

- [3] N. E. Müller, J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965); Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); D. R. Mathiasen u. N. E. Miller, ibid. 7, 709 (1968).
- [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604, 3556, 3545 (1968); Inorg. Chem. 7, 168 (1968).
- [5] Vgl. z. B.: H. Schmidbaur u. W. Tronich, Angew. Chem. 80, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 220 (1968).
- [6] E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, Oxford 1963; Chem. Commun. 1966, 530.
- [7] Die thermische Dismutierung verläuft u. a. zu (5).
- [8] Alle Werte in Hz; negative Vorzeichen für kleine Feldstärken.

FXeOTeF₅: Ein Xenondifluorid-Derivat

Von F. Sladky^[*]

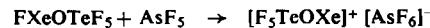
Xenondifluorid reagiert mit Hydroxo-Säuren wie HO SO₂F, HOClO₃ und HOPOF₂ im Verhältnis 1:1 unter HF-Abspaltung. Die xenonhaltigen Intermediärprodukte sind thermisch instabil; bei ihrem Zerfall entstehen entsprechende komplexe Peroxide oder Oxide (S₂O₅F₂, Cl₂O₇, P₂O₃F₄)^[1].

Pentafluoro-orthotellursäure^[2] ergibt jedoch ein stabiles xenonhaltiges Reaktionsprodukt:

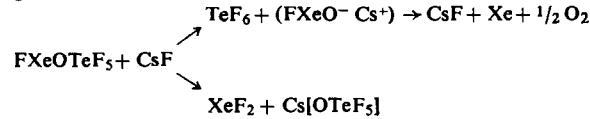


Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit ($K_p = 53^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $F_p = -24^\circ\text{C}$), die sich in einer Glasapparatur im Vakuum ohne Zersetzung destillieren lässt. IR (Flüssigkeitsfilm zwischen AgCl-Platten; Bereich 4000–400 cm⁻¹): 768 (st), 704 (sst), 623 (st), 520 (m) und 470 cm⁻¹ (m). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt den AB₄-Teil der OTeF₅-Gruppierung ($\delta_{\text{TeF}} = 37,0 \text{ ppm}$) sowie $\delta_{\text{XeF}} = 66,3 \text{ ppm}$ (CF₃COOH als externer Standard).

FXeOTeF₅ kann wie XeF₂^[3] ein Fluoridion an Aczeptoren wie AsF₅ abgeben:



Mit CsF reagiert FXeOTeF₅ auf zweierlei Weise zu ungefähr gleichen Teilen:



Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in leicht abwägbaren Gefäßen (Kel-F, Monel) gravimetrisch und tensimetrisch verfolgt. XeF₂ wurde photolytisch dargestellt^[4]. Bei der Umsetzung von 2,35 g (13,9 mmol) XeF₂ mit 3,33 g (13,9 mmol) HOTeF₅ konnten 5,20 g FXeOTeF₅ isoliert werden; Ausbeute: 96%.

Eingegangen am 10. Januar 1969 [Z 960]

[*] Dr. F. Sladky
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

- [1] N. Bartlett u. F. Sladky, noch unveröffentlicht.
 [2] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Mh. Chem. 96, 159 (1965).
 [3] F. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. DeBoer u. A. Zalikin, Chem. Commun. 1968, 1048.
 [4] S. M. Williamson, F. Sladky u. N. Bartlett, Inorg. Syntheses 11, 147 (1968).

Tetracarbonyldiphosphamolybdän(0)

Von C. G. Barlow, E. A. V. Ebsworth und G. C. Holywell^[*]

Im Hinblick auf das in jüngster Zeit erweckte Interesse an Übergangsmetallkomplexen mit PH₃ als Ligand^[1,2] und in Anlehnung an die Darstellung von Tetracarbonylbis(phos-

phin)molybdän(0) aus PH₃ und Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0)^[3] untersuchten wir die Reaktion zwischen Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0) und P₂H₄ in Pentan. Bei 0 °C entstand während 1 Std. ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag.

