

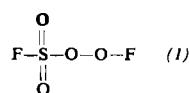
# ZUSCHRIFTEN

## Sulfuryl-fluorid-fluorperoxyd

Von Dr. R. Gatti, Dr. E. H. Staricco, Dr. J. E. Sicre und Prof. Dr. H. J. Schumacher

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia Universidad Nacional de La Plata (Argentinien)

Bestrahlt man bei Zimmertemperatur ein Gemisch von Fluormonoxyd und Schwefeltrioxyd mit Licht der Wellenlänge 365 m $\mu$ , so bildet sich nahezu quantitativ Sulfuryl-fluorid-fluorperoxyd (1).



(1) entsteht durch stufenweise Anlagerung je eines Fluoratoms und eines FO-Radikals, die primär durch Photolyse des Fluormonoxydes gebildet werden, an ein Schwefeltrioxyd-Molekül. Intermediär bildet sich das Radikal  $\text{FSO}_3^{\cdot}$ . Die Quantenausbeute der Reaktion ist 1,0 Molekül/hv.

(1) ist eine schwach gelb-grüne Flüssigkeit von Siedepunkt 0 °C;  $\log p(\text{Torr}) = 6,781 - \frac{1063}{T}$  Es ist unterhalb etwa 50 °C thermisch stabil. Sein IR-Spektrum, sein Verhalten in neutraler Lösung sowie der gemessene Oxydationswert gegenüber einer neutralen wässrigen KJ-Lösung zeigen, daß ihm die angegebene Struktur zukommt.

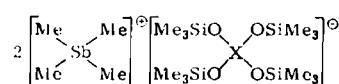
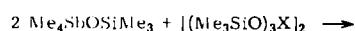
Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 399]

## Heterosiliconate mit antimonorganischem Kation [1]

Von Dr. H. Schmidbaur

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung von Alkaliorganosilanaten mit Organosiloxy-Verbindungen dreiwertiger Metalle [2] haben wir neuartige Heterosiliconat-Anionen dargestellt, deren monomeres Siloxanskelett den Bausteinen der polymeren Feldspäte entspricht. Es gelang uns jetzt Salze zu synthetisieren, in denen diese mit organischen Gruppen abgesättigten Bruchstücke des Feldspatgitters metallorganischen Kationen gegenüberstehen. Heptamethyl-stibiosiloxan [3] reagiert mit äquivalenten Mengen Tris-trimethyl-siloxy-aluminium, -gallium oder -eisen in  $\text{CCl}_4$ -lösung bereits bei Raumtemperatur und es scheiden sich wohl ausgebildete Kristalle von Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-alanat, -gallat oder -ferrat ab:



(Me = Methyl. X = Al, Ga, Fe). Tabelle 1 zeigt die physikalischen Daten der gut luftbeständigen und in organischen

Tabelle 1. Stibonium-heterosiliconate

	Fp [°C]	Subl.-Temp./Torr	Farbe
$[\text{Me}_4\text{Sb}]^{\oplus}[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4]^{\ominus}$ (1)	180,5	180 °/1	farblos
$[\text{Me}_4\text{Sb}]^{\oplus}[\text{Ga}(\text{OSiMe}_3)_4]^{\ominus}$ (2)	190,5	190 °/1	farblos
$[\text{Me}_4\text{Sb}]^{\oplus}[\text{Fe}(\text{OSiMe}_3)_4]^{\ominus}$ (3)	193	190 °/1	gelblich

Lösungsmitteln löslichen Verbindungen. Daraus konnte zunächst auf einen komplexen homöopolaren Aufbau geschlossen werden.

<sup>1</sup>H-NMR-spektren und Röntgenstrukturanalysen beweisen aber den rein ionischen Aufbau der neuen Heterosiliconate. (1) und (2) zeigen je zwei scharfe NMR-Signale (Integralverhältnisse 1:3), was die Gleichwertigkeit aller vier Methylgruppen am Antimon und aller vier Siloxygruppen am Aluminium bzw. Gallium eindeutig nachweist [4]. Die Dimensionen der Kristallelementarzellen und die Symmetrieverhältnisse der isomorph ortho-rhombisch gebauten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [5]. Eine zweidimensionale Kristallanalyse von (1) zeigte den Aufbau aus

Tabelle 2. Elementarzellen und Symmetrieverhältnisse [5]

	a[Å]	b[Å]	c[Å]	U[Å] <sup>3</sup>	d <sub>gem.</sub>	d <sub>ber.</sub>	Z	Raumgruppe
(1)	13,412	11,884	9,89 <sub>9</sub>	1578	1,17	1,191	2	P <sub>mnn</sub> *
(2)	13,450	11,936	9,86 <sub>9</sub>	1584	1,26	1,275	2	P <sub>mnn</sub>
(3)	13,50 <sub>8</sub>	11,953	9,816	1585	1,25	1,246	2	P <sub>mnn</sub>

ideal tetraedrisch gebauten Tetramethylstibonium-Kationen und Tetrakis-trimethylsiloxy-alanionen nahezu gleicher Größe. Die Bindungsabstände berechneten sich zu Sb-C 2,20, Al-O 1,79, Si-O 1,56 und Si-C 1,88 Å. Der Winkel Al-O-Si beträgt 147°, alle anderen Winkel sind fast reine Tetraederwinkel. Die Bindungslängen und -winkel des neuartigen Organosilico-aluminat-Anions entsprechen damit fast genau den Abmessungen von rein anorganischen Alkalialumosilicaten und von Quarz [5].

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 400]

[1] Über Organometalloxane, XI, X. Mitt. H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chemie 74, 589 (1962).

[2] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962); 74, 589 (1962); J. Amer. chem. Soc. 84, 3600 (1962).

[3] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 655 (1961).

[4] Varian A 60, Konz. 0,4% in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$ , TMS als int. Standard. (3) ist paramagnetisch.

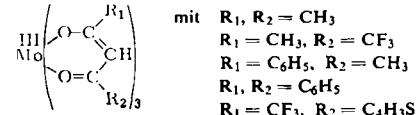
[5] Dr. P. J. Wheatley, Monsanto Research S.A., Zürich, sind wir für die Ausführung dieser Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet. Ausführl. Publik. im J. Chem. Soc. (London).

## Molybdän(III)-Komplexverbindungen mit 1,3-Diketonen

Von Dipl.-Chem. K. Christ und Prof. Dr. H. L. Schläfer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Wir haben folgende Innerkomplexe des III-wertigen Molybdäns dargestellt:



Verwendet wurden die Diketone: (1) Acetylacetone [1], (2) Trifluoracetylacetone, (3) Benzoylaceton, (4) Dibenzoylmethan, (5) Thenoyltrifluoracetone.

(1) und (2) wurden in wässriger methanolischer Lösung mit  $\text{K}_3[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$  unter Abpufferung der entstehenden Säure mit Ammoniumacetat bei Zimmertemperatur umgesetzt. Die Verbindungen fallen nach längerem Stehen aus. Molybdän(III)-trisacetylacetonat wurde aus einem Gemisch von n-Hexan/Tetrahydrofuran(2:1) und Molybdän(III)-tristrifluoracetylacetonat aus n-Hexan umkristallisiert.

