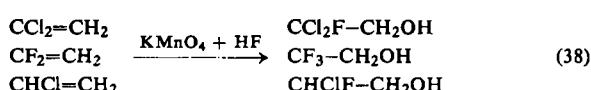


Eine Lösung von Kaliumpermanganat in HF ist ebenfalls ein wirksames Hypofluorierungsreagens^[47]. In



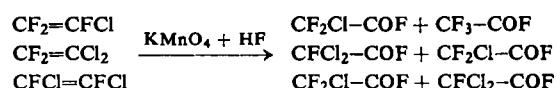
diesem Fall reagiert FMnO_3 , das aus KMnO_4 und HF entsteht, mit dem Olefin. Ein Zwischenprodukt soll das Ion (10) sein, das bei der Reaktion mit Perfluorolefinen ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$ und $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$) nicht nur

[47] G. G. Belen'ki, L. S. German u. I. L. Knunyantz, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1967, 2780.



durch Spaltung der C–O-, sondern auch der O–Mn-Bindung stabilisiert werden kann. Die Reaktion von KMnO_4 und HF mit Perfluorpropen führt in 30-proz. Ausbeute zu Hexafluormethyloxiran^[47, 48].

Die Gegenwart derartig vieler Fluoratome im Olefinmolekül bewirkt eine Abnahme der Elektronendichte am Sauerstoffatom im Komplex (II). Dies erklärt die leichte Spaltung der Sauerstoff-Metall-Bindung.



Aus anderen Perhalogenäthylenen können durch Hypofluorierung nur Säurefluoride der Perhalogenessigsäuren erhalten werden.

Übersetzt von Dr. C. Lafrenz, Wedel/Holst.
Eingegangen am 29. März 1968 [689]

[48] G. G. Belen'ki, L. S. German u. I. L. Knunyantz, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1968, 554.

ZUSCHRIFTEN

Technetium(vii)-oxid: Ein Übergangsmetallocid mit Molekülstruktur im festen Zustand

Von B. Krebs^[*]

Wie wir kürzlich zeigen konnten, bildet festes Rhenium(vii)-oxid ein polymeres Schichtengitter mit gemischter Tetraeder- und Oktaederkoordination des Rheniums, in dem die $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3$ -Molekülstruktur des Oxids in der Gasphase bereits angedeutet ist^[1]. Struktur, Bindungs- und Koordinationsverhältnisse im entsprechenden (nicht isotypen) Oxid des Techneiums waren bisher noch unbekannt^[2]. Der Vergleich seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der benachbarten d^0 -Metallocide deutete darauf hin, daß strukturell Tc_2O_7 den niedermolekularen Oxiden RuO_4 und OsO_4 ähnlicher ist als den hochpolymeren MoO_3 und WO_3 ^[3].

Einkristalle von Tc_2O_7 konnten durch Verbrennung von ^{99}Tc im O_2 -Strom bei 400°C ^[2] und anschließende langsame Sublimation des Oxides im geschlossenen System als dünne, hellgelbe, sehr hygroskopische Tafeln (Tafelfläche (100)) erhalten werden.

Ditechnetiumheptoxid kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $D_{2h}^{15}-\text{Pbc}\bar{a}$ mit $a = 13,756 \pm 0,007$, $b = 7,439 \pm 0,004$, $c = 5,617 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $V = 574,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $d_{\text{ref}} = 3,582$, $d_{\text{exp}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$. Die Intensitäten von 625 unabhängigen Reflexen wurden von einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung registriert. Die Atomlagen ergeben sich aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese nach Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R_1 -Faktor von 4,9%.

Abbildung 1 zeigt, daß die Struktur aus einer Anordnung isolierter Tc_2O_7 -Moleküle mit tetraedrischer Koordination des Techneiums besteht. Damit ist Tc_2O_7 neben OsO_4 ^[8], RuO_4 (und sehr wahrscheinlich Mn_2O_7) eines der wenigen bekannten Übergangsmetallocide mit Molekülstruktur im festen Zustand.

