

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

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

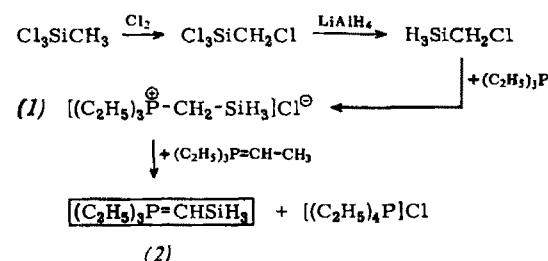
- [1] *B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun. 1968, 263; Inorg. Chem., im Druck; B. Krebs, Habilitationsschrift, Universität Göttingen 1968.*
 - [2] *G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson u. W. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 74, 556 (1952); W. T. Smith, J. W. Cobble u. G. E. Boyd, ibid. 75, 5773 (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 $(p \rightarrow d)\pi$ -Effekt am Siliciumatom^[1]

Von *H. Schmidbaur* und *W. Malisch* [1]

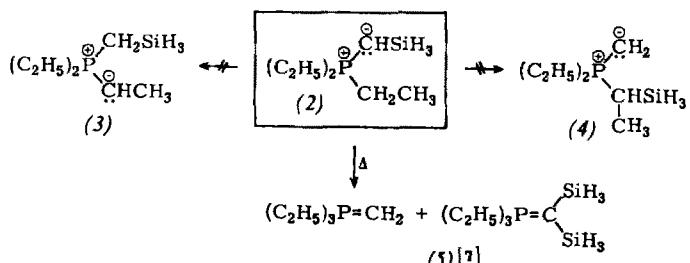
Untersuchungen an Modellsubstanzen haben in den letzten Jahren bewiesen, daß Alkylsilylsubstituenten die Carbanion-Funktion von Phosphor-Yliden in unerwartet hohem Maße zu stabilisieren vermögen^[1, 2-4]. Diese stabilisierende Wirkung steht im Gegensatz zum klar destabilisierenden Einfluß, den viele einfache Alkylreste auf jene Funktion ausüben^[5]. Lediglich die tert.-Butylgruppe zeigt einen Effekt, der dem von Trialkylsilylgruppen ähnlich ist^[2]. Dies veranlaßte Seydel^[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 Yliden 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 (1) 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 Yliden 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 (1); weißes Kristallpulver, $\text{Fp} > 340^\circ\text{C}$. IR: ν_{asSiH_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 Luftsaußschluß 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.): $K_p = 36-38\text{ }^{\circ}\text{C}/5\cdot10^{-4}$ 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. ⁽¹⁸⁾): δSiH_3 -239, dd, J(HCSiH) 4, J(PCSiH) 8,5; δCH +89, dq, J(PCH) 7; δCH_2 -92, dq, J(H₂CP) 10,5; δCH_3 -59, dt, J(HCCH) 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; δCH +77, dq, J(HCP) 6; δCH_3P -26, d, J(HCP) 12,5. — Trimethyl-disilylmethylen-phosphoran, $(CH_3)_3P=C(SiH_3)_2$: $F_p = 11-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_p = 24-25\text{ }^{\circ}\text{C}/4\cdot10^{-2}$ Torr, Mol.-Gew. 143,5 (ber. 150,3). IR: $\nu_{as}SiH_3$ 2102 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (s. o.): δSiH_3 -241,5, d, J(HSiCP) 10,2; δCH_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, 82 (1969).

- [2] D. Seyferth u. G. Singh, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4156 (1965); D. Seyferth, G. Singh u. R. Suzuki, *Pure appl. Chem.* 13, 1596 (1966); D. Seyferth u. S. O. Grim, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1610 (1961).

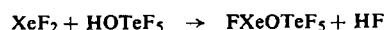
- [3] N. E. Müller, J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965); Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); D. R. Mathiasen u. N. E. Miller, ibid. 7, 709 (1968).
- [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604, 3556, 3545 (1968); Inorg. Chem. 7, 168 (1968).
- [5] Vgl. z. B.: H. Schmidbaur u. W. Tronich, Angew. Chem. 80, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 220 (1968).
- [6] E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, Oxford 1963; Chem. Commun. 1966, 530.
- [7] Die thermische Dismutierung verläuft u. a. zu (5).
- [8] Alle Werte in Hz; negative Vorzeichen für kleine Feldstärken.

FXeOTeF₅: Ein Xenondifluorid-Derivat

Von F. Sladky^[*]

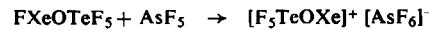
Xenondifluorid reagiert mit Hydroxo-Säuren wie HO₂F, HOClO₃ und HOPOF₂ im Verhältnis 1:1 unter HF-Abspaltung. Die xenonhaltigen Intermediärprodukte sind thermisch instabil; bei ihrem Zerfall entstehen entsprechende komplexe Peroxide oder Oxide (S₂O₅F₂, Cl₂O₇, P₂O₃F₄)^[1].

Pentafluoro-orthotellursäure^[2] ergibt jedoch ein stabiles xenonhaltiges Reaktionsprodukt:

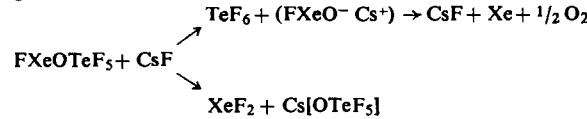


Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit ($K_p = 53^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $F_p = -24^\circ\text{C}$), die sich in einer Glasapparatur im Vakuum ohne Zersetzung destillieren lässt. IR (Flüssigkeitsfilm zwischen AgCl-Platten; Bereich 4000–400 cm⁻¹): 768 (st), 704 (sst), 623 (st), 520 (m) und 470 cm⁻¹ (m). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt den AB₄-Teil der OTeF₅-Gruppierung ($\delta_{\text{TeF}} = 37,0 \text{ ppm}$) sowie $\delta_{\text{XeF}} = 66,3 \text{ ppm}$ (CF₃COOH als externer Standard).

