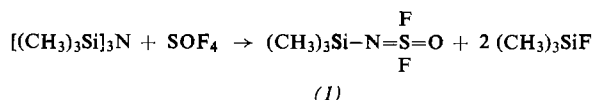


Neue Imidoschwefeloxiddifluoride

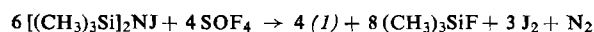
Von Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer^[*]

In der Regel werden Silicium-Stickstoff-Bindungen von Nichtmetallhalogeniden sowie von Halogenen angegriffen und gespalten^[1]. Als eine der wenigen Ausnahmen, bei welchen eine Si-N-Bindung und eine Element-Halogen-Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft im selben Molekül enthalten sind und dennoch weder inter- noch intramolekular miteinander reagieren, gelang uns die Darstellung des Trimethylsilyl-imidoschwefeloxiddifluorids (1) aus Tris(trimethylsilyl)amin und Schwefeloxiddifluorid.



Die Umsetzung verläuft im Autoklaven oberhalb Raumtemperatur unter mäßiger Wärmeentwicklung mit einer Ausbeute von 85% (1).

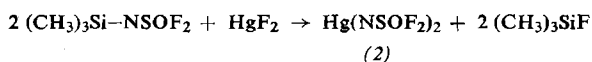
Auch bei der Reaktion von N-Halogen-bis(trimethylsilyl)aminen mit Schwefeloxiddifluorid erhält man (1), und zwar am günstigsten (87% Ausbeute) aus N-Jod-bis(trimethylsilyl)amin^[2].



Die Reaktionsgleichung wurde durch quantitative Bestimmung auch der Nebenprodukte gesichert.

(1) ist eine wasserklare, wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeit: Fp = -92°C, Kp = 85.5°C. Sie wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums^[3] identifiziert [m/e = 173 (R₃SiNSOF₂ 1.8%), 158 (R₂SiNSOF₂ 80%), 128 (SiNSOF₂ 2.7%), 81 (NSOF oder RSiF₂ 90%) und 77 (R₂SiF 100%) neben anderen typischen Bruchstücken; 75 eV]. Sowohl durch die wichtigsten Absorptionen im IR-Spektrum [gasförmig: 1495 (sst, ν_{SO}), 1275 (s, ν_{NS}), 852 (sst, ν_{as}), 819 cm⁻¹ (sst, ν_s)] und die entsprechenden Raman-Linien^[3] (flüssig: 1480, 1275, 853 und 810 cm⁻¹), als auch durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum (δ = -55.9 ppm gegen CFCl₃, intern, bei 20°C) wird die Struktur (1) zu Ungunsten der zunächst wegen der großen Stabilität als wahrscheinlicher angenommenen isomeren Verbindung (CH₃)₃Si-O-SF₂≡N bewiesen. Im Autoklaven erhitzt, zerfällt (1) zwischen 250 und 400°C in (CH₃)₃SiF, SOF₂, N₂, SO₂ und S.

Ein weiterer Hinweis auf die Struktur ergibt sich aus der Umsetzung von (1) mit Quecksilber(II)-fluorid in Methylenchlorid, wobei quantitativ Quecksilber-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (2) entsteht.



Diese Reaktion entspricht der Darstellung von Hg(NSO)₂^[4]. (2) bildet farblose, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle^[5]: Fp = 108°C; Subl. im Hochvakuum bei 130°C. An der Luft beginnt die Zersetzung oberhalb 170°C. Bei der Pyrolyse von (2) im Hochvakuum bei 400–600°C entstehen an gasförmigen Produkten nur SO₂, NSF und etwas SiF₄ (aus dem Glas) neben Hg, HgF₂, S und SN-Polymeren. (2) ist in Tetrahydrofuran und Äther sehr gut, in Methylenchlorid mäßig, in Chloroform kaum und in Petroläther nicht löslich. Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und Massenspektrum^[3] [m/e = 398–404 (Hg(NSOF₂)₂ 4.2%), 298–304 (HgNSOF₂ 6.1%) und 198 bis 204 (Hg 100%) neben schwächeren Signalen; 75 eV]. Im Einklang mit der Struktur sind die Daten des IR- und

des Raman-Spektrums^[3] [IR, Nujol: 1397 (sst, ν_{as}SO), 1362 (s, ν_sSO), 1231 (s, ν_{as}SN) und 1198 cm⁻¹ (s, ν_sSN); Raman, fest: 1396 s, 1365 s, 1235 sst und 1191 cm⁻¹ m] sowie das ¹⁹F-NMR-Spektrum^[3] (δ = -58.7 ppm in Methylenchlorid gegen CFCl₃, extern).

Die Imidoschwefeloxiddifluoride (1) und (2) gehen die früher von uns beschriebene Art von Umsetzungen mit Halogenen und Halogenverbindungen ein^[6].

Eingegangen am 31. Juli 1970 [Z 284]

[*] Dr. K. Seppelt und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[1] Zusammenfassung: O. J. Scherer, *Organometal. Chem. Rev. A* 3, 281 (1968).