Durch die der C_i -Symmetrie des Moleküls entsprechende exakt lineare Konfiguration am zentralen O-Atom unter-

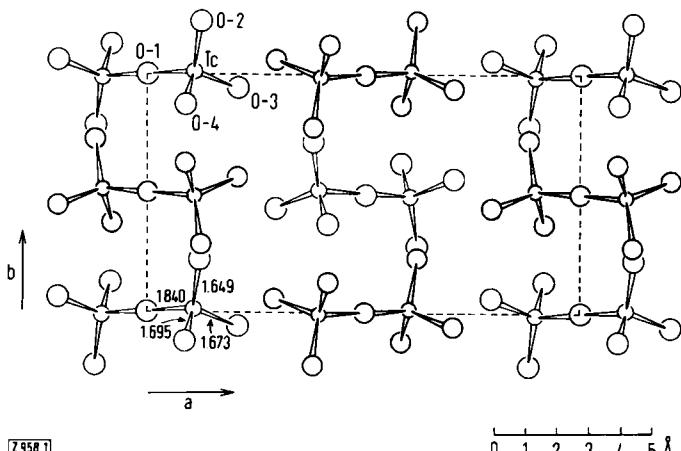


Abb. 1. Kristallines Tc_2O_7 : Projektion der Struktur parallel c (Bindungsabstände in \AA ; unkorrigiert).

scheidet sich Tc_2O_7 von allen bisher untersuchten Oxiden und Oxoanionen mit isolierten $\text{A}_2\text{O}_7(n-)$ -Baueinheiten, z. B. Cl_2O_7 , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. (Die M_2O_7 -Baugruppen im Thortveitit-Typ sind nicht mehr als isolierte Anionen anzusehen.) Eine statistische Fehlordnung des Brücken-O-Atoms (Potentialmaximum bei 0,0 etc.), die eine lineare Konfiguration nur vortäuschen würde, ist unwahrscheinlich. Die experimentellen Hauptschwingungsamplituden von O-1 sind mit 0,25, 0,23 und 0,18 \AA nur wenig größer als die von O-2, O-3 und O-4.

Entsprechend der Differenz der kovalenten Radien sind die Bindungsabstände etwa 0,02–0,03 \AA kürzer als in ähnlich gebundenen Rheniumverbindungen: Die $\text{Tc}-\text{O}$ -Brückenbindungen ($1,840 \pm 0,001 \text{ \AA}$) sind den $\text{Re}^{IV}-\text{O}$ bzw. $\text{Ru}^{IV}-\text{O}$ -Bindungen in den symmetrischen, linearen Brücken von $[\text{Cl}_5\text{Re}-\text{O}-\text{ReCl}_5]^{4-}$ (1,86 \AA)^[4] und $[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_5]^{4-}$ (1,80 \AA)^[5] vergleichbar. Der Mittelwert der endständigen

Tc—O-Bindungslängen ($1,673 \text{ \AA}$; σ der Einzelwerte $0,006 \text{ \AA}$) entspricht etwa dem Re—O-Abstand in den Tetraedern von ReO_3Cl ($1,702 \text{ \AA}$)^[6], Re_2O_7 ($1,70 \text{ \AA}$)^[11] und $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ ($1,73 \text{ \AA}$)^[17]. Die Winkelverzerrung der O-TcO₃-Tetraeder ist nur gering: Die Bindungswinkel variieren zwischen $107,8^\circ$ und $110,9^\circ$.

Nicht vollständig geklärt werden konnte bisher die Natur der im System Ditechnetiumheptoxid-Wasser vorkommenden kristallinen roten Phase der wahrscheinlichen formalen Zusammensetzung $Tc_2O_7 \cdot H_2O$.

Eingegangen am 8. Januar 1969 [Z 958]

