

Abb. 3. Molekülstruktur von 3 im Kristall (Molekül 1). Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ]: TePh–Cu: 2.603(2)–2.645(2);  $\mu_6$ -TePh–Cu: 2.610(2)–2.731(2); Cu ··· Cu: 2.557(2)–2.675(2).

gen kommen.<sup>[9]</sup> Das Te<sub>9</sub>-Polyeder wird von zwei Te<sub>6</sub>-Oktaedern gebildet, die über eine gemeinsame Fläche aus drei Telluridliganden verknüpft sind. Somit lässt es sich in einfacher Weise als Kondensationsprodukt zweier (TePh)<sub>6</sub>-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 (gefunder Wert): [Cu<sub>12</sub>(TePh)<sub>6</sub>-(PEtPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] 1, C<sub>106</sub>H<sub>105</sub>P<sub>5</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub>, C 47.50 (47.44)%, H 3.95 (3.83). [Cu<sub>50</sub>-(TePh)<sub>20</sub>Te<sub>17</sub>-(PEtPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PEtPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub>] 2, C<sub>312</sub>H<sub>300</sub>P<sub>12</sub>Cu<sub>50</sub>Te<sub>37</sub>, C 30.42 (30.45), H 2.45 (2.42), P 3.02 (2.80) %. [Cu<sub>12</sub>(Te)<sub>3</sub>(TePh)<sub>6</sub>](PPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·1.5(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 3, C<sub>153</sub>H<sub>129</sub>P<sub>6</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub>, C 45.21 (44.61), H 3.20 (3.15).
- [9] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ): Datensammlung und Verfeinerung: C<sub>106</sub>H<sub>105</sub>P<sub>5</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub> **1** bei 193 K: gelbes Polyeder, 0.40 × 0.30 × 0.23 mm,  $M = 2680.6$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 17.981(4)$ ,  $b = 23.891(5)$ ,  $c = 23.735(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.39^\circ$ ,  $V = 10145(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.755 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 30.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ , 41 727 gemessene Reflexe, davon 18 291 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0433$ ) und 15 469 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . 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  $\text{\AA}^{-3}$ .

– [C<sub>232</sub>H<sub>220</sub>P<sub>8</sub>Cu<sub>50</sub>Te<sub>7</sub>][C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>P<sub>4</sub>] · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> · 2 · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 200 K: braunes Plättchen, 0.22 × 0.22 × 0.02 mm,  $M = 12475.6$ , monoklin, Raumgruppe  $P2/c$ ,  $a = 35.986(4)$ ,  $b = 19.955(2)$ ,  $c = 57.004(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.83(1)^\circ$ ,  $V = 38181(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.115 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 54.39 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 40.0^\circ$ , 101 160 gemessene Reflexe, davon 35 173 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.1083$ ) und 23 318 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . 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 [PEtPh<sub>3</sub>]-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  $\text{\AA}^{-3}$ . – C<sub>144</sub>H<sub>120</sub>P<sub>6</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub> · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> **3** · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 200 K: grünes, hexagonales, flaches Bruchstück, 0.27 × 0.19 × 0.04 mm,  $M = 4064.3$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 28.049(1)$ ,  $c = 71.959(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 49029(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 12$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.652 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 32.04 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$ , 28 704 gemessene Reflexe, davon 12 849 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0674$ ) und 9 119 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . 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  $\text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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@chemcrys.cam.ac.uk).

- [10] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Anthamatten, P. Gläser, *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, F<sub>2</sub>C=C:\*\*

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

Vinylidene R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C: lagern sich so schnell in die um 35–45 kcal mol<sup>-1</sup> stabileren Alkine R<sup>1</sup>C≡CR<sup>2</sup> um, daß ihr direkter Nachweis nur in wenigen Fällen gelungen ist. So konnten aus der Schwingungsprogression in den Photoelektronen(PE)-Spektren der Anionen H<sub>2</sub>CC<sup>-</sup><sup>[1, 2]</sup> und FHCC<sup>-</sup><sup>[3]</sup> 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@wrcs3.urz.uni-wuppertal.de  
Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. C. Köting  
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  $\text{H}_2\text{CC}\cdot$  und  $\text{FHCC}\cdot$  charakterisiert werden. Die schnelle Umlagerung der 1-H-Vinyldene durch 1,2-H-Verschiebung in Alkine ist durch die sehr niedrige Isomerisierungsbarriere bedingt,<sup>[21]</sup> die zu  $2\text{--}4 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet wurde.<sup>[4, 5]</sup>

