

pumpt. CH_3CN aufkondensiert und das Produkt gelöst. Durch Abkühlen auf 0 °C werden große, farblose Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur ergibt: $a = 1126.6(5)$, $b = 1359.7(7)$, $c = 649.0(3)$ pm, $\beta = 93.73(3)$, $C2/m$ (Nr. 12). Die primitive Zelle hat die Maße $a = 649.0$, $b = c = 883.0$ pm, $\alpha = 100.72$, $\beta = \gamma = 92.38$; beim Abkühlen entsteht ein trikliner Zwilling mit ($T = -163$ °C): $a = 656.2(1)$, $b = 838.9(1)$, $c = 873.5(1)$ pm, $\alpha = 100.1(1)$, $\beta = 93.5(1)$, $\gamma = 91.8(1)$, verzwillingt nach (-100), ($00-1$), ($0-10$), $P\bar{1}$. Mit dem Programm Gemini[14] wurde gezeigt, daß von 2882 gemessenen Reflexen 1468 nicht überlagern. Davon sind 1384 unabhängige Reflexe und 1273 Reflexe mit $l \geq 3 \sigma(l)$ bei $2 \leq \theta \leq 30$ °, ω -20-Scan. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\mu = 34.28 \text{ cm}^{-1}$, volle Matrix, SHEXLTL plus, $R = 0.066$, $R_w = 0.056$.

$\text{NO}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$: In ein FEP-Rohr werden an einer Metallvakuumapparatur äquimolare Mengen IF_4 und NOF einkondensiert und das Rohr im Vakuum abgeschmolzen. Bei -20 °C entstehen durch Sublimation spontan millimetergroße, farblose Kristalle. Große Sorgfalt ist auf die Abwesenheit von HF zu verwenden, weil sonst $\text{NO}^{\oplus}\text{HF}_2^{\ominus}\text{IF}_5$ (Kristallstruktur bekannt [10]) entsteht. Bei -157 °C wird gefunden: $a = 1752.9(6)$, $b = 814.6(2)$, $c = 1588.1(6)$ pm, $\beta = 116.83(3)$, $C2/c$, (Nr. 15), $Z = 8$, $R = 0.045$, $R_w = 0.041$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 13. August 1990,
ergänzte Fassung am 22. Oktober 1990 [Z 4130]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$, 20916-99-8; IF_4 , 7783-66-6; NOF , 7789-25-5; $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$, 373-68-2; $\text{NO}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$, 65449-73-2.

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3275; W. W. Wilson, K. O. Christe, *ibid.* 28 (1989) 4172.
- [2] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1526.
- [3] R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2460; L. S. Bartell, R. M. Gavin, *ibid.* 48 (1968) 2466.
- [4] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86 (1974) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 612; K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409 (1974) 331; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, C. Brevard, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 980.
- [5] R. D. Burbank, G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 43.
- [6] K. O. Christe, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3506.
- [7] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1215.
- [8] S. P. Beaton, D. W. A. Sharp, J. A. Perkins, I. Sheft, H. H. Hyman, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2174; K. O. Christe, J. P. Guertin, W. Sawodny, *ibid.* 7 (1968) 626; H. Klamm, H. Meinert, P. Reich, K. Wittke, *Z. Chem.* 8 (1968) 393, 469.
- [9] S. Bukshpan, J. Soriano, J. Shamir, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 241.
- [10] A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] M. Klobukowski, S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiaran, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 237.
- [12] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *Chem. Commun.* 1971, 1567.
- [13] Diese Herstellungsmethode ist einfacher als eine ältere, die auf der Umsetzung von AgIF_6 und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ beruht: H. Meinert, H. Klamm, *Z. Chem.* 8 (1968) 195.
- [14] A. Parlow (Freie Universität Berlin), persönliche Mitteilung 1988.

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Br}_5^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{As, Sb}$)**

Von Hans Hartl*, Joachim Nowicki und Rolf Minkwitz

Homonukleare Iod-Kationen I_n^{\oplus} ($n = 2, 3, 5, 7$)^[11] sind gut untersucht. Über analoge Brom-Ionen ist dagegen wenig be-

[*] Prof. Dr. H. Hartl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabrikstraße 34 - 36, W-1000 Berlin 33

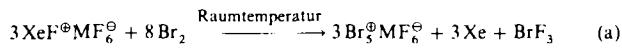
Dipl.-Chem. J. Nowicki, Prof. Dr. R. Minkwitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des
Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie
gefördert.

kannt. Lediglich die Kristallstruktur von $\text{Br}_2^{\oplus}\text{Sb}_3\text{F}_{16}^{\ominus}$ ^[2] und die Darstellung von $\text{Br}_3^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ ($\text{X}^{\ominus} = \text{AsF}_6^{\ominus}$ ^[3], $\text{SO}_3\text{F}^{\ominus}$ ^[4], $[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]^{\ominus}$ ^[5]) und $\text{Br}_5^{\oplus}[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]^{\ominus}$ ^[5] sind beschrieben.

