

Aktivierung von Schwefelhexafluorid an hoch reduzierten niedrig koordinierten Nickel-Distickstoff-Komplexen**

Patrick Holze, Bettina Horn, Christian Limberg,* Corinna Matlachowski und Stefan Mebs

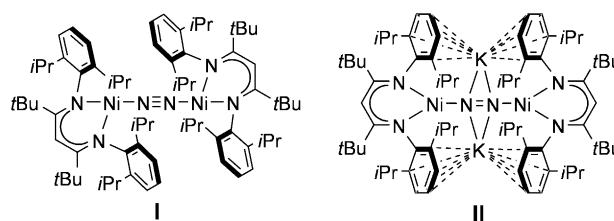
Abstract: Das Klimagas Schwefelhexafluorid ist in der Literatur ein viel verwendetes Standardbeispiel für ein sehr reaktionsträges anorganisches Molekül, das selbst durch Disauerstoff in einer elektrischen Entladung nicht angegriffen wird. Dennoch sind reduzierte β -Diketiminato-Nickel-Komplexe unter Standardbedingungen in der Lage, SF_6 in Fluorido- und Sulfido-Verbindungen zu überführen. Das Fluorido-Produkt besitzt dabei eine präzedenzlose $[\text{NiF}]^+$ -Einheit, bei der das Nickelatom nur dreifach koordiniert ist. Der Sulfido-Komplex beinhaltet eine seltene nahezu lineare $[\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{Ni}]^{2+}$ -Anordnung. Die Reaktion wurde mittels ^1H -NMR-, IR- und ESR-spektroskopischen Methoden untersucht. Diese führten zur Identifizierung einer Zwischenstufe und gewährten so einen Einblick in den Mechanismus der 8-Elektronen-Reduktion von SF_6 .

Schwefelhexafluorid ist ein außerordentlich reaktionsträges Inertgas.^[1] Dementsprechend wird es beispielsweise als gasförmiges Dielektrikum in Hochspannungsschutzschaltern und als Schutzgas für das Gießen von flüssigem Magnesium eingesetzt. Seine hohe Beständigkeit in der Atmosphäre ist wohl maßgeblich dafür verantwortlich, dass es sich bei SF_6 um das stärkste bekannte Treibhausgas handelt.^[2] Aufgrund seiner einzigartigen Stabilität sowohl gegenüber Nukleophilen als auch Elektrophilen gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für die erfolgreiche chemische Aktivierung von SF_6 , und diese Systeme sind oftmals durch harsche Bedingungen, wie hohen Druck, hohe Temperaturen und/oder starke Reduktionsmittel wie elementare Alkalimetalle, gekennzeichnet.^[1,3–5]

Über eine Umsetzung von SF_6 in der Koordinationssphäre von Metallen ist bisher lediglich von der Gruppe um Ernst berichtet worden: Niedervalente Komplexe früher Übergangsmetalle wurden mit SF_6 zur Reaktion gebracht, wobei zumeist Mischungen verschiedener Metallfluorido-Komplexe erhalten wurden und der Verbleib des Schwefelatoms oft unklar blieb. Im Falle später Übergangsmetallkomplexe

wurde die Bildung gefährlicher niedrig fluorierter Schwefel-Verbindungen wie S_2F_{10} oder SF_4 diskutiert.^[6]

In früheren Arbeiten haben wir die Reaktivität der unterkoordinierten, niedervalenten β -Diketiminato-Nickel-Komplexe $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**I**) und $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2^{2-})]$ (**II**; Schema 1) gegenüber kleinen Molekülen



Schema 1. Die Nickel-Distickstoff-Komplexe $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**I**) und $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2^{2-})]$ (**II**) ($\text{L}^{\text{tBu}} = [\text{HC}(\text{CtBuNC}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2)_2]^-$).