Disfluorvinyliden,  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}\cdot$ , **1**, kann dagegen nur über eine mit  $35\text{--}40 \text{ kcal mol}^{-1}$  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.<sup>[6]</sup> Angesichts dieser möglichen kinetischen Stabilisierung verwundert es, daß es außer den im 351.1-nm-PE-Spektrum von  $\text{F}_2\text{CC}\cdot$  ermittelten und mit ab-initio-Berechnungen<sup>[7]</sup> zugeordneten Schwingungsfrequenzen (Tabelle 1)<sup>[3]</sup> bisher keine direkte Evidenz für **1** gibt.

Bei Versuchen, in der Gasphase durch IR-Anregung mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser von  $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$ <sup>[8]</sup> und  $\text{F}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ,<sup>[9]</sup> oder durch  $\text{Hg}$  6 ( $^3\text{P}_1$ ) photosensitisierte Zersetzung von  $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$ <sup>[10]</sup> zu **1** zu gelangen, entstehen die geminalen Eliminierungsprodukte HF bzw. HCl. Jedoch reagiert das intermediär gebildete Singulett **1**<sup>[10]</sup> unter Addition an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Stamm-Olefins<sup>[7, 10]</sup> oder unter H-Abstraktion<sup>[9]</sup> sofort zu stabilen Folgeprodukten ab, deren Konstitution das intermediäre Auftreten von **1** belegt.

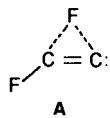
Hiermit in Übereinstimmung steht die Bildung eines Gemisches aus  $\text{F}_2\text{CC}^{12}\text{CO}$ ,  $\text{F}_2\text{CC}^{13}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  bei der Photolyse von [ $1\text{--}^{13}\text{C}$ ]-isotop angereichertem Disfluorpropadienon **3** in einer mit natürlichem CO dotierten Ar-Matrix bei Bestrahlung ( $\lambda > 185 \text{ nm}$ ). UV-Bestrahlung ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ ) von **3** in einer  $\text{N}_2$ -Matrix bildet in kleinen Mengen Disfluordiazoethen  $\text{F}_2\text{CCNN}$  **4**.<sup>[11]</sup> Bei der Kurzzeitpyrolyse von Disluormaleinsäureanhydrid bei  $825\text{--}975^\circ\text{C}$  entstehen nebeneinander **2** und **3**, aber kein **1**.<sup>[12]</sup>

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**<sup>[13]</sup> thermisch durch Erhitzen auf bis zu  $1100^\circ\text{C}$  oder Überleiten über heiße Pt-Wolle in **1** umzuwandeln, scheiterten. In einer Ar-Matrix wurde bei  $15 \text{ K}$  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 Ablangreaktionen 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.<sup>[14]</sup>

Die Lage der IR-Absorptionen von **1** wurde aus ab-initio-CCSD/DZP-Rechnungen<sup>[7, 15]</sup> 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.<sup>[15\text{--}20]</sup> 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  $\lambda < 200 \text{ nm}$  mit einer sich zu größeren Wellenlängen erstreckenden Flanke. Diese Flanke reicht im UV-Gasspektrum



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.

Hiermit in Übereinstimmung steht die Bildung eines Gemisches aus  $\text{F}_2\text{CC}^{12}\text{CO}$ ,  $\text{F}_2\text{CC}^{13}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  bei der Photolyse von [ $1\text{--}^{13}\text{C}$ ]-isotop angereichertem Disfluorpropadienon **3** in einer mit natürlichem CO dotierten Ar-Matrix bei Bestrahlung ( $\lambda > 185 \text{ nm}$ ). UV-Bestrahlung ( $\lambda = 240 \text{ nm}$ ) von **3** in einer  $\text{N}_2$ -Matrix bildet in kleinen Mengen Disfluordiazoethen  $\text{F}_2\text{CCNN}$  **4**.<sup>[11]</sup> Bei der Kurzzeitpyrolyse von Disluormaleinsäureanhydrid bei  $825\text{--}975^\circ\text{C}$  entstehen nebeneinander **2** und **3**, aber kein **1**.<sup>[12]</sup>

