

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.

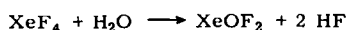
- [1] Kokondensationsreaktionen sind bisher durch Synthesen mit Hochtemperaturspezies, insbesondere Metallatomen, bekannt geworden. Übersicht: Angew. Chem. 87, 213–244, 295–345 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 193–222, 273–321 (1975).
- [2] M. Schmeisser u. E. Pummer, Angew. Chem. 67, 156 (1955); 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. Kargin, 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>

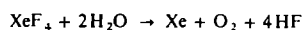
Von Eberhard Jacob und Robert Opferkuch<sup>[\*]</sup>

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.

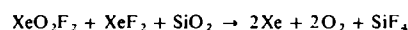
$\text{XeOF}_2$  ist ein hellgelber, nichtflüchtiger Festkörper, stabil bis  $-25^{\circ}\text{C}$ . Er zersetzt sich bei langsamem Erwärmen ( $\approx 20^{\circ}/\text{h}$ ) auf  $-15^{\circ}\text{C}$  unter Entfärbung nach<sup>[4]</sup>



[\*] 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), $[\text{ReF}_6]^+$

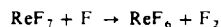
Von Eberhard Jacob und Manfred Föhnle<sup>[\*]</sup>

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-

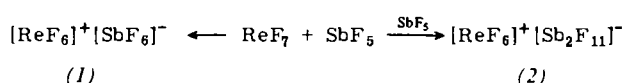
[\*] Dr. E. Jacob und cand. chem. M. Föhnle  
Institut für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1  
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität  
Oberer Eselsberg O 26, 7900 Ulm

misch erzeugten Fluoratomen in einer Argon- oder Fluormatrix bei 27 K<sup>[2]</sup> nach



Daraus folgt, daß die Erste Bindungsdissoziationsenergie von  $\text{ReF}_7$  kleiner ist als die Dissoziationsenergie des Fluormoleküls, diejenige von  $\text{ReF}_6$  hingegen größer. Während Fluoratom  $\text{ReF}_6$  nicht zu oxidieren vermögen, sollte das sehr stark elektronenaffine Platinhexafluorid die Bildung des Hexafluororhenium(VII)-Kations ermöglichen. Die Entfärbung des tiefroten Dampfes von  $\text{PtF}_6$  durch  $\text{ReF}_6$  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  $\text{ReF}_7$  mit  $\text{PtF}_6$  unter Lichtausschluß keine Reaktion zeigt.

$\text{ReF}_7$  sollte daher als Fluoriddonor fungieren können. So reagiert es, im Gegensatz zu  $\text{ReF}_6$ , mit Antimonpentafluorid zu Hexafluororhenium(VII)-fluoroantimonaten.



Das Hexafluoroantimonat (1) entsteht durch eintägiges Erhitzen von überschüssigem  $\text{ReF}_7$  und  $\text{SbF}_5$  auf 250°C in Fluoratmosphäre. 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  $\text{SbF}_5$ -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 perrhenathaltige, 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  $[\text{SbF}_6]^-$ <sup>[3]</sup> und  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ <sup>[4]</sup> charakteristischen – fünf Banden, die oktaedrischem  $[\text{ReF}_6]^+$  zugeordnet werden<sup>[5]</sup>: Drei Raman-Linien bei 797 (10), 734 (4,6–4,9) und 359 (2)  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen den Grundschnitten  $\nu_1(\text{A}_{1g})$ ,  $\nu_2(\text{E}_g)$  und  $\nu_3(\text{F}_{2g})$ , zwei IR-Banden bei 783 (st) und 353 (m)  $\text{cm}^{-1}$  gehören der Rasse  $\text{F}_{1u}$  ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ) an. Die Grundschnitte von  $[\text{ReF}_6]^+$  erscheinen somit bei wesentlich höheren Wellenzahlen als die aller Metallhexafluoride. Die Valenzkraftkonstante ist mit 6  $\text{mdyn}/\text{\AA}^{16}$  signifikant größer als die von  $\text{WF}_6$  und  $\text{ReF}_6$  (ca. 5,1  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ); sie deutet auf einen durch Elektronenmangel am Zentralatom erhöhten Mehrfachbindungsanteil der Re–F-Bindung<sup>[7]</sup>.

$[\text{ReF}_6]^+$  ist das erste Fluorokation eines Übergangsmetalls. Die Fluoride der Hauptgruppenelemente haben Fluoriddonor-Eigenschaften, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Fluor gering ist<sup>[8]</sup>. Die Donorwirkung von  $\text{ReF}_7$  läßt so auf eine hohe Elektronegativität für  $\text{Re}^{\text{VII}}$  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 /  $\text{ReF}_7$ : 17029-21-9 /  $\text{SbF}_5$ : 7783-70-2.

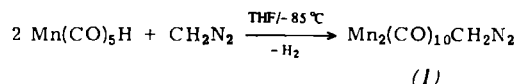
- [1] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell u. A. B. Waugh, Aust. J. Chem. 24, 243 (1971).
- [2] E. Jacob, Vortrag, Chemiedozententagung Düsseldorf 1975.
- [3] F. A. Hohorst, L. Stein u. E. Gebert, Inorg. Chem. 14, 2233 (1975).
- [4] R. J. Gillespie u. G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 13, 1230 (1974); K. 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  $\text{F}_{3,4}=0$ .
- [7] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).
- [8] F. Seel u. O. Detmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959).

## $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}\text{CH}_2\text{N}_2$ , ein stabiles Organometall-Derivat von Diazomethan<sup>[1]</sup>

Von W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, Klaus Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer und R. D. Minard<sup>[\*]</sup>

Die reaktive Vielfalt, die Diazomethan in Gegenwart katalytisch wirksamer Metallverbindungen bietet, ist auf die intermediäre Bildung von Diazomethan- und Carben-Komplexen zurückzuführen<sup>[2]</sup>. Nachdem vor kurzem Carben,  $\text{CH}_2$ , von seiner Diazo-Vorstufe auf Organometall-Verbindungen übertragen werden konnte<sup>[3]</sup>, berichten wir nun über den Einbau von unfragmentiertem Diazomethan,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , 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<sup>[4]</sup>. Die vollständige Elementaranalyse und das hochaufgelöste Massenspektrum sichern für den nach



entstehenden diamagnetischen Komplex die Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$ ; die osmometrische Molekülmassebestimmung bestätigt ebenfalls das Vorliegen einer zweikernigen Neutralverbindung (1). Das von Hieber et al. aufgefundene Carben-Insertionsprodukt  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ <sup>[5]</sup> 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;  $P_E=70 \text{ eV}$ ,  $I_E=300 \mu\text{A}$ ,  $T_Q=80^\circ\text{C}$ , Direkteinlaß:  $T=50^\circ\text{C}$ ) verliert das Molekül-Ion ( $m/e=432$ ) zunächst sukzessive zehn CO-Gruppen, wobei das Fragment-Ion  $[\text{M}-9\text{CO}]^+$  ( $m/e=180$ ) die Basislinie repräsentiert; der weitere Abbau von  $\text{Mn}_2\text{CH}_2\text{N}_2^+$  verläuft über  $\text{MnCH}_2\text{N}_2^+$  zu  $\text{MnCH}_3^+$  ( $m/e=69$ , rel. Int. 52%). Daneben wird eine von  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3\text{N}_2^+$  ( $m/e=237$ ) ausgehende Zerfallsreihe einkerniger Ionen beobachtet.

Da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1) jedoch erstaunlicherweise keine Protonensignale gefunden werden konnten, führten wir auch eine vollständige dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durch<sup>[6]</sup>. 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).