auf C_s erniedrigen. Im IR-Spektrum der festen Säure wurden die zweifach-entarteten Schwingungen ν_4 , ν_5 und ν_6 jeweils aufgespalten (1150 und 1200, 420 und 540, 1000 und 1090 cm^{-1}), was für eine Erniedrigung der Symmetrie von C_{3v} auf C_s bzw. C_1 hindeutete. Auf Grund des IR-Spektrums läßt sich jedoch zwischen den zwei letzten Gruppen nicht entscheiden und für eine Lage-Symmetrie kommt die sonst mögliche Gruppe C_3 nicht in Betracht, sondern nur entweder C_s oder C_1 .

Die Valenzschwingung ν_{PH} absorbiert bei 2440 cm^{-1} , also bei fast derselben Wellenzahl wie das hydratisierte Yttriumphosphit. Diese Absorption ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein eines Anions mit den Liganden HPO_3^{2-} , da im Falle des Anions H_2PO_3^- die ν_{PH} höher liegen müßte.

Ein weiteres Studium dieser Verbindungen (auch von Sc und La) ist im Hinblick auf die Möglichkeit der optischen Isomerie vorgesehen.

N-Halogen-imidoschwefeloxidifluoride, X-NSOF₂

N-Halogen-imidosulphuroxidifluorides, X-NSOF₂

KONRAD SEPPELT und WOLFGANG SUNDERMEYER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. 26 b, 65–66 [1971]; eingegangen am 11. November 1970)

Mit den kürzlich von uns dargestellten Verbindungen Trimethylsilyl-imidoschwefeloxidifluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSOF}_2$ (1) und Quecksilber-bis(imidoschwefeloxidifluorid), $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (2)¹ erhielten wir Schlüsselsubstanzen, um präparativ günstig unter anderem zu den N-Halogenimidoschwefeloxidifluoriden, X-NSOF₂, zu gelangen, von welcher Reihe die N-Br- und N-J-Verbindung mit den bisher bekannten Methoden^{2,3} vergeblich darzustellen versucht worden waren.

Läßt man auf eine Lösung von 2 in Methylchlorid Jodchlorid im Molverhältnis 1 : 2 bei Zimmertemperatur einwirken, filtriert die Lösung und destilliert das Lösungsmittel ab, so erhält man mit fast quantitativer Ausbeute N-Jod-imidoschwefeloxidifluorid (3).

3 bildet tiefgelbe Kristalle, die nach einer Sublimation bei 25 °C einen Schmelzpunkt von 55 °C haben (Dampfdruck 5 Torr/25 °C). Neben der Elementaranalyse wurde das Massenspektrum zur Identifizierung herangezogen ($m/e = 227$ (JNSOF₂ 20%), 189 (JNSO 4%), 141 (JN 16%), 127 (J 100%), 100 (NSOF₂ 2%), 81 (NSOF 4%), 67 (SOF 70%) und 62 (NSO 10%); 70 eV)⁴. Sowohl das IR-Spektrum [Schmelze, 1370 (sst, ν_{SO}), 1180 (sst, ν_{SN}) und 790 cm^{-1} (sst, ν_{SF})], als auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum ($\delta = -50,0$ ppm in CH_2Cl_2 mit CFCl_3 als internem Standard bei 20 °C)⁴ deuten auf die angenommene Struktur hin. Die UV-Absorption liegt bei 3150 Å in CH_2Cl_2 .

N-Brom-imidoschwefeloxidifluorid, Br-NSOF₂ (4), wird durch Reaktion von 2 mit Brom bei Raumtemperatur und unter Rühren im Autoklaven (ca. 12 Stdn.)

mit quantitativer Ausbeute erhalten. Durch einen geringen Überschuß an 2 und das Weglassen eines Lösungsmittels kann 4 sofort rein und bromfrei erhalten werden. Es ist eine rote Flüssigkeit: Schmp. -43 °C, Sdp. 50 °C (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve). Das Massenspektrum zeigt Peaks bei $m/e = 179$, 181 (BrNSOF₂ 69%), 141, 143 (BrNSO 19%), 100 (NSOF₂ 32%), 93, 95 (BrN 100%), 79, 81 (Br 35%) und 67 (SOF 63%); 70 eV. Während die UV-Absorption bei 2750 Å liegt, findet man im IR-Spektrum (gasförmig) Banden bei 1404 (sst, ν_{SO}), 1163 (sst, ν_{SN}) und 817 cm^{-1} (sst, ν_{SF}). ¹⁹F-NMR-Spektrum: $\delta = -44,3$ ppm gegen CFCl_3 , intern bei 20 °C.

Völlig analog zur Darstellung von 4 erhält man das N-Chlorimidoschwefeloxidifluorid, Cl-NSOF₂ (5), aus 2 und Chlor in präparativ günstiger Weise als bisher beschrieben². Die Substanz wurde an Hand der bekannten Massen-, IR- und UV-Spektren identifiziert. Der Schmelzpunkt wurde bei -89 °C gefunden; Sdp. 19,8 °C. Abweichend von l. c.² zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum einen δ -Wert von -40,4 ppm gegen CFCl_3 , intern bei 20 °C. Die Absorption im UV liegt bei 2230 Å in Cyclohexan.

Mit Fluor reagiert 2 im Autoklaven bei -193 °C unter Bildung geringster Mengen von N-Fluor-imidoschwefeloxidifluorid, F-NSOF₂, einer hochexplosiven Substanz (vgl. l. c.²), deren Siedepunkt bei ca. -10 °C (extrapoliert aus mehreren Dampfdrücken) und deren IR-Absorptionen (gasförmig) bei 1409 (sst, ν_{SO}), 1122 (sst, ν_{SN}) und 848 cm^{-1} (sst, ν_{SF}) liegen. Bei Darstellungsversuchen bei Raumtemperatur erhält man nur HgF_2 , N_2 , SOF_2 und wenig SO_2F_2 ; bei -78 °C zusätzlich viel SOF_4 .

Präparativen Vorteil bietet der hier beschriebene Weg auch zur Darstellung des Imidoschwefesoxidifluorids, H-NSOF₂ (6) (vgl. l. c.⁵). 2 reagiert mit Chlorwasserstoff ohne Lösungsmittel im Autoklaven bei Raumtemperatur gemäß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SUNDERMEYER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7.

¹ K. SEPPELT u. W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. 82, 931 [1970]; Angew. Chem. Int. Ed. 9, 905 [1970].

² J. K. RUFF, Inorg. Chem. 5, 1787 [1966].

³ K. SEPPELT, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.

⁴ Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. H. SEIDL, Badische Anilin- und Sodafabrik, für die Aufnahme der ¹⁹F-NMR-Spektren den Herren Prof. Dr. E. FLUCK, Stuttgart, und Doz. Dr. H. P. LATSCHA, Heidelberg, sehr herzlich.

⁵ G. W. PARSHALL, R. CRAMER u. R. E. FOSTER, Inorg. Chem. 1, 677 [1962].

6 ist eine wasserklare Flüssigkeit: Schmp. -33°C , Sdp. 43°C ⁵. Die Identifizierung erfolgte durch das Massenspektrum [$m/e = 101$ (HNSOF₂ 58%), 86 (SOF₂ 22%), 85 (HNSF₂ 36%), 82 (HNSOF 32%), 81 (NSOF 34%), 67 (SOF 99%), 63 (HNSO 100%), 48 (SO 90%) und 46 (SN 84%); 70 eV], durch das IR-Spektrum [gasförmig, 3418 (st, νNH), 1448 (sst, νSO), 1408 (sst, δNH), 1210 (sst, νSN), 931 (m, γNH), 848 (sst, $\nu_{\text{as}}\text{SF}$) und 818 cm^{-1} (sst, $\nu_{\text{s}}\text{SF}$)] und durch das ^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta = -55,5\text{ ppm}$ gegen CFCl_3 , intern bei 20°C . — Analog wurde auch aus 2 und Deuteriumchlorid das N-Deuterium-imidoschwefeloxdifluorid, D-NSOF₂, dargestellt und zum Vergleich mit

6 das Massenspektrum und das IR-Spektrum aufgenommen [gasförmig, 2544 (st, νND), 1433 (sst, νSO), 1182 (st, νSN), 1173 (st, δND), 848 (st, $\nu_{\text{as}}\text{SF}$), 818 (st, $\nu_{\text{s}}\text{SF}$) und 718 cm^{-1} (m, γND)].

