

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

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

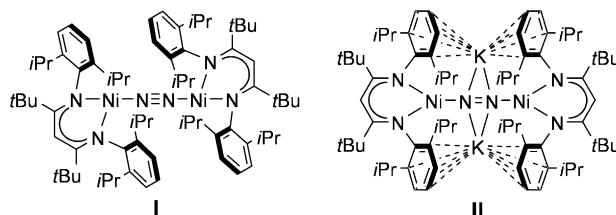
**Abstract:** Das Klimagas Schwefelhexafluorid ist in der Literatur ein viel verwendetes Standardbeispiel für ein sehr reaktionsträges anorganisches Molekül, das selbst durch Disauerstoff in einer elektrischen Entladung nicht angegriffen wird. Dennoch sind reduzierte  $\beta$ -Diketiminato-Nickel-Komplexe unter Standardbedingungen in der Lage,  $SF_6$  in Fluorido- und Sulfido-Verbindungen zu überführen. Das Fluorido-Produkt besitzt dabei eine präzedenzlose  $[NiF]^+$ -Einheit, bei der das Nickelatom nur dreifach koordiniert ist. Der Sulfido-Komplex beinhaltet eine seltene nahezu lineare  $[Ni(\mu-S)Ni]^{2+}$ -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.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[1,3-5]</sup>

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.<sup>[6]</sup>

In früheren Arbeiten haben wir die Reaktivität der unterkoordinierten, niedervalenten  $\beta$ -Diketiminato-Nickel-Komplexe  $[(L^{Bu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)]$  (**I**) und  $K_2[(L^{Bu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2^{2-})]$  (**II**; Schema 1) gegenüber kleinen Molekülen



**Schema 1.** Die Nickel-Distickstoff-Komplexe  $[(L^{Bu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)]$  (**I**) und  $K_2[(L^{Bu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2^{2-})]$  (**II**) ( $L^{Bu}=[HC(CtBuNC_6H_3(iPr)_2)_2]^-$ ).

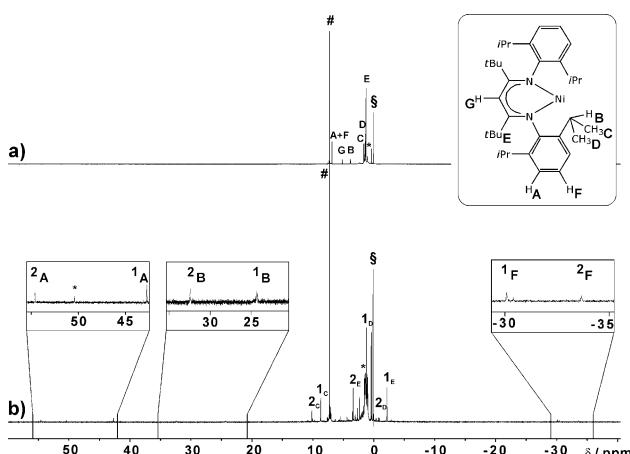
untersucht. Tatsächlich gelang es, u.a. Distickstoff, Diwas-serstoff und Kohlenstoffoxide zu aktivieren und/oder zu funktionalisieren.<sup>[7]</sup> Hier berichten wir, dass mit den gleichen Nickel-Eduktkomplexen **I** und **II** sogar die Aktivierung von  $SF_6$  gelingt. **I** zeichnet sich durch die 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  $Ni^0$ -Verbin-dung  $K_2[L^{Bu}Ni^0CO]_2$ , was belegt, dass der  $N_2$ -Ligand in **II** – trotz seines formalen Diazencharakters – durch geeignete Donorverbindungen unter Bildung der entsprechenden  $[L^{Bu}Ni^0]$ -Spezies substituiert werden kann.<sup>[7c]</sup>

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.<sup>[8]</sup> Gleichzeitig wird  $KF$  gebildet.<sup>[9]</sup> 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  $[L^{Bu}Ni^{II}F]$  (**1**) und  $[(L^{Bu}Ni^{II})_2(\mu-S)]$  (**2**) zuordnen (Abbildung 1). **1** und **2** bildeten sich in einem ungefährnen 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 detek-tiert werden. Durch Verfolgung der zeitlichen Entwicklung der  $\nu_3$ -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

