierende Folgeprodukte, die erhalten blieben, als **1** durch Bestrahlung mit $\lambda > 230 \text{ nm}$ in **2** zurückverwandelt wurde (Abb. 1(3)). Diese Rückumwandlung gelingt prak-

tisch quantitativ bereits durch eine 15minütige Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO, 500 W, $\lambda > 230 \text{ nm}$). Aus diesem Verhalten wird verständlich, weshalb eine Bestrahlung von **2** mit $\lambda > 230 \text{ nm}$ nur zu sehr geringen Konzentrationen von **1** im photostationären Gleichgewicht führt.

Die früheren Versuche von Brahms und Dailey^[11] würden erwarten lassen, daß **1** bereits unter Matrixbedingungen mit CO zu **3** und mit N₂ zu **4** reagiert. Wir haben deshalb **1** bei 10 K in einer mit 1% CO bzw. 1% N₂ dotierten Ar-Matrix aus **2** photochemisch erzeugt. Unter diesen Bedingungen sind **1** und CO- bzw. N₂-Moleküle jedoch so weit voneinander getrennt, daß sie in der Matrix koexistieren können. Erst beim Tempern der Matrix auf 35–42 K beobachtet man eine synchrone Abnahme der IR-Absorptionsbanden von **1** und die Bildung jener von **3** und **4**.^[22]

Während **3**, wie beschrieben,^[11] gegen Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ „pseudo“inert ist, wird **4** unter diesen Bedingungen in **2** und N₂ zerlegt. Eine erneute Umwandlung des im Kontakt mit N₂ matrixisolierten **2** in **1** durch Bestrahlen mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ gelingt nicht, da jetzt N₂ und **1** schnell miteinander zu **4** reagieren, das dann sofort photochemisch wieder in N₂ und **2** abgebaut wird (Schema 1).



Schema 1.

Als wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung sind festzuhalten, daß Difluorvinyliden **1** matrixisoliert durch 193 nm Excimer-Laserphotolyse von Difluorethin **2** gewonnen werden kann. Es ist gegenüber einer Isomerisierung in das ca. 30 kcal mol⁻¹ stabilere **2** durch eine beträchtliche Barriere geschützt, die zu ca. 35 kcal mol⁻¹ berechnet wird. Dennoch ist **1** so reaktiv, daß es bereits bei 10 K CO und N₂ anlagert. Frühere Versuche, **1** durch Photofragmentierung anderer Vorstufen zu erzeugen, scheiterten, weil es bereits in der Matrix mit den dann gleichzeitig gebildeten anderen Photofragmenten oder den Vorstufen sofort abreagiert. Alle IR-Grundschwingungsfrequenzen von **1** konnten experimentell bestimmt werden, ν_5 indirekt. Diese stimmen mit den Ergebnissen von neuen ab-initio-Berechnungen ausgezeichnet überein.

Eingegangen am 19. Februar 1997 [Z 10137]

Stichworte: Alkine · Carbene · Fluor · Matrixisolation · Photochemie

- [1] S. M. Burnett, A. E. Stevens, F. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 124–128.
- [2] K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5974–5992.
- [3] M. K. Gilles, W. C. Lineberger, K. M. Ervin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1031–1038.
- [4] T. Carrington, Jr., L. M. Hubbard, H. F. Schaefer III, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4347–4354.
- [5] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8714–8719.
- [6] M. J. Frisch, R. Krishnan, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 421–423.
- [7] M. M. Gallo, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 865–866.
- [8] R. A. Stachnik, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2205–2210.

