

von DB30C10 eine schon mit bloßem Auge erkennbar intensivere Farbe.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 18C6, DB18C6, DB24C8, DB30C10 und DB36C12 mit denen der 1:1-Addukte von Kronenether und (I) (Tabelle 1) zeigt den gegenseitigen Einfluß der Ringströme (der beiden Benzolringe des Wirtmoleküls und der beiden Pyridinringe des bpy-Liganden im Gastkomplex) auf die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen; am deutlichsten sind die Effekte beim Addukt (I)·DB30C10: Die ^1H -NMR-Signale für die Benzolringe sind um 0.52 ppm, die Signale von 3,3'-H und 6,6'-H des bpy-Liganden um 0.38 bzw. 0.62 ppm hochfeldverschoben. In Einklang damit ist, daß nach Kalottenmodellen im Addukt (I)·DB30C10 sowohl die Wasserstoffbrückenbindungen als auch die CT-Wechselwirkungen am stärksten sind (Abb. 1).

Übergangsmetallkomplexe mit NH_3 -Liganden können also in einer zweiten Sphäre sowohl in Lösung als auch im Kristall von Kronenethern koordiniert sein, wobei CT-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein können.

Experimentelles

(I)·18C6: Zu 330 mg (0.43 mmol) (I) und 230 mg (0.87 mmol) 18C6 in 30 mL CH_2Cl_2 wurde bis zur Trübung Diethylether getropft. Nach ca. 12 h wurden die ausgefallenen gelben Kristalle abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 270 mg (61%); $\text{Fp} = 231^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3200 m (NH), 1620 m (NH), 1105 s (CO), 820 vs (PF) cm^{-1} .

(I)·DB30C10: Wie oben wurden äquimolare Mengen Kronenether und (I) umgesetzt. Das gebildete Addukt enthält nach Elementaranalyse und IR-Spektrum etwas weniger als 1 Äquivalent H_2O (siehe auch Kristallstruktur, Abb. 2). Ausbeute: 30%; $\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3660 m, 3590 m (OH), 3200 m (NH), 1630 m, 1610 m, 1595 m (OH und/oder NH), 1100 s (CO), 820 vs (PF) cm^{-1} .

Bisher gelang es nicht, Kristalle der 1:1-Addukte von (I) mit DB18C6, DB24C8 und DB36C12 zu isolieren.

Eingegangen am 21. Juli 1981 [Z 941]

- [1] A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1913.
- [2] J. Bjerrum, Adv. Chem. Ser. 62, 178 (1967).
- [3] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1956, 2713; S. F. Mason, B. J. Norman, Chem. Commun. 1965, 335; J. Chatt, G. J. Leigh, N. Thakkarajan, J. Chem. Soc. A 1971, 3168; W. A. Freeman, Inorg. Chem. 15, 2235 (1976).
- [4] a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); b) D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 11, 8 (1978); c) J. F. Stoddart, Chem. Soc. Rev. 8, 85 (1979).
- [5] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 612.
- [6] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 847.
- [7] [18]Krone-6, Dibenzo-[18]krone-6 und Dibenzo-[24]krone-8 wurden von Aldrich bezogen. Dibenzo-[30]krone-10 und Dibenzo-[36]krone-12 wurden wie folgt mehrstufig aus dem Monobenzylether (J. Druzy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1935, 1737) von Brenzcatechin synthetisiert: 1) Kondensation (NaH , Tetrahydrofuran (THF), Rückfluß) des geschützten Brenzcatechins mit Bistosylaten von Tetraäthylen- bzw. Pentaäthylenglykol führt zu 1,11-Bis(o-benzyloxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan (75%, Öl) bzw. 1,14-Bis(o-benzyloxyphenoxy)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan (74%, $\text{Fp} = 49-51^\circ\text{C}$). 2) Hydrogenolyse (H_2 , Pd/C, $\text{MeOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$) der Benzylether ergibt die nicht-kristallinen Diphenole in quantitativer Ausbeute. 3) Kondensation (NaH , THF, $45-55^\circ\text{C}$) der Diphenole mit den Bistosylaten von Tetraäthylen- bzw. Pentaäthylenglykol führt zu Dibenzo-[30]krone-10 (25%, $\text{Fp} = 104-106^\circ\text{C}$, Lit. $106-107.5^\circ\text{C}$, C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967)) bzw. Dibenzo-[36]krone-12 (28%, $\text{Fp} = 73.5-74^\circ\text{C}$).
- [8] Hergestellt durch Zugabe von $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$ zu einer wäßrigen Lösung des Dichlorids (G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1935, 965).