Mit dem äußerst milden und selektiven Fluorierungsmittel $\text{XeF}^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{As, Sb}$) setzt sich flüssiges Brom bei Raumtemperatur in einer komplexen Reaktionsfolge zu $\text{Br}_5^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ um [Gl. (a)].



Bei dieser Reaktion können Br_3^{\oplus} schwingungsspektroskopisch^[6] als Intermediat und BrF_3 , ^{19}F -NMR-spektroskopisch^[7] als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Im Raman-Spektrum von $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ werden, übereinstimmend mit der Eigensymmetrie C_{2h} des Br_5^{\oplus} -Ions, nur drei Linien (272, 220, 170 cm⁻¹) beobachtet, im IR-Spektrum sind von den zu erwartenden sechs Banden drei eindeutig (290, 275, 185 cm⁻¹) zuzuordnen.

In den anionischen Pentahalogeniden I_5^{\ominus} , $[\text{I}_2\text{Cl}_3]^{\ominus}$, $[\text{I}_2\text{Br}_3]^{\ominus}$ ^[8] sind die Halogenatome V-förmig angeordnet, während das zentrosymmetrische Pentabrom(+1)-Ion Br_5^{\oplus} analog zu den Kationen I_5^{\oplus} , $[\text{I}_3\text{Cl}_2]^{\oplus}$ und $[\text{I}_3\text{Br}_2]^{\oplus}$ ^[1a, 9] eine Z-förmige Struktur hat (Abb. 1). In allen Ionen treten jeweils

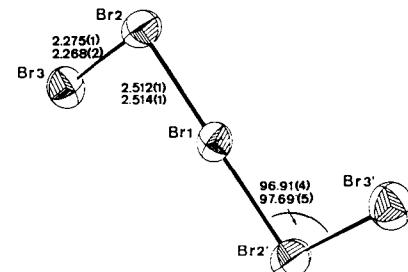


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Br_5^{\oplus} -Ions [13]. Winkel[-] und Bindungslängenangaben [Å]: Die oberen Zahlen beziehen sich auf $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, die unteren auf $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$.

zwei kurze Abstände zwischen den äußeren Halogenatomen und zwei längere zum zentralen Halogenatom auf. Man kann die Halogenatom-Anordnung somit formal als Addukt zweier Halogen- oder Interhalogenmoleküle an ein zentrales Halogenid- bzw. Halonium-Ion beschreiben. Gemäß dem Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR)^[10] hat das zentrale Halogenatom im Pentahalogenid(-1) eine AX_2E_2 -Koordination mit gewinkeltem Struktur, während jenes im Pentahalogen(+1)-Ion unter Bildung einer linearen 3z-4e-Bindung eine AX_2E_3 -Koordination aufweist. Die Abstände $\text{Br} 2 - \text{Br} 3$ sind mit 2.275(1) in $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ bzw. 2.268(2) Å in $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ etwas kürzer als in kristallinem Brom (2.289(3) Å bei -100 °C^[11]). Die Bindungslängen zum zentralen Br 1 sind dagegen (2.514(1) bzw. 2.512(1) Å) um 11% vergrößert und damit vergleichbar mit denen in linearen, anionischen Br_3^{\ominus} mit 3z-4e-Bindung (z.B. $[\text{Cs}(\text{AuBr}_4)_2]\text{Br}_3$ mit 2.540(2) und 2.562(1) Å^[12]).

Am stabilsten für X_5^{\oplus} -Kationen scheint die planare *trans*-Anordnung, wie sie bei I_5^{\oplus} und Br_5^{\oplus} gefunden wurde, zu sein, da STO-3G-Rechnungen übereinstimmend zeigen, daß alle anderen Rotamere energetisch ungünstiger sind^[1a]. In Analogie zu $[\text{I}_3\text{Cl}_2]^{\oplus}$ sind die Energieunterschiede auch hier so gering, daß in Gegenwart eines geeigneten Gegenions^[13] Abweichungen von der planaren Anordnung erwartet werden.

In $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ und $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ sind die Ionen durch jeweils vier Fluoratome der MF_6^{\ominus} -Oktaeder zu Schichten verknüpft (Abb. 2). Die Br-Br-···F-Gruppierungen sind annähernd li-

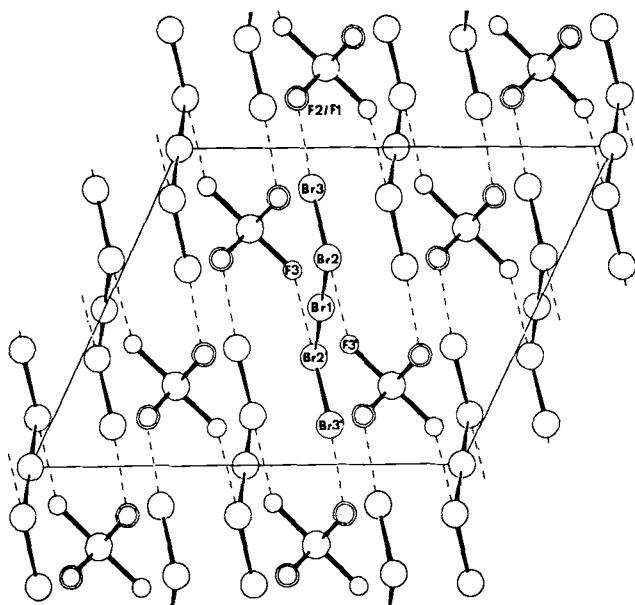


Abb. 2. Struktur von Br_3MF_6 (M = As, Sb) im Kristall (Projektion in Richtung [010]). Die Fluoratome F1 und F2 der MF_6^{\ominus} -Oktaeder liegen in dieser Projektion übereinander; Abstände [Å], Winkel [$^\circ$]. As-F1 = 1.727(7), As-F2 = 1.699(8), As-F3 = 1.730(5), Br2-F3 = 2.847(6), Br3-F1 = 2.782; F-As-F = 88.85–91.00° bzw. 177.5–179.2, Br2-Br3-F1 = 173.5(2), Br3-Br2-F3 = 178.0(2); Sb-F1 = 1.879(8), Sb-F2 = 1.857(9), Sb-F3 = 1.874(6), Br2-F3 = 2.768(7), Br3-F1 = 2.767(7); Br2-Br3-F1 = 174.5(2), Br3-Br2-F3 = 178.1(2).

near, die an den Anion-Kation-Kontakten beteiligten Fluoratome haben um ca. 0.03 Å längere As-F- bzw. Sb-F-Abstände. Vergleichbare interionische Kontakte treten auch bei anderen Polyhalogen-Kationen auf^[1a, 1c, 2b].

Arbeitsvorschrift

Auf 1 mmol $\text{XeF}^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ (M = As, Sb) wird unter Schutzgas in einer Zweischenkelampulle ca. 5 mL Br_2 kondensiert. Es entsteht bei Raumtemperatur nach ca. 3–4 Stunden ein brauner Festkörper von Br_3MF_6 , der innerhalb von zwei Tagen rechteckige dunkelbraune Kristalle bildet. Nach Abdekantieren des flüssigen Br_2 wird der Festkörper trocken gepumpt.

Eingegangen am 14. September 1990 [Z 4181]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{XeF}^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 26024-71-5; $\text{XeF}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 36539-18-1; Br_2 , 7726-95-6; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 131906-72-4; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 131906-73-5; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 12429-01-5; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 131906-74-6.

- [1] a) A. Apblett, F. Grein, J. P. Johnson, J. Passmore, P. S. White, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 422; b) C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2048; c) J. Passmore, G. Sutherland, P. S. White, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2169; d) J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. S. White, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 968; e) R. J. Gillespie, R. Kappor, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Murchie, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 8.
- [2] a) A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2318; b) A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sils, *Chem. Commun.* 1968, 527.
- [3] O. Glemser, A. Šmalc, *Angew. Chem.* 81 (1969) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 517.
- [4] a) W. W. Wilson, J. M. Winfield, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 245; b) R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Commun.* 1968, 1565; c) *Inorg. Chem.* 11 (1972) 586.
- [5] K. C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 119.
- [6] R. Minkwitz, J. Nowicki, W. Sawodny, H. Härtner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] $\delta(\text{BrF}_3) = -24.03$, Messung in flüssigem Br_2 bei Raumtemperatur, Polytetrafluorethylen-Röhrchen 4 mm, Standard CFCl_3 .
- [8] a) I. Broekema, E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 596; b) A. Parlow, H. Hartl, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1930; c) *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 45.
- [9] S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 283.
- [10] a) R. J. Gillespie: *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London 1972; b) T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 213.