[2] Vgl. K. Seppelt, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.

[3] Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. R. Geist, für die der Raman-Spektren Herrn Dr. H. Eysel, für die der ¹⁹F-NMR-Spektren Herrn Doz. Dr. H. P. Latscha, alle Heidelberg, sowie Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Stuttgart, sehr herzlich.

[4] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 81, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 376 (1969).

[5] Röntgen-Strukturuntersuchung: M. Ziegler, noch unveröffentlicht.

[6] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 81, 331 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 376 (1969).

Kristall- und Molekülstruktur von Zn₇O₈(CH₃)₁₄ – ein Dicuban^[*]

Von Manfred L. Ziegler und Johannes Weiss^[*]

Coates und Ridley^[1] isolierten als ein Produkt der Reaktion von Dimethylzink mit Methanol die Verbindung Zn₄O₄(CH₃)₈, die nach Röntgen-Untersuchungen von Shearer und Spencer^[2] Cuban-Struktur besitzt.

Wie Eisenhuth und van Wazer^[3] zeigen konnten, entsteht bei dieser Methanolyse ein weiteres Produkt der Zusammensetzung Zn₇O₈(CH₃)₁₄. Aufgrund des NMR-Spektrums wurde hierfür eine Dicuban-Struktur angenommen.

In der triklinen Elementarzelle (a = 10.08, b = 8.76, c = 10.61 Å; α = 115.4, β = 117.3, γ = 92.1°; Raumgruppe C₂¹ – P₁) ist eine Formeleinheit Zn₇O₈(CH₃)₁₄. Wegen der außerordentlichen Hydrolyse-Empfindlichkeit der Substanz mußte der für die Messungen verwendete Kristall in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen werden.

Die am Weissenberg-Aufnahmen („multiple-film“-Methode) um die a-Achse erhaltenen Intensitäten von 1225 unabhängigen Reflexen wurden visuell geschätzt und in der üblichen Weise korrigiert. Für Absorption und Extinktion wurde keine Korrektur durchgeführt.

Da bei 2-zähliger allgemeiner Punktlage nur eine Formeleinheit in der Elementarzelle gefunden wird, muß das Molekül selbst zentrosymmetrisch sein, und ein Zinkatom sich im Symmetriezentrum aufhalten. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ergab die Lagen der Zinkatome, und aus Fourier-Synthesen gingen die Lagen der restlichen Atome hervor. Anschließend wurde die Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der R-Wert beträgt nach dem letzten Zyklus unter Einschluß aller beobachteten F(hkl) 0.10.

Wie die röntgenographische Interpretation zeigt, liegt tatsächlich die bisher noch nicht beobachtete Struktur eines Dicubans vor.

Die Würfel sind verzerrt. Die Winkel Zn–O–Zn sind alle kleiner als 90° (81–80°). Die Winkel O–Zn–O sind alle

Tabelle 1. Atomkoordinaten.

	x	y	z
Zn ¹	0	0	0
Zn ²	0.2594 (4)	0.3167 (3)	0.1221 (3)
Zn ³	-0.0103 (4)	0.1282 (3)	-0.2375 (3)
Zn ⁴	0.2328 (4)	-0.0558 (3)	-0.1274 (3)
O ¹	0.0198 (17)	0.2338 (15)	-0.0033 (14)
O ²	0.2409 (12)	0.0733 (9)	0.1009 (8)
O ³	0.2320 (19)	0.1838 (17)	-0.1134 (14)
O ⁴	-0.0032 (18)	-0.0972 (16)	-0.2274 (14)
C ¹	-0.0636 (31)	0.3535 (26)	0.0477 (25)
C ²	0.3460 (36)	0.0440 (32)	0.2306 (23)
C ³	0.3154 (33)	0.2777 (28)	-0.1562 (27)
C ⁴	-0.1027 (32)	-0.2658 (27)	-0.3720 (24)
C ⁵	0.4085 (36)	0.5488 (30)	0.3016 (31)
C ⁶	-0.1441 (38)	0.1579 (34)	-0.4255 (25)
C ⁷	0.3233 (33)	-0.2438 (29)	-0.2021 (25)

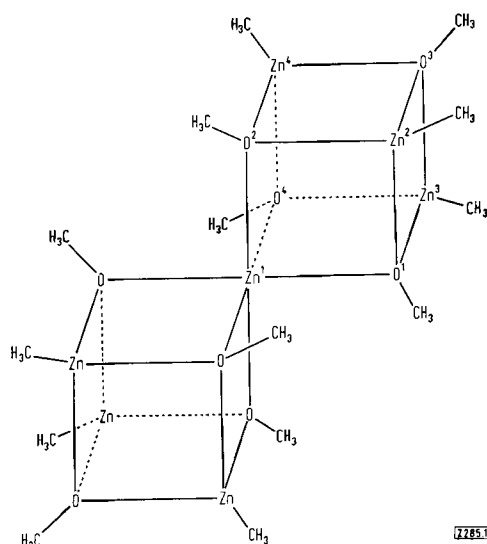


Tabelle 2. Zn—Zn- und Zn—O-Abstände in Å.