Während polare Verbindungen wie Jodchlorid und Chlorwasserstoff auch die Si-N-Bindung in 1 zu spalten vermögen, reagieren Chlor und Brom nur unter Halogenierung der Methylgruppen. Der entstehende Halogenwasserstoff zersetzt 1 zu 6.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Farbenfabriken Bayer AG, und der der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für Sachmittel bzw. Chemikalien.

Photochemische Darstellung von Butadien-eisen-tricarbonyl und dessen Überführung in Bis-butadien-eisenmonocarbonyl

Photochemical Preparation of Butadiene Iron Tricarbonyl and its Transformation to bis-Butadiene Iron Monocarbonyl

E. KOERNER VON GUSTORF, Z. PFAJFER
und F.-W. GREVELS

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Z. Naturforsch. 26 b, 66—67 [1971]; eingegangen am 5. November 1970)

Kaum ein Olefin-Metallkomplex ist so eingehend untersucht worden wie das Butadien-eisentricarbonyl (1). Für seine Darstellung wird jedoch bislang nur ein Verfahren empfohlen¹, das in der Umsetzung von Butadien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 140°C im Autoklaven besteht und auf die ursprüngliche Verfahrensweise der Entdecker von 1 zurückgeht². Die Ausbeute dieses Verfahrens liegt bei 42% [bezogen auf umgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$] bzw. 17% [bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$].

Im Zusammenhang mit einer systematischen Untersuchung der Photochemie von Olefin-Metallcarbonylen³ haben wir die photochemische Darstellung von 1 ausgearbeitet. Da dieses Verfahren recht einfach und ergiebiger [65% bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$] als das thermische¹ ist, teilen wir die experimentellen Einzelheiten nachstehend mit.

Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion haben wir das Bis-butadien-eisenmonocarbonyl (2) entdeckt⁴, das im Verlauf einer Photoreaktion von 1 mit Butadien entsteht. 2 läßt sich unter geeigneten Bedingungen auch direkt aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne Isolierung von 1 gewinnen⁴.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. A. KOERNER VON GUSTORF, MPI f. Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstr. 34—36.

¹ R. B. KING, *Organometallic Syntheses* 1, 128 [1965], Academic Press, New York.

² H. REIHLEN, A. GRUHL, G. VON HESSLING u. O. PFRENGLE, *Liebigs Ann. Chem.* 482, 161 [1930].

³ E. KOERNER VON GUSTORF u. F.-W. GREVELS, *Fortschr. chem. Forsch.* 13, 366 [1969].

2 ist der erste Vertreter der Olefin-Eisenmonocarbonyle. Die einzelnen Schritte der Bildung von 1 und 2 sind in Gl. (1) — (4) wiedergegeben.

Reaktion (1) haben wir blitzspektroskopisch nachgewiesen^{3,5}, (2) und (3) sind durch eine Vielzahl von Beispielen belegt^{3,6}. Butadien-eisentetracarbonyl (3) wandelt sich thermisch unter unseren Reaktionsbedingungen nur langsam in 1 um⁷, (3) ist demnach eine photochemische Reaktion. 4 haben wir noch nicht isoliert.

Arbeitsvorschriften

Butadien-eisentricarbonyl (1): 49 g (0,25 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 54 g (1 Mol) flüssiges Butadien in 150 ml Benzol werden unter Argon in einer Tauchlampenapparatur aus Solidex-Glas bei 20°C bis zur Entwicklung von 0,5 Mol CO mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W bestrahlt. Durchschnittlich braucht man dazu zwei Tage. Aus der Lösung austretendes Butadien wird an einem mit festem CO_2 /Aceton beschickten Kühlfinger kondensiert und fließt zurück. Die belichtete Lösung wird schnell durch ein Faltenfilter filtriert, Benzol und Reste von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand

⁴ E. KOERNER VON GUSTORF, J. BUCHKREMER, Z. PFAJFER u. F.-W. GREVELS, *Angew. Chem.*, im Druck.

⁵ E. KOERNER VON GUSTORF, N. HARRIT u. H. HERMANN, noch unveröffentlicht.

⁶ E. KOERNER VON GUSTORF u. J. HOGAN, *Tetrahedron Letters* [London] 1968, 3191.

⁷ H. D. MURDOCH u. E. WEISS, *Helv. chim. Acta* 45, 1156 [1962].