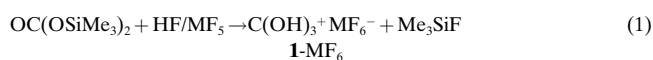


Trihydroxycarbeniumhexafluorometallate: Salze der protonierten Kohlensäure

Rolf Minkwitz* und Stefan Schneider

Professor Wolfgang Sawodny zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch die Arbeiten von G. A. Olah ist die Protonierung extrem schwacher Basen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, wie es kürzlich von T. S. Sorensen beschrieben wurde.^[1] Das mit Orthoborsäure isoelektronische Trihydroxycarbenium-Ion $\text{C}(\text{OH})_3^+$ **1** ließ sich bisher nur in einem Substanzgemisch bei der Protonierung von Carbonaten oder Hydrogencarbonaten mit der Supersäure $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ NMR-spektroskopisch nachweisen.^[2] Da Kohlensäure als Reaktant nicht zur Verfügung steht,^[3, 4] haben wir in Anlehnung an die Synthese von protoniertem Wasserstoffperoxid^[5] Kohlensäure-bis(trimethylsilyl)ester^[6] mit den Supersäuren HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) gemäß Gleichung (1) umgesetzt.



Die NMR-Spektren belegen,^[2, 7] daß die Trimethylsilylgruppen abgespalten werden (in HF bei -60°C : $\delta(^1\text{H}) = 11.7$, $\delta(^{13}\text{C}) = 166.8$), und es läßt sich **1** nachweisen. Während das $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ -System keine leichtflüchtigen Komponenten enthält, kann hier nicht nur das gebildete Me_3SiF , sondern auch der im Überschuß vorhandene, zugleich als Lösungsmittel verwendete Fluorwasserstoff bei -78°C im Vakuum entfernt werden. Die hydrolyseempfindlichen Salze zersetzen sich oberhalb von -16°C (**1**- AsF_6) bzw. -4°C (**1**- SbF_6) quantitativ in CO_2 und $\text{H}_3\text{O}^+ \text{MF}_6^-$. Für diesen Zerfall muß

ausgehend von **1** Wasser abgespalten werden. Hierfür ist ein 1,3-Protonensprung erforderlich, für den eine beträchtliche Energiebarriere von 238 kJ mol^{-1} berechnet wurde.^[8] Die erstaunliche Stabilität der Trihydroxycarbenium-Ionen wurde schon früher mit einer Resonanzstabilisierung über Oniumformen erklärt.^[2]

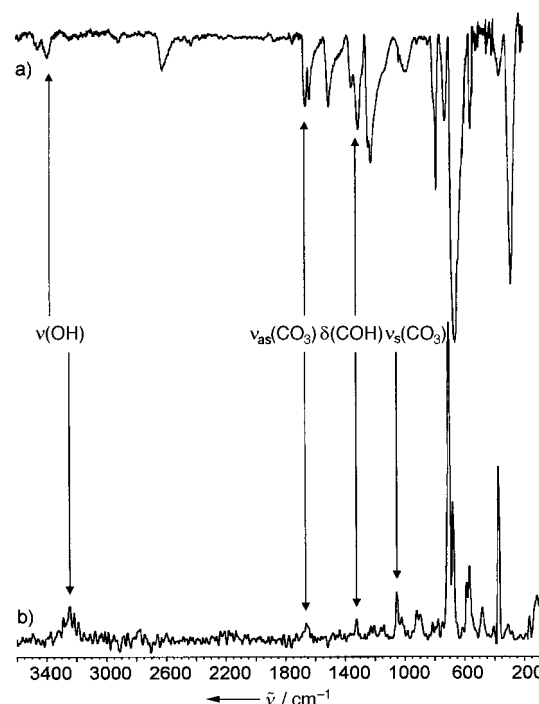


Abbildung 1. a) Feststoff-IR-Spektrum von **1**- SbF_6 (-40°C), b) Feststoff-Raman-Spektrum von **1**- AsF_6 (-70°C).

