

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 ¹⁹F-NMR-Spektrum (Lösung in SO₂, CFCl₃ int. Standard, Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei -60.8 ppm (NSF₃); für AsF₆⁻ wird das erwartete 1:1:1:1-Quartett (δ_F = +59.5 ppm, J_{AsF} = 916 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 [A₁ 2175 (m), E (2084 Sch) 2057 (sst), A₁ 2010 cm⁻¹ (st)], daneben ist die IR-verbotene B₁ bei 2108 cm⁻¹ (ss) zu erkennen. Alle Banden sind im Vergleich zum isoelektronischen Re(CO)₅NSOF₂^[2] durch die positive Ladung in (6) nach höheren Wellenzahlen verschoben.

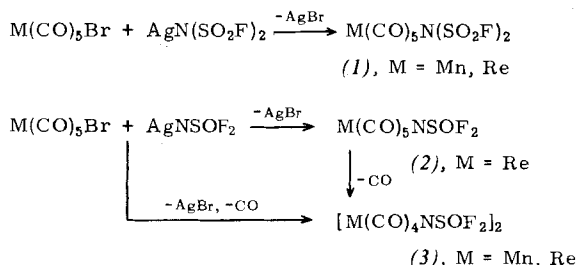
Die Frequenzen für den NSF₃-Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nahezu lagekonstant (vgl. Tabelle 1).

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

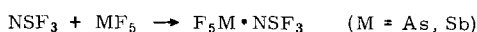
Tabelle 1. IR-Daten [cm⁻¹] von Thiazyltrifluorid und einigen seiner Koordinationsverbindungen.

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

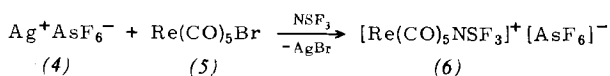
[a] (7): [Mn(CO)₅NSF₃]⁺AsF₆⁻, (8): [π-CpFe(CO)₂NSF₃]⁺AsF₆⁻; Über Darstellung, Chemie und Struktur der NSF₃-Komplexe wird demnächst in Chem. Ber. berichtet.



Strukturuntersuchungen^[3] an den Komplexen (2) und (3) zeigen eine große Ähnlichkeit der Schwefeloxiddifluorimid-Gruppe mit dem isoelektronischen Thiazyltrifluorid^[4]. Von NSF₃ war bisher bekannt, daß es gegenüber sehr starken Lewis-Säuren als Base fungieren kann^[5, 6].



Ag⁺AsF₆⁻ läßt sich mit Re(CO)₅Br in NSF₃ als Solvens bei Raumtemperatur unter Druck quantitativ nach



umsetzen. Aus (4) und (5) entsteht intermediär Re(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, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektrum charakterisiert.

[*] 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.

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 NSF₃ (10 ml) werden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur in einer Glasbombe mit Teflonventil 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Reaktionsprodukt (6) in SO₂ 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. Frohse, 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).

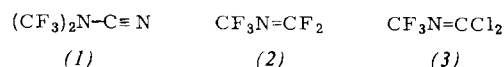
[5] O. Glemser u. W. Koch, An. Asoc. Quim. Argent. 59, 143 (1971).

[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



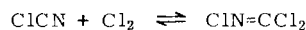
[*] Dr. B. W. Tattershall und J. D. Cameron
Department of Inorganic Chemistry, The University
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (England)

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

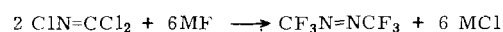
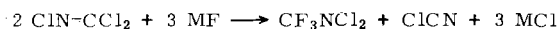
Der Mechanismus für die Zunahme des Verhältnisses Kohlenstoff: Stickstoff bei der Bildung von (1) sowie (2) aus ClCN ist ungeklärt; die Ausbeute an (1) beträgt ca. 25 %, bezogen auf ClCN-Kohlenstoff.

Die neue Verbindung (1) ist ein farbloses Gas [Dampfdruck (−80 bis +10 °C): $\log p_{(\text{Torr})} = 7.267 - 1246/T$; extrapolierte Siedepunkt 11 °C], ihre Konstitution wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Untersuchung bestimmt. Sie erweist sich als thermolyse- (Pyrexgefäß, 180 °C, 70 h) und hydrolysebeständig (Wasser, 60 °C, 70 h). Die $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppierung gibt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum (Singulett bei +58,3 ppm gegen CCl_3F als interner Standard), durch die charakteristische IR-Absorption bei 990 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 cm^{-1} beobachtet; weitere IR-Banden erscheinen bei 1360 sst, 1270 sst, 1230 sst, 1180 st, 1155 st, 990 st und 728 st cm^{-1} . Das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion bei $m/e = 177.9971$ und weitere Fragmente bei 159, 133, 90 (CF_2NCN^+), 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^[1].

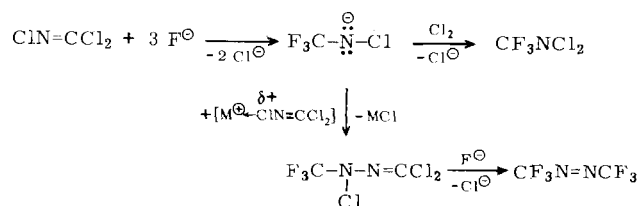
Chlorcyan reagiert mit Chlor unter Bildung von *N*-Chlor-dichlormethylenamin^[2]; diese Reaktion ist jedoch anscheinend leicht umkehrbar



Als Folge davon erhält man bei der Umsetzung von $\text{ClN}=\text{CCl}_2$ mit KF in Tetramethylensulfon (1) als Nebenprodukt; Hauptprodukte sind CF_3NCl_2 und $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$ – entsprechend früheren Befunden für die Reaktion von ClCN mit AgF und Cl_2 unter einem radikalischen Mechanismus günstigeren Bedingungen^[3].



Wir haben gefunden, daß bei Verwendung von KF bevorzugt CF_3NCl_2 entsteht, mit AgF hingegen bevorzugt $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$, was unter Ausschluß von Radikalen folgendes Reaktionsschema nahelegt:



Umsetzung von $\text{ClN}=\text{CCl}_2$ mit SbF_3 ergibt hauptsächlich nichtflüchtige Produkte, Zugabe von CCl_4 , CHCl_3 oder CCl_3F 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 Chlormethanderivat. Eine säure-katalysierte Reaktion von $\text{ClN}=\text{CCl}_2$ mit CCl_4 wurde bereits beschrieben^[4].

N,N-Bis(trifluormethyl)cyanamid (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 °C umgesetzt. Unverbrauchtes $\text{ClN}=\text{CCl}_2$ (0,13 mmol) und ClCN (1,95 mmol) lassen sich durch Vakuumfraktionierung abtrennen. Zurück bleibt ein Gemisch von CF_3NCl_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. Ugl, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 606 (1969).

[3] W. J. Chambers, C. W. Tillock u. D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2337 (1962).

[4] J. Geevers, W. P. Trompen u. J. Th. Hackmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 331 (1972).