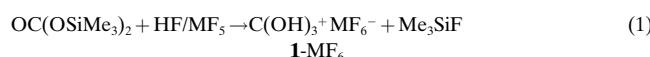


# Trihydroxycarbeniumhexafluorometallate: Salze der protonierten Kohlensäure

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.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Da Kohlensäure als Reaktant nicht zur Verfügung steht,<sup>[3, 4]</sup> haben wir in Anlehnung an die Synthese von protoniertem Wasserstoffperoxid<sup>[5]</sup> Kohlensäure-bis(trimethylsilyl)ester<sup>[6]</sup> mit den Supersäuren  $\text{HF}/\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) gemäß Gleichung (1) umgesetzt.



Die NMR-Spektren belegen,<sup>[2, 7]</sup> daß die Trimethylsilylgruppen abgespalten werden (in HF bei  $-60^\circ\text{C}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 11.7$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 166.8$ ), 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  $\text{Me}_3\text{SiF}$ , sondern auch der im Überschuß vorhandene, zugleich als Lösungsmittel verwendete Fluorwasserstoff bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden. Die hydrolyseempfindlichen Salze zersetzen sich oberhalb von  $-16^\circ\text{C}$  (**1**-AsF<sub>6</sub>) bzw.  $-4^\circ\text{C}$  (**1**-SbF<sub>6</sub>) quantitativ in CO<sub>2</sub> 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  $238 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet wurde.<sup>[8]</sup> Die erstaunliche Stabilität der Trihydroxycarbenium-Ionen wurde schon früher mit einer Resonanzstabilisierung über Oniumformen erklärt.<sup>[2]</sup>

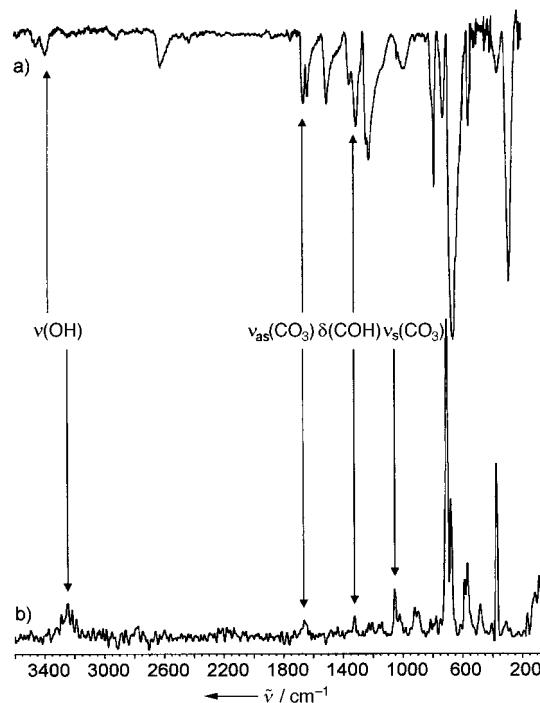


Abbildung 1. a) Feststoff-IR-Spektrum von **1**-SbF<sub>6</sub> ( $-40^\circ\text{C}$ ), b) Feststoff-Raman-Spektrum von **1**-AsF<sub>6</sub> ( $-70^\circ\text{C}$ ).

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

$\text{B}(\text{OX})_3^+$ <sup>[11]</sup>		$\text{C}(\text{OH})_3^+$				$\text{C}(\text{OD})_3^+$				Zuordnung (X = H, D)
X = H	X = D	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Raman	IR	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Raman	IR	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Raman	IR	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Raman	IR	
3245	2434		3457 vw		3409 b		2496 m		2486 w	$\nu_{\text{as}}(\text{OX})$
3220	2400		3390 vw							$\nu_{\text{as}}(\text{OX})$
3168	2377	n.b.		3254 wb		2382 m		2386 mb		$\nu_{\text{as}}(\text{OX})$
1440	1415		1663 w	1661 vw	1661 w	1630 vw	1633 w	1635 w	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$	
1365	1225		1635 w		1629 w		1611 w	1620 vw	1615 w	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$
1185	910		1352 w	1330 vw	1349 w		1199 w		1197 w	
1163	1013	1310 vw	1307 w		1309 w		1182 w	1258 vw	1185 w	$\delta(\text{COX})$
1077	835	1232 vw	1238 w	1235 vw			1124 w		1138 w	
878	832	1055 m		1056 m		1062 m		1065 m		$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3)$
818	650		1037 vw	1028 w	1035 vw		1032 vw		1035 vw	$\tau(\text{COX})$
808	560		989 wb		991 wb		925 vw	987 w	982 w	$\tau(\text{COX})$
625	665		804 w				801 w			$\gamma(\text{CO}_3)$
538	510		786 m	787 vw	785 m		790 m		798 m	$\delta(\text{CO}_3)$
498	460	721 m	728 w				722 w	724 w		$\delta(\text{CO}_3)$
		650 vs		698 vs		656 vs		698 vs		
		570 m	661 vs		704 vs		665 vs		702 vs	$\nu(\text{MF}_6^-)$
		283 s	573 m		380 s		574 s	284 s	567 m	
		285 s		374 s		293 m		374 s	389 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<sup>[9]</sup> (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  $200\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die für **1** charakteristische symmetrische C-O-Valenzschwingung wird in einem Bereich von 1055 bis  $1065\text{ cm}^{-1}$  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 Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von **1**-AsF<sub>6</sub> komplettiert (Tabelle 2).<sup>[10]</sup> Das Kation **1** liegt im

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**-AsF<sub>6</sub>.

