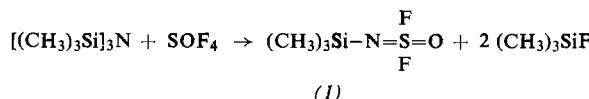


Neue Imidoschwefeloxiddifluoride

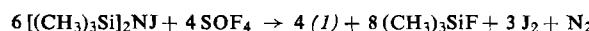
Von Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer [*]

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 (I) aus Tris(trimethylsilyl)amin und Schwefeloxidtetrafluorid.



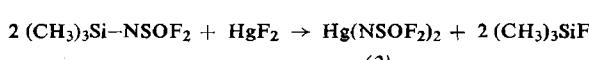
Die Umsetzung verläuft im Autoklaven oberhalb Raumtemperatur unter mäßiger Wärmeentwicklung mit einer Ausbeute von 85% (1).

Auch bei der Reaktion von *N*-Halogen-bis(trimethylsilyl)-aminen mit Schwefeloxidtetrafluorid 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: $F_p = -92^\circ\text{C}$, $K_p = 85.5^\circ\text{C}$. Sie wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums [3] identifiziert [$m/e = 173$ ($R_3\text{SiNSOF}_2$ 1.8%), 158 ($R_2\text{SiNSOF}_2$ 80%), 128 (SiNSOF_2 2.7%), 81 (NSOF oder $RSiF_2$ 90%) und 77 ($R_2\text{SiF}$ 100%) neben anderen typischen Bruchstücken; 75 eV]. Sowohl durch die wichtigsten Absorptioen im IR-Spektrum [gasförmig: 1495 (sst, vSO), 1275 (s, vNS), 852 (sst, $\nu_{as}SF$) und 819 cm^{-1} (sst, ν_sSF)] und die entsprechenden Raman-Linien [3] (flüssig: 1480, 1275, 853 und 810 cm^{-1}), als auch durch das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum ($\delta = -55.9$ ppm gegen CFCl_3 , intern, bei 20°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°C in $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, SOF_2 , N_2 , SO_2 und S .



Diese Reaktion entspricht der Darstellung von $\text{Hg}(\text{NSO})_2$ ^[4]. (2) bildet farblose, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle^[5]: $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$; Subl. im Hochvakuum bei 130°C . An der Luft beginnt die Zersetzung oberhalb 170°C . Bei der Pyrolyse von (2) im Hochvakuum bei $400\text{--}600^\circ\text{C}$ entstehen an gasförmigen Produkten nur SO_2 , NSF und etwas SiF_4 (aus dem Glas) neben Hg , HgF_2 , S und SN -Polymeren. (2) ist in Tetrahydrofuran und Äther sehr gut, in Methylenechlorid mäßig, in Chloroform kaum und in Petroläther nicht löslich. Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse und Massenspektrum^[3] [$m/e = 398\text{--}404$ ($\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ 4.2%), 298–304 (HgNSOF_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^[3] [IR, Nujol: 1397 (sst, ν_{as} SO), 1362 (s, ν_s SO), 1231 (s, ν_{as} SN) und 1198 cm⁻¹ (s, ν_s SN); Raman, fest: 1396 s, 1365 s, 1235 sst und 1191 cm⁻¹ m] sowie das ¹⁹F-NMR-Spektrum^[3] ($\delta = -58.7$ ppm in Methylenechlorid 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 ^{19}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 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 $Zn_4O_4(CH_3)_8$, die nach Röntgen-Untersuchungen von *Shearer* und *Spencer*^[2] Cuban-Struktur besitzt.

Wie Eisenhuth und van Wazer^[3] zeigen konnten, entsteht bei dieser Methanolysen ein weiteres Produkt der Zusammensetzung $Zn_7O_8(CH_3)_{14}$. Aufgrund des NMR-Spektrums wurde hierfür eine Dicuban-Struktur angenommen.

In der triklinen Elementarzelle ($a = 10.08$, $b = 8.76$, $c = 10.61 \text{ \AA}$; $\alpha = 115.4$, $\beta = 117.3$, $\gamma = 92.1^\circ$; Raumgruppe $C_1^1 - P\bar{1}$) ist eine Formeleinheit $Zn_7O_8(CH_3)_{14}$. Wegen der außerordentlichen Hydrolyse-Empfindlichkeit der Substanz mußte der für die Messungen verwendete Kristall in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen werden.

Die aus Weissenberg-Aufnahmen („multiple-film“-Methode) um die α -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-zähligter 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 ω isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der R-Wert beträgt nach dem letzten Zyklus unter Einschluß aller beobachteten $F(hkl)$ 0.10.

Wie die röntgenographische Untersuchung 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° ($81-80^\circ$). Die Winkel O—Zn—O sind alle