untersucht. Tatsächlich gelang es, u. a. Distickstoff, Diwasserstoff und Kohlenstoffoxide zu aktivieren und/oder zu funktionalisieren.^[7] Hier berichten wir, dass mit den gleichen Nickel-Eduktkomplexen **I** und **II** sogar die Aktivierung von SF_6 gelingt. **I** zeichnet sich durch die Koordination eines schwach aktivierten Distickstoffliganden aus, der zwei Ni^{I} -Zentren in einem end-on-Modus verbrückt. In **II** liegt dieser N_2 -Ligand durch die Gegenwart von zwei weiteren Elektronen im System stärker aktiviert vor. Die Reaktion von **II** mit Kohlenstoffmonoxid führte zu der zweikernigen Ni^0 -Verbindung $\text{K}_2[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^0\text{CO}]_2$, was belegt, dass der N_2 -Ligand in **II** – trotz seines formalen Diazencharakters – durch geeignete Donorverbindungen unter Bildung der entsprechenden $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^0]$ -Spezies substituiert werden kann.^[7c]

Da **II** diamagnetisch ist, haben wir die Reaktion mit SF_6 zunächst ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bereits 10 Minuten nach Zugabe von SF_6 ist **II** vollständig umgesetzt, und parallel erscheint ein paramagnetischer Signalsatz, der dem Ni^{I} -Komplex **I** zugeordnet werden kann.^[8] Gleichzeitig wird KF gebildet.^[9] Im Verlaufe eines Tages weichen die Signale für **I** zwei paramagnetisch verschobenen Signalsätzen, die wir auf Basis der nachfolgend beschriebenen Ergebnisse den Ni^{II} -Komplexen $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**1**) und $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-S})]$ (**2**) zuordnen (Abbildung 1). **1** und **2** bildeten sich in einem ungefähren Verhältnis von 2:1. Im Zuge von ^{19}F -NMR- und Gasphasen-IR-spektroskopischen Messungen konnten abgesehen von SF_6 keine schwefel- oder fluorhaltigen Verbindungen detektiert werden. Durch Verfolgung der zeitlichen Entwicklung der ν_3 -Schwingungsbande des SF_6 -Moleküls in IR-spektroskopischen Messungen wurde eine schnelle Abnahme der Konzentration von SF_6 in der Gasphase deutlich (Abbildung 2). Durch messzellenbedingte Diffusionseinschränkungen war die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei verglichen mit

[*] Dipl.-Chem. P. Holze, Dipl.-Chem. B. Horn, Prof. Dr. C. Limberg, Dipl.-Chem. C. Matlachowski, Dr. S. Mebs
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de
Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg/>

[**] Wir danken der Solvay Fluor GmbH für die Bereitstellung von SF_6 sowie dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Humboldt-Universität zu Berlin für die finanzielle Unterstützung. Wir danken F. Schax für die Röntgenstrukturanalyse von **1**.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308270> zu finden.

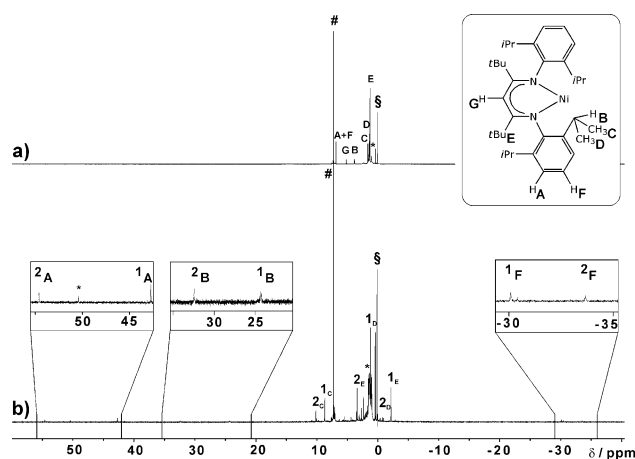


Abbildung 1. ¹H-NMR-Spektren vor und nach der Reaktion von II mit SF₆. a) Resonanzen des diamagnetischen Edukts K₂[(L^{tBu}Ni^I)₂(μ-η¹-N₂²⁻)] (II); b) die Resonanzen der paramagnetischen Produktkomplexe, [L^{tBu}Ni^{II}]F (1) und [(L^{tBu}Ni^{II})₂(μ-S)] (2), wurden nach einem Tag in einem 2:1-Verhältnis beobachtet; # [D₆]Benzol; § TMS (Tetramethylsilan); * Verunreinigungen; Ausbeute von 1: 75 %, 2: 60 % (bezogen auf die Konzentration von TMS).

