

Die Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums war schwierig, da noch ungeklärte Austauscheffekte zu starken Linienverbreiterungen führten, die im Spektrometer nicht aufgelöst wurden. Das beste Spektrum zeigte bei Raumtemperatur ein breites Signal bei -146 ppm (gegen CFCl_3 , extern; Halbwertsbreite 180 Hz), das sich bei Temperaturniedrigung verbreiterte und bei -30°C fast verschwunden war (Abb. 1). Bei -76°C trat ein neues Signal bei -103 ppm auf (Halbwertsbreite 480 Hz). Die Probe enthielt noch ClF_5 , das durch ein scharfes Dublett bei -256 ppm identifiziert wurde^[5]. Wir vermuten, daß bei -76°C die Platzwechsellvorgänge in ClOF_5 so langsam sind, daß man die verschieden gebundenen F-Atome unterscheiden kann. Nimmt man für die Molekülstruktur eine tetragonale Bipyramide an, dann rührt das Signal bei -103 ppm von den vier äquivalenten F-Atomen in äquatorialer Position her. Das Signal des axialen F-Atoms konnte nicht beobachtet werden, da die durch Kernquadrupolwechselwirkungen sehr breiten Linien sich über einer viermal größeren Grundlinie mit nur $1/4$ der Fläche aufspannen sollten. Bei Raumtemperatur sind durch raschen Platzwechsel alle F-Atome äquivalent und zeigen nur ein Signal bei -146 ppm.

Arbeitsvorschrift:

Ein 1:1-Gemisch von ClF_5 ^[6] und OF_2 ^[6] (500 Torr) wird in einem 3 l-Quarzkolben 48 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wird in eine Quarzfalle kondensiert und bei -78°C im Hochvakuum von ClF_5 , OF_2 und flüchtigeren Produkten befreit. In der Falle bleibt weißes, kristallines $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Analog verfährt man bei Verwendung eines Nickelkolbens (31), wobei die Reaktionsprodukte in eine KEL-F-Falle kondensiert werden.

Eingegangen am 18. Januar 1971, in erweiterter und veränderter Fassung am 18. September 1972 [Z. 719 a]

[1] Nach einem Vortrag von K. Züchner auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, am 28. August 1972.

[2] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. A. Acad. Sci. Paris C 271, 1366 (1970).

[3] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. R. Acad. Sci. Paris 273, 415 (1971).

[4] G. M. Begun, W. H. Fletscher u. D. F. Smith, J. Chem. Phys. 42, 2236 (1965).

[5] D. Pilipovich, W. Maya, E. A. Lawton, H. F. Bauer, D. F. Sheehan, N. N. Ogimachi, R. D. Wilson, F. C. Gunderloy jr. u. V. E. Bedwell, Inorg. Chem. 6, 1918 (1967).

Unser hochaufgelöstes Spektrum von reinem ClF_5 zeigt die chemische Verschiebung für die Chlorisotope.

$\delta^{35}\text{ClF}_5 = -260.35$ ppm (gegen CFCl_3 , extern); $\delta^{37}\text{ClF}_5 - \delta^{35}\text{ClF}_5 = 0.076$ ppm; $^2J_{\text{FF}}(^{37}\text{ClF}_5 - \text{F}) = ^2J_{\text{FF}}(^{35}\text{ClF}_5 - \text{F}) = 134.2 \pm 0.2$ Hz.

[6] Wir danken Herrn Dr. Mussonne, Kalichemie AG Hannover, für Überlassung von ClF_5 und OF_2 .

Oxohalogencyclothiazene^[11]

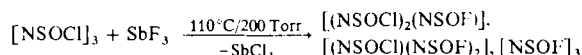
Von Teh-Pei Lin, Uwe Klingebiel und Oskar Glemser^[*]

Bei der thermischen Spaltung von $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ im Vakuum entsteht 1,3,5-Trioxo-1,3,5-trichlor-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 , 2,4,6-trithiatrizin (Trioxotrichlorocyclotrithiazin, „trimeres Sulfanurchlorid“) $[-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{Cl}-]_3$ ^[2]. Im Massenspektrum des Produktes dieser Reaktion treten auch Bruchstücke wie $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_3\text{Cl}_4^+$ (450), $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_3\text{Cl}_3^+$ (415)

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. T.-P. Lin und Dr. U. Klingebiel Anorganisch-chemisches Institut der Universität 34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

sowie $\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_3\text{Cl}_4^+$ (372) mit entsprechender Cl-Isotopenverteilung auf. Sie lassen sich jedoch nicht eindeutig den größeren Ringen $[\text{NSOCl}]_5$ und $[\text{NSOCl}]_4$ zuordnen. Der voll fluoriierte achtegliedrige Ring $[\text{NSOF}]_4$ wurde durch Thermolyse von $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ dargestellt. Das Massenspektrum zeigt eine Fragmentierung analog der von $[\text{NSOF}]_3$.

Fluorierung von $[\text{NSOCl}]_3$ mit SbF_3 (1:1.2) bei 110°C und 200 Torr ergibt nach 24 Std. ca. 80% Ausbeute an $[\text{NSOF}]_3$, während die vorher mit anderen Fluorierungsmitteln^[3] erzielten Ausbeuten wesentlich kleiner sind. Daneben entstehen noch zu ca. 10% teilfluorierte Produkte gemäß



Die fluoriierten Produkte werden zuerst im Ölpumpenvakuum abgezogen, sodann wird durch Destillation bei 12 Torr $[\text{NSOF}]_3$ von den teilfluorierten Verbindungen abgetrennt. Bei weiterer Destillation in einer Drehbandkolonne sind auch $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$ und $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ rein zu erhalten. Die *cis-trans*-Isomeren von $[\text{NSOF}]_3$ wurden gaschromatographisch getrennt und ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt. Sie stimmen mit Literaturangaben überein^[3].

Die farblosen Verbindungen $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$, $K_p = 105$ bis $110^\circ\text{C}/20$ Torr, und $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$, $K_p = 168$ bis $175^\circ\text{C}/760$ Torr, treten in je drei Isomeren auf, die durch analytische Gaschromatographie vollständig trennbar sind und durch das ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert werden.

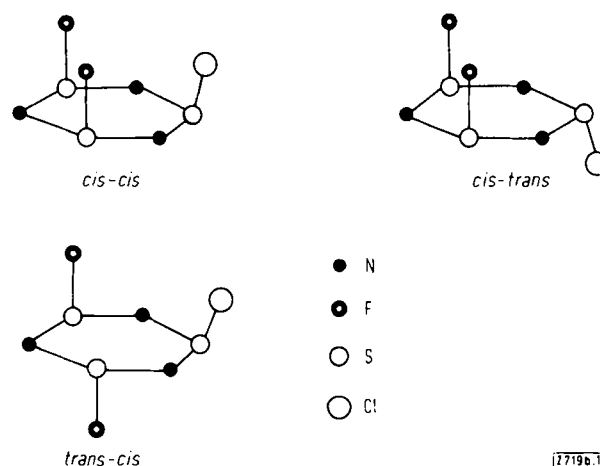


Abb. 1. Isomere von $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$; vereinfachende Annahme eines ebenen Rings, vgl. die Struktur von $[\text{NSOCl}]_3$, [4].

Trioxodichlorfluorocyclotrithiazin $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$: Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}_2^+$ (1), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$ (7), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}^+$ (21), NS_2O_2^+ (1), NSOCl^+ (2), SOCl^+ (37), SOF^+ (100), NSO^+ (9), SO^+ (43). IR $[\text{cm}^{-1}]$: 1350 (sst), 1205 (s), 1133 (sst), 837 (st), 768 (sst), 691 (m), 557 (sst) und 512 (sst). ^{19}F -NMR (CFCl_3 , extern): δ_{SF} (*cis-cis*) -59 ppm; δ_{SF} (*cis-trans*) -64.8 ppm; δ_{SF} (*trans-cis*) -67.2 ppm^[5].

