

- [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^[*]

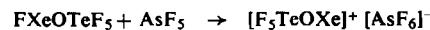
Xenondifluorid reagiert mit Hydroxo-Säuren wie HO SO₂F, HOClO₃ und HOPOF₂ im Verhältnis 1:1 unter HF-Abspaltung. Die xenonhaltigen Intermediärprodukte sind thermisch instabil; bei ihrem Zerfall entstehen entsprechende komplexe Peroxide oder Oxide (S₂O₅F₂, Cl₂O₇, P₂O₃F₄)^[1].

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

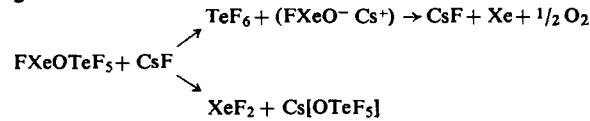


Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit ($K_p = 53^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $F_p = -24^\circ\text{C}$), die sich in einer Glasapparatur im Vakuum ohne Zersetzung destillieren lässt. IR (Flüssigkeitsfilm zwischen AgCl-Platten; Bereich 4000–400 cm⁻¹): 768 (st), 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).

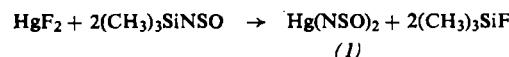
- [3] C. G. Barlow u. G. C. Holywell, J. organometallic Chem., im Druck.

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