

Die Aufnahme des  $^{19}\text{F}$ -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  $\text{CFCl}_3$ , extern; Halbwertsbreite  $180$  Hz), das sich bei Temperaturniedrigung verbreiterte und bei  $-30^\circ\text{C}$  fast verschwunden war (Abb. 1). Bei  $-76^\circ\text{C}$  trat ein neues Signal bei  $-103$  ppm auf (Halbwertsbreite  $480$  Hz). Die Probe enthielt noch  $\text{ClF}_5$ , das durch ein scharfes Dublett bei  $-256$  ppm identifiziert wurde<sup>[5]</sup>. Wir vermuten, daß bei  $-76^\circ\text{C}$  die Platzwechselvorgänge in  $\text{ClOF}_5$  so langsam sind, daß man die verschiedenen gebundenen F-Atome unterscheiden kann. Nimmt man für die Molekülstruktur eine tetragonale Bipyramide an, dann röhrt 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  $\text{ClF}_5$ <sup>[6]</sup> und  $\text{OF}_2$ <sup>[6]</sup> (500 Torr) wird in einem 3 l-Quarzkolben 48 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wird in eine Quarzfalle kondensiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum von  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{OF}_2$  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).

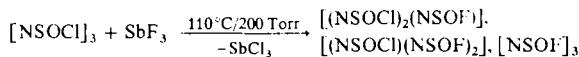
Unser hochaufgelöstes Spektrum von reinem  $\text{ClF}_5$  zeigt die chemische Verschiebung für die Chlorisotope.

$\delta^{35}\text{ClF}_4 = -260.35$  ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$ , extern);  $\delta^{37}\text{ClF}_4 - \delta^{35}\text{ClF}_4 = 0.076$  ppm;  ${}^2J_{\text{FF}}({}^{35}\text{ClF}_4-\text{F}) = {}^2J_{\text{FF}}({}^{37}\text{ClF}_4-\text{F}) = 134.2 \pm 0.2$  Hz.

[6] Wir danken Herrn Dr. Massonne, Kalichemie AG Hannover, für Überlassung von  $\text{ClF}_5$  und  $\text{OF}_2$ .

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



Die fluorierten Produkte werden zuerst im Ölumpenvakuum abgezogen, sodann wird durch Destillation bei 12 Torr  $[\text{NSOF}]_3$  von den teilfluoruierten 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<sup>[3]</sup>.

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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum charakterisiert werden.

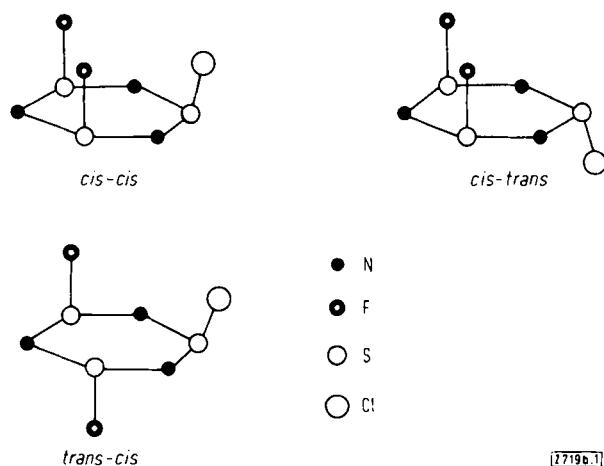


Abb. 1. Isomere von  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ ; vereinfachende Annahme eines ebenen Rings, vgl. die Struktur von  $[\text{NSOCl}]_3$  [4].

#### Oxohalogenyclothiazene<sup>[1]</sup>

Von Teh-Pei Lin, Uwe Klingebiel und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

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 $\lambda^6$ ,3 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6-trithiatriazin (Trioxotrichlorcyclotrithiazien, „trimeseres Sulfanurchlorid“)  $[-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{Cl}-]_3$ <sup>[2]</sup>. Im Massenspektrum des Produktes dieser Reaktion treten auch Bruchstücke wie  $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_5\text{Cl}_4^+$  (450),  $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_5\text{Cl}_3^+$  (415)

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

Trioxodichlorfluorcyclotrithiazien  $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$ : 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),  $\text{NS}_2\text{O}_2^+$  (1),  $\text{NSOCl}^+$  (2),  $\text{SOCI}^+$  (37),  $\text{SOF}^+$  (100),  $\text{NSO}^+$  (9),  $\text{SO}^+$  (43). IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1350 (sst), 1205 (s), 1133 (sst), 837 (st), 768 (sst), 691 (m), 557 (sst) und 512 (sst).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CFCl}_3$ , extern):  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-cis*)  $-59$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-trans*)  $-64.8$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*trans-cis*)  $-67.2$  ppm<sup>[5]</sup>.

