

## Derivate der Acetylene $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$ und $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$

Jürgen Wessel, Hans Hartl und Konrad Seppelt\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 10. Juni 1985

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**1**) kann in einfacher Weise in die Halogenacetylene  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**3a–c**,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) übergeführt werden. Auch  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**3d**) ist leicht erhältlich. Die Herstellung von  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  gelang bisher nicht. **1** bildet mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  die Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**5**),  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_2$  (**6**) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_3$  (**7**). Die Kristallstruktur des Komplexes **7** ergibt einen Dicobaltkomplex mit einer schraubenförmigen Kohlenstoff-Sechserkette. **7** liefert bei seiner Zersetzung hauptsächlich 1,2,4-Tris(pentafluorothio)benzol (**8**), während 1,3,5-Tris(pentafluorothio)benzol (**4**) bei der UV-Bestrahlung von **1** entsteht.  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  und  $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  bilden mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  die Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**9**) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**10**).

### Derivatives of the Acetylenes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$ and $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$

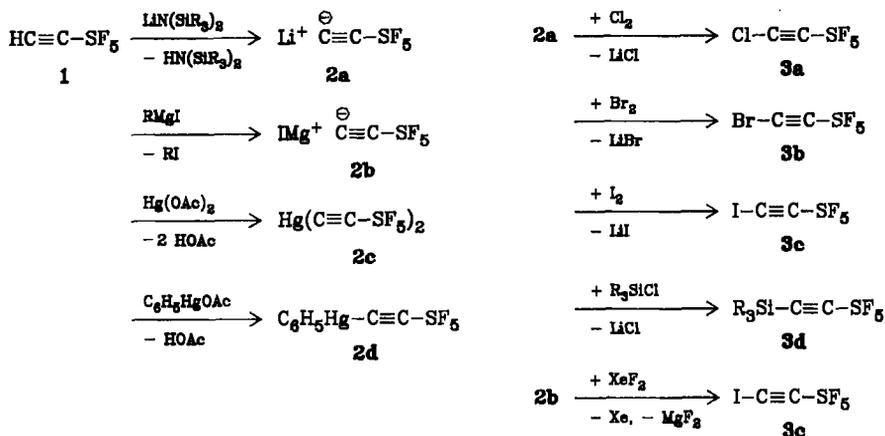
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**1**) can be transformed in a simple manner into the halogen acetylenes  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**3a–c**,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**3d**) is also obtainable.  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  has not been obtained, so far. **1** and  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  form complexes with the formulas  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**5**),  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_2$  (**6**), and  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_3$  (**7**). The complex **7** is a dicobalt complex which according to its crystal structure contains a helical six-membered carbon chain as a ligand. Decomposition of **7** affords mainly 1,2,4-tris(pentafluorothio)benzene (**8**). 1,3,5-Tris(pentafluorothio)benzene (**4**) is obtained by UV-photolysis of **1**.  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  and  $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  give the complexes  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**9**) and  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)$  (**10**), respectively.

Kürzlich gelang die Synthese von  $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ <sup>1,2</sup>. Dies erwies sich als mäßig stabil. Bei seiner Synthese wurden die Isomeren  $\text{CF}_2=\text{C}=\text{SF}_4$  und  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  nicht beobachtet. Dieses führte uns zu einer längeren Suche zumindest nach dem Fluoracetylen  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$ , welche jedoch bislang noch nicht erfolgreich war. In diesem Zusammenhang haben wir die Chemie des 1964 von *Coffman* et al. entdeckten  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**1**) näher untersucht<sup>3</sup>.

**1** kann metalliert werden: Es werden das Lithiumacetylid **2a**, ein Magnesiumacetylidiodid **2b**, jeweils in Lösung, ein Quecksilberacetylid **2c** und Phenylquecksilberacetylid **2d** als Feststoffe erhalten.

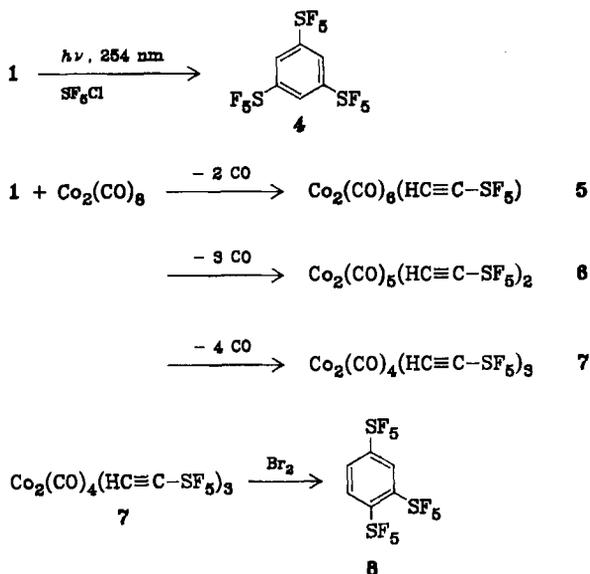
Die Quecksilberacetylide erwiesen sich nicht als reaktiv, während die Derivatisierung mit **2a** und **2b** gelang. Eintragen von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{I}_2$  in **2a** ergibt die Halogenacetylide **3a–c**.

Alle drei Halogen(pentafluorothio)acetylene sind farblose, bei Raumtemperatur stabile Flüssigkeiten.



Die Fluorierung der Metallacetylide unter verschiedensten Bedingungen mit  $\text{XeF}_2$  oder verd.  $\text{F}_2$  ergab keinen Hinweis auf  $\text{F-C}\equiv\text{C-SF}_5$ ; ebenso erfolglos verliefen Fluorierungsreaktionen von  $\text{Hal-C}\equiv\text{C-SF}_5$  mittels  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}$  und  $\text{AgF}_2$ .

Die Silylierung von **2a** ergab das besonders stabile  $\text{R}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SF}_5$  (**3d**). **1** addiert im Gegensatz zu  $\text{SF}_5\text{Cl}$  glatt  $\text{SF}_5\text{Br}$  zu  $\text{SF}_5-\text{CH}=\text{CBr-SF}_5$ <sup>4)</sup>, aus dem  $\text{HBr}$  zu  $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C-SF}_5$  abgespalten werden kann<sup>4)</sup>. Aktivierung durch UV-Bestrahlung führt zur Trimerisierung von **1**, nicht aber zur  $\text{SF}_5\text{Cl}$ -Addition. Die Ausbeute an 1,3,5-Tris-(pentafluorthio)benzol (**4**) ist dabei wesentlich größer als in Abwesenheit von  $\text{SF}_5\text{Cl}$ , dessen Rolle bei der Trimerisierung unaufgeklärt ist.