Im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes beobachtet man im Bereich zwischen 4000 und 200 cm⁻¹ neben den Absorptionen für die Valenz- und Deformationsschwingungen der MoCO-Gruppierung Banden nahe 2200 und 1100 cm⁻¹ sowie bei niedrigeren Frequenzen. Verwendet man als Reaktionskomponente P₂D₄ statt P₂H₄, so erscheinen diese Banden im IR-Spektrum der analog gebildeten Verbindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben (ca. 1600 bzw. 800 cm⁻¹). Wir ordnen sie deshalb PH₂-Valenz- und -Deformationsschwingungen zu. Die Ergebnisse der Elementaranalyse (C, H, P) entsprechen einer Zusammensetzung P₂H₄Mo(CO)₄. Die Verbindung ist nur sehr wenig löslich in CS₂, und es ist bisher noch nicht gelungen, ihr ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen.

Im Massenspektrum stammen die Fragmentionen mit den größten m/e-Werten anscheinend von (P₂H₄)₂Mo(CO)₄; eine sukzessive Abspaltung aller vier CO-Gruppen vor den vier PH₂-Gruppen scheint bevorzugt. Daraus schließen wir, daß die neue Verbindung durch die Formel [P₂H₄Mo(CO)₄]_x mit x ≥ 2 repräsentiert wird.

Eingegangen am 10. Dezember 1968 [Z 954]

[*] Dr. C. G. Barlow, Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth und G. C. Holywell
Department of Chemistry
University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh 9 (Schottland)

- [1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).
 [2] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 90, 3296 (1968).

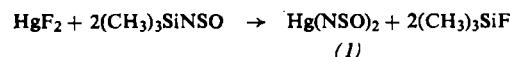
- [3] C. G. Barlow u. G. C. Holywell, J. organometallic Chem., im Druck.

Bis(sulfinylamido)quecksilber(II)

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer^[*]

Neben vielen organischen N-Sulfinylaminen^[1] ist auch das Trimethylsilylsulfinylamin^[2] bekannt, dessen Reaktionsverhalten dem von Silylpseudohalogeniden sehr ähnlich ist.

Als erstes Sulfinylamid eines Metalles erhielten wir jetzt Bis(sulfinylamido)quecksilber(II) (1) durch Umsetzung von Quecksilber(II)-fluorid mit Trimethylsilyl-sulfinylamin in quantitativer Ausbeute.



Als Lösungsmittel ist besonders Tetrahydrofuran geeignet, da sich (1) darin gut löst und umkristallisiert läßt. 23 g HgF₂ setzen sich mit 27 g (CH₃)₃SiNSO in 40–60 ml siedendem trockenem THF unter Röhren innerhalb 1/2 Std. um. Die Reaktion ist stark exotherm.

(1) kristallisiert in farblosen Nadeln: $F_p = 128^\circ\text{C}$ (Zers.); bei zu langsamem Aufheizen tritt schon unterhalb des Schmelzpunktes Zersetzung ein. Die Verbindung ist im Gegensatz zu den meisten organischen Sulfinylaminen unerwartet stabil gegen Hydrolyse und Alkoholyse.

(1) wurde durch Analyse und Massenspektrum^[3] identifiziert [bezogen auf das Isotop ²⁰²Hg: m/e = 326, Hg(NSO)₂; 264, Hg(NSO); 202, Hg; 48, SO; 46, NS; 32, S]. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt Banden bei 1250 st, 1217 st, 1078 st, 604 m, 590 m, 561 m, 313 st und 280 s cm⁻¹.

Eingegangen am 30. Januar 1969 [Z 965a]

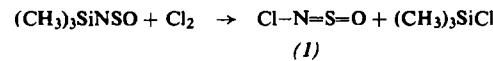
[*] Dr. W. Verbeek und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

- [1] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 89 (1962); G. Kresze u. W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 149 (1967).
- [2] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966).
- [3] Herrn Dr. Seidl, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, sind wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums sehr dankbar.

