

Derivate des Imidazols, XIX^[◇]

Koordination oder Reduktion? Zur Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Schwefelhalogeniden und Schwefeloxidhalogeniden[☆]

Norbert Kuhn^{*a}, Hans Bohnen^a, Joanna Fahl^a, Dieter Bläser^b und Roland Boese^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen^a,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, GermanyInstitut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstr. 3–5, D-45117 Essen, Germany

Received July 24, 1996

Key Words: Imidazoles / Carbenes / Sulfur Compounds / Fluorine Compounds

Imidazole Derivatives, XIX^[◇]. – Coordination or Reduction? On the Reaction of 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene with Sulfur Halides and Sulfur Oxygen Halides^{*}

The reaction of 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**4**, Im) with sulfur halides and sulfur oxygen halides may be described as a coordination (**1**) or reduction (**2**) process in respect to the sulfur centre. With SCl_2 and SOCl_2 the hypervalent sulfur compounds $\text{Im} \cdot \text{SCl}_2$ (**5**) and $\text{Im} \cdot \text{S(O)Cl}_2$ (**13**) are obtained. The SF_2 adduct $\text{Im} \cdot \text{SF}_2$ (**11**) is formed on treatment of **5** with AgF. **13** is alkylated by methyl iodide to

give the $\text{Im} \cdot \text{S(Me)OCl}_2$ cation (**15**). Surprisingly, reduction of the sulfur centre (**2**) occurs on treatment of **4** with SF_4 to form the $\text{ImF}^+\text{SF}_3^-$ salt **18** containing the new SF_3^- anion. As expected, the same type of reaction occurs with the sulfonyl halides SO_2ClF and SO_2F_2 to give the fluorosulfites $\text{ImCl}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ (**21**) and $\text{ImF}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ (**23**). The X-ray structures of **5**, **13** and **23** are reported.

Trotz der bekannten Elektrophilie von Schwefelzentren positiver Oxidationsstufen ist die Bildung elektroneutraler Addukte durch Umsetzung von Schwefelhalogeniden mit Lewis-Basen bislang nur durch Matrixexperimente sicher nachgewiesen worden^[2]. Die Synthese von stabilen Imidazol-2-ylidenen^[3,4] als hochnucleophile Neutralbasen^[5] und ihre Koordination an Lewis-azide Nichtmetall-Fragmente, z.B. BH_3 ^[6], SiCl_4 ^[7], Te ^[8], I_2 ^[9] und RI ^[10], macht eine Revision dieses Befunds aussichtsreich. Die von uns vor kurzem beschriebene Reduktion von Sulfonylchlorid zum Chlorsulfat-Ion^[11] verweist auf einen Reaktionsablauf, der dem nucleophilen Angriff auf das Halogenatom (**2**) als Alternative zur Komplexbildung (**1**) entspricht; allerdings gestattet die Konstitution der Produkte keine verbindliche Aussage über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus. Wir haben deshalb die "Regioselektivität" bezüglich der Koordination (**1**) und Reduktion (**2**) der Reaktion von Imidazol-2-ylidenen mit weiteren Schwefelhalogeniden und Schwefeloxidha-

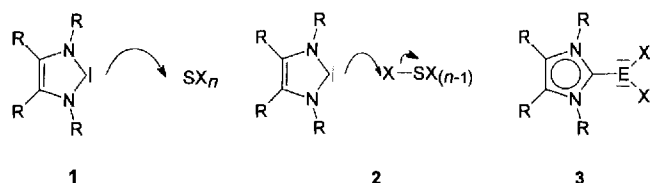
logeniden untersucht und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse.

Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**) mit SCl_2

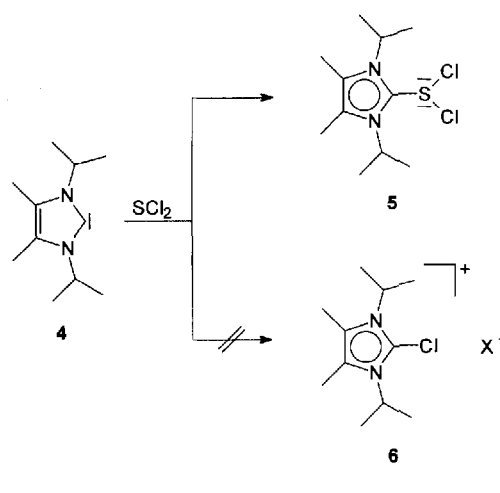
Carben-Addukte von Chalkogendihalogeniden (**3**, $\text{E} = \text{S}$, $\text{X} = \text{Br}$ ^[12]; $\text{E} = \text{Se}$, $\text{X} = \text{Br}$ ^[13], I ^[14]; $\text{E} = \text{Te}$, $\text{X} = \text{I}$ ^[15]) sind durch Oxidation von 2-Chalkogenimidazolinen mit den entsprechenden Halogenen zugänglich. Zur Klärung der eingangs gestellten Frage haben wir die Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**)^[4] mit SCl_2 untersucht. Tatsächlich bildet sich hierbei in regioselektiver Reaktion das bei Raumtemperatur stabile Addukt **5**, das sich in Form gelber Kristalle in mäßigen Ausbeuten isolieren läßt; die Reduktion von SCl_2 unter Bildung einer 2-Chloroimidazolium-Verbindung (**6**) haben wir hierbei nicht beobachtet.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** tritt gegenüber **4**^[4] als Folge der Übertragung von negativer Ladung auf das Schwefelzentrum für CHMe_2 ($\delta = 5.71$) eine Verschiebung von ca. 1.75 ppm zu tiefem Feld ein, während die Signale der sonstigen Gruppen in geringerem Maße gegenläufig verschoben sind (vgl. Exp. Teil). Der Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von **4** und **5** erbringt für C-2 ($\delta = 150.04$) die erwartet deutliche Verschiebung der Signallage zu hohem Feld durch Koordination um ca. 55 ppm, sonst jedoch keine wesentlichen Änderungen. Dies gilt auch insgesamt für den Vergleich der NMR-Daten von **5** und **8**^[4,16].

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt **5** als Neutralmolekül mit von der trigonalen Ψ -Bipyramide abgeleiteter

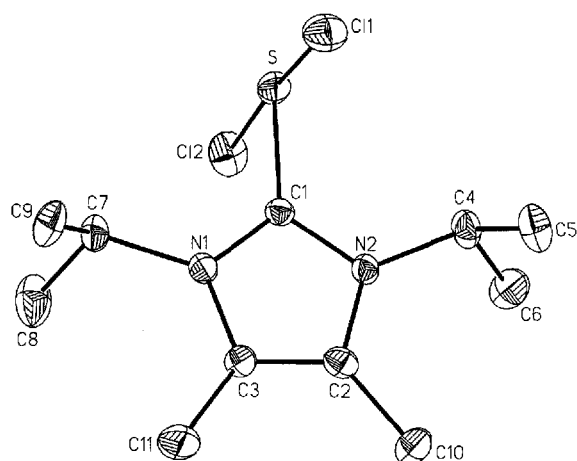


[◇] Part XVIII: Ref.[1].