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**<sup>[13]</sup> thermisch durch Erhitzen auf bis zu  $1100^\circ\text{C}$  oder Überleiten über heiße Pt-Wolle in **1** umzuwandeln, scheiterten. In einer Ar-Matrix wurde bei  $15 \text{ K}$  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 Ablangreaktionen 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.<sup>[14]</sup>

Die Lage der IR-Absorptionen von **1** wurde aus ab-initio-CCSD/DZP-Rechnungen<sup>[7, 15]</sup> 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.<sup>[15\text{--}20]</sup> 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  $\lambda < 200 \text{ nm}$  mit einer sich zu größeren Wellenlängen erstreckenden Flanke. Diese Flanke reicht im UV-Gasspektrum

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

		1 Theorie		1 Experiment		$\text{SF}_2\text{C}$
		1 [a]	2 [b]	3 [c]	4 [d]	
$a_1$	$v_1, v(\text{CC})$	1640	1693 [67]	1670 (25)	1672 [20]	1365
	$v_2, v_s(\text{CF}_2)$	893	927 [67]	905 (25)	918 [22]	789
	$v_3, \delta(\text{CF}_2)$	486	512 [5]	510 (25)	511 [3]	526
$b_1$	$v_4, v_{as}(\text{CF}_2)$	1260	1287 [277]		1267 [100]	1190
	$v_2 + v_s$		1247 [f]		1245 [46]	1219
	$v_s, \rho(\text{CF}_2)$	322	323 [31]		(334)	420
$b_2$	$v_6, \gamma(\text{CF}_2)$	513	560 [4]		551 [3]	623

[a] Lit. [7], CCSD/DZP, Skalierungsfaktor 0.95. [b] Diese Arbeit. Harmonische Wellenzahlen  $\omega_i$ ; CCSD(T)/cc-pVQZ; Anharmonizitätskorrekturen  $\omega_i - \nu_i$  aus störungstheoretisch berechneten Anharmonizitätskonstanten  $x_{ij}$ , MP2/TZ2Pf. In eckigen Klammern: Intensitäten/ $\text{kmol}^{-1}$  in doppelter harmonischer Näherung, CCSD(T)/TZ2Pf. [c] Lit. [3]. Aus Schwingungseinstruktur im Photoelektronenspektrum von  $\text{F}_2\text{CC}\cdot$ . Unsicherheit in runden Klammern. [d] Diese Arbeit, Ar-Matrix, 10 K. Integrierte relative Intensität ( $\int \ln(I_d/I) dv$ ) in eckigen Klammern. Aus gestörtem Kombinationston  $v_2 + v_s$  berechnete Grundschwingungsfrequenz von  $v_s$  in runden Klammern, siehe Text. [e] Lit. [21], Gasphase. [f] In harmonischer Näherung ist die Intensität von  $v_2 + v_s$  gleich null. Die „Fermi“-Resonanz verteilt die Intensität von  $v_s$  auf beide Resonanzpartner.

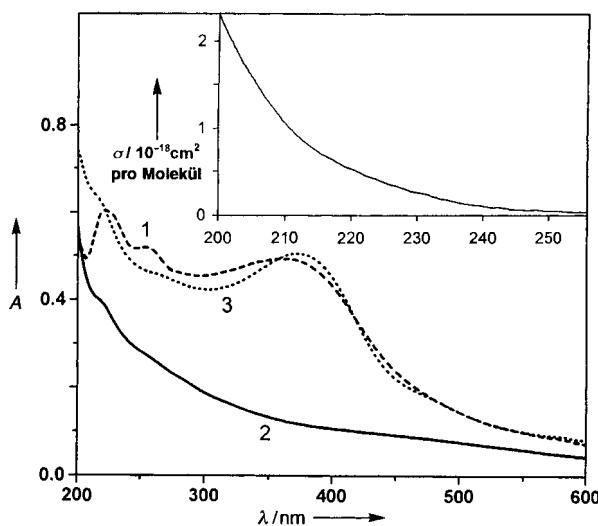


Abb. 1. Matrix-UV/Vis-Spektren: 1: Nach 193-nm-Bestrahlung von **2**. 2: **2** vor Bestrahlung. 3: Nach Bestrahlung des Trägers von Spektrum **1** mit  $\lambda > 230 \text{ nm}$ . Einschub: Gasspektrum von **2**.

bis zu ca.  $250 \text{ nm}$  (Abbildung 1, Einschub). Bestrahlung von matrixisoliertem **2** mit einer Hg-Hochdrucklampe (Heraeus TQ 150,  $\lambda > 230 \text{ nm}$ ) 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  $918 \text{ cm}^{-1}$  zwar erkennbar waren, aber offensichtlich nur eine geringe stationäre Intensität erreichten.