N-Halogen-sulfinylamine

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer^[*]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Reaktion von Silylpseudohalogeniden mit verschiedenen Elementhalogeniden setzten wir Trimethylsilyl-sulfinylamin^[1] mit Halogenen um. Anders als im Fall organischer N-Sulfinylamine, bei denen unter Bildung von Thionylchlorid und dem entsprechenden Amin die N=S-Bindung gespalten wird^[2], führt die Umsetzung des Silylsulfinylamins mit Chlor in nahezu quantitativer Ausbeute zum N-Chlor-sulfinylamin (1).

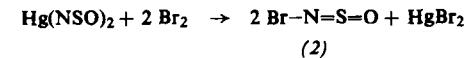


Bei -76°C werden in 30 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ unter Röhren 15,8 g flüssiges Chlor eingetropft, wobei in glatter Reaktion (1) entsteht, das neben dem zugleich gebildeten Trimethylchlorosilan nur durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden kann. Das Reaktionsgemisch lässt sich aber auch durch partiellen Fluoraustausch mit HgF_2 weiter zu Trimethylfluorsilan und (1) umsetzen, wonach (1) durch fraktionierende Destillation abzutrennen ist.

(1) ist eine wasserklare Flüssigkeit von erstickendem Geruch: $\text{Fp} = -80^{\circ}\text{C}$, $\text{Kp} = 65,5^{\circ}\text{C}$; sie ist bei Normaldruck unter Inertgas ohne Zersetzung destillierbar. Die Dampfdruckkurve wird durch $\log p = -1784/T + 8,15$ wiedergegeben (Troutonkonstante 24,1 cal/grad). Die Verbindung wurde durch Analyse und Massenspektrum^[3] identifiziert. Neben dem Molekülion bei $m/e = 97$ treten Bruchstücke bei $m/e = 49$ (NCl), 48 (SO), 46 (NS), 35 (Cl) und 32 (S) auf (bezogen auf ^{35}Cl). Das IR-Spektrum (Gas) zeigt die für ein kettenförmiges vieratomiges Molekül geforderten sechs Banden (mit der versuchsweisen Zuordnung) bei 1248 (sst, $\nu\text{S}=\text{O}$), 995 (s, $\nu\text{N}=\text{S}$), 676 (st, $\nu\text{N}-\text{Cl}$), 532 (st, δNSO), 359 (st, γ) und 187 cm^{-1} (st, δCINS).

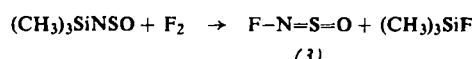
(1) reagiert heftig mit Quecksilber und explosionsartig mit Wasser. An der Luft erhitzt, verpufft es mit bläulich-weißer Flamme.

Die analoge Reaktion des Trimethylsilyl-sulfinylamins mit Brom ergibt ein schwierig zu trennendes Gemisch, das *N*-Bromsulfinylamin (2) enthält. Dagegen bildet sich (2) mit quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Bis(sulfinylamido)quecksilber^[4] mit Brom in Trichlorfluormethan bei Raumtemperatur.



(2) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur unter Bromabspaltung gelblich verfärbt: $\text{Fp} = -48^{\circ}\text{C}$, $\text{Kp} = 12^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$. Die Verbindung konnte durch das Massenspektrum [$m/e = 141$ (BrNSO), 93 (NBr), 79 (Br), 48 (SO), 46 (NS) und 32 (S); bezogen auf ^{79}Br] und durch das IR-Spektrum identifiziert werden. Letzteres zeigt ebenfalls sechs Banden (mit versuchsweiser Zuordnung) bei 1245 (sst, $\nu\text{S}=\text{O}$), 1003 (s, $\nu\text{N}=\text{S}$), 621 (st, $\nu\text{N}-\text{Br}$), 456 (st, δNSO), 335 (st, γ) und 161 cm^{-1} (st, δBrNS).

