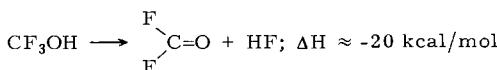
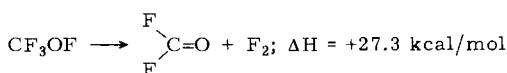
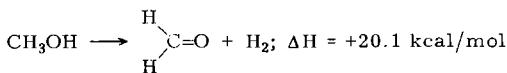


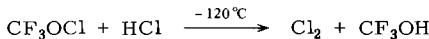
## Trifluormethanol, $\text{CF}_3\text{OH}^{[**]}$

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

Perfluorierte Alkohole sind kaum bekannt, Ausnahmen sind  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  und  $c-(\text{CF}_2)_3\text{CFOH}^{[1]}$ . 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<sup>[2]</sup>, aber der einfachste Perfluoralkohol,  $\text{CF}_3\text{OH}$ , ist erwartungsgemäß nicht stabil gegen HF-Abspaltung.



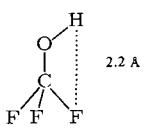
Dennoch ist es jetzt gelungen, diese Verbindung als Produkt der Umsetzung von Trifluormethoxychlorid mit Chlorwasserstoff zu isolieren.



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.  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . Überschüssiges HCl sowie  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_2$  können bei  $-110^\circ\text{C}$  vollständig abgepumpt werden.

Das farblose Trifluormethanol schmilzt bei  $-82^\circ\text{C}$  und hat einen extrapolierten Siedepunkt von  $-20^\circ\text{C}$ . Es wurde charakterisiert durch Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$ : Singulett bei  $\delta = 8.65 \text{ ppm}$  rel. TMS;  $^{19}\text{F}$ : Singulett bei  $\delta = +54.5 \text{ ppm}$  rel.  $\text{CFCl}_3$ ;  $^{13}\text{C}$ : Quartett bei  $\delta = +118 \text{ ppm}$  rel. TMS,  $J_{\text{CF}} = 256 \text{ Hz}$ ), Massenspektrum ( $m/e = 86, \text{CF}_3\text{OH}^+$ ), IR-Gasspektrum [3675 (PQR,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 1401, 1364, 1283, 1187, 1117  $\text{cm}^{-1}$ ] und die kontrollierte Zerfallsreaktion zu  $\text{CF}_2\text{O}$  und HF bei Raumtemperatur.

Obwohl die Zersetzung von  $\text{CF}_3\text{OH}$  thermodynamisch stärker begünstigt ist als die des kürzlich hergestellten  $\text{HOSF}_5^{[3]}$ , ist der Alkohol stabiler; er zersetzt sich sehr langsam erst bei  $-20^\circ\text{C}$ , während  $\text{HOSF}_5$  bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  zerfällt. Dieser kinetische Effekt kann mit dem größeren intramolekularen  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand erklärt werden, der für  $\text{CF}_3\text{OH}$  zu  $2.2 \text{ \AA}$ , für  $\text{HOSF}_5$  zu  $1.9 \text{ \AA}$  geschätzt wurde.



Trotz dieses Abstandes wird im IR-Gasspektrum keine intramolekulare  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Brücke beobachtet. Intermolekulare Brücken sind aufgrund des hohen Dampfdrucks auszuschließen: der Siedepunkt von  $\text{CF}_3\text{OH}$  ist um ca.  $85^\circ\text{C}$  niedriger als der von  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Eine weitere Erklärung für die relative Stabilität des  $\text{CF}_3\text{OH}$  kann darin liegen, daß die HF-Eliminierung

[\*] 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.

als Synchronreaktion verboten ist. Bei  $\text{HOSF}_5$  könnte dieses Verbot wegen der d-Orbitale aufgehoben sein.

Eingegangen am 7. Februar 1977 [Z 671]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CF}_3\text{OH}$ : 1493-11-4 / Trifluormethoxychlorid: 22082-78-6.

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

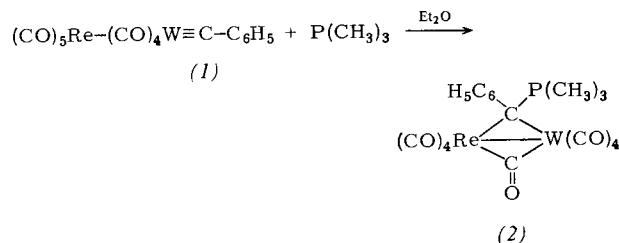
[2] R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 79, 5628 (1957).

[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<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz R. Kreißl, Peter Friedrich, Tassilo L. Lindner und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

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



konnten. Diese lösen sich in Dichlormethan und Aceton, nicht jedoch in Ether oder *n*-Pantan. Zusammensetzung und Struktur des Ylid-Derivates wurden durch IR- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -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  $\text{cm}^{-1}$ ), die Absorption bei 1842 st  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir der Brücken-CO-Gruppe zu. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) finden sich zwei Multiplets bei  $\delta = 7.60$  und 7.25 ppm für die Phenylgruppe und ein Dublett bei  $\delta = 1.64 \text{ ppm}$ , das den  $P$ -Methylprotonen zuzuordnen ist. Das  $\text{PCH}_3$ -Signal beweist mit  ${}^2J_{\text{PH}} = 11.3 \text{ Hz}$  das Vorliegen eines vierfach koordinierten Phosphoratoms mit positiver Ladung<sup>[4]</sup>. Im  ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta$ -Werte rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{PC}}$  [Hz])] treten die für (2) zu erwartenden elf Signale auf: CO 199.48, 197.86, 193.00, 191.49, 187.39;  $\text{C}_6\text{H}_5$  158.37, 139.66 (7.3), 128.06 (4.9), 126.98 (4.9); W—C 80.37 (9.8);  $\text{PCH}_3$  18.83 (56.2). Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Ylid-C- und

[\*] 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<sup>[5]</sup>. Das  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -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<sup>[6]</sup> bestätigt (Abb. 1).

- [6]  $a = 1487(2)$ ,  $b = 1712(2)$ ,  $c = 1809(3)$  pm, Raumgruppe Aba 2,  $Z = 8$ , 856 unabhängige Beugungsdaten ( $I \geq 3\sigma$ );  $R_1 = 0.074$ . Messung: Syntex-P2<sub>1</sub>, 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).

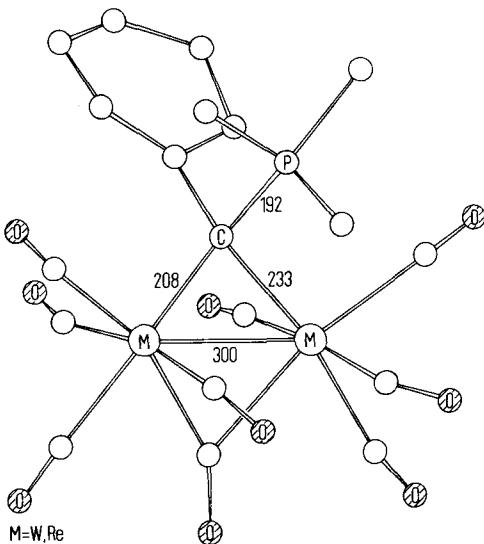


Abb. 1. Struktur des Ylid-Brückenkomplexes (2) (Abstände in pm).

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 Streustärkedifferenz können die beiden Metallatome W und Re röntgenographisch nicht unterschieden werden. Die Struktur zeigt jedoch keine Pseudosymmetrie<sup>[7]</sup>.

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<sup>[8]</sup>.

### *Arbeitsvorschrift*

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten ( $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Bei  $-60^\circ\text{C}$  gibt man zu 0.71 g (1.0 mmol) (1) in 50 ml Diethylether 0.10 g (1.32 mmol) Trimethylphosphan, röhrt noch 5 h, dekantiert und wäscht den Rückstand 5mal mit 10 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  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 / P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 594-09-2 / <sup>13</sup>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).

## Kristallstruktur von $\text{As}_2\text{O}_5$

Von Martin Jansen [\*]

Obwohl  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu den am längsten bekannten Oxiden gehört<sup>[1]</sup>, 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  $\text{As}_4\text{O}_6$  oberhalb 300°C) sowie der Hydrolyseempfindlichkeit von  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Durch Tempern von amorphem  $\text{As}_2\text{O}_5$  unter Sauerstoffüberdruck und unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wurden nun erstmals Einkristalle dieses Arsenoxids erhalten. Raumgruppe:  $P2_12_12_1$  mit  $a = 8.64_{\text{6}}$ ,  $b = 8.45_{\text{0}}$ ,  $c = 4.62_{\text{6}}$  Å;  $Z = 4^{[2]}$ . Zur Strukturbestimmung wurden 1085 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan). Die Aufklärung der Struktur gelang mit Patterson- und Fourier-Synthesen<sup>[3]</sup>; 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  $\text{As}_2\text{O}_5$  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(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  $\text{As}_2\text{O}_5$  ähnelt insofern derjenigen von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>, als in beiden Oxiden die Kationen nebeneinander tetraedrische und oktaedrische Sauerstoffumgebungen (Verhältnis 1:1) aufweisen. Die Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O}_5$ , die bei ausschließlich oktaedrischer Koordination nur unter Einbeziehung von Kantenverknüpfung der Oktaeder realisiert werden könnte, wird bei  $\text{As}_2\text{O}_5$  dadurch erreicht, daß je zur Hälfte das Koordinations- und Verknüpfungsprinzip von  $\text{ReO}_3$  und der unter Normaldruck stabilen  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{As}_2\text{O}_5$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  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