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) pm sind mit denen von protonierter Ameisensäure (125.5(5) und 123.9(6) pm<sup>[11]</sup>) vergleichbar. Dagegen ist in neutraler Ameisensäure die C-O-Doppelbindung 122.2(2) pm und die C-O-Einfachbindung 130.8(2) pm lang.<sup>[12]</sup> 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) pm) zu Fluoratomen 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).

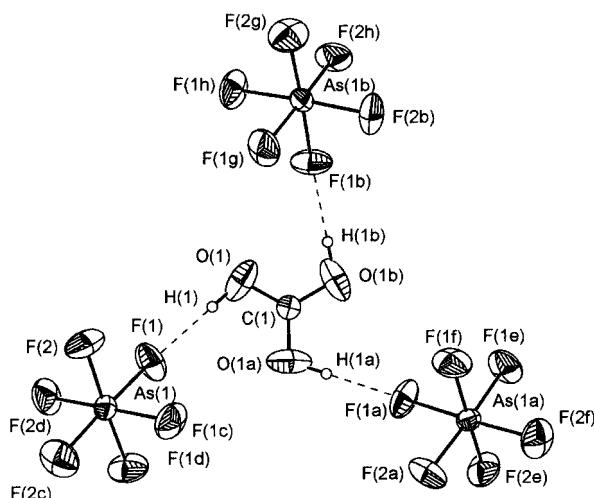


Abbildung 2. Struktur von **1**-AsF<sub>6</sub> im Kristall mit interionischen Kontakten und Atombezeichnungen.

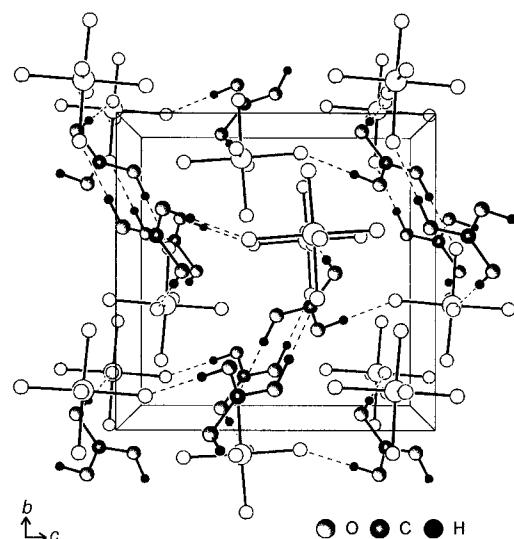


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallpackung von **1**-AsF<sub>6</sub>.

### Experimentelles

OC(Me<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub> wurde nach Lit. [6] erhalten, AsF<sub>5</sub> aus den Elementen hergestellt und fraktionierend kondensiert, SbF<sub>5</sub> fraktionierend destilliert, HF und DF mit Fluor getrocknet.

In einem KEL-F-Reaktor<sup>[13]</sup> wurden 3 mmol MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) in ca. 5 g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei  $-196^\circ\text{C}$  unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) 3 mmol OC(Me<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub> zugegeben. Das Reaktionsgemenge wurde langsam auf  $-60^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurden die flüchtigen Substanzen (HF/DF/Me<sub>3</sub>SiF) bei  $-60^\circ\text{C}$  im dynamischen Vakuum entfernt. Es verblieb C(OX)<sub>3</sub><sup>+</sup>MF<sub>6</sub><sup>-</sup> (X = H, D; M = As, Sb) als farbloser Feststoff.

Alternativ kann von NaOCO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ausgegangen werden. Bei gleicher Reaktionsführung wurde die Reaktionslösung bei  $-78^\circ\text{C}$  12 h stehengelassen. Die Alkalimetallhexafluorometallate setzten sich dabei auf dem Reaktorboden ab. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile schied sich kristallines **1**-AsF<sub>6</sub> an der Gefäßwand ab.

Verwendete Geräte: Raman: Bruker-FT-Spektrometer IFS66 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 Pixel).

Eingegangen am 11. September 1998 [Z 12403]  
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. Egggaard, 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**-AsF<sub>6</sub>: Kristalle aus HF, kubisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>3 (Nr. 198),  $a = 860.0(1)$  pm,  $Z = 4$ ,  $V = 636.0(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.631$  g cm<sup>-3</sup>, Kristallabmessungen =  $0.18 \times 0.18 \times 0.18$  mm<sup>3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm), 20/ $\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 51.0^\circ$ ,  $T = 173(2)$  K; 3410 gemessene Reflexe, 384 unabhängige Reflexe,  $\sigma$ -Schranke 2.0;  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 5.433$  mm<sup>-1</sup>, Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; SHELLS-86, SHELLXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK, 35 freie Parameter, Wasserstoffatome nicht aus  $\Delta F$  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<sup>-3</sup>. 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. Nahringbauer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 315–318.  
 [13] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.