Acetyltrimerisierungen zu Benzolderivaten unter drastischen Bedingungen sind eine weitverbreitete Reaktion. In der Regel kann diese Reaktion durch Metallkomplexe

katalysiert werden<sup>5)</sup>. Zu diesem Zweck erhitzen wir 1 mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Heptan und erhielten ein Gemisch aus 1,2,4- und 1,3,5-Tris(pentafluorthio)benzol (**8**, **4**) in kleinen Mengen. Diese katalytische Reaktion läuft über Acetylenkomplexe als Zwischenstufen<sup>5)</sup>. Auch hier war es möglich, einige der Zwischenstufen zu fassen. Bei Raumtemperatur entsteht zunächst Hexacarbonyl[(pentafluorthio)acetylen]dicobalt (**5**) in Form von orangen Kristallen. Ferner konnte auch eine Spur Pentacarbonylbis[(pentafluorthio)acetylen]dicobalt (**6**) in Form von roten Kristallen isoliert werden.

Bei  $95^\circ\text{C}$  entsteht jedoch der Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_3)_3$  (**7**) als Hauptprodukt in blauen Kristallen. Wird dieser Komplex mittels Brom zerstört, entsteht außer  $\text{CoBr}_2$  als fast alleiniges Produkt das 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol (**8**).

Dieses überraschende Ergebnis muß in der Molekülstruktur des Komplexes **7** begründet sein. Deshalb haben wir eine Kristallstrukturanalyse von **7** angefertigt. Die Einzelheiten der Kristallstruktur sind aus Abb. 1, Tab. 1 und 2 und dem experimentellen Teil zu entnehmen. Die Moleküle zeigen einen Dicobaltkomplex, bei dem der  $\text{Co}-\text{Co}$ -Abstand ( $2.428(3)\text{ \AA}$ ) als Einfachbindung beschrieben werden kann. Die Acetyleneinheiten  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_3$  haben sich zu einer schraubenförmig um die beiden  $\text{Co}$ -Atome angeordneten Sechserkette vereinigt, wobei zwei  $\text{SF}_3$ -Gruppen endständig sind. Dadurch erklärt sich bei der oxidativen Zersetzung des Komplexes automatisch das Entstehen von 1,2,4-Tris(pentafluorthio)benzol. Alle sechs  $\text{C}$ -Atome befinden sich in einem für Metall-Kohlenstoff-(Einfach)-Bindungen üblichen Abstand zu den beiden  $\text{Co}$ -Atomen

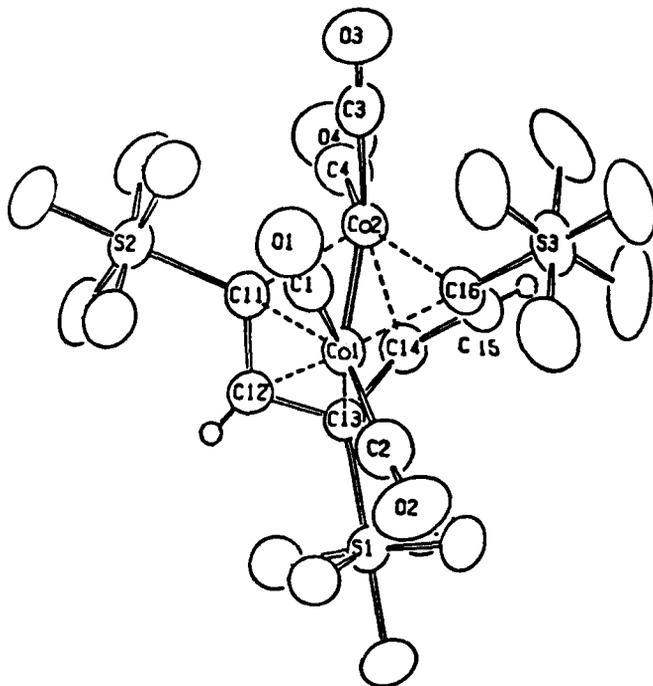


Abb. 1. Molekülstruktur des  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HCCSF}_3)_3$ . Atome mit Schwingungsellipsoiden, 50% Wahrscheinlichkeit und Atomnumerierung. Das Wasserstoffatom H13 ist durch das Kohlenstoffatom C13 verdeckt

Tab. 1. Abstände (Å) und Winkel (°) im  
 $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_3$  (7)

Co(1) - C(1)	1.799(8)	C(14) - C(15)	1.406(9)
Co(1) - C(2)	1.798(8)	C(14) - H(14)	1.04(6)
Co(1) - C(11)	2.011(8)	C(15) - C(16)	1.389(9)
Co(1) - C(12)	2.093(7)	C(15) - H(15)	0.85(6)
Co(1) - C(13)	2.028(8)	C(16) - S(3)	1.823(6)
Co(1) - C(16)	1.984(8)	S(1) - F(11)	1.571(4)
Co(2) - C(3)	1.816(8)	S(1) - F(13)	1.580(5)
Co(2) - C(4)	1.779(8)	S(1) - F(14)	1.584(5)
Co(2) - C(11)	1.969(8)	S(1) - F(12)	1.578(4)
Co(2) - C(14)	2.019(7)	S(1) - F(15)	1.585(5)
Co(2) - C(15)	2.061(7)	S(2) - F(21)	1.578(5)
Co(2) - C(16)	1.989(7)	S(2) - F(22)	1.572(6)
Co(1) - Co(2)	2.428(3)	S(2) - F(23)	1.568(5)
C - O (alle)	1.13(1)	S(2) - F(24)	1.583(5)
C(11) - C(12)	1.372(9)	S(2) - F(25)	1.582(6)
C(11) - S(2)	1.841(8)	S(3) - F(31)	1.568(5)
C(12) - C(13)	1.415(10)	S(3) - F(32)	1.560(6)
C(12) - H(12)	0.79(6)	S(3) - F(33)	1.557(6)
C(13) - C(14)	1.516(7)	S(3) - F(34)	1.581(5)
C(13) - S(1)	1.835(8)	S(3) - F(35)	1.575(5)
Co-C-O:	176.3 - 178.6		
F-S-F:	174.5 - 175.4 und 87.2 - 90.8		
C-S-F:	179.1 - 179.8 und 91.9 - 93.2		
C12-C11-S2	116.8(5)	H14-C14-C13	118.0(3)
C12-C11-Co2	114.2(5)	H14-C14-C15	119.0(3)
Co1-C11-Co2	75.2(3)	C14-C15-C16	110.8(5)
Co1-C11-S2	130.5(4)	H15-C15-C14	122.0(5)
Co2-C11-S2	127.6(4)	H15-C15-C16	126.0(5)
C11-C12-C13	109.0(6)	C11-C12-H12	130.0(6)
C13-C12-H12	121.0(6)	C16-C18-S3	118.8(5)
C12-C13-C14	117.7(6)	C16-C18-Co1	113.1(5)
C12-C13-S1	117.6(4)	C15-C16-Co2	72.8(4)
C14-C13-S1	115.7(5)	Co1-C18-Co2	75.4(3)
C13-C14-C15	118.7(5)	Co1-C18-S3	126.4(4)
Co2-C16-S3	131.7(4)		

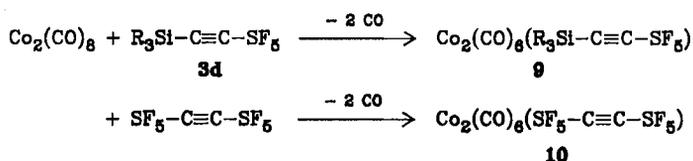
 Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten von 7  
 mit Standardabweichungen in Klammern  
 und mittlere thermische Schwingungsparameter  
 $U_{\text{equ}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .  
 Numerierung siehe Abb. 1

	X	Y	Z	$U_{\text{equ}}$
Co1	0.5432(1)	0.2702(1)	0.8318(1)	0.0408
Co2	0.7972(1)	0.2253(1)	0.8842(1)	0.0439
C1	0.5490(7)	0.4036(6)	0.8000(4)	0.0533
C2	0.3626(8)	0.2875(5)	0.8439(5)	0.0504
C3	0.8933(8)	0.3480(6)	0.8909(4)	0.0599
C4	0.9524(6)	0.1474(6)	0.8871(5)	0.0614
O1	0.5520(7)	0.4887(4)	0.7830(4)	0.0623
O2	0.2510(6)	0.3011(5)	0.8534(5)	0.0896
O3	0.9552(7)	0.4235(5)	0.8964(4)	0.0958
O4	1.0488(6)	0.0951(6)	0.8922(6)	0.1095
C11	0.6797(7)	0.2145(5)	0.7663(4)	0.0503
C12	0.5680(7)	0.1445(5)	0.7550(4)	0.0467
C13	0.5522(6)	0.1129(4)	0.8355(4)	0.0282
C14	0.6888(6)	0.0977(5)	0.9059(4)	0.0410
C15	0.7080(6)	0.1640(5)	0.9766(4)	0.0410
C16	0.6575(6)	0.2632(5)	0.9517(4)	0.0420
S1	0.4014(2)	0.0255(1)	0.8381(1)	0.0434
S2	0.7244(2)	0.2638(2)	0.6697(1)	0.0669
S3	0.1643(2)	0.1385(1)	0.5331(1)	0.0552
F11	0.5016(4)	-0.0518(3)	0.9013(3)	0.0616
F12	0.2892(4)	0.0954(3)	0.7745(2)	0.0538
F13	0.4259(4)	-0.0400(3)	0.7607(3)	0.0668
F14	0.3672(3)	0.0845(3)	0.9163(2)	0.0585
F15	0.2702(4)	-0.0495(3)	0.8392(3)	0.0631
F21	0.7618(5)	0.3757(3)	0.7085(3)	0.0819
F22	0.6901(6)	0.1662(4)	0.8232(3)	0.1076
F23	0.8872(5)	0.2311(4)	0.7028(3)	0.0932
F24	0.5636(5)	0.3010(4)	0.8293(3)	0.0905
F25	0.7634(6)	0.3058(4)	0.8868(3)	0.1025
F31	0.1806(6)	0.0485(3)	0.4713(3)	0.0810
F32	0.1520(7)	0.2202(4)	0.6018(3)	0.1119
F33	-0.0032(5)	0.1249(4)	0.5070(3)	0.0926
F34	0.3350(5)	0.1433(4)	0.5645(3)	0.0863
F35	0.1686(6)	0.05245(4)	0.6026(3)	0.083
H12	0.5131(66)	0.1258(49)	0.7131(40)	
H14	0.7368(61)	0.0242(45)	0.9134(36)	
H15	0.7623(72)	0.1473(52)	1.0249(43)	

des Moleküles; die beiden endständigen C-Atome C(11) und C(16) sind dabei brückenbildende Liganden. Die Bindungsabstände innerhalb der Kohlenstoff-Sechserkette schwanken stark: 1.372(9), 1.415(10), 1.516(7), 1.406(9), 1.389(9) Å. Der große Abstand zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen legt die Interpretation nahe, daß sich aus den drei Acetylenfunktionen zwei Allyl-Komplexliganden unter Spaltung der mittleren CC-Dreifachbindung ausgebildet haben. Die terminalen Carbonylgruppen und die  $\text{SF}_5$ -Gruppen zeigen keine strukturellen Besonderheiten.

Es gibt eine größere Anzahl von Komplexen des Typs  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')_3$ <sup>5,6,7</sup>. Alle sind wie auch der Komplex **7** sehr stabile, meist violettblaue, kristalline Verbindungen. Die Struktur scheint immer dieselbe zu sein; es liegen Kristallstrukturuntersuchungen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_3$ <sup>8</sup> und  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)_3$ <sup>9</sup> vor. Insbesondere letzteres hat mit unserem Komplex **7** vieles gemeinsam, so sind die Abstände der Kohlenstoff-Sechserkette ähnlich und die Substitution am C(1), C(3) und C(6) ist identisch. Bereits bei der Kristallstrukturuntersuchung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)_3$  ist darauf hingewiesen worden, daß es sich wegen der schraubenförmigen Anordnung der Kohlenstoff-Sechserkette um ein racemisches Gemisch zweier chiraler Antipoden handeln muß. Die Trennung ist ohne Erfolg versucht worden. Auch der Komplex **7** liegt im Kristallverband als racemisches Gemisch vor.

Die beiden Acetylene  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  und  $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  reagieren mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  nur unter Einführung eines Acetylens in die Dicobalteinheit zu den Komplexen **9** und **10**. Offensichtlich verhindert der große sterische Anspruch der  $\text{R}_3\text{Si}$ - bzw.  $\text{SF}_5$ -Gruppen die Weiterreaktion. Ähnliches ist auch schon für die Komplexbildung mit  $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3$  beobachtet worden<sup>9</sup>.



Analoge Komplexe sind in großer Zahl bekannt und auch schon kristallstrukturanalytisch untersucht worden<sup>5,7,10</sup>. Die Komplexe  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})$  haben offensichtlich immer eine Dicobalttetrahedran-Struktur, d. h. die C-C-Brücke liegt senkrecht und oberhalb der Co-Co-Brücke. Es besteht kaum ein Zweifel daran, daß unsere Komplexe **5**, **9** und **10** dieselbe Struktur haben.

Leider konnte die Struktur von  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5)_2$  (**6**) nicht aufgeklärt werden, weil die Menge verfügbarer Substanz stets zu klein war. Hierzu gibt es unseres Wissens auch kein Vergleichsmaterial.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: EM 360 L der Firma Varian (60 MHz) und FX 90 Q der Firma Jeol (90 MHz). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Massenspektren: Varian MAT 711, 80 eV; die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein. – Präparative Gaschromatographie: Fractovap 2457 T der Firma Erba Science. – Elementaranalysen: Firma Beller Co., Göttingen. – Zur Handhabung leicht flüchtiger Verbindungen wurden übliche Glas- bzw. Metallvakuumapparaturen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Trocknungseinrichtung der Firma Braun Co. unter Argon gehandhabt. Die Ausgangsverbindungen  $\text{SF}_5\text{Br}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  (**1**) und  $\text{SF}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SF}_5$  wurden nach Literaturangaben hergestellt,  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  standen zur Verfügung.