Trioxochlordifluorocyclotrithiazin $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ (Abb. 1): Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ (1), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$ (4), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2^+$ (100),

SOCl^+ (4), SOF^+ (98), NSF^+ (1), SF^+ (1), SO^- (20). IR [cm^{-1}]: 1358 (sst), 1215 (st), 1140 (sst), 840 (st), 775 (sst), 695 (st), 565 (sst), 515 (sst). ^{19}F -NMR (CFCl_3 , extern): δ_{SF} (*cis-cis*) -56.4 ppm; δ_{SF} (*cis-trans*) -66.3 ppm; δ_{SF} (*trans-cis*) [AB-Spektrum]: δ_{SF_A} -64.0 , δ_{SF_B} -71.7 ppm; J_{FAFB} 22.0 Hz.

Die präparative Trennung der Isomeren ist im Gange.

Eingegangen am 18. September 1972 [Z 719 b]

[1] Nach einem Vortrag von T.-P. Lin auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, am 1. September 1972.

[2] A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 22, 81 (1952); Chem. Abstr. 46, 6984 b (1952).

[3] F. Seel u. G. Simon, Z. Naturforsch. 19b, 354 (1964).

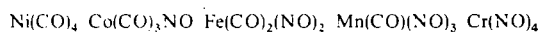
[4] G. A. Wiegner u. A. Völs, Proc. Roy. Soc. (London) 1962, 387.

[5] Die Isomeriebezeichnung bezieht sich auf Fluor.

Tetranitrosylchrom $[\text{Cr}(\text{NO})_4]^{[**]}$

Von Max Herberhold und Abbas Razavi^[*]

Trotz zahlreicher Versuche konnte die binäre Nitrosyl-Metall-Verbindung $\text{Cr}(\text{NO})_4$ bisher nicht erhalten werden^[1]. Dieser einkernige Komplex ist das Endglied in einer isoelektronischen Reihe von ungeladenen, vierfach koordinierten Carbonyl-Nitrosyl-Komplexen, der sogenannten Pseudo-Carbonylnickel-Reihe:



Wir haben nun gefunden, daß $\text{Cr}(\text{NO})_4$ bei Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Kohlenwasserstoffen (n-Pentan, n-Hexadecan, Benzol) entsteht, wenn gleichzeitig ein langsamer NO-Strom durch die Lösung geleitet wird. Die Reaktion kann IR-spektroskopisch an der Abnahme der intensiven $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorption von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Rasse F_{1u} , 1986 cm^{-1} in n-Pentan) verfolgt werden. Nach den IR-Spektren wird die als Zwischenstufe der photo-induzierten Nitrosylierung denkbare Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$, die bisher ebenfalls unbekannt ist, nicht in merklicher Menge gebildet; auch eine Recarbonylierung des gelösten $\text{Cr}(\text{NO})_4$ durch Einleiten von CO-Gas läßt sich unter den Reaktionsbedingungen nicht erreichen.

$\text{Cr}(\text{NO})_4$ löst sich in Kohlenwasserstoffen mit intensiv rotbrauner Farbe. Die Lösungen absorbieren über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums. In n-Hexan-Lösung wurden Absorptionsmaxima bei ≈ 750 nm ($\log \epsilon \approx 1.85$), ≈ 555 (≈ 2.80), 458 (3.29) und ≈ 290 (3.61) registriert; ein weiteres Maximum liegt unterhalb 220 nm ($\log \epsilon > 4.7$).

Die Formulierung des neuen Komplexes als „ $\text{Cr}(\text{NO})_4$ “ stützt sich auf folgende Argumente:

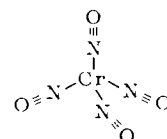
1. Die Elementaranalyse (Cr, N) ergibt die berechneten Werte, wenn auch die hohe Flüchtigkeit und die Luftempfindlichkeit der Verbindung beträchtliche Probleme aufwerfen. -- 2. Der Komplex ist diamagnetisch (^1H -NMR).

