

Nitrosyl-hydrogenfluorid

Von Prof. Dr. F. SEEL¹⁾, Dr. W. BIRNKRAUT
und Dipl.-Chem. D. WERNER

Institute für Anorganische Chemie der T.H. Stuttgart
und der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Neben der Verbindung NOF·3HF^{1,2)}, dem Hauptanteil des bei 94°C/733 Torr siedenden azeotropen Gemisches NOF·3,1HF, konnte aus Lösungen, die durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit fl. Fluorwasserstoff entstehen, destillativ weiterhin die bei 68°C/730 Torr siedende Verbindung NOF·6HF²⁾ erhalten werden. Diese entsteht auch bei der Destillation einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in flüss. Fluorwasserstoff. Beide Fluorwasserstoff-„Solvate“ des Nitrosylfluorids stehen in Fluorwasserstoff-Lösung nicht miteinander im Gleichgewicht: NOF·3HF kann aus HF-Lösung durch Destillation quantitativ wiedergewonnen werden. Ebenso wandelt sich NOF·6HF bei Destillation oder bei Einwirkung von Nitrosylchlorid nicht in NOF·3HF um. Durch Einleiten von NOF in NOF·3HF konnte keine Verbindung mit größerem NOF-Gehalt erhalten werden.

NOF·3HF und NOF·6HF besitzen im Gegensatz zu Fluorwasserstoff normale Trouton-Konstanten (21 bzw. 22 cal/Grad) und normale Verdampfungsentropien (25 cal/Grad). Im IR-Spektrum des flüssigen NOF·3HF ist die charakteristische Frequenz der NO-Doppelbindung (1804/1797 cm⁻¹) gegenüber der Frequenz von gasförmigem NOF (1844 cm⁻¹)³⁾ nur wenig verschoben.

| | | | | | |
|-----------------------------------|-----|--|----|-----|---|
| Be | ++ | BeF ₂ ·2 NOF | V | + | VF ₃ ·NOF |
| B | + | BF ₃ ·NOF | Mo | ++ | MoF ₆ ·NO |
| Al | + | AlF ₃ | W | + | WF ₆ ·2 NOF |
| Ga | + | GaF ₃ | U | ++ | UF ₆ ·NO |
| Si, Ge, Sn | +++ | Si(Ge, Sn)F ₄ + Si(Ge, Sn)F ₄ ·2NOF | Mn | + | MnF ₃ |
| P ₄ , P _{rot} | +++ | PF ₅ ·NOF | Fe | ++ | FeF ₃ ·NOF |
| As, Sb | +++ | As(Sb)F ₅ ·NOF | Cu | + | CuF ₂ |
| Bi | ++ | BiF ₃ | Zn | (+) | ZnF ₂ |
| Te | ++ | TeF ₄ ·NOF | Cd | + | CdF ₂ |
| Ti, Zr | ++ | Ti(Zr)F ₄ + Ti(Zr)F ₄ ·2 NOF | Hg | +++ | Hg ₂ F ₂ + HgF ₂ |

| | | |
|---|-----|--|
| KF | +++ | NOF + KF(HF) _n |
| KCl, KBr, KJ | +++ | NOCl, NOBr, NO + J ₂ |
| CuCl, CuBr, CuJ | ++ | CuF ₂ (+ NOX) |
| BF ₃ | +++ | BF ₃ ·NOF |
| SiCl ₄ | +++ | SiF ₄ + SiF ₄ ·2 NOF + NOCl |
| P(As, Sb)Cl ₃ , SbCl ₅ | +++ | P(As, Sb)F ₆ + NOCl + NO |
| BrF ₃ | +++ | BrF ₃ ·NOF |
| JCl ₃ | +++ | JF ₅ ·NOF + J ₂ + NOCl |
| BeO | ++ | BeF ₂ ·2 NOF(+ N ₂ O ₃) |
| SiO ₂ , Glas | +++ | SiF ₄ (+ N ₂ O ₃) |
| As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ | ++ | As(Sb)F ₅ ·NOF |
| U ₃ O ₈ | ++ | NOUF ₆ + UO ₂ F ₂ ·2 NOF |
| SOCl ₂ | ++ | SOF ₂ |
| HClO ₄ (+ H ₂ O) | +++ | NOClO ₄ (·H ₂ O) |

Keine Reaktion tritt ein mit Mg, CGraphit, Pb, S, den Halogenen, Co, Ni, Pt, Ag sowie mit Ag(Au)Cl(Br, J) und SO₂Cl₂.

Tabelle 1. Umsetzungen von NOF·3HF in flüssiger Phase zwischen 20 und 120 °C (+++ sehr rasche, ++ rasche, + langsame Umsetzung)

Umsetzungen von NOF·3HF sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die reinen Verbindungen NOF·3HF und NOF·6HF geben die charakteristische Reaktion des Nitrosyl-Ions nicht mehr (dieses ist in flüss. Fluorwasserstoff nur in Form des Hydrates NO⁺·OH₂ beständig, das im nahen UV eine intensive und breite „charge-transfer“-Bande zeigt⁴⁾).

