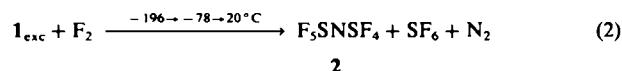


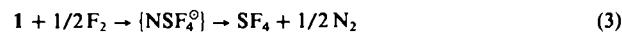
ergibt keine Produkte, die Stickstoff-Fluor-Bindungen enthalten, und konnte deshalb zur Fluor-kalorimetrischen Bestimmung der Bildungsenthalpie von **1** verwendet werden^[11].

Wir fanden, daß unter kontrollierten, milden Bedingungen ebenfalls keine^[2] Produkte mit N—F-Bindungen entstehen, sondern die Titelverbindung **2**, SF₆ und N₂:



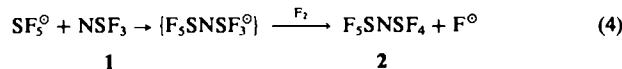
Die Reaktion beginnt bei ungefähr -78°C , erkenntlich an einem langsamen Druckabfall (die Anzahl der Moleküle nimmt ab).

Verschärfungen der Versuchsbedingungen, z. B. schnelles Erwärmen oder Zugabe von BF₃ oder HgF₂, führen zu explosionsartigem Verlauf; dabei bilden sich SF₄ und N₂. Umsetzung (3) ist mit -415.9 kJ/mol stark exotherm:



2 entsteht also nur unter kinetischer Kontrolle in flüssigem **1** etwas oberhalb -78°C . Die Ausbeute an **2** (maximal 50% bezogen auf eingesetztes Fluor) ist um so größer, je kleiner das Verhältnis F₂:1 ist.

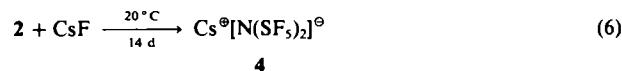
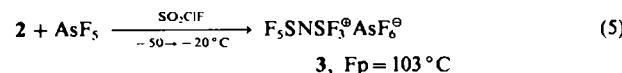
Wir nehmen an, daß **1** durch Fluorradikale über kurzlebige Zwischenstufen zum Radikal SF₅[·] oxidiert wird, das nicht nur mit F₂ zu SF₆, sondern auch mit dem „Lösungsmittel“ **1** zu F₅SNSF₃[·] reagiert. Dieses stabilisiert sich zu **2** und einem Fluorradikal, das die Kette fortführt:



Das bei Raumtemperatur stabile, farblose **2** ($K_p=49^\circ\text{C}$, $F_p < -100^\circ\text{C}$) läßt sich in Metall- oder Kel-F-Gefäßen bis 60°C erwärmen, zersetzt sich jedoch in Glas – besonders in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit – zu F₅SNSOF₂^[3].

Das IR-Spektrum von **2** (Gas) zeigt neben $\nu(\text{SN})$ bei 1299 cm^{-1} (s) starke Banden bei 922 (vs), 841 (s) und 794 cm^{-1} (s), die den Valenzschwingungen der SF₅- und SF₄-Gruppen zugeordnet werden können. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ist bei 0°C vom Typ AB₄X₄ ($\delta_A=70.4$, $\delta_B=78.1$); die NSF₄-Gruppe ergibt ein breites Singulett ($\delta=77.75$)^[4]. Bei Temperaturerniedrigung tritt weitere Verbreiterung auf, bei -70°C wird nur der AB₄-Teil für die SF₅-Gruppe gefunden ($\delta_A=70.65$, $\delta_B=77.96$, $J_{AB}=155.6\text{ Hz}$).

Die NSF₄-Gruppe in **2** kann sowohl als Fluorid-Donor als auch als Fluorid-Acceptor fungieren:

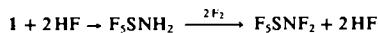


Die salzartige Struktur für **3** geht aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum hervor. – Das IR-spektroskopisch charakterisierte Salz **4**, dessen Anion zwei geminale Pentafluor-λ⁶-sulfanylgruppen enthält, eröffnet den Zugang zu Bis(pentafluor-λ⁶-sulfanyl)aminen^[9].

Eingegangen am 7. Dezember 1981 [Z 78a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 827–833

[1] P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, O. Glemser, J. Wegener, *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 71.

[2] a) in Gegenwart von HF bilden **1** und F₂ jedoch F₅SNF₂:



(A. Waterfeld, R. Mews, unveröffentlicht).

[3] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 458.

[4] In anderen Iminoschwefeltetrafluoriden, z. B. CH₃NSF₄, wird für die —NSF₄-Gruppen im Bereich schnellen Austauschs auch nur ein nicht aufgelöstes Signal gefunden: R. Mews, *Angew. Chem.* 90 (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 530.

