

täuscht. Auch die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren von (2a) und (2b) deutet in diese Richtung^[8].

Der einkernige Komplex (2b) reagiert mit weiterem Carbonyleisen – vermutlich über die bisher noch nicht isolierte Zwischenstufe vom Typ (3) – zu den stabilen Endprodukten (5b) und (6b). Belichtung von (5b) ($\lambda \geq 300$ nm) ergibt ebenfalls (6b), welches unter diesen Bedingungen stabil ist. Kürzlich wurde noch über einen weiteren zweikernigen Komplex berichtet, für den die Struktur (4b) vorgeschlagen wird; Decarbonylierung bei Raumtemperatur liefert (5b), woraus sich bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von CO wieder (4b) zurückbildet^[9]. Die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Belichtung von (5b) zeigt, daß dabei außerdem noch (2b) und (6b) entstehen.

Die Vielfalt der isolierten Komplexe reflektiert die Fähigkeit der *cis*-Azogruppe, als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Donor zu fungieren. Erste Untersuchungen zur chemischen Reaktivität der Fe–N-Bindung in diesen Verbindungen wurden mit (5a) sowie (5b) und Alkinen durchgeführt; unter Insertion des Alkins entstehen drei neue Komplextypen, welche im Falle des Diphenylacetylens in Tetraphenylcyclobutadien-tricarboyleisen umgewandelt werden können^[10].

Arbeitsvorschrift:

(2b): 6 g (0.063 mol) (1b) und 6 g (0.016 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 120 ml n-Hexan solange gerührt, bis alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verbraucht ist. Säulenchromatographie bei -10°C (Kieselgel Serva 100–200 nm; n-Hexan/Toluol) und Kristallisation aus Äther/n-Hexan ergibt 1.4 g (32 %) analysenreines (2b), $\text{Fp} = 38\text{--}40^\circ\text{C}$. – (6b): Analog der Darstellung^[12] von (5b); chromatographische Trennung (Al_2O_3 neutral; n-Hexan/Benzol) liefert (5b) und durch weitere Elution mit Benzol (6b) in 20 % Ausbeute; sublimiert bei 130°C im geschlossenen Rohr.

Eingegangen am 30. September 1974 [Z 152]

[1] Übergangsmetallkomplexe von Azoverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: H. Kisch, J. Organometal. Chem. 38, C 19 (1972).

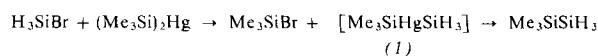
[2] R. P. Bennett, Inorg. Chem. 9, 2184 (1970).

[3] M. Herberhold u. W. Golla, J. Organometal. Chem. 26, C 27 (1971).

Disilylquecksilber und Digermylquecksilber

Von Stephen Cradock, E. A. V. Ebsworth, Narayan S. Hosmane und Kenneth M. Mackay^[*]

Durch Umsetzung von Silylbromid mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber erhielten wir vor kurzem Trimethylsilylsilan (1,1,1-Trimethyldisilan). In Lösung ist diese Reaktion sehr langsam. Läßt man jedoch Silylbromid auf einen Überschuß der festen Quecksilberverbindung einwirken, so bildet sich zunächst rasch und in nahezu quantitativer Ausbeute Trimethylsilylbromid; während mehrerer Tage entsteht nach und nach auch Trimethylsilylsilan.



Die feste Komponente (1) des Reaktionsgemisches ist in Benzol löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neue Signale bei $\tau \approx 5$ (für SiH) und $\tau \approx 10$ (für SiCH), beide mit ^{199}Hg -Satelliten, deren Multiplett-Muster in einem Doppelresonanz-Experiment bei der gleichen ^{199}Hg -Frequenz kollabiert. Daraus geht hervor, daß beide Resonanzen zu ein und derselben molekularen Spezies gehören.

In einem weiteren Versuch konnten wir beim Molverhältnis 1:1 der Reaktanden diese Spezies im wesentlichen frei von H_3SiBr und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ beobachten. Die relativen Intensitäten der SiH - und SiCH -Signale verhalten sich angenähert wie 1:3, und die ^{29}Si - sowie ^{199}Hg -INDOR-Spektren bestätigen die Identifizierung der Verbindung als $\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$. Umsetzung von festem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit H_3SiBr im Überschuß führt zu Si_2H_6 . Gibt man hingegen H_3SiBr zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$ und erwärmt das Gemisch auf 50°C , so verschwindet seine gelbe Farbe nach wenigen Tagen; es entsteht Trimethylsilylbromid, und im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein neues Signal nahe $\tau \approx 5$ mit ^{29}Si - und ^{199}Hg -Satelliten. Das ^{199}Hg -INDOR-Spektrum zeigt das für $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ zu erwartende Septett-Muster.

