

Das Reaktionsverhalten der N-Basen NH_3 , NC-NH_2 und NC-CN gegenüber EF_5 und EF_5/HF ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$)

Peter Buzek, Paul von Ragué Schleyer*

Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen, Henkestrasse 42, D-8520 Erlangen (Deutschland)

Thomas M. Klapötke* und Inis C. Tornieporth-Oetting*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Oktober 1992; akzeptiert den 21. Dezember 1992)

Abstract

The reaction of ammonia, cyanamide and cyanogen with arsenic pentafluoride in liquid SO_2 led to the formation of the adducts $\text{NH}_3 \cdot \text{AsF}_5$ (1), $\text{H}_2\text{N-CN} \cdot \text{AsF}_5$ (2) and $\text{NC-CN} \cdot \text{AsF}_5$ (3). Similarly, the compound $\text{NC-CN} \cdot \text{SbF}_5$ (4) was obtained from $(\text{CN})_2$ and SbF_5 in sulfur dioxide solution. The adduct 1 was treated with HF (excess) to give $\text{NH}_4^+ \text{AsF}_6^-$ in quantitative yield. Protonation of $\text{H}_2\text{N-CN}$ and $(\text{CN})_2$ with anhydrous HF in the presence of EF_5 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) afforded the salts $\text{H}_2\text{N-CN} \cdot \text{H}^+ \text{AsF}_6^-$ (5) and $\text{NC-CN} \cdot \text{H}^+ \text{SbF}_6^-$ (6), the latter being only stable in solution and existing in equilibrium with 4 (4/6=4:1). Fluorination of 2 with elemental fluorine in $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ solution (R-114) led to the formation of 3, $\text{NH}_4^+ \text{AsF}_6^-$ and (presumably) NF_3 . In order to assign the vibrational spectra (Raman) of 3 and 4, *ab initio* calculations were carried out on the HF/6-31G* theory level using $\text{NC-CN} \cdot \text{H}^+$ as a model for 3 and 4 (H^+ as a Lewis acid instead of AsF_5 or SbF_5 , respectively).

Zusammenfassung

Die Reaktion von Ammoniak, Cyanamid und Dicyan mit Arsenpentafluorid führt in flüssigem SO_2 zur Bildung der Addukt-Komplexe $\text{NH}_3 \cdot \text{AsF}_5$ (1), $\text{H}_2\text{N-CN} \cdot \text{AsF}_5$ (2) und $\text{NC-CN} \cdot \text{AsF}_5$ (3). Analog kann $\text{NC-CN} \cdot \text{SbF}_5$ (4) aus $(\text{CN})_2$ und SbF_5 in SO_2 -Lösung hergestellt werden. Verbindung 1 reagiert mit HF (Überschuß) zu $\text{NH}_4^+ \text{AsF}_6^-$ in quantitativer Ausbeute. Die Protonierung von $\text{H}_2\text{N-CN}$ bzw. $(\text{CN})_2$ mit wasserfreiem HF führt in der Anwesenheit von EF_5 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) zur Synthese der Salze $\text{H}_2\text{N-CN} \cdot \text{H}^+ \text{AsF}_6^-$ (5) und $\text{NC-CN} \cdot \text{H}^+ \text{SbF}_6^-$ (6), von denen letzteres nur in Lösung stabil ist und im Gleichgewicht mit 4 existiert (4/6=4:1). Die Fluorierung von 2 mit elementarem Fluor in $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ (R-114) führte zur Bildung von 3, $\text{NH}_4^+ \text{AsF}_6^-$ und (wahrscheinlich) NF_3 . Zur Zuordnung der Schwingungsspektren (Raman) von 3 und 4 wurden *ab initio*-Berechnungen auf dem HF/6-31G*-Niveau durchgeführt, wobei $\text{NC-CN} \cdot \text{H}^+$ als Modell für 3 und 4 verwandt wurde (H^+ als Lewis-Säure anstatt AsF_5 bzw. SbF_5).

