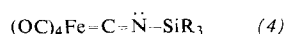
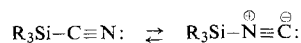


und Tetracarbonyltrimethylsilylisonitril-eisen (4) zu isolieren, das mit der von Seyferth [3] dargestellten Verbindung übereinstimmt.



Unseres Wissens sind die Reaktionen von (1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die ersten Umsetzungen von Metallcarbonylen, bei denen keine Verdrängung des CO, sondern eine Substitution des Carbonylsauerstoffs ohne Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgt. Die Isolierung von (4) spricht ferner dafür, daß Trimethylsilylcyanid bei der Synthese [3] von (4) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und R_3SiCN als Isonitril reagiert und daß für diese heutzutage vornehmlich als Cyanid formulierte Verbindung mindestens ein Gleichgewicht



mit leicht wandernder Trimethylsilylgruppe angenommen werden muß.

Eingegangen am 26. März 1965 [Z 952]

[1] 49. Mitteilung zur Chemie der SiN-Verbindungen. – 48. Mitteilung: U. Wannagat, W. Veigl u. H. Bürger, Mh. Chem., im Druck.

[2] U. Wannagat, H. Kuckertz, C. Krüger u. J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. 333, 54 (1964).

[3] D. Seyferth u. N. Kahlen, J. Amer. chem. Soc. 82, 1080 (1960).

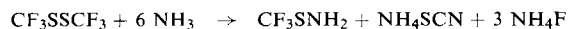
Darstellung und Eigenschaften von Tris-(trifluormethansulphenyl)-amin

Von Dr. Dr. A. Haas, Dr. M. E. Peach und cand. chem. P. Schott

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

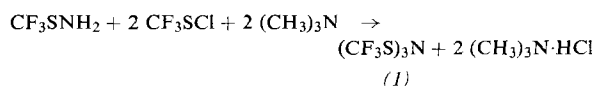
Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen CF_3SCI und NH_3 im Bombenrohr bei -45°C entsteht CF_3SNH_2 , bei 20°C erhält man $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ [1]. Diese Methode eignet sich jedoch nicht, um beide Verbindungen im präparativen Maßstab herzustellen.

Wir fanden, daß CF_3SNH_2 mit 80% Ausbeute beim Einleiten von CF_3SCI in flüssiges Ammoniak bei -80°C entsteht. Bei der Umsetzung von CF_3SSCF_3 mit NH_3 im Bombenrohr bei Raumtemperatur bilden sich CF_3SNH_2 sowie NH_4SCN und NH_4F :



Stöchiometrische Mengen CF_3SNH_2 und CF_3SCI reagieren in Anwesenheit von Trimethylamin als HCl-Fänger zu $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$.

Analog gelang es erstmals, das Tris-(trifluormethansulphenyl)-amin (1) aus CF_3SCI und CF_3SNH_2 oder $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ nach



im Bombenrohr, bei 20°C herzustellen.

Die Verbindung ist eine gelbe, an der Luft beständige, in Benzol und Nitrobenzol lösliche Flüssigkeit, die auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen identifiziert wurde. Die ermittelten Dampfdrucke werden durch die Gleichung

$$\log p = 7,55 - 1740/T$$

wiedergegeben. Hieraus wurde ein Siedepunkt von $99,6^\circ\text{C}/760$ Torr extrapoliert, der mit dem gemessenen ($99,0^\circ\text{C}/754$ Torr) gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme errechnete sich zu 7960 cal/Mol . Die Trouton-Konstante beträgt $21,36 \text{ cal/Grad}\cdot\text{Mol}$.

Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt starke Absorptionen bei 1184 cm^{-1} (sst) [2], 1166 (sst), 1135 (sh), 1120 (sst), 844 (st), 757 (st) und 479 (m).

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 958]

[1] H. J. Emeléus u. S. N. Nabi, J. chem. Soc. (London) 1960, 1103.

[2] sst = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Azido-Komplexe von Mangan(II) und Palladium(II) [1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. K. Feldl und Dr. E. Schuierer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Bisher wurden nur wenige homogene Azido-Verbindungen der Übergangsmetalle isoliert [2]. Durch Umsetzung von Silberazid mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MnBr}_4]$ in Aceton konnte nunmehr farbloses Tetraazidomanganat(II) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]$ erhalten werden. Die in Wasser und Aceton leicht lösliche Verbindung ist nicht schlagempfindlich. In Übereinstimmung mit seinem tetraedrischen Bau wurde für das $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Anion nur eine asymmetrische N_3 -Valenzschwingung (ν_3) bei 2062 cm^{-1} (Lösung in Aceton) sowie Paramagnetismus entsprechend fünf ungepaarten Elektronen gefunden.

Aus wäßrigen Lösungen von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 (Molverhältnis 1:4) wurde mit Tetraphenylarsoniumchlorid Triazidopalladat(II) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Pd}(\text{N}_3)_3]$ ausgefällt; mit dem zweiwertigen Kation $[\text{Fephen}_3]^{2+}$ erhält man rotes unlösliches Tetraazidopalladat(II) $[\text{Fephen}_3][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$. Die Verbindungen sind diamagnetisch und nicht explosiv; in der Flamme verpuffen sie heftig. Dagegen detoniert das braune unlösliche $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, das beim Versetzen von wäßrigen Palladiumnitratlösungen mit NaN_3 zunächst entsteht, bei Berührung äußerst heftig [3]. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Pd}(\text{N}_3)_3]$ kristallisiert in braunen Nadeln und ist in Aceton und Chloroform mit gelbroter Farbe leicht löslich; der Salzcharakter der Verbindung ergibt sich aus der Leitfähigkeit in Aceton ($129 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$). Im IR-Spektrum (Lösung in Aceton) treten zwei ν_3 -Azidbanden bei 2069 und 2025 cm^{-1} auf; demnach kann $[\text{Pd}(\text{N}_3)_3]^-$ nicht trigonal-planar gebaut sein [*].

Mit Triphenylphosphin reagieren wäßrige Lösungen von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 , in denen bereits früher die Ionen $[\text{Pd}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ vermutet worden waren [4], unter Substitution von Azidoliganden und Bildung der gelben diamagnetischen Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$. Das Auftreten von nur einer Azidbande bei 2033 cm^{-1} (Lösung in Chloroform) spricht für eine trans-planare Struktur dieses unpolaren Komplexes.

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 954]

[1] 9. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen. – 8. Mitteilung: W. Beck u. K. Feldl, Z. Naturforsch. 20b, 272 (1965).

[2] F. A. Cotton u. M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 1777 (1961); F. Kröhnke u. B. Sander, Z. anorg. allg. Chem. 334, 66 (1964).

[3] Vgl. auch R. G. Clem u. E. H. Huffman, J. inorg. nuclear Chem. 27, 365 (1965).

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol deuten auf eine dimere Struktur.

[4] F. G. Sherif u. K. F. Michail, J. inorg. nuclear Chem. 25, 999 (1963).