

borazin-Verbindung^[6] eine geringe Hochfeldverschiebung, während die Lage des NCH_3 -Signals wesentlich stärker beeinflusst wird. Da das IR-Spektrum von (2) – ebenso wie das von Hexamethylbenzol^[17] und Hexamethylborazin-tricarbonylchrom^[6] – zwei CO-Banden (A₁, E) aufweist, ist die lokale C_{3v}-Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments durch den C₂B₂N₂-Liganden nicht gestört. Das neue C₂B₂N₂—Cr(CO)₃-Bindungssystem läßt sich daher in die Reihe der *hexahapto*-6-Elektronendonorigand-tricarbonylchrom-Komplexe einordnen.

Arbeitsvorschrift:

Tris(acetonitril)tricarbonylchrom (1.74 mmol) und (1) (2.24 mmol) werden unter Rühren und Überleiten eines N₂-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, Fp = 111–112°C (aus Hexan), Ausbeute 53%.

Eingegangen am 8. Oktober 1975 [Z 334]

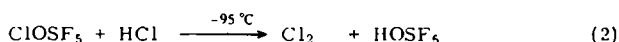
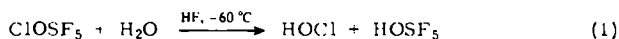
- [1] Diborverbindungen als Liganden in Metall-Komplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [3].
 [2] R. Full u. W. Siebert, unveröffentlicht.
 [3] W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, 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).

Pentafluor-orthoschwefelsäure, HOSF_5

Von Konrad Seppelt^[*]

Die Koordinationszahl 6 ist beim Schwefel selten, beim Selen häufiger, beim Tellur aber dominierend. Die SF_6 -Derivate $\text{F}^-\text{OSF}_5^{+}$ ^[1] und $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^{+}$ ^[2] machen die Grenzen der Existenzfähigkeit entsprechender Schwefelverbindungen deutlich: Die Elektronegativität des Fluors in FOSF_5 verhindert eine Eliminierungsreaktion zu F_2 und SOF_4 , hingegen zersetzt sich bereits ClOSF_5 leicht zu ClF und SOF_4 ^[3]. Andererseits wird das Salz $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^{+}$ durch hohe Gitterenergie stabilisiert, während die Gitterenergie von $\text{K}^+\text{OSF}_5^{+}$ nicht mehr zur Stabilisierung ausreicht. Daher war zu erwarten, daß HOSF_5 spontan in HF und SOF_4 zerfallen sollte. Es ist jedoch nun gelungen, diese Verbindung rein zu isolieren, wenn auch die erwartete Zersetzungsreaktion bestätigt werden muß.

Pentafluor-orthoschwefelsäure entsteht aus ClOSF_5 durch Hydrolyse oder – besser – durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff:



Bei Reaktion (1) läßt sich HOSF_5 nur NMR-spektroskopisch nachweisen, bei Reaktion (2) erhält man dieses Produkt als weißen Festkörper; Chlor und überschüssiges HCl können bei -95°C durch Abpumpen vollständig entfernt werden. Reines HOSF_5 schmilzt bei ca. -65°C unter Zersetzung zu SOF_4 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 Pentafluor-orthoschwefelsäure ist durch folgende Befunde gesichert:

1. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (in CHClF_2 , externer Standard CFCl_3) vom AB₄-Typ ($\delta_A = -71.8$, $\delta_B = -67.0$ ppm; $J_{AB} = 154$ Hz) unterscheidet sich vom Spektrum der Ausgangsverbindung ClOSF_5 ^[1] und ist andererseits dem der homologen Pentafluor-orthoselenensäure sehr ähnlich – wie ja allgemein strukturell gleiche Schwefel- und Selenfluoride nahezu identische NMR-Spektren zeigen^[4, 5]. Daraus ist auf die Anwesenheit von vier äquatorialen sowie einem axialen Fluoratom zu schließen, während das Proton im ^1H -NMR-Spektrum bei $\tau = 2.9$ beobachtet wird.

2. Im Massenspektrum findet man zwar nicht das Molekülion, jedoch als Fragment mit der höchsten Massenlinie immerhin SF_5^+ ($m/e = 127$, 1%) neben SOF_4^+ (124, 1%), SOF_3^+ (105, 100%), SF_3^+ (89, 8%) etc., woraus hervorgeht, daß HOSF_5 wenigstens teilweise unzersetzt flüchtig ist.

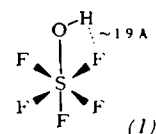
3. Das Raman-Spektrum (in CH_3F , -120°C) zeigt Banden bei 3590 (ν_{OH}), 1080 (δ_{OH}), 761 ($\nu(\text{SF}_4)$), 635, 610 ($\nu(\text{SF})$) und 530, 500 cm^{-1} ($\delta(\text{SF})$). In Lage und Intensität der Linien ähnelt es weitgehend dem Spektrum von SF_6 . Die Substitution eines F-Atoms durch eine OH-Gruppe führt nur zu geringen Abweichungen von den Auswahlregeln der Oktaedersymmetrie – ein Phänomen, das auch bei der Pentafluor-orthoselenensäure auftritt^[6].

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



Reaktion (3) läuft langsam bereits bei -78°C ab, bei -60°C hat HOSF_5 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_4 ; nur das dimere $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ existiert neben dem schon länger bekannten HOTeF_5 ^[5, 7]). Der Grund für die Instabilität von HOSF_5 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_5 (1) läßt erkennen, daß hier der intramolekulare $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand so klein ist (ca. 1.9 Å), daß die Eliminierung von HF außerordentlich begünstigt wird. Noch in HOSeF_5 ist – wie sich aus dem Schwingungsspektrum ergibt^[8] – die Rotation des Protons um die $\text{Se}-\text{O}$ -Achse behindert; erst bei HOTeF_5 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).

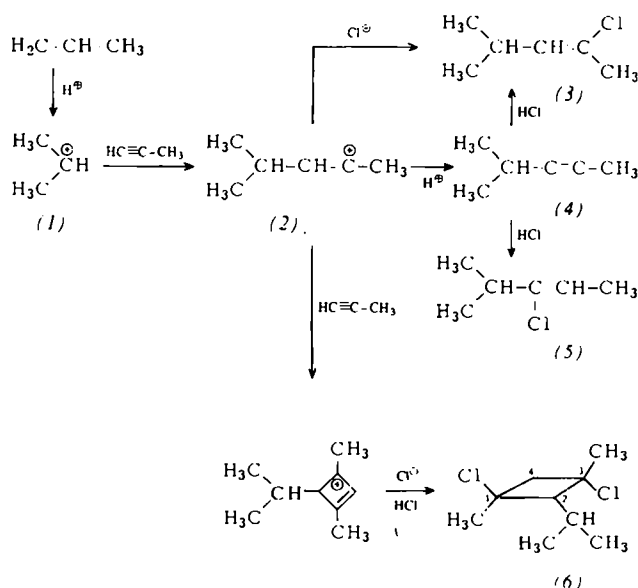
- [2] J. K. Ruff u. M. Lustig, *Inorg. Chem.* 3, 1422 (1964).
 [3] C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead u. S. N. Cozz, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2907 (1969); D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young u. W. B. Fox, *ibid.* 91, 1310 (1969).
 [4] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 84, 212 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 630 (1972); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399, 65 (1973).
 [5] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86, 103 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 91 (1974); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 287 (1974).
 [6] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399, 87 (1973).
 [7] A. Engelbrecht u. F. Stadky, *Monatsh. Chem.* 69, 159 (1965).
 [8] K. Seppelt, noch unveröffentlicht.

Elektrophile Alkylierungs-Cycloaddition zwischen einem Olefin und einem Acetylen

Von Karl Griesbaum und Wolfgang Seiter^[*]

Zur Prüfung von synthetischen Möglichkeiten, die sich bei kationisch induzierten Reaktionen zwischen Olefinen und Acetylen eröffnen, untersuchen wir die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf solche Gemische.

Bei der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propen und Propin (Molverhältnis 2:1:1) in flüssiger Phase wurde neben Produkten, die bei den individuellen Reaktionen von HCl mit Propen oder Propin entstehen^[1], die Verbindungen (3)–(6) erhalten. Sie wurden durch präparative Gaschromatographie (5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G) als farblose Flüssigkeiten isoliert. Die bekannten Verbindungen (3), (4) und (5) wurden NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Für die Struktur (6) sprechen Elementaranalyse, Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 198, 196, 194$) und das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 0.93$ (d, Isopropyl- CH_3), 1.02 (d, Isopropyl- CH_3 , $J = 6$ Hz), 1.75 (s, CH_3), 1.85 (s, CH_3), 2.38 (d, 2-H, $J = 10.5$ Hz), AB-Quartett bei $\delta_A = 2.62$, $\delta_B = 2.70$ (2-H, $J = 13.5$ Hz), $\delta = 2.07$ (m, Isopropyl-H).



Die Produkte (3)–(6) stammen offenbar aus einer Alkylierung des Propins mit dem Isopropyl-Kation (1) und können mit dem intermediären Auftreten des Vinyl-Kations (2) erklärt werden. Die Bildung des trialkylsubstituierten Dichlorcyclobutans (6) kann demnach als eine Alkylierungs-Cycloaddition

zwischen einem Molekül Propen, zwei Molekülen Propin und HCl aufgefaßt werden. Sie ist eine Variante von Cycloadditionen über Vinyl-Kationen als Zwischenstufen und eröffnet als Alternative zu den einfachen [2+2]-Cycloadditionen^[1, 2] neue Möglichkeiten für die Eintrittsynthese von substituierten Cyclobutanen.

Eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z. 351]

- [1] Wichtigste Produkte der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propin siehe K. Griesbaum u. M. El Abed, *Chem. Ber.* 106, 2001 (1973).
 [2] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven u. F. Baardman, *Angew. Chem.* 87, 740 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 709 (1975).

(3-Siloxy-3-buten-1-yl)amine

Von Gerhard Himbert^[*]

Inamine addieren sich an die CC- und an die CO-Doppelbindung von Ketenen unter Bildung von 3-Aminocyclobutenonen bzw. Allencarboxamiden^[1]. Letztere werden als Isomerisierungsprodukte primär gebildeter Oxet-Derivate gedeutet.

β -Silylierte Inamine (1)^[2] können einen anderen Reaktionsweg einschlagen, wie am Beispiel der Umsetzung mit Diphenylketen (2) gezeigt wird. Auf der Stufe des Zwitterions (3) weichen sie der Bildung des viergliedrigen Carbocyclus bzw. Heterocyclus aus und ergeben unter [1,3]Silylverschiebung zum Sauerstoffatom die neuartigen (3-Siloxy-3-buten-1-yl)amine (4) (siehe Tabelle 1)^[3], in denen die Inaminfunktion erhalten geblieben ist. Treibende Kraft dieser Umlagerung dürfte die große Si—O-Bindungsenergie sein^[4].

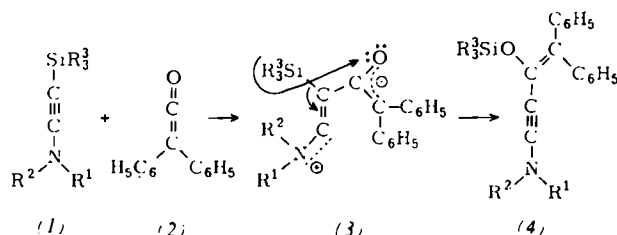


Tabelle 1. Dargestellte (3-Siloxy-3-buten-1-yl)amine (4).

(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [a]
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	68	[b]	2216
b	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	76	77–79	2218
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	61	80–82	2218
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	85	92–95	2210
e	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	66	138–140	2216
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64	159–160	2235

[a] IR (Film oder KBr), $C\equiv C$ -Absorption.

[b] $K_p = 158–165^\circ C/0.4$ Torr (Kugelrohrdestillation).

Das Auftreten der $C\equiv C$ - und der $C=C$ -Absorption im IR-Spektrum (Tabelle 1) sowie des Moleküls M^+ im Massenspektrum belegt die Konstitution der neuen Eninamine. Eine weitere Stütze liefern Hydrolyse- und Entsilylierungsreaktionen zu den 3-Siloxy-3-butenamiden (5) sowie den Acetoacetamiden (6).

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum und Dr. W. Seiter
 Engler-Bunte-Institut der Universität
 75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[*] Dr. G. Himbert
 Fachbereich Chemie der Universität
 675 Kaiserslautern, Postfach 3049