

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]

# NSF<sub>3</sub> als Ligand in Übergangsmetallkomplexen: Thiazyltrifluorid-pentacarbonylrhenium-hexafluoroar- senat<sup>[\*\*]</sup>

Von Rüdiger Mews und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

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

Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (Lösung in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  int. Standard, Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei  $-60.8 \text{ ppm}$  ( $\text{NSF}_3$ ); für  $\text{AsF}_6^-$  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  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie am Zentralatom erwarteten drei Absorptionen [ $\text{A}_1$  2175 (m),  $\text{E}$  (2084 Sch) 2057 (sst),  $\text{A}_1$   $2010 \text{ cm}^{-1}$  (st)], daneben ist die IR-verbogene  $\text{B}_1$  bei  $2108 \text{ cm}^{-1}$  (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.

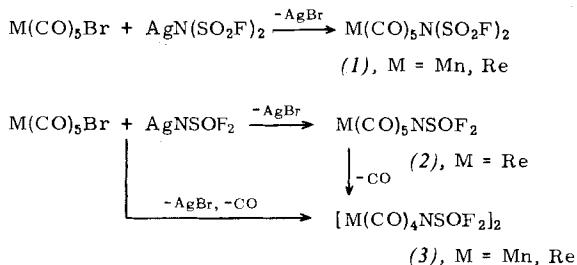
Die Frequenzen für den  $\text{NSF}_3$ -Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nahezu lagekonstant (vgl. Tabelle 1).

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

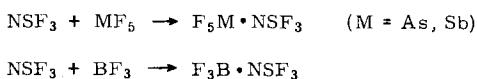
Tabelle 1. IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Thiazyltrifluorid und einigen seiner Koordinationsverbindungen.

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

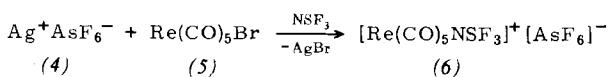
[a] (7):  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$ . (8):  $[\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$ ; Über Darstellung, Chemie und Struktur der  $\text{NSF}_3$ -Komplexe wird demnächst in Chem. Ber. berichtet.



Strukturuntersuchungen<sup>[3]</sup> an den Komplexen (2) und (3) zeigen eine große Ähnlichkeit der Schwefeloxiddifluoridimid-Gruppe mit dem isoelektronischen Thiazyltrifluorid<sup>[4]</sup>. Von  $\text{NSF}_3$  war bisher bekannt, daß es gegenüber sehr starken Lewis-Säuren als Base fungieren kann<sup>[5, 6]</sup>.



$\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$  lässt sich mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  in  $\text{NSF}_3$  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,  $^{19}\text{F}$ -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  $\text{NSF}_3$  (10 ml) werden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur in einer Glasbombe mit Teflonventil 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Reaktionsprodukt (6) in  $\text{SO}_2$  gelöst und durch Filtration von  $\text{AgBr}$  getrennt. Die Ausbeute ist quantitativ.

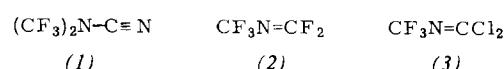
Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 170]

- [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<sup>[\*]</sup>

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

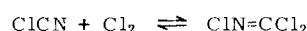
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

auch ohne Lösungsmittel, ergibt unter milden Reaktionsbedingungen *N,N*-Bis(trifluormethyl)cyanamid (1), daneben Tri-  
fluormethyl(disfluormethylen)amin (2) und Cyanurfluorid.

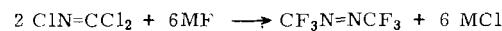
Der Mechanismus für die Zunahme des Verhältnisses Kohlenstoff: Stickstoff bei der Bildung von (1) sowie (2) aus  $\text{ClCN}$  ist ungeklärt; die Ausbeute an (1) beträgt ca. 25 %, bezogen auf  $\text{ClCN}$ -Kohlenstoff.

Die neue Verbindung (1) ist ein farbloses Gas [Dampfdruck ( $-80$  bis  $+10^\circ\text{C}$ ):  $\log p_{(\text{Torr})} = 7.267 - 1246/T$ ; extrapoliert Siedepunkt  $11^\circ\text{C}$ ], ihre Konstitution wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Untersuchung bestimmt. Sie erweist sich als thermolyse- (Pyrexgefäß,  $180^\circ\text{C}$ ,  $70$  h) und hydrolysebeständig (Wasser,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70$  h). Die  $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppierung gibt sich im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (Singulett bei  $+58.3$  ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als interner Standard), durch die charakteristische IR-Absorption bei  $990\text{ cm}^{-1}$  und als Fragment im Massenspektrum bei  $m/e = 114$  ( $\text{C}_2\text{F}_4\text{N}^+$ ) zu erkennen. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung wird bei  $2260\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; weitere IR-Banden erscheinen bei  $1360\text{ sst}$ ,  $1270\text{ sst}$ ,  $1230\text{ sst}$ ,  $1180\text{ st}$ ,  $1155\text{ st}$ ,  $990\text{ st}$  und  $728\text{ st cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion bei  $m/e = 177.9971$  und weitere Fragmente bei  $159$ ,  $133$ ,  $90$  ( $\text{CF}_2\text{NCN}^+$ ),  $69$  und  $50$ . Zwei Isomere von (1),  $\text{CF}_2=\text{NCF}_2\text{N}=\text{CF}_2$  und  $\text{CF}_3\text{N}=\text{C}=\text{NCF}_3$ , sind schon bekannt<sup>[11]</sup>.

