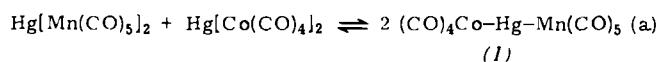


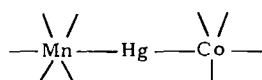
m' zugleich ein η -Cyclopentadienylligand vorkommt (z. B. η -C₅H₅Fe(CO)₂—Cd—Co(CO)₄)^[12]. Bei der Umsetzung von Mn(CO)₅Br mit NaCo(CO)₄ in Gegenwart von Quecksilber fanden wir Hinweise darauf, daß neben MnCo(CO)₉ sehr geringe Mengen (CO)₄CoHgMn(CO)₅ (1) entstehen. Als besserer Zugang zu dieser Verbindung erwies sich die Austrauschreaktion:



Versuche, die homologen Zink- und Cadmiumverbindungen herzustellen, blieben bisher erfolglos.

Das Gleichgewicht (a) läßt sich durch zweidimensionale Schichtchromatographie nachweisen: Trägt man analytoreines (1) auf eine DC-Platte auf und entwickelt ein normales Chromatogramm, so ist nur eine Zone zu beobachten; chromatographiert man aber nach ca. 15 min senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung weiter, so treten neben (1) auch Hg[Mn(CO)₅]₂ und Hg[Co(CO)₄]₂ als getrennte Zonen auf.

Die Zusammensetzung von (1) ist gesichert durch Elementaranalyse und Massenspektrum (rel. Molekülmasse mit PFK 567.7987 (4.6 ppm)). Das IR-Spektrum (n-Pentan) zeigt im ν_{CO} -Bereich sechs Banden. Unter der Annahme, daß in Lösung freie Rotation um die Mangan-Quecksilber- bzw. Cobalt-Quecksilber-Bindung möglich ist, gilt die Symmetrie der „Liganden“ Mn(CO)₅ bzw. Co(CO)₄, d. h. für



C_{4v}- bzw. C_{3v}-Punktsymmetrie mit je drei IR-aktiven CO-Valenzschwingungen (2A₁ + 1E bzw. 2A₁ + 1E), was mit dem beobachteten Spektrum übereinstimmt. Die trigonal-pyramide Anordnung am Cobaltatom ist auch im Hinblick auf die Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von η -C₅H₅Fe(CO)₂—Hg—Co(CO)₄ plausibel^[12].

Arbeitsvorschrift:

296 mg (0.5 mmol) Mn₂Hg(CO)₁₀ und 272 mg (0.5 mmol) Co₂Hg(CO)₈ werden in 120 ml Aceton 12 h unter Sieden und unter N₂ gerührt. Nachdem sich alles Mn₂Hg(CO)₁₀ gelöst hat, tritt eine Farbvertiefung von gelb nach orange ein. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingedampft und der orangefarbene Rückstand mit Cyclohexan (30 ml) extrahiert, wobei nicht umgesetztes Mn₂Hg(CO)₁₀ zurückbleibt. Die Trennung von (1) und Co₂Hg(CO)₈ gelingt durch präparative Schichtchromatographie unter N₂ (Kieselgel PF₂₅₄, Cyclohexan, Schichtdicke 1 mm): Die erste Zone (R_F = 2.85) enthält nicht umgesetztes Co₂Hg(CO)₈, die zweite (R_F = 1.61) das Produkt (1). – Die Lösung von (1) in Aceton (30 ml) wird bei 0 °C im Wasserstrahlvakuum eingedampft, der Rückstand mit 1 ml Aceton und 4 ml n-Pentan aufgenommen. Bei –18 °C scheiden sich aus dieser Lösung blaßgelbe Kristalle ab [Ausbeute 40 mg (14%); Fp = 115 °C (Zers.); IR-Daten (ν_{CO} in cm^{−1}): 2098 s, 2075 Sch, 2061 st, 2002 sst, 1998 sst, 1979 m]. – Alle Manipulationen müssen rasch und unter Stickstoff ausgeführt werden, da (1) schon bei Raumtemperatur nach ca. 1 h merklich in die symmetrischen Ausgangsverbindungen dismutiert ist.

Eingegangen am 23. Oktober,
in veränderter Form am 22. Dezember 1975 [Z 373]

[1] W. Hieber, E. O. Fischer u. E. Böckly, Z. Anorg. Allg. Chem. 69, 309 (1952).

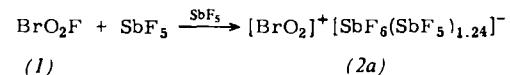
[2] R. F. Bryan u. H. P. Weber, Acta Crystallogr. 21, A 138 (1966).

Bromyl-Kation, [BrO₂]⁺[**]

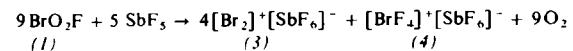
Von Eberhard Jacob^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

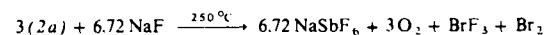
Die Cokondensation sehr reaktiver Partner bei tiefen Temperaturen^[1] bietet die Möglichkeit, anderenfalls unkontrollierbare Reaktionen zu mäßigen und in präparativ interessante Bahnen zu lenken. So gelang nun erstmalig die Erzeugung und Stabilisierung des Bromyl-Kations als Fluoroantimonat (2a) durch langsames Erwärmen eines bei –196 °C hergestellten Mischkondensats aus Bromylfluorid (1)^[2] und überschüssigem Antimonpentafluorid im Hochvakuum auf Raumtemperatur.



Eine inhomogene Verteilung^[3] von (1) im Mischkondensat gibt sich durch Rotsärfbung infolge Bildung des thermisch stabileren Dibromsalzes (3) zu erkennen:



[\text{BrO}_2]⁺ bildet sich bereits unterhalb –80 °C in einer Festkörperreaktion. (2a) ist nur schwierig farblos zu erhalten (meist gelblich durch Spuren des tiefroten (3)). Bei Raumtemperatur ist diese Verbindung stabil (Dissoziationsdruck < 10^{−3} Torr). Luftfeuchtigkeit oder Erwärmen auf 80 °C bewirken rasche Zersetzung. Der thermische Zerfall führt unter Sauerstoffentwicklung zunächst zu (3) und (4). Die Vakuumpyrolyse von (2a) in Gegenwart von überschüssigem Natriumfluorid erlaubt eine Präzisionsbestimmung des Anteils von [\text{BrO}_2]⁺ in (2a).



Der salzartige Charakter von (2a) geht aus seinen IR- und Raman-Spektren hervor. Neben den für [\text{Sb}_2\text{F}_11][−] und [\text{Sb}_3\text{F}_18][−] charakteristischen Schwingungsbanden^[4] wurden nur solche gefunden, die bei Isotopensubstitution die für ein gewinkeltes [\text{BrO}_2]⁺ der Symmetrie C_{2v} berechneten Frequenzverschiebungen^[5] zeigen. Die Grundschwingungen des Kations lassen die für isoelektronische Spezies erwarteten Ähnlichkeiten mit denen des monomeren Selendioxids (vgl. Tabelle 1) erkennen.

Tabelle 1. Grundschwingungen [cm^{−1}] des Bromyl-Kations und von Selen-dioxid [a].

	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{A}_1)$	$\nu_3(\text{B}_1)$			
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
[\text{Br}^{18}\text{O}_2] ⁺	832 ss	825 st	354 st	355 m	897 st	889 m
[\text{BrO}_2] ⁺	876 ss	865 st	375 st	375 m	930 st	932 m
SeO ₂ [6]	922 s	933 st	373 st	382 m	965 st	967 m

[a] Monomeres SeO₂ in Argonmatrix.

Bromyl-hexafluoroarsenat, [\text{BrO}_2]⁺[\text{AsF}_6][−] (2b), entsteht durch Cokondensation von (1) und Arsenpentafluorid bei –196 °C und Erwärmen auf –50 °C. (2b) verflüchtigt sich

[*] Dr. E. Jacob

Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg D 26, 7900 Ulm

[**] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, 1. Mitteilung.

im Hochvakuum oberhalb -35°C unter Zersetzung. Das IR-Spektrum eines dünnen Films dieses Salzes zeigt die Grundschwingungen von Kation und Anion^[7].

Arbeitsvorschrift:

3.1 g (24 mmol) BrO_2F (aus einem auf -7°C gekühlten Vorratsbehälter) und 28.3 g (130 mmol) SbF_5 werden gleichzeitig über zwei konzentrische Rohre in den unteren, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Teil eines 2 l-Edelstahlgefäßes einkondensiert. Während des Cokondensierens (1 h), des Aufwärmens (3 h) sowie des Abpumpens von überschüssigem SbF_5 bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz wird bestmögliches Vakuum aufrechterhalten. Das Reaktionsprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß gesammelt; Ausbeute: 8.6 g (13 mmol) $[\text{BrO}_2]^+[\text{SbF}_6(\text{SbF}_5)_{1.24}]^-$.

Eingegangen am 20. Oktober 1975 [Z 354a]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22585-64-4 / (2a): 58409-46-4 / (2b): 58409-47-5 /
 SbF_5 : 7783-70-2 / $[\text{Br}^{18}\text{O}_2]^+$: 58384-59-1.

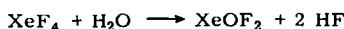
- [1] Cokondensationsreaktionen sind bisher durch Synthesen mit Hochtemperaturspezies, insbesondere Metallatomen, bekannt geworden. Übersicht: *Angew. Chem.* 87, 213–244, 295–345 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 193–222, 273–321 (1975).
- [2] M. Schmeisser u. E. Pammer, *Angew. Chem.* 67, 156 (1955); 69, 781 (1957).
- [3] Vorsicht! Bei getrennter Abscheidung von (1) und SbF_5 , kann sich beim Auftauen (1) explosionsartig zersetzen.
- [4] K. O. Christe u. W. Sawodny, *Inorg. Chem.* 12, 2879 (1973); A. I. Karelina, Z. K. Nikitina, Y. Y. Kharitonov u. V. Y. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, 480 (1970).
- [5] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure II*. Van Nostrand, New York 1945, S. 228, 229.
- [6] D. Boal, G. Briggs, H. Huber, G. A. Ozin, E. A. Robinson u. A. Vander Voet, *Chem. Commun.* 1971, 686; S. Nunziante Cesaro, M. Spoliti, A. J. Hinchcliffe u. J. S. Odgen, *J. Chem. Phys.* 55, 5834 (1971).
- [7] K. O. Christe, C. J. Schack, D. Philipovich u. W. Sawodny, *Inorg. Chem.* 8, 2489 (1969).

Xenonoxiddifluorid, XeOF_2 [**]

Von Eberhard Jacob und Robert Opferkuch^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch Tieftemperaturcokondensation ist uns die Synthese und Isolierung eines bisher nur spektroskopisch nachgewiesenen Xenonoxidfluorids^[2] gelungen: Ein festes Mischkondensat aus Xenontetrafluorid und Wasser (Molverhältnis 1:1.1) setzt sich zwischen -80 und -50°C zu Xenonoxiddifluorid um.

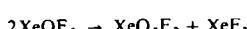


Zur Vermeidung der Nebenreaktion^[3]



wird der bei der Hydrolyse freiwerdende Fluorwasserstoff kontinuierlich abgepumpt.

XeOF_2 ist ein hellgelber, nichtflüchtiger Festkörper, stabil bis -25°C . Er zersetzt sich bei langsamem Erwärmen ($\approx 20^{\circ}/\text{h}$) auf -15°C unter Entfärbung nach^[4]



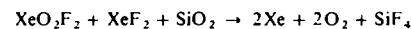
[*] Dr. E. Jacob und Dipl.-Chem. R. Opferkuch

Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm

[**] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen. 2. Mitteilung.
– 1. Mitteilung: [1].

Diese Thermolyse von XeOF_2 im Vakuum läßt sich zur Synthese des schwer zugänglichen XeO_2F_2 benutzen, da das zu gleich entstehende XeF_2 bei -15°C absublimiert. Bei 25°C zerfällt XeO_2F_2 langsam in XeF_2 und O_2 . Schnelleres Erwärmen ($> 20^{\circ}/\text{h}$) von XeOF_2 führt zur Explosion. Aufkondensieren von SbF_5 oder AsF_5 initiiert selbst bei -196°C explosionsartige Zersetzung. Dies gilt auch für den Kontakt mit festem Quecksilber. Zur indirekten Analyse von XeOF_2 wurden deshalb die Produkte der kontrollierten Thermolyse mit Quarzwolle umgesetzt:



Der Fluorgehalt (ber. 20.5 %, gef. 20.6 %) ergab sich übereinstimmend aus dem Verbrauch an SiO_2 und aus der Fluoridbestimmung nach Hydrolyse des SiF_4 .

Die IR-Spektren von XeOF_2 und $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$ (99 %) wurden an dünnen Filmen (-30°C) gemessen^[5]: 751 (705) m, 715 (668) ss, 510 (515) sst, 498, 490 (496, 488) st, 210 st. Die Raman-Spektren (Pulveraufnahmen bei -196°C) zeigen die Linien^[5]: 751 (714), 1.2–1.9; 738 (700), 10; 497.5 (497.5), 6.2–6.5; 469.5 (469.5), 6.3–6.4; 299.5 (291), 0.8–0.9; 288 (278.5), 0.6; 171.5 (161.5), 1.5–1.6; 154 (–), 0.9; 135 (137), 1.0; 111.5 (104), 2.2. Die für eine $\text{Xe}—\text{O}$ -Valenzschwingung sehr niedrige Frequenz von $715\text{--}750\text{cm}^{-1}$ spricht gegen das Vorliegen von monomeren XeOF_2 der Symmetrie C_2 ,^[2] vielmehr weist sie auf eine koordinative Beanspruchung des Sauerstoffs hin.

Arbeitsvorschrift:

1.53 g (7.4 mmol) XeF_4 und 144 mg (8 mmol) H_2O werden aus gekühlten Vorratsbehältern (0 bzw. -22°C) über zwei konzentrische Rohre gleichzeitig in ein auf -196°C gekühltes Gefäß (100 ml, Teflon PFA⁺) bei dynamischem Vakuum einkondensiert. Durch Temperaturerhöhung auf zunächst -80°C wird die Reaktion eingeleitet (Gelbfärbung!). Die Umsetzung verläuft schneller bei -63°C (2 h) und wird bei -47°C (1 h) vervollständigt (Ende der HF-Entwicklung). Das Produkt, 1.3 g (7 mmol) XeOF_2 , ist unterhalb -40°C in wasserfreier Atmosphäre (Glovebox) gefahrlos handhabbar.

Eingegangen am 7. November 1975 [Z 354b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

XeOF_2 : 13780-64-8 / $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$: 58384-58-0 /
 XeO_2F_2 : 13875-06-4 / XeF_2 : 13709-61-0.

[1] E. Jacob, *Angew. Chem.* 88, 189 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 3 (1976).

[2] J. S. Odgen u. J. J. Turner, *Chem. Commun.* 1966, 693.

[3] Die Hydrolyse von XeF_4 in wasserfreiem HF bei -80°C (Molverhältnis 1:1) verläuft ausschließlich unter Xe - und O_2 -Entwicklung, da die Löslichkeitsverhältnisse permanenten Wasserüberschuß bedingen.

[4] Die Zersetzungprodukte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

[5] Angaben in cm^{-1} , in Klammern die Werte für $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$.

Hexafluororhenium(VII), $[\text{ReF}_6]^{+}$

Von Eberhard Jacob und Manfred Fähnle^[*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Rheniumhexafluorid und Rheniumheptafluorid zeigen – entgegen bisheriger Kenntnis^[1] – deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. ReF_7 , nicht aber ReF_6 , reagiert mit photoche-

[*] Dr. E. Jacob und cand. chem. M. Fähnle

Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm