Fluorhaltige Nitrile als Komplexliganden

Fluorine Containing Nitriles
as Complex Ligands

Rolf Froböse, Rüdiger Mews
und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Göttingen,
Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **34b**, 1461–1463 (1979);
eingegangen am 18. Juni 1979

N-Cyano-sulfurdifluoride-imide,
N-Cyano-sulfuroxide-difluoride-imide,
Arsenic Pentafluoride,

Nitrilo-pentacarbonyl-manganese Hexafluoro-
arsenates, Nitrilo-pentacarbonyl-rhenium
Hexafluoroarsenates

N-Cyano-sulfurdifluoride-imide NC-NSF₂ and
N-cyano-sulfuroxide-difluoride-imide NC-NSOF₂
will react with AsF₅ to give the N-bonded nitrile
adducts F₅As · NC-NSF₂ (F₅As · NC-NSOF₂).
With [M(CO)₅SO₂]⁺AsF₆[−] (M = Mn, Re) the
expected complexes [(CO)₅MNC-NSF₂]⁺AsF₆[−]
[(CO)₅MNC-NSOF₂]⁺AsF₆[−] are formed in quanti-
tative yield.

Nachdem seit längerem bekannt ist, daß Nitrile
mit Lewis-Säuren Komplexe bilden und in der Über-
gangsmetallchemie als Liganden fungieren können
[1], konnten wir vor kurzem zeigen, daß auch
Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindungen, wie z.B.
NSF₃ [2] oder NSF [3], aber auch Schwefeloxid-
difluoridimide wie HNSOF₂ [4] oder CH₃NSOF₂ [5]
Donoreigenschaften besitzen. In den zuletzt ge-
nannten Komplexen ist der Ligand stickstoffge-
bunden.

Für das N-Cyanoschwefeldifluoridimid NC-NSF₂
[6] bestand demnach die Möglichkeit der Koordina-
tion sowohl über den Nitril- als auch über den
Schwefeldifluoridimid-Stickstoff, für das N-Cyano-
schwefeloxiddifluoridimid NC-NSOF₂ [7] kommt
außerdem noch Koordination über den Sauerstoff
in Betracht.

Ergebnisse und Diskussion

In flüssigem SO₂ reagiert NC-NSF₂ mit dem
klassischen Akzeptor AsF₅ und den Pentacarbonyl-
Lewis-Säuren „M(CO)₅“⁺ (M = Mn, Re) (in flüssi-
gem SO₂ liegen sie als [M(CO)₅SO₂]⁺ vor [8]) in
quantitativer Ausbeute zu den gewünschten Kom-
plexen:

3a, 3b: M = Mn, Re

Führt man die Reaktion (1) ohne Lösungsmittel
durch, so bilden sich polymere Produkte. Beim
Erhitzen dieses Rückstandes kann trimeres **1**
(NCNSF₂)₃ massenspektrometrisch nachgewiesen
werden.

Aus den IR-Spektren der Verbindungen **2** und **3**
geht eindeutig hervor, daß die Koordination über
den Nitril-Stickstoff erfolgt. Ähnlich, wie z.B. bei
den Komplexen des CH₃CN beobachtet [9, 10],
erfolgt eine Verschiebung der ν(CN) nach höheren
Wellenzahlen:

Tab. I. Charakteristische IR-Daten der Verbindungen
2 und **3** [cm^{−1}].

	ν _{CN}	ν _{SN}	ν _{asSF}	ν _{symSF}
1 [6]	2253	1348	765	725
2	2320	1368		*
3a	2315	1330	775	740
3b	2316	1330	782	740

* Da **2** und **5** mit Nujol reagieren, wurden nur Ver-
reibungen in Kel-F-Öl vermessen.

Ein zu (1) analoges Reaktionsverhalten findet
man für das N-Cyanoschwefeloxiddifluoridimid (**4**):

6a, 6b: M = Mn, Re

Auch hier zeigen die IR-Spektren eindeutig die
Koordination über den Nitrilstickstoff:

Tab. II. Charakteristische IR-Daten der Verbindun-
gen **5** und **6** [cm^{−1}].

	ν _{CN}	ν _{asNSO}	ν _{symNSO}	ν _{asSF}	ν _{symSF}
4 [7]	2275	1461	1297	927	868
5	2368	1440	1340		*
6a	2345	1420	1320	960	905
6b	2347	1442	1320	955	905

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. Glemser.
0340-5087/79/1000-1461/\$ 01.00/0

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen NC-NSF₂ [6], NC-NSOF₂ [7] und [M(CO)₅SO₂]⁺AsF₆⁻ [8] wurden nach Literaturvorschrift, AsF₅ aus As₂O₃ und elementarem Fluor [11] dargestellt. Das als Lösungsmittel verwendete SO₂ wurde durch Aufbewahren über P₄O₁₀ bei RT getrocknet.

Die Aufnahme der ¹⁹F-KMR-Spektren (SO₂ als Lösungsmittel, CFCl₃ int. Stand.) erfolgte mit einem Bruker E-60-, der Massenspektren (E.I. 70 eV) mit einem Atlas CH-5-, der IR-Spektren (Nujol- bzw. Kel-F-Verreibung, AgCl-Platten) mit einem Perkin-Elmer 320-Gerät. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

F₂SN-CN · AsF₅ (2): In einer Glasbombe werden 50 mmol **1**, 5–10 ml SO₂ und ein Überschuß an AsF₅ bei –196 °C zusammenkondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf RT werden der Überschuß AsF₅ und das Lösungsmittel abgedampft, zurück bleibt **2** quantitativ in analysenreiner Form als hydrolyseempfindlicher, schwach rosa gefärbter Festkörper. **2** ist bei –20 °C längere Zeit unzersetzt haltbar. Schmp. 75–80 °C (Zersetzung).

CA₅F₇N₂S (280,00)

Ber. C4,28 N10,00 S11,43 F47,0 As26,75,
Gef. C4,37 N 9,96 S11,2 F47,0 As26,9.

[Mn(CO)₅NC-NSF₂]⁺AsF₆⁻ (**3a**): Zu 1,6 mmol [Mn(CO)₅SO₂]⁺AsF₆⁻, gelöst in 10 ml SO₂, wird ein geringer Überschuß (1,8 mmol) **1** kondensiert. Der Ligandenaustausch ist nach Erwärmen auf Raumtemperatur nach etwa 1 h beendet, die Farbe der Lösung ist dabei von gelborange nach rot umgeschlagen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigem **1** erhält man **3a** als orangeroten Festkörper. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 93 °C (Zersetzung).

IR: 2315 st (νCN); 2160 st; 2076 sst; 2040 sst (νCO); 1330 st (νSN); 1160 s; 866 st; 775 st, 740 st (νC-N), (νSF); 697 sst (ν₃AsF₆); 624 sst; 530 m; 465 s; 450 s; 398 sst (ν₄AsF₆).

KMR: δ(SF) + 48,6 ppm.

C₆AsF₈MnN₂O₅S (494,09)

Ber. C14,60 N5,67 S6,49 F30,79 As15,18,
Gef. C13,7 N5,84 S6,33 F30,1 As15,40.

[Re(CO)₅NCNSF₂]⁺AsF₆⁻ (**3b**): Die Darstellung erfolgt analog **3a**, das Ende der Reaktion ist durch

einen Farbumschlag von gelb nach farblos ersichtlich, **3b** bildet sich ebenfalls quantitativ.

IR: 2316 st (νCN); 2170 st; 2050 sst; 1995 sst (νCO); 1420 s, 1330 st (νSN); 955 s; 908 s; 872 m; 782 st; 740 m (νC-N, (νSF)); 700 sst (ν₃AsF₆); 585 sst; 545 m; 395 sst (ν₄AsF₆).

KMR: δ(SF) + 46,3 ppm.

C₆AsF₈N₂O₅ReS (625,40)

Ber. C11,51 As11,93 F24,30 N4,47 S5,12,
Gef. C11,4 As12,1 F24,5 N4,59 S5,02.

F₂S(O)N-CN · AsF₅ (**5**): Die Darstellung erfolgte analog **2**, die Ausbeute ist quantitativ. Der farblose, sehr hydrolyseempfindliche Festkörper schmilzt bei 85–90 °C unter Zersetzung.

CA₅F₇N₂OS (296,00)

Ber. C4,06 As25,3 F44,9 N9,46 S10,82,
Gef. C4,14 As25,6 F44,5 N9,33 S10,6.

[(CO)₅Mn-NCNSOF₂]⁺AsF₆⁻ (**6a**): Darstellung wie **3a**. **6a** bildet hellgelbe Blättchen. Schmp. 109 °C (Zersetzung).

IR: 2345 st (νCN); 2160 st; 2062 sst; 2040 sst (νCO); 1420 sst; 1320 sst (ν_{as}, ν_{sym}NSO); 996 s; 960 st; 905 st; 810 st (νSF, νC-N); 706 sst; 690 sst (ν₃AsF₆); 643 st; 626 sst (νMn-C); 535 s; 490 m; 395 sst (ν₄AsF₆).

KMR: δ(S-F) + 48,4 ppm.

C₆AsF₈MnO₆S (510,09)

Ber. C14,12 As14,69 F29,81 N5,50 S6,28,
Gef. C13,3 As15,8 F29,1 N5,68 S6,82.

[(CO)₅Re-NCNSOF₂]⁺AsF₆⁻ (**6b**): Der farblose Festkörper zersetzt sich rasch bei RT unter Graufärbung.

IR: 2347 st (νCN); 2170 st; 2065 st; 2045 sst; 2025 st (νCO); 1442 st; 1320 sst (ν_{as}, ν_{sym}NSO); 980 m; 955 st; 810 m (νSF, νC-N); 705 st; 690 st (ν₃AsF₆); 595 st; 588 st (νRe-C); 545 m; 512 m; 490 m; 395 cm⁻¹ sst (ν₄AsF₆⁻).

C₆AsF₈N₂O₆ReS (641,40)

Ber. C11,22 As11,67 F23,70 N4,37 S5,08,
Gef. C11,1 As12,4 F22,4 N4,56 S5,36.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] Literaturhinweise bei F. C. Schaefer in Z. Rappoport (ed.): The Chemistry of the Cyano Group, Wiley, London 1970.

[2] O. Glemser und W. Koch, An. Asoc. Quim. Argen. **59**, 143 (1971); A. Müller, O. Glemser und K. Scherf, Chem. Ber. **99**, 3568 (1966); R. Mews und

O. Glemser, Angew. Chem. **87**, 208 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14**, 186 (1975); R. Mews, Chem. Commun. **1979**, 278.

[3] B. Buß, P. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **91**, 253 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 231 (1979).

- [4] R. Mews und H. C. Braeuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 126 (1978).
- [5] S. Bellard, A. V. Rivera und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **34**, 1034 (1978); R. Mews, H. C. Braeuer und R. Froböse, noch unveröffentlicht.
- [6] O. Glemser und U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 223 (1967); W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **79**, 98 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 90 (1967).
- [7] O. Glemser, U. Biermann und A. Hoff, *Z. Naturforsch.* **22b**, 893 (1967); M. Lustig und J. K. Ruff, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 531 (1967).
- [8] R. Mews, *Angew. Chem.* **87**, 669 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 640 (1975).
- [9] D. M. Byler und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **13**, 2697 (1974).
- [10] N. G. Connelly und L. F. Dahl, *Chem. Commun.* **1970**, 880; R. Mews und O. Glemser, *Z. Naturforsch.* **28b**, 362 (1973).
- [11] N. Bartlett, persönliche Mitteilung.