

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.

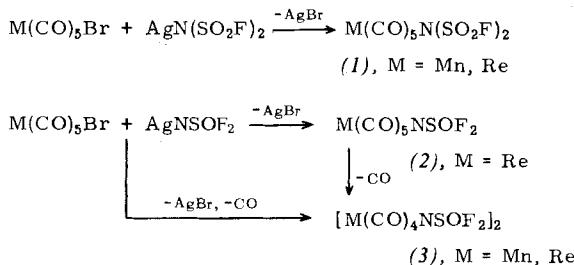
Die Frequenzen für den NSF_3 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind nahezu lagekonstant (vgl. Tabelle 1).

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

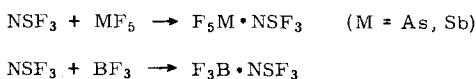
Tabelle 1. IR-Daten [cm^{-1}] von Thiazyltrifluorid und einigen seiner Koordinationsverbindungen.

| | NSF_3 | $\text{F}_5\text{As}\cdot\text{NSF}_3$ | $\text{F}_5\text{Sb}\cdot\text{NSF}_3$ | (6) | (7) [a] | (8) [a] |
|-----|----------------|--|--|---------|---------|---------|
| VSN | 1515 m | 1650 | 1650 | 1636 m | 1637 m | 1632 m |
| VSF | 811 st | 950 | 955 | 900 Sch | 882 st | 888 Sch |
| | | | | 889 st | | 876 st |
| | 775 st | 889 | 900 | 846 st | 838 st | 830 st |

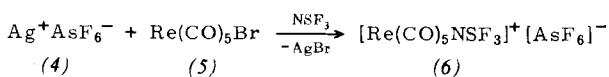
[a] (7): $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$. (8): $[\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{NSF}_3]^+\text{AsF}_6^-$; Über Darstellung, Chemie und Struktur der NSF_3 -Komplexe wird demnächst in *Chem. Ber.* berichtet.



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, ¹⁹F-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.

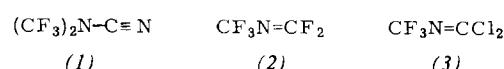
Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 170]

- [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.