FXeOTeF₅ kann wie XeF₂^[3] ein Fluoridion an Aczeptoren wie AsF₅ abgeben:



Mit CsF reagiert FXeOTeF₅ auf zweierlei Weise zu ungefähr gleichen Teilen:



Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in leicht abwägbaren Gefäßen (Kel-F, Monel) gravimetrisch und tensimetrisch verfolgt. XeF₂ wurde photolytisch dargestellt^[4]. Bei der Umsetzung von 2,35 g (13,9 mmol) XeF₂ mit 3,33 g (13,9 mmol) HOTeF₅ konnten 5,20 g FXeOTeF₅ isoliert werden; Ausbeute: 96%.

Eingegangen am 10. Januar 1969 [Z 960]

[*] Dr. F. Sladky
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

- [1] N. Bartlett u. F. Sladky, noch unveröffentlicht.
[2] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Mh. Chem. 96, 159 (1965).
[3] F. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. DeBoer u. A. Zalkin, Chem. Commun. 1968, 1048.
[4] S. M. Williamson, F. Sladky u. N. Bartlett, Inorg. Syntheses 11, 147 (1968).

Tetracarbonyldiphosphamolybdän(0)

Von C. G. Barlow, E. A. V. Ebsworth und G. C. Holywell^[*]

Im Hinblick auf das in jüngster Zeit erweckte Interesse an Übergangsmetallkomplexen mit PH₃ als Ligand^[1,2] und in Anlehnung an die Darstellung von Tetracarbonylbis(phos-

phin)molybdän(0) aus PH₃ und Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0)^[3] untersuchten wir die Reaktion zwischen Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0) und P₂H₄ in Pentan. Bei 0 °C entstand während 1 Std. ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag.

Im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes beobachtet man im Bereich zwischen 4000 und 200 cm⁻¹ neben den Absorptionen für die Valenz- und Deformationsschwingungen der MoCO-Gruppierung Banden nahe 2200 und 1100 cm⁻¹ sowie bei niedrigeren Frequenzen. Verwendet man als Reaktionskomponente P₂D₄ statt P₂H₄, so erscheinen diese Banden im IR-Spektrum der analog gebildeten Verbindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben (ca. 1600 bzw. 800 cm⁻¹). Wir ordnen sie deshalb PH₂-Valenz- und -Deformationsschwingungen zu. Die Ergebnisse der Elementaranalyse (C, H, P) entsprechen einer Zusammensetzung P₂H₄Mo(CO)₄. Die Verbindung ist nur sehr wenig löslich in CS₂, und es ist bisher noch nicht gelungen, ihr ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen.

Im Massenspektrum stammen die Fragmentionen mit den größten m/e-Werten anscheinend von (P₂H₄)₂Mo(CO)₄; eine sukzessive Abspaltung aller vier CO-Gruppen vor den vier PH₂-Gruppen scheint bevorzugt. Daraus schließen wir, daß die neue Verbindung durch die Formel [P₂H₄Mo(CO)₄]_x mit x ≥ 2 repräsentiert wird.

Eingegangen am 10. Dezember 1968 [Z 954]

[*] Dr. C. G. Barlow, Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth und G. C. Holywell
Department of Chemistry
University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh 9 (Schottland)

- [1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).
[2] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 90, 3296 (1968).

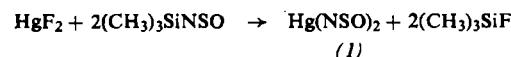
- [3] C. G. Barlow u. G. C. Holywell, J. organometallic Chem., im Druck.

Bis(sulfinylamido)quecksilber(II)

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer^[*]

Neben vielen organischen N-Sulfinylaminen^[1] ist auch das Trimethylsilylsulfinylamin^[2] bekannt, dessen Reaktionsverhalten dem von Silylpseudohalogeniden sehr ähnlich ist.

Als erstes Sulfinylamid eines Metalles erhielten wir jetzt Bis(sulfinylamido)quecksilber(II) (1) durch Umsetzung von Quecksilber(II)-fluorid mit Trimethylsilyl-sulfinylamin in quantitativer Ausbeute.



Als Lösungsmittel ist besonders Tetrahydrofuran geeignet, da sich (1) darin gut löst und umkristallisiert lässt. 23 g HgF₂ setzen sich mit 27 g (CH₃)₃SiNSO in 40–60 ml siedendem trockenem THF unter Röhren innerhalb 1/2 Std. um. Die Reaktion ist stark exotherm.

(1) kristallisiert in farblosen Nadeln: $F_p = 128^\circ\text{C}$ (Zers.); bei zu langsamem Aufheizen tritt schon unterhalb des Schmelzpunktes Zersetzung ein. Die Verbindung ist im Gegensatz zu den meisten organischen Sulfinylaminen unerwartet stabil gegen Hydrolyse und Alkoholyse.

(1) wurde durch Analyse und Massenspektrum^[3] identifiziert [bezogen auf das Isotop ²⁰²Hg: m/e = 326, Hg(NSO)₂; 264, Hg(NSO); 202, Hg; 48, SO; 46, NS; 32, S]. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt Banden bei 1250 st, 1217 st, 1078 st, 604 m, 590 m, 561 m, 313 st und 280 s cm⁻¹.

Eingegangen am 30. Januar 1969 [Z 965a]

[*] Dr. W. Verbeek und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2