

## **Nitrosyl-hydrogenfluorid**

Von Prof. Dr. F. SEEL<sup>1</sup>), 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  $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}^1,2)$ , dem Hauptanteil des bei  $94^\circ\text{C}/733$  Torr siedenden azeotropen Gemisches  $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$ , konnte aus Lösungen, die durch Umsetzung von Nitrosylechlorid mit fl. Fluorwasserstoff entstehen, destillativ weiterhin die bei  $68^\circ\text{C}/730$  Torr siedende Verbindung  $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}^2)$  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:  $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$  kann aus HF-Lösung durch Destillation quantitativ wieder-gewonnen werden. Ebenso wandelt sich  $\text{NOF}\cdot 6\text{HF}$  bei Destillation oder bei Einwirkung von Nitrosylechlorid nicht in  $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$  um. Durch Einleiten von  $\text{NOF}$  in  $\text{NOF}\cdot 3\text{HF}$  konnte keine Verbindung mit größerem  $\text{NOF}$ -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 ( $1804/1797 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber der Frequenz von gasförmigem NOF ( $1844 \text{ cm}^{-1}$ ) nur wenig verschoben.

Be	++	$\text{BeF}_2 \cdot 2 \text{NOF}$	V	+	$\text{VF}_x \cdot \text{NOF}$
B	+	$\text{BF}_3 \cdot \text{NOF}$	Mo	++	$\text{MoF}_6 \cdot \text{NO}$
Al	+	$\text{AlF}_3$	W	+	$\text{WF}_6 \cdot 2 \text{NOF}$
Ga	+	$\text{GaF}_3$	U	++	$\text{UF}_6 \cdot \text{NO}$
Si, Ge, Sn	+++	$\text{Si}(\text{Ge, Sn})\text{F}_4 +$	Mn	+	$\text{MnF}_3$
		$\text{Si}(\text{Ge, Sn})\text{F}_4 \cdot 2 \text{NOF}$	Fe	++	$\text{FeF}_3 \cdot \text{NOF}$
$\text{P}_4, \text{P}_{\text{rot}}$	+++	$\text{PF}_5 \cdot \text{NOF}$	Cu	+	$\text{CuF}_2$
As, Sb	+++	$\text{As}(\text{Sb})\text{F}_5 \cdot \text{NOF}$	Zn	(+)	$\text{ZnF}_2$
Bi	++	$\text{BiF}_3$	Cd	+	$\text{CdF}_2$
Te	++	$\text{TeF}_4 \cdot \text{NOF}$	Hg	+++	$\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{HgF}_2$
Ti, Zr	++	$\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 +$			
		$\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 \cdot 2 \text{NOF}$			

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

Keine Reaktion tritt ein mit Mg, C<sub>Graphit</sub>, Pb, S, den Halogenen, Co, Ni, Pt, Ag sowie mit Ag(Au)Cl(Br, J) und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

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

Umsetzungen von NOF<sub>3</sub>HF sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die reinen Verbindungen NOF<sub>3</sub>HF und NOF<sub>6</sub>HF geben die charakteristische Reaktion des Nitrosyl-Ions nicht mehr (dieses ist in flüss. Fluorwasserstoff nur in Form des Hydrates NO<sup>+</sup>.OH<sub>2</sub> beständig, das im nahen UV eine intensive und breite „charge-transfer“-Bande zeigt<sup>4</sup>).

Eingegangen am 22. September 1961 [Z 166]

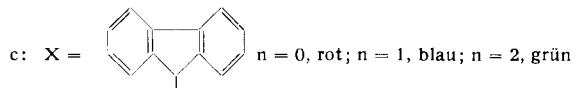
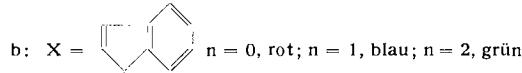
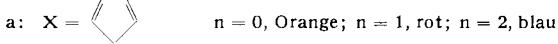
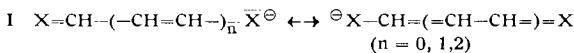
## Carbaniono-methine, eine neue Klasse von Polymethinfarbstoffen

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

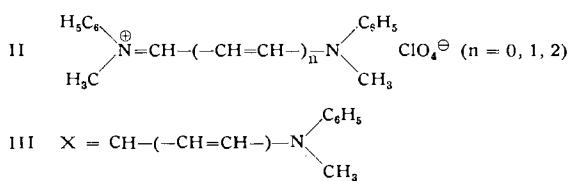
Institut für Organische Chemie der T.H. München

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 Mitarbeiter<sup>1)</sup> 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 (Perchlorat,



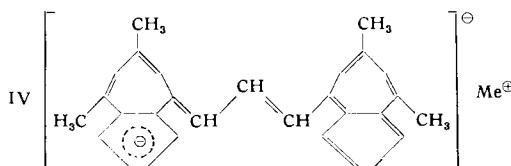
rat oder Fluoroborat) bzw. dessen vinylogen Verbindungen (II) in Tetrahydrofuran führt über die N-Methylanilino-fulvene (III) unter Abspaltung von 2 Äquivalenten Methylanilin zu den Lösungen der Carbanionen (I).



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 Ansäubern 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  $\mu\mu$  nach längeren Wellen verschoben (Regel von *H. Kuhn*)<sup>2</sup>). 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 langerkettiger und in der Methin-Kette substituierter Carbaniono-methine berichten wir an anderer Stelle.

Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 163]

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