

grenzt haltbar, wird es durch Zugabe von konz. HCl sofort zerstört), spaltet einerseits (2)[†] bei Raumtemperatur in Methanol mit $t_{1/2} \approx 8$ h (ESR) die Liganden ab und wird andererseits (3)[†] in konz. HCl während einer Woche nicht angegriffen. Die hohe Stabilität von (3)[†] findet ihre Erklärung darin, daß [2.2]Paracyclophan hier als starrer Chelatligand dem Metallatom die konkave Seite der Benzolringe zuwendet und es so vor solvolytischem Angriff abschirmt. Bei (2)[†] hingegen kann die Spaltung in zwei Stufen über den Halbsandwichkomplex (η^6 -[2.2]Paracyclophan)chrom[‡] ablaufen, wobei der primäre Angriff leichter als bei (4)[‡] erfolgt, weil durch die konvexe Koordination der nichtplanaren Benzolringe das Metall sich gegenüber dem Solvens in exponierter Lage befindet.

Arbeitsvorschrift

In einem 1 L-Reaktionsgefäß (-196°C , 10^{-4} Torr) werden gleichzeitig aus einer Mo-Draht($\phi 1\text{ mm}$)-Spirale (12 V, 44 A) 0.48 g Cr sowie aus einem beheizbaren Reservoir (1 V, 1.5 A, Wandtemperatur $\approx 100^\circ\text{C}$) 2.5 g [2.2]Paracyclophan verdampft. Nach dem Aufwärmen wird das Cokondensat mit warmem ($+60^\circ\text{C}$) Toluol gelöst. Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation aus dem Rückstand bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr liefern einen elfenbeinfarbenen Produktanteil, der in 200 ml Toluol gelöst und mit 100 ml Wasser unterschichtet wird. Die nach kurzzeitigem Durchleiten von Luft erhaltene gelbe wäßrige Lösung wird 5 mal mit je 100 ml Toluol gewaschen und nach Überschichten mit 30 ml Toluol und Zugabe von je 20 g KOH und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2 h gerührt. Die gelbe Toluollösung wird über KOH getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Hierbei erhält man ca. 10 mg zitronengelbes (3) (5 %, bezogen auf nicht zurückgewinnbaren Liganden). - Ligandenrückgewinnung: Der Rückstand der ersten Sublimation, der (2) sowie oligomere Komplexe enthält, wird an der Luft mit 20 proz. KOH zersetzt und 3 mal mit je 100 ml Toluol extrahiert. Aus den gesammelten Extrakten können 2.25 g (90 %) [2.2]Paracyclophan isoliert werden.

eingegangen am 9. Mai 1978 [Z 999]

- [1] D. J. Cram, D. I. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 82, 5721 (1960); F. Cristiani, D. De Filippo, P. Deplano, F. Devillanova, A. Diaz, E. F. Trogu, G. Verani, Inorg. Chim. Acta 12, 119 (1975); H. Ohno, H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1977, 265.
- [2] E. O. Fischer, H. P. Fritz, Angew. Chem. 73, 353 (1961).
- [3] K. N. Trueblood, J. Bernstein, H. Hope, zitiert in D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971); K. Lonsdale, H. J. Milledge, K. V. K. Rao, Proc. Roy. Soc. A 555, 82 (1960).
- [4] A. Haaland, Acta Chem. Scand. 19, 41 (1965); E. Keulen, F. Jellinek, J. Organomet. Chem. 5, 490 (1966).
- [5] Bei (η^6 -Cycloheptatrienyl) (η^5 -cyclopentadienyl)chrom(1), für das ein analoger Spinübertragungsmechanismus anzunehmen ist, korrelieren die ESR-Kopplungskonstanten mit den Abständen Cr—C(Cycloheptatrien): Ch. Elschenbroich, F. Gerson, F. Stohler, J. Am. Chem. Soc. 95, 6956 (1973).