Zn ¹ —Zn ²	3.068 (3)	Zn ² —Zn ³	3.033 (3)
Zn ¹ —Zn ³	3.134 (4)	Zn ² —Zn ⁴	3.095 (4)
Zn ¹ —Zn ⁴	3.173 (4)	Zn ³ —Zn ⁴	3.033 (5)
Zn ¹ —O ¹	2.068 (15)	Zn ³ —O ¹	2.103 (16)
Zn ¹ —O ²	2.077 (11)	Zn ³ —O ³	2.069 (17)
Zn ¹ —O ⁴	2.170 (17)	Zn ³ —O ⁴	2.026 (16)
Zn ² —O ¹	2.039 (15)	Zn ⁴ —O ²	2.147 (16)
Zn ² —O ²	2.038 (9)	Zn ⁴ —O ³	2.041 (16)
Zn ² —O ³	2.122 (16)	Zn ⁴ —O ⁴	2.039 (17)

größer als 90° (93–98°). Die vier Atome einer Würfelfläche liegen aber jeweils in einer Ebene.

Von den drei Bindungen eines Zn-Atoms zu O-Atomen ist eine jeweils deutlich länger (vgl. Tabelle 2), d. h., die Würfel sind nach einer Richtung gestreckt. Die Zn—O-Abstände an Zn¹ mit KZ 6 (im Symmetriezentrum des Moleküls und im Symmetriezentrum der Elementarzelle) sind größer als die vergleichbaren Abstände an den anderen Zn-Atomen mit KZ 4.

[*] Doz. Dr. M. L. Ziegler und Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] G. E. Coates u. D. Ridley, J. Chem. Soc. 1965, 1870.

[2] H. M. M. Shearer u. C. B. Spencer, Chem. Commun. 1966, 194.

[3] W. H. Eisenhuth u. J. R. van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5397 (1968).

[4] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1962.

Die C-Atome der CH₃-Gruppen sind in Richtung der Raumdiagonalen lokalisiert. Die Abstände Zn—C betragen im Mittel 1.953 Å, die Abstände O—C zwischen 1.42 und 1.49 Å.

Die Rechnungen wurden im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg (Siemens 2002) durchgeführt, die Verfeinerung mit dem ORFLS-Programm^[4] am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

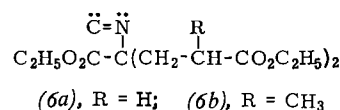
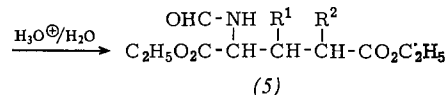
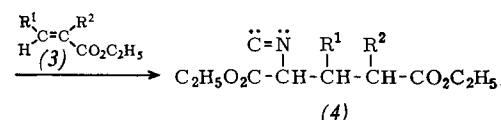
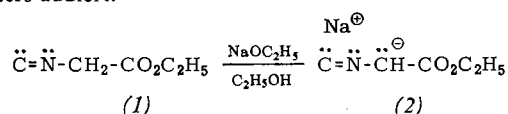
Eingegangen am 17. August 1970 [Z 285]

Glutaminsäure-Derivate aus α-metalliertem Isocyanessigsäureester und Acrylestern^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Kurt Hantke^[*]

Läßt man Isocyanessigsäureäthylester (1)^[2] in Äthanol in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumäthanolat mit Acrylsäureäthylestern (3) reagieren, so sind in befriedigenden Ausbeuten α-Isocyan-glutarsäureäthylester (4) zu isolieren.

Entscheidende Zwischenstufe der Synthese ist der α-metallierte Isocyanessigsäureäthylester (2), der sich in einer Michael-Addition an die aktivierte Doppelbindung des Acrylesters addiert.



Die Umsetzung von 3 Äquivalenten Acrylester bzw. Methacrylester mit einem mol (1) bei 50°C und unter Verwendung von 0.14 Äquivalenten Katalysator liefert das Bis-Addukt (6a) zu 72% bzw. (6b) zu 75%.

Die Verbindungen (4) lassen sich durch ca. 1.5-stündiges Behandeln mit ca. 2-proz. äthanolischer Salzsäure in N-Formyl-glutaminsäureäthylester (5) überführen.

(4)		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
R ¹	R ²		
H	H	150/10	48
CH ₃	H	151/10	63
C ₆ H ₅	H	165/1.5	42
CO ₂ C ₂ H ₅	H	128/0.1	31
H	CH ₃	80/0.1	40

α-Isocyan-β-methyl-glutarsäurediäthylester:

Zu einer Lösung von 0.15 g (6.5 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Äthanol tropft man in ca. 0.5 Std. unter Rühren die Mischung von 4.54 g (40 mmol) Isocyanessigsäureäthylester und 4.56 g (40 mmol) Crotonsäureäthylester, wobei die Temperatur auf etwa 50°C ansteigt. Man läßt 24 Std. stehen, destilliert das Äthanol ab und neutralisiert den Rückstand mit 0.2 N Salzsäure. Man schüttelt mit 100 ml Äther, trocknet den Extrakt über Magnesiumsulfat