Bestrahlung von matrixisoliertem **2** bei  $10 \text{ K}$  mit einem gepulsten ArF-Laser (Lambda Physik, Modell COMPex 100),  $\lambda = 193 \text{ nm}$ , Repetitionsrate 1 Hz, ca.  $80 \text{ mJ}$  je Puls, führte zu einem Photolyseprodukt, das nach Aussage des Differenz-Infrarotspektrums, Abbildung 2 a, 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 (Abbildung 2 b).

Insgesamt wurden sechs neue Absorbtionen beobachtet, deren Wellenzahlen und relative Intensitäten in Tabelle 1, Spalte 4, aufgeführt sind. Die Zuordnung von fünf dieser Absorbtionen zu den Grundschwingungen  $v_1\text{--}v_4$  und  $v_6$  eines planaren Di-

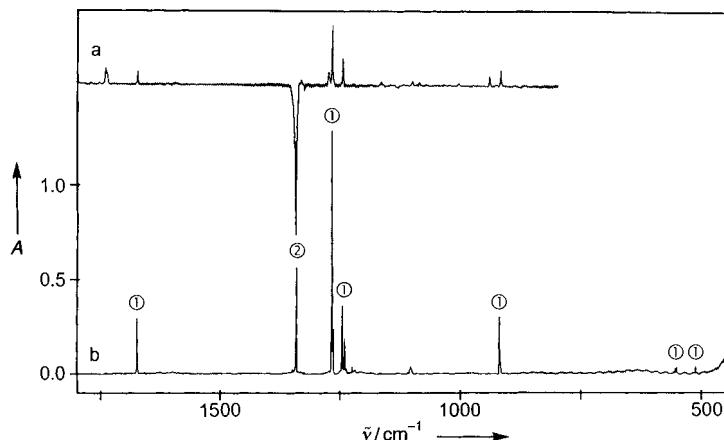


Abb. 2. Matrix-IR-Spektren, Ar, 10 K. a: Differenzspektrum einer bestrahlten, mit 1% N<sub>2</sub> dotierten Matrix von **2** gemessen gegen die Ausgangsmatrix. Banden bei der Photolyse gebildeter Produkte zeigen nach oben, Banden abnehmender Edukte nach unten. b: Spektrum des quasistationären Gleichgewichts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

fluorvinylidens **1** mit C<sub>2v</sub>-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 Difluorvinylidens **1** das ausschließliche Produkt der Photolyse von **2** bei 193 nm ist.

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

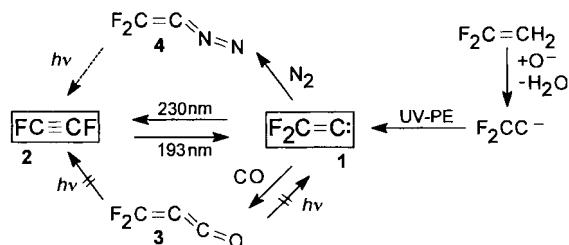
Unter der Voraussetzung, daß das Übergangsmoment von  $\nu_4$  sehr groß im Vergleich zu dem von  $\nu_2 + \nu_5$  ist (vgl. Tabelle 1, Fußnote [f]), kann man die anharmonische Resonanz zwischen  $\nu_4$  und  $\nu_2 + \nu_5$  mit Hilfe der beobachteten relativen Intensitäten, 100:46, entstören. Man erhält für das Kopplungselement W<sub>245</sub> einen Wert von 10.25 cm<sup>-1</sup> (analog für SCF<sub>2</sub> 13 cm<sup>-1</sup>), in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der ab-initio-Vorhersage von 10.81 cm<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup>). Mit  $\tilde{\nu}_2 = 918 \text{ cm}^{-1}$  und einer angenommenen Anharmonizitätskonstanten  $x_{25} = 0$  (ab initio:  $-0.34 \text{ cm}^{-1}$ ) errechnet sich die aus experimentellen Gründen nicht direkt beobachtete Grundschatzschwingsfrequenz  $\tilde{\nu}_5 = (1252 - 918) \text{ cm}^{-1} = 334 \text{ cm}^{-1}$ .