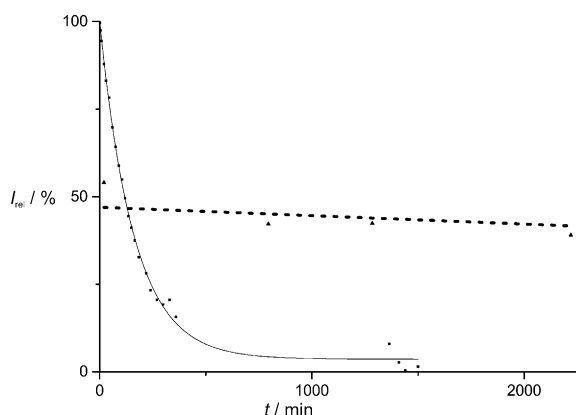


Abbildung 2. Gasphasen-IR-Spektroskopie: Zeitabhängige Intensitätsänderung der ν₃-Bande von gasförmigem SF₆ im Verlauf der Reaktion einer benzolischen Lösung von II mit einer stöchiometrischen Menge an SF₆ (durchgezogene Linie). In einem Referenzexperiment wurde derselbe Aufbau gewählt, aber II durch unreaktives [L^{tBu}Ni^{II}]Br ersetzt (gestrichelte Linie).

den NMR-Experimenten verringert. In Einklang mit den erhaltenen ¹H-NMR-spektroskopischen Ergebnissen für die Reaktion von II mit SF₆ konnte ebenfalls eine Reaktivität von I gegenüber SF₆ nachgewiesen werden, wobei erneut 2 und 1 als Produkte identifiziert wurden.

Die Reaktion von I bzw. II mit mehr als fünf Äquivalenten SF₆ vergrößert die relative Ausbeute von 1 bei gleichzeitiger Abnahme der Ausbeute von 2 und somit von metallgebundenem Schwefel. Dies lässt entweder auf die Bildung von elementarem Schwefel oder auf die Entstehung gasförmiger Schwefelfluoride wie SF₄ oder S₂F₁₀ schließen. Allerdings liefern weder Analysen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung, noch GC-MS, EI-MS, ¹⁹F-NMR- oder ESR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf derartige Verbindungen.

Um die ¹H-NMR-spektroskopischen Signaturen der Verbindungen 1 und 2 eindeutig zu bestätigen, und damit ihre Bildung in der Reaktion von II bzw. I mit SF₆ zu belegen, wurden SF₆-unabhängige Synthesen der Produktkomplexe verfolgt. Obwohl die Herstellung von 1 ausgehend vom entsprechenden Bromid-Homolog über Halogensaustauschreaktionen unkompliziert erscheint, konnte die Bildung von 1 beim Einsatz „klassischer“ nukleophiler Fluorierungsagentien wie AgF oder Me₃SnF nicht beobachtet werden. Schließlich verlief die Metathesereaktion von [L^{tBu}Ni^{II}]Br mit [Me₄N]F erfolgreich, als diese in Dichlormethan durchgeführt wurde: Sie führte zu der Isolierung von 1 in einer Ausbeute von 61 %. Tatsächlich waren die chemischen Verschiebungen der Signale von 1 im ¹H-NMR-Spektrum identisch mit denjenigen, die zuvor nach der Reaktion von II mit SF₆ beobachtet worden waren. Einkristalle von 1, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten im Zuge der Reaktion einer gesättigten benzolischen Lösung von I mit einem Überschuss an SF₆ erhalten werden. Die Molekülstruktur von 1 ist in Abbildung 3 gezeigt. Das Nickelatom ist trigonal planar von den Stickstoffatomen und dem Fluoratom umgeben (Summe der Bindungswinkel 359.99(9)°). Bei 1 handelt es sich unseres Wissens um den ersten strukturell charakterisierten dreifach koordinierten Nickel-Fluorido-Komplex.

