

- [6] E. Müller, R. Beutler, B. Zeeh, Justus Liebigs Ann. Chem. 719, 72 (1968).  
 [7] (2) ist aus  $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  und Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid darstellbar [N. Wiberg, G. Hübler, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976)]. Wir danken Prof. Wiberg und Dr. Hübler für das Isocyanid.

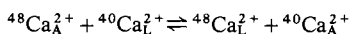
## Abhängigkeit des Calcium-Isotopieeffekts von der Elektrolytkonzentration bei der Ionenaustausch-Chromatographie<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus G. Heumann, Ferdinand Gindner und Helmut Klöppel<sup>[\*]</sup>

Angereicherte stabile Calciumisotope sind vor allem für Markierungsversuche in der medizinischen Forschung von aktuellem Interesse<sup>[1]</sup>. Mit dem Ziel einer chemischen Voranreicherung von Calciumisotopen und die Ursachen von Isotopieeffekten aufzuklären, haben wir die Abhängigkeit des Calciumisotopieeffekts von mehreren Parametern beim Ionenaustausch in anorganischen Elektrolytsystemen untersucht. Unsere früheren Befunde ließen vermuten, daß das Verhalten von Isotopen in Elektrolytsystemen mit dem einer homologen Elementreihe – wie z. B. den Erdalkalimetallen – vergleichbar ist<sup>[2]</sup>.

Alle Versuche wurden in einer mit stark saurem Sulfonsäureharzaustauscher Dowex 50W-X12 ( $\text{H}^+$ -Form, 200–400 mesh, Bio-Rad) gefüllten Säule bei 20°C durchgeführt. Es wurden jeweils 60 mg Calcium natürlicher Isotopenzusammensetzung in Form von  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  aufgegeben und mit  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HClO}_4$  verschiedener Konzentration ( $\text{HCl}$ : 3, 6, 9 M;  $\text{HClO}_4$ : 3, 5, 6 M) eluiert (ca. 15 ml/h). Im fraktionsweise aufgefangenen Eluat wurde der Calciumgehalt atomabsorptionsspektrometrisch und die Isotopenverhältnisse  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  sowie  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  durch Thermionen-Massenspektrometrie bestimmt.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_e = 1 + \epsilon$  ( $\epsilon$  Isotopieeffekt einer Gleichgewichtsstufe) z. B. für die Ionenaustauschreaktion ( $A$ : Austauscherphase,  $L$ : Lösung)



kann aus der Elutionskurve und der Abhängigkeit des gemessenen Isotopenverhältnisses von der eluierten Calciummenge nach einem üblichen Verfahren<sup>[3]</sup> ermittelt werden.

Abbildung 1 zeigt, daß eine starke Abhängigkeit des Isotopieeffekts  $\epsilon$  für das  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ - und für das  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Verhältnis sowohl von der Konzentration als auch vom Anion des Elutionsmittels besteht. Mit steigender Konzentration nimmt  $\epsilon$  ab, wobei sehr hohe Elektrolytkonzentrationen sogar eine Inversion des Isotopieeffekts bewirken. Der Inversionspunkt liegt bei Verwendung von  $\text{HClO}_4$  bei einer Konzentration von etwas über 5 M, für  $\text{HCl}$  bei 7 M. Die Abhängigkeit des  $\epsilon$ -Werts von der Konzentration des Elutionsmittels ist für das  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Isotopenpaar jeweils größer als diejenige für das  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Paar. Es fällt auf, daß  $\epsilon(^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  ungefähr um den Faktor  $\sqrt{2}$  (entsprechend der Wurzel aus dem Quotienten der Massendifferenzen) höher als  $\epsilon(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  ist. Somit haben wir auch beim Calcium eine Abnahme des  $\epsilon$ -Werts mit steigender Elutionsmittelkonzentration gefunden, wie schon früher in einem analogen anionischen System mit dem  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ -Isotopenpaar<sup>[2b]</sup>. Allerdings wurde beim Calcium erstmalig eine Inversion des Isotopieeffekts im gleichen System

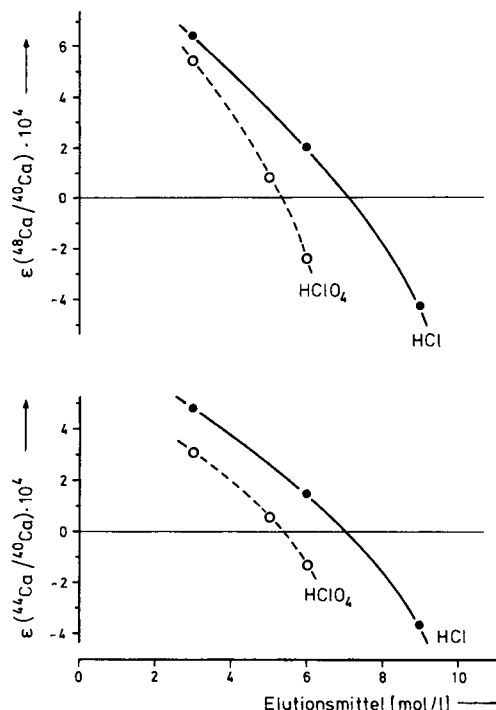


Abb. 1. Abhängigkeit des Calcium-Isotopieeffekts  $\epsilon$  von Konzentration und Anion des Elutionsmittels.

erreicht. Die Ergebnisse der Calciumisotopenuntersuchung können mit solchen der Alkali- sowie Erdalkalimetallreihe verglichen werden, die bei ähnlichen Austauschreaktionen erhalten wurden. Während bei Verwendung mäßig konzentrierter Elektrolytlösungen im zuletzt genannten Fall die Elemente mit steigendem Paulingschen Ionenradius – und damit fallendem Radius des hydratisierten Ions – selektiver an einem Sulfonsäureharzaustauscher gebunden werden<sup>[4]</sup>, beobachtet man mit stark konzentrierten Elektrolytlösungen eine Inversion des Selektivitätsverhaltens<sup>[5]</sup>. Die Resultate unserer Experimente sind vor allem mit denen von Whitney und Diamond<sup>[5b]</sup> vergleichbar, die an einem Sulfonsäureharzaustauscher eine Inversion der  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ -Selektivität mit  $\text{HCl}$  bei einer Konzentration von ca. 7 M, mit  $\text{HClO}_4$  dagegen bereits bei einer 2 M Lösung fanden. Diese Selektivitätsinversion kann durch die bei hohen Elektrolytkonzentrationen immer stärker werdende Dehydratation der Ionen und die damit verbundene Änderung der effektiven Ionenradien erklärt werden. Der im  $\text{HCl}$ -System bei höherer Elektrolytkonzentration auftretende Inversionspunkt der  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ -Selektivität ist mit der stärkeren Anion-Kation-Wechselwirkung des dehydratisierten  $\text{Na}^+$  mit dem  $\text{Cl}^-$ -Ion gegenüber dem  $\text{ClO}_4^-$ -Ion zu deuten.

Die analogen Effekte in der Isotopenreihe des Calciums und der Elementreihe der Alkalimetalle zeigen, daß sich – zumindest bei „harten“ Ionen – die Isotope in Elektrolytsystemen wie homologe Elemente verhalten. Daher muß angenommen werden, daß die Isotope unterschiedliche effektive Ionenradien besitzen.

Unsere Experimente zeigen, daß es durch Variation von Konzentration und Art des Elutionsmittels innerhalb gewisser Grenzen grundsätzlich möglich ist, sowohl Größe als auch Richtung eines Isotopieeffekts zu bestimmen. Dies ist für die chemische Voranreicherung stabiler Isotope von beträchtlicher Bedeutung. Außerdem sollten bisher beschriebene Isotopieeffekte, die bezüglich Anreicherungsrichtung und -größe nicht immer zweifelsfrei interpretiert werden konnten, nun besser zu verstehen sein.

[\*] Prof. Dr. K. G. Heumann, F. Gindner, Dipl.-Ing. H. Klöppel  
 Institut für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

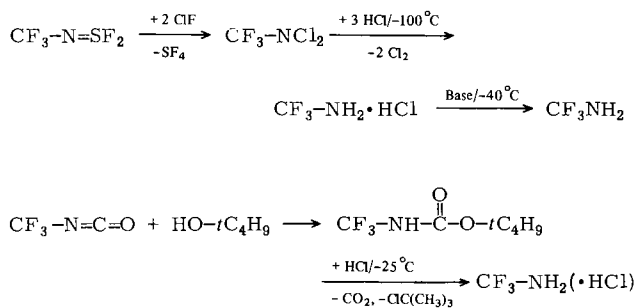
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] B. E. Jepson, R. DeWitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1175 (1976).  
 [2] a) K. G. Heumann, K. H. Lieser, Z. Naturforsch. B 27, 126 (1972); K. G. Heumann, R. Hoffmann, W. Luecke, ibid. B 30, 497 (1975); b) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).  
 [3] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).  
 [4] Vgl. F. W. E. Strelow, Anal. Chem. 32, 1185 (1960).  
 [5] a) R. M. Diamond, J. Am. Chem. Soc. 77, 2978 (1955); W. A. Platek, J. A. Marinsky, J. Phys. Chem. 65, 2113 (1962); b) D. C. Whitney, R. M. Diamond, Inorg. Chem. 2, 1284 (1963).

### Trifluormethylamin, CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Klöter, Walter Lutz, Konrad Seppelt und Wolfgang Sundermeyer<sup>[\*]</sup>

Trotz seiner Instabilität ist es jetzt gelungen, das bisher unbekannte Trifluormethylamin auf zwei Wegen zu synthetisieren. Der erste Weg entspricht der Darstellung von Trifluormethanol<sup>[1]</sup>: Überführung des bekannten *N*-Dichlorderivats<sup>[2]</sup> in das Amin. Der zweite Weg beruht auf einer vorsichtigen Spaltung des aus Trifluormethylisocyanat<sup>[3]</sup> erhältlichen *tert*-Butylesters der Trifluormethylcarbaminsäure.



Aus dem zunächst entstehenden Aminhydrochlorid läßt sich das Amin durch Einwirkung einer Base (Chinolin, Pyridin, Diethylamin oder Trimethylamin) freisetzen.

CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> ist ein farbloser Feststoff, der bei -21°C unter Zersetzung schmilzt, jedoch zum Teil unzersetzt sublimiert werden kann. Es wurde charakterisiert durch das Massenspektrum [*m/e*=85, CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, und zahlreiche Fragmente], IR-Spektrum [gasförmig; cm<sup>-1</sup>: 3484 m (ν<sub>as</sub>NH<sub>2</sub>), 3407 m (ν<sub>s</sub>NH<sub>2</sub>), 1611 s (δNH<sub>2</sub>), 1310 vs, 1106 vs, 1038 s (νCF und νCN) u. a.], Raman-Spektrum [fest; cm<sup>-1</sup>: 1647 (15), 1372 (12), 1315 (7), 1272 (8), 914 (8) u. a.], <sup>1</sup>H-NMR- [breites Quartett bei δ=6.73, J<sub>HF</sub>=10.6 Hz] und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum [scharfes Triplett bei δ=48.9, J<sub>HF</sub>=10.4 Hz].

Unerwartet sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindung. Während das vor kurzem entdeckte Trifluormethanol CF<sub>3</sub>OH leichter flüchtig ist als CH<sub>3</sub>OH, ist CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> schwer flüchtig (K<sub>p</sub>≈50°C, extrapoliert) und schmilzt auch auffallend hoch. Wasserstoffbrücken im CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> können aufgrund des IR-Spektrums für den Gaszustand ausgeschlossen werden. Vielmehr läßt sich aus der Aufspaltung der beiden sehr scharfen NH<sub>2</sub>-Valenzschwingungsbanden nach einer Näherungsformel<sup>[4]</sup> ein HNH-Winkel von 110.0° berechnen. Die Feinstruktur der NMR-Signale zeigt, daß das Molekül auch in Lösung nicht assoziiert vorliegt. So bleibt eine Kristallstruktur

turanalyse abzuwarten, die aber wegen der Empfindlichkeit der Substanz auf Schwierigkeiten stößt.

CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> ist wegen des induktiven Effekts des Fluors erwartungsgemäß eine schwächere Base als CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. Dies findet seine Parallele in der Zunahme der Acidität von CH<sub>3</sub>OH zu CF<sub>3</sub>OH. Säureeigenschaften, wie sie das verwandte H<sub>2</sub>NteF<sub>5</sub> aufweist<sup>[5]</sup>, wurden für CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> sowie auch für H<sub>2</sub>NSF<sub>5</sub><sup>[6]</sup> noch nicht beobachtet.

Das einfachste primäre Perfluoralkylamin zersetzt sich bei Raumtemperatur zu polymeren Produkten der allgemeinen Formel (FCN)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>NH)<sub>y</sub> und Fluorwasserstoff. Der Zerfall im Gaszustand führt stattdessen zu FC≡N und HF.

Eingegangen am 22. Juli 1977 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-N=SF<sub>2</sub>: 1512-14-7 /  
 CF<sub>3</sub>-NCl<sub>2</sub>: 13880-73-4 / CF<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>·HCl: 63689-56-5 /  
 CF<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>: 61165-75-1 / CF<sub>3</sub>-N=C=O: 460-49-1 /  
 HO-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 75-65-0 / CF<sub>3</sub>-NH-CO-O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 63689-57-6.

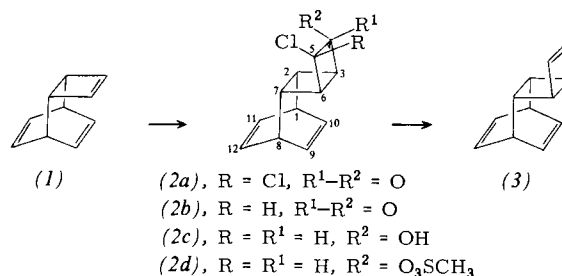
- [1] K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 325 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 322 (1977).  
 [2] R. A. DeMarco, J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1971, 788.  
 [3] W. Lidy, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 109, 1491 (1976).  
 [4] H.-J. Götze, Universität Bochum, persönliche Mitteilung.  
 [5] K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973).  
 [6] A. F. Clifford, C. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966).

### (3-6-η-Tricyclo[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-3,5,9,11-tetraen)-tricarbylisen, ein stabiler Übergangsmetallkomplex des „*o,p'*-Dibenzols“<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfram Grimme und Ernst Schneider<sup>[\*]</sup>

[4+2]-Cycloreversionen unter Austritt von Benzol laufen – begünstigt durch aromatische Resonanz im Übergangszustand – leicht ab und haben synthetische Bedeutung<sup>[1]</sup>. Benzol kann dabei sowohl die Rolle des Diens als auch die des Dienophils übernehmen<sup>[2]</sup>. Im Diels-Alder-Dimer des Benzols, dem „*o,p'*-Dibenzol“ (4)<sup>[3a]</sup>, liegt es in beiden Funktionen vor, und entsprechend sollte für diese Verbindung in erster Näherung die Zerfallsgeschwindigkeit quadratisch zunehmen. Seine geringe Stabilität hat bisher die Darstellung von (4) vereitelt, während das Dimer der [2+2]-Cycloaddition, das „*anti-o,o'*-Dibenzol“<sup>[3]</sup>, bei 0°C isoliert werden konnte.

Da sich für die Freisetzung<sup>[4a]</sup> und Isolierung<sup>[4b]</sup> labiler Olefine ihre Abspaltung aus Übergangsmetallkomplexen bei tiefer Temperatur bewährt hat, versuchten wir, π-Komplexe von (4) zu synthetisieren. Dazu sollte ein stabiles Valenzisomer des *o,p'*-Dibenzols an ein Metall gebunden und anschließend thermisch umgelagert werden. Hierfür geeignet erschien das Dewar-Isomer (3), das auf bewährtem Wege zugänglich ist:



[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, cand. chem. G. Klöter, Dipl.-Chem. W. Lutz, Prof. Dr. W. Sundermeyer  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Dr. W. Grimme, Dr. E. Schneider  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.