

führt werden<sup>[1, 5]</sup>. Überträgt man die Erklärung auf die  $\text{Cl}^-$ -Isotope so muß  $^{35}\text{Cl}^-$  einen etwas größeren Ionenradius als  $^{37}\text{Cl}^-$  besitzen. Diese Annahme steht mit berechneten Differenzen der Ionenradien von Halogenisotopen-Paaren<sup>[6]</sup> in Einklang. Daß der Chlor-Isotopieeffekt bei den Säulenversuchen nicht auf kinetische Einflüsse zurückzuführen ist, konnte durch einen statischen Versuch bewiesen werden, der nach Gleichgewichtseinstellung die gleiche Tendenz der Anreicherung ergab.

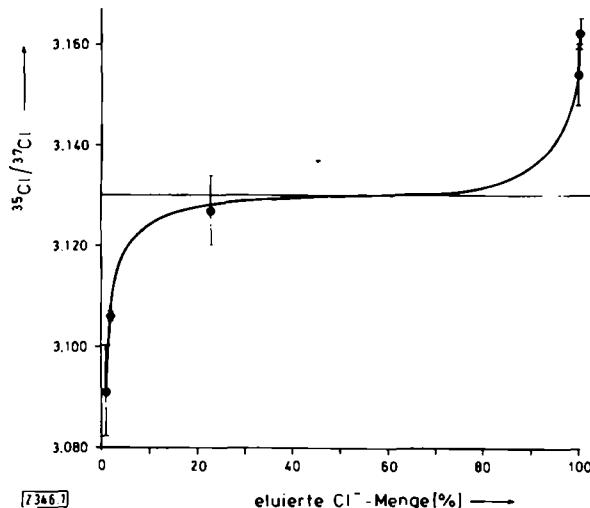
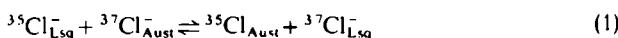


Abb. 1. Isotopenverhältnis  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  in Abhängigkeit von der eluierten  $\text{Cl}^-$ -Menge. Elutionsmittel: 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . Die waagerechte Linie markiert das Ausgangsisotopenverhältnis  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 3.130$ .

Nach einem rechnerischen Verfahren von Glueckauf<sup>[7]</sup> konnten wir erstmals für das beschriebene Isotopenaustausch-Gleichgewicht des Chlorids auch den Elementartrennfaktor  $\alpha = 1 + \varepsilon$  einer Gleichgewichtsstufe, der der Gleichgewichtskonstanten von Gl. (1) entspricht, aus den Ergebnissen der Säulenchromatographie ermitteln (Lsg = Lösung, Aust = Austauscher):



Mit steigender Konzentration der als Elutionsmittel verwendeten  $\text{NaNO}_3$ -Lösung nimmt der Elementarisotopieeffekt  $\varepsilon$  ab (Konzentration: 0.01, 0.1 bzw. 1.0 mol/l;  $\varepsilon = 5.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.0 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $1.9 \cdot 10^{-4}$ ). Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen bei analogen Versuchen mit Lithium-Isotopen überein<sup>[8]</sup>. Die Ergebnisse können mit Hilfe der Theorie konzentrierter Elektrolyte im Zusammenhang mit Ionenaustauscherharzen erklärt werden<sup>[9]</sup>. Die gemessene Abhängigkeit des Isotopieeffekts von der Konzentration des Elutionsmittels wird dabei von uns auf die unterschiedliche Veränderung der Aktivitätskoeffizienten der Isotope in der Ionenaustauscherphase und in der wäßrigen Phase zurückgeführt.

Eingegangen am 20. Oktober 1975 [Z 346]

CAS-Registry-Nummern:

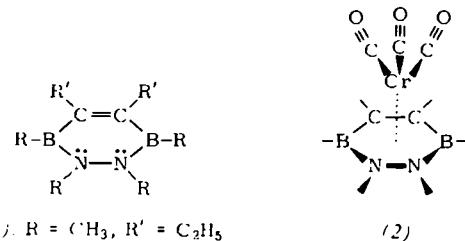
$^{35}\text{Cl}^-$ : 32997-85-6 /  $^{37}\text{Cl}^-$ : 42150-36-7.