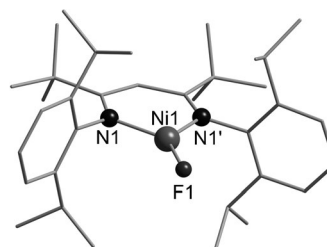


Abbildung 3. Molekülstruktur von 1; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.^[10]

Versuche zur Herstellung des Sulfido-Komplexes 2 über eine alternative Syntheseroute waren nicht erfolgreich. Dies mag an der Labilität liegen, die für 2 erwartet werden muss, wenn man bedenkt, dass sich die gegenüberstehenden voluminösen β-Diketiminato-Liganden abstoßen sollten und darüber hinaus ein einzelnes Chalkogenidatom, umgeben von zwei d⁸-Metallzentren, sehr elektronenreich sein sollte (man beachte, dass [(L^{tBu}Ni^{II})₂(μ-O)] unbekannt ist). Dennoch ist es gelungen, nach beendeter Reaktion von II mit SF₆ in *n*-Hexan Einkristalle von 2 aus dem Rohprodukt zu isolieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die molekulare Struktur von 2 ist in Abbildung 4 dargestellt.

In 2 sind die beiden Nickelzentren jeweils trigonal planar von einem Schwefelatom und zwei Stickstoffatomen umgeben (Summe der Bindungswinkel 360.00(9)° bzw. 359.98(10)°). Wahrscheinlich aufgrund des gespannten Charakters des Moleküls ist der Torsionswinkel zwischen den beiden durch die Liganden und das Nickelatom aufgespannten C₃N₂Ni-Ebenen nahe 90° (N1-N2-N3-N4 86.26(10)°). Im Zentrum von 2 befindet sich eine seltene, annähernd lineare [Ni^{II}(μ-S)Ni^{II}]²⁺-Einheit.^[11] Die Ni-S-Abstände in 2 sind vergleichbar mit denen von literaturbekannten tetraedrischen

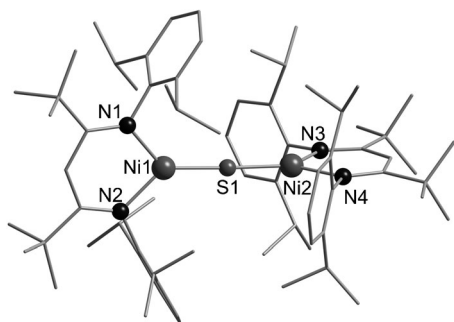
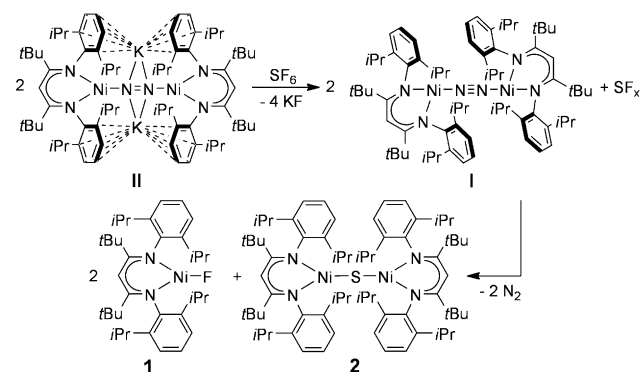


Abbildung 4. Molekülstruktur von **2**; Wasserstoffatome und ein Molekül *n*-Hexan sind nicht gezeigt.^[10]

Ni^{II}-Komplexen, die ebenfalls eine zentrale lineare Anordnung aufweisen.^[11g,h] Schema 2 fasst die Befunde zur SF₆-Reaktivität von **II** zusammen. Zwei Äquivalente **II** reagieren mit SF₆ unter Bildung von KF, zwei Äquivalenten **I** und einer

