

(Ausb. 7 bzw. 18%). Neben (3) entsteht $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ [3] sowie wenig eines roten Eisencarbonylkomplexes, der sich bei 139–141 °C zersetzt. Bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte an Silicagel wird (3) mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und flüssigem SO_2 bei 50 °C entsteht nur wenig (3).

(3) zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 120–125 °C und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich; es lässt sich aber aus CH_2Cl_2 leicht umkristallisieren. Die vorgeschlagene Struktur stimmt mit dem bandenarmen IR-Spektrum überein: die endständigen CO-Liganden absorbieren bei 2137, 2092, 2070, 2058 und 2024/cm, die SO_2 -Gruppe bei 1209 und 1048 / cm.

SO_2 ist ein schwächerer Elektronendonator als Kohlenmonoxyd. Dies zeigt sich in der geringeren Stabilität von (2) gegenüber (1) sowie der Erhöhung der CO-Dehnfrequenzen in (2) und (3) im Vergleich zu denen der entspr. unsubstituierten Carbonyl-Verbindungen.

Eingegangen am 7. März 1963 [Z 461]

[1] H. W. Sternberg, R. A. Friedel, R. Markby u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 78, 3621 (1956); Struktur vgl. A. A. Hock u. O. S. Mills, Acta crystallogr. 14, 139 (1961).

[2] E. Weiss, W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

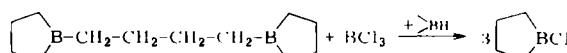
[3] W. Hieber u. J. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958).

1-Chlor-borolane

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

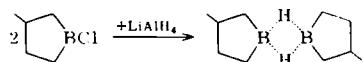
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

B-Chlorborolane erhält man aus Bis-borolanylalkanen [1] und Bortrichlorid (Molverh. 1:1) in Gegenwart von BH-Verbindungen [2] (z. B. Bis-borolan) bei 120–140 °C in etwa 90 % Ausbeute.

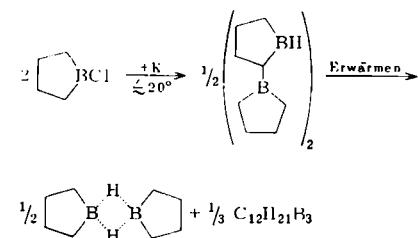


Die Verbindungen lassen sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren (Badtemp. bis 200 °C). Während 1-Chlorborolan (K_p 96–100 °C) nach der Destillation kristallisiert, erhält man 1-Chlor-3-methylborolan (K_p 110–112 °C) nur beim raschen Abkühlen des Destillats auf –40 °C in fester Form. Meist wird die zunächst leicht bewegliche Flüssigkeit bei Raumtemperatur langsam hochviscos. Die polymeren Verbindungen, denen Ring- und Kettenstrukturen zugrunde liegen dürften, depolymerisieren sich in Gegenwart von BH-Verbindungen und beim Erhitzen. In verd. Lösungen (z. B. Cyclohexan, Benzol) sind die Verbindungen monomer (kryoskopische Molgewichtsbestimmung).

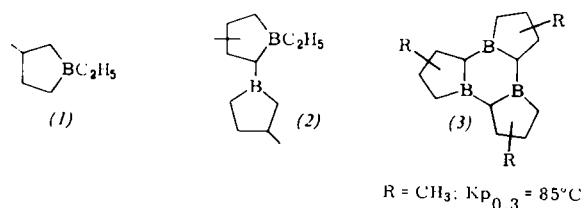
Mit LiAlH_4 geben 1-Chlorborolan Bis-borolan [3] in hoher Ausbeute.



Enthalogenierung (z. B. mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur in Hexan) gibt infolge H-Wanderung vom C ans B ebenfalls BH-Verbindungen [2-Borolanylborolan ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{-B}): 1575 \text{ cm}^{-1}$) und beim Erwärmen Bisborolan ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{-B}): 1612 \text{ cm}^{-1}$)].



Die entsprechenden Borhydride aus 1-Chlor-3-methylborolan liefern mit Äthylen stufenweise (Bis-borolane oberhalb 110 °C) die Äthylborolane (1) und (2).



(2) disproportioniert sich in Gegenwart von BH-Verbindungen (bzw. beim Erhitzen nach Dehydroborierung) in B-Äthylborolane und Verbindungen $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_3$ (wir nehmen isomere Strukturen entspr. (3) an).

Ähnliche Produkte bilden sich bei der Enthalogenierung von Dialkyl-chlorboranen mit K/Na-Legierung (das angebliche Di-n-butylborkalium [4] konnte nicht gefaßt werden). Man erhält unter sehr schonenden Bedingungen zunächst in Kohlenwasserstoffen und Äther lösliche BH-Verbindungen ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{B}): 1565 \text{ cm}^{-1}$). Aus diesen entstehen in Kohlenwasserstoffen schwer lösliche Komplexverbindungen ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}): 1900–2050 \text{ cm}^{-1}$ breit), deren Deuterolyse neben 6 % D_2 94 % HD liefert. Dies schließt die Anwesenheit von B-K-Bindungen praktisch aus.

Eingegangen am 14. Februar 1963 [Z 444]

[1] R. Köster, Angew. Chem. 71, 519 (1959).

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster, Angew. Chem. 72, 626 (1960).

[4] R. Auten u. Ch. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 74, 3398 (1952).

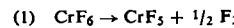
Darstellung von Chrompentafluorid und Chromhexafluorid

Von Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. H. Roesky und cand. chem. K.-H. Hellberg

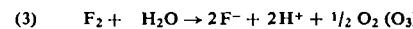
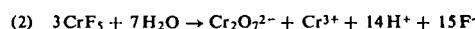
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wird in einer Nickelbombe Chrompulver bei 400 °C mit elementarem Fluor von 200 atm Druck umgesetzt, so entsteht feuerrotes CrF_5 [1] und in sehr geringen Mengen ein zitronengelbes, zersetzungsfähiges Produkt, das sich als CrF_6 erwies. Durch Zusatz von etwas Manganpulver und Steigerung des Fluordrucks auf etwa 350 atm kann die Ausbeute an CrF_6 auf etwa 200 mg je Charge gebracht werden.

Nach einstündigem Erhitzen in der Bombe wird das Reaktionsgemisch in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle kondensiert. Nach Abpumpen des überschüssigen Fluors im Hochvakuum bleibt zitronengelbes CrF_6 zurück, das sich im Hochvakuum bei –100 bis –80 °C schnell nach



zersetzt. Zur Analyse wird mit Wasser hydrolysiert, das man in die Kondensationsfalle gibt, wobei wegen der Temperaturerhöhung Zersetzung nach (1) eintritt. Andere Elemente als Chrom und Fluor waren nicht nachzuweisen. Auf Grund der Hydrolysegleichungen



wurde die quantitative Analyse ausgeführt: Der Gehalt an Cr(VI) wurde durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Kaliumjodid und anschließende Titration mit 0,1 N Thiosulfatlösung ermittelt. Cr(III) wurde durch Oxydation mit Na_2O_2 in Cr(VI) überführt. Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit etwas Wasser, Zugabe von Salzsäure und Kaliumjodid und erneute Titration mit 0,1 N Thiosulfatlösung