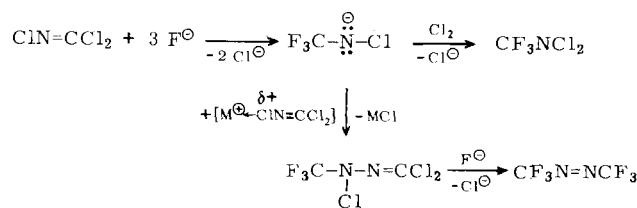
Chlorcyan reagiert mit Chlor unter Bildung von *N*-Chlor-di-chlormethylenamin<sup>[2]</sup>; diese Reaktion ist jedoch anscheinend leicht umkehrbar.



Als Folge davon erhält man bei der Umsetzung von  $\text{CIN}=\text{CCl}_2$  mit  $\text{KF}$  in Tetramethylensulfon (1) als Nebenprodukt; Hauptprodukte sind  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  und  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$  – entsprechend früheren Befunden für die Reaktion von  $\text{ClCN}$  mit  $\text{AgF}$  und  $\text{Cl}_2$  unter einem radikalischen Mechanismus günstigeren Bedingungen<sup>{3}</sup>.



Wir haben gefunden, daß bei Verwendung von KF bevorzugt  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  entsteht, mit  $\text{AgF}$  hingegen bevorzugt  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$ , was unter Ausschluß von Radikalen folgendes Reaktionsschema nahelegt:



Umsetzung von  $\text{CIN}=\text{CCl}_2$  mit  $\text{SbF}_3$  ergibt hauptsächlich nichtflüchtige Produkte, Zugabe von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_3\text{F}$  zum Reaktionsgemisch führt jedoch zu  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CCl}_2$  (3). Im Gegensatz zur Bildung von (1) bei den basischen Reaktionen, stammt das zusätzliche Kohlenstoffatom in (3) eindeutig vom als Reaktionspartner hinzukommenden Chlormethan-derivat. Eine säure-katalysierte Reaktion von  $\text{CIN}=\text{CCl}_2$  mit  $\text{CCl}_4$  wurde bereits beschrieben<sup>[4]</sup>.

### *N,N*-Bis(trifluoromethyl)cyanamide (1)

KF (20 mmol) wird in einem Pyrex-Rohr bei 120°C im Vakuum getrocknet. Nach Zugabe von wasserfreiem Tetramethylensulfon (2 g) wird das Gemisch entgast und dazu ClCN (4.5 mmol) einkondensiert. Das abgeschmolzene Rohr erwärmt man 60 h auf 60°C. Vakuumfraktionierung der Produkte ergibt (1), das bei ca.  $10^{-3}$  Torr eine auf -96°C gekühlte Falle passiert und sich bei -112°C auffangen lässt. Ausbeute 0.35 mmol (23%).

### Fluorierung von *N*-Chlor-dichlormethylenamin

KF (19 mmol), Tetramethylensulfon (1.8 g) und  $\text{ClN}=\text{CCl}_2$  (5.8 mmol) werden auf die vorher beschriebene Weise in einer Pyrex-Ampulle 70 h bei  $60^\circ\text{C}$  umgesetzt. Unverbrauchtes  $\text{ClN}=\text{CCl}_2$  (0.13 mmol) und  $\text{ClCN}$  (1.95 mmol) lassen sich durch Vakuumfraktionierung abtrennen. Zurück bleibt ein Gemisch von  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  (1.98 mmol) und  $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$  (0.42 mmol), trennbar durch Gaschromatographie.

Eingegangen am 29. Juli 1974 [Z 108]

- [1] P. H. Ogden u. R. A. Mitsch, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5007 (1967).
  - [2] H. Hagemann, D. Arlt u. I. Ugi, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 606 (1969).
  - [3] W. J. Chambers, C. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2337 (1962).
  - [4] J. Geever, W. P. Trompen u. J. Th. Hackmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 331 (1972).