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. A. Razavi
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

3. Im Massenspektrum entspricht die höchste Linie der Masse m/e 172, wie für $\text{Cr}(\text{NO})_4^+$ zu erwarten; auch sämtliche durch sukzessive NO-Abspaltung entstehenden Fragmente, $\text{Cr}(\text{NO})_3^+$ (142), $\text{Cr}(\text{NO})_2^+$ (112), $\text{Cr}(\text{NO})^+$ (82) und Cr^+ (52) lassen sich beobachten. Alle diese Fragment-Ionen zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Chroms. -- 4. Das IR-Spektrum weist im Bereich 4000 bis 800 cm^{-1} nur eine starke Absorption auf (1721 cm^{-1} in n-Pentan), die sich der asymmetrischen $\text{N}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (Rasse F_2) in einem tetraedrischen Komplex zuordnen läßt^[2]. Zwei weitere Banden erscheinen bei 650 und 496 cm^{-1} (in Nujol)^[3].

Aufgrund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß der rotbraune Komplex der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NO})_4$ mit dem farblosen Komplex $\text{Ni}(\text{CO})_4$ isoelektronisch ist und eine gleichartige räumliche Struktur hat. Ein tetraedrisches Molekül solchen Typs besitzt nur vier IR-aktive Grundschwingungen, die zur dreifach entarteten Rasse F_2 gehören^[2]; drei Banden ($\nu(\text{N}\equiv\text{O})_{\text{as}}$, $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$ und $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$) treten in unseren IR-Spektren auf, die vierte ($\delta(\text{ON}-\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$) sollte unterhalb 100 cm^{-1} liegen. Die beiden Schwingungen $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$ und $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$ sind vermutlich stark gekoppelt, und die entsprechenden Banden bei 650 und 496 cm^{-1} sollten als Absorptionen gemischten Charakters angesehen werden. Die vergleichsweise hohen Frequenzen dieser Absorptionen weisen auf eine starke $\text{Cr}\rightarrow\text{NO}$ -Rückbindung hin; ähnliche IR-Frequenzen wurden für das tetraedrische Ion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (646 bzw. 556 cm^{-1})^[4] angegeben (vgl.^[5]), das ebenfalls mit der Pseudo-Carbonylnickel-Reihe isoelektronisch ist.



Es erscheint verlockend, die Valenzkraftkonstanten $k(\text{N}\equiv\text{O})$ der Carbonyl-Nitrosyl-Komplexe^[6] $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (14.6 $\text{mdyn}/\text{\AA}$), $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (14.1) und $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ (13.7) zu extrapolieren und für $\text{Cr}(\text{NO})_4$ einen $k(\text{N}\equiv\text{O})$ -Wert von ca. 13.2 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ vorauszusagen. Wie problematisch eine solche Extrapolation jedoch ist, ergibt sich aus einem Vergleich der Valenzkraftkonstanten $k(\text{C}\equiv\text{O})$ bei denselben Verbindungen: der aus der Reihe der $k(\text{C}\equiv\text{O})$ -Werte von $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ (17.6 $\text{mdyn}/\text{\AA}$), $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (17.1) und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (16.5) für das Endglied $\text{Ni}(\text{CO})_4$ extrapolierter Wert (≈ 15.9 $\text{mdyn}/\text{\AA}$) weicht ganz erheblich vom experimentell gefundenen (17.4 $\text{mdyn}/\text{\AA}$) ab^[6].

Bei einer rein formalistischen Betrachtungsweise kann dem Zentralmetall in $\text{Cr}(\text{NO})_4$ die Oxidationsstufe $-IV$ zugeordnet werden, wenn der Nitrosyl-Ligand – wie üblich – als NO^+ -Ion aufgefaßt wird. In Wirklichkeit sollte die effektive Ladung am Chrom wegen der starken Rückbindung nicht wesentlich von Null abweichen. Auf jeden Fall ist $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ein interessantes Gegenstück zu den paramagnetischen, tetrakoordinierten Cr^{+IV} -Komplexen (wie z. B. $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[7], $\text{Cr}[1\text{-norbornyl}]_4$ ^[8], $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[9], $\text{Cr}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{tert-Alkyl}$ ^[10, 11] oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^[11]) und $\text{Cr}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{NR}_2 = \text{Dialkylamido}$)^[12]), denen auch eine tetraedrische oder pseudo-tetraedrische Struktur zugeschrieben wird. Es ist anzunehmen, daß eine ganze Komplexreihe des allgemeinen Typs $\text{Cr}(\text{NO})_n\text{L}_{4-n}$