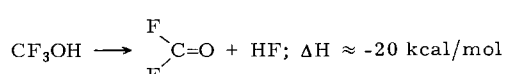
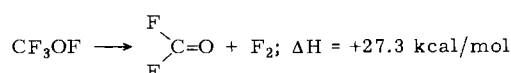
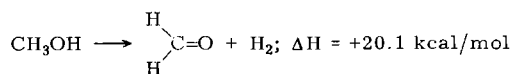


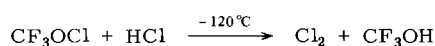
Trifluormethanol, CF₃OH^[**]

Von Konrad Seppelt^[*]

Perfluorierte Alkohole sind kaum bekannt, Ausnahmen sind (CF₃)₃COH und *c*-(CF₂)₃CFOH^[1]. Primäre und sekundäre Perfluoralkohole eliminieren in der Regel Fluorwasserstoff unter Bildung von Carbonylverbindungen. So ist zwar Methanol thermodynamisch stabil gegen Wasserstoffeliminierung und ebenso Trifluormethoxyfluorid gegen Fluoreliminierung^[2], aber der einfachste Perfluoralkohol, CF₃OH, ist erwartungsgemäß nicht stabil gegen HF-Abspaltung.



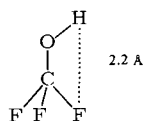
Dennoch ist es jetzt gelungen, diese Verbindung als Produkt der Umsetzung von Trifluormethoxychlorid mit Chlorwasserstoff zu isolieren.



Reaktionsprinzip ist, daß partiell positiv und partiell negativ geladenes Chlor rekombinieren. Die Reaktionstemperatur muß so tief wie möglich gehalten werden, zur Verdünnung der Reaktionswärme wird ein inertes Lösungsmittel verwendet, z. B. CF₃Cl. Überschüssiges HCl sowie CF₃Cl und Cl₂ können bei -110°C vollständig abgepumpt werden.

Das farblose Trifluormethanol schmilzt bei -82°C und hat einen extrapolierten Siedepunkt von -20°C. Es wurde charakterisiert durch Kernresonanzspektren (¹H: Singulett bei δ = 8.65 ppm rel. TMS; ¹⁹F: Singulett bei δ = +54.5 ppm rel. CFCl₃; ¹³C: Quartett bei δ = +118 ppm rel. TMS, J_{CF} = 256 Hz), Massenspektrum (m/e = 86, CF₃OH⁺), IR-Gasspektrum [3675 (PQR, ν_{OH}), 1401, 1364, 1283, 1187, 1117 cm⁻¹] und die kontrollierte Zerfallsreaktion zu CF₂O und HF bei Raumtemperatur.

Obwohl die Zersetzung von CF₃OH thermodynamisch stärker begünstigt ist als die des kürzlich hergestellten HOSF₅^[3], ist der Alkohol stabiler; er zersetzt sich sehr langsam erst bei -20°C, während HOSF₅ bereits bei -60°C zerfällt. Dieser kinetische Effekt kann mit dem größeren intramolekularen H...F-Abstand erklärt werden, der für CF₃OH zu 2.2 Å, für HOSF₅ zu 1.9 Å geschätzt wurde.



Trotz dieses Abstandes wird im IR-Gasspektrum keine intramolekulare H...F-Brücke beobachtet. Inter-molekulare Brücken sind aufgrund des hohen Dampfdrucks auszuschließen: der Siedepunkt von CF₃OH ist um ca. 85°C niedriger als der von CH₃OH. Eine weitere Erklärung für die relative Stabilität des CF₃OH kann darin liegen, daß die HF-Eliminierung

als Synchronreaktion verboten ist. Bei HOSF₅ könnte dieses Verbot wegen der d-Orbitale aufgehoben sein.

Eingegangen am 7. Februar 1977 [Z 671]

CAS-Registry-Nummern:

CF₃OH: 1493-11-4 / Trifluormethoxychlorid: 22082-78-6.

[1] S. Andreades, D. C. England, J. Am. Chem. Soc. 83, 4670 (1961).

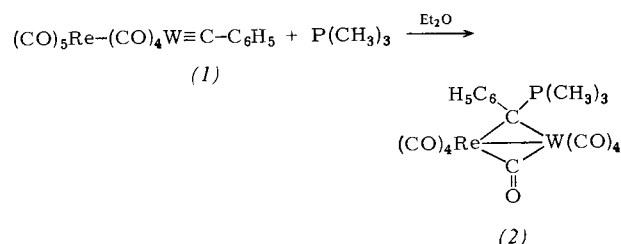
[2] R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 79, 5628 (1957).

[3] K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 56 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 44 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 35 (1977).

Phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl, ein neuartiger 3-Elektronen-Brückenligand^[**]

Von Fritz R. Kreißl, Peter Friedrich, Tassilo L. Lindner und Gottfried Huttner^[*]

Die Umsetzung von Trimethylphosphan mit *trans*-Halogenotetracarbonylcarbinkomplexen von Chrom und Wolfram führte zu metallsubstituierten Yliden^[1], die Reaktion mit Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)arylcabinkomplexen des Wolframs hingegen zu metallsubstituierten Ketenen^[2a,c] und η²-Ketenylkomplexen^[2b,c]. Ein neuartiges Reaktionsverhalten zeigte sich bei der Einwirkung von Trimethylphosphan auf Pentacarbonylrhenio-tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram (1)^[3], als deren Produkt wir nun μ-Carbonyl-μ-phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tetracarbonylrhenium-tetracarbonylwolfram (2) gelbe, diamagnetische Kristalle isolieren



konnten. Diese lösen sich in Dichlormethan und Aceton, nicht jedoch in Ether oder *n*-Pentan. Zusammensetzung und Struktur des Ylid-Derivates wurden durch IR- und ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr) von (2) zeigt im Carbonylbereich sieben Banden für die endständigen CO-Liganden (2092 s, 2042 st, 2003 st, 1960 sst, 1945 Sch, 1930 st, 1920 Sch cm⁻¹), die Absorption bei 1842 st cm⁻¹ ordnen wir der Brücken-CO-Gruppe zu. Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) finden sich zwei Multipletts bei δ = 7.60 und 7.25 ppm für die Phenylgruppe und ein Dublett bei δ = 1.64 ppm, das den *P*-Methylprotonen zuzuordnen ist. Das PCH₃-Signal beweist mit ²J_{PH} = 11.3 Hz das Vorliegen eines vierfach koordinierten Phosphoratoms mit positiver Ladung^[4]. Im {¹H}-¹³C-NMR-Spektrum [CD₂Cl₂; δ-Werte rel. CD₂Cl₂ = 54.2 ppm (J_{PC} [Hz])] treten die für (2) zu erwartenden elf Signale auf: CO 199.48, 197.86, 193.00, 191.49, 187.39; C₆H₅ 158.37, 139.66 (7.3), 128.06 (4.9), 126.98 (4.9); W—C 80.37 (9.8); PCH₃ 18.83 (56.2). Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Ylid-C- und

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt
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. F. R. Kreißl [*], Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dr. T. L. Lindner, Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

des *P*-Methyl-Signals stimmen mit den Werten überein, wie sie bei Ylid-Komplexen beobachtet wurden^[5]. Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 41.3$ ppm.

Die aus den spektroskopischen Daten für (2) abgeleitete Konstitution wurde durch die Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt (Abb. 1).

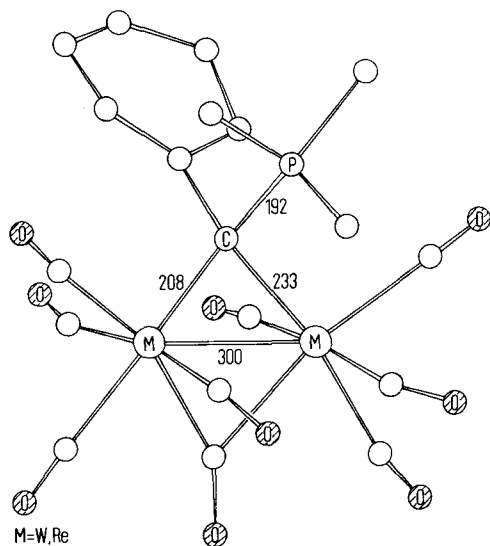


Abb. 1. Struktur des Ylid-Brückenkomplexes (2) (Abstände in pm).

Nach der „Edelgasregel“ sollte der Komplex (2) eine Metall-Metall-Bindung besitzen; der W—Re-Abstand von 300 pm entspricht dieser Erwartung. Wegen ihrer geringen Streutärkedifferenz können die beiden Metallatome W und Re röntgenographisch nicht unterschieden werden. Die Struktur zeigt jedoch keine Pseudosymmetrie^[7].