[11] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* 53 (1984) 929.

[12] B. Lehnis, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 1504.

[13] Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ und $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ bei -150°C , Enraf-Nonius CAD 4-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, $2\theta \leq 60^{\circ}$. Verfeinerung der Strukturen mit Atomformfaktoren für Neutralatome, anisotropen Temperaturfaktoren, Absorptionskorrektur durch DIFABS [14], isotroper Extinktionsfaktor [15] und Gewichtung der Reflexe mit $w = [\sigma^2(F_0)]^{-1}$.

$\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$: $M = 588.46$, monoklin, $C2/c$, $a = 12.687(3)$, $b = 8.693(3)$, $c = 10.170(5)$ Å, $\beta = 115.82(4)^{\circ}$, $V = 1009.7$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.871$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.55$ mm $^{-1}$, $F(000) = 262.2446$ gemessene Reflexe, davon 1475 unabhängig und 1159 beobachtet ($F_0 > 3\sigma$); isotroper Extinktionsfaktor = 0.221; $R = 0.039$, $R_w = 0.047$.

$\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$: $M = 635.29$, monoklin, $C2/c$, $a = 12.821(3)$, $b = 8.884(3)$, $c = 10.136(2)$ Å, $\beta = 115.00(5)^{\circ}$, $V = 1046.3$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 4.033$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.75$ mm $^{-1}$, $F(000) = 280.3987$ gemessene Reflexe, davon 1527 unabhängig und 1297 beobachtet ($F_0 > 3\sigma$); isotroper Extinktionsfaktor = 0.235; $R = 0.048$, $R_w = 0.055$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55092, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

[15] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 558.

1,3-(C \rightarrow O)-Silylverschiebung in α -Diazo- α -silylketonen: Cycloadditionsreaktionen und kinetischer Nachweis der β -Siloxydiazoalken-Zwischenstufe **

Von Rainer Munschauer und Gerhard Maas*

Die thermische Belastung von α -Diazo- α -silylketonen **1** führt bei $\leq 80^{\circ}\text{C}$ unter N_2 -Abspaltung zu Produkten, die sich von Alkylen-Carbenen **3** ableiten^[1]. Wir hatten vorgeschlagen, daß die Carbene **3** aus Diazoalkenen **2** hervorgehen, welche ihrerseits durch eine 1,3-(C \rightarrow O)-Silylverschiebung aus **1** entstehen. Diazoalkene sind bisher niemals in Substanz isoliert worden. Kürzlich wurde über die erste Tieftemperatur-Matrixisolierung eines Diazoethen-Derivats berichtet^[2]; darüber hinaus gibt es Hinweise, daß Diazoalkene in Lösung als reaktive Zwischenstufen gebildet werden, die spontan in N_2 und ungesättigte Carbene zerfallen^[3]. Trotz dieser experimentell dokumentierten und für die Stammverbindung Diazoethen berechneten^[4] hohen thermischen Labilität gibt es Befunde, die sich als Abfangreaktionen intermediär gebildeter Diazoalkene interpretieren lassen^[5–8]. Insbesondere die Hinweise auf 1,3-Dipolare Cycloadditionen von Diazoalkenen^[5, 6] veranlaßten uns, die Thermolyse der Diazoverbindungen **1** in Gegenwart von dipolarophilen Alkenen durchzuführen.

Tatsächlich reagieren **1a, b** mit *N*-Phenylmaleinimid (NPM) und Norbornen schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber zu den 1:1-Cycloaddukten **6a, b** bzw. **7a, b**^[9], die als direkte Abfangprodukte der Diazoalkene **2a, b** aufgefaßt werden können (Reaktionsbedingungen siehe Schema 1, physikalische Daten siehe Tabelle 1). Die Silylenolether **7** isomerisieren thermisch leicht zu den *N*-Silyldihydropyrazolen **8**; bei **7b** erfolgt diese Reaktion schon in Substanz sowie beim Versuch der Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether-Petrolether).

[*] Prof. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. R. Munschauer
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, W-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. Wir danken dem Präsidenten der Universität Kaiserslautern für die Bereitstellung von Sachmitteln zur Beschaffung einer HPLC-Anlage.