*(Pentafluorthio)ethinylmagnesiumiodid (2b) in Lösung*

a) Auf 9.0 ml  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (1.22 M in Diethylether) und 10 ml absol. Diethylether werden 1.7 g 1 (11.2 mmol) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf  $-100^\circ\text{C}$  erwärmt und in 4.5 h auf Raumtemp. gebracht. Sie wird anschließend wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und wie unten aufgeführt verwendet.

b) 10 ml 1 M  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in Diisooamylether (10 mmol) werden bei  $-196^\circ\text{C}$  mit 1.74 g 1 (11.4 mmol) versetzt und 72 h bei  $-78^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Das entstandene  $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgI}$  ist ca. 1 h bei Raumtemp. stabil und zersetzt sich danach langsam; erkennbar an der einsetzenden Braunfärbung.

$^{19}\text{F}$ -NMR (in etherischer Lösung): Typisches  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 85.46$ ,  $\delta_{\text{B}} = 85.51$ ,  $J_{\text{AB}} = 169.63$  Hz.

*(Pentafluorthio)ethinylithium (2a) in Lösung*

a) 1.1 g  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (6.6 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 40 ml absol. *n*-Pentan gelöst. Diese Lösung wird eingefroren und mit 0.91 g 1 (6.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Abschließend wird es kurz auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht und für die weitere Verwendung (siehe unten) auf  $-90^\circ\text{C}$  abgekühlt.

b) Unter Argonatmosphäre werden bei Raumtemp. 10.1 ml 1.3 M *n*-Butyllithium in Hexan (13.1 mmol) zu 1.85 ml Diisopropylamin in 20 ml absol. *n*-Pentan getropft. Nach dem Einfrieren des Reaktionsgemisches werden hierzu 2.0 g 1 (13.2 mmol) kondensiert. Nach Erwärmen auf  $-100^\circ\text{C}$  wird die Reaktionslösung 10 min gerührt. Zur Erleichterung eines vollständigen Umsatzes wird die Lösung vor der Weiterreaktion bei  $-90^\circ\text{C}$  kurzzeitig auf Raumtemp. erhitzt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (in Methylcyclohexan bei  $0^\circ\text{C}$ ): Typisches  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 76.6$ ,  $\delta_{\text{B}} = 84.5$ ,  $J_{\text{AB}} = 163$  Hz.

*Iod(pentafluorthio)ethin (3c)*

a) 30 ml einer ca. 13 mmol **2a** enthaltenden Lösung in *n*-Pentan werden bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 3.3 g  $\text{I}_2$  (13 mmol) versetzt und 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemp. gebracht und einer Tieftemperaturvakuumdestillation ( $-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) unterworfen. Die in der  $-78^\circ\text{C}$ -Kühlfalle befindliche Lösung wird gegebenenfalls mittels Quecksilber vom Iod befreit und gaschromatographisch getrennt: 4 m Chromosorb PAW, 60–100 mesh/15% Squalan; Temperaturprogramm: 39 min bei  $80^\circ\text{C}$ , 10 min bei  $100^\circ\text{C}$ ; Retentionszeit: 42 min.

b) 10 mmol **2b** in 30 ml Diethylether werden mit 1.7 g (10 mmol) Xenondifluorid bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 2 h auf Raumtemp. gebracht und wie oben beschrieben aufgearbeitet. **3c** ist eine farblose Flüssigkeit, von der 280 mg (10%) isoliert werden können. Schmp.  $-52^\circ\text{C}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 74.82$ ,  $\delta_{\text{B}} = 82.30$ ;  $J_{\text{AB}} = 147.30$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 93.82$ , 6.52;  $^2J_{\text{FAC}} = 6.1$ ,  $^2J_{\text{FBC}} = 40.3$ ,  $^3J_{\text{FBC}} = 8.6$  Hz. – IR (10-cm-Gasküvette, NaCl-Fenster): 2391 (s), 2183 (m), 1557 (s), 1519 (s), 946 (m), 904 (sst), 757 (m), 726 (s), 678 (s), 661 (m), 613 (st), 587  $\text{cm}^{-1}$  (m). – MS:  $m/z = 278$  ( $\text{F}_5\text{SC}_2\text{I}^+$ , 100%), 259 ( $\text{F}_4\text{SC}_2\text{I}^+$ , 20), 170 ( $\text{FC}_2\text{I}^+$ , 78), 151 ( $\text{C}_2\text{I}^+/\text{F}_5\text{SC}_2^+$ , 26), 127 ( $\text{I}^+/\text{SF}_5^+$ , 21), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 45).

$\text{C}_2\text{F}_5\text{IS}$  Ber. 277.8687 Gef. 277.8679 (MS)

*Brom(pentafluorthio)ethin (3b)*: Zu 30 ml einer Lösung von **2a** in *n*-Pentan (12 mmol) werden bei  $-90^\circ\text{C}$  2.0 g Brom (12 mmol) getropft. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt wurde, schließt sich eine Tieftemperaturvakuumdestillation ( $-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) an. Die  $-78^\circ\text{C}$ -Fraktion wird nach dem Entfernen des Broms durch Schütteln mit Quecksilber gaschromatographisch aufgetrennt: 4 m Chromosorb PAW, 60–100 mesh/15% Squalan; Temperaturprogramm: 39 min bei  $60^\circ\text{C}$ , 30 min bei  $80^\circ\text{C}$ , 10 min bei  $100^\circ\text{C}$ ; Retentionszeit: 64.5 min; **3b** konnte als farblose Flüssigkeit in 10proz. Ausb. isoliert werden. Schmp.  $-65^\circ\text{C}$ ; der Siedepunkt

wurde gemäß  $\lg p = 5.788 - 1923.739 T^{-1}$  (im Bereich von  $-29$  bis  $-0.4^\circ\text{C}$ ) zu  $59^\circ\text{C}$  bestimmt. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum:  $\delta_{\text{A}} = 73.18$ ,  $\delta_{\text{B}} = 82.38$ ,  $J_{\text{AB}} = 148.12$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 80.0$ ,  $46.4$ ,  $^2J_{\text{FAC}} = 5.0$ ,  $^2J_{\text{FBC}} = 43.0$ ,  $^3J_{\text{FBC}} = 8.5$  Hz. – IR (10-cm-Gasküvette, NaCl-Fenster): 2453 (s), 2210 (st), 1575 (s), 1511 (s), 952 (s), 931 (sst), 899 (sst), 782 (sst), 733 (s), 679 (st), 650 (s), 615 (st),  $586\text{ cm}^{-1}$  (m). – MS (bezogen auf das Bromisotop  $^{79}\text{Br}$ ):  $m/z = 230$  ( $\text{F}_5\text{SC}_2\text{Br}^+$ , 98%), 211 ( $\text{F}_4\text{SC}_2\text{Br}^+$ , 20), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 25), 122 ( $\text{FC}_2\text{Br}^+$ , 55), 103 ( $\text{C}_2\text{Br}^+$ , 9), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 90), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 8).

