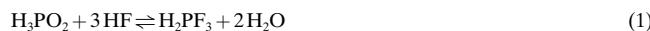


Synthese und Charakterisierung der Tetrahydroxyphosphoniumhexafluorometallate $\mathbf{P(OH)}_4^+\mathbf{MF}_6^-$ ($\mathbf{M} = \mathbf{As, Sb}$)

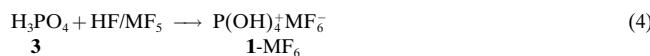
Rolf Minkwitz* und Stefan Schneider

Seit über 60 Jahren wird über die Existenz des Tetrahydroxyphosphonium-Ions $\mathbf{P(OH)}_4^+$ **1** spekuliert, was auf Untersuchungen von Hantzsch zurückgeht, der bei der Umsetzung von \mathbf{HNO}_3 mit \mathbf{HClO}_4 irrtümlich Nitratacidumperchlorat $(\mathbf{HO})_2\mathbf{NO}^+\mathbf{ClO}_4^-$ **2** postulierte, das aber ein Nitrylsalz ist.^[1, 2] Arlman untersuchte 1937 unter der Annahme, daß **2** existiert, Reaktionen von Phosphorsäure $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_4$ **3** mit Perchlorsäure, wobei er einen Feststoff erhielt, dem er in Analogie zu Hantzsch die Formel $\mathbf{P(OH)}_4^+\mathbf{ClO}_4^-$ zuordnete, ohne Belege für diese Konstitution zu liefern.^[3] Erst 1952 wurden die Ergebnisse durch Raman-spektroskopische Untersuchungen gestützt.^[4] In der Folgezeit konnte **1** auch in \mathbf{HNO}_3 , $\mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4$, $\mathbf{FSO}_3\mathbf{H}$ und in supersauren $\mathbf{FSO}_3\mathbf{H}/\mathbf{SbF}_5$ -Lösungen nachgewiesen werden; seine Isolierung gelang aber nicht.^[5-9] Zuletzt wurde **1** im Jahr 1995 als Strukturelement einer bei pH 10 hergestellten Modifikation von $\mathbf{KH}_2\mathbf{PO}_4$ angenommen.^[10] Unter diesen Bedingungen ist die Bildung von **1** aber schwer vorstellbar.

In Fluorwasserstoff reagieren die Phosphorsäuren $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_2$ und $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_3$ zu Fluorphosphoränen und Wasser [Gl. (1), (2)] und $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_4$ **3** zu Monofluorphosphorsäure **4** und Wasser [Gl. (3)].^[11, 12]



In den supersauren Systemen $\mathbf{HF}/\mathbf{MF}_5$ ($\mathbf{M} = \mathbf{As, Sb}$), welche zur Isolierung thermolabiler Salze bestens geeignet sind,^[13-17] reagieren diese Phosphorsäuren jedoch differenzierter. $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_3$ bildet das Tetrafluorophosphoran [Gl. (2)] und das jeweilige Hydroniumsalz.^[18] Bei analogem Reaktionsverlauf sollte **3** zu **4** und dem jeweiligen Hydroniumsalz reagieren. Das $^{31}\mathbf{P}$ -NMR-Spektrum (in \mathbf{SO}_2 bei $-40^\circ\mathbf{C}$) enthält jedoch nur ein Singulett bei $\delta = -2.4$ ($\delta^1\mathbf{H} = 7.1$)^[5-9] und die $^{19}\mathbf{F}$ -NMR-Spektren lediglich die Signale von \mathbf{MF}_6^- -Ionen. Die Reaktion von **3** in diesen supersauren Systemen läuft also nicht nach Gleichung (3) ab, sondern es werden Hexafluorometallate des Typs **1**- \mathbf{MF}_6 gebildet [Gl. (4), $\mathbf{M} = \mathbf{As, Sb}$].



Das Ion **1** ist in $\mathbf{HF}/\mathbf{MF}_5$ bei $-60^\circ\mathbf{C}$ eine direkt nachweisbare Zwischenstufe der Reaktion von **3** zu **4**. Bevor **4** gebildet werden kann, muß aus **1** Wasser abgespalten werden,

nachdem zuvor eine 1,3-Protonenverschiebung stattgefunden hat, bei der Rechnungen zufolge eine beträchtliche Energiebarriere von 200 kJ mol^{-1} überwunden werden muß.^[19] Im $\mathbf{HF}/\mathbf{MF}_5$ -System kann **1**- \mathbf{MF}_6 allerdings nicht nur nachgewiesen, sondern es kann auch aus ihm isoliert und kristallisiert werden.

Der Kristallstrukturbestimmung zufolge (Abbildung 1, Tabelle 1) sind alle P-O-Bindungen mit 152.9(2) bis 153.6(2) pm im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang und kürzer als in

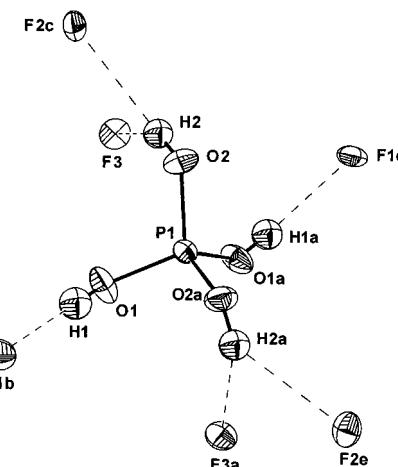


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **1** mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Bindungen und Atombezeichnungen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $\text{F2c}\cdots\text{H2}$ 218(4), $\text{F3}\cdots\text{H2}$ 220(4), $\text{F1d}\cdots\text{H1a}$ 199(4), $\text{F2e}\cdots\text{H2a}$ 218(4), $\text{F3a}\cdots\text{H2a}$ 220(4), $\text{F1b}\cdots\text{H1}$ 199(4).

Tabelle 1. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [$^\circ$] von **1**- \mathbf{SbF}_6 . Die Atome der Anionen sind in Abbildung 1 nicht vollständig gezeigt.^[a]

Sb1-F1	189.4(1)	O1-P1-O2	114.2(1)
Sb1-F2	188.1(1)	O1a-P1-O2	112.3(1)
Sb1-F3	187.0(1)	O2-P1-O2a	101.2(1)
P1-O1	152.9(2)	F3-Sb1-F2	89.95(6)
P1-O2	153.6(2)	F3-Sb1-F1	89.80(6)
		F2-Sb1-F1	90.09(6)

[a] Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte Stelle des Zahlenwerts. Symmetrieroberation: (a) = $-x, y, 0.5 - z$.

3 (154.7(4) bis 155.1(4) pm).^[20, 21] **1** ist annähernd S_4 -symmetrisch, und die O-P-O-Winkel liegen zwischen 101.2(1) und 114.2(1) $^\circ$. Im Kristall liegen die Kationen auf der zweizähligen Drehachse und die Anionen auf Inversionszentren. Kationen und Anionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen dreidimensional vernetzt, wobei jeweils sechs Anionen mit einem Kation verknüpft sind (Abbildung 2). Es werden sowohl einfache als auch gegabelte Wasserstoffbrücken gebildet. Die $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstände der gegabelten Wasserstoffbrücken sind mit 218(4) und 220(4) pm signifikant länger als die der einfachen Brückenbindungen mit nur 199(5) pm (Abbildung 1). Dies spiegelt sich auch in den Schwingungsspektren wider (Abbildung 3, Tabelle 2). Lage und Kontur der Banden und Linien unterliegen Kristallfeldeinflüssen. Während die IR-Banden relativ breit sind, lassen sich in den Raman-Spektren zwei ca. 100 cm^{-1} auseinanderliegende Banden im Bereich der OH- und OD-Valenzschwingungen

[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. S. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
D-44221 Dortmund
Fax: (+49) 231-755-3797
E-mail: Minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de

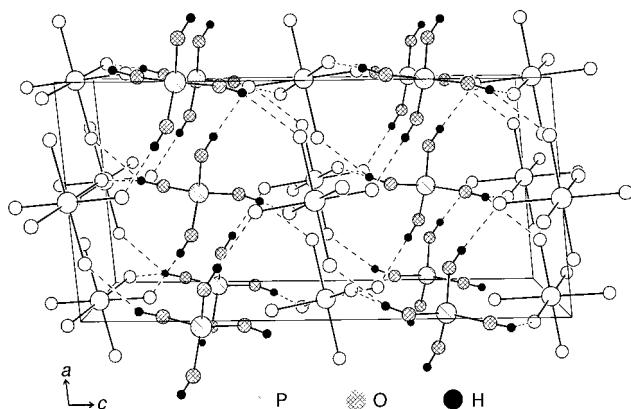


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**-SbF₆, die die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle zeigt.

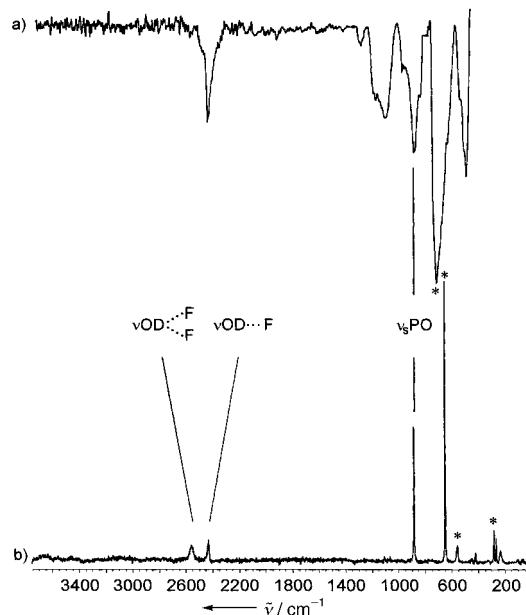


Abbildung 3. Feststoff-IR- (a) und -Raman-Spektrum (b) von P(OD)₄⁺-SbF₆⁻. Anionenschwingungen durch * markiert. IR-Spektrum bei -40°C (CsI-Scheibe), Raman-Spektrum bei -78°C.

Tabelle 2. Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹]^[a] von P(OX)₄⁺MF₆⁻ (M = As, Sb; X = H, D) und Zuordnungen.

Raman	P(OH) ₄ ⁺		AsF ₆ ⁻		P(OD) ₄ ⁺		AsF ₆ ⁻		Zuordnungs- vorschlag
	SbF ₆ ⁻	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
3379 (20)			3372 (34.3)		2559 (34.2)	2555 vw	2551 (22.9)	2549 vw	v OX
3262 (32.8)	3270 b		3287 (21.4)	3281 b	2433 (33.0)	2430 s	2428 (35.6)	2430 b,s	v OX
1112 (0.2)	1106 m		1109 (0.1)	1105 m	1114 (0.3)	1107 m	1111 (0.1)	1112 m	δ_{as} POX
	1017 s			1011 s		1017 m		1012 m	δ_s POX
896 (57.7)	893 m		894 (55.7)	893 m	891 (67.3)	887 s	895 (79.4)	887 s	ν_s PO
			591 (0.2)				588 (14.9)		δ PO ₂
462 (4.7)			460 (1.5)		431 (7.5)	433 m	424 (10.2)	422 m,sh	δ PO ₂
			449 (3.8)				368 (7)		τ_{as} PO
			371 (10.4)				361 (9.1)		τ_{as} PO ₂
			361 (4.7)						τ PO
			330 (6.8)				307 (24.8)		δ_s PO ₂
275 (25.7)					276 (22.4)				τ_s PO ₂
	669 vs			703 vs		664 vs		703 vs	
658 (100)			694 (100)		659 (100)		695 (100)		
574 (17.2)			571 (2.9)		567 (21.6)		562 (11.5)		
				396 s				98 s	
293 (9.8)			378 (6.2)		293 (14.5)		377 (14.1)		

[a] In Klammern: relative Intensität; Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, b = breit, sh = Schulter.

