

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem thermogravimetrisch ermittelten Molverhältnis PcFe:Pyrazin (1:1) sowie den physikalischen Daten (Tabelle 1) schließen wir, daß (2) oligomer oder polymer ist; der Polymerisationsgrad ist noch unbekannt.

Die an polykristallinen Proben bei 3 kbar gemessenen Leitfähigkeiten von (2) sind bis zu 10^6 mal höher als von (1) (Tabelle 1). Dies deutet ebenfalls auf eine hohe Elektronendelokalisation über die Pyrazinbrücken^[9] in (2) hin. Erste orientierende Dotierungsversuche von (2) mit Iod zeigten einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

(1): 30 mmol Pyrazin werden unter N_2 geschmolzen. Nach Zusatz von 1 mmol β -PcFe unter Rühren wird 24 h bei 80–100 °C gehalten. Der erkaltete Schmelzkuchen wird zerkleinert, in Methanol eingerührt und sofort filtriert; der violette Rückstand wird mehrmals mit Methanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet (Ausbeute 90%).

(2), Weg A: 1.4 mmol (1) werden im Soxhlet-Extraktor unter N_2 3 h mit 50 ml wasserfreiem Chlorbenzol extrahiert. Die anfangs blaugrün ablaufende Extraktionslösung wird nach einigen Minuten farblos. Der blaue Rückstand in der Extraktionshülse wird mit Petrolether ($K_p=60-90^\circ C$) gewaschen, filtriert und bei 80 °C getrocknet (Ausbeute 84%). – Weg B: 2 mmol β -PcFe werden in 180 ml wasserfreiem Chlorbenzol aufgeschlämmt und mit 10 mmol Pyrazin 24 h unter Rückfluß gekocht. Der blaue Rückstand wird wie bei Weg A behandelt (Ausbeute 86%).

Eingegangen am 2. Januar,
ergänzt am 1. April 1980 [Z 449]

- [1] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch. A 34, 983 (1979); b) F. F. Seelig, ibid. 34, 986 (1979); c) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L. R. Subramanian, J. Organomet. Chem., im Druck; d) M. Mezger, M. Hanack, unveröffentlicht; e) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L. R. Subramanian, Angew. Chem. 91, 343 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 322 (1979); f) M. Hanack, K. Mitulla, J. Metz, Z. Naturforsch., im Druck.
[2] P. A. Barrett, D. A. Frye, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1938, 1157.
[3] a) B. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, C. E. Johnson, Trans. Faraday Soc. 64, 620 (1968); b) R. Taube, Pure Appl. Chem. 38, 427 (1974).
[4] D. V. Stynes, Inorg. Chem. 16, 1170 (1977).
[5] F. Carlati, F. Morazzoni, M. Zocchi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1019.
[6] E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, Inorg. Chem. 6, 424 (1967).
[7] Für (2) wurde durch vollständige Elementaranalyse die Zusammensetzung $[PcFe(pyz) \cdot 1/2 C_6H_5Cl]_n$ gefunden. Der Verlust des Kristallsolvens Chlorbenzol konnte thermogravimetrisch zwischen 120 und 220 °C nachgewiesen werden.
[8] M. Whalley, J. Chem. Soc. 1961, 866.
[9] M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, D. S. Bieksza, J. Am. Chem. Soc. 101, 898 (1979).

Neue Aspekte der Umsetzung von Difluorowschweifelimiden mit Fluor^[**]

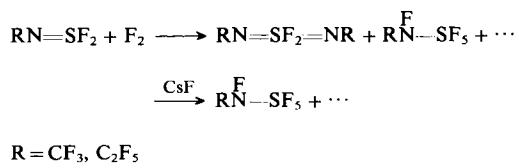
Von Ingo Stahl, Rüdiger Mews und Oskar Glemser^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

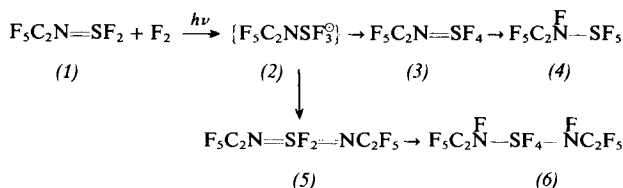
Bei Fluorierungsreaktionen hängt die Produktzusammensetzung oft sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab. So reagieren Difluorowschweifelimide mit Fluor in Metall-Autoklaven^[1] (Katalyse durch Metallfluoride) gemäß

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. I. Stahl, Priv.-Doz. Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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



In Pyrex-Gefäßen hingegen findet bei Raumtemperatur erst unter UV-Bestrahlung eine Umsetzung statt:



Hierbei wird IR-spektroskopisch das Auftreten von (3) und (5) gleichzeitig beobachtet, woraus wir auf eine gemeinsame Zwischenstufe (wie (2)) schließen. Diese Primärprodukte werden langsam weiter fluoriert. Bricht man die Bestrahlung jedoch im richtigen Zeitpunkt ab, so lassen sich Maximalausbeuten von 30% des auf anderem Wege nur schwer zugänglichen (3) erreichen.

Durch F_2 -Addition an die SN-Doppelbindung von (3) entsteht das schon bekannte^[1] N-Fluoramin (4). Der Fluorierungsablauf (1) \rightarrow (3) \rightarrow (4) entspricht dem von $O=SF_2$ über $O=SF_4$ zu $FO-SF_5$ ^[2].

Im Reaktionsschritt (5) \rightarrow (6) gelang es erstmals, eine tetrakoordinierte Schwefel(vI)-Verbindung durch F_2 -Addition in eine hexakoordinierte umzuwandeln. Diese Addition führt stereospezifisch zu trans-(6). Die analoge Umsetzung im SO-System zu Bishypofluoriten $FO-SF_4-OF$ ist nicht bekannt.

Pentakoordinierte Tetrafluorowschweifelimide wie (3) interessieren besonders wegen ihrer Stereochemie^[3], aufgrund ihrer großen Reaktivität (ähnlich der von $O=SF_4$) sollten sie auch als Synthesebausteine nützlich sein. Die hexakoordinierten N-Fluoramine (4) und (6) hingegen sind chemisch sehr resistent, z. B. werden sie von Wasser bei Raumtemperatur nicht angegriffen.

Arbeitsvorschrift

In einem 2l-Pyrex-Kolben werden 100 Torr (1) und 100–400 Torr F_2 mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips 500 W; Abstand ≈ 1 cm) bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer ist von der F_2 -Menge, den gewünschten Produkten und der Qualität des Brenners abhängig. Das Reaktionsgemisch wurde halbkontinuierlich durch Gasphasen-IR-Analyse (Probenentnahme nach jeweils 2–5 min) untersucht. Die angegebenen Produkte wurden durch fraktionierende Kondensation isoliert und von Zersetzungsprodukten gereinigt.

(3): IR: 1315 (s), 1237 (s), 1162 (s), 1066 (m), 895 (m), 847 (s), 836 (s), 742 (m), 605 cm^{-1} (w); EI-MS: $m/e=222$ (16%) ($M-F$)⁺. – (6): IR: 1348 (w), 1275 w (sh), 1253 vs, 1240 s, 1222 (s), 1187 (m), 1139 (w), 1096 (s), 1066 (w), 1029 (w), 941 (w), 907 (m), 853 (w), 825 (w), 783 (vw), 755 (vw), 714 (w), 695 (m), 660 (s), 629 (vw), 613 cm^{-1} (vw); EI-MS: $m/e=393$ (2%) ($M-F$)⁺. – Die Daten für (4)^[1] und (5)^[1,4] stimmen mit den Literaturangaben überein.

Bestrahlt man 6.0 g (5) und Fluor im Überschuß, so bilden sich innerhalb 48 h neben 2.0 g (4) (40% Ausb.) 2.5 g (6) (36% Ausb.).