$\text{C}_2^{79}\text{BrF}_5\text{S}$  Ber. 229.8825 Gef. 229.8820 (MS)

*Chlor(pentafluorothio)ethin (3a)*: 12 mmol **2a**, gelöst in 30 ml *n*-Pentan, werden bei  $-196^\circ\text{C}$  mit 0.93 g Chlor (13.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einer Tieftemperaturvakuumdestillation ( $-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) unterworfen. Nicht umgesetztes Chlor in der gaschromatographisch aufzutrennenden  $-196^\circ\text{C}$ -Fraktion wird durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Gaschromatographie: 4 m Chromosorb PAW, 60–100 mesh/15% Squalan; Temperaturprogramm: 20 min bei  $70^\circ\text{C}$ , 6 min bei  $100^\circ\text{C}$ ; Retentionszeit: 8 min. **3a** konnte in 23proz. Ausb. als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Schmp.  $-69^\circ\text{C}$ ; der Siedepunkt wurde gemäß  $\lg p = 5.09 - 1621.33 T^{-1}$  (im Bereich von  $-25.7$  bis  $+5.7^\circ\text{C}$ ) zu  $45^\circ\text{C}$  bestimmt. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 72.36$ ,  $\delta_{\text{B}} = 82.62$ ,  $J_{\text{AB}} = 148.52$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 71.25$ ,  $65.13$ ;  $^2J_{\text{FAC}} = 4.9$ ,  $^2J_{\text{FBC}} = 44.6$ ,  $^3J_{\text{FBC}} = 8.6$  Hz. – IR (10-cm-Gasküvette, NaCl-Fenster): 2355 (s), 2230 (st), 1594 (s), 1512 (s), 982 (st), 899 (sst), 824 (sst), 695 (m), 654 (s), 618 (st),  $588\text{ cm}^{-1}$  (m). – MS (bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/z = 186$  ( $\text{F}_5\text{SC}_2\text{Cl}^+$ , 81%), 167 ( $\text{F}_4\text{SC}_2\text{Cl}^+$ , 20), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 62), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 100), 78 ( $\text{FC}_2\text{Cl}^+$ , 57), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 9), 59 ( $\text{C}_2\text{Cl}^+$ , 9).

$\text{C}_2^{35}\text{ClF}_5\text{S}$  Ber. 185.9330 Gef. 185.9329 (MS)

*[(Pentafluorothio)ethinyl]phenylquecksilber (2d)*: 2.44 g Phenylquecksilberacetat (7.22 mmol) werden zusammen mit 100 ml Aceton auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. Hierauf werden 1.2 g **1** (7.9 mmol) kondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wird die Lösung so lange gerührt, bis alles Phenylquecksilberacetat vollständig gelöst ist. Das Reaktionsprodukt muß mehrmals aus Aceton umkristallisiert werden, da elementares Quecksilber langsam nachgebildet wird, welches mittels Aktivkohle entfernt wird. Es werden 550 mg (16%) eines farblosen Feststoffes erhalten, Schmp.  $100^\circ\text{C}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 80.38$ ,  $\delta_{\text{B}} = 83.29$ ,  $J_{\text{AB}} = 126.55$  Hz. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.4$ . – IR (KBr): 3068 (m), 3054 (m), 3017 (s), 2961 (s), 2148 (s), 2060 (s), 1954 (s), 1869 (s), 1809 (s), 1616 (m), 1592 (st), 1477 (m), 1430 (m), 1379 (m), 1365 (m), 1305 (st), 1262 (m), 1082 (s), 1062 (s), 1043 (s), 1021 (m), 997 (s), 925 (s), 857 (st), 722 (st), 692 (st), 662 (m), 604 (m), 582 (s), 508 (s),  $450\text{ cm}^{-1}$  (m). – MS (bezogen auf  $^{202}\text{Hg}$ ):  $m/z = 430$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{SF}_5^+$ , 53%), 411 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{SF}_4^+$ , 7), 279 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ , 5), 120 ( $\text{SCF}_4^+$ , 10), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 15), 78 ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ , 12), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100) und weitere Fragmente mit geringer Intensität.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_5^{202}\text{HgS}$  Ber. 429.9739 Gef. 429.9745 (MS)

*Versuch zur Darstellung von Bis[(pentafluorothio)ethinyl]quecksilber (2c)*: Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Quecksilber(II)-acetat und **1** in Wasser entsteht ein farbloser unlöslicher Festkörper. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb  $360^\circ\text{C}$ . Von der nicht weiter zu reinigenden Verbindung konnte lediglich ein IR-Spektrum (KBr-Preßling) angefertigt werden: 1612 (st), 1382 (m), 1125 (st), 1015 (m), 944 (m), 833 (m), 704 (s), 650 (s), 618 (m), 566 (s), 460 (m),  $386\text{ cm}^{-1}$  (s).

*(Pentafluorothio)(trimethylsilyl)ethin (3d)*: In einem 250-ml-Zweihalskolben werden 50 ml Methylcyclohexan vom gelösten Sauerstoff befreit und auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. Hierzu werden 12 g **1** (78.9 mmol) kondensiert. Nachdem die Lösung auf  $-100^\circ\text{C}$  erwärmt wurde, tropft man unter Argonatmosphäre und kräftigem Rühren über 3 h 56 ml einer 1.4 M etherischen Phenyllithiumlösung ein, wobei die Temperatur unter  $-90^\circ\text{C}$  gehalten wird. Anschließend wird für 10 min auf  $-50^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-95^\circ\text{C}$  werden 8.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

(79.3 mmol) langsam hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt. Die flüchtigen Anteile werden durch Vakuumdestillation vom braunen Feststoff getrennt und einer Drehbandkolonnendestillation bei 300 mbar unterworfen. Die bei 57–59 °C übergehende Fraktion wird gaschromatographisch gereinigt: 4 m Chromosorb PAW 80–100 mesh mit 15% Squalan; 90 °C. Die Retentionszeit beträgt 28 min. Es werden 2.2 g (12%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert; Schmp. –8.5 °C; Sdp. 96.9 °C, extrapoliert nach  $\lg p = 5.927 - 2191.435 T^{-1}$  im Bereich von –4 bis +22.5 °C. Die Molmasse konnte massenspektroskopisch nicht bestimmt werden, wird aber indirekt, durch Analyse von hieraus synthetisiertem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{F}_3\text{SC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , bestätigt. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.30$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A = 75.40$ ,  $\delta_B = 80.87$ ,  $J_{\text{AB}} = 143.23$  Hz. – MS:  $m/z = 209$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_2\text{SF}_3^+$ , 50%), 205 ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{SF}_4^+$ , 11), 101 ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_2\text{F}^+$ , 100), 97 ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2^+$ , 21), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 45), 77 ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}^+$ , 21), 73 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , 18), 47 ( $\text{SiF}^+$ , 38). – IR (10-cm-Gasküvette, NaCl-Fenster): 2970 (st), 2911 (m), 2171 (m), 1652 (s), 1558 (s), 1506 (m), 1456 (s), 1418 (m), 1310 (s), 1261 (st), 1219 (s), 1070 (m), 1045 (s), 990 (s), 932 (st), 900 (sst), 885 (sst), 867 (sst), 795 (m), 764 (st), 709 (m), 668 (s), 609  $\text{cm}^{-1}$  (ss).

