

[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.* 1, 89 (1962); G. Kresze u. W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* 79, 109 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 149 (1967).

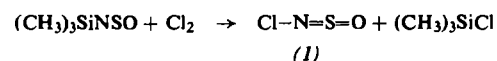
[2] O. J. Scherer u. P. Hornig, *Angew. Chem.* 78, 776 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 729 (1966).

[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⁾.

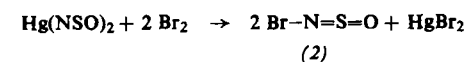


Bei -76°C werden in 30 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ unter Rühren 15,8 g flüssiges Chlor eingetropft, wobei in glatter Reaktion⁽¹⁾ entsteht, das neben dem zugleich gebildeten Trimethylchlorosilan nur durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden kann. Das Reaktionsgemisch läßt sich aber 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: $F_p = -80^\circ\text{C}$, $K_p = 65,5^\circ\text{C}$; 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, $\nu\text{S=O}$), 995 (s, $\nu\text{N=S}$), 676 (st, $\nu\text{N-Cl}$), 532 (st, δNSO), 359 (st, γ) und 187 cm^{-1} (st, δCINS).

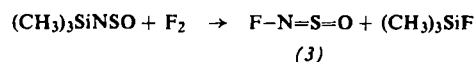
(1) reagiert heftig mit Quecksilber und explosionsartig mit Wasser. An der Luft erhitzt, verpufft es mit bläulich-weißer Flamme.

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: $F_p = -48^\circ\text{C}$, $K_p = 12^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. 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, $\nu\text{S=O}$), 1003 (s, $\nu\text{N=S}$), 621 (st, $\nu\text{N-Br}$), 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, $\nu\text{S=O}$), 1007 (sst, $\nu\text{N=S}$), 834 (st, $\nu\text{N-F}$), 606 (st, δNSO), 394 (st, γ) und 228 cm^{-1} (st, δFNS).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum⁽⁵⁾ zeigt bei Zimmertemperatur ein Triplett (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.* 1, 89 (1962).

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

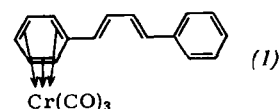
[4] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 81, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 5 (1969).

[5] Den Herren Prof. Dr. Fluck, 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. Elia[n]*

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⁾ ($=\text{L}$), dessen olefinisches π -Elektronensystem sterisch bedeutend besser zur Komplexbildung mit Chrom befähigt erscheint als das von Butadien, konnten 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), $F_p = 141-143^\circ\text{C}$. (2) ist im Hochvakuum bei $80-100^\circ\text{C}$ fast unzersetzt 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 $1\frac{1}{2}$ Std. in gelbes $\text{LCr}(\text{CO})_3$ (3) um: Tricarbonyl-dibenzo[a,e]cycloocten-chrom(0), $F_p = 168-170^\circ\text{C}$, durch Chromatographie in Benzol an Silicagel und Rekristallisation aus Methylenchlorid/Hexan.