Die beiden Silyl-Derivate des Quecksilbers, $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgSiH}_3$ und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, sind bei Raumtemperatur in Lösung über Tage beständig, im festen Zustand jedoch extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ihre NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. NMR-Daten von Trimethylsilyl-silyl- und Disilylquecksilber sowie Trimethylsilyl-germyle- und Digermylquecksilber. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

	$\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$	$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	$\text{Me}_3\text{SiHgGeH}_3$	$(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$
$\tau(\text{SiH}_3/\text{GeH}_3)$	4.98	5.46	4.54	5.16
$\tau(\text{Me}_3\text{Si})$	9.90	—	9.86	—
$\text{G}(\text{Hg})$ [a]	+ 327.1	+ 196.0	+ 159.0	+ 147.45
$\text{G}(\text{Si})$ [b] Me_3Si	+ 63.7	—	+ 41.1	—
H_3Si	— 22.1	— 10.3	—	—
$^1\text{J}(\text{H}^{29}\text{Si})$	178.0	185.0	—	—
$^2\text{J}(\text{H}^{29}\text{Si})$	6.0	—	6.8	—
$^2\text{J}(\text{H}^{199}\text{Hg})$	66.0	84.0	92.0	147.0
$^3\text{J}(\text{H}^{199}\text{Hg})$	54.0	—	62.0	—

[a] In ppm relativ zu Me_2Hg (positiv zu höheren Frequenzen); der Wert für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ beträgt + 481.0 ppm.

[b] In ppm relativ zu Me_3Si (positiv zu höheren Frequenzen); der Wert für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ beträgt + 64.0 ppm.

[4] R. G. Little u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 11, 1392 (1972).

[5] Röntgen-Strukturanalyse (C. Krüger) noch nicht abgeschlossen.

[6] C. Krüger, Chem. Ber. 106, 3230 (1973).

[7] Dr. K. Hildenbrand danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren. Dr. F. W. Grevels für Diskussionsbeiträge.

[8] Es scheint dies eine allgemeine Eigenschaft des Komplextyps (2) zu sein.

[9] M. Herberhold u. K. Leonhard, J. Organometal. Chem., im Druck. Wir danken den Autoren für die Mitteilung noch nicht publizierter Ergebnisse.

[10] H. Kisch, Proc. XVI. Int. Conf. Coord. Chem., Dublin 1974, Abstr. 3.21.

Auf ähnliche Weise gelang uns aus Germylbromid und Bis(trimethylsilyl)quecksilber die Darstellung der analogen Germyl-Derivate des Quecksilbers, $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgGeH}_3$ und $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$, die ebenfalls anhand ihrer ^{199}Hg -INDOR-Spektren charakte-

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. S. Cradock und N. S. Hosmane
Department of Chemistry, Edinburgh University
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Dr. K. M. Mackay
University of Waikato
Hamilton (Neuseeland)

risiert werden konnten (Tabelle 1). Die Germylverbindungen sind gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung beträchtlich stabiler, aber in Lösung etwas weniger gut haltbar.

Eingegangen am 1. August 1974 [Z 110]

NSF₃ als Ligand in Übergangsmetallkomplexen: Thiazyltrifluorid-pentacarbonylrhenium-hexafluoroar- senat^[**]

Von Rüdiger Mews und Oskar Glemser^[*]

Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung der ersten Übergangsmetallkomplexe mit Stickstoff-Schwefel-Fluor-Liganden^[1, 2],

Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (Lösung in SO_2 , CFCl_3 int. Standard, Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei -60.8 ppm (NSF_3); für AsF_6^- wird das erwartete $1:1:1:1$ -Quartett ($\delta_F = +59.5 \text{ ppm}$, $J_{\text{AsF}} = 916 \text{ Hz}$) gefunden. Die Struktur der Verbindung (6) geht eindeutig aus dem IR-Spektrum hervor. Im CO-Bereich beobachtet man die für C_{4v} -Symmetrie am Zentralatom erwarteten drei Absorptionen [A_1 2175 (m), E (2084 Sch) 2057 (sst), A_1 2010 cm^{-1} (st)], daneben ist die IR-verbogene B_1 bei 2108 cm^{-1} (ss) zu erkennen. Alle Banden sind im Vergleich zum isoelektronischen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NSOF}_2^{[2]}$ durch die positive Ladung in (6) nach höheren Wellenzahlen verschoben.

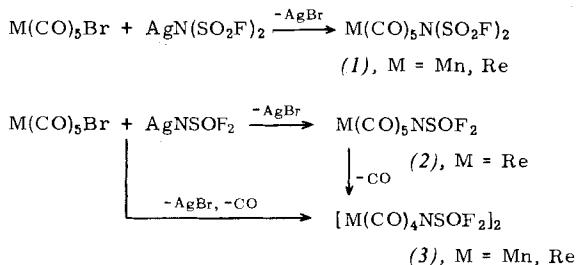
Die Frequenzen für den NSF_3 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nahezu lagekonstant (vgl. Tabelle 1).

Verglichen mit dem freien Liganden sind die Banden in den Übergangsmetallkomplexen weniger nach höheren Wellen-

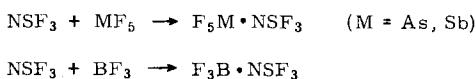
Tabelle 1. IR-Daten [cm^{-1}] von Thiazyltrifluorid und einigen seiner Koordinationsverbindungen.

	NSF ₃ ,	F ₅ As·NSF ₃	F ₅ Sb·NSF ₃	(6)	(7) [a]	(8) [a]
V _{SN}	1515 m	1650	1650	1636 m	1637 m	1632 m
V _{SF}	811 st	950	955	900 Sch	882 st	888 Sch
				889 st		876 st
	775 st	889	900	846 st	838 st	830 st

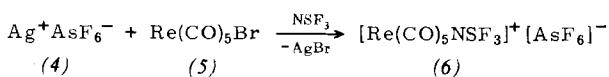
[a] (7): $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$. (8): $[\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$; Über Darstellung, Chemie und Struktur der NSF_3 -Komplexe wird demnächst in Chem. Ber. berichtet.



Strukturuntersuchungen^[3] an den Komplexen (2) und (3) zeigen eine große Ähnlichkeit der Schwefeloxiddifluoridimid-Gruppe mit dem isoelektronischen Thiazyltrifluorid^[4]. Von NSF_3 war bisher bekannt, daß es gegenüber sehr starken Lewis-Säuren als Base fungieren kann^[5, 6].



$\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$ lässt sich mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ in NSF_3 als Solvens bei Raumtemperatur unter Druck quantitativ nach



umsetzen. Aus (4) und (5) entsteht intermediär $\text{Re}(\text{CO})_5^+$, das koordinativ ungesättigte Kation reagiert als Säure mit dem schwach basischen Lösungsmittel zu (6).

Der Thiazyltrifluorid-Komplex (6) ist ein farbloser, kristalliner, bei Raumtemperatur beständiger Festkörper (Zersetzung bei 123°C); er wurde durch Elementaranalyse, ^{19}F -NMR- und IR-Spektrum charakterisiert.

zahlen verschoben als in den Addukten mit Arsen- oder Antimonpentafluorid – ein Gang, der aufgrund der Säurestärke plausibel erscheint. Aus diesem Vergleich geht ferner hervor, daß der Ligand über Stickstoff an das Zentralatom gebunden ist.

Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen (4) und (5) [2.2 bzw. 3.0 g (7.4 mmol)] in NSF_3 (10 ml) werden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur in einer Glasbombe mit Teflonventil 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Reaktionsprodukt (6) in SO_2 gelöst und durch Filtration von AgBr getrennt. Die Ausbeute ist quantitativ.

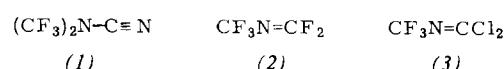
Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 170]

- [1] R. Mews u. O. Glemser, Z. Naturforsch. 28b, 362 (1973); R. Froböse, R. Mews u. O. Glemser, wird demnächst in Z. Naturforsch. b veröffentlicht.
 - [2] R. Mews u. O. Glemser, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 823.
 - [3] B. Buss, D. Altena, R. Mews u. O. Glemser, wird demnächst in J. C. S. Chem. Comm. veröffentlicht.
 - [4] W. H. Kirchhoff u. E. B. Wilson, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 334 (1962).
 - [5] O. Glemser u. W. Koch, An. Asoc. Quim. Argent. 59, 143 (1971).
 - [6] O. Glemser, H. Richert u. H. Haeseler, Angew. Chem. 71, 524 (1959); O. Glemser u. H. Richert, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 318 (1961); A. Müller, O. Glemser u. K. Scherf, Chem. Ber. 99, 3568 (1965).

Fluorierung von Chlorcyan und *N*-Chlor-dichlormethylenamin

Von J. D. Cameron und B. W. Tattershall^[*]

Umsetzung von Chlorcyan mit Kaliumfluorid, suspendiert in Tetramethylensulfon (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) oder



- [*] Dr. B. W. Tattershall und J. D. Cameron
Department of Inorganic Chemistry, The University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (England)

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.