Trioxochlordifluorcyclotrithiazien  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$  (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),

$\text{SOCl}^+$  (4),  $\text{SOF}^+$  (98),  $\text{NSF}^+$  (1),  $\text{SF}^+$  (1),  $\text{SO}^+$  (20). IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1358 (sst), 1215 (st), 1140 (sst), 840 (st), 775 (sst), 695 (st), 565 (sst), 515 (sst).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CFCl}_3$ , extern):  $\delta_{\text{SF}}^+$  (*cis-cis*) -56.4 ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-trans*) -66.3 ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*trans-cis*) [AB-Spektrum]:  $\delta_{\text{SF}_A}$  -64.0,  $\delta_{\text{SF}_B}$  -71.7 ppm;  $J_{\text{F}_A \text{F}_B}$  22.0 Hz.

Die präparative Trennung der Isomeren ist im Gange.

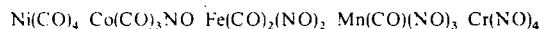
Eingegangen am 18. September 1972 [Z 719 b]

- [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. Wiegers u. A. Voss, 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<sup>[\*]</sup>

Trotz zahlreicher Versuche konnte die binäre Nitrosyl-Metall-Verbindung  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  bisher nicht erhalten werden<sup>[1]</sup>. 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\approx 750$  nm ( $\log \varepsilon \approx 1.85$ ),  $\approx 555$  ( $\approx 2.80$ ), 458 (3.29) und  $\approx 290$  (3.61) registriert; ein weiteres Maximum liegt unterhalb 220 nm ( $\log \varepsilon > 4.7$ ).

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

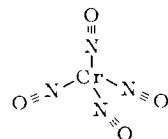
1. Die Elementaranalyse (Cr, N) ergibt die berechneten Werte, wenn auch die hohe Flüchtigkeit und die Luftempfindlichkeit der Verbindung beträchtliche Probleme aufwerfen. -- 2. Der Komplex ist diamagnetisch ( $^1\text{H-NMR}$ ).

[\*] 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  $\text{Cr}^+$  (52) lassen sich beobachten. Alle diese Fragment-Ionen zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Chroms. -- 4. Das IR-Spektrum weist im Bereich 4000 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  nur eine starke Absorption auf (1721  $\text{cm}^{-1}$  in n-Pentan), die sich der asymmetrischen  $\text{N}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (Rasse  $F_2$ ) in einem tetraedrischen Komplex zuordnen läßt<sup>[2]</sup>. Zwei weitere Banden erscheinen bei 650 und 496  $\text{cm}^{-1}$  (in Nujol)<sup>[3]</sup>.

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<sup>[2]</sup>; drei Banden ( $\nu(\text{N}\equiv\text{O})_{as}$ ,  $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{as}$  und  $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{as}$ ) treten in unseren IR-Spektren auf, die vierte ( $\delta(\text{ON}-\text{Cr}-\text{NO})_{as}$ ) sollte unterhalb 100  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die beiden Schwingungen  $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{as}$  und  $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{as}$  sind vermutlich stark gekoppelt, und die entsprechenden Banden bei 650 und 496  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben (vgl.<sup>[4]</sup>), das ebenfalls mit der Pseudo-Carbonylnickel-Reihe isoelektronisch ist.



Es erscheint verlockend, die Valenzkraftkonstanten  $k(\text{N}\equiv\text{O})$  der Carbonyl-Nitrosyl-Komplexe<sup>[6]</sup>  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  (14.6 mdyn/ $\text{\AA}$ ),  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  (14.1) und  $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$  (13.7) zu extrapoliieren und für  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  einen  $k(\text{N}\equiv\text{O})$ -Wert von ca. 13.2 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 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  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  extrapolierte Wert ( $\approx 15.9$  mdyn/ $\text{\AA}$ ) weicht ganz erheblich vom experimentell gefundenen (17.4 mdyn/ $\text{\AA}$ ) ab<sup>[6]</sup>.

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  $\text{NO}^+$ -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  $\text{Cr}^{+IV}$ -Komplexen (wie z. B.  $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Cr}[1\text{-norbornyl}]_4$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Cr}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{tert.-Alkyl}$ <sup>[10, 11]</sup> oder  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>[11]</sup>) und  $\text{Cr}(\text{NR}_2)_4$  ( $\text{NR}_2 = \text{Dialkylamido}$ )<sup>[12]</sup>), denen auch eine tetraedrische oder pseudo-tetraedrische Struktur zugeschrieben wird. Es ist anzunehmen, daß eine ganze Komplexreihe des allgemeinen Typs  $\text{Cr}(\text{NO})_n\text{L}_{4-n}$