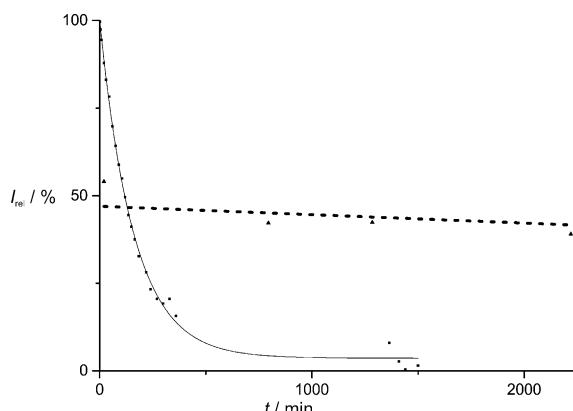
[\*] Dipl.-Chem. P. Holze, Dipl.-Chem. B. Horn, Prof. Dr. C. Limberg, Dipl.-Chem. C. Matlachowski, Dr. S. Mebs  
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de  
Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg/>

[\*\*] 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.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vor und nach der Reaktion von **II** mit  $\text{SF}_6$ . a) Resonanzen des diamagnetischen Edukts  $\text{K}_2[(\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\text{N}_2^{2-})]$  (**II**); b) die Resonanzen der paramagnetischen Produktkomplexe,  $[\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$  (**1**) und  $[(\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}})^2(\mu-\text{S})]$  (**2**), wurden nach einem Tag in einem 2:1-Verhältnis beobachtet; #  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ; § TMS (Tetramethylsilan); \* Verunreinigungen; Ausbeute von **1**: 75%, **2**: 60% (bezogen auf die Konzentration von TMS).

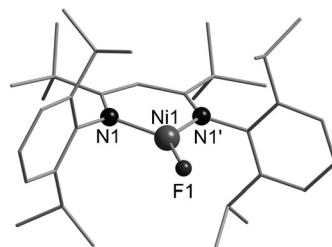


**Abbildung 2.** Gasphasen-IR-Spektroskopie: Zeitabhängige Intensitätsänderung der  $\nu_3$ -Bande von gasförmigem  $\text{SF}_6$  im Verlauf der Reaktion einer benzolischen Lösung von **II** mit einer stöchiometrischen Menge an  $\text{SF}_6$  (durchgezogene Linie). In einem Referenzexperiment wurde dieselbe Aufbau gewählt, aber **II** durch unreaktives  $[\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$  ersetzt (gestrichelte Linie).

den NMR-Experimenten verringert. In Einklang mit den erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnissen für die Reaktion von **II** mit  $\text{SF}_6$  konnte ebenfalls eine Reaktivität von **I** gegenüber  $\text{SF}_6$  nachgewiesen werden, wobei erneut **2** und **1** als Produkte identifiziert wurden.

Die Reaktion von **I** bzw. **II** mit mehr als fünf Äquivalenten  $\text{SF}_6$  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  $\text{SF}_4$  oder  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  schließen. Allerdings lieferten weder Analysen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung, noch GC-Cl-MS, EI-MS,  $^{19}\text{F}$ -NMR- oder ESR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf derartige Verbindungen.

Um die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Signaturen der Verbindungen **1** und **2** eindeutig zu bestätigen, und damit ihre Bildung in der Reaktion von **II** bzw. **I** mit  $\text{SF}_6$  zu belegen, wurden  $\text{SF}_6$ -unabhängige Synthesen der Produktkomplexe verfolgt. Obwohl die Herstellung von **1** ausgehend vom entsprechenden Bromid-Homolog über Halogenaustauschreaktionen unkompliziert erscheint, konnte die Bildung von **1** beim Einsatz „klassischer“ nukleophiler Fluorierungsgentien wie  $\text{AgF}$  oder  $\text{Me}_3\text{SnF}$  nicht beobachtet werden. Schließlich verlief die Metathesereaktion von  $[\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$  mit  $[\text{Me}_4\text{N}]F$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identisch mit denjenigen, die zuvor nach der Reaktion von **II** mit  $\text{SF}_6$  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  $\text{SF}_6$  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  $359.99(9)^\circ$ ). 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.<sup>[10]</sup>