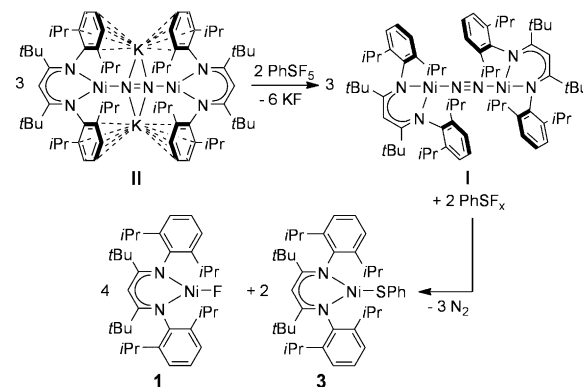


Schema 2. Reaktion von **II** mit SF₆: Zunächst werden **I**, KF und eine SF_x-Spezies ($x < 6$) gebildet. **I** reagiert anschließend mit SF_x unter Bildung von **1** und **2** in einem Verhältnis von 2:1.

unbekannten SF_x-Verbindung ($x < 6$). Anschließend reagiert das gebildete **I** mit SF_x oder SF₆. Da SF_x reaktiver als SF₆ ist, kann die Reaktion mit unverbrauchtem SF₆ vernachlässigt werden, wenn dessen Konzentration (wie bei stöchiometrischen Umsetzungen) niedrig ist. In diesem Fall wird die Bildung von **1** und **2** in einem Verhältnis von 2:1 beobachtet. Versuche zur Identifizierung der unbekannten SF_x-Verbindung waren nicht erfolgreich: Die Bildung von stabilen schwefel- oder fluorbasierten Radikalen ist unwahrscheinlich, da diese unverzüglich von **I** reduziert werden würden. Tatsächlich wurden bei in situ durchgeführten ESR-Messungen keine Hinweise auf Radikalspezies erhalten. Darüber hinaus können für die Reaktionen in Benzol lösliche und/oder gasförmige diamagnetische Verbindungen wie SF₄ oder S₂F₁₀ als Produkte ausgeschlossen werden, da diese entweder in ¹⁹F-NMR- (durchgeführt bei Temperaturen zwischen –80 °C und 50 °C) oder Gas-IR-spektroskopischen Untersuchungen detektiert worden wären. Eine realistische Option hingegen ist die intermediäre Bildung von [SF₅][–]-Salzen, die bereits bei der Reduktion von SF₆ mit organischen Reduktionsmittel nachgewiesen wurden: Die Unlöslichkeit solcher Salze in Benzol würde die Abwesenheit von Resonanzen im ¹⁹F-NMR-Spektrum erklären, und im Zuge der Aufarbeitung erfolgt die

Eliminierung von SF₄, sodass lediglich KF zum Nachweis verbleibt.^[4b]

Um die diskutierten Ergebnisse bezüglich der Reaktion von **II** mit SF₆ weiter zu stützen, wurde SF₅Ph als leicht handhabbares SF₆-Derivat eingesetzt. Tatsächlich verlief die Reaktion von **II** mit SF₅Ph analog zur Reaktion von **II** mit SF₆: Zunächst wurden KF und **I** gebildet, und am Ende wurden **1** sowie der Nickel-Thiolat-Komplex [L^{tBu}Ni^{II}SPh] (**3**) als Produkte in einem Verhältnis von 2:1 identifiziert (Schema 3). Die Reaktionsgeschwindigkeit war im Vergleich



Schema 3. Die Reaktion von **II** mit SF₅Ph: Nach Bildung von **I**, KF und einer [PhSF_x]-Spezies ($x < 5$) reagiert **I** weiter zu **1** und **3** in einem 2:1-Verhältnis.

zur Reaktion von **II** mit SF₆ höher. Dies könnte mit einer höheren Labilität einer potentiell intermediär gebildeten [PhSF_x]-Spezies ($x < 5$) zu erklären sein. Die eindeutige Identifizierung von **3** erforderte abermals die Entwicklung einer alternativen Syntheseroute. **3** konnte durch eine Salzmetathesereaktion von [L^{tBu}Ni^{II}Br] und KSPH in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** konnten durch Kühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan auf –30 °C gezüchtet werden. Die Struktur von **3** ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Koordinationsumgebung des dreifach koordinierten Nickelatoms ist planar und kann am besten als T-förmig beschrieben werden (Summe der Bindungswinkel 359.84(7)°). Der Ni-S-Abstand ist mit den Werten vergleichbar, die man in der Literatur für bekannte Ni^{II}-Arylthiolatkomplexe findet.^[12]

