

[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).

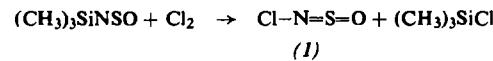
[2] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966).

[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<sup>[\*]</sup>

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Reaktion von Silylpseudohalogeniden mit verschiedenen Elementhalogeniden setzten wir Trimethylsilyl-sulfinylamin<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>, führt die Umsetzung des Silylsulfinylamins mit Chlor in nahezu quantitativer Ausbeute zum N-Chlor-sulfinylamin (1).

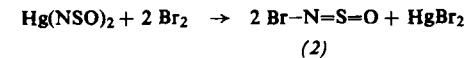


Bei  $-76^{\circ}\text{C}$  werden in 30 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  unter Röhren 15,8 g flüssiges Chlor eingetropft, wobei in glatter Reaktion (1) entsteht, das neben dem zugleich gebildeten Trimethylchlorosilan nur durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden kann. Das Reaktionsgemisch lässt sich aber auch durch partiellen Fluoraustausch mit  $\text{HgF}_2$  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<sup>[3]</sup> 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  $^{35}\text{Cl}$ ). 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,  $\delta\text{NSO}$ ), 359 (st,  $\gamma$ ) und 187  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\delta\text{CINS}$ ).

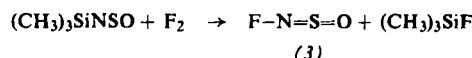
(1) reagiert heftig mit Quecksilber und explosionsartig mit Wasser. An der Luft erhitzt, verpufft es mit bläulich-weißer Flamme.

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<sup>[4]</sup> 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  $^{79}\text{Br}$ ] 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,  $\delta\text{NSO}$ ), 335 (st,  $\gamma$ ) und 161  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\delta\text{BrNS}$ ).

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



Das mit Stickstoff verdünnte Fluor wird bei  $-80^{\circ}\text{C}$  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 ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) 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,  $\delta\text{NSO}$ ), 394 (st,  $\gamma$ ) und 228  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\delta\text{FNS}$ ).

Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum<sup>[5]</sup> zeigt bei Zimmertemperatur ein Triplet (NF-Kopplung),  $\delta = -123,3 \text{ ppm}$ , bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  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 Soda-Fabrik, und Fräulein Dr. Krauß, Universität Heidelberg, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

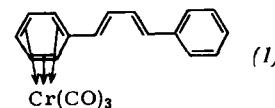
[4] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969);  
Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 5 (1969).

[5] Den Herren Prof. Dr. 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. Elian<sup>[\*]</sup>

Die  $\pi$ -Aromaten-Komplexe des Chroms sind allgemein wesentlich stabiler als seine  $\pi$ -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)<sup>[1,2]</sup>.



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

Setzt man L mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom(0)<sup>[4]</sup> (5-bis 6-facher Überschuss) in Di-n-butyläther 2 Std. bei  $40^{\circ}\text{C}$  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 unzerstet sublimierbar und thermisch stabiler als Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)chrom(0)<sup>[5]</sup>. Beim Erhitzen in n-Decan oder Di-n-butyläther auf  $140^{\circ}\text{C}$  wandelt sich (2) jedoch unter CO-Abgabe während 1/2 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 Methylchlorid/Hexan.