#### Reaktionen der Ethine mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , allgemeine Vorschrift

Bei der Reaktion von **1** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in *n*-Heptan entstehen unterschiedliche Produkte. Dabei zeigt sich, daß, unabhängig von den molaren Verhältnissen der Reaktionspartner, im wesentlichen ein Hauptprodukt in Abhängigkeit von der Temperatur entsteht. Die folgende, auf dünn-schichtchromatographischer Analyse beruhende Tabelle gibt die qualitativen Produktverteilungen an:

Komplex	Farbe, $R_F$ -Wert	25 °C	50 °C	95 °C
<b>5</b>	orange, 0.032	Hauptprodukt	Hauptprodukt	Spuren
<b>6</b>	braunrot, 0.023	Spuren		
<b>7</b>	blau, 0.014	Spuren	Spuren	Hauptprodukt

Die Verbindungen **5** und **7** konnten vollständig, **6** teilweise charakterisiert werden:

*Hexacarbonyl- $\mu$ -[(pentafluoräthio)ethin]-dicobalt (5)*: In einem 100-ml-Einhalskolben werden 500 mg  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1.5 mmol) in 20 ml *n*-Heptan gelöst. Durch Evakuieren beim Abkühlen auf –196 °C wird die Lösung sauerstofffrei gemacht. Anschließend werden 500 mg **1** (3.3 mmol) einkondensiert. Nach dem Auftauen wird die Reaktionslösung 2.5 h auf 50 °C erwärmt. Die Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte erfolgt säulenchromatographisch: Petrolether (40–60 °C) auf Kieselgel (Woelm, 0.063–0.200 mm). Aus der vorweglaufenden orangefarbenen Phase werden 100 mg (16%) orangefarbene Kristalle von **5** isoliert, Schmp. 47 °C. Molmasse: Ber. 437.8078, gef. 437.8094. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.90$  (qt). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A = 84.38$ ,  $\delta_B = 81.82$ ,  $J_{\text{AB}} = 156.7$ ,  $J_{\text{HF}} = 2.44$  Hz. – IR (KBr): 3101 (ss), 2115 (st), 2079 (st), 2064 (st, Sch), 2053 (st, Sch), 2047 (st), 1434 (m), 1383 (s), 907 (m), 860 (m), 837 (st), 826 (st), 742 (st), 652 (m, Sch), 649 (m), 586 (m), 514 (st), 488 (st), 443 (m), 422 (st), 396 (st), 378  $\text{cm}^{-1}$  (st). – MS:  $m/z = 438$  ( $\text{M}^+$ , 17%), 410 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 100), 382 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 8), 298 ( $\text{M}^+ - 5 \text{CO}$ , 9), 283 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}^+$ , 4), 270 ( $\text{M}^+ - 6 \text{CO}$ , 23), 255 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}^+$ , 7), 246 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{FC}_2\text{H}^+$ , 12), 227 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}^+$ , 11), 218 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{FC}_2\text{H}^+$ , 19), 199 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}^+$ , 42), 190 ( $\text{Co}_2(\text{CO})\text{FC}_2\text{H}^+$ , 49), 171 ( $\text{Co}_2(\text{CO})\text{C}_2\text{H}^+$ , 26), 162 ( $\text{Co}_2\text{FC}_2\text{H}^+$ , 68), 143 ( $\text{Co}_2\text{C}_2\text{H}^+$ , 28), 142 ( $\text{Co}_2\text{C}_2^+$ , 9), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 26), 84 ( $\text{CoC}_2\text{H}^+$ , 10), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 8), 59 ( $\text{Co}^+$ , 20).

Aus der nachfolgenden braunroten Phase können einige braunrote Kristalle vom Schmp. 74 °C isoliert werden. Die Molmassenbestimmung ergab 561.7837. Dieses entspricht der Zusammensetzung  $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{HC}_2\text{SF}_5)_2$  (**6**), ber. 561.7848. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.90$ , 6.07. –  $^{19}\text{F-NMR}$ : 2  $\text{AB}_4$ -Spektren,  $\delta_A = 79.12$ , 85.91,  $\delta_B = 62.25$ , 72.46,  $J_{\text{AB}} = 150.2$ , 145.7 Hz. – MS:  $m/z = 562$  ( $\text{M}^+$ , 13%), 534 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 31), 506 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 22), 422 ( $\text{M}^+ - 5 \text{CO}$ , 10), 407 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})\text{C}_2\text{H}^+$ , 11), 370 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})\text{FC}_2\text{H}^+$ , 17), 342 ( $\text{Co}_2(\text{CO})(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})$ -

$\text{FC}_2\text{H}^+$ , 16), 314 ( $\text{Co}_2(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})\text{FC}_2\text{H}^+$ , 14), 217 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{F}^+$ , 13), 206 ( $\text{Co}_2(\text{FC}_2\text{H})_2^+$ , 73), 120 ( $\text{F}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H})_2^+$ , 56), 109 ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_2^+$ , 54), 108 ( $\text{SF}_4^+$ , 10), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 100), 71 ( $\text{CoC}^+$ , 10), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 21), 59 ( $\text{Co}^+$ , 23).

Als dritte Fraktion wurden noch wenige mg von  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}_2\text{SF}_3)_3$  (7) erhalten.