- [1] E. Glueckauf, J. Am. Chem. Soc. 81, 5262 (1959).
- [2] G. Dickel u. K. Richter, Z. Naturforsch. 19a, 111 (1964).
- [3] K. G. Heumann u. K. H. Lieser, Z. Naturforsch. 27b, 126 (1972).
- [4] T. Langrad, Acta Chem. Scand. 8, 526 (1954).
- [5] K. G. Heumann, R. Hoffmann u. W. Luecke, Z. Naturforsch. 30b, 497 (1975).
- [6] D. N. Knyazev, Russ. J. Phys. Chem. 35, 298 (1961).
- [7] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).
- [8] D. A. Lee u. J. S. Drury, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1405 (1965).
- [9] D. C. Whitney u. R. M. Diamond, Inorg. Chem. 2, 1284 (1963).

## (1,2-Diaza-3,6-dibora-4-cyclohexen)tricarbonylchrom – ein Komplex mit einem $\eta^6\text{-C}_2\text{B}_2\text{N}_2$ -Liganden<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert und Roland Full<sup>[1]</sup>

Die zu Benzol und Borazin isoelektronischen Bor-Kohlenstoff-Stickstoff-Heterocyclen sind potentielle Liganden für Metallkomplexe. Wir berichten über die Ligandeneigenschaften des zu den  $\text{C}_2\text{B}_2\text{N}_2$ -Isomeren gehörenden 4,5-Diethyl-1,2,3,6-tetramethyl-1,2-diaza-3,6-dibora-4-cyclohexens (1), dessen Synthese<sup>[2]</sup> durch Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen<sup>[3]</sup> mit  $N,N'$ -Dimethylhydrazin gelingt. Der flüssige, luftempfindliche 6-Elektronendonator (1) reagiert mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom unter Verdrängung aller drei  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden zum roten hexahapto-Komplex (2).



Im Massenspektrum<sup>[4]</sup> (70 eV) von (2) erscheinen neben dem Molekül-Ion  $\text{LCr}(\text{CO})_3^+ [L=(1)]$  ( $I_{\text{rel}}=30$ ) die Fragment-Ionen:  $\text{LCrCO}^+$  (23),  $\text{LCr}^+$  (77),  $\text{L}^+$  (8),  $\{\text{L}-\text{CH}_3\}^+$  (51),  $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{N}_2\text{Cr}^+$  (100),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{Cr}^+$  (17),  $(\text{CH}_3)_3\text{BNCr}^+$  (74),  $\text{Cr}^+$  (99),  $\text{CO}^+$  (28).

Während nach der 18-Elektronen-Regel (2) als „Ethylenhydrazin“-tricarbonylchrom-Komplex beschrieben werden könnte, verlangt die Betrachtung nach Wade<sup>[5]</sup> (Systematisierung von *clos*-, *nido*- und *arachno*-Strukturen) eine Beteiligung der Boratome an der Komplexbindung, da in einer *nido*-Verbindung  $n+2$  Elektronenpaare für die Bindungen zwischen  $n$  Gerüstatomen erforderlich sind. Im Komplex (2) werden die  $2(7+2)$  Elektronen von Bor ( $2 \times 2$ ), Kohlenstoff ( $2 \times 3$ ) und Stickstoff ( $2 \times 4$ ) geliefert. Die erwartete Wechselwirkung zwischen den Boratomen und dem Chromatom geht eindeutig aus der Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals (Tabelle 1) hervor, die mit den  $\Delta\delta$ -Werten ( $\approx 8$  ppm) von Borazin-tricarbonylchrom-Derivaten übereinstimmt<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1) und (2) [a].

Signal	$I_{\text{rel}}$	(1)	(2)
$^1\text{H-NMR}$ , $\delta$ [ppm] gegen TMS (in $\text{C}_6\text{D}_6$ )			
$\text{B}-\text{CH}_3$	6(s)	-0.75 (-0.62)	-0.67 (-0.57)
$\text{C}-\text{CH}_3$	6(t) [c]	-1.21	-1.16
$\text{C}-\text{CH}_2$	4(q)	-2.69	-2.4 [b]
$\text{N}-\text{CH}_3$	6(s)	-2.95 (-2.91)	-2.45 (-2.50)
$^{11}\text{B-NMR}$ , $\delta$ [ppm] gegen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ (in $\text{C}_6\text{H}_6$ )			
		-33.8 (-32.3)	-23.4 (-24.2)
IR, $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (in $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )			1959, 1880 (1963, 1867)

[a] In Klammern Vergleichswerte von Hexamethylborazin bzw. Hexamethylborazin-tricarbonylchrom.

[b] Multiplett infolge magnetischer Nichtäquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Protonen.

[c]  $J = 7.8$  Hz.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewirkt die Komplexbildung für die  $\text{BCH}_3$ -Protonen in (2) wie in der entsprechenden Hexamethyl-

[\*] Prof. Dr. W. Siebert und stud. ref. R. Full

Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

borazin-Verbindung<sup>[6]</sup> eine geringe Hochfeldverschiebung, während die Lage des  $\text{NCH}_3$ -Signals wesentlich stärker beeinflußt wird. Da das IR-Spektrum von (2) – ebenso wie das von Hexamethylbenzol<sup>[7]</sup> und Hexamethylborazin-tricarbonylchrom<sup>[6]</sup> – zwei CO-Banden (A<sub>1</sub>, E) aufweist, ist die lokale C<sub>3</sub>-Symmetrie des Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragments durch den C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Liganden nicht gestört. Das neue C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>–Cr(CO)<sub>3</sub>-Bindungssystem läßt sich daher in die Reihe der *hexahapto*-6-Elektronendonorligand-tricarbonylchrom-Komplexe einordnen.

#### Arbeitsvorschrift:

Tris(acetonitril)tricarbonylchrom (1.74 mmol) und (1) (2.24 mmol) werden unter Rühren und Überleiten eines N<sub>2</sub>-Stromes 1 h auf 90–100°C erhitzt; anschließend wird noch 0.7 h bei 90°C/11 Torr gerührt. Im Vakuum destilliert zunächst überschüssiges (1) ab, danach sublimiert (2) bei 120°C/0.03 Torr: rote Kristalle,  $F_p = 111\text{--}112^\circ\text{C}$  (aus Hexan), Ausbeute 53%.

Eingegangen am 8. Oktober 1975 [Z 334]

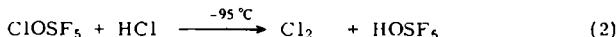
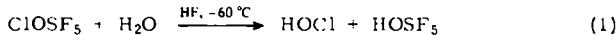
- [1] Diborverbindungen als Liganden in Metall-Komplexen. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [3].
- [2] R. Full u. W. Siebert, unveröffentlicht.
- [3] W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger u. Y.-H. Tsai, Angew. Chem. 87, 286 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 262 (1975).
- [4] Wir danken Dr. K. Steinbach für die Messung.
- [5] K. Wade, Chem. Commun. 1971, 792; Adv. Inorg. Chem. Radiochem., im Druck.
- [6] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).
- [7] R. D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960).

## Pentafluoro-orthoschwefelsäure, HOSF<sub>5</sub>

Von Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Die Koordinationszahl 6 ist beim Schwefel selten, beim Selen häufiger, beim Tellur aber dominierend. Die SF<sub>6</sub>-Derivate F–OSF<sub>5</sub><sup>[11]</sup> und Cs<sup>+</sup>OSF<sub>5</sub><sup>[12]</sup> machen die Grenzen der Existenzfähigkeit entsprechender Schwefelverbindungen deutlich: Die Elektronegativität des Fluors in FOSF<sub>5</sub> verhindert eine Eliminierungsreaktion zu F<sub>2</sub> und SOF<sub>4</sub>, hingegen zersetzt sich bereits ClOSF<sub>5</sub> leicht zu ClF und SOF<sub>4</sub><sup>[13]</sup>. Andererseits wird das Salz Cs<sup>+</sup>OSF<sub>5</sub> durch hohe Gitterenergie stabilisiert, während die Gitterenergie von K<sup>+</sup>OSF<sub>5</sub> nicht mehr zur Stabilisierung ausreicht. Daher war zu erwarten, daß HOSF<sub>5</sub> spontan in HF und SOF<sub>4</sub> zerfallen sollte. Es ist jedoch nun gelungen, diese Verbindung rein zu isolieren, wenn auch die erwartete Zersetzungreaktion bestätigt werden muß.

