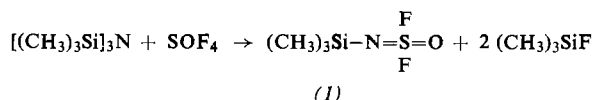


## Neue Imidoschwefeloxiddifluoride

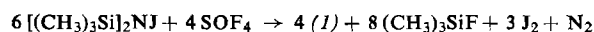
Von Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer<sup>[\*]</sup>

In der Regel werden Silicium-Stickstoff-Bindungen von Nichtmetallhalogeniden sowie von Halogenen angegriffen und gespalten<sup>[1]</sup>. 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).

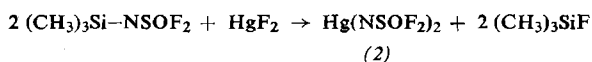
Auch bei der Reaktion von N-Halogen-bis(trimethylsilyl)aminen mit Schwefeloxiddifluorid erhält man (1), und zwar am günstigsten (87% Ausbeute) aus N-Jod-bis(trimethylsilyl)amin<sup>[2]</sup>.



Die Reaktionsgleichung wurde durch quantitative Bestimmung auch der Nebenprodukte gesichert.

(1) ist eine wasserklare, wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeit:  $F_p = -92^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 85.5^\circ\text{C}$ . Sie wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums<sup>[3]</sup> identifiziert [ $m/e = 173$  ( $\text{R}_3\text{SiNSO}_2$  1.8%), 158 ( $\text{R}_2\text{SiNSO}_2$  80%), 128 ( $\text{SiNSO}_2$  2.7%), 81 (NSOF oder  $\text{RSiF}_2$  90%) und 77 ( $\text{R}_2\text{SiF}$  100%) neben anderen typischen Bruchstücken; 75 eV]. Sowohl durch die wichtigsten Absorptionen im IR-Spektrum [gasförmig: 1495 (sst,  $\nu_{\text{SO}}$ ), 1275 (s,  $\nu_{\text{NS}}$ ), 852 (sst,  $\nu_{\text{asSF}}$ ) und 819  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu_{\text{sSF}}$ )] und die entsprechenden Raman-Linien<sup>[3]</sup> (flüssig: 1480, 1275, 853 und 810  $\text{cm}^{-1}$ ), als auch durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = -55.9$  ppm gegen  $\text{CFCl}_3$ , intern, bei  $20^\circ\text{C}$ ) wird die Struktur (1) zu Ungunsten der zunächst wegen der großen Stabilität als wahrscheinlicher angenommenen isomeren Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{SF}_2 \equiv \text{N}$  bewiesen. Im Autoklaven erhitzt, zerfällt (1) zwischen 250 und  $400^\circ\text{C}$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  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  $\text{Hg}(\text{NSO}_2)_2$ <sup>[4]</sup>. (2) bildet farblose, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle<sup>[5]</sup>:  $F_p = 108^\circ\text{C}$ ; Subl. im Hochvakuum bei  $130^\circ\text{C}$ . An der Luft beginnt die Zersetzung oberhalb  $170^\circ\text{C}$ . Bei der Pyrolyse von (2) im Hochvakuum bei  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  entstehen an gasförmigen Produkten nur  $\text{SO}_2$ , NSF und etwas  $\text{SiF}_4$  (aus dem Glas) neben Hg,  $\text{HgF}_2$ , 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<sup>[3]</sup> [ $m/e = 398\text{--}404$  ( $\text{Hg}(\text{NSO}_2)_2$  4.2%), 298–304 ( $\text{HgNSO}_2$  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<sup>[3]</sup> [IR, Nujol: 1397 (sst,  $\nu_{\text{asSO}}$ ), 1362 (s,  $\nu_{\text{sSO}}$ ), 1231 (s,  $\nu_{\text{asSN}}$ ) und 1198  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{sSN}}$ ); Raman, fest: 1396 s, 1365 s, 1235 sst und 1191  $\text{cm}^{-1}$  m] sowie das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum<sup>[3]</sup> ( $\delta = -58.7$  ppm in Methylenchlorid gegen  $\text{CFCl}_3$ , extern).

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

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  $^{19}\text{F}$ -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 $\text{Zn}_7\text{O}_8(\text{CH}_3)_{14}$ – ein Dicuban<sup>[\*]</sup>

Von Manfred L. Ziegler und Johannes Weiss<sup>[\*]</sup>

Coates und Ridley<sup>[1]</sup> isolierten als ein Produkt der Reaktion von Dimethylzink mit Methanol die Verbindung  $\text{Zn}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$ , die nach Röntgen-Untersuchungen von Shearer und Spencer<sup>[2]</sup> Cuban-Struktur besitzt.

Wie Eisenhuth und van Wazer<sup>[3]</sup> zeigen konnten, entsteht bei dieser Methanolyse ein weiteres Produkt der Zusammensetzung  $\text{Zn}_7\text{O}_8(\text{CH}_3)_{14}$ . Aufgrund des NMR-Spektrums wurde hierfür eine Dicuban-Struktur angenommen.

In der triklinen Elementarzelle ( $a = 10.08$ ,  $b = 8.76$ ,  $c = 10.61$  Å;  $\alpha = 115.4$ ,  $\beta = 117.3$ ,  $\gamma = 92.1^\circ$ ; Raumgruppe  $C_1^1 - P\bar{1}$ ) ist eine Formeleinheit  $\text{Zn}_7\text{O}_8(\text{CH}_3)_{14}$ . 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  $\rho$ -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  $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$  sind alle kleiner als  $90^\circ$  ( $81\text{--}80^\circ$ ). Die Winkel  $\text{O}-\text{Zn}-\text{O}$  sind alle