- [9] CHCl_3 -Lösungen von Komplexen aus 2,2'-Binaphthyl-[20]krone-6 und Aryldiazonium-Ionen sind gelb bis rot (G. W. Gokel, D. J. Cram, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 481; E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 99, 2564 (1977)); dies ist charakteristisch für CT-Wechselwirkungen zwischen einem π -Acceptor (z. B. einer *p*-Nitrophenylgruppe) und einem π -Donor (z. B. einem Naphthalinrest).
- [10] Tatsächlich ist nach den in Abbildung 2 aufgeführten Torsionswinkeln eine optimale p - π -Wechselwirkung zwischen einem einsamen Elektronenpaar an jedem der „phenolischen“ O-Atome und dem π -System der Benzolringe möglich.
- [11] Das Wassermolekül ist durch schwache Wasserstoffbrücken an die beiden PF_6^- -Ionen gebunden.
- [12] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, Adv. Inorg. Nucl. Chem. 12, 162 (1969).

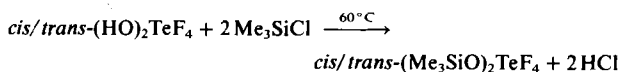
gem-Bis(halogenoxy)-Verbindungen aus cis- und trans-Tetrafluordioxotellur(vi)säure, $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ [**]

Von Brigitte Pötter, Dieter Lentz, Hans Pritzkow und Konrad Seppelt[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

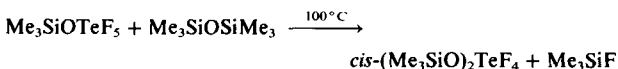
Bei oktaedrischen Verbindungen der Nichtmetalle wurden *cis*-/*trans*-Isomere selten beobachtet^[1]; oft liegt lediglich ein Isomer vor. $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ konnte bisher nur spektroskopisch neben allen $(\text{HO})_x\text{TeF}_{6-x}$ nachgewiesen werden^[2]. $\text{Na}_2\text{TeO}_2\text{F}_4$, ein Salz der *cis*-Säure, entsteht als thermodynamisch stabiles Produkt bei der Pyrolyse von NaTeOF_5 ^[3].

Zusammenschmelzen von HOTeF_5 und $\text{Te}(\text{OH})_6$ im Autoklaven ergibt ein Gemisch $(\text{HO})_x\text{TeF}_{6-x}$, aus dem *cis*- und *trans*- $(\text{HO})_2\text{TeF}_4$ als Hauptprodukte absublimiert werden können [Ausbeute 76.5%; farblose, bei Raumtemperatur schwerflüchtige Kristalle; *cis*:*trans* $\approx 2.25:1$ (nach statistischer Theorie 4:1)]. Die Isomerentrennung gelingt leicht über Silylester, deren Schmelz- und Siedepunkte sich genügend unterscheiden.



cis- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ ist eine wasserklare, stabile Flüssigkeit, $\text{Fp} = -10^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 79.0^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ und zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum das typische A_2B_2 -Muster ($\delta_{\text{A}} = 28.59$, $\delta_{\text{B}} = 35.51$, $J_{\text{AB}} = 161.4 \text{ Hz}$). *trans*- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ ist ein farbloser Feststoff, $\text{Fp} = 47.0^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 77.5^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ und zeigt nur eine scharfe Linie im ^{19}F -NMR-Spektrum ($\delta = 32.56$). Seine Struktur wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestätigt (Abb. 1).