Die Abstände des Brückenkohlenstoffatoms des Methanidyl-Liganden von beiden Metallzentren sind mit 208 und 233 pm deutlich verschieden. Es liegt nahe, den kürzeren Abstand der Wolfram-Kohlenstoff-Bindung der Carbinkomplex-Komponente zuzuordnen und die fehlende Symmetrie der Brücke auf die Tendenz zum Ladungsausgleich zwischen den Metallen zurückzuführen^[8].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Bei -60°C gibt man zu 0.71 g (1.0 mmol) (1) in 50 ml Diethylether 0.10 g (1.32 mmol) Trimethylphosphan, rührt noch 5 h, dekantiert und wäscht den Rückstand 5mal mit 10 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -30°C erhält man (2) analysenrein als gelbe Kristalle; Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 15. Februar 1977 [Z 673]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62126-55-0 / (2): 62126-54-9 / $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 594-09-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 99, 305 (1975); F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, A. Ruhs, *ibid.* 113, C55 (1976); E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).
- [2] a) F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, Angew. Chem. 88, 649 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 632 (1976); b) F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, *ibid.* 89, 110 (1977) bzw. 16, 102 (1977); c) F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber., im Druck.
- [3] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, P. Braunstein, Chem. Ber., im Druck.
- [4] H. Dreeskamp, H. Elser, C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 751 (1966).
- [5] F. R. Kreißl, W. Held, Chem. Ber. 110, 799 (1977).

[6] $a = 1487(2)$, $b = 1712(2)$, $c = 1809(3)$ pm, Raumgruppe $\text{Aba } 2$, $Z = 8$, 856 unabhängige Beugungsdaten ($I \geq 3\sigma$); $R_1 = 0.074$. Messung: Syntex-P2₁, Lösung: Syntex-XTL.

[7] H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 106, 2570 (1973).

[8] Zum Ladungsausgleich durch Brückenliganden siehe: F. A. Cotton, Prog. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).

Kristallstruktur von As_2O_5

Von Martin Jansen^[*]

Obwohl As_2O_5 zu den am längsten bekannten Oxiden gehört^[1], ist seine Kristallstruktur immer noch unbekannt. Die Züchtung von für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Einkristallen scheiterte bisher an der geringen thermischen Stabilität (Sauerstoffabspaltung und Sublimation von As_4O_6 oberhalb 300°C) sowie der Hydrolyseempfindlichkeit von As_2O_5 .

Durch Tempern von amorphem As_2O_5 unter Sauerstoffüberdruck und unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wurden nun erstmals Einkristalle dieses Arsenoxids erhalten. Raumgruppe: $\text{P}2_12_12_1$ mit $a = 8.64_6$, $b = 8.45_0$, $c = 4.62_6$ Å; $Z = 4$ ^[2]. Zur Strukturbestimmung wurden 1085 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K α , Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan). Die Aufklärung der Struktur gelang mit Patterson- und Fourier-Synthesen^[3]; die Verfeinerung der Orts- und anisotropen Temperaturparameter konvergierte bei $R = 0.053$. Ortsparameter und die Abstände As—O sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Ortsparameter von As_2O_5 und As—O-Abstände.

	x	y	z
As(1)	0.1515	0.4025	0.1284
As(2)	0.5336	0.7826	0.1340
O(1)	0.2903	0.4334	0.8451
O(2)	0.4953	0.1439	0.6171
O(3)	0.5824	0.2655	0.0817
O(4)	0.4990	0.4757	0.4612
O(5)	0.2757	0.2561	0.3000
As(1)—[O(1), O(2), O(3), O(4), O(5)] =			
(1.78, 1.80, 1.83, 1.82, 1.83, 1.82 Å)			
As(2)—[O(2), O(3), O(4), O(5)] =			
(1.67, 1.66, 1.71, 1.69 Å)			

Die Struktur von As_2O_5 ähnelt insofern derjenigen von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[4], als in beiden Oxiden die Kationen nebeneinander tetraedrische und oktaedrische Sauerstoffumgebungen (Verhältnis 1 : 1) aufweisen. Die Zusammensetzung M_2O_5 , die bei ausschließlich oktaedrischer Koordination nur unter Einbeziehung von Kantenverknüpfung der Oktaeder realisiert werden könnte, wird bei As_2O_5 dadurch erreicht, daß je zur Hälfte das Koordinations- und Verknüppungsprinzip von ReO_3 und der unter Normaldruck stabilen SiO_2 -Modifikationen Verwendung findet, wie es die Formulierung $(\text{AsO}_{6/2})(\text{AsO}_{4/2})$ verdeutlicht.

Alle Polyeder sind also über Ecken verknüpft: längs [001] liegen Stränge von Oktaedern vor, die durch Tetraeder so verbrückt werden, daß nach [001] ausgerichtete röhrenförmige Hohlräume entstehen.

Die stark vernetzte Kristallstruktur macht die Kristallform verständlich und ist in Einklang mit den Befunden von Thilo und Winkler, daß bei der Mischkristallbildung von As_2O_5 mit P_2O_5 bzw. Sb_2O_5 As höchstens zur Hälfte von P bzw.

[*] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen