

- [10] Analog S. Mori, T. Aoyama, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 429.
 [11] Kristallstrukturdaten von **4**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1100.2(2)$, $b = 738.4(2)$, $c = 1207.1(2)$, $\beta = 116.28(1)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.135 \text{ g cm}^{-3}$; 2219 gemessene, 1964 als beobachtet eingestufte Reflexe mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$, Lösung durch Direkte Methoden (MULTAN); $R = 0.043$ [3b].
 [12] Cyclovoltammetrie in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, „Glassy Carbon Electrode“ gegen $\text{Ag}/\text{Ag}^\ominus$; Ferrocen-Korrektur.
 [13] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6161.
 [14] Übersicht: H. A. Staab, T. Sauer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865.
 [15] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5719.
 [16] Kristallstrukturdaten von $4 \cdot 2 \text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 704.1(2)$, $b = 2276.4(4)$, $c = 796.5(2) \text{ pm}$, $\beta = 102.71(1)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.425 \text{ g cm}^{-3}$; 2964 gemessene, 1964 als beobachtet eingestufte Reflexe mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$, Lösung durch direkte Methode (MULTAN); $R = 0.040$ [3b].

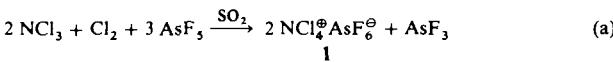
Synthese von Tetrachlorammoniumhexafluoro-arsenat $\text{NCl}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus$ **

Von Rolf Minkwitz*, Dirk Bernstein und Wolfgang Sawodny

Die Chemie der binären Halogenamine^[1, 2] ist durch große Gegensätze charakterisiert. Nur NF_3 ist thermodynamisch stabil ($\Delta H^\ominus = -31.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[3]) und reagiert selbst mit elementarem Fluor in Gegenwart von Lewis-Säuren erst bei Energiezufuhr^[4] zu NF_4^\oplus Salzen. Reines NCl_3 ($\Delta H^\ominus = +54.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[5]) explodiert dagegen beim Erwärmen und bei Phasenübergängen sehr heftig. Bei NBr_3 ist diese Eigenschaft derart verstärkt, daß es sich bisher einer spektroskopischen Identifizierung entzogen hat^[6]. NI_3 schließlich läßt sich mit diversen Stickstoffbasen in Festkörpern stabilisieren, die in ihrer Mehrzahl nicht explosiv sind. Es bildet sich hier ein polymeres Netzwerk aus NI_4 -Tetraederketten^[7]. Auf dieser Koordination beruht offensichtlich die kinetische Stabilität der NI_3 -Derivate und das motivierte uns zur Synthese von $\text{NCl}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus$ 1.

Um herauszufinden, ob das NCl_4^\oplus -Ion existenzfähig ist, wurde für die isolierte Spezies eine ab-initio-Berechnung nach der Kräftemethode^[8, 9] mit einem auch bei anderen NCl -Verbindungen verwendeten Basissatz durchgeführt^[10]. Es ergab sich ein Energieminimum bei einer Tetraederkonfiguration mit einem N-Cl-Abstand von 176.4 pm, der wenig größer ist als bekannte N-Cl-Abstände^[13].

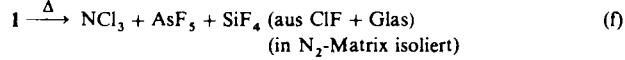
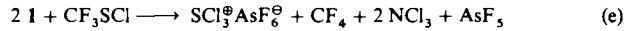
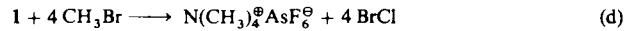
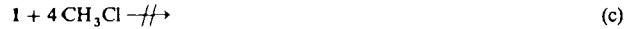
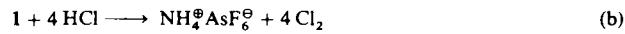
Da zu erwarten war, daß NCl_4^\oplus -Salze nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, haben wir als Syntheseweg die oxidative Chlorierung von NCl_3 mit Cl_2/AsF_5 in SO_2 gewählt [Gl. (a)].