Interessanterweise läßt sich reines *cis*- $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{TeF}_4$ aus $\text{Me}_3\text{SiOTeF}_5$ durch Umsetzung mit Disiloxan herstellen.



Die Bildungsreaktion ist offensichtlich kinetisch kontrolliert (NMR-Nachweisgrenze für das *trans*-Isomer $< 1\%$).

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. B. Pötter, Dr. D. Lentz
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33
Dr. H. Pritzkow
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.

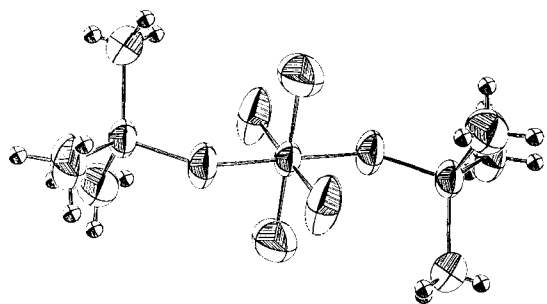
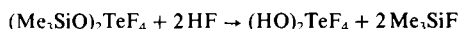


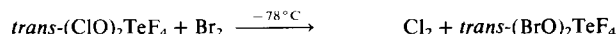
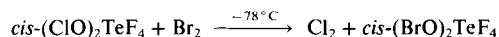
Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*-[(CH₃)₃SiO]₂TeF₄ im Kristall. P₂/n, *a* = 1035.0(3), *b* = 1127.0(3), *c* = 636.0(2) pm, β = 90.13(2)°; 2222 Reflexe, alle Atome außer H anisotrop verfeinert, R_w = 0.025. ∠ TeOSi = 137.4°.

Aus den isomerenreinen Silylestern werden die isomerenreinen Säuren durch HF-Spaltung erhalten.



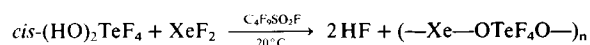
cis-(HO)₂TeF₄ ist ein farbloser, sublimierbarer Feststoff, Fp = 106 °C; ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Spektrum (δ_A = 34.33, δ_B = 42.37, J_{AB} = 149.47 Hz). Auch *trans*-(HO)₂TeF₄ ist farblos und sublimierbar, Fp = 116 °C; ¹⁹F-NMR: scharfes Singulett (δ = 39.65). Beide Säuren sind thermisch bis weit über 100 °C stabil, wandeln sich auch nicht ineinander um und sind in Wasser unzersezt löslich.

Die Struktur bleibt auch bei einfachen chemischen Reaktionen erhalten:



Verbindungen mit geminalen Halogenoxy-Gruppen sind bis jetzt kaum bekannt. Beide Bis(chloroxy)tellurtetrafluoride sind gelbe Flüssigkeiten: *cis*-(ClO)₂TeF₄, Fp = -77.8 °C, Kp < 20 °C/10⁻² mbar, ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Spektrum (δ_A = 51.71, δ_B = 57.37, J_{AB} = 159.7 Hz); *trans*-(ClO)₂TeF₄, Fp = -66.7 °C, Kp < 20 °C/10⁻² mbar, ¹⁹F-NMR: Singulett (δ = 54.65). Sie sind empfindlich gegen Hydrolyse und Licht. Thermisch sehr empfindlich gegen *cis*-(BrO)₂TeF₄, eine rote Flüssigkeit, welche sich bei ca. 0 °C zersetzt (Fp = -31.5 °C, ¹⁹F-NMR: A₂B₂-Muster mit δ_A = 48.07, δ_B = 52.67, J_{AB} = 172 Hz); das *trans*-Isomer ist etwas stabiler (Fp = 23 °C, ¹⁹F-NMR: Singulett bei δ = 51.60).

Ausgehend von *cis*-(HO)₂TeF₄ ist auch eine polymere Xenonverbindung erhältlich:



Dieser zartgelbe Feststoff ist unlöslich in allen üblichen Solventien und zersetzt sich oberhalb 80 °C unter Verpuffen und Xenonentwicklung.

Alle neuen Verbindungen wurden auch durch Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie identifiziert.

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 936 a]

[1] R. Höfer, O. Glemser, Angew. Chem. 85, 1105 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1000 (1973); D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Inorg. Chem. 17, 1926 (1978); K. Seppelt, Angew. Chem. 91, 199 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 186 (1979).

[2] L. Kolditz, I. Fitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 175 (1967); G. W. Fraser, G. D. Meikle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 624; U. Elgadi, H. Selig,

Inorg. Chem. 14, 140 (1975). Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden *cis*- und *trans*-(HO)₂TeF₄ auch von W. Tötsch und F. Sladky beschrieben (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 927): Die Daten der auf andere Weise hergestellten Isomere stimmen mit den von uns gefundenen Werten im Falle des *trans*-(HO)₂TeF₄ annähernd überein, für *cis*-(HO)₂TeF₄ wurde jedoch ein wesentlich höherer Schmelzpunkt (165 °C) angegeben (Hydratbildung?).

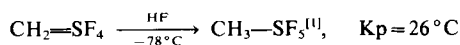
[3] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

CH₃—SF₄⁺SbF₆⁻, ein „Sulfuranonium“-Salz^[**]

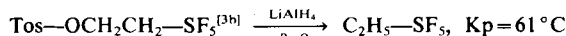
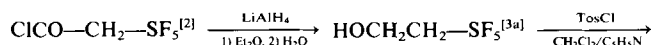
Von Gert Kleemann und Konrad Seppelt^[*]

Die kinetische Stabilität von Schwefelhexafluorid gegen alle chemischen Angriffe ist weithin bekannt und wird mit der nahezu perfekten Abschirmung des zentralen Schwefelatoms durch die sechs Fluorliganden erklärt. Auch die Alkyl-Derivate CH₃—SF₅ und C₂H₅—SF₅ sind gegenüber Basen – z. B. selbst bei erhöhter Temperatur gegen konzentrierte Laugen oder Alkylolithium – inert. Beim Angriff von Lewis-Säuren ist hier jedoch die Abstraktion eines Fluoridions im Primärschritt bereits leicht möglich.

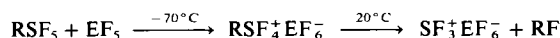
Methyl- und Ethylschwefelpentafluorid wurden nach



bzw.

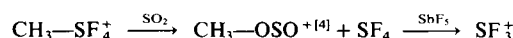


hergestellt. Beide reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit AsF₅ oder SbF₅ unter Bildung farbloser Feststoffe, die sich bei Raumtemperatur irreversibel zersetzen.



Die Zwischenprodukte und ihre Zerfallsreaktion haben wir am Beispiel des Systems CH₃SF₅/SbF₅ in SO₂ als Lösungsmittel durch NMR-Spektroskopie untersucht (vgl. Abb. 1).

Neben den bekannten Signalen der Ausgangsverbindung CH₃SF₅^[2] tritt im ¹H-NMR-Spektrum ein Quintett, im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Quartett auf, die dem Kation CH₃—SF₄⁺ zuzuordnen sind. Diese Interpretation setzt magnetische Äquivalenz der Fluoratome durch schnellen intramolekularen Austausch voraus. Weitere Signale künden schon die Zersetzung des „Sulfuranonium“-Ions nach



an, wobei sich intermediär CH₃⁺ bilden könnte.

Aus unseren Befunden geht hervor, daß – entweder der Ersatz eines Fluoratoms in SF₆ durch die sterisch mindestens gleich stark abschirmende Methyl- oder Ethylgruppe eine drastische Änderung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls bewirkt, insbeson-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. G. Kleemann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

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