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{C}(\text{OX})_3^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) und Zuordnungen.^[a]

$\text{B}(\text{OX})_3^{[11]}$		$\text{C}(\text{OH})_3^+$		$\text{C}(\text{OD})_3^+$		Zuordnung	
$\text{X} = \text{H}$	$\text{X} = \text{D}$	SbF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-	AsF_6^-	$(\text{X} = \text{H}, \text{D})$	
		Raman	IR	Raman	IR		
3245	2434		3457 vw		3409 b	2496 m	$\nu_{\text{as}}(\text{OX})$
3220	2400		3390 vw				$\nu_{\text{as}}(\text{OX})$
3168	2377	n.b.		3254 wb		2382 m	$\nu_{\text{s}}(\text{OX})$
1440	1415		1663 w	1661 vw	1661 w	1630 vw	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$
1365	1225		1635 w		1629 w	1633 w	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$
1185	910		1352 w	1330 vw	1349 w	1611 w	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$
1163	1013	1310 vw	1307 w		1309 w	1199 w	$\delta(\text{COX})$
1077	835	1232 vw	1238 w	1235 vw		1182 w	
878	832	1055 m		1056 m		1124 w	
818	650		1037 vw	1028 w	1035 vw	1062 m	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$
808	560		989 wb		991 wb	1032 vw	$\tau(\text{COX})$
625	665		804 w			987 w	$\tau(\text{COX})$
538	510		786 m	787 vw	785 m	801 w	$\gamma(\text{CO}_3)$
498	460	721 m	728 w			790 m	$\delta(\text{CO}_3)$
		650 vs		698 vs		724 w	$\delta(\text{CO}_3)$
			661 vs		704 vs	656 vs	$\nu(\text{MF}_6^-)$
		570 m		573 m		574 s	
		285 s	283 s	380 s		284 s	
				374 s		293 m	
						374 s	

[a] vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark, b: breit, sh: Schulter, n.b.: nicht beobachtet.

[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. S. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
D-44221 Dortmund
Fax: (+49) 0231-755-3797
E-mail: Minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de

Die Schwingungsspektren der Salze von **1** kongruieren mit den Spektren der isoelektronischen Borsäure^[9] (Tabelle 1, Abbildung 1). In den Raman-Spektren liefern, anders als in den IR-Spektren, die Schwingungen des Kations allerdings

nur sehr wenig intensive Banden. Unter der Annahme von C_{3h} -Symmetrie für **1** können alle Schwingungsfrequenzen analog zu denen der Borsäure zugeordnet werden, wobei sie wegen der positiven Ladung von **1** gegenüber denen der Borsäure durchschnittlich um 200 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die für **1** charakteristische symmetrische C-O-Valenzschwingung wird in einem Bereich von 1055 bis 1065 cm^{-1} registriert. Nach den Schwingungsspektren ist die Symmetrie der oktaedrisch gebauten Hexafluorometallat-Ionen nicht erniedrigt; in Einklang mit einer O_h -Symmetrie lassen sich drei Raman- und zwei IR-aktive Schwingungen zuordnen.

Die spektroskopischen Untersuchungen der Salze von **1** wurden durch eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von **1**-AsF₆ komplettiert (Tabelle 2).^[10] Das Kation **1** liegt im

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**-AsF₆.

As(1)-F(2)	168.2(3)	F(2d)-As(1)-F(2)	91.7(2)
As(1)-F(1)	171.6(3)	F(2)-As(1)-F(1)	89.6(2)
C(1)-O(1)	123.1(4)	F(2c)-As(1)-F(1)	177.6(2)
O(1)-H(1)	88.7	O(1a)-C(1)-O(1)	119.9(1)
O...F	273.7(4)	C(1)-O(1)-H(1)	108.6