Schwefelhexafluorid ist für sein äußerst inertes Verhalten selbst unter extremen Bedingungen bekannt. Studien hin-

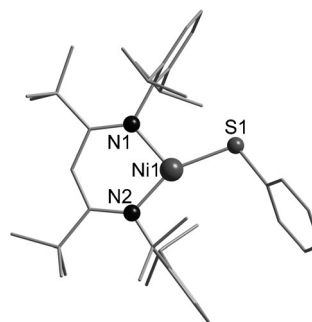


Abbildung 5. Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.^[10]

sichtlich seiner Aktivierung sind in zweierlei Hinsicht bedeutsam: a) um die tatsächlichen Grenzen seiner Stabilität auszuloten, und b) um Wege für seine Umsetzung zu finden, einerseits, da SF_6 das stärkste bekannte Treibhausgas ist, und andererseits, um auf langfristige Sicht nichttoxische Wege zur SF_5 -Funktionalisierung zu eröffnen. Dennoch sind Beispiele für eine erfolgreiche SF_6 -Aktivierung an Übergangsmetallzentren rar.^[6,13] Hier berichten wir, dass das inerte SF_6 -Molekül (ebenso wie dessen Derivat SF_5Ph) bereits unter Standardbedingungen in der Koordinationssphäre von reduzierten, mit β -Diketiminato-Liganden versehenen Nickelatomen aktiviert werden kann. Zudem konnten wir die entstehenden fluor- und schwefelhaltigen Reaktionsprodukte identifizieren, die selbst außergewöhnliche Komplexe darstellen: Bei **1** handelt es sich um den ersten strukturell charakterisierten dreifach koordinierten Nickel-Fluorido-Komplex, während **2** ein seltenes Beispiel für einen Übergangsmetallkomplex mit einer nahezu linearen $[\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{Ni}]^{2+}$ -Anordnung darstellt. Untersuchungen bezüglich der Reaktivität von **1** gegenüber Silanen oder anderen fluoridakzeptierenden Molekülen stehen zurzeit im Fokus unserer weiteren Forschung. Nach erfolgreicher Entwicklung einer SF_6 -freien Synthese von **2** soll dessen chemisches Verhalten gegenüber anderen kleinen Molekülen wie z.B. Disauerstoff oder Diwasserstoff untersucht werden.

Eingegangen am 20. September 2013

Online veröffentlicht am 30. Januar 2014

Stichwörter: Aktivierung kleiner Moleküle · Fluorid · Koordinationschemie · N-Liganden · Schwefel