Eingegangen am 22. September 1961 [Z 166]

¹⁾ 2. Mitteilung. 1. Mitteilung: F. Seel u. W. Birnkraut, Angew. Chem. 73, 531 [1961]. — ²⁾ Vgl. auch L. G. Anello, J. Gordon, H. R. Nychka u. C. Woolf, Abstr. 140th Meet. Amer. Chem. Soc. 1961, 18 M. — ³⁾ P. J. H. Woltz, J. chem. Physics 20, 378 [1952]. — ⁴⁾ F. Seel u. R. Winkler, Z. physik. Chem. [Frankfurt a. M.] 25, 217 [1960].

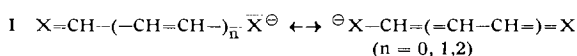
Carbaniono-methine, eine neue Klasse von Polymethinfarbstoffen


Von Doz. Dr. CH. JUTZ und cand. chem. H. AMSCHLER

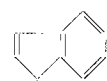
Institut für Organische Chemie der T.H. München

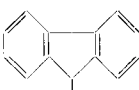
Carbaniono-methine vom Typ I sind tiefgefärbte, nur aus C und H-Atomen aufgebaute Farbstoffanionen. Die Ladungsstabilisierung beruht auf Mesomerie (Ausbildung quasiaromatischer Carbocyclen als begrenzende Systeme der Methinkette). R. Kuhn und Mitarbeiter¹⁾ haben über die ersten beiden Vertreter (Ic, n = 0; n = 1) bereits berichtet.

Carbaniono-methine lassen sich in einer einstufigen, direkt zu den Anionen führenden Synthese in ca. 90 % Ausbeute darstellen. Umsetzung von 2 Äquivalenten Cyclopentadien-natrium oder -lithium (bzw. Inden-lithium oder Fluoren-lithium) mit 1 Äquivalent N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-formamidinium-Salz (Perehlo-

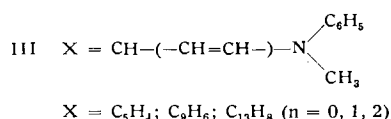
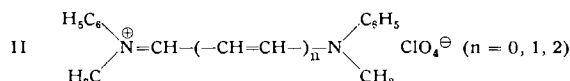


a: X =  n = 0, Orange; n = 1, rot; n = 2, blau

b: X =  n = 0, rot; n = 1, blau; n = 2, grün

c: X =  n = 0, rot; n = 1, blau; n = 2, grün

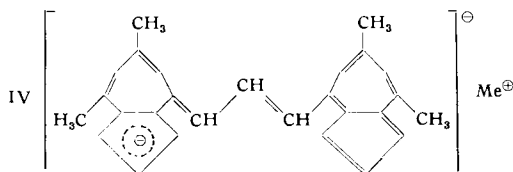
rat oder Fluoroborat) bzw. dessen vinylogenen Verbindungen (II) in Tetrahydrofuran führt über die N-Methylanilino-fulvene (III) unter Abspaltung von 2 Äquivalenten Methylanilin zu den Lösungen der Carbanionen (I).



Die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Carbanionen steigt mit zunehmender Länge der Polymethinkette und ist am geringsten bei den Cyclopentadien-Derivaten. Bei diesen können allerdings die den Carbanionen zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe nicht isoliert werden, denn beim Ansäuern tritt sofort Polymerisation ein. Auch die Kohlenwasserstoffe der Inden-Reihe waren, abgesehen vom niedrigsten Glied, bisher nicht rein zu fassen.

Die Spektren der Carbanionen zeigen die typische intensive Methin-Bande. Sie wird bei Verlängerung der Polymethin-Kette um eine Vinyl-Gruppe um ca. 75 bis 100 mμ nach längeren Wellen verschoben (Regel von H. Kuhn)²⁾. Aus Fulvenen des Typs III und 1 Äquivalent der Alkalimetallverbindung von Cyclopentadien, Inden und Fluoren lassen sich gemischte Carbanionomethin-Farbstoffe darstellen.

Nach dem gleichen Verfahren gelang die Darstellung des Bis-azulenyl-polymethin-Carbanions IV.



Über diese Arbeiten sowie über die Darstellung längerer Ketten und in der Methin-Kette substituierter Carbaniono-methine berichten wir an anderer Stelle.

Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 163]

¹⁾ Richard Kuhn u. Herbert Fischer, Angew. Chem. 73, 435 [1961]; Richard Kuhn, ebenda 73, 658 [1961]. — ²⁾ Hans Kuhn, Helv. chim. Acta 31, 1441 [1948]; Z. Elektrochem. 53, 165 [1949].