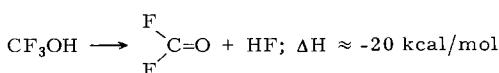
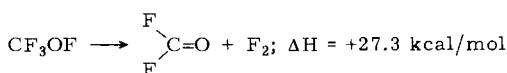
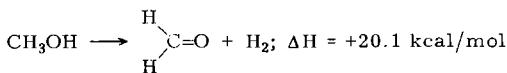


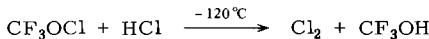
Trifluormethanol, $\text{CF}_3\text{OH}^{[**]}$

Von Konrad Seppelt^[*]

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^[2], aber der einfachste Perfluoralkohol, CF_3OH , ist erwartungsgemäß nicht stabil gegen HF-Abspaltung.



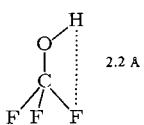
Dennoch ist es jetzt gelungen, diese Verbindung als Produkt der Umsetzung von Trifluormethoxychlorid mit Chlorwasserstoff zu isolieren.



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. CF_3Cl . Überschüssiges HCl sowie CF_3Cl und Cl_2 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 $\delta = 8.65 \text{ ppm}$ rel. TMS; ^{19}F : Singulett bei $\delta = +54.5 \text{ ppm}$ rel. CFCl_3 ; ^{13}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, ν_{OH}), 1401, 1364, 1283, 1187, 1117 cm^{-1}] und die kontrollierte Zerfallsreaktion zu CF_2O und HF bei Raumtemperatur.

Obwohl die Zersetzung von CF_3OH 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°C , während HOSF_5 bereits bei -60°C zerfällt. Dieser kinetische Effekt kann mit dem größeren intramolekularen $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand erklärt werden, der für CF_3OH zu 2.2 \AA , für HOSF_5 zu 1.9 \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 CF_3OH ist um ca. 85°C niedriger als der von CH_3OH . Eine weitere Erklärung für die relative Stabilität des CF_3OH 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 HOSF_5 könnte dieses Verbot wegen der d-Orbitale aufgehoben sein.

Eingegangen am 7. Februar 1977 [Z 671]

CAS-Registry-Nummern:

CF_3OH : 1493-11-4 / Trifluormethoxychlorid: 22082-78-6.

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

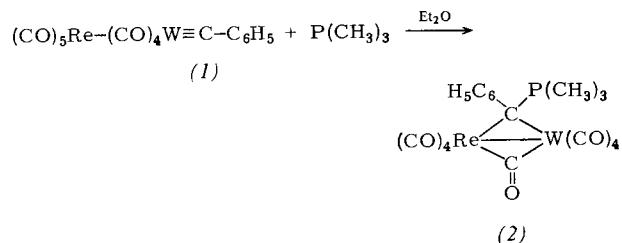
[2] R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 79, 5628 (1957).

[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 Yilden^[1], die Reaktion mit Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)arylcarbinkomplexen des Wolframs hingegen zu metallsubstituierten Ketenen^[2a, c] und η^2 -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) 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 ^1H -, ^{13}C -, ^{31}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 cm^{-1}), die Absorption bei 1842 st cm^{-1} ordnen wir der Brücken-CO-Gruppe zu. Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_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 PCH_3 -Signal beweist mit ${}^2J_{\text{PH}} = 11.3 \text{ Hz}$ das Vorliegen eines vierfach koordinierten Phosphoratoms mit positiver Ladung^[4]. Im ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [CD_2Cl_2 ; δ -Werte rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2 \text{ ppm}$ (J_{PC} [Hz])] treten die für (2) zu erwartenden elf Signale auf: CO 199.48, 197.86, 193.00, 191.49, 187.39; C_6H_5 158.37, 139.66 (7.3), 128.06 (4.9), 126.98 (4.9); W—C 80.37 (9.8); 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.