Festkörper mit C_3 -Symmetrie vor. Die C-O-Bindungslängen von $123.1(4)\text{ pm}$ sind mit denen von protonierter Ameisensäure ($125.5(5)$ und $123.9(6)\text{ pm}$ ^[11]) vergleichbar. Dagegen ist in neutraler Ameisensäure die C-O-Doppelbindung $122.2(2)\text{ pm}$ und die C-O-Einfachbindung $130.8(2)\text{ pm}$ lang.^[12] Dies läßt für **1** auf eine C-O-Bindungsordnung von ca. 1.5 und eine Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Kation schließen. Über die Sauerstoffatome bestehen kurze interionische Kontakte ($273.7(4)\text{ pm}$) zu Fluoratom von drei benachbarten Anionen (Abbildung 2). Entlang dieser O-F-Achsen sind auch die Wasserstoffatome angeordnet. Diese Kontakte zwischen Kationen und Anionen führen zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 3).

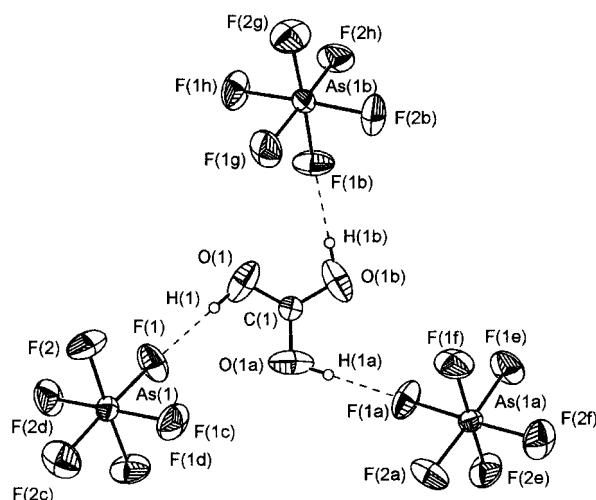


Abbildung 2. Struktur von **1**-AsF₆ im Kristall mit interionischen Kontakten und Atombezeichnungen.

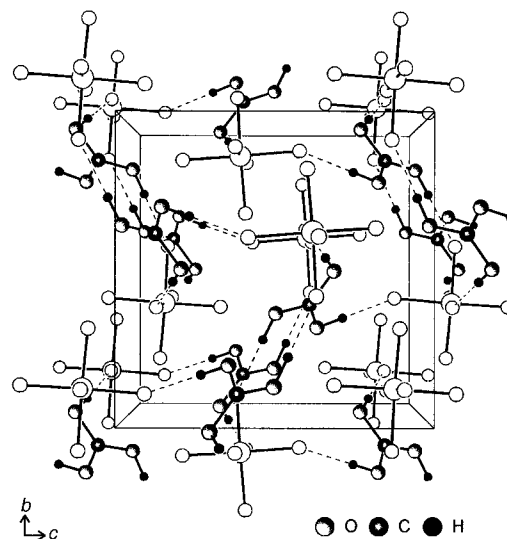


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallpackung von **1**-AsF₆.

Experimentelles

OC(Me₃SiO)₂ wurde nach Lit. [6] erhalten, AsF₃ aus den Elementen hergestellt und fraktionierend kondensiert, SbF₃ fraktionierend destilliert, HF und DF mit Fluor getrocknet.

In einem KEL-F-Reaktor^[13] wurden 3 mmol MF₃ (M = As, Sb) in ca. 5 g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei -196°C unter Schutzgas (N₂) 3 mmol OC(Me₃SiO)₂ zugegeben. Das Reaktionsgemenge wurde langsam auf -60°C erwärmt. Anschließend wurden die flüchtigen Substanzen (HF/DF/Me₃SiF) bei -60°C im dynamischen Vakuum entfernt. Es verblieb C(OX)₃⁺MF₆⁻ (X = H, D; M = As, Sb) als farbloser Feststoff.

Alternativ kann von NaOCO₂SiMe₃ ausgegangen werden. Bei gleicher Reaktionsführung wurde die Reaktionslösung bei -78°C 12 h stehen gelassen. Die Alkalimetallhexafluorometallate setzten sich dabei auf dem Reaktorboden ab. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile schied sich kristallines **1**-AsF₆ an der Gefäßwand ab.