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  $\beta$ -Diketiminato-Liganden abstoßen sollten und darüber hinaus ein einzelnes Chalkogenidatom, umgeben von zwei  $d^8$ -Metallzentren, sehr elektronenreich sein sollte (man beachte, dass  $[(\text{L}^{18\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu-\text{O})]$  unbekannt ist). Dennoch ist es gelungen, nach beendeter Reaktion von **II** mit  $\text{SF}_6$  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  $360.00(9)^\circ$  bzw.  $359.98(10)^\circ$ ). Wahrscheinlich aufgrund des gespannten Charakters des Moleküls ist der Torsionswinkel zwischen den beiden durch die Liganden und das Nickelatom aufgespannten  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ni}$ -Ebenen nahe  $90^\circ$  ( $\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3-\text{N}4$   $86.26(10)^\circ$ ). Im Zentrum von **2** befindet sich eine seltene, annähernd lineare  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\mu-\text{S})\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}$ -Einheit.<sup>[11]</sup> Die Ni-S-Abstände in **2** sind vergleichbar mit denen von literaturbekannten tetraedrischen

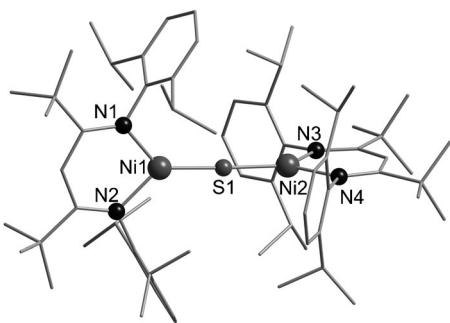
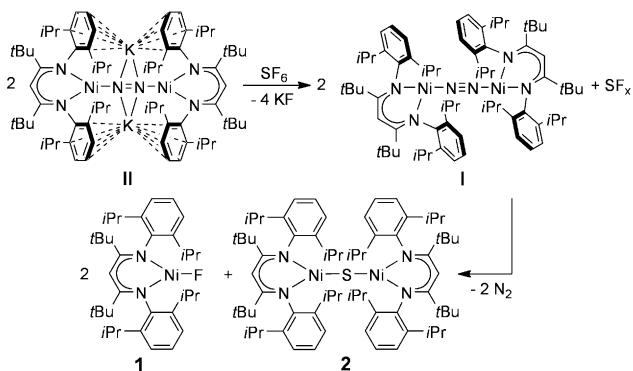


Abbildung 4. Molekülstruktur von **2**; Wasserstoffatome und ein Molekül *n*-Hexan sind nicht gezeigt.<sup>[10]</sup>

Ni<sup>II</sup>-Komplexen, die ebenfalls eine zentrale lineare Anordnung aufweisen.<sup>[11g,h]</sup> Schema 2 fasst die Befunde zur SF<sub>6</sub>-Reaktivität von **II** zusammen. Zwei Äquivalente **II** reagieren mit SF<sub>6</sub> unter Bildung von KF, zwei Äquivalenten **I** und einer

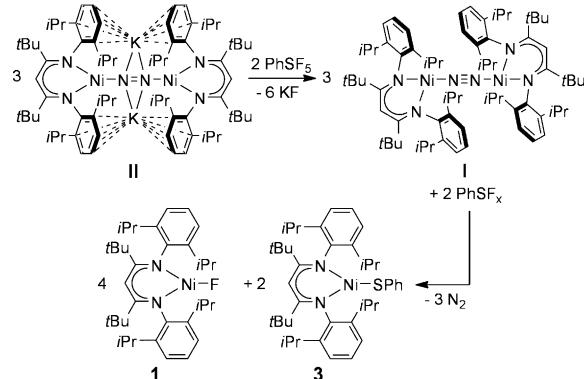


Schema 2. Reaktion von **II** mit SF<sub>6</sub>: Zunächst werden **I**, KF und eine SF<sub>x</sub>-Spezies ( $x < 6$ ) gebildet. **I** reagiert anschließend mit SF<sub>x</sub> unter Bildung von **1** und **2** in einem Verhältnis von 2:1.