$\mu$ -[1-3,6- $\eta$ :1,4-6- $\eta$ -1,3,6-tris(pentafluorathio)-1,3,5-hexatrien-1,6-diy]-bis(dicarbonyl-cobalt) (7): In einem 250-ml-Einhalskolben werden 1.1 g  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (3.2 mmol) in 20 ml *n*-Heptan gelöst. Die Lösung wird durch Evakuieren sauerstofffrei gemacht und durch flüssigen Stickstoff abgekühlt. Nach dem Aufkondensieren von 1.9 g 1 (12.5 mmol) wird das Reaktionsgemisch 5 h auf 95°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mittels Säulenchromatographie [Kiesegel 0.063–0.200 mm, Petrolether (40–60°C)] abgetrennt und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Neben Spuren von 5 werden 1.1 g (49%) eines dunkelblauen kristallinen Produkts vom Schmp. 108°C erhalten. –  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 überlagernde  $\text{AB}_4$ -Spektren,  $\delta_{\text{A}} = 84.99, 84.16, \delta_{\text{B}} = 71.40, 66.35, J_{\text{AB}} = 144.45, 146.49$  Hz. – Wegen immer wieder auftretender paramagnetischer Verunreinigungen erscheinen die  $^1\text{H}$ -Resonanzen nur als Enveloppen bei:  $\delta = 7.13, 6.65$  und 4.75. – IR (KBr): 3094 (s), 2920 (s), 2851 (s), 2108 (st), 2075 (sst), 2051 (sst), 1634 (ss), 1520 (ss), 1413 (s), 1382 (s), 1369 (s), 1334 (ss), 1307 (ss), 1220 (s), 1203 (s), 1186 (ss), 1116 (s), 1092 (s), 973 (s), 931 (m), 916 (m), 889 (st, Sch), 825 (sst), 794 (m), 776 (st), 750 (m), 690 (m), 652 (m), 639 (m), 585 (m), 546 (m), 502 (m), 451 (s), 389  $\text{cm}^{-1}$  (s). – MS:  $m/z = 686$  ( $\text{M}^+$ , 5%), 578 ( $\text{M}^+ - \text{SF}_4$ , 5), 466 ( $\text{Co}_2(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})_2\text{FC}_2\text{H}^+$ , 6), 386 ( $\text{Co}_2(\text{CO})(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})(\text{FC}_2\text{H})_2^+$ , 4), 358 ( $\text{Co}_2(\text{F}_3\text{SC}_2\text{H})(\text{FC}_2\text{H})_2^+$ , 8), 278 ( $\text{Co}_2(\text{CO})(\text{FC}_2\text{H})_3^+$ , 3), 250 ( $\text{Co}_2(\text{FC}_2\text{H})_3^+$ , 28), 231 ( $\text{Co}_2(\text{FC}_2\text{H})_2\text{C}_2\text{H}^+$ , 3), 172 ( $\text{Co}(\text{FC}_2\text{H})_2\text{C}_2\text{H}^+$ , 3), 153 ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_2\text{FC}_2\text{H}^+$ , 38), 134 ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_3^+$ , 5), 133 ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_2\text{C}_2^+$ , 9), 108 ( $\text{SF}_4^+$ , 3), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 100), 78 ( $\text{CoF}^+$ , 3), 59 ( $\text{Co}^+$ , 8).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Co}_2\text{F}_{15}\text{O}_4\text{S}_3$  Ber. 685.7618 Gef. 685.7603 (MS)

**Kristallstrukturanalyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{HC}_2\text{SF}_3)_3$  (7):** Einkristalle von 7 wurden aus *n*- $\text{C}_6\text{F}_{14}$  erhalten.  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Co}_2\text{F}_{15}\text{O}_4\text{S}_3$ ,  $M = 685.8$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.54(2)$ ,  $b = 12.87(2)$ ,  $c = 14.26(2)$  Å,  $\beta = 104.50(10)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1695.1$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 2.00$  g · cm<sup>-3</sup>.

Von einem Kristallsplitter der Größe  $0.5 \times 0.38 \times 0.36$  mm wurden im Beugungswinkelbereich  $2^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$  die Intensitäten von 3421 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen (STOE-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\Theta$ -Abtastung). 594 Reflexe mit Intensitäten  $I < 2\sigma(I)$  wurden als unbeobachtet eingestuft.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Direkte Methoden (MULTAN), Differenz-Fourier-Synthesen und anschließende Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit Einheitsgewichten, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer H). Auf eine Absorptionskorrektur mußte wegen der unregelmäßigen, durch Flächen schwer beschreibbaren Form des Kristallsplitters verzichtet werden. Der konventionelle Zuverlässigkeitsindex konvergierte bei  $R = 0.05$ . Die größten Parameteränderungen während des letzten Verfeinerungszyklus betragen für die Schweratome 10% und für die H-Atome 20% der Standardabweichung; die maximale Restelektronendichte lag bei  $0.9 e \cdot \text{Å}^{-3}$ . Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome Co, S, C, O, F und H, sowie die Koeffizienten für den Realteil der Dispersionskorrektur für Co und S entstammen den International Tables for X-Ray Crystallography (1968), Bd. III. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems X-Ray 76<sup>11)</sup> durchgeführt. Die fraktionellen Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt\*).

**Hexacarbonyl- $\mu$ -(pentafluorathio)(trimethylsilyl)ethin]-dicobalt (9):** In einem 250-ml-Einhalskolben werden auf 500 mg  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1.5 mmol) 15 ml einer ca. 25proz. Lösung von 3d in

\*<sup>1)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51545, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Methylcyclohexan kondensiert. Die Reaktionslösung wird zunächst 1/2 h auf 50 °C erwärmt, wobei sie sich orange verfärbt. Anschließend wird nochmals 1 h auf 95 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird über Kieselgel (0.063–0.200 mm) mit Petrolether (40–60 °C) chromatographiert. Aus der einzigen roten Fraktion werden nach Umkristallisation aus *n*-Pentan und Sublimation (20 °C/10<sup>-3</sup> Torr) 450 mg (60%) burgunderrote Kristalle vom Schmp. 135 °C (Zers.) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.375. – <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum, δ<sub>A</sub> = 85.25, δ<sub>B</sub> = 80.78, J<sub>AB</sub> = 148.93 Hz. – IR (KBr): 2962 (m), 2920 (s), 2485 (ss), 2323 (ss), 2108 (st), 2073 (sst), 2043 (sst), 1712 (s), 1645 (s), 1491 (m), 1412 (m), 1383 (m), 1253 (st), 1173 (ss), 1100 (ss), 1017 (ss), 913 (m), 834 (sst), 779 (st), 702 (m), 651 (st), 623 (m), 587 (st), 570 (m), 512 (st), 492 (st), 447 (st), 397 cm<sup>-1</sup> (m). – MS: *m/z* = 510 (M<sup>+</sup>, 7%), 482 (M<sup>+</sup> – CO, 78), 454 (M<sup>+</sup> – 2 CO, 10), 370 (M<sup>+</sup> – 5 CO), 16), 342 (M<sup>+</sup> – 6 CO, 21), 318 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>FC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 22), 290 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 33), 271 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 36), 262 (Co<sub>2</sub>(CO)FC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 72), 243 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 21), 234 (Co<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 100), 219 (Co<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, 20), 215 (Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 20), 175 (CoFC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 10), 157 (CoHC<sub>2</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 14), 118 (Co<sub>2</sub><sup>+</sup>, 22), 89 (SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 25).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O<sub>6</sub>SSi Ber. 509.8473 Gef. 509.8471 (MS)