Bei der Reaktion von Trimethylsilyl-sulfinylamin mit Fluor erhält man in geringer Ausbeute *N*-Fluor-sulfinylamin (3).



Das mit Stickstoff verdünnte Fluor wird bei -80°C in eine Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ in Trichlorfluormethan eingeleitet. Durch präparative Gaschromatographie erhält man aus dem Reaktionsgemisch (3) als eine bei der Kristallisation (-196°C) zur Explosion neigende Substanz, die durch ihr Massenspektrum [$m/e = 81$ (FNSO), 48 (SO), 46 (NS), 33 (NF) und 32 (S) charakterisiert wurde. IR-Spektrum: 1246 (sst, $\nu\text{S}=\text{O}$), 1007 (sst, $\nu\text{N}=\text{S}$), 834 (st, $\nu\text{N}-\text{F}$), 606 (st, δNSO), 394 (st, γ) und 228 cm^{-1} (st, δFNS).

Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum^[5] zeigt bei Zimmertemperatur ein Triplet (NF-Kopplung), $\delta = -123,3 \text{ ppm}$, bezogen auf CFCl_3 als inneren Standard; $J_{\text{FN}} = 112 \text{ Hz}$.

Eingegangen am 5. Februar, ergänzt am 28. März 1969 [Z 965b]

[*] Dr. W. Verbeek und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966).

[2] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, Angew. Chem. 74, 135 (1962);
Angew. Chem. internat. Edit. I, 89 (1962).

[3] Herrn Dr. Seidl, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, und Fräulein Dr. Krauß, Universität Heidelberg, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

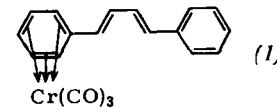
[4] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969);
Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 5 (1969).

[5] Den Herren Prof. Dr. Flück, Universität Stuttgart, und Priv.-Doz. Dr. Latscha, Universität Heidelberg, danken wir für Messungen und Diskussionen.

Dibenzo[*a,e*]cycloocten-Komplexe des Chroms und Molybdäns

Von J. Müller, P. Göser und M. Elian^[*]

Die π -Aromaten-Komplexe des Chroms sind allgemein wesentlich stabiler als seine π -Olefin-Komplexe. So führt z. B. die Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 1,4-Diphenylbutadien ausschließlich zum Tricarbonyl(1,4-diphenylbutadien)chrom(0) (1)^[1,2].



Mit Dibenzo[*a,e*]cycloocten^[3] (=L), dessen olefinisches π -Elektronensystem sterisch bedeutend besser zur Komplexbildung mit Chrom befähigt erscheint als das von Butadien, könnten wir erstmals den π -Aromaten- und den π -Olefin-Komplextyp nebeneinander darstellen.

Setzt man L mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom(0)^[4] (5-bis 6-facher Überschuss) in Di-n-butyläther 2 Std. bei 40°C unter Wasserstrahlvakuum um, so kristallisiert nach Abziehen des Äthers und Eluieren des Rückstandes mit warmem Hexan aus der dabei erhaltenen Lösung gelbes $\text{LCr}(\text{CO})_4$ (2) mit 90-proz. Ausbeute (bezogen auf L): Tetracarbonyl-dibenzo[*a,e*]cycloocten-chrom(0), $\text{Fp} = 141-143^{\circ}\text{C}$. (2) ist im Hochvakuum bei $80-100^{\circ}\text{C}$ fast unzerstört sublimierbar und thermisch stabiler als Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)chrom(0)^[5]. Beim Erhitzen in n-Decan oder Di-n-butyläther auf 140°C wandelt sich (2) jedoch unter CO-Abgabe während 1½ Std. in gelbes $\text{LCr}(\text{CO})_3$ (3) um: Tricarbonyl-dibenzo[*a,e*]cycloocten-chrom(0), $\text{Fp} = 168-170^{\circ}\text{C}$, durch Chromatographie in Benzol an Silicagel und Rekristallisation aus Methylenchlorid/Hexan.