

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 ^[**]

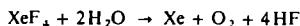
Von Eberhard Jacob und Robert Opferkuch^[*]

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]



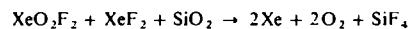
[*] Dr. E. Jacob und Dipl.-Chem. R. Opferkuch

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_{2v} ^[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 Zersetzungsprodukte 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

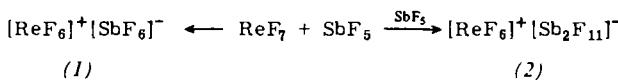
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm

misch erzeugten Fluoratomen in einer Argon- oder Fluormatrix bei 27 K^[2] nach



Daraus folgt, daß die Erste Bindungsdissoziationsenergie von ReF_7 kleiner ist als die Dissoziationsenergie des Fluormoleküls, diejenige von ReF_6 hingegen größer. Während Fluoratome ReF_6 nicht zu oxidieren vermögen, sollte das sehr stark elektronenaffine Platinhexafluorid die Bildung des Hexafluororhenium(VII)-Kations ermöglichen. Die Entfärbung des tiefroten Dampfes von PtF_6 durch ReF_6 in nichtstöchiometrischer Reaktion unter Bildung eines roten Festkörpers als einziges Produkt läßt sich nur durch Entstehung von $[\text{ReF}_6]^+ [\text{PtF}_6]^-$ deuten. Andererseits verwundert nicht, daß ReF_7 mit PtF_6 unter Lichtausschluß keine Reaktion zeigt.

ReF_7 sollte daher als Fluoriddonor fungieren können. So reagiert es, im Gegensatz zu ReF_6 , mit Antimonpentafluorid zu Hexafluororhenium(VII)-fluoroantimonaten.



Das Hexafluoroantimonat (1) entsteht durch eintägiges Erhitzen von überschüssigem ReF_7 und SbF_5 auf 250°C in Fluorosphäre. Der Nickelreaktor muß sich während der Umsetzung und des Abkühlens überall auf gleicher Temperatur befinden. Das Undecafluorodiantimonat (2) wird am einfachsten durch Hochdruckfluorierung eines stöchiometrischen Rhenium-Antimon-Gemisches bei 400°C und anschließende Homogenisierung (Tempern bei 200°C) erhalten. Die Zusammensetzung der cremefarbenen Verbindungen (1) und (2) ist durch quantitative Synthese gesichert. (1) weist bei 25°C keinen meßbaren Dampfdruck auf, während sich über (2) ein SbF_5 -Druck von 0.9 Torr einstellt. (2) kann durch Vakuumthermolyse (zunächst bei 25°C, schließlich bei 90°C) zu einem antimonärmeren Produkt, nicht aber zu (1), abgebaut werden. (1) wird an der Luft erstaunlich langsam hydrolysiert, (2) erheblich rascher. Bei der Hydrolyse entstehen perrhenhaltige, farblose Lösungen. Die besondere Stabilität von (1) läßt sich auf sehr günstige gitterenergetische Verhältnisse (nur oktaedrische Ionen!) zurückführen.

Die Schwingungsspektren von (1) und (2) zeigen – neben den für $[\text{SbF}_6]^-$ ^[3] und $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ^[4] charakteristischen – fünf Banden, die oktaedrischem $[\text{ReF}_6]^+$ zugeordnet werden^[5]: Drei Raman-Linien bei 797 (10), 734 (4.6–4.9) und 359 (2) cm^{-1} entsprechen den Grundschwingungen $v_1(\text{A}_{1g})$, $v_2(\text{E}_g)$ und $v_5(\text{F}_{2g})$, zwei IR-Banden bei 783 (st) und 353 (m) cm^{-1} gehören der Rasse F_{1u} (v_3 und v_4) an. Die Grundschwingungen von $[\text{ReF}_6]^+$ erscheinen somit bei wesentlich höheren Wellenzahlen als die aller Metallhexafluoride. Die Valenzkraftkonstante ist mit 6 mdyn/ \AA ^[6] signifikant größer als die von WF_6 und ReF_6 (ca. 5.1 mdyn/ \AA); sie deutet auf einen durch Elektronenmangel am Zentralatom erhöhten Mehrfachbindungsanteil der Re—F-Bindung^[7].

$[\text{ReF}_6]^+$ ist das erste Fluorokation eines Übergangsmetalls. Die Fluoride der Hauptgruppenelemente haben Fluoriddonor-Eigenschaften, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Fluor gering ist^[8]. Die Donorwirkung von ReF_7 läßt so auf eine hohe Elektronegativität für Re^{VII} schließen.

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

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58409-50-0 / (2): 58409-51-1 / ReF_7 : 17029-21-9 / SbF_5 : 7783-70-2.

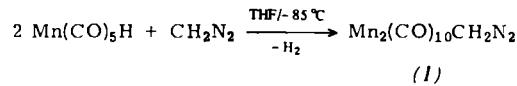
- [1] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell u. A. B. Waugh, Aust. J. Chem. 24, 243 (1971).
- [2] E. Jacob, Vortrag, Chemiedozententagung Düsseldorf 1975.
- [3] F. A. Hohorst, L. Stein u. E. Gebert, Inorg. Chem. 14, 2233 (1975).
- [4] R. J. Gillespie u. G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 13, 1230 (1974); K. O. Christe u. R. D. Wilson, ibid. 14, 694 (1975).
- [5] Die Kationbanden werden bei partieller Hydrolyse von (1) und (2) gleichmäßig geschwächt.
- [6] Berechnung mit der Zusatzannahme $F_{3d}=0$.
- [7] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).
- [8] F. Seel u. O. Detmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959).

Mn₂(CO)₁₀CH₂N₂, ein stabiles Organometall-Derivat von Diazomethan^[1]

Von W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, Klaus Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer und R. D. Minard^[1]

Die reaktive Vielfalt, die Diazomethan in Gegenwart katalytisch wirksamer Metallverbindungen bietet, ist auf die intermediente Bildung von Diazomethan- und Carben-Komplexen zurückzuführen^[2]. Nachdem vor kurzem Carben, CH₂, von seiner Diazo-Vorstufe auf Organometall-Verbindungen übertragen werden konnte^[3], berichten wir nun über den Einbau von unfragmentiertem Diazomethan, CH₂N₂, in einen Mangan-Komplex ungewöhnlicher Struktur.

Umsetzung von Pentacarbonylmanganhydrid in Tetrahydrofuran bei -85°C mit Diazomethan im Überschuß ergibt eine durch Säulenchromatographie des Rohprodukts bei Raumtemperatur isolierbare hellgelbe, gut kristallisierende, luftbeständige und im festen Zustand bis ca. 115°C thermisch stabile Verbindung^[4]. Die vollständige Elementaranalyse und das hochauflöste Massenspektrum sichern für den nach



entstehenden diamagnetischen Komplex die Summenformel C₁₁H₂Mn₂N₂O₁₀; die osmotrische Molekülmassenbestimmung bestätigt ebenfalls das Vorliegen einer zweikernigen Neutralverbindung (1). Das von Hieber et al. aufgefundene Carben-Insertionsprodukt (CO)₅MnCH₃^[5] tritt bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht unter den Endprodukten der Umsetzung auf.

Beim elektronenstoß-induzierten Zerfall von (1) im Massenspektrometer (Varian MAT CH 5; P_E=70 eV, E_m=300 μA, T_Q=80°C, Direkteinlaß: T=50°C) verliert das Molekül-Ion (m/e=432) zunächst sukzessive zehn CO-Gruppen, wobei das Fragment-Ion [M-9CO]⁺ (m/e=180) die Basislinie repräsentiert; der weitere Abbau von Mn₂CH₂N₂⁺ verläuft über MnCH₂N₂⁺ zu MnCH₂⁺ (m/e=69, rel. Int. 52%). Daneben wird eine von (CO)₅MnCH₂N₂⁺ (m/e=237) ausgehende Zerfallsreihe einkerniger Ionen beobachtet.

Da im ¹H-NMR-Spektrum von (1) jedoch erstaunlicherweise keine Protonensignale gefunden werden konnten, führten wir auch eine vollständige dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durch^[6]. Sie beweist, daß intaktes Diazomethan in einen Zweikernkomplex eingebaut wird, wo es als Teil

[*] Dr. W. A. Herrmann [*], H. Biersack, Dr. K. K. Mayer und Dr. R. D. Minard [**]
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler und Dipl.-Chem. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[+] Korrespondenzautor [**].

[**] Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania 16802 (USA).