Im Anschluß an die Reaktion, die bei -78°C in der Regel in einer Raman-Küvette durchgeführt wird und an das Lösungsmittel gebunden ist, werden alle Komponenten bis auf 1 bei gleicher Temperatur im dynamischen Hochvakuum entfernt. Durch diese Vorgehensweise entfallen bei Folgeversuchen Manipulationen mit der potentiell explosiven Substanz.

$\text{NCl}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus$ ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der bei -40°C ca. 14 Tage und bei -78°C unbegrenzt

haltbar ist. Das Salz ist im Gegensatz zu NCl_3 nicht explosiv. Dennoch auftretende Explosionen sind eindeutig auf nicht quantitativ entferntes NCl_3 zurückzuführen. Verbindung 1 zersetzt sich in schmelzendem H_2O zu Raman-spektroskopisch kurzzeitig nachweisbarem NCl_3 . Auch durch die in den Gleichungen (b) bis (f) wiedergegebenen Reaktionen wird seine Identität belegt. Das $\text{NH}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus/\text{Cl}_2$ -Verhältnis in Gleichung (b) beträgt 1:4.12. $\text{NH}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus$ wurde gravimetrisch und Cl_2 iodometrisch bestimmt.



Die Schwingungsspektren in Abbildung 1 zeigen neben den Signalen des Kations die des Anions (O_4^-) [IR: $\tilde{\nu} = 690\text{s}$, 399m cm^{-1} , Raman: $\tilde{\nu} = 681(100)$, $573(32)$, $377(62) \text{ cm}^{-1}$].

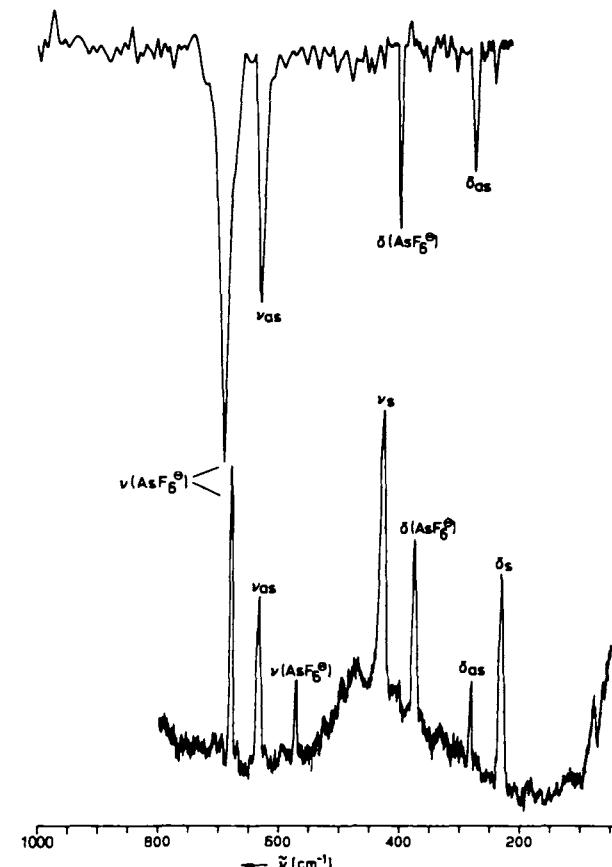


Abb. 1. IR- und RA-Spektrum von $^{14}\text{NCl}_4^\oplus \text{AsF}_6^\ominus$ bei -78°C , jeweils am reinen Festkörper gemessen.

Aus den Isotopendaten des Kations (Tabelle 1) wurde für NCl_4^\oplus ein Kraftfeld mit folgenden Werten berechnet: $A_1: F_{11} = 3.812 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$; $E: F_{22} = 1.154 \text{ aJrad}^{-2}$; $F_{33} = 2.544 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$, $F_{34} = -0.803 \times 10^{-8} \text{ Nrad}^{-1}$, $F_{44} = 1.107 \text{ aJrad}^{-2}$. Hieraus ergibt sich eine NCl -Valenzkraftkonstante von $2.86 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$, die etwas größer als die in NCl_3 ^[10] ist. Gegenüber CCl_4 zeigt das NCl_4^\oplus -Kation bis auf die Deformationsschwingung der Rasse E Frequenzniedrigungen und demgemäß auch eine kleinere Valenzkraftkonstante ($3.35 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ bei CCl_4)^[11]. Auch

[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. D. Bernstein
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. W. Sawodny
Abteilung Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Raman-Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von NCl_4^{\oplus} in 1 [cm^{-1}].

gen.	$^{14}\text{NCl}_4^{\oplus}$ ber.	$^{15}\text{NCl}_4^{\oplus}$ ber.	$\Delta\tilde{\nu}(^{14}\text{N},^{15}\text{N})$ ber.	Zuordnung
635	i(50)	634.9	618(50)	$\nu_{as}(F_2)$
430	i.3(90)	430.1	430(90)	$\nu_s(A_1)$
283	i.3(95)	283.1	281.8(20)	$\delta_{as}(F_2)$
232	i.3(70)	232.4	231.5(70)	$\delta_s(E)$

die Valenzkraftkonstante von NF_4^{\oplus} ^[12] nimmt im Vergleich zu der von CF_4^{\oplus} ^[13] um ca. 15 % ab. Dies ist sicherlich auf die erhöhte Ligandenrepulsion bei der Anordnung um das N -Atom zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

NCl_3 wird durch Einleiten von Cl_2 -Gas in 4 mL einer 2 M NH_4Cl -Lösung hergestellt. Das entweichende NCl_3/Cl_2 -Gasgemisch wird in einem vorher mit diesem Gemisch konditionierten CaCl_2 -Turm getrocknet und innerhalb von 3 h bei -78°C in eine Lösung von 375 mg (2.1 mmol) AsF_5 in 1.5 mL SO_2 eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wird dann verschlossen 14 h lang bei gleicher Temperatur aufbewahrt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot bis braun. Lösungsmittel und Edukte werden im dynamischen Hochvakuum innerhalb von 48 bis 60 h entfernt. Diese Zeit ist erforderlich, um gleichzeitig gebildetes $\text{AsF}_5 \cdot \text{SO}_2$ -Addukt quantitativ zu entfernen. (Verunreinigungen an Addukt geben sich durch eine intensive Raman-Linie bei 721 cm^{-1} zu erkennen.) Es bleiben ca. 150 mg farbloses 1 zurück.

Eingegangen am 14. Juli,
ergänzte Fassung am 23. Oktober 1989 [Z 3439]

CAS-Registry-Nummern:

1, 124604-83-7; NCl_3 , 10025-85-1; Cl_2 , 7782-50-5; AsF_5 , 7784-36-3; HCl , 7647-01-0; CH_3Br , 74-83-9; CF_4SbCl_3 , 421-17-0; $\text{NH}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 23377-90-4; $\text{N}(\text{CH}_3)_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 16893-80-4; $\text{SbCl}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 27075-96-3.

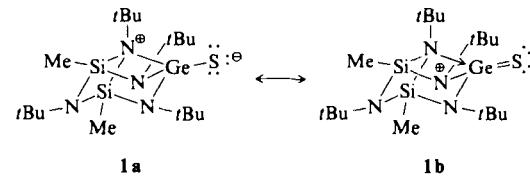
- [1] P. Martlet in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. 5(4), Springer, Berlin 1986, S. 171 ff.
- [2] J. Jander, U. Engelhardt in C. B. Colburn (Hrsg.): *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 70.
- [3] G. C. Sinke, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 359.
- [4] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Synth.* 24 (1986) 39.
- [5] L. H. Long, *Q. Rev. Chem. Soc.* 7 (1953) 155.
- [6] J. Jander, J. Knackmuss, K. U. Thiedemann, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 464.
- [7] J. Jander, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19 (1976) 1.
- [8] P. Pulay, *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.
- [9] P. Pulay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 4, Plenum Press, New York 1977.
- [10] W. Sawodny, H. Härtner, R. Minkwitz, D. Bernstein, *J. Mol. Struct.* 213 (1989) 145.
- [11] H. J. Becher: *Z. Phys. Chem. (München)* NF81 (1972) 225.
- [12] K. O. Christe, *Spectrochim. Acta A* 36 (1980) 921.
- [13] H. Siebert: *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.

Eine intramolekular Lewis-Basen-stabilisierte $\text{Ge}=\text{N}$ -Verbindung und ein verwandter Ge-Fe-Komplex

Von Michael Veith*, Sabine Becker und Volker Huch

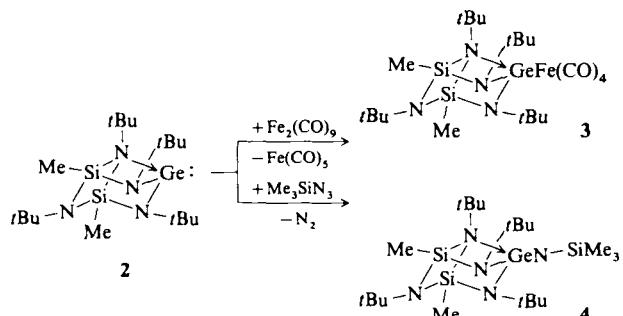
Wie wir vor kurzem zeigten, kann man eine Germanium-Schwefel-Doppelbindung durch intramolekulare Basenaddition an das Germaniumatom stabilisieren. Die Bindungen in diesem polycyclischen Azasilagerman 1 lassen sich formal mit den Resonanzstrukturen 1a und 1b beschreiben^[1].

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. S. Becker, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11



Wir haben uns nun gefragt, ob auch zu 1 analoge Verbindungen mit Germanium-Stickstoff-Doppelbindung („Germanimine“) und Komplexe mit Germanium-Übergangsmetall-Doppelbindung hergestellt werden können, d. h. ob formal das Schwefelatom in 1 durch ein Nitren, z. B. $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}^{\oplus}$, bzw. ein isolobales Komplexfragment wie $\text{Fe}(\text{CO})_4$ auszuwechseln ist. Stabile Germanimine konnten vor kurzem isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden^[12]. Germandiylkomplexe der Übergangsmetalle sind schon länger bekannt^[13]. Röntgenstrukturanalysen von Silandiyaminen (Silaniminen) und basenstabilisierten Silaniminen sind unabhängig von uns durchgeführt worden^[14].

Gemäß Schema 1 erhält man die Zielverbindungen 3 und 4 durch Umsetzung des Germandiyls 2 mit Dieisennonacarbonyl bzw. Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur unter Eliminierung von Eisenpentacarbonyl bzw. Distickstoff in hohen Ausbeuten.



Schema 1. Synthese von 3 und 4.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3 und 4 in Lösung^[15] unterscheiden sich bei Raumtemperatur vor allem darin, daß bei 3 drei Resonanzsignale für die *tert*-Butylgruppen, bei 4 dagegen nur zwei Signale auftreten. Auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala ist die Donorbindung vom Stickstoff- zum Germaniumatom in 3 also geschlossen, während bei 4 (wie bei 1^[1]) eine Bindungsfluktuation auftritt (siehe auch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 4^[15]). Der aus der Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitete ΔG^{\ddagger} -Wert von 4 beträgt bei 298 K $56(9) \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist somit 8 kJ mol^{-1} kleiner als der von 1. Der deutliche Unterschied in den Aktivierungsentropien von 1 und 4 ($\Delta S^{\ddagger}(1) = -51(5)$, $\Delta S^{\ddagger}(4) = -95(9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) hängt offenbar mit der zusätzlichen Trimethylsilylgruppe in 4 zusammen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 3 und 4 sind in Abbildung 1 zusammengefaßt^[16]. Beide Verbindungen liegen im Festkörper als isolierte Moleküle vor, die nur van-der-Waals-Kontakte untereinander aufweisen. Während bei 3 eine kristallographische Spiegelebene existiert, verliert 4 seine NMR-spektroskopisch nachgewiesene $C_s(m)$ -Punktssymmetrie im Kristall. In beiden Molekülen ist das Germaniumatom durch Bindung an drei Stickstoffatome in einen seconorcubanartigen $\text{Si}_2\text{N}_4\text{Ge}$ -Käfig eingebaut. Die vierte Koordinationsstelle des Germaniumatoms wird von einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -bzw. $\text{N}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppe eingenommen. Das Stickstoffatom N5 in 4 ist nur zweifach koordiniert; der $\text{Ge}-\text{N}5-\text{Si}3$ -Winkel beträgt $151.2(7)^{\circ}$.