Pentafluoro-orthoschwefelsäure entsteht aus ClOSF<sub>5</sub> durch Hydrolyse oder – besser – durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff:



Bei Reaktion (1) läßt sich HOSF<sub>5</sub> nur NMR-spektroskopisch nachweisen, bei Reaktion (2) erhält man dieses Produkt als weißen Festkörper; Chlor und überschüssiges HCl können bei  $-95^\circ\text{C}$  durch Abpumpen vollständig entfernt werden. Reines HOSF<sub>5</sub> schmilzt bei ca.  $-65^\circ\text{C}$  unter Zersetzung zu SOF<sub>4</sub> und HF.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt [\*\*]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

[\*\*] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Die Existenz und Struktur der thermisch so empfindlichen Pentafluoro-orthoschwefelsäure ist durch folgende Befunde gesichert:

1. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (in CHCl<sub>3</sub>, externer Standard CFCl<sub>3</sub>) vom AB<sub>4</sub>-Typ ( $\delta_A = -71.8$ ,  $\delta_B = -67.0$  ppm;  $J_{AB} = 154$  Hz) unterscheidet sich vom Spektrum der Ausgangsverbindung ClOSF<sub>5</sub><sup>[13]</sup> und ist andererseits dem der homologen Pentafluoro-orthoselensäure sehr ähnlich – wie ja allgemein strukturell gleiche Schwefel- und Selenfluoride nahezu identische NMR-Spektren zeigen<sup>[4, 5]</sup>. Daraus ist auf die Anwesenheit von vier äquatorialen sowie einem axialen Fluoratom zu schließen, während das Proton im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\tau = 2.9$  beobachtet wird.

2. Im Massenspektrum findet man zwar nicht das Molekül-Ion, jedoch als Fragment mit der höchsten Massenlinie immerhin SF<sub>5</sub><sup>+</sup> ( $m/e = 127$ , 1 %) neben SOF<sub>4</sub><sup>+</sup> (124, 1 %), SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> (105, 100 %), SF<sub>3</sub><sup>+</sup> (89, 8 %) etc., woraus hervorgeht, daß HOSF<sub>5</sub> wenigstens teilweise unzersetzt flüchtig ist.

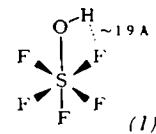
3. Das Raman-Spektrum (in CH<sub>3</sub>F,  $-120^\circ\text{C}$ ) zeigt Banden bei 3590 (vOH), 1080 (sOH), 761 (v<sub>s</sub>SF<sub>4</sub>), 635, 610 (vSF) und 530, 500 cm<sup>-1</sup> (δSF). In Lage und Intensität der Linien ähnelt es weitgehend dem Spektrum von SF<sub>6</sub>. Die Substitution eines F-Atoms durch eine OH-Gruppe führt nur zu geringen Abweichungen von den Auswahlregeln der Oktaedersymmetrie – ein Phänomen, das auch bei der Pentafluoro-orthoselensäure auftritt<sup>[6]</sup>.

4. Die Identifizierung der Zersetzungsprodukte [vgl. Reaktion (3)] kommt in der Beweiskraft der Elementaranalyse nahe.



Reaktion (3) läuft langsam bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  ab, bei  $-60^\circ\text{C}$  hat HOSF<sub>5</sub> eine Halbwertszeit von ca. 15 min (NMR-spektroskopisch bestimmt).

Das Gleichgewicht der HF-Eliminierungsreaktionen (3) und (4) ist im Falle des Schwefels ganz zur rechten, im Falle des Selen ganz zur linken Seite verschoben, was einmal mehr bestätigt, daß Selen sich eher wie Tellur verhält (es gibt kein monomeres TeOF<sub>4</sub>; nur das dimere Te<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub> existiert neben dem schon länger bekannten HOTEF<sub>5</sub><sup>[5, 7]</sup>). Der Grund für die Instabilität von HOSF<sub>5</sub> ist zunächst in der bevorzugten



Bildung einer Schwefel-Sauerstoff-Doppelbindung (und der Bildung des sehr stabilen HF) zu suchen. Daß die Zersetzung aber schon bei so tiefer Temperatur eintritt, legt auch eine besondere kinetische Instabilität nahe.

Ein Molekülmodell von HOSF<sub>5</sub> (1) läßt erkennen, daß hier der intramolekulare H–F-Abstand so klein ist (ca. 1.9 Å), daß die Eliminierung von HF außerordentlich begünstigt wird. Noch in HOSeF<sub>5</sub> ist – wie sich aus dem Schwingungsspektrum ergibt<sup>[8]</sup> – die Rotation des Protons um die Se–O-Achse behindert; erst bei HOTEF<sub>5</sub> ist eine weitgehend freie Bewegung möglich.

Eingegangen am 8. Oktober 1975 [Z 335]

[1] F. B. Dudley, G. M. Cady u. D. F. Eggers jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 1553 (1956).