## Eine konvergente Route zu metallorganischen Dendrimeren aus Platin-Acetylid-Einheiten\*\*

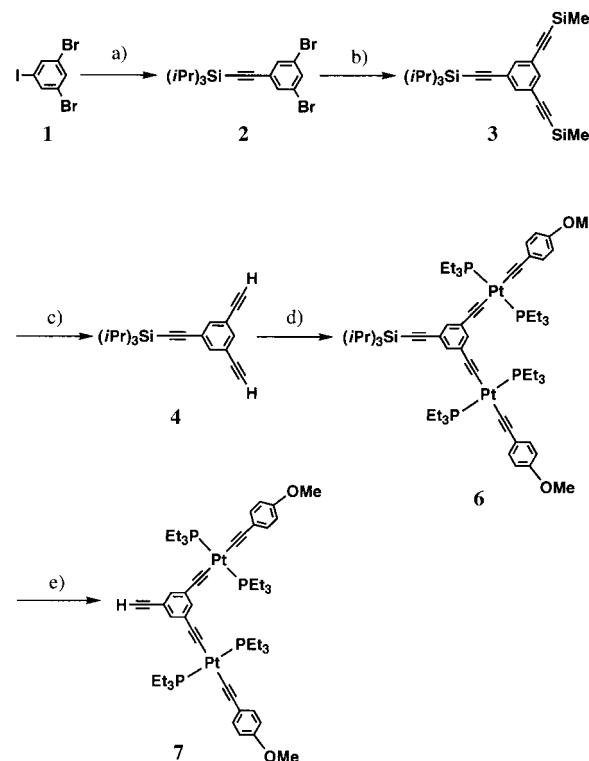
Kiyotaka Onitsuka, Masanori Fujimoto,  
 Nobuaki Ohshiro und Shigetoshi Takahashi\*

Es besteht ein zunehmendes Interesse an der Entwicklung neuer Strategien zur Synthese wohldefinierter, nanometer-großer Makromoleküle mit spezifischen Funktionen. Dendrimeren sind gleichmäßig verzweigt strukturiert und haben eine große, sphärische Gestalt; sie sind vielsprechend für Materialien mit neuartigen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Eine Methode, die Dendrimeren zu funktionalisieren, ist der Einbau von Übergangsmetallionen. Die meisten metallorganischen Dendrimeren, über die bisher berichtet wurde, enthalten jedoch Metallionen entweder nur im Kern<sup>[2]</sup> oder an der Oberfläche;<sup>[3]</sup> metallorganische Dendrimeren mit Übergangsmetallionen in jeder Generation sind bisher kaum untersucht worden.<sup>[4]</sup> Da solche metallorganischen Dendrimeren 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-Dendrimeren, in denen Triethylthiylmesitylen als verbrückender Ligand eingesetzt wurde, um einen 21kernigen Komplex aufzubauen, der ein Dendrimer der zweiten

Generation ist.<sup>[5]</sup> Metall-Acetylid-Dendrimeren lassen sich möglicherweise als Materialen mit neuartigen Eigenschaften einsetzen, zumal manche Metallacetylide einzigartige Eigenschaften aufweisen.<sup>[6]</sup> Es wäre aber schwierig, die früher von uns angewandte Methode auf die Synthese von Dendrimeren einer höheren Generation auszuweiten, da es, wenn keine Schutzgruppen eingesetzt wurden, großer Anstrengungen bedurfte, die resultierenden Dendrimeren 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 Trialkylsilyl-Schutzgruppen – Trimethylsilyl und Triisopropylsilyl – an der endständigen Acetylen-Einheit für die Synthese von Platin-Acetylid-Dendrimeren zum Einsatz.<sup>[7]</sup>

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



Schema 1. Synthese von **7**. a)  $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{Pr})_3$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (kat.),  $\text{CuI}$  (kat.),  $\text{Et}_2\text{NH}$ , Raumtemperatur (RT), Ausbeute quantitativ; b)  $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{Me})_3$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (kat.),  $\text{CuI}$  (kat.),  $\text{Et}_3\text{N}$ , Benzol, Rückfluß, 90%; c)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (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 Äquivalente),  $\text{CuI}$  (kat.),  $\text{Et}_2\text{NH}$ , RT, 96%; e)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , 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(silylethiyl)-Derivates **2**, das durch Reaktion mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen in Triethylamin unter Rückflußbedingungen quantitativ in das Tri(silylethiyl)-Derivat **3** überführt wurde.<sup>[8]</sup> Da eine Triisopropylsilylgruppe gegenüber Basen weniger reaktiv ist als eine Trimethylsilylgruppe,<sup>[7]</sup> konnte diese mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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).