- [1] a) A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 102, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 566–567; b) R. W. Winter R. A. Dodean, G. L. Gard, *Fluorine-Containing Synthons*, *ACS Symposium Series 911* (Hrsg.: V. A. Soloshonok), American Chemical Society, Washington, **2005**, S. 87–90.
- [2] Das Treibhauspotential (GWP) von SF_6 übersteigt das GWP jedes anderen Moleküls, beispielsweise jenes von CO_2 , um den Faktor 25000. Siehe Technical Summary in *The Science of Climate Change I* (Hrsg.: J. T. Houghton), Cambridge University Press, Cambridge, **1996**, S. 21–23.
- [3] a) J. R. Case, F. Nyman, *Nature* **1962**, *193*, 473; b) L. Batt, F. R. Cruickshank, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 723–727; c) A. A. Opalovsky, E. U. Lobkov, *J. Fluorine Chem.* **1973**, *2*, 349–359; d) A. P. Hagen, D. J. Jones, S. R. Ruttman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1217–1219; e) A. P. Hagen, B. W. Callway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2825–2827; f) M. Weidenbruch, A. Schäfer, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 171–184; g) A. P. Hagen, D. L. Terrell, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1325–1326.
- [4] a) D. K. Padma, A. R. Vasudeva Murthy, W. Becher, J. Massonne, *J. Fluorine Chem.* **1972**, *2*, 113–114; b) P. Kirsch, G.-V. Rösenthaller, D. Sevenard, A. Kolomeitsev, *De10321112A1*, **2003**; c) N. Shigeyoshi, S. Hideyoshi, JP2009292749A, **2009**.
- [5] Lange Zeit wurde angenommen, dass SF_6 und Natrium erst an dessen Siedepunkt miteinander reagieren (siehe: H. Moissan, P. Lebeau, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 984–991), was noch immer eine verbreitete Meinung ist (siehe z.B. Lit. [1a]). In neueren Veröffentlichungen wird allerdings von einer Reaktion von Natrium und SF_6 bereits bei 200°C (siehe: H. C. Cowen, F. Riding, E. Warhurst, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4168–4169) oder gar bei –60°C in flüssigem Ammoniak berichtet (siehe: G. C. Demitras, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1198–1199).
- [6] a) R. Basta, B. G. Harvey, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11924–11925; b) B. G. Harvey, A. M. Arif, A. Glöckner, R. D. Ernst, *Organometallics* **2007**, *26*, 2872–2879.
- [7] a) S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407–3411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357–3361; b) S. Pfirrmann, S. Yao, B. Ziemer, R. Stößer, M. Driess, C. Limberg, *Organometallics* **2009**, *28*, 6855–6860; c) B. Horn, S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, S. Mebs, R. Metzinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1169–1174; d) B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, S. Mebs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12829–12833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12621–12625; e) B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, M. Feist, S. Mebs, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8243–8245; f) B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10923–10925.
- [8] Da die entsprechenden chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum sehr breit sind und teilweise überlagern, wurde die Zuordnung von **1** zudem durch Vergleich seines ESR-Spektrums mit demjenigen der Reaktionsmischung bestätigt. Außerdem konnte **1** aus der Reaktionsmischung isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert werden.
- [9] Im Zuge der Aufarbeitung wurde ein farbloser Feststoff isoliert, der als KF identifiziert werden konnte: Ein ^{19}F -NMR-Spektrum, aufgenommen in basischem D_2O zeigte nur eine Resonanz für freie Fluorid-Ionen. Die Zugabe von käuflich erworbenem KF zur Probe führte zu einer Signalverstärkung. In einer Elementaranalyse des Rückstandes konnte kein Schwefel nachgewiesen werden.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen für Details über die Kristallstruktur.
- [11] Eine lineare $[\text{M}(\mu\text{-S})\text{M}]^{n+}$ -Anordnung wurde für einige Fe-, V-, Mo-, Co-, Ni-, Cu-, U- und Pb-Verbindungen beobachtet: a) M. M. Rodriguez, B. D. Stubbett, C. C. Scarborough, W. W. Brennessel, E. Bill, P. L. Holland, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8372–8375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8247–8250; b) J. Schiemann, P. Hübener, W. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1021–1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 980–981; c) S. Lincoln, S. L. Soong, S. A. Koch, M. Sato, J. E. Enemark, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1355–1359; d) T. Yoshida, T. Adachi, K. Matsumura, K. Baba, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1730–1732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1621–1623; e) J. E. McDonough, A. Mendiratta, J. J. Curley, G. C. Fortman, S. Fantasia, C. C. Cummins, E. V. Rybak-Akimova, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2133–2141; f) S. C. Davies, D. L. Hughes, R. L. Richards, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 719–725; g) C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 632–637; h) J. Cho, K. M. Van Heuvelen, G. P. A. Yap, T. C. Brunold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3931–3933; i) S. Delgado, P. J. S. Miguel, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9128–9130; j) L. R. Avens, D. M. Barnhart, C. J. Burns, S. D. McKee, W. H. Smith, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4245–4254; k) O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1538–1547; l) L. C. Yu, H. M. Peng, *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 392–395.
- [12] S. Chattopadhyay, T. Deb, H. Ma, J. L. Petersen, V. G. Young, M. P. Jensen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3384–3392.
- [13] L. Zámostná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201308254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201308254.