**Hexacarbonyl-μ-[bis(pentafluorathio)ethin]-dicobalt (10):** In einem 100-ml-Einhal Kolben werden 240 mg Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.7 mmol) in 10 ml *n*-Heptan gelöst. Nach dem Entfernen des Sauerstoffs werden 450 mg F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>SF<sub>5</sub> (1.6 mmol) hinzukondensiert. Die Reaktionslösung wird 18 h auf 95 °C erhitzt. Die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel 0.063–0.200 mm; Petrolether (40–60 °C)/Dichlormethan, 4:1) ergibt 140 mg (40%) tieforangefarbene Kristalle vom Schmp. 149 °C. – <sup>19</sup>F-NMR: 2 stark überlappende AB<sub>4</sub>-Spektrale im Bereich von δ = 80.9. – IR (KBr): 2070 (m), 2055 (st), 2041 (st), 1478 (s), 931 (s), 885 (m), 848 (st), 829 (m), 774 (m), 709 (st), 673 (m), 656 (st), 627 (st), 600 (m), 587 (m), 572 (s), 561 (s), 510 (m), 489 (m), 443 cm<sup>-1</sup> (s). – MS: *m/z* = 564 (M<sup>+</sup>, 3), 536 (M<sup>+</sup> – CO, 82), 508 (M<sup>+</sup> – 2 CO, 13), 424 (M<sup>+</sup> – 5 CO, 16), 409 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 12), 381 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 26), 372 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 12), 353 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 13), 344 (Co<sub>2</sub>(CO)F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 23), 325 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 49), 288 (Co<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 60), 219 (CoCOC<sub>2</sub>SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 13), 210 (CoF<sub>5</sub>SC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 14), 191 (CoC<sub>2</sub>SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 11), 189 (Co<sub>2</sub>(CO)FC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 21), 180 (Co<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 16), 172 (CoC<sub>2</sub>SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 81), 161 (Co<sub>2</sub>FC<sub>2</sub><sup>+</sup>, 76), 142 (Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup>, 29), 121 (CoFC<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, 10), 115 (Co(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 20), 89 (SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100), 87 (CoCO<sup>+</sup>, 13), 78 (CoF<sup>+</sup>, 10), 70 (SF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 29), 59 (Co<sup>+</sup>, 44). C<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (564.1) Ber. C 17.04 Co 20.90 F 33.67 S 11.37

Gef. C 17.20 Co 20.77 F 33.41 S 11.58

**1,3,5-Tris(pentafluorathio)benzol (4):** 1.8 g **1** (11.8 mmol) werden in Gegenwart von etwas SF<sub>5</sub>Cl in einem Quarzkolben mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm 4 h bestrahlt. Aus dem Reaktionsgemisch wird durch Sublimation ein gelber Feststoff erhalten. Dieser wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach der anschließenden Sublimation (10<sup>-3</sup> Torr/22 °C) werden 500 mg (19%) farblose Kristalle erhalten. Schmp. 126–127 °C. – <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum, δ<sub>A</sub> = 77.9, δ<sub>B</sub> = 62.2, J<sub>AB</sub> = 154 Hz. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.3. – IR (KBr): 3123 (m), 1455 (m), 1152 (m), 880 (st), 732 (st), 684 (m), 664 (st), 600 (st), 576 (st), 455 (s), 439 cm<sup>-1</sup> (s). – MS: *m/z* = 456 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>15</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup>, 57%), 437 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>14</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup>, 43), 348 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>11</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, 17), 329 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>10</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, 23), 240 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>S<sup>+</sup>, 16), 221 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>6</sub>S<sup>+</sup>, 4), 202 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, 13), 151 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, 7), 132 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>, 68), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 6), 113 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, 46), 89 (SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100), 75 (C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, 50), 74 (C<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, 24), 63 (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, 20).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>15</sub>S<sub>3</sub> (456.3) Ber. C 15.82 H 0.66 S 21.11 Gef. C 16.14 H 0.77 S 20.92

**1,2,4-Tris(pentafluorathio)benzol (8):** 1.09 g **7** (1.59 mmol) werden in 10 ml CFCl<sub>3</sub> gelöst und auf –15 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 0.51 g Brom (3.2 mmol) in 5 ml CFCl<sub>3</sub> getropft. Nach beendeter Bromzugabe wird noch 2 h bei –15 °C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmt. Vom Rückstand (CoBr<sub>2</sub>) wird mittels Tieftemperatur-Fraktionie-

rung ( $-40^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) getrennt. Die Fraktion der  $-40^\circ\text{C}$ -Kühlfalle wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom anhaftenden  $\text{CFCl}_3$  befreit. Es werden 640 mg (88%) einer farblosen Flüssigkeit vom Schmp.  $6^\circ\text{C}$  isoliert. –  $^{19}\text{F}$ -NMR: Hochkomplexe Überlagerung mehrerer  $\text{AB}_4$ -Spektren mit starken Resonanzen bei  $\delta_{\text{A}} = 79.79$  und  $\delta_{\text{B}} = 70.53$ . –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.3$  (1H, m), 7.9 (2H, dd). – IR (Film): 3150 (m), 3108 (s), 3074 (s), 1929 (s), 1780 (s), 1610 (m), 1595 (m), 1483 (m), 1386 (m), 1309 (m), 1249 (m), 1240 (m), 1164 (m), 1108 (m), 1043 (m), 894 (st), 865 (st), 840 (st), 799 (st), 696 (m), 667 (m), 630 (s), 611 (m), 578 (s), 542 (s), 520 (s), 434 (s),  $413\text{ cm}^{-1}$  (s). – MS:  $m/z = 348$  ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2\text{F}_{11}^+$ , 52%), 329 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2\text{F}_{10}^+$ , 4), 221 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{SF}_6^+$ , 6), 132 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$ , 39), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 9), 113 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^+$ , 100), 94 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}^+$ , 27), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 98), 64 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$ , 37).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_{15}\text{S}_3$  (456.3) Ber. C 15.82 H 0.66 S 21.11 Gef. C 16.01 H 0.78 S 21.34

- 1) B. Pötter und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **96**, 138 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 150 (1984).
- 2) B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters und B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 980 (1985).
- 3) F. W. Hoover und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **29**, 3567 (1964); J. Wessel, G. Kleemann und K. Seppelt, *Chem. Ber.* **116**, 2399 (1983).
- 4) A. D. Berry, R. A. De Marco und W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 737 (1979).
- 5) R. S. Dickson und P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 323 (1974).
- 6) U. Krücker und W. Hübel, *Chem. Ber.* **94**, 2829 (1961).
- 7) R. D. W. Kemmit und D. R. Russel, *Compr. Organomet. Chem.*, Vol. 5, S. 192ff., Pergamon Press Ltd., Oxford 1982.
- 8) O. S. Mills und G. Robinson, *Proc. Chem. Soc., London* **1964**, 187.
- 9) R. S. Dickson, P. J. Fraser und B. M. Grafthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2278.
- 10) F. A. Cotton, J. D. Jamerson und B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1774 (1976).
- 11) J. M. Stewart, *Program System for X-Ray Crystallography*, Computer Science Center, Univ. of Maryland, 1976; C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1970.

[133/85]