- [9] a) C. Reiser, J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 680–681; b) M. W. Thom-
sen, B. F. Kimmich, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6343–6345.
[10] R. J. Norstrom, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*,
1454–1461.
[11] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4046–4047.
[12] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8940–8941.
[13] H. Bürger, S. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 456–458.
[14] H. Bürger, W. Schneider, S. Sommer, W. Thiel, H. Willner, *J. Chem. Phys.* **1991**,
95, 5660–5669.
[15] Abkürzungen: CCSD – Coupled-Cluster-Methode mit Einfach- und Zweifach-
anregungen [16], CCSD(T) – CCSD mit störungstheoretischer Behandlung
von Dreifachanregungen [17], MP2 – Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter
Ordnung [18], DZP – polarisierte Doppelzeta-Basis [7], TZ2Pf – Tripelzeta-Ba-
sis [19] mit cc-pVTZ-Polarisationsfunktionen [20], cc-pVQZ – mehrfach polari-
sierte Quadrupelzeta-Basis [20].
[16] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
[17] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys.*
Lett. **1989**, *157*, 479–483.
[18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
[19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716–723.
[20] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
[21] A. J. Downs, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 1165–1171; W. Jerzembeck, Diplom-
arbeit, Universität Wuppertal, **1994**.
[22] 3: beob. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2160 [100], 1763 [31], 1251 [23]/1233 [23], 1189
[14]. Lit. [23] Gasphase, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2169.1 [54.5], 1763.6 [19.3], 1248.4
[16.2], 1194.4 [6.2]. 4: beob. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ [rel. Int.] = 2105 [21], 2085 [26], 1674 [22],
1646 [100], 1268 [16], 1143 [5], 837 [18]. Lit. [11] N₂-Matrix, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2104.7,
2085.2, 1672.7, 1650.7, 1262.8, 1143.9, 834.9.
[23] J. C. Brahm, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3071–3073.

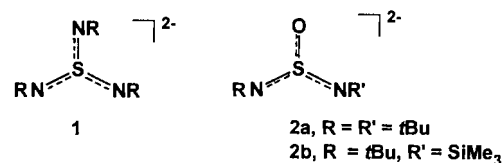
Selbstorganisation von Li₁₂S₆O₆N₁₂-Clustern aus Diazasulfit-Anionen**

Justin K. Brask, Tristram Chivers,* Masood Parvez
und Gabriele Schatte

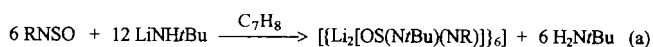
Alkalimetallverbindungen mit Polyimidanionen der p-
Block-Elemente, wie [Sb(NR)₃]³⁻ (R = PhCH₂CH₂),^[1a] [Sb₂-
(NCy)₄]²⁻ (Cy = Cyclohexyl)^[1b] und [E(NR)₃]₂²⁻ 1 (R = *t*Bu;
E = S,^[2] Se,^[3] Te^[4]), bilden neuartige Clusterstrukturen; die
Anionen selbst sind potentiell wichtige Reagentien für den Ein-
bau von Hauptgruppenelementen in Chalkogen-Stickstoff-Rin-
ge^[4b] und die Weiterentwicklung der Koordinationschemie an-
ionischer Polyimidliganden.^[5] Die dimeren Dilithiumderivate
der Dianionen [E(N*t*Bu)₃]₂²⁻ (E = S, Se, Te) enthalten alle ver-
zerrte hexagonal-prismatische Strukturelemente.^[2–4] Aus-
tausch einer oder mehrerer der sperrigen NR-Gruppen durch
den isoelektronischen Oxo-Liganden könnte signifikante Struk-
turänderungen zur Folge haben. Bislang sind noch keine Diaza-
sulfitanionen [OS(NR)(NR')]₂²⁻ 2 bekannt. Wir berichten hier
über die Synthesen von Dilithiumderivaten des Bis(*tert*-butyl-
imido)sulfit(2-)-Ions [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻ 2a und des (*tert*-Butyl-
imido)(trimethylsilylimido)sulfit(2-)-Ions [OS(N*t*Bu)(NSiMe₃)]
2b, die einzigartige, durch Aggregation hexagonaler Prismen
bzw. 18atomiger Käfige entstandene Clusterstrukturen aufwei-
sen.