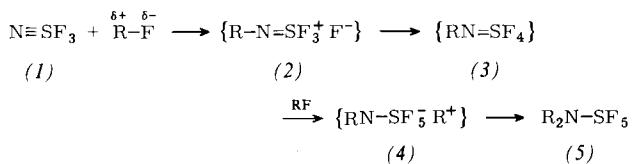
Synthese von N-Methyliminoschwefeltetrafluorid, $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_4$, aus dem Kation $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+^{[**]}$

Von Rüdiger Mews^[*]

Die Addition polarer Reagenzien RF an die formale Dreifachbindung von NSF_3 zu Produkten des Typs $\text{R}_2\text{N}=\text{SF}_5$ (z. B. R = H, Cl^[11]) sollte nach dem Mechanismus^[2]

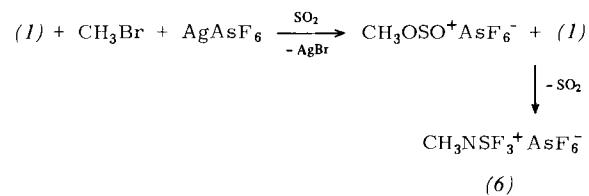
[*] Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Niedersächsischen Zahlenlottos unterstützt.



verlaufen. Die Zwischenstufen (2), (3) und (4) konnten jedoch bisher in keinem Fall isoliert werden, da das Kation in (2) durch das nucleophile F^- angegriffen wird, der penta-koordinierte Schwefel in (3) unter Erhöhung der Koordinationszahl zum Anion von (4) reagiert, aus dem sich dann die Verbindung (5) bildet.

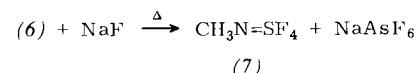
Jetzt gelang erstmals eine stufenweise Addition von „Methylfluorid“ und die Isolierung von Zwischenprodukten des Typs (2) und (3).



Als Methylierungsreagens wirkt dabei das auch auf anderem Wege zugängliche Kation $\text{CH}_3\text{OSO}^+^{[3]}$. Diese Reaktion ist allgemein auf Alkylhalogenide RX (z. B. R = CH_3 , C_2H_5 ; X = Br, I) anwendbar, der Alkylierungsschritt lässt sich als nucleophiler Austausch des SO_2 durch die schwache Base (1) deuten. ROSO^+ ist ein extrem gutes Alkylierungsmittel, selbst aus perfluorierten Alkyliminoschwefeldisfluoriden und -oxiden können damit die entsprechenden Kationen $\text{R}_f\text{RNSF}_2^+$ bzw. R_fRNSO^+ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, i\text{-C}_3\text{F}_7$; R = $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) erhalten werden^[4].

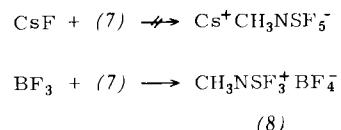
Das farblose Salz (6), $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$, zeigt in den ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren die erwarteten Quartetts ($\delta_{\text{SF}} = 48.2$; $\delta_{\text{CH}} = 3.87$; $J_{\text{HF}} = 8.7\text{ Hz}$; $\delta_{\text{AsF}} = -60.85$; $J_{\text{AsF}} \approx 900\text{ Hz}$). Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei 1790 cm^{-1} der SN-Valenzschwingung zu, sie liegt damit noch um 100 Wellenzahlen höher als die bisher höchste ν_{SN} -Bande von $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{NSF}_3^{[5]}$.

Erhitzt man (6) mit einem Überschuss NaF im Vakuum auf 160°C , so bildet sich mit 67 % Ausbeute das kovalente Tetrafluorderivat (7).



Verbindung (7) ist eine farblose, stabile Flüssigkeit, $\text{Kp} = 21.8^\circ\text{C}/760$ Torr (extrapoliert). Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man bei Raumtemperatur ein breites Signal ($\delta_{\text{SF}} = 71.3$), im ^1H -NMR-Spektrum das erwartete Quintett ($\delta_{\text{CH}} = 2.97$, $J_{\text{HF}} = 3.65\text{ Hz}$)^[6]. Das IR-Spektrum zeigt ν_{SN} bei $1313/1307\text{ cm}^{-1}$, die SF-Valenzschwingungen erscheinen in dem für S^{VI}-Derivate charakteristischen Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} ($852, 815\text{ cm}^{-1}$).

Das Reaktionsverhalten von (7) sollte dem von $\text{O}=\text{SF}_4$ ähnlich sein. Erwartungsgemäß ist (7) ein schwächerer Acceptor für F^- , ein dem $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^-$ ^[7] analoges Salz ist bei Raumtemperatur nicht beständig.