[*] Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

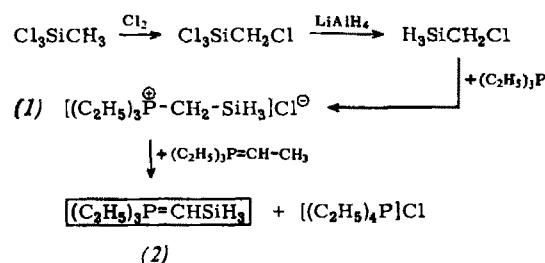
- [1] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, *Chem. Commun.* 1968, 263; *Inorg. Chem.*, im Druck; B. Krebs, *Habilitationsschrift*, Universität Göttingen 1968.
 - [2] G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson u. W. T. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 556 (1952); W. T. Smith, J. W. Cobble u. G. E. Boyd, *ibid.* 75, 5773 (1953).
 - [3] B. Krebs u. A. Müller, *Z. Naturforsch.* 23b, 415 (1968).
 - [4] J. C. Morrow, *Acta crystallogr.* 15, 851 (1962).
 - [5] A. McL. Mathieson, D. P. Mellor u. N. C. Stephenson, *Acta crystallogr.* 5, 185 (1952).
 - [6] E. Ambie, S. L. Miller, A. L. Schawlow u. C. H. Townes, *J. chem. Physics* 20, 192 (1952); J. F. Lotspeich, A. Javan u. A. Engelbrecht, *ibid.* 31, 633 (1959).
 - [7] H. Beyer, O. Glemser u. B. Krebs, *Angew. Chem.* 80, 286 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 295 (1968).
 - [8] T. Ueki, A. Zalkin u. D. H. Templeton, *Acta crystallogr.* 19, 157 (1965).

Neue Evidenz für einen ($p \rightarrow d$) π -Effekt am Siliciumatom^[1]

Von H. Schmidbaur und W. Malisch [*]

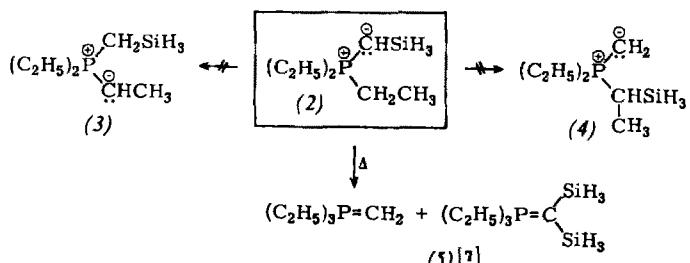
Untersuchungen an Modellsubstanzen haben in den letzten Jahren bewiesen, daß Alkylsilylsubstituenten die Carbanion-Funktion von Phosphor-Yliden in unerwartet hohem Maße zu stabilisieren vermögen^[1, 2-4]. Diese stabilisierende Wirkung steht im Gegensatz zum klar destabilisierenden Einfluß, den viele einfache Alkylreste auf jene Funktion ausüben [3]. Lediglich die tert.-Butylgruppe zeigt einen Effekt, der dem von Trialkylsilylgruppen ähnlich ist^[2]. Dies veranlaßte Seyfert^[2] dazu, die ursprünglich von ihm selbst und später auch von anderen^[1, 3, 4] bevorzugte Interpretation, wonach die stabilisierende Wirkung von Silylsubstituenten auf Ylid-Carbanionen auf einen $(2p_C \rightarrow 3d_{Si})\pi$ -Effekt zurückgehen soll, zu verwerfen. Der Einwand, daß lediglich sterische Effekte für die beobachteten Phänomene verantwortlich zu machen seien^[2], war zunächst nicht zu widerlegen.

Zur Klärung des Problems haben wir jetzt die Synthese von silylsubstituierten Yilden unternommen, in denen an Stelle der stark raumerfüllenden *Trialkylsilyl*- einfache Silyl-Reste ($\text{H}_3\text{Si}-$) auftreten. Ein typisches Beispiel gibt das folgende Syntheseschema:



Der kritische letzte Schritt ist als „Umylidierung“ des Triäthyl-silylmethyl-phosphoniumchlorids (*I*) mit Triäthyl-äthyliden-phosphoran zu deuten. Der praktisch quantitative

Verlauf dieser Reaktion zu Tetraäthylphosphoniumchlorid und Triäthyl-silylmethylen-phosphoran (2) beweist die thermodynamische Bevorzugung des letzteren vor dem als Alternative zu erwartenden Diäthyl-äthyliden-silylmethyl-phosphoran (3):



Frühere Versuche an substituierten und unsubstituierten Ylidien haben gezeigt, daß die zum Übergang (2) \rightarrow (3) nötige Protonenwanderung (vor allem in Gegenwart der korrespondierenden Salze) kinetisch ohne weiteres möglich wäre^[4]. Sogar eine Silylgruppenwanderung (2) \rightarrow (4) wäre denkbar, wenn sie thermodynamisch von Vorteil wäre^[1, 5]. Eine Isomerisierung von (2) zu (3) oder zu (4) war jedoch weder thermisch noch katalytisch zu erzwingen.

