

ionen wurde sowohl unter sauren (mit Th^{IV} oder Zr^{IV})^[6] als auch unter alkalischen (mit den größeren Alkalimetall-Ionen)^[5] Bedingungen beobachtet. Bei der Al^{III} -katalysierten Hydrolyse von PF_6^- im schwach Sauren ergaben sich kinetische

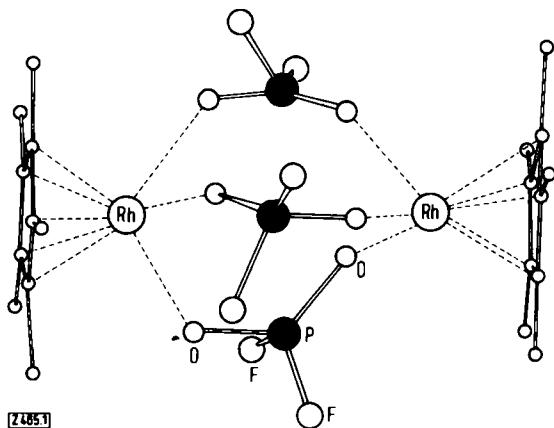


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3\text{RhC}_5\text{Me}_5]^+$ in (3a).

Hinweise für die Bildung einer Zwischenstufe^[6], aber erst die hier beschriebenen Befunde sind als das erste konkrete Beispiel einer partiellen Solvolyse von PF_6^- zu PO_2F_2^- zu werten. Im beständigen Disfluorophosphat-Übergangsmetall-Komplex (3a) verknüpfen drei Brückenliganden zwei Rh-Atome^[7]; der aus $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_2\text{CO})_3](\text{PF}_6)_2$ auf analoge Weise entstehende Iridium-Komplex (3b) setzt sich weiter um^[8]. Die Bildungsgeschwindigkeit von (3a) wird durch Zugabe von Wasser nicht signifikant verändert, hingegen bewirkt Zugabe von Mesityloxid eine beträchtliche Steigerung.

Eingegangen am 9. April 1976 [Z 465]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 12354-85-7 / (1b): 12354-84-6 /
(2a), solv = Acetonitril: 59738-28-2 / (2a), solv = Pyridin: 59738-30-6 /
(2a), solv = Dimethylsulfoxid: 36222-86-3 /
(2b), solv = Acetonitril: 59738-32-8 / (2b), solv = Pyridin: 59738-34-0 /
(2b), solv = Dimethylsulfoxid: 59738-06-6 / (3a): 59738-36-2 /
(3b): 59738-46-4 / PF_6^- : 16919-18-9.

- [1] Vgl. J. W. Kang, K. Moseley u. P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. 91, 5570 (1969); P. M. Maitlis, Trans. N. Y. Acad. Sci. 33, 87 (1971); C. White u. P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A 1971, 3322.
 [2] W. L. Reynolds, Prog. Inorg. Chem. 12, 10 (1970); F. A. Cotton, R. Francis u. W. D. Horrocks, J. Phys. Chem. 64, 1534 (1960).
 [3] A. E. Gebala u. M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 771 (1969).
 [4] W. Lange, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 799 (1928); W. Lange u. E. Müller, ibid. 63, 1058 (1930).
 [5] I. G. Ryss u. V. B. Tulchinskii, Zh. Neorg. Khim. 9, 836 (1967).
 [6] H. R. Clark u. M. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 92, 816 (1970).
 [7] Vgl. A. E. Gebala u. M. M. Jones, Inorg. Chem. 10, 28 (1971).
 [8] S. J. Thompson, C. White u. P. M. Maitlis, unveröffentlicht.

Das H_5O_2^+ -Ion in Bromwasserstoff-dihydrat^[***]

Von Rainer Attig und Jack M. Williams^[*]

Die exakte Vermessung des hydratisierten Protons $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ durch Neutronenbeugungsanalyse im festen Zustand war bisher auf Hydrate starker organischer Säuren^[1]

[*] Dr. R. Attig^[**] und Dr. J. M. Williams
 Chemistry Division, Argonne National Laboratory
 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439 (USA)
 [**] Permanente Anschrift: Lehrstuhl für Strukturchemie und Anorganische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 1, 4000 Düsseldorf
 [***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der U.S. ERDA unterstützt.

oder saurer Metallkomplexe^[2] beschränkt. Nach dem Ergebnis röntgenographischer und spektroskopischer Untersuchungen sind zwar auch die kristallinen Hydrate der Mineralsäuren als Oxoniumsalze zu formulieren, ihre niedrigen Schmelzpunkte unterhalb Raumtemperatur erschweren jedoch die Präparation von größeren Einkristallen, wie sie für Neutronenbeugungsexperimente erforderlich sind.

Es ist uns nun gelungen, in einer Bleiglaskapillare im Kaltgas-Strom durch kontrollierte Führung einer Heizdrahtschleife einen ca. 130 mg schweren Einkristall des Bromwasserstoff-dihydrats $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten^[3], dessen O- und Br-Atomlagen aus einer früheren Röntgenanalyse^[4] schon bekannt waren und das Vorliegen von H_5O_2^+ - und Br^- -Ionen wahrscheinlich gemacht hatten. Durch unsere Neutronenbeugungsanalyse konnte diese Annahme über die Lokalisierung auch der H-Atome bestätigt und das H_5O_2^+ -Ion exakt vermessen werden.

$\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit den Gitterkonstanten (-40°C) $a = 4.23$, $b = 12.57$, $c = 6.94 \text{ \AA}$; $\beta = 101.4^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{exp}} (-15^\circ\text{C}) = 2.11$ ^[5], $d_{\text{ber.}} = 2.15 \text{ g cm}^{-3}$. Dreidimensionale Neutronenbeugungsdaten wurden am CP5-Reaktor des Argonne National Laboratory gesammelt. Strukturbestimmung, ausgehend von Br- und O-Atomlagen der Röntgenstudie, sowie isotrope und anisotrope Verfeinerung für alle Atome mit 522 unabhängigen, absorptionskorrigierten Daten ($\mu = 1.62 \text{ cm}^{-1}$) mit maximalem Beugungswinkel $2\theta = 80^\circ$ ($\lambda_n = 1.142 \text{ \AA}$) ergab einen Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.149$ (0.094 für 373 Reflexe $> 1\sigma$). Die resultierenden Atomlagen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten von $\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ (in Klammern: geschätzte Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

	x	y	z
Br	0.0244(9)	0.3314(3)	0.1553(5)
O(1)	0.5622(16)	0.1253(4)	0.0421(10)
O(2)	0.3037(18)	0.0599(6)	0.2964(10)
H(1)	0.4271(22)	0.0966(6)	0.1657(14)
H(11)	0.7041(24)	0.1872(8)	0.0791(15)
H(12)	0.4026(28)	0.1433(7)	-0.0774(16)
H(21)	0.2223(25)	-0.0115(8)	0.3016(13)
H(22)	0.2321(25)	0.1023(7)	0.3972(15)

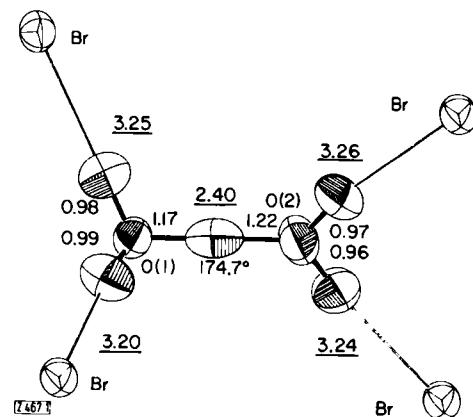


Abb. 1. Das Kation H_5O_2^+ in Bromwasserstoff-dihydrat. Atomabstände in \AA , unterstrichene Werte für Abstände zwischen O- und Br-Atomen; Standardabweichung 0.01 \AA (für den angegebenen Winkel 0.8°).