Koordinationsgeometrie. Die Anordnung der Chloro-Substituenten in axialer Position [Cl(1)–S–Cl(2) 175.9, C(1)–S–Cl(1) 86.6(1), C(1)–S–Cl(2) 89.5(1)°] erfordert gemäß der Vorhersage des VSEPR-Konzepts^[17] die Annahme einer gegenüber dem elektroneutralen Carben-Substituenten höheren Elektronegativität von Cl⁻; als Begründung kann die Delokalisierung der π -Elektronen im Fünfring angeführt werden, die den Einfluß der positiven Formalladung auf die CS-Bindung reduziert. Die Ebene des SCl₂-Fragments, der C(1) in guter Näherung angehört, bildet mit der Ebene N(1)C(1)N(2) einen Winkel von 84.5°.

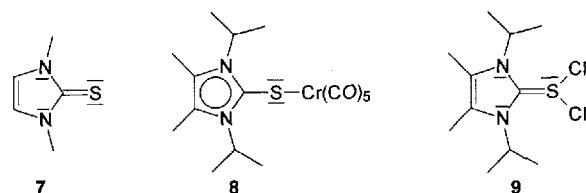
Abb. 1. Ansicht des Moleküls von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome)^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S–Cl(1) 2.365(1), S–Cl(2) 2.295(1), S–C(1) 1.732(3), N(1)–C(1) 1.343(4), N(1)–C(3) 1.393(4), N(2)–C(1) 1.342(3), N(2)–C(2) 1.385(4), C(2)–C(3) 1.354(4), Cl(1)–S–Cl(2) 175.9(1), Cl(1)–S–C(1) 86.6(1), Cl(2)–S–C(1) 89.5(1), C(1)–N(1)–C(3) 108.1(2), C(1)–N(1)–C(7) 123.8(2), C(3)–N(1)–C(7) 128.0(3), C(1)–N(2)–C(2) 109.1(2), C(1)–N(2)–C(4) 123.1(3), C(2)–N(2)–C(4) 127.7(2), N(1)–C(1)–N(2) 108.3(3), N(2)–C(2)–C(3) 106.8(3), N(1)–C(3)–C(2) 107.7(3).

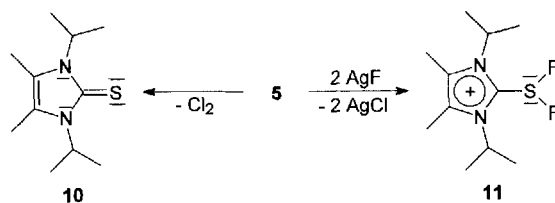
Die Geometrie des koordinierten Carbens gleicht der anderer Addukte^[6–15] und zeigt, verglichen mit den freien Imidazol-2-ylidenen^[3,18,19], nur für den Winkel N(1)–C(1)–N(2) [108.3(3)°] eine deutliche Abweichung in

Richtung einer Aufweitung. Der Abstand S–C(1) ist mit 1.732(3) Å gegenüber **7** (1.695 Å^[20]) geringfügig aufgeweitet und erreicht den Wert des Thion-Komplexes **8** [1.737(5) Å^[21]]. Die im Bereich der Einfachbindung liegende CS-Bindungslänge sowie der zuvor diskutierte Koordinationspolyeder schließen eine unter Aufhebung der Ladungstrennung denkbare Formulierung von **5** als Dichlorsulfanmethylen **9** aus; dies wird durch den Vergleich mit der Struktur von CH₂SF₄ bestätigt^[22].



Besondere Aufmerksamkeit verdient die gegenüber SCl₂^[23] um ca. 0.3 Å drastische Aufweitung der S–Cl-Bindungen [S–Cl(1) 2.365(1), S–Cl(2) 2.295(1) Å], die bislang lediglich in Derivaten des Thiazylchlorids und ähnlicher Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^[24] sowie in Organo-schwefel(IV)chloriden^[25] erreicht bzw. übertroffen wurde. Die relative Länge von S–Cl(1) sehen wir in Zusammenhang mit dem kurzen intermolekularen Abstand von 2.79 Å für Cl(1)⋯H(10C). Anders als beispielsweise für SCl₄^[23,26] vermutet wird die durch Koordination des Carbens bedingte Aufweitung der Koordinationssphäre am Schwefelzentrum über das Oktett hinaus in **5** jedoch nicht durch den Aufbau einer ionischen Struktur als CarbS⁺Cl⁻ unterlaufen. **5** bildet den nach unserer Kenntnis ersten strukturanalytisch gesicherten Beleg einer S–Cl-Bindung des Schwefels niedriger Oxidationsstufe, die unter Annahme einer d-Orbitalbeteiligung des Schwefels bzw. der Konstruktion einer 4-Elektronen-3-Zentrenbindung formuliert werden kann. Hierzu alternativ ist das Konzept der „Negativen Hyperkonjugation“^[27] anwendbar.

Die Schwächung der SCl-Bindung findet ihren Ausdruck im Massenspektrum, das neben dem Molekülpeak als Fragment das Molekülion des Thions **10** zeigt; die Abspaltung von SCl₂ wird hier nicht beobachtet. Dem entspricht die bei der Synthese beobachtete Bildung von **7** als Folge der bereits bei schonenden Bedingungen eintretenden reduktiven Eliminierung von Chlor aus **5**. Auch die SC-Bindung erweist sich als vergleichsweise labil; wie ihre Spaltung bei Versuchen, durch Umsetzung von **5** mit AlCl₃ zum Verbindungstyp RSCl⁺ zu gelangen, zeigt.



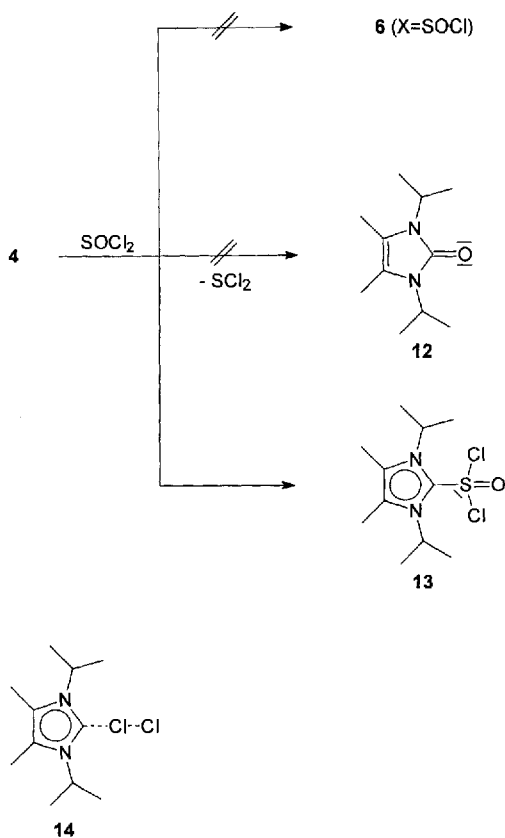
Als zweiter Reaktionstyp ist der Austausch der Chloro-substituenten in **5** möglich. Mit AgF haben wir in brauchbarer Ausbeute das Fluor-Derivat **11** erhalten. **11**, nach unserer Kenntnis das erste elektroneutrale Base-Addukt des

Difluorsulfans^[28], ist im Vergleich mit **5** gegenüber Hydrolyse deutlich stabiler und zeigt erwartungsgemäß auch keine Tendenz zur Halogen-Eliminierung. Gegenüber **5** sind in **11** die Signale der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum deutlich zu tiefem Feld verschoben, während für CH eine geringfügig höhere Abschirmung beobachtet wird; dies und die in **11** deutliche Verbreiterung der Signale für *i*-C₃H₇ steht möglicherweise in Zusammenhang mit einer schwachen HF-Wechselwirkung. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum finden wir die Chemische Verschiebung mit $\delta = 37.7$ im Erwartungsbereich der Schwefel-Fluor-Verbindungen^[29]. Gegenüber SF₂ ($\delta = -167.0$ ^[30]) wird infolge der erhöhten Koordinationszahl eine deutliche Entschirmung beobachtet. In Verbindungen des vierwertigen Schwefels der Koordinationszahl 3 ergibt sich eine Parallele zum Kation SF₃⁺ ($\delta \approx 31$ ^[31]), die in SOF₂ ($\delta = 74.5$ ^[29]) und SSF₂ ($\delta = 75-80$ ^[32]) gefundenen Werte werden jedoch nicht erreicht.

In Lösungen von **11** kann nach längerem Stehen die Bildung von SSF₂ nachgewiesen werden. Versuche zur Koordinierung von **5** und **11** an Metallzentren blieben bislang ohne Erfolg.

Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**) mit SOCl₂

Trotz seiner gegenüber Schwefeldichlorid erhöhten Lewis-Azidität sind auch von Thionylchlorid, im Gegensatz zu SeOCl₂^[33], bislang keine stabilen Addukte mit Neutralbasen bekannt geworden^[34]. Dies und die höhere Oxidationskraft des vierwertigen Schwefels machen eine Reduktion unter Bildung von **6** (X = SOCl) oder **12** und SCl₂

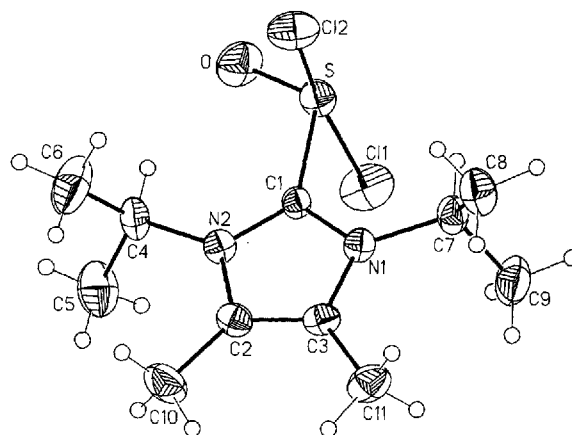


wahrscheinlicher; der erste Fall böte die interessante Perspektive eines SO-Generators durch Chlorid-Abstraktion aus dem Anion unter Bildung des von uns auf anderem Wege erhaltenen Chloraddukts **14**^[35]. Tatsächlich erfolgt jedoch auch hier die Bildung des aus dem nucleophilen Angriff des Carbens auf das Schwefelzentrum resultierenden Addukts **13**, das sich in guter Ausbeute als schwach gelber, hydrolyseempfindlicher Feststoff isolieren läßt.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **13** ist das C-2 zugehörige Signal ($\delta = 126.39$) gegenüber **5** deutlich zu hohem Feld verschoben; die weiteren Signallagen der NMR-Spektren (vgl. Exp. Teil) sind gegenüber **5** nur wenig verändert.

Die Molekülstruktur von **13** im Kristall (Abb. 2) zeigt im Vergleich mit **5** den analogen Aufbau des Moleküls, wobei formal ein nichtbindendes Elektronenpaar in äquatorialer Position durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. Der Vergleich mit der Struktur von SOCl₂ [S-Cl 2.0648(4), 2.0745(4), S-O 1.4394(10) Å^[36]] erbringt auch hier für die SCl-Bindungen eine deutliche Aufweitung [S-Cl(1) 2.384(2), S-Cl(2) 2.341(2) Å], während die SO-Bindung mit 1.442(3) Å fast unverändert bleibt. Gegenüber **5** sind erwähnenswert die nochmalige Aufweitung der SCl-Bindungen wie auch die deutlich stärkere Abweichung des ClSCl-Fragments von der Linearität [Cl(1)-S-Cl(2) 166.3(1)°]. Die gegenüber dem Idealwert mit 111.2(2)° deutliche Kontraktion des Bindungswinkels C(1)-S-O ist in Einklang mit der Vorhersage des VSEPR-Konzepts^[17]. Die gegenüber **5** erkenntliche Aufweitung des SC-Abstandes [S-C(1) 1.811(3) Å] überrascht angesichts der höheren Lewis-Azidität des vierwertigen Schwefels; eine mögliche Interpretation im Sinne einer in **13** eher elektrostatisch dominierten Bindungssituation widerspricht der freilich nur geringfügigen Aufweitung des

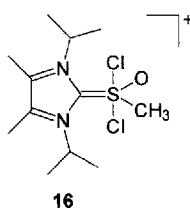
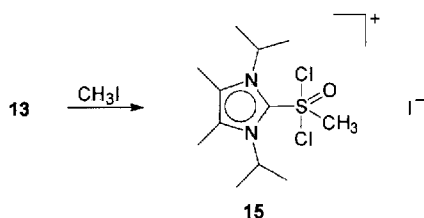
Abb. 2. Ansicht des Moleküls von **13** im Kristall (ohne Wasserstoffatome)^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S-Cl(1) 2.384(2), S-Cl(2) 2.341(2), S-O 1.442(3), S-C(1) 1.811(3), N(1)-C(1) 1.334(4), N(1)-C(3) 1.391(4), N(2)-C(1) 1.343(4), N(2)-C(2) 1.381(5), C(2)-C(3) 1.366(5), Cl(1)-S-Cl(2) 166.3(1), Cl(1)-S-O 96.8(1), Cl(2)-S-O 96.3(1), Cl(1)-S-C(1) 108.3(3), Cl(2)-S-C(1) 108.3(3), C(1)-S-O 111.2(2), C(1)-N(1)-C(3) 108.3(3), C(1)-N(1)-C(7) 124.2(3), C(3)-N(1)-C(7) 127.5(3), C(1)-N(2)-C(2) 108.1(3), C(1)-N(2)-C(4) 124.6(3), C(2)-N(2)-C(4) 127.2(3), N(1)-C(1)-N(2) 109.3(3), N(2)-C(2)-C(3) 107.5(3), N(1)-C(3)-C(2) 106.8(3).