Verwendete Geräte: Raman: Bruker-FT-Spektrometer IF66 mit Ramanzusatz, FRA-106-Neodym-YAG-Laser ($\lambda = 1064\text{ nm}$); IR: Bruker IFS 113v; NMR: Bruker DPX300; Röntgendiffraktometer: Nonius-Kappa-CCD ($1152 \times 1242\text{ Pixel}$).

Eingegangen am 11. September 1998 [Z12403]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 714–715

Stichwörter: Carbokationen • Kohlensäure • Schwingungsspektroskopie • Supersaure Systeme • Trihydroxycarbeniumsalze

- [1] T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 623–624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 603–604.
- [2] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1884–1889.
- [3] A. G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 752.
- [4] G. Gattow, U. Gerwarth, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 132–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 149–150.
- [5] R. Minkwitz, H. Hartl, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1681–1684.
- [6] R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 849–852.
- [7] G. Rasul, V. P. Reddy, L. Z. Zdunek, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2236–2238.
- [8] H. Egsgaard, L. Carlseb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 3403–3411.

- [9] J. R. Durig, W. H. Green, A. L. Marston, *J. Mol. Spectr.* **1968**, 2, 19–37.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**-AsF₆: Kristalle aus HF, kubisch, Raumgruppe *P*2₁3 (Nr. 198), *a* = 860.0(1) pm, *Z* = 4, *V* = 636.0(1) × 10⁶ pm³; $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.631 g cm⁻³, Kristallabmessungen = 0.18 × 0.18 × 0.18 mm³, MoK α -Strahlung (λ = 71.069 pm), $2\theta/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}}$ = 51.0°, *T* = 173(2) K; 3410 gemessene Reflexe, 384 unabhängige Reflexe, σ -Schranke 2.0; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 5.433 mm⁻¹, Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK, 35 freie Parameter, Wasserstoffatome nicht aus ΔF bestimmt, *R* = 0.0283, *wR* = 0.0659, *R* = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen *F*² für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = -0.332/0.343 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410089 angefordert werden.
- [11] R. Minkwitz, H. Hartl, S. Schneider, M. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1404–1410.
- [12] I. Nahringerbauer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 315–318.
- [13] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.

Eine konvergente Route zu metallorganischen Dendrimern aus Platin-Acetylid-Einheiten**

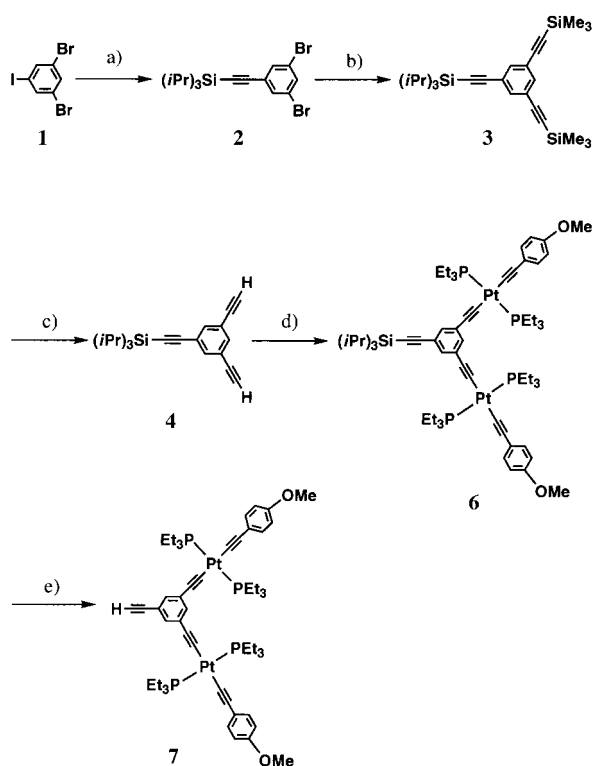
Kiyotaka Onitsuka, Masanori Fujimoto,
Nobuaki Ohshiro und Shigetoshi Takahashi*

Es besteht ein zunehmendes Interesse an der Entwicklung neuer Strategien zur Synthese wohldefinierter, nanometergroßer Makromoleküle mit spezifischen Funktionen. Dendrimere sind gleichmäßig verzweigt strukturiert und haben eine große, sphärische Gestalt; sie sind vielsprechend für Materialien mit neuartigen Eigenschaften.^[1] Eine Methode, die Dendrimere zu funktionalisieren, ist der Einbau von Übergangsmetallionen. Die meisten metallorganischen Dendrimere, über die bisher berichtet wurde, enthalten jedoch Metallionen entweder nur im Kern^[2] oder an der Oberfläche;^[3] metallorganische Dendrimere mit Übergangsmetallionen in jeder Generation sind bisher kaum untersucht worden.^[4] Da solche metallorganischen Dendrimere durch aufeinanderfolgende metallorganische Reaktionen aufgebaut werden, ist diese Strategie wegen der niedrigen Stabilität der metallorganischen Komplexe nur sehr eingeschränkt nutzbar.

Wir berichteten bereits über die Synthese von Platin-Acetylid-Dendrimern, in denen Triethynylmesitylen als verbrückender Ligand eingesetzt wurde, um einen 21kernigen Komplex aufzubauen, der ein Dendrimer der zweiten

Generation ist.^[5] Metall-Acetylid-Dendrimere lassen sich möglicherweise als Materialien mit neuartigen Eigenschaften einsetzen, zumal manche Metallacetylide einzigartige Eigenschaften aufweisen.^[6] Es wäre aber schwierig, die früher von uns angewendete Methode auf die Synthese von Dendrimern einer höheren Generation auszuweiten, da es, wenn keine Schutzgruppen eingesetzt wurden, großer Anstrengungen bedurfte, die resultierenden Dendrimere aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Hier berichten wir über eine effiziente Route zur Synthese eines metallorganischen Dendrimers mit Platin-Acetylid-Einheiten in der Hauptkette durch ein konvergentes Verfahren. Dabei kommen zwei Trialkylsilylschutzgruppen – Trimethylsilyl und Triisopropylsilyl – an der endständigen Acetylen-Einheit für die Synthese von Platin-Acetylid-Dendrimern zum Einsatz.^[7]

Die als verbrückende Liganden eingesetzten Triethynylbenzol-Derivate wurden, wie in Schema 1 dargestellt, geschützt. Die Behandlung von 1,3-Dibrom-5-iodbenzol **1** mit



Schema 1. Synthese von **7**. a) $\text{HC}\equiv\text{CSiPr}_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (kat.), CuI (kat.), Et_2NH , Raumtemperatur (RT), Ausbeute quantitativ; b) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (kat.), CuI (kat.), Et_3N , Benzol, Rückfluß, 90 %; c) K_2CO_3 (aq.), Aceton, Rückfluß, 95 %; d) $\text{Cl}(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**5** (2 Äquiv.)), CuI (kat.), Et_2NH , RT, 96 %; e) Bu_4NF , THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 95 %.

einem Äquivalent Triisopropylsilylacetylen bei Raumtemperatur führte in Anwesenheit eines $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ -Katalysators in Diethylamin zur selektiven Bildung des Mono-(silylethynyl)-Derivates **2**, das durch Reaktion mit einem Überschuß an Trimethylsilylacetylen in Triethylamin unter Rückflußbedingungen quantitativ in das Tri(silylethynyl)-Derivat **3** überführt wurde.^[8] Da eine Triisopropylsilylgruppe gegenüber Basen weniger reaktiv ist als eine Trimethylsilylgruppe,^[7] konnte diese mit K_2CO_3 in Aceton selektiv entfernt

[*] Prof. Dr. S. Takahashi, Dr. K. Onitsuka, M. Fujimoto, N. Ohshiro
Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki
Osaka 567-0047 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-8459
E-mail: takahashi@sanken.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas; Metal-assembled Complexes, No. 10149228).