Abbildung 1 zeigt das Diaquahydrogen-Kation mit vier symmetriäquivalenten Bromid-Ionen als Wasserstoffbrückenpartner. Die zentrale O—H—O-Brücke ist bemerkenswert kurz (der Mittelwert bisher bestimmter O—O-Abstände in gleichartigen Kationen liegt bei 2.44 \AA). Das Wasserstoffatom ist aber auch in dieser kurzen Brücke nicht exakt zentriert,

was sich mit der leicht asymmetrischen Umgebung der beiden Sauerstoffatome in Bindungslängen und O—Br-Kontakten korrelieren läßt. Eine Abweichung von der gestreckten Anordnung O—H—O um etwa 5° wurde bisher bei allen H_5O_2^+ -Ionen beobachtet, die nicht durch ein Symmetriezentrum auf 180° festgelegt sind.

Im Gegensatz zu den terminalen Wasserstoffatomen zeigt das zentrale Atom seine größte Schwingungsamplitude annähernd in Bindungsrichtung – ein Befund, der in ähnlichen Fällen mit einer breiten, flachen Potentialmulde erklärt wurde^[6]. Es spricht nichts für eine Fehlordnung des Wasserstoffatoms zwischen zwei je halbbesetzten Teillagen.

Eingegangen am 23. April 1976 [Z 467]

CAS-Registry-Nummern:
 H_5O_2^+ : 51222-77-6.

- [1] J. M. Williams u. S. W. Peterson, Acta Crystallogr. A 25, S 113 (1969); J.-O. Lundgren u. J. M. Williams, J. Chem. Phys. 58, 788 (1973); J.-O. Lundgren u. R. Tellgren, Acta Crystallogr. B 30, 1937 (1974).
- [2] J. M. Williams u. S. W. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 91, 776 (1969); G. D. Brunton u. C. K. Johnson, J. Chem. Phys. 62, 3797 (1975).
- [3] Proben mit dem genauen Molverhältnis 1:2 wurden vorbereitet von Prof. J. E. Finholt, Carlton College, Northfield, Minn.
- [4] J.-O. Lundgren, Acta Crystallogr. B 26, 1893 (1970).
- [5] H. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 4, 344 (1885).
- [6] A. Sequeira, C. A. Berkebile u. W. C. Hamilton, J. Mol. Struct. 1, 283 (1967-1968); A. L. Macdonald, J. C. Speakman u. D. Hadzi, J. Chem. Soc. Perkin II 1972, 825.

Das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation, ein neues Isomer des Tropylium-Ions^[**]

Von Manfred Christl und Gertrud Freitag^[*]

Carbokationen der Summenformel C_7H_7^+ sind eingehend untersucht worden^[1], nicht zuletzt wegen des theoretischen Interesses an den Bindungsverhältnissen im Tropylium-Ion und im 7-Norbornadienyl-Kation. Obwohl Mitglied dieser Familie, blieb das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation (1) bisher unbekannt^[1b]. Wir berichten hier über einen ergiebigen Zugang zu diesem System und über seine Umlagerung.