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 praktisch 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<sup>[11]</sup> würden erwarten lassen, daß **1** bereits unter Matrixbedingungen mit CO zu **3** und mit N<sub>2</sub> zu **4** reagiert. Wir haben deshalb **1** bei 10 K in einer mit 1% CO bzw. 1% N<sub>2</sub> dotierten Ar-Matrix aus **2** photochemisch erzeugt. Unter diesen Bedingungen sind **1** und CO- bzw. N<sub>2</sub>-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**.<sup>[22]</sup>

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



Schema 1.

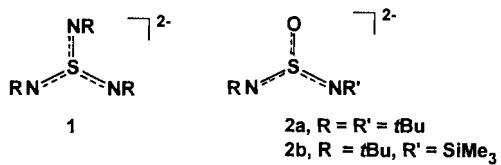
Als wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung sind festzuhalten, daß Difluorvinylidens **1** matrixisoliert durch 193 nm Excimer-Laserphotolyse von Difluorethin **2** gewonnen werden kann. Es ist gegenüber einer Isomerisierung in das ca. 30 kcal mol<sup>-1</sup> stabile **2** durch eine beträchtliche Barriere geschützt, die zu ca. 35 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet wird. Dennoch ist **1** so reaktiv, daß es bereits bei 10 K CO und N<sub>2</sub> 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,  $\nu_5$  indirekt. Diese stimmen mit den Ergebnissen von neuen ab-initio-Berechnungen ausgezeichnet überein.

Eingegangen am 19. Februar 1997 [Z 10137]

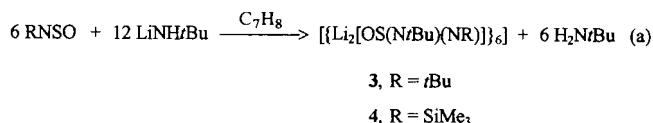
**Stichworte:** Alkine · Carbene · Fluor · Matrixisolierung · Photochemie

- [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. Giles, 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. Thomasen, 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. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4046–4047.  
[12] J. C. Brahms, 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 Zweifachanregungen [16], CCSD(T) – CCSD mit störungstheoretischer Behandlung von Dreifachanregungen [17], MP2 – Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung [18], DZP – polarisierte Doppelzeta-Basis [7], TZ2Pf – Tripelzeta-Basis [19] mit cc-pVTZ-Polarisationsfunktionen [20], cc-pVQZ – mehrfach polarisierte 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. Möller, 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, Diplomarbeit, Universität Wuppertal, 1994.  
[22] 3: beob.  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> [rel. Int.] = 2160 [100], 1763 [31], 1251 [23]/1233 [23], 1189 [14], Lit. [23] Gasphase,  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> [rel. Int.] = 2169.1 [54.5], 1763.6 [19.3], 1248.4 [16.2], 1194.4 [6.2]. 4: beob.  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> [rel. Int.] = 2105 [21], 2085 [26], 1674 [22], 1646 [100], 1268 [16], 1143 [5], 837 [18]. Lit. [11] N<sub>2</sub>-Matrix,  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 2104.7, 2085.2, 1672.7, 1650.7, 1262.8, 1143.9, 834.9.  
[23] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3071–3073.



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)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (E = S, Se, Te) erhalten.<sup>[2–4]</sup> Analog hierzu führt die Umsetzung von *tert*-Butylsulfinylimin *t*BuNSO oder (Trimethylsilyl)sulfinylimin Me<sub>3</sub>SiNSO mit zwei Äquivalenten Lithium-*tert*-butylamid zum hexameren Dilithium-bis(*tert*-butylimido)sulfat **3** bzw. zum hexameren Dilithium-(*tert*-butylimido)(trimethylsilylimido)sulfat **4** [Gl. (a)], vgl. Reaktionen von RNSO mit anderen Basen wie Li[N(SiMe<sub>3</sub>)R'], die zu gemischten Schwefeldiimiden RNSNR' führen<sup>[6]</sup>.



