Über die Darstellung von *N*-Cyanimino-schwefeloxodifluorid

O. GLEMSER, U. BIERMANN und A. HOFF

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 22 b, 893 [1967]; eingegangen am 20. Mai 1967)

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (I) reagiert bei 110 °C mit Thionyltetrafluorid in 70-proz. Ausbeute zu *N*-Cyaniminoschwefeloxodifluorid (II) neben Trimethylsilylfluorid, gemäß

(II) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt in Quarzgefäßen aufbewahrt werden kann. Sie schmilzt bei $-28,5 \pm 1$ °C. Der Dampfdruck wird im Bereich von -11 °C bis 65 °C aufgenommen (-11 °C 8,9 Torr, $+31$ °C 86 Torr, $+42$ °C 148 Torr, $+52$ °C 238 Torr). Er gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1945}{T} + 5,48$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8800$ cal/Mol und die Trouton'sche Konstante $\Delta S = \sim 25$ cal/Mol Grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich ein extrapolierte Siedepunkt von 81,4 °C während experimentell 81 ± 1 °C gefunden werden.

Experimentelles

(I) stellt man aus Trimethylsilylchlorid und Cyanamid in Äther in Gegenwart von Trimethylamin her¹.

Thionyltetrafluorid wird aus SF₄ und Sauerstoff (NO₂ als Katalysator) dargestellt².

Äquimolekulare Mengen von (I) und SOF₄ werden in einem Stahlautoklaven (0,5 l Inhalt) 15 Std. auf

110 °C erhitzt. Unumgesetztes SOF₄ wird nicht zurück-erhalten. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden die Reaktionsprodukte im Vakuum abgesaugt und anschließend unter Normaldruck der Hauptteil des gebildeten (CH₃)₃SiF abdestilliert. Durch Vakuum-Tiefemperaturdestillation erhält man reines *N*-Cyaniminoschwefeloxodifluorid (Ausbeute 70% der Theorie).

Die Zusammensetzung der Substanz wird durch Elementaranalyse und Bestimmung der Molmasse ermittelt.

(II) (126) Ber. C 9,5 F 30,3 N 22,2 S 25,4,
Gef. C 9,7 F 29,9 N 22,7 S 25,6.
Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol 124 und 124,5.

Das Massenspektrum zeigt folgende charakteristische Bruchstücke [%]: 126 OSF₂NCN⁺ (Molekulation) 100, 96 SF₂NC⁺ 8,5, 86 SOF₂⁺ 45, 77 SFNC⁺ 6, 70 SF₂⁺ 35, 67 SOF⁺ 64, 58 SNC⁺ 34, 51 SF⁺ 7, 48 SO⁺ 15, 40 NCN⁺ 60, 32 S⁺ 20, 28 N₂⁺ 44.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett. Die chemische Verschiebung beträgt bei -20 °C gegenüber CCl₃F als äußeren Standard $\delta_F = -47,8$ ppm³.

Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums treten folgende sechs Valenzschwingungen auf:

$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ 2275 cm⁻¹, $\nu_{\text{as}}(\text{OSN})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{OSN})$ 1461 und 1297 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SF})$ 927 und 868 cm⁻¹. Wahrscheinlich gehört die Bande bei 763 cm⁻¹ zur $\nu(\text{CN})$ -Schwingung. Bei den Banden 594, 492 und 440 cm⁻¹ handelt es sich um Deformationsschwingungen.

(II) hydrolysiert in verdünnter Natronlauge unter starker Erwärmung gemäß

¹ L. BIRHOFFER, A. RITTER u. P. RICHTER, Tetrahedron Letters [London] 5, 195 [1962].

² W. C. SMITH u. V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 82, 3828 [1964].

³ Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die von J. K. RUFF gemessene chemische Verschiebung für das OSF₂COF (-46 ppm), OSF₂NCl (-43 qpm) und OSF₂NF ($-37,3$ ppm).

J. K. RUFF, Inorg. Chem. 5, 1787 [1966].

Rhodium- und Iridiumkomplexe des Hexachlor-norbornadiens

GÜNTHER WINKHAUS, MANFRED KRICKE und
HELLMUT SINGER

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der
Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 22 b, 893–894 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

Als Vertreter der bisher nicht sehr zahlreichen Komplexe von Platinmetallen mit Chlorolefinen¹ wurden Rhodium(I)- und Iridium(I)-Verbindungen des Hexachlor-norbornadiens (1.2.3.4.7.7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]hepta-2.5-dien), C₇H₂Cl₆, isoliert.

[Rh(C₇H₂Cl₆)Cl]₂ (I) wurde aus RhCl₃·xH₂O und überschüssigem Hexachlor-norbornadien in 96-proz. Äthanol im Einschlußrohr bei 120 °C (24 Std.) erhalten. Hellgelbe Nadeln aus Petroläther–Chloroform (3 : 1), Schmp. 296–298 °C (Zers.); Ausb. 14% d. Th.; sublimierbar bei 190–210 °C, 10⁻³ Torr; stabil an Luft.

(C₇H₂Cl₆Rh)₂ Ber. C 19,23 H 0,46 Cl 56,8,
Gef. C 19,82 H 0,66 Cl 55,4.

Mol.-Gew.: Ber. 874,
Gef. 846 (osmometrisch in CHCl₃).

I wurde auch aus Rhodiumcarbonylchlorid, [Rh(CO)₂Cl]₂, und Hexachlor-norbornadien in Petroläther durch dreistündiges Erhitzen auf 60 °C mit 70% Ausbeute erhalten.