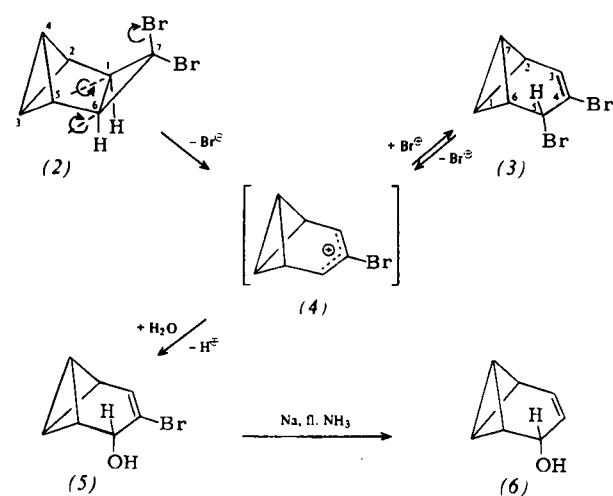
7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (2) geht in inerten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan bei 80°C in 15 h glatt in 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (3) über^[2] und liefert so einen Hinweis auf die beachtliche Stabilität des 4-Bromtricycloheptenyl-Kations (4). Austritt des *endo*-ständigen Broms als Anion und disrotatorische Öffnung der 1,6-Bindung in (2) führen direkt zu (4), das durch das Bromid-Ion unter Bildung von (3) abgefangen wird. In 50proz. wäßrigem, triethylaminhaltigem Aceton ist (2) schon bei Raumtemperatur nicht mehr stabil. Das polare Solvens erleichtert die Ionisation zu (4), aus dem mit Wasser als Nucleophil der Alkohol (5)^[3], $K_p = 40-60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr, $F_p = 62-65^\circ\text{C}$, hervorgeht. (5) ist auch aus (3) erhältlich, und zwar in 60-70 % Ausbeute durch Solvolyse in triethylaminhaltigen Tetrahydrofuran- oder Aceton-Wasser-Gemischen bei Raumtemperatur. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -70°C geht (5) in ca. 60 % Ausbeute in das bromfreie Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-

[*] Dr. M. Christl und G. Freitag
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, 8700 Würzburg

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

hept-4-en-3-ol (6)^[3], $K_p = 75-78^\circ\text{C}/15$ Torr, $F_p = 16-19^\circ\text{C}$, über, das kürzlich auf anderem Wege synthetisiert wurde^[4].

Aus (5) und (6) sind mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in der üblichen Weise die 3,5-Dinitrobenzoate darstellbar. Wie aufgrund des Solvolyseverhaltens von (3) nicht anders zu erwarten war, erhielten wir aus dem (5)-Dinitrobenzoat^[3], $F_p = 122-124^\circ\text{C}$, bei 6 h Rückflußkochen in 65proz. wäßrigem Aceton in Gegenwart von Diisopropylethylamin lediglich (5) in 65 % Ausbeute. Dagegen isolierten wir bei der Solvolysereaktion des (6)-Dinitrobenzoats^[3], $F_p = 94^\circ\text{C}$, im gleichen Medium nach 3 h bei 70°C in 60 % Ausbeute ein 7:3-Gemisch aus (6) und Di-2,4,6-cycloheptatrienylether. Wir vermuten, daß intermedier auftretendes (1) sich in das 7-Norbornadienyl-Kation umlagert und mit Wasser zum 7-Norbornadienol reagiert (s. u.). Die leichte Umwandlung des letzteren in Di-2,4,6-cycloheptatrienylether in wäßrig-alkalischer Lösung wurde kürzlich beschrieben^[5].



Einen besseren Einblick in das Umlagerungsgeschehen gestattet das Kation (4) in weniger nucleophilem Medium. Tropft man bei Raumtemperatur benzolisches Silberperchlorat in eine Lösung von (3) in einem 15:4:2-Gemisch aus Ether, Methanol und Triethylamin^[6], so fällt momentan Silberbromid aus, und man isoliert in 60 % Ausbeute 4-Brom-5-methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (7) und 2-Brom-*syn*-7-methoxynorbornadien (10) im Verhältnis 88:12. Vereinigt man Toluollösungen von (3) und Silberperchlorat bei Raumtemperatur oder bei -70°C und fügt nachträglich Methanol zu, so ist mit 60 % Ausbeute (10)^[3], $K_p = 95-105^\circ\text{C}$ (Bad)/14 Torr, das alleinige Produkt. Die Stereochemie an C-7 folgt aus der 1.1Hz-Kopplung von H-7 mit H-3^[7]. (7)^[3], $K_p = 44-45^\circ\text{C}/0.04$ Torr, entsteht in 95 % Ausbeute aus (3) mit Natriummethanolat in Methanol.