## Selbstorganisation von Li<sub>12</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>12</sub>-Clustern aus Diazasulfitanionen\*\*

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

Alkalimetallverbindungen mit Polyimidianionen der p-Block-Elemente, wie [Sb(NR)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (R = PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),<sup>[1a]</sup> [Sb<sub>2</sub>(NCy)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Cy = Cyclohexyl)<sup>[1b]</sup> und [E(NR)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> **1** (R = *t*Bu; E = S,<sup>[2]</sup> Se,<sup>[3]</sup> Te<sup>[4]</sup>), bilden neuartige Clusterstrukturen; die Anionen selbst sind potentiell wichtige Reagenzien für den Einbau von Hauptgruppenelementen in Chalkogen-Stickstoff-Ringe<sup>[4b]</sup> und die Weiterentwicklung der Koordinationschemie anionischer Polyimidliganden.<sup>[5]</sup> Die dimeren Dilithiumderivate der Dianionen [E(N*t*Bu)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (E = S, Se, Te) enthalten alle verzerrte hexagonal-prismatische Strukturelemente.<sup>[2–4]</sup> Austausch einer oder mehrerer der sperrigen NR-Gruppen durch den isoelektronischen Oxo-Liganden könnte signifikante Strukturänderungen zur Folge haben. Bislang sind noch keine Diazasulfitanionen [OS(NR)(NR')]<sup>2-</sup> **2** bekannt. Wir berichten hier über die Synthesen von Dilithiumderivaten des Bis(*tert*-butylimido)sulfat(2-)Ions [OS(N*t*Bu)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> **2a** und des (*tert*-Butylimido)(trimethylsilylimido)sulfat(2-)Ions [OS(N*t*Bu)(NSiMe<sub>3</sub>)] **2b**, die einzigartige, durch Aggregation hexagonaler Prismen bzw. 18atomiger Käfige entstandene Clusterstrukturen aufweisen.

[\*] 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 Program (J. K. B.) gefördert.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** ergab eine außergewöhnliche Anordnung von 36 Hauptgruppenelementatomen in einem Li<sub>12</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>-Cluster mit einem Li<sub>6</sub>O<sub>6</sub>-Kern, der aus zwei parallelen, sechsatomigen Li<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ringen in Sesselkonformation aufgebaut ist (Abb. 1).<sup>[7, 8]</sup> Die Käfigstruktur besteht aus sechs pyramidalen [OS(N*t*Bu)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen (mittlere Bindungswinkel: NSN 104.2(5), OSN 101.6(4)<sup>o</sup>), wobei jedes Sauerstoffatom an der Bildung des Li<sub>6</sub>O<sub>6</sub>-Kerns mit Li-O-Abständen von 1.86(2)–2.20(2) Å beteiligt ist. Die Stickstoffatome der [OS(N*t*Bu)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen sind jeweils an ein Lithiumatom des Li<sub>6</sub>O<sub>6</sub>-Kerns gebun-

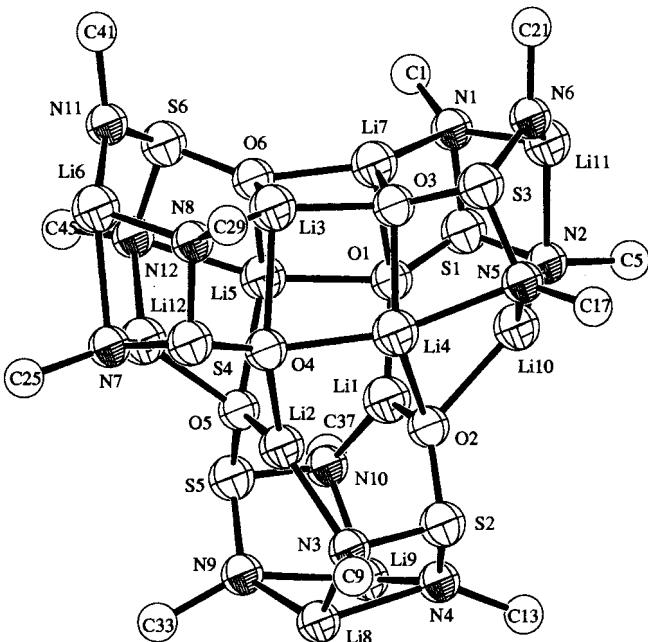


Abb. 1. Struktur von [{Li<sub>2</sub>[OS(N<sub>t</sub>Bu)<sub>2</sub>]}<sub>6</sub>] im Kristall mit Atomnumerierung. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der *t*Bu-Gruppen gezeigt. Der Bereich und die Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind im Text aufgeführt.