Die Fähigkeit, als Donor von F^- zu wirken, verhält sich umgekehrt. So ist das Tetrafluoroborat (8) außerordentlich

stabil und sublimiert im Vakuum erst oberhalb von Raumtemperatur.

Arbeitsvorschrift

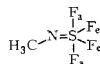
a) $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+\text{AsF}_6^-$ (6): 8.50 g (28.6 mmol) AgAsF_6 , 3.50 g (34 mmol) (1) und 3.10 g (32.6 mmol) CH_3Br in 10 ml SO_2 werden bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 8.35 g kristallines Rohprodukt (Ausbeute 95%). Analysenreines (6) entsteht bei der Umsetzung von (7) mit AsF_5 in SO_2 .

b) CH_3NSF_4 (7): 8.06 g (26.3 mmol) (6) werden mit einem Überschuß NaF 20 h im Vakuum auf 160°C erhitzt und die flüchtigen Produkte in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle aufgefangen. Mehrmalige fraktionierende Kondensation (–80, –110°C, flüssige Luft) ergibt bei –110°C 2.40 g (7) (Ausbeute 67%). EI-MS: $m/e = 137$ (67 %) M^+ .

c) $\text{CH}_3\text{NSF}_3^+\text{BF}_4^-$ (8): 0.94 g (6.9 mmol) (7) und 0.61 g (9.0 mmol) BF_3 werden mit 5 ml SO_2 in eine Glasbombe kondensiert und auf Raumtemperatur gebracht. Nach Ablassen von SO_2 wird der Rückstand trockengesaugt: 1.40 g farbloses (8), $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ (Ausbeute quantitativ). NMR: $\delta_{\text{SF}} = 47.90$, $\delta_{\text{BF}_4} = -145.7$; $\delta_{\text{CH}} = 3.73$; $\text{J}_{\text{HF}} = 8.6$ Hz.

Eingegangen am 15. März,
in geänderter Fassung am 26. April 1978 [Z 996]

- [1] A. F. Clifford, L. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966); A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *ibid.* 8, 979 (1969).
- [2] R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 185 (1976).
- [3] P. E. Petersen, R. Brockington, D. W. Vidrine, J. Am. Chem. Soc. 98, 2660 (1976); G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Liu, *ibid.* 98, 2661 (1976); R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *ibid.* 98, 8069 (1976).
- [4] R. Mews, H. Henle, noch unveröffentlicht.
- [5] A. Müller, O. Glemser, K. Scherf, Chem. Ber. 99, 3568 (1966).
- [6] Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums macht deutlich, daß bereits bei Raumtemperatur der Platzwechsel der äquatorialen und axialen Fluoratome im



verlangsamt ist (die Halbwertsbreite des ^{19}F -Signals beträgt 200 Hz). Unterhalb 0°C gehen sowohl das ^{19}F - als auch das ^1H -Signal in komplexe Multiplets über, deren Erscheinungsbild sich bis zur tiefsten Meßtemperatur (–120°C) stetig ändert. Die Komplexität der Spektren wird zum einen durch die Austauschvorgänge am Schwefel, zum anderen durch Behinderung der Inversion am Stickstoff (Rotation um die C–N-Achse) verursacht [vgl. die Diskussion des Spektrums von CF_3NSF_4 : E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964)].

[7] M. Lustig, J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2115 (1967); K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sawodny, *ibid.* 12, 620 (1973).

Eine neue Hochdruckphase von Bariumdisilicid^[**]

Von Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger und Armin Weiss^[*]

Die in der orthorhombischen Normaldruck(ND)-Phase^[1] von Bariumdisilicid vorliegenden isolierten Si_4 -Tetraeder können durch eine Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung (40 kbar, 1000°C) in gewellte Si-Schichten des trigonalen EuGe_2 -Typs umgewandelt werden^[2]. Wir haben nun gefunden, daß die Polymerisation auch zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Si-Netz führen kann. Diese neue Hochdruck(HD)-Phase von BaSi_2 ist bei Normaldruck metastabil zu fassen, wenn die orthorhombische Modifikation in einer belt-Apparatur^[3]

[*] Dr. J. Evers, G. Oehlinger, Prof. Dr. A. Weiss

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

bei 40 kbar auf 600–800°C erhitzt und unter Druck auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Sie ist bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit haltbar und von schwach goldener Farbe. Vollständige Rücktransformation in die Phase mit isolierten Si_4 -Tetraedern wird erreicht, wenn sie bei Normaldruck auf ca. 400°C erhitzt wird.

Das Pulverdiagramm der neuen HD-Phase läßt sich kubisch mit der für den SrSi_2 -Typ^[4] charakteristischen Reflexabfolge indizieren. Auch der Intensitätsgang entspricht diesem Gittertyp. Beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (24 Reflexe, MoK_α -Strahlung) ergab sich für den Parameter $x_{\text{Si}} = 0.419$ (Richtigkeitsquotient 0.087). Die kristallographischen Daten der kubischen, trigonalen und orthorhombischen Modifikation von BaSi_2 zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Vergleich der kristallographischen Daten der drei Modifikationen von Bariumdisilicid.

	Neue HD-Phase	HD-Phase [2]	ND-Phase [1]
Symmetrie	kubisch	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$O_h^6\text{-}P_{43}2$ (oder $O_h^7\text{-}P_{43}2$)	$D_{3d}^3\text{-}P\bar{3}m1$	$D_{2h}^6\text{-}Pna$ (oder $C_{2h}^6\text{-}Pna2_1$)
Achsen [pm]	$a = 671.5 \pm 0.5$	$a = 404.7 \pm 0.3$ $c = 533.0 \pm 0.5$	$a = 892 \pm 6$ $b = 675 \pm 6$ $c = 1157 \pm 6$
Zellvolumen [pm^3]	$302.8 \cdot 10^6$	$75.6 \cdot 10^6$	$696.6 \cdot 10^6$
Dichte [g/cm^3]			
exp.	4.2 ₇	4.2 ₆	3.54
ber.	4.246	4.251	3.68
Zahl der Formeleinheiten	4	1	8
Punktlagen	4 Ba in 4a 8 Si in 8c	1 Ba in 1a 2 Si in 2d	4 Ba ₁ in 4c 4 Ba _{II} in 4c 4 Si ₁ in 4c 4 Si _{II} in 4c 8 Si _{III} in 8d

Vom SrSi_2 -Typ war bisher nur das SrSi_2 (ND) selbst bekannt. Die kubische Modifikation von BaSi_2 (HD) ist der zweite binäre Vertreter dieses Gittertyps. Sein Si-Teilgitter setzt sich aus sehr flachen trigonalen Pyramiden zusammen, die gegeneinander verdreht sind und so einen dreidimensionalen Verband bilden. In den entstehenden Hohlräumen befinden sich die Metallatome. Die Besonderheit dieses Gittertyps ist der Raumnetzverband aus nur dreibindigem Silicium. Das ideale Si-Teilgitter dieser Struktur ($x_{\text{Si}} = 0.375$) ist für dreibindige Atome das Analogon des Diamantgitters für vierbindige Atome^[5].

In Tabelle 2 sind die Anzahl der Nachbarn, ihr Abstand sowie der Si^{Si}-Valenzwinkel der kubischen und der trigonalen HD-Modifikation von BaSi_2 verglichen. Der Abstand der dreibindigen Si-Atome ist mit 245 pm in beiden HD-Phasen gleich; allerdings ist der Si^{Si}-Valenzwinkel der trigonalen Phase weniger stark aufgeweitet.

Tabelle 2. Anzahl der Nachbaratome und ihr Abstand sowie Si^{Si}-Valenzwinkel der beiden Hochdruckmodifikationen von Bariumdisilicid.

Phase	kubisch	trigonal
Ba-Nachbarn	6 Ba 411 pm	6 Ba 405 pm 2 Ba 533 pm
Si-Nachbarn	6 Si 337 pm 2 Si 342 pm	6 Si 328 pm 6 Si 382 pm
	3 Si 245 pm 3 Ba 337 pm	3 Si 245 pm 3 Ba 328 pm
	1 Ba 342 pm	3 Ba 382 pm
* Si ^{Si} Si	118.2°	111.6°

Bei einer sehr formalen Betrachtung als $\text{Ba}^{2+}(\text{Si}^-)_2$ gemäß dem Zintl-Klemm-Bussmann-Konzept erhielt jedes Si-Atom