Die Begünstigung von (2) ist weder durch sterische noch durch einfache induktive Effekte im σ -Gerüst zu erklären. Das Konzept von der $(p \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkung ist hier wie in zahlreichen anderen Fällen der derzeit aussichtsreichste theoretische Ansatz^[6].

Arbeitsvorschrift:

Unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis werden während 1 Std. 2,7 g $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$ zu 4,02 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ gegeben (je 34 mmol). Bei -30°C setzt spontan und exotherm eine quantitative Quartärsalzbildung ein: 6,7 g (*I*); weißes Kristallpulver, $\text{Fp} > 340^\circ\text{C}$. IR: $\nu_{\text{as}}\text{SiH}_3$ 2180 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz, TMS ext.^[8]): δSiH_3 –240, dt, $J(\text{HCSiH})$ 4, $J(\text{PCSiH})$ 8,2; $\delta\text{CH}_2\text{Si}$ –151, dq, $J(\text{PCH})$ 16; $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2$ –161, dq, $J(\text{PCH})$ 13, $J(\text{HCCH})$ 7,5; δCH_3 –88, dt, $J(\text{PCCH})$ 18.

Eine Suspension von 5 g (1) in 50 ml Äther wird mit 3,7 g $(C_2H_5)_3PCHCH_3$ versetzt (je 25,4 mmol) und das Gemisch unter Luftausschluß 20 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des festen Umsetzungsproduktes $[(C_2H_5)_3P]Cl$, und Entfernen des Äthers im Vakuum verbleibt (2) als farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit (78 % Ausb.): $K_p = 36-38\text{ }^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr, Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) = 169 (ber. 162,3). IR: $\nu_{as}SiH_3$ 2090 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (reine Flüssigkeit, TMS ext. [8]): δSiH_3 -239, dd, J(HCSiH) 4, J(PCSiH) 8,5; $\delta CH + 89$, dq, J (PCH) 7; $\delta CH_2 - 92$, dq, J(H₂CP) 10,5; $\delta CH_3 - 59$, dt, J(HCCP) 16,5, J(HCCH) 7,7. — Auf ähnliche Weise wurden erhalten: Trimethyl-silylmethylen-phosphoran, $(CH_3)_3P=CH-SiH_3$: $F_p = -16\text{ }^{\circ}\text{C}$, Mol.-Gew. 115,2 (ber. 120,2). Die Verbindung dismutiert beim Versuch, sie zu destillieren. IR: $\nu_{as}SiH_3$ 2100 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, TMS ext.): δSiH_3 -245, dd, J(HSiCP) 10,4, J(HSiCH) 3,8; $\delta CH + 77$, dq, J(HCP) 6; $\delta CH_3P - 26$, d, J(HCP) 12,5. — Trimethyl-disilylmethylen-phosphoran, $(CH_3)_3P=C(SiH_3)_2$: $F_p = 11-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_p = 24-25\text{ }^{\circ}\text{C}/4 \cdot 10^{-2}$ Torr, Mol.-Gew. 143,5 (ber. 150,3). IR: $\nu_{as}SiH_3$ 2102 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (s.o.): $\delta SiH_3 - 241,5$, d, J(HSiCP) 10,2; $\delta CH_3 - 19,5$, d, J(HCP) 12,5; $J(^1\text{H}^{13}\text{C}) 127,5$; $J(^1\text{H}^{29}\text{S}) 189$.

Eingesangen am 16. Januar, ergänzt am 16. April 1969 [Z 959]

- [*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Malisch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-Ylide. 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: *H. Schmidbaur u. W. Malisch*, Chem. Ber. 102, 83 (1969).
 [2] *D. Seyerth u. G. Singh*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4156 (1965); *D. Seyerth, G. Singh u. R. Suzuki*, Pure appl. Chem. 13, 1596 (1966); *D. Seyerth u. S. O. Grim*, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961).