deutlich unterscheiden. Dies kann auf die bei **1**-SbF₆ röntgenographisch nachgewiesenen unterschiedlichen Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden. Dabei liegen die Valenzschwingungen der Hydroxygruppen von P(OH)₄⁺ und P(OD)₄⁺, die Teil gegabelter Wasserstoffbrücken sind, bei den höheren Frequenzen 3379/3372 cm⁻¹ bzw. 2559/2551 cm⁻¹. Die Banden bei 3262/3287 cm⁻¹ und 2433/2428 cm⁻¹ stammen demzufolge von den Schwingungen der OH- bzw. OD-Gruppen, die an den einfachen Wasserstoffbrücken beteiligt sind.

Experimentelles

H₃PO₄ **3** (Fluka, >99 %) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Herstellung der deuterierten Salze wurde (Me₃SiO)₃PO (Fluka) verwendet; dabei werden die Trimethylsilylgruppen in Form von Me₃SiF abgespalten. AsF₅ wurde aus den Elementen hergestellt und fraktionierend kondensiert, SbF₅ fraktionierend destilliert, HF und DF mit Fluor getrocknet.^[13]

In einem KEL-F-Reaktor wurden 3 mmol MF₅ (M = As, Sb) in ca. 5 g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei -196°C unter Schutzgas (N₂) 3 mmol H₃PO₄/(Me₃SiO)₃PO zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf -60°C erwärmt und stehengelassen, bis eine klare Lösung entstanden war. Anschließend wurden die überschüssigen Verbindungen (HF, DF, Me₃SiF) bei -60°C im dynamischen Vakuum entfernt. Es verblieb P(OX)₄⁺MF₆⁻ (X = H, D; M = As, Sb) als farbloser Feststoff. Die Arsenverbindung ist bis -10°C, die Antimonverbindung bis -3°C beständig.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon-T64000, Ar⁺-Laser (λ = 514.5 nm) Spectra Physics; IR: Bruker-IFS-113v; NMR: Bruker-DPX300; Röntgendiffraktometer: Nonius-Mach-3.

Eingegangen am 19. Juni 1998 [Z 12013]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 210–212

Stichwörter: IR-Spektroskopie • Phosphoniumsalze • Raman-Spektroskopie • Supersaure Systeme

[1] A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 941–961.

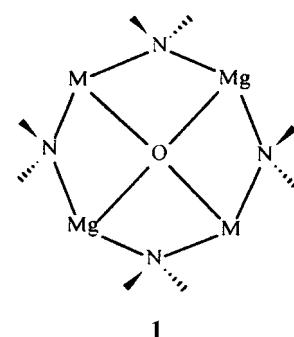
[2] D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc. London* **1950**, 2559–2575.

- [3] E. J. Arlman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 919–922.
 [4] A. Simon, M. Weist, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *268*, 301–326.
 [5] C. C. Addison, J. W. Bailey, S. H. Bruce, M. F. A. Dove, R. C. Hibbert, N. Logan, *Polyhedron* **1983**, *2*, 651–656.
 [6] R. C. Hibbert, N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 865–866.
 [7] R. J. Gillespie, R. Kapoor, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1203–1210.
 [8] K. B. Dillon, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1146–1150.
 [9] G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1374–1378.
 [10] M. Mathew, W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 219–223.
 [11] R. R. Holmes, R. N. Storey, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2146–2151.
 [12] R. Schmutzler in *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe), Butterworth, London, **1965**, S. 134–140.
 [13] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 648–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 643–644.
 [14] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 753–756.
 [15] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1404–1410.
 [16] R. Minkwitz, S. Schneider, H. Preut, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 510–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 494–496.
 [17] R. Minkwitz, H. Hartl, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1681–1684.
 [18] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4662–4665.
 [19] S. Gevrey, A. Luna, V. Haldys, J. Tortajada, J.-P. Morizur, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2458–2465.
 [20] Kristallstrukturanalyse von $\mathbf{1}\text{-SbF}_6$: Kristalle aus HF, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 684.3(1)$, $b = 783.5(1)$, $c = 1426.6(2)$ pm, $\beta = 95.47(1)$, $Z = 4$, $V = 761.4(2) \times 10^6$ pm 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 2.920$ g cm $^{-3}$, Kristallabmessungen: $0.22 \times 0.14 \times 0.14$ mm 3 , Mo $_{\text{Ka}}$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm), $20/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 65.0^\circ$; $T = 193$ K; 2375 gemessene Reflexe, 1421 unabhängige Reflexe, 1134 bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe, σ -Schranke 2σ ; Lp- und Absorptionskorrektur (ψ -Scans), $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 5.035$ mm $^{-1}$, min./max. Transmission 0.78/0.91, Strukturlösung: Patterson-Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen; SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, 64 freie Parameter, Wasserstoffatome experimentell aus ΔF bestimmt und verfeinert, $R = 0.0206$, $wR = 0.0501$, $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichtheit = $-1.073/0.501$ e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408840 angefordert werden.
 [21] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 334–340.

Natrium/Magnesium-Amid-Mischmetall-makrocyclen: eine Templatreaktion zur selektiven Zweifachdeprotonierung von Arenen**

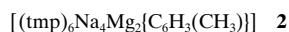
David R. Armstrong, Alan R. Kennedy,
 Robert E. Mulvey* und René B. Rowlings

Wir berichteten kürzlich über neue Entwicklungen der Chemie von Metallen des s-Blocks und beschrieben dabei erstmals kationische Ringe mit Metallzentren der Gruppen 1 und 2 sowie anionischen Oxo- und Peroxokernen.^[1] Achtgliedrige makrocyclische Amide mit dem Strukturmotiv **1** (mit Oxokern gezeigt) bestehen aus alternierend angeordneten Stickstoff- und Metallzentren, wobei zwei Lithium- oder zwei Natriumzentren sowie zwei Magnesiumzentren enthalten sind. Die Stickstoffzentren sind Teil der sterisch anspruchsvollen Hexamethyldisilazid(HMDS)- oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin(TMP)-Liganden. Diese neuartigen Verbindungen können als „inverse“ Kronenetherkomplexe angesehen werden, in denen die Wirt- und Gast-Positionen (Lewis-Säure/Lewis-Base) gegenüber denen gewöhnlicher Kronenetherkomplexe vertauscht sind. Insofern erinnern sie an Mercuracarborane, die erstmals von Hawthorne et al. hergestellt wurden.^[2] Wir zeigen hier, daß auch ein größeres, zwölfgliedriges ($\text{N}_6\text{Na}_4\text{Mg}_2$)-Ringsystem hergestellt werden kann – ein weiterer Bezug zu den Kronenethern: Legt man die Zahl der Metallzentren im Ring zugrunde, so entspricht das achtgliedrige makrocyclische Amid [12]Krone-4 und der neue Makrocyclus [18]Krone-6. Am interessantesten ist, daß der sechs Metallzentren enthaltende Ring selektiv die zweifach deprotonierten Areneinheiten $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]^-$ (aus Toluol) und C_6H_4^- (aus Benzol) bindet. Die Bildung dieser Dianionen spricht für eine Templatreaktion.



1

Die Komplexe **2** und **3** können einfach und reproduzierbar durch Umsetzen eines Gemisches aus $n\text{BuNa}$, Bu_2Mg und



TMPH im Verhältnis 1:1:3 in Kohlenwasserstofflösungen erhalten werden, denen man die Arene im Überschuß zusetzt. Versuche, die Verbindungen durch Umsetzen von Gemischen zu erhalten, in denen die Reaktanten im Verhältnis 2:1:3

[*] Prof. R. E. Mulvey, Dr. D. R. Armstrong, Dr. A. R. Kennedy, R. B. Rowlings
 Department of Pure and Applied Chemistry
 University of Strathclyde
 Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
 Fax: (+44) 141-552-0876
 E-mail: r.e.mulvey@strath.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council (Großbritannien) unterstützt.