Innenwinkels am ehemaligen Carben-Kohlenstoff in **12** [$N(1)-C(1)-N(2)$ 109.3(3)°] gegenüber **5**.

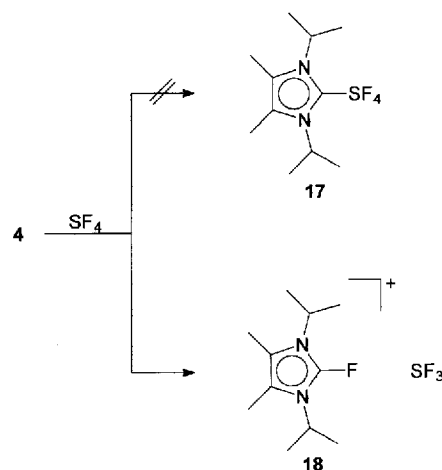
Anders als Thionylchlorid selbst läßt sich **13** mit Methyljodid im Sinne einer oxidativen Addition in den stabilen Carben-Komplex **15** überführen; diese Reaktion bestätigt den erwarteten Anstieg der Lewis-Basizität des Schwefelzentrums durch die Koordination des Carbens. **15** kann formal als kationisches Analogon der Sulfone aufgefaßt werden. Die überraschend tiefrote Farbe der Verbindung gibt zu Überlegungen bezüglich des Beitrags der Grenzstruktur **16** oder einer interionischen Charge-Transfer-Wechselwirkung Anlaß; die IR-Spektren von **13** und **15** zeigen im für die SO-Streckschwingung charakteristischen Bereich keine signifikanten Differenzen. Da der vorliegende spektroskopische Befund von **15** (NMR-Daten vgl. Exp. Teil) keine eindeutige Aussage zuläßt, planen wir die Durchführung einer Einkristallstrukturanalyse.



Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**) mit SF₄

SF₄ weist Lewis-amphotere Eigenschaften auf^[28]; die Bildung von Base-Addukten ist beispielsweise durch die Synthese des Pyridin-Adduktes^[37] und die Charakterisierung des Anions SF₅⁻ belegt^[38]. Im Hinblick hierauf wie auch auf die zuvor besprochene Umsetzung von **5** mit Thionylchlorid überrascht bei der Reaktion von **4** mit SF₄ das Ausbleiben der Koordination des Carbens an das Schwefelzentrum unter Bildung von **17**; statt dessen wird ausschließlich das Imidazolium-Salz **18** erhalten, das neben dem 2-Fluoroimidazolium-Ion das bislang nur in Zusammenhang mit MO-Rechnungen^[39] in der Literatur vertretene Trifluorsulfanid-Ion SF₃⁻ enthält. **15**, neben dem gut charakterisierten SF₅⁻-Ion^[38] das nach unserer Kenntnis einzige stabile Salz eines binären SF-Anions, läßt sich in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Kristalle in guten Ausbeuten isolieren.

Das zum ClF₃-Molekül isoelektronische Anion SF₃⁻ läßt an Hand der VSEPR-Regeln^[17] für die sog. T-Geometrie (C_{2v}) gegenüber der trigonal-planaren Anordnung der Fluor-Substituenten (D_{3h}) ein Energieminimum erwarten;



dies wird durch MO-Berechnungen bestätigt^[39]. Eine Aussage zur Symmetrie durch Auswertung des Schwingungsspektrums war uns wegen der Überlagerung mit dem Kation zugehörigen Banden nicht möglich. Die im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum für das Kation gefundenen Signale (vgl. Exp. Teil) entsprechen in ihren Verschiebungswerten denen von **6**; das C-2 zugehörige Signal wird selbst bei -40 °C nicht beobachtet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Kations bei $\delta = -108.01$ und entspricht somit der Vorgabe anderer 2-Fluorimidazole^[40]. Das SF₃⁻-Ion zeigt bei Raumtemp. ein scharfes Signal, dessen Lage bei $\delta = 66.87$ gegenüber **11** um ca. 30 ppm zu tiefem Feld verschoben ist und die Werte von SOF₂ bzw. SSF₂ erreicht (s.o.); der Verschiebungswert entspricht dem Befund von ClF₃ [$\delta = 118.1$ (2F), 7.7 (1F) bei 213 K^[41]], während für die valenzisoelektronischen Systeme BrF₃ ($\delta = -16.3$ ^[42]) und XeF₃⁺ [$\delta = 38.7$ (2F), 23.0 (1F) bei 299 K^[43]] eine deutliche Verschiebung der Signallage zu hohem Feld beobachtet wird. Hingegen überrascht angesichts der deutlichen Einflußnahme von Oxidationsstufe und Koordinationszahl auf die Verschiebungswerte von SF-Verbindungen^[29] die gute Übereinstimmung mit den für SF₅⁻ beobachteten Werten [$\delta = 90.7$ (1F), 59.8 (4F) bei 228 K^[44]]. Beim Abkühlen auf 203 K wird lediglich eine deutliche Verbreiterung des Signals [$\nu_{1/2} = 7.10$ (298 K) bzw. 14.4 (203 K) Hz] beobachtet; eine Festlegung der Struktur bezüglich der Alternativen C_{2v} und D_{3h} ist uns derzeit nicht möglich.

Die Kristallstrukturanalyse [Raumgruppe P2₁/m, $a = 9.367(2)$, $b = 6.599(1)$, $c = 11.836(2)$ Å, $\beta = 100.29(3)^\circ$, $V = 719.85(6)$ Å³, $Z = 2$] ergibt für **18** einen stapelartigen Aufbau mit alternierender Anordnung von in guter Näherung planparallelen Imidazolium- und SF₃⁻-Ionen. Der Abstand zwischen den Imidazolium-Ionen eines Stapels entspricht mit 6.6 Å dem Erwartungswert unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien und liefert somit keinen Hinweis auf eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen. Die Struktur des Kations entspricht weitgehend der anderer Imidazolium-Ionen^[45] und soll bei der Besprechung von **23** diskutiert werden. Auf Grund der geringen Kristallqualität und einer signifikanten Rotationsfehlordnung ließ sich die Geometrie des zum ClF₃-Molekül^[46] isoelektronischen Anions

nicht bestimmen; der o.gen. Abstand der Ringebenen spricht jedoch klar für eine koplanare Anordnung.

Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (4) mit Sulfurylhalogeniden

Die eingangs erwähnte Reduktion von Sulfurylchlorid zum Chlorosulfit-Salz **6** ($X = \text{SO}_2\text{Cl}$)^[11] zeigt die Bereitschaft des Imidazol-2-ylidens **4**, Verbindungen des Schwefels höherer Oxidationsstufen unter nucleophilem Angriff auf einen Halogen-Substituenten (**2**) zu reduzieren. Zur Ergänzung des Befunds haben wir die Reaktionen von **4** auch mit SO_2ClF und SO_2F_2 untersucht.

Erwartungsgemäß reagiert SO_2ClF ausschließlich unter Reduktion des Schwefelzentrums; die alternative Komplexbildung zu **19** haben wir auch in Lösung nicht beobachtet. Von den denkbaren Reduktionsprodukten **20** und **21** wird nur das Fluorosulfit-Salz erhalten. In **21** entsprechen die NMR-Daten denen des Kations in **6** ($X = \text{SO}_2\text{Cl}$)^[11]; das ¹⁹F-NMR-Spektrum ($\delta = 34.38$) zeigt das Signal des Fluorosulfit-Ions gegenüber dem isoelektronischen SOF_2 -Molekül^[29] um ca. 40 ppm zu hohem Feld verschoben^[47]; dies

entspricht der aus dem Vergleich von SF_5^- und SOF_4 resultierenden Differenz^[44,48]. Die Bildung von **21** wird durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt^[49]. Fehlordnungsprobleme im Bereich des Anions beeinträchtigen auch hier die Strukturklärung. Die Geometrie des Kations weicht von der des zuvor erwähnten Chlorosulfit-Salzes **6** ($X = \text{SO}_2\text{Cl}$)^[11] nicht wesentlich ab.

Die Stabilität von **15** sowie die Bildung von **18** legen für die Reaktion des Carbens **4** mit Sulfurylfluorid die mögliche Bildung von **22** und **23** in gleicher Weise nahe. Ein Vergleich der NMR-Daten (vgl. Exp. Teil) mit dem Befund von **18** und **21** bestätigt jedoch die ausschließliche Bildung des Reduktionsprodukts **23**. Die für Anionen mit SF-Fragmenten offenbar charakteristische Fehlordnungsproblematik verhindert auch für **23** eindeutige Aussagen der Kristallstrukturanalyse (Abb. 3) über die koordinative Umgebung des Schwefelatoms (vgl. Exp. Teil). Ein Vergleich der Geometrie des Kations mit der des 2-Chloroimidazolium-Ions in **6** ($X = \text{SO}_2\text{Cl}$)^[11] erbringt keine nennenswerte Änderung der Ringgeometrie; die für das Fluor-Derivat erwartete Verengung des Innenwinkels am ehemaligen Carben-Kohlenstoff [N(2)–C(1)–N(5) 111.8(11)°] (in **18** beträgt der Winkel 113.4°) wird nicht beobachtet. Dieser vom VSEPR-Konzept nicht abgedeckte Befund wird unter Annahme einer durch (p→p)π-Wechselwirkung stark verkürzten CF-Bindung [C(1)–F(1) 1.291(14) Å] verständlich.

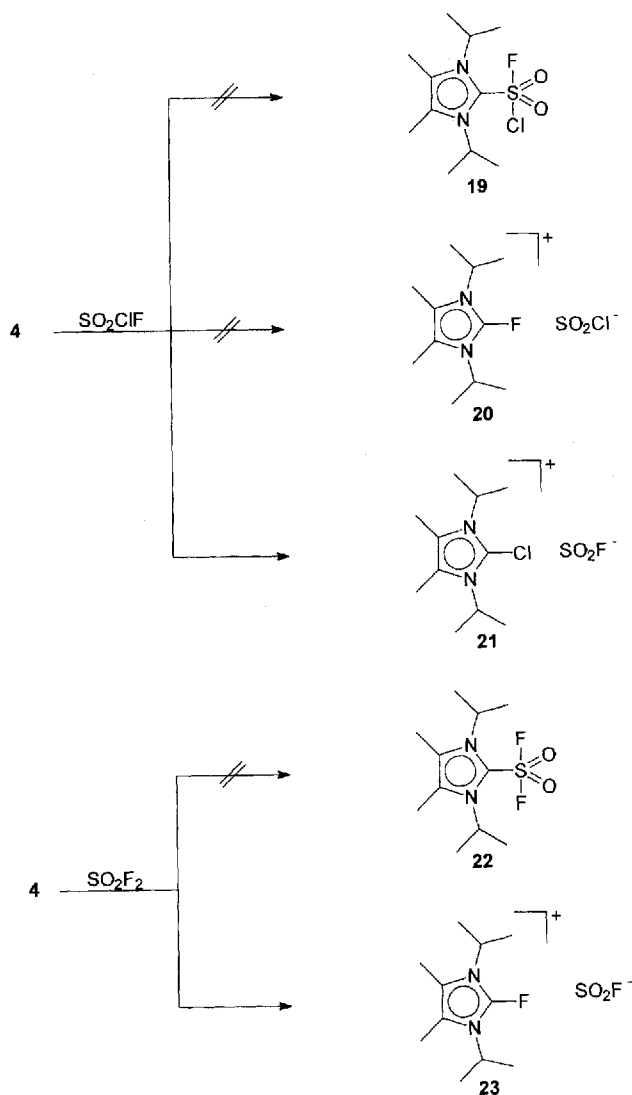
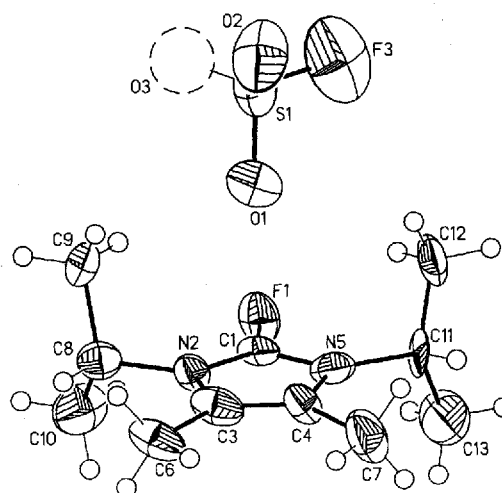


Abb. 3. Ansicht der Ionen von **23** im Kristall (Ionenpaar A, ohne Wasserstoffatome)^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] Kation: C(1)–F(1) 1.291(14), C(1)–N(2) 1.289(17), N(2)–C(3) 1.417(18), C(3)–C(4) 1.327(23), C(4)–N(5) 1.390(18), N(5)–C(1) 1.373(19), C(1)–N(2)–C(3) 107.9(12), N(2)–C(3)–C(4) 105.8(12), C(3)–C(4)–N(5) 110.7(13), C(4)–N(5)–C(1) 103.8(11), N(5)–C(1)–N(2) 111.8(11); Anion (vgl. hierzu Exp. Teil): S(1)–F(3) 1.496(16), S(1)–O(1) 1.489(11), S(1)–O(2) 1.468(14), S(1)–O(3) 1.300(40), F(3)–S(1)–O(1) 104.5(8), F(3)–S(1)–O(2) 107.4(8), F(3)–S(1)–O(3) 121.4(16), O(1)–S(1)–O(2) 108.7(7), O(1)–S(1)–O(3) 107.9(14), O(2)–S(1)–O(3) 106.4(15).

Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**) mit Schwefelhalogeniden und Schwefeloxidhalogeniden führt infolge der hohen Lewis-Basizität des Car-

bens zur Oxidation des heterozyklischen Systems; hierbei wird sowohl die Bildung von Kohlenstoff-Schwefel- wie auch die von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen beobachtet. Beide Reaktionswege, bezüglich des Schwefelzentrums als Komplexbildung bzw. Reduktion aufzufassen, sind aus Sicht des Chalkogens ungewöhnlich. Der Versuch einer systematischen Interpretation ergibt die verständliche Dominanz der Reduktion bei der Umsetzung von Verbindungen des sechswertigen Schwefels, während Schwefel(IV)-Derivate offenbar zu beiden Reaktionstypen befähigt sind.

Wie bereits eingangs erwähnt gestattet die alternative Bildung der Produkttypen **1** und **2** keinen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus. Die Bildung des SF₃- wie auch des SO₂F-Ions (**18** bzw. **23**) durch nucleophilen Angriff des Carbens auf ein Fluoratom, d.h. durch nucleophile Substitution am Fluoratom, erscheint gegenüber einer mehrstufigen Reaktionsfolge aus nucleophilem Angriff des Carbens auf das Schwefelzentrum, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, eher unwahrscheinlich. Tatsächlich sollte unter dem Aspekt energetisch geeigneter leerer Orbitale der nucleophile Angriff auf SOCl₂ eher am Halogenatom erfolgen als beim Angriff auf SF₄, dessen Neutraladdukt die der kinetischen Stabilität sicher förderliche Geometrie des Ψ-Oktaeders aufweist.

Der Zusammenhang zwischen Reaktionsrichtung und Konstitution der Edukte ist noch ungeklärt; jedoch zeigen die vorstehend beschriebenen Reaktionen ein beträchtliches Synthesepotential der Imidazol-2-ylidene im Bereich der Nichtmetall-Chemie auf. So macht beispielsweise die strukturelle Wechselbeziehung des Sulfan-Addukts mit den Aryldifluoriden des Broms und Iods^[50] auf eine Parallele zwischen den formal negativen Arylanionen und dem elektro-neutralen Imidazol-2-yliden als Substituenten aufmerksam, die ihre inhaltliche Bedeutung aus der Verteilung der positiven Ladung auf das gesamte heterozyklische Ringsystem herleitet und den Aufbau einer der Phenyl-Gruppe analogen Chemie nahelegt. Andererseits verspricht der unter sehr schonenden Bedingungen regioselektiv verlaufende Reduktionsprozeß bei der Bildung beispielsweise von **18** neue Einsatzmöglichkeiten für Imidazol-2-ylidene als selektive Reduktionsmittel. Über Ergebnisse entsprechender Umsetzungen mit Verbindungen des Phosphors^[51] wollen wir demnächst berichten.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Prof. Dr. *Peter Sartori* (Duisburg) für die Überlassung von SO₂F₂ und SO₂ClF sowie Dipl.-Ing. *W. Riemer*, *J. Bitter* und *K. Schucht* (Mülheim a.d.R.) für die hilfreiche Durchführung von NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**4**)^[4], SF₄^[52], SO₂F₂^[53] und SO₂ClF^[53] wurden nach Literaturangaben erhalten. – NMR: Bruker AM 400 (¹³C-NMR), Bruker WP 80 SY (¹⁹F-NMR), JEOL PMX 60 (¹H-NMR). – Massenspektren: Varian MAT 311A.

*C*₁₁H₂₀N₂ · SCl₂ (**5**): 0.90 g (5 mmol) **4** in 30 ml Diethylether werden bei –78°C mit 0.32 ml (5 mmol) SCl₂ versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei –78°C und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der abgetrennte Feststoff wird nach Waschen mit Diethylether mit 30 ml Benzol extrahiert. Aus der filtrierten Lösung werden nach Einengen i.Vak. und Zugabe von 30 ml n-Pentan 0.42 g (30%) **5** in Form gelber Kristalle isoliert. – ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆, TMS int.): δ = 5.71 [sept, 2H, 1,3-CH(CH₃)₂], 1.31 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.19 [d, 12H, 1,3-CH(CH₃)₂], ³J(¹H,¹H) = 7.1 Hz]. – ¹³C-NMR (100.61 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 126.33 (C-4,5), 53.13 [1,3-CH(CH₃)₂], 20.41 [1,3-CH(CH₃)₂], 9.41 (4,5-CH₃), Signal von C-2 nicht beobachtet. – MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 283 (1) [M⁺], 246 (1) [M⁺ – Cl], 121 (19) [M⁺ – 2 Cl], 170 (7) [M⁺ – 2 Cl – C₃H₇], 128 (46) [M⁺ – 2 Cl – 2 C₃H₇], 70 (2) [Cl₂], 35 (100) [Cl] und weitere Bruchstücke. – C₁₁H₂₀Cl₂N₂S (283.24): ber. C 46.64, H 7.13, N 9.89; gef. C 46.22, H 7.25, N 9.37.

*C*₁₁H₂₀N₂ · SF₂ (**11**): 0.57 g (2 mmol) **5** in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei –78°C mit 0.51 g (4 mmol) AgF versetzt. Die resultierende Suspension wird im Verlauf von 24 h unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Die filtrierte Lösung wird i.Vak. zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Diethylether/*m*-Pentan 0.325 g (65%) **11**, gelbe Kristalle. – ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆, TMS int.): δ = 5.89 [br s, 2H, 1,3-CH(CH₃)₂], 1.59 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.15 [br s, 12H, 1,3-CH(CH₃)₂]. – ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, C₆D₆, CFCl₃ ext.): δ = 37.7. – C₁₁H₂₀F₂N₂S (250.33): ber. C 52.77, H 8.07, N 11.19; gef. C 51.66, H 6.89, N 9.03.

*C*₁₁H₂₀N₂ · S(O)Cl₂ (**13**): 0.90 g (5 mmol) **4** in 30 ml Diethylether, 0.37 ml (5 mmol) SOCl₂; Durchführung wie bei **5**. Ausbeute 0.987 g (66%) **13**, hellgelbe Kristalle. – ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆, TMS int.): δ = 5.70 [sept, 2H, 1,3-CH(CH₃)₂], ³J(¹H,¹H) = 7.1 Hz], 1.33 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.19 [d, 12H, 1,3-CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.61 MHz, C₆D₆, TMS int.): δ = 128.54 (C-4,5), 126.39 (C-2), 53.13 [1,3-CH(CH₃)₂], 20.41 [1,3-CH(CH₃)₂], 9.43 (4,5-CH₃). – C₁₁H₂₀Cl₂N₂OS (299.24): ber. C 44.15, H 6.75, N 9.36; gef. C 43.91, H 7.23, N 8.78.

[*C*₁₁H₂₀N₂ · S(O)CH₃Cl₂]I (**15**): 0.56 g (2 mmol) **13** in 30 ml Benzol werden bei 0°C mit 1.24 ml (20 mmol) Methyljodid versetzt und unter Rühren im Verlauf von 3 h auf Raumtemp. erwärmt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbliebene Rückstand wird zur Verfestigung mit 30 ml Diethylether versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether 0.520 g (59%) **15**, rotvioletter Feststoff. – ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, TMS int.): δ = 5.22 [sept, 2H, 1,3-CH(CH₃)₂], ³J(¹H,¹H) = 7.0 Hz], 2.45 (s, 3H, SCH₃), 2.35 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.59 [d, 12H, 1,3-CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.61 MHz, TMS int.): δ = 130.45 (C-4,5), 53.35 [1,3-CH(CH₃)₂], 21.39 [1,3-CH(CH₃)₂], 20.59 (SCH₃), 10.83 (4,5-CH₃), Signal von C-2 nicht beobachtet. – C₁₂H₂₃Cl₂IN₂OS (441.18): ber. C 32.67, H 5.27, N 6.35; gef. C 32.98, H 6.01, N 6.57.

[*C*₁₁H₂₀FN₂]SF₃ (**18**): In eine Lösung von 0.72 g (4 mmol) **4** in 30 ml Diethylether wird bei –78°C ein Überschuß SF₄ (ca. 15 mmol) eingeleitet. Die Reaktionslösung wird im Verlauf von 12 h auf Raumtemp. erwärmt und der resultierende Niederschlag abfiltriert. Ausbeute nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether 0.635 g (55%) **18**, hellgelbe Kristalle. – ¹H-NMR (60 MHz, C₄D₈O, TMS int.): δ = 4.90 [sept, 2H, 1,3-CH(CH₃)₂], ³J(¹H,¹H) = 7.0 Hz], 2.24 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.37 [d, 12H, 1,3-CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.61 MHz, C₄D₈O, TMS int.): δ = 129.14 (C-4,5), 52.98 [1,3-CH(CH₃)₂], 21.34 [1,3-CH(CH₃)₂], 9.99 (4,5-CH₃). – ¹⁹F-NMR (75.39 MHz, C₄D₈O, CFCl₃ ext.): δ = 66.87 (SF₃), –108.01 (CF). – C₁₁H₂₀F₄N₂S (288.32): ber. C 45.82, H 7.01, N 9.71; gef. C 44.75, H 7.88, N 9.60.

[$C_{11}H_{20}ClN_2SO_2F$ (**21**): 0.72 g (4 mmol) **4** in 30 ml Diethylether, ca. 15 mmol SO_2ClF , Durchführung wie bei **18**. Ausbeute 0.741 g (62%) **21**, farblose Kristalle. – 1H -NMR (60 MHz, C_5D_5N , TMS int.): $\delta = 4.78$ [sept, 2H, 1,3- $CH(CH_3)_2$, $^3J(^1H, ^1H) = 7.0$ Hz], 2.20 (s, 6H, 4,5- CH_3), 1.34 [d, 12H, 1,3- $CH(CH_3)_2$]. – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_5D_5N , TMS int.): $\delta = 128.17$ (C-4,5), 127.39 (C-2), 52.77 [1,3- $CH(CH_3)_2$], 20.23 [1,3- $CH(CH_3)_2$], 9.97 (4,5- CH_3). – ^{19}F -NMR (75.39 MHz, C_5D_5N , $CFCl_3$ ext.): $\delta = 34.38$. – $C_{11}H_{20}ClFN_2O_2S$ (298.78): ber. C 44.22, H 6.76, N 9.37; gef. C 44.03, H 6.92, N 9.05.

[$C_{11}H_{20}FN_2SO_2F$ (**23**): 0.72 g (4 mmol) **4** in 30 ml Diethylether, ca. 15 mmol SO_2F_2 , Durchführung wie bei **18**. Ausbeute 0.600 g (52%) **23**, farblose Kristalle. – 1H -NMR (60 MHz, C_4D_8O , TMS int.): $\delta = 4.89$ [sept, 2H, 1,3- $CH(CH_3)_2$, $^3J(^1H, ^1H) = 7.0$ Hz], 2.24 (s, 6H, 4,5- CH_3), 1.36 [d, 12H, 1,3- $CH(CH_3)_2$]. – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_4D_8O , TMS int.): $\delta = 129.14$ (C-4,5), 52.98 [1,3- $CH(CH_3)_2$], 21.34 [1,3- $CH(CH_3)_2$], 9.99 (4,5- CH_3), Signal von C-2 nicht beobachtet. – ^{19}F -NMR (75.39 MHz, C_4D_8O , $CFCl_3$ ext.): $\delta = 34.41$ (SO_2F), -108.32 (CF). – $C_{11}H_{20}F_2N_2O_2S$ (282.33): ber. C 46.79, H 7.15, N 9.92; gef. C 45.34, H 7.65, N 9.17.

Röntgenstrukturanalyse von 5: $C_{11}H_{20}Cl_2N_2S$, $T = 125$ K, hellgelber Kristall, Dimensionen $0.45 \times 0.27 \times 0.23$ mm, Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m/V (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Kristallsystem monoklin, Zelldimensionen (aus 25 Reflexen, 2θ -Bereich $20-25^\circ$) $a = 11.269(3)$, $b = 8.169(3)$, $c = 15.797(4)$ Å, $\beta = 102.80(2)^\circ$, $V = 1418.2(7)$ Å³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.327$ Mgm⁻³, $\mu = 0.58$ mm⁻¹. Datensammlung: $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 1849 unabhängige, 1565 beobachtete [$F_o > 4\sigma(F)$] Intensitäten ($R_{\text{merg}} = 0.0345$). Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F (XLS Ver. 4.2/Iris), 149 Parameter, Wasserstoffatome als „reitende“ Gruppen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.0429$, $R_w = 0.0488$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.003 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.33 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 13: $C_{11}H_{20}Cl_2N_2OS$, $T = 200$ K, Kristalldimensionen $0.39 \times 0.21 \times 0.17$ mm, Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m/V (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Kristallsystem monoklin, Zelldimensionen (aus 25 Reflexen, 2θ -Bereich $10-25^\circ$) $a = 11.696(2)$, $b = 8.283(2)$, $c = 16.006(4)$ Å, $\beta = 105.16(2)^\circ$, $V = 1496.5(6)$ Å³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.328$ Mgm⁻³, $\mu = 0.56$ mm⁻¹. Datensammlung: $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 1885 unabhängige, 1624 beobachtete [$F_o > 4\sigma(F)$] Intensitäten ($R_{\text{merg}} = 0.0405$). Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F (XLS Ver. 4.2/Iris), 157 Parameter, Wasserstoffatome als „reitende“ Gruppen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.0493$, $R_w = 0.0597$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00315 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.45 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405933, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 23: $C_{11}H_{20}F_2N_2O_3S$, $T = 190$ K, Kristalldimensionen $0.34 \times 0.29 \times 0.23$ mm, Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m/V (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Kristallsystem monoklin, Zelldimensionen (aus 50 Reflexen, 2θ -Bereich $20-25^\circ$) $a = 15.097(5)$, $b = 13.406(7)$, $c = 15.776(6)$

Å, $\beta = 113.54(3)^\circ$, $V = 2927.2(13)$ Å³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $\rho_{\text{ber.}} = 1.463$ Mgm⁻³, $\mu = 0.24$ mm⁻¹. Datensammlung: $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 3824 unabhängige, 2230 beobachtete [$F_o > 4\sigma(F)$] Intensitäten ($R_{\text{merg}} = 0.0439$). Strukturlösung mit SHELXS und Verfeinerung nach F (XLS Ver. 4.2/Iris), 335 Parameter, Wasserstoffatome als „reitende“ Gruppen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.1376$, $R_w = 0.1558$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0222 \cdot F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.96 eÅ⁻³. Während sich beide unabhängigen Kationen mit normalen Versetzungsfaktoren verfeinern ließen, war in den Anionen eine Fehlordnung zwischen F und O zu beobachten, die sich trotz vieler Bemühungen nicht auflösen ließ, was auch den schlechten R -Wert verursacht. Daher sind die S–O und S–F Abstände [zwischen 1.30(4) und 1.50(2) Å] und Winkel [zwischen 97(1) und 118(2)°] nicht diskutierbar, gesichert ist hingegen die verzerrt tetraedische Anordnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405932, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Herrn Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch., Teil B* **1996**, *51*, 1267–1278.
- [2] C. S. Sass, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1002–1006.
- [3] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [4] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [5] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267–1268.
- [6] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [7] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.
- [8] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049.
- [9] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778–1779; A. J. Arduengo, III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625–3626.
- [10] A. J. Arduengo, III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [11] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2283–2284.
- [12] A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5020–5021; A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *ibid.* **1977**, *99*, 2376–2378.
- [13] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDer-veer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 409–414.
- [14] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 849–851.
- [15] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B* **1996**, *51*, 295–297.
- [16] T. Kratz, Dissertation, Universität Tübingen, **1995**.
- [17] Vgl. hierzu R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston **1991**; R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 59–69.
- [18] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [19] A. J. Arduengo, III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649.
- [20] G. B. Ansell, D. M. Forkey, D. W. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 56–57.
- [21] N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, G. Henkel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, *108*, 107–119.
- [22] H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1008–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 944–945.

- [23] R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, *Z. Naturforsch., Teil B* **1984**, *39*, 305–309.
- [24] T. Chivers, M. N. Sudheendra Rao, J. F. Richardson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 982–983; H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **1983**, *38*, 347–349; R. Weber, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *504*, 13–22.
- [25] L. D. Martin, E. F. Perozzi, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3595–3602; K. Onogi, M. Kido, M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4337–4340; P. D. Livant, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5384–5389.
- [26] R. Steudel, D. Jensen, B. Plinke, *Z. Naturforsch., Teil B* **1987**, *42*, 163–168.
- [27] Vgl. hierzu A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [28] Vgl. hierzu F. Seel, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1974**, *16*, 297–333; H. Bitterer (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Ergänzungsband 2*, Springer, Berlin, **1978**; D. Naumann, *Fluor und Fluorverbindungen*, Steinkopff, Darmstadt, **1980**.
- [29] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [30] W. Gombler, J. Schaabs, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2697–2698.
- [31] M. Azeen, M. Brownstein, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4159–4167; K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 303–307.
- [32] F. Seel, R. Budenz, W. Gombler, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1701–1708; W. Gombler, F. Seel, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 333–339.
- [33] Vgl. z.B. I. Lindqvist, G. Nahrungbauer, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 638–642.
- [34] Zur Existenz von Halogenid-Komplexen vgl. S. B. Salama, S. Wasif, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 151–153.
- [35] N. Kuhn, J. Fahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [36] D. Mootz, A. Merschensch-Quack, *Acta Crystallogr., Part C* **1988**, *44*, 926–927.
- [37] E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1082–1087; D. K. Padma, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 441–443.
- [38] C. W. Tullock, D. F. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 357–361; L. F. Drullinger, J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1793–1799; K. O. Christe, C. J. Schack, D. Philipovich, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1679–1682; J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 182–190.
- [39] G. L. Gutsev, *Z. Fiz. Khim.* **1991**, *67*, 686–691; *Russ. J. Phys. Chem.* **1993**, *67*, 620–624.
- [40] Vgl. z.B.: F. Fabra, C. Galves, A. Gonzales, P. Viladoms, J. Villarasa, *J. Heterocyclic Chem.* **1978**, *15*, 1227–1229.
- [41] E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 322–326; K. O. Christe, J. F. Hon, D. Philipovich, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 84–89.
- [42] W. Breuer, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *34*, 443–451.
- [43] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2370–2374.
- [44] W. Heilemann, R. Mews, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 427–432.
- [45] Vgl. z.B. D. Bläser, R. Boese, N. Kuhn, T. Kratz, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 837–838; N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *ibid.* **1996**, *211*, 57.
- [46] Zur Struktur von ClF_3 vgl.: R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 602–608; D. F. Smith, *ibid.* **1953**, *21*, 609–614; Yu. M. Antipin, A. M. Ellern, V. F. Sukhoverkhov, Yu. T. Struchkov, *Zh. Neorg. Khim.* **1989**, *34*, 819–822; R. K. Wadi, V. Saxena, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 34–38.
- [47] Für das Cobalticinium-Salz wird ohne Angabe des Standards eine chemische Verschiebung von $\delta = -188.8$ berichtet: B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11165–11166.
- [48] R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 451–456.
- [49] R. Boese, D. Bläser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] H. J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 9–17; H. J. Frohn, G. Henkel, A. Priwitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [52] C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 539–542.
- [53] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2016–2019.

[96153]