unbekannten SF<sub>x</sub>-Verbindung ( $x < 6$ ). Anschließend reagiert das gebildete **I** mit SF<sub>x</sub> oder SF<sub>6</sub>. Da SF<sub>x</sub> reaktiver als SF<sub>6</sub> ist, kann die Reaktion mit unverbrauchtem SF<sub>6</sub> 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<sub>x</sub>-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* durchgeföhrten ESR-Messungen keine Hinweise auf Radikalspezies erhalten. Darüber hinaus können für die Reaktionen in Benzol lösliche und/oder gasförmige diamagnetische Verbindungen wie SF<sub>4</sub> oder S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> als Produkte ausgeschlossen werden, da diese entweder in <sup>19</sup>F-NMR- (durchgeföhr bei Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $50^{\circ}\text{C}$ ) oder Gas-IR-spektroskopischen Untersuchen detektiert worden wären. Eine realistische Option hingegen ist die intermediäre Bildung von [SF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Salzen, die bereits bei der Reduktion von SF<sub>6</sub> mit organischen Reduktionsmittel nachgewiesen wurden: Die Unlöslichkeit solcher Salze in Benzol würde die Abwesenheit von Resonanzen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum erklären, und im Zuge der Aufarbeitung erfolgt die

Eliminierung von SF<sub>4</sub>, sodass lediglich KF zum Nachweis verbleibt.<sup>[4b]</sup>

Um die diskutierten Ergebnisse bezüglich der Reaktion von **II** mit SF<sub>6</sub> weiter zu stützen, wurde SF<sub>5</sub>Ph als leicht handhabbares SF<sub>6</sub>-Derivat eingesetzt. Tatsächlich verlief die Reaktion von **II** mit SF<sub>5</sub>Ph analog zur Reaktion von **II** mit SF<sub>6</sub>: Zunächst wurden KF und **I** gebildet, und am Ende wurden **1** sowie der Nickel-Thiolat-Komplex [L<sup>tBu</sup>Ni<sup>II</sup>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 SF<sub>5</sub>Ph: Nach Bildung von **I**, KF und einer [PhSF<sub>x</sub>]-Spezies ( $x < 5$ ) reagiert **I** weiter zu **1** und **3** in einem 2:1-Verhältnis.

zur Reaktion von **II** mit SF<sub>6</sub> höher. Dies könnte mit einer höheren Labilität einer potentiell intermediär gebildeten [PhSF<sub>x</sub>]-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<sup>tBu</sup>Ni<sup>II</sup>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  $-30^{\circ}\text{C}$  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) $^{\circ}$ ). Der Ni-Abstand ist mit den Werten vergleichbar, die man in der Literatur für bekannte Ni<sup>II</sup>-Arylthiolatkomplexe findet.<sup>[12]</sup>

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

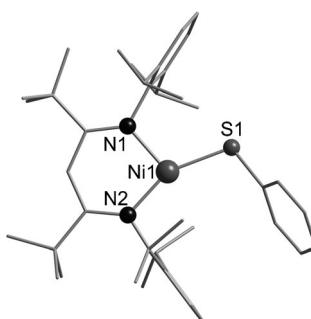


Abbildung 5. Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.<sup>[10]</sup>

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  $\text{SF}_6$  das stärkste bekannte Treibhausgas ist, und andererseits, um auf langfristige Sicht nichttoxische Wege zur  $\text{SF}_5$ -Funktionalisierung zu eröffnen. Dennoch sind Beispiele für eine erfolgreiche  $\text{SF}_6$ -Aktivierung an Übergangsmetallzentren rar.<sup>[6,13]</sup> Hier berichten wir, dass das inerte  $\text{SF}_6$ -Molekül (ebenso wie dessen Derivat  $\text{SF}_5\text{Ph}$ ) bereits unter Standardbedingungen in der Koordinationssphäre von reduzierten, mit  $\beta$ -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  $\text{SF}_6$ -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. Holleman, 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. Soshonok), American Chemical Society, Washington, **2005**, S. 87–90.
- [2] Das Treibhauspotential (GWP) von  $\text{SF}_6$  übersteigt das GWP jedes anderen Moleküls, beispielsweise jenes von  $\text{CO}_2$ , 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. Oparovsky, 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. Röschenthaler, D. Sevenard, A. Kolomeitsev, De1032112A1, **2003**; c) N. Shigeyoshi, S. Hideyoshi, JP2009292749A, **2009**.
- [5] Lange Zeit wurde angenommen, dass  $\text{SF}_6$  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  $\text{SF}_6$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr breit sind und teilweise überlagern, wurde die Zuordnung von **I** zudem durch Vergleich seines ESR-Spektrums mit demjenigen der Reaktionsmischung bestätigt. Außerdem konnte **I** 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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in basischem  $\text{D}_2\text{O}$  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. Stubbert, 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.