[9] A. Waterfeld, H. Oberhammer, R. Mews, *Angew. Chem.* 94 (1982) 390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5.

Bis(pentafluor-λ⁶-sulfanyl)amine**

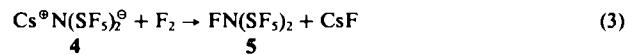
Von *Alfred Waterfeld, Heinz Oberhammer** und *Rüdiger Mews**

F₂C(SF₅)₂^[11] und F₅SOSF₅^[2,3] sind die bisher einzigen Verbindungen mit zwei geminalen Pentafluor-λ⁶-sulfanylgruppen. Das von uns hergestellte *N*-(Pentafluor-λ⁶-sulfanyl)iminoschwefeltetrafluorid **1**^[4] eröffnet nun den Weg zu Bis(pentafluor-λ⁶-sulfanyl)aminen. So bildet sich (SF₅)₂NH **2** in quantitativer Ausbeute durch Addition von Fluorwasserstoff:

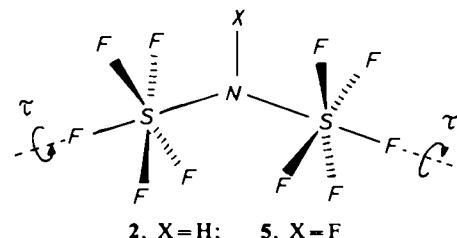


Die farblose Flüssigkeit **2**, $K_p=60.4^\circ\text{C}$, ist bei Raumtemperatur in Glas beständig, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Alkalimetallfluoriden wird HF unter Rückbildung von **1** abgespalten. **2** ist eine schwache Säure; mit großen Kationen lassen sich Salze wie Ph₄P[⊕]N(SF₅)₂[⊖] **3** ausfällen.

Über das Caesiumsalz **4**^[4] sind die *N*-Halogen-bis(pentafluor-λ⁶-sulfanyl)amine **5** und **6** in 91 bzw. 87% Ausbeute zugänglich:



5 und **6** sind bei Raumtemperatur stabile, farblose Flüssigkeiten, $K_p=51.6$ bzw. 78°C . **6** ist aufgrund der Polarität der Cl—N-Bindung wesentlich reaktiver als **5**; durch Halogenid-Ionen (Cl[⊖], Br[⊖]) wird **6** rasch zersetzt. Da die beiden SF₅-Gruppen miteinander koppeln, sind die NMR-Spektren der Bis(pentafluor-λ⁶-sulfanyl)amine recht kompliziert (AA'B₄B₄- oder AA'B₄B₄X-Spektren).



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

Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. V. Röschenthaler und Dr. M. Feigl, Universität Bremen, für die NMR-Spektren.

Die Strukturen von **2** und **5** wurden durch Elektronenbeugung bestimmt. **2** und **5** haben planare S_2N -Gerüste mit großen SNS-Winkeln ($134.8 \pm 1^\circ$ bzw. $138.3 \pm 1.0^\circ$). Die SN-Abstände werden mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten länger, z. B. $2 < 5 < F_5SNF_2$ ^[5], sind jedoch in allen Fällen kürzer als der Schomaker-Stevenson-Wert (1.74 \AA). Die mittleren SF-Abstände zeigen den entgegengesetzten Trend. Die beiden letztgenannten Befunde können qualitativ durch ein einfaches elektrostatisches Modell erklärt werden.

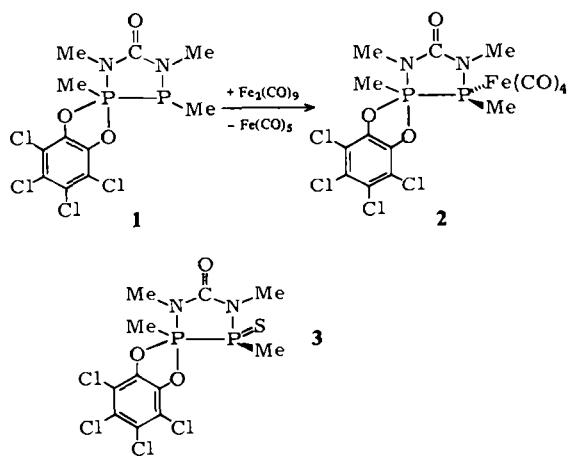
Eingegangen am 7. Dezember 1981 [Z 78b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 834-845

- [1] A. F. Clifford, H. K. El-Shamy, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1953, 2372; E. A. Tyczkowski, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3523; R. D. Dresdner, J. A. Young, *ibid.* 81 (1959) 574.
- [2] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* 1960, 2774.
- [3] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 69; *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1435.
- [4] A. Waterfeld, R. Mews, *Angew. Chem.* 94 (1982) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5.
- [5] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch.* A 26 (1971) 1333.

Synthese und Struktur des ersten Übergangsmetall-Komplexes einer Phosphorverbindung mit direkter $\lambda^3P-\lambda^5P$ -Bindung

Von John W. Gilje, William S. Sheldrick,
Norbert Weferling und Reinhard Schmutzler*

Komplexverbindungen des dreifach koordinierten Phosphors mit Übergangsmetallen sind seit langem und in großer Zahl bekannt, solche von $\lambda^3P-\lambda^5P$ -Diphosphoranen hingegen selten, und es gibt nur ein Beispiel für einen Komplex, bei dem der freie Ligand eine $\lambda^4P-\lambda^3P$ -Struktureinheit aufweist^[3]. Wir untersuchten nun die Donoreigenschaften der von uns hergestellten $\lambda^5P-\lambda^3P$ -Diphosphorverbindung **1**^[4]. Die ersten Beispiele dieser neuen Verbindungsklasse wurden erst vor kurzem synthetisiert und strukturell charakterisiert^[5]. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen **1** mit $Fe_2(CO)_9$ bildet sich quantitativ der Tetracarbonyleisenkomplex **2** (Fig. 1).



- [*] Prof. Dr. R. Schmutzler, Dr. N. Weferling
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig
- Prof. Dr. J. W. Gilje
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu, Hawaii 96822 (USA)
- Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

2 ist gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stabil. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** ergab, daß dieses ungewöhnliche Molekül sowohl ein pentakoordiniertes Metall (Fe) als auch ein pentakoordiniertes Nichtmetall (P2) enthält. Dabei ist das Eisenatom trigonal-bipyramidal, P2 hingegen weitgehend quadratisch-pyramidal koordiniert.

Die beiden Winkel O1P2P1 und O2P2P2 (150.8(1) bzw. 151.7(1)°) kommen den für eine quadratische Pyramide erwarteten (150°) sehr nahe. Die unterschiedlich langen Bindungen P2O1 (169.8(3) pm) und P2O2 (173.5(2) pm) deuten allerdings auf einen gewissen trigonal-bipyramidalen Charakter für P2 hin; die Analyse der Interplanarwinkel ergibt, daß in **2** der quadratisch-pyramidalen Charakter von P2 mehr als 80% beträgt. Dagegen zeigt **3** nur eine ca. 56proz. C_{2v} -Verzerrung in Richtung dieser Geometrie^[9].

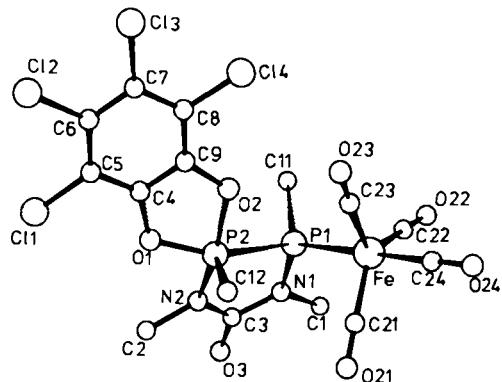


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Winkel SP1P2 in **3** ist mit 112.8(1)° wesentlich kleiner als der Winkel FeP1P2 in **2** (120.3(1)°). Es ist möglich, daß die unterschiedliche Koordination an P2 in **2** und **3** ihre Ursachen in sterischen Wechselwirkungen, z. B. zwischen C12 und Atomen der $Fe(CO)_4$ -Gruppe, hat. Der Abstand P1P2 (224.5(1) pm) in **2** liegt im erwarteten Bereich (218-225 pm). Wie in **3** sind die beiden Methylgruppen C11 und C12 auch in **2** trans-ständig.

Eingegangen am 15. Juli 1981 [Z 75]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 907-912

- [3] G. Bergerhoff, O. Hammes, D. Hass, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 181.
- [4] N. Weferling, W. S. Sheldrick, R. Schmutzler, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 167.
- [5] H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1365; H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *ibid.* 113 (1980) 1847.
- [9] D. Schomburg, N. Weferling, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 609.

Unsymmetrische Allylgruppenübertragung bei der Reaktion von $[(\eta^3-C_3H_5)_2M]$ (M = Pd, Ni) mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid**

Von Dieter Fenske* und Petra Stock

Phosphino-Derivate des Maleinsäureanhydrids können mit Übergangsmetallen Komplexe bilden, in denen das

- [*] Prof. Dr. D. Fenske, P. Stock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe 1

- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.