Einleitung

Prinzipiell ist eine große Zahl von Koordinationsverbindungen des Stickstoffes bekannt, in dem N sowohl formal sp^- [1–16], sp^2 - [17–25] wie auch sp^3 -hybridisiert [26–28] vorliegt. Gut untersucht sind Additionsverbindungen des Acetonitrils, für die eine Symmetrienerniedrigung der Lewis-Säure-Einheit (EF_5 , $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Mo}, \text{W}$; EF_3 , $\text{E} = \text{B}$) von D_{3h} nach C_{3v} bzw. C_{4v} charakteristisch ist [1–5]. Ebenfalls wurden Addukt-Verbindungen von länger-kettigen Nitrilen und Dinitrilen beschrieben [7, 8]. Wir berichteten kürzlich über

die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten Malonsäuredinitril- und Dicyan- EF_5 -Komplexe ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) [29]. Obwohl zahlreiche weitere Beispiele interessanter Koordinationsverbindungen des AsF_5 bzw. SbF_5 mit sp -hybridisiertem Stickstoff existieren (z.B. $\text{CH}_3\text{SCN} \cdot \text{AsF}_5$ [14], $\text{F}_3\text{SN} \cdot \text{AsF}_5$ [16]), ist die Chemie der N-Addukte mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff limitiert. Lange bekannt sind Addukte des Pyridins [17–21] und des s-Triazins, $(\text{HCN})_3$, sowie einiger Halogen-substituierter Homologer [22–24, 30]. Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse (sp^2 -N) ist der Addukt-Komplex $\text{S}_3(\text{CN})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{AsF}_5$ [25]. Stabile Koordinationsverbindungen von sp^3 -hybridisierten N-Basen sind nur mit Borfluoriden beschrieben. So wurden $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ [26],

*Autor für Korrespondenz.

$N(CH_3)_3 \cdot BF_3$ [27] und $N(CH_3)H_2 \cdot BF_3$ [28] dargestellt und deren Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt. Sowohl N als auch B sind in diesen Komplexen erwartungsgemäß tetraedrisch koordiniert.

Intention

Anlaß zu den im folgenden geschilderten Untersuchungen war die Studie des Reaktionsverhaltens von AsF_5 (bzw. SbF_5) gegenüber NH_3 (sp^3) sowie H_2N-CN (sp, sp^3). Diese Untersuchungen wurden aufbauend auf den kürzlich von uns publizierten Ergebnissen zur Synthese und strukturellen Charakterisierung von $(CN)_2 \cdot SbF_5$ durchgeführt [29]. In der vorliegenden Arbeit soll nun eine weitergehende Diskussion der Raman-Spektren (exakte Zuordnung der Banden) durch Vergleich mit neu erhaltenen *ab initio*-Daten erfolgen. Hierzu wurde $NC-CN^+$ als Modell zugrunde gelegt, wobei darüberhinaus die Synthese eines Salzes dieses Kations versucht werden sollte.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **3**, **4**, AsF_5 und $(CN)_2$ erfolgte wie bereits früher beschrieben wurde [29–31]. Die Trocknung von HF (Union Carbide) wurde mittels BiF_5 , die von SO_2 (Messer Griesheim) mittels CaH_2 und die von NH_3 (Messer Griesheim) mittels Natrium durchgeführt. Cyanamid (Aldrich) wurde über P_4O_{10} bei $0^\circ C$ gelagert. F_2 (Solvay) wurde an aktiviertem NaF von HF befreit.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an i. Vak. abgeschmolzenen Proben unter dem Dampfdruck des jeweiligen Lösungsmittels. Zur Aufnahme der 1H NMR-Spektren diente ein Varian EM 360-Spektrometer (60 MHz), während die ^{19}F NMR-Spektren an einem Gerät des Typs Bruker SXP 4-100 (84,7 MHz) ohne Lock aufgenommen wurden. Die Meßtemperaturen, Lösungsmittel und Standardsubstanzen sind bei den jeweiligen Versuchen angegeben.

$NH_3 \cdot AsF_5$ (1)

In einen Einkugelkolben wurden nacheinander 0,083 g (4,86 mmol) NH_3 und 0,826 g (4,86 mmol) AsF_5 bei $-196^\circ C$ einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Ausbeute, 0,90 g (99%); $T_{dec} = 208^\circ C$. 1H NMR (60 MHz, SO_2 , TMS) δ : 5,70 (s); (60 MHz, AsF_3 , TMS): 5,57 (s); (60 MHz, DMSO- d_6 , TMS): 5,74 (s) ppm. ^{19}F NMR (84,7 MHz, DMSO- d_6 , $CFCl_3$) δ -42,8 (s) ppm. IR (Substanzpulver zwischen KBr-Platten, cm^{-1}): 3400 (w) ($\nu-NH$); 3330 (w) ($\nu-NH$); 3300 (w) ($\nu-NH$); 1405 (ms br) ($\delta-NH_2$);

855 (s), 700 (vs) ($\nu-AsF_{ax}$); 655 (s sh) ($\nu-AsF_{4,eq}$); 630 (vs) ($\nu-AsF_{4,eq}$); 375 (vs) ($\delta-AsF_5$). Keine reproduzierbaren Analysendaten aufgrund von (Arsen-) Nitridbildung.

$H_2N-CN \cdot AsF_5$ (2)

Auf eine Lösung von 0,588 g (13,98 mmol) H_2N-CN in 5 ml SO_2 wurden 2,379 g (14,00 mmol) AsF_5 bei $-196^\circ C$ kondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und Abpumpen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein weißer Feststoff. Ausbeute, 2,49 g (84%); $T_{dec} = 198^\circ C$. Analyse (Berechn.): $CH_2AsF_5N_2$ (2) (211,96): C, 5,97 (5,67); H, 0,97 (0,95); N, 13,00 (13,22)%. 1H NMR (60 MHz, SO_2 , TMS) δ : 5,97 (s, br) ppm. IR (Substanzpulver zwischen KBr-Platten, cm^{-1}): 3385 (m) ($\nu-NH$); 3300 (m) ($\nu-NH$); 2300 (s) ($\nu-CN$); 1455 (s) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 1245 (w) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 1125 (w) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 718 (vs) ($\nu-AsF_{ax}$); 700 (sh) ($\nu-AsF_{4,eq}$); 650 (s) ($\nu-AsF_{4,eq}$); 465 (m) ($\gamma-H_2HCN$); 380 (sh) ($\delta-FAsF_{4,wag}$); 365 (vs) ($\delta-AsF_{4,opp}$).

Reaktion von 1 zu $NH_4^+ AsF_6^-$

In ein 40-ml-Edelstahl-Reaktionsgefäß wurden auf 0,50 g (2,67 mmol) **1** und 0,120 g (6,00 mmol) wasserfreies HF kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde 12 h auf $50^\circ C$ erwärmt und anschließend 7 Tage bei $25^\circ C$ unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Nach Abpumpen des überschüssigen HF verblieb ein weißer Feststoff. Ausbeute, 0,55 g (99%). Analyse (Berechn.): AsF_6H_4N (206,95): H, 1,88 (1,95); N, 6,98 (6,77)%. 1H NMR (60 MHz, SO_2 , TMS) δ : 5,87 (t, $J = 55$ Hz) ppm. ^{19}F NMR (84,7 MHz, DMSO- d_6 , $CFCl_3$) δ : -57,5 (q, $J = 940$ Hz) ppm.

$H_2N-CN^+ AsF_6^-$ (5)

In einem Einkugelkolben wurden auf eine gefrorene Lösung von 0,280 g (6,66 mmol) