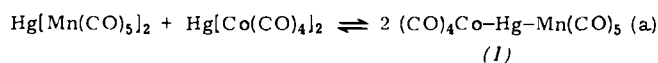


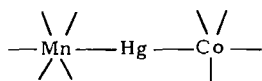
m' zugleich ein  $\eta$ -Cyclopentadienylligand vorkommt (z. B.  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>—Cd—Co(CO)<sub>4</sub>)<sup>[2]</sup>. Bei der Umsetzung von Mn(CO)<sub>5</sub>Br mit NaCo(CO)<sub>4</sub> in Gegenwart von Quecksilber fanden wir Hinweise darauf, daß neben MnCo(CO)<sub>9</sub> sehr geringe Mengen (CO)<sub>4</sub>CoHgMn(CO)<sub>5</sub> (1) entstehen. Als besserer Zugang zu dieser Verbindung erwies sich die Austauschreaktion:



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

Das Gleichgewicht (a) läßt sich durch zweidimensionale Schichtchromatographie nachweisen: Trägt man analysenreines (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)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und Hg[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 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  $\nu_{\text{CO}}$ -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)<sub>5</sub> bzw. Co(CO)<sub>4</sub>, d. h. für



C<sub>4v</sub>- bzw. C<sub>3v</sub>-Punktsymmetrie mit je drei IR-aktiven CO-Valenzschwingungen (2A<sub>1</sub> + 1 E bzw. 2A<sub>1</sub> + 1 E), was mit dem beobachteten Spektrum übereinstimmt. Die trigonal-pyramidale Anordnung am Cobaltatom ist auch im Hinblick auf die Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>—Hg—Co(CO)<sub>4</sub> plausibel<sup>[2]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

296 mg (0.5 mmol) Mn<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>10</sub> und 272 mg (0.5 mmol) Co<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>8</sub> werden in 120 ml Aceton 12 h unter Sieden und unter N<sub>2</sub> gerührt. Nachdem sich alles Mn<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>10</sub> 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 Mn<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>10</sub> zurückbleibt. Die Trennung von (1) und Co<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>8</sub> gelingt durch präparative Schichtchromatographie unter N<sub>2</sub> (Kieselgel PF<sub>254</sub>, Cyclohexan, Schichtdicke 1 mm): Die erste Zone (R<sub>F</sub> = 2.85) enthält nicht umgesetztes Co<sub>2</sub>Hg(CO)<sub>8</sub>, die zweite (R<sub>F</sub> = 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 ( $\nu_{\text{CO}}$  in cm<sup>–1</sup>): 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).

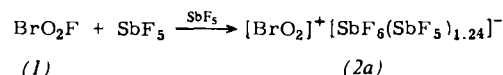
[2] R. F. Bryan u. H. P. Weber, Acta Crystallogr. 21, A 138 (1966).

## Bromyl-Kation, [BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[\*\*]

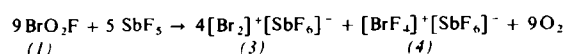
Von Eberhard Jacob[\*]

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

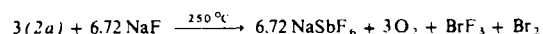
Die Cokondensation sehr reaktiver Partner bei tiefen Temperaturen<sup>(1)</sup> bietet die Möglichkeit, anderenfalls unkontrollierbare Reaktionen zu mäßigen und in präparativ interessante Bahnen zu lenken. So gelang nun erstmalig die Erzeugung und Stabilisierung des Bromyl-Kations als Fluoroantimonat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



Eine inhomogene Verteilung<sup>[3]</sup> von (1) im Mischkondensat gibt sich durch Rotfärbung infolge Bildung des thermisch stabileren Dibromsalzes (3) zu erkennen:



[BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 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<sup>–3</sup> 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 [BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in (2a).



Der salzartige Charakter von (2a) geht aus seinen IR- und Raman-Spektren hervor. Neben den für [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>–</sup> und [Sb<sub>3</sub>F<sub>16</sub>]<sup>–</sup> charakteristischen Schwingungsbanden<sup>[4]</sup> wurden nur solche gefunden, die bei Isotopensubstitution die für ein gewinkeltes [BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> der Symmetrie C<sub>2v</sub> berechneten Frequenzverschiebungen<sup>[5]</sup> zeigen. Die Grundschnwingungen des Kations lassen die für isoelektronische Spezies erwarteten Ähnlichkeiten mit denen des monomeren Selendioxids (vgl. Tabelle 1) erkennen.

Tabelle 1. Grundschnwingungen [cm<sup>–1</sup>] des Bromyl-Kations und von Selendioxid [a].

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

[a] Monomeres SeO<sub>2</sub> in Argonmatrix.

Bromyl-hexafluoroarsenat, [BrO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>–</sup> (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 O 26, 7900 Ulm

[\*\*] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, I. Mitteilung.

im Hochvakuum oberhalb  $-35^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung. Das IR-Spektrum eines dünnen Films dieses Salzes zeigt die Grundschwingungen von Kation und Anion<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

3.1 g (24 mmol)  $\text{BrO}_2\text{F}$  (aus einem auf  $-7^{\circ}\text{C}$  gekühlten Vorratsbehälter) und 28.3 g (130 mmol)  $\text{SbF}_5$  werden gleichzeitig über zwei konzentrische Rohre in den unteren, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Teil eines 2l-Edelstahlgefäßes einkondensiert. Während des Kokondensierens (1 h), des Aufwärmens (3 h) sowie des Abpumpens von überschüssigem  $\text{SbF}_5$  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 /  
 $\text{SbF}_5$ : 7783-70-2 /  $[\text{Br}^{18}\text{O}_2]^+$ : 58384-59-1.

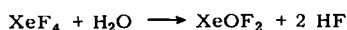
- [1] Kokondensationsreaktionen sind bisher durch Synthesen mit Hochtemperaturspezies, insbesondere Metallatomen, bekannt geworden. Übersicht: Angew. Chem. 87, 213–244, 295–345 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 193–222, 273–321 (1975).
- [2] M. Schmeisser u. E. Pummer, Angew. Chem. 67, 156 (1955); 69, 781 (1957).
- [3] Vorsicht! Bei getrennter Abscheidung von (1) und  $\text{SbF}_5$  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, $\text{XeOF}_2$ <sup>[\*\*]</sup>

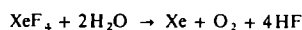
Von Eberhard Jacob und Robert Opferkuch<sup>[\*]</sup>

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch Tieftemperaturkokondensation ist uns die Synthese und Isolierung eines bisher nur spektroskopisch nachgewiesenen Xenonoxiddifluorids<sup>[2]</sup> gelungen: Ein festes Mischkondensat aus Xenontetrafluorid und Wasser (Molverhältnis 1:1.1) setzt sich zwischen  $-80$  und  $-50^{\circ}\text{C}$  zu Xenonoxiddifluorid um.



Zur Vermeidung der Nebenreaktion<sup>[3]</sup>



wird der bei der Hydrolyse freiwerdende Fluorwasserstoff kontinuierlich abgepumpt.

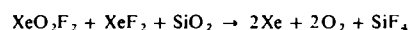
$\text{XeOF}_2$  ist ein hellgelber, nichtflüchtiger Festkörper, stabil bis  $-25^{\circ}\text{C}$ . Er zersetzt sich bei langsamem Erwärmen ( $\approx 20^{\circ}/\text{h}$ ) auf  $-15^{\circ}\text{C}$  unter Entfärbung nach<sup>[4]</sup>



[\*] 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

[\*\*] Tieftemperaturkokondensation von Fluorverbindungen. 2. Mitteilung. – I. Mitteilung: [1].

Diese Thermolyse von  $\text{XeOF}_2$  im Vakuum läßt sich zur Synthese des schwer zugänglichen  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  benutzen, da das zugleich entstehende  $\text{XeF}_2$  bei  $-15^{\circ}\text{C}$  absublimiert. Bei  $25^{\circ}\text{C}$  zerfällt  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  langsam in  $\text{XeF}_2$  und  $\text{O}_2$ . – Schnelleres Erwärmen ( $> 20^{\circ}/\text{h}$ ) von  $\text{XeOF}_2$  führt zur Explosion. Aufkondensieren von  $\text{SbF}_5$  oder  $\text{AsF}_5$  initiiert selbst bei  $-196^{\circ}\text{C}$  explosionsartige Zersetzung. Dies gilt auch für den Kontakt mit festem Quecksilber. Zur indirekten Analyse von  $\text{XeOF}_2$  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  $\text{SiO}_2$  und aus der Fluoridbestimmung nach Hydrolyse des  $\text{SiF}_4$ .

Die IR-Spektren von  $\text{XeOF}_2$  und  $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$  (99 %) wurden an dünnen Filmen ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) gemessen<sup>[5]</sup>: 751 (705) m, 715 (668) ss, 510 (515) sst, 498, 490 (496, 488) st, 210 st. Die Raman-Spektren (Pulveraufnahmen bei  $-196^{\circ}\text{C}$ ) zeigen die Linien<sup>[5]</sup>: 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 Xe–O-Valenzschwingung sehr niedrige Frequenz von  $715\text{--}750\text{cm}^{-1}$  spricht gegen das Vorliegen von monomerem  $\text{XeOF}_2$  der Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ <sup>[2]</sup>, vielmehr weist sie auf eine koordinative Beanspruchung des Sauerstoffs hin.

#### Arbeitsvorschrift:

1.53 g (7.4 mmol)  $\text{XeF}_4$  und 144 mg (8 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  werden aus gekühlten Vorratsbehältern (0 bzw.  $-22^{\circ}\text{C}$ ) über zwei konzentrische Rohre gleichzeitig in ein auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühltes Gefäß (100 ml, Teflon PFA<sup>+</sup>) bei dynamischem Vakuum einkondensiert. Durch Temperaturerhöhung auf zunächst  $-80^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktion eingeleitet (Gelbfärbung!). Die Umsetzung verläuft schneller bei  $-63^{\circ}\text{C}$  (2 h) und wird bei  $-47^{\circ}\text{C}$  (1 h) vervollständigt (Ende der HF-Entwicklung). Das Produkt, 1.3 g (7 mmol)  $\text{XeOF}_2$ , ist unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  in wasserfreier Atmosphäre (Glovebox) gefahrlos handhabbar.

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

CAS-Registry-Nummern:

$\text{XeOF}_2$ : 13780-64-8 /  $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$ : 58384-58-0 /  
 $\text{XeO}_2\text{F}_2$ : 13875-06-4 /  $\text{XeF}_4$ : 13709-61-0.

- [1] E. Jacob, Angew. Chem. 88, 189 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 3 (1976).
- [2] J. S. Ogden u. J. J. Turner, Chem. Commun. 1966, 693.
- [3] Die Hydrolyse von  $\text{XeF}_4$  in wasserfreiem HF bei  $-80^{\circ}\text{C}$  (Molverhältnis 1:1) verläuft ausschließlich unter Xe- und  $\text{O}_2$ -Entwicklung, da die Löslichkeitsverhältnisse permanenten Wasserüberschuß bedingen.
- [4] Die Zersetzungsprodukte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.
- [5] Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , in Klammern die Werte für  $\text{Xe}^{18}\text{OF}_2$ .

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

Von Eberhard Jacob und Manfred Föhnle<sup>[\*]</sup>

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Rheniumhexafluorid und Rheniumheptafluorid zeigen – entgegen bisheriger Kenntnis<sup>[1]</sup> – deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten.  $\text{ReF}_7$ , nicht aber  $\text{ReF}_6$ , reagiert mit photoche-

[\*] Dr. E. Jacob und cand. chem. M. Föhnle  
Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1  
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität  
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm