

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-hexafluoroarsenat<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 <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Lösung in SO<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> int. Standard, Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei -60.8 ppm (NSF<sub>3</sub>); für AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> wird das erwartete 1:1:1:1-Quartett (δ<sub>F</sub> = +59.5 ppm, J<sub>AsF</sub> = 916 Hz) gefunden. Die Struktur der Verbindung (6) geht eindeutig aus dem IR-Spektrum hervor. Im CO-Bereich beobachtet man die für C<sub>4v</sub>-Symmetrie am Zentralatom erwarteten drei Absorptionen [A<sub>1</sub> 2175 (m), E (2084 Sch) 2057 (sst), A<sub>1</sub> 2010 cm<sup>-1</sup> (st)], daneben ist die IR-verbotene B<sub>1</sub> bei 2108 cm<sup>-1</sup> (ss) zu erkennen. Alle Banden sind im Vergleich zum isoelektronischen Re(CO)<sub>5</sub>NSOF<sub>2</sub><sup>[2]</sup> durch die positive Ladung in (6) nach höheren Wellenzahlen verschoben.

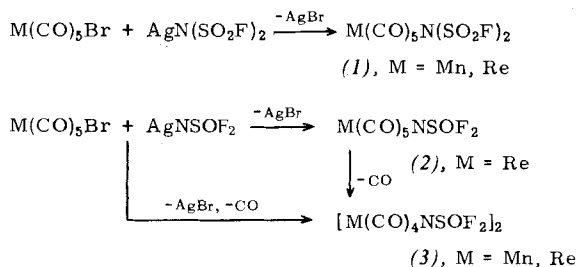
Die Frequenzen für den NSF<sub>3</sub>-Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nahezu lagekonstant (vgl. Tabelle 1).

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

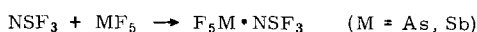
Tabelle 1. IR-Daten [cm<sup>-1</sup>] von Thiazyltrifluorid und einigen seiner Koordinationsverbindungen.

	NSF <sub>3</sub>	F <sub>3</sub> As·NSF <sub>3</sub>	F <sub>3</sub> Sb·NSF <sub>3</sub>	(6)	(7) [a]	(8) [a]
ν <sub>SN</sub>	1515 m	1650	1650	1636 m	1637 m	1632 m
ν <sub>SF</sub>	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

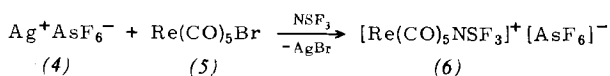
[a] (7): [Mn(CO)<sub>5</sub>NSF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (8): [π-CpFe(CO)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>; Über Darstellung, Chemie und Struktur der NSF<sub>3</sub>-Komplexe wird demnächst in Chem. Ber. berichtet.



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



Ag<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> läßt sich mit Re(CO)<sub>5</sub>Br in NSF<sub>3</sub> als Solvens bei Raumtemperatur unter Druck quantitativ nach



umsetzen. Aus (4) und (5) entsteht intermediär Re(CO)<sub>5</sub><sup>+</sup>, 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, <sup>19</sup>F-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 NSF<sub>3</sub> (10 ml) werden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur in einer Glasbombe mit Teflonventil 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Reaktionsprodukt (6) in SO<sub>2</sub> 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).

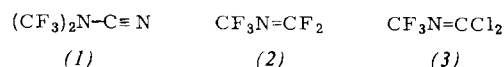
[5] O. Glemser u. W. Koch, An. Asoc. Quim. Argent. 59, 143 (1971).

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

Umsetzung von Chlorcyan mit Kaliumfluorid, suspendiert in Tetramethylsulfon (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)