[*] Prof. Dr. T. Chivers, J. K. Brask, Dr. M. Parvez, Dr. G. Schatte
Department of Chemistry
The University of Calgary
Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)
Telefax: Int. + 403/289-9488

[**] Diese Arbeit wurde von dem Natural Sciences and Engineering Research
Council (Kanada) und dem Province of Alberta Graduate Fellowships Pro-
gram (J. K. B.) gefördert.



Bei der Reaktion der Chalkogendiimide *t*BuN=E=N*t*Bu mit zwei Äquivalenten LiNH*t*Bu werden in ausgezeichneten Ausbeuten die Dianionen [E(N*t*Bu)₃]₂²⁻ (E = S, Se, Te) erhalten.^[2–4] Analog hierzu führt die Umsetzung von *tert*-Butylsulfinylimin *t*BuNSO oder (Trimethylsilyl)sulfinylimin Me₃SiNSO mit zwei Äquivalenten Lithium-*tert*-butylamid zum hexameren Dilithium-bis(*tert*-butylimido)sulfit 3 bzw. zum hexameren Dilithium-(*tert*-butylimido)(trimethylsilylimido)sulfit 4 [Gl. (a), vgl. Reaktionen von RNSO mit anderen Basen wie Li[N(SiMe₃)R']₂, die zu gemischten Schwefeldiimiden RNSNR' führen^[6]].



3, R = *t*Bu

4, R = SiMe₃

Die Kristallstrukturanalyse von 3 ergab eine außergewöhnliche Anordnung von 36 Hauptgruppenelementatomen in einem Li₁₂N₁₂O₆S₆-Cluster mit einem Li₆O₆-Kern, der aus zwei parallelen, sechsatomigen Li₃O₃-Ringen in Sesselkonformation aufgebaut ist (Abb. 1).^[7,8] Die Käfigstruktur besteht aus sechs pyramidalen [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻-Ionen (mittlere Bindungswinkel: NSN 104.2(5), OSN 101.6(4)°), wobei jedes Sauerstoffatom an der Bildung des Li₆O₆-Kerns mit Li-O-Abständen von 1.86(2)–2.20(2) Å beteiligt ist. Die Stickstoffatome der [OS(N*t*Bu)₂]₂²⁻-Ionen sind jeweils an ein Lithiumatom des Li₆O₆-Kerns gebun-

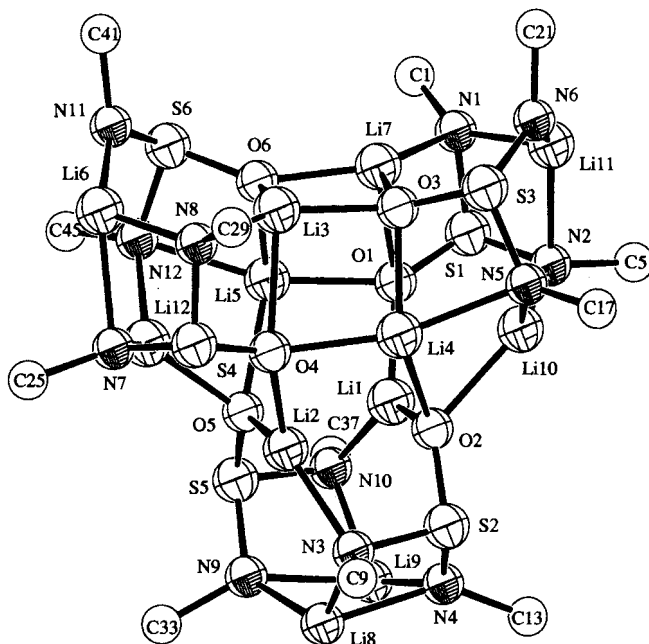


Abb. 1. Struktur von [Li₂{OS(N*t*Bu)₂}]₆ 3 im Kristall mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die α-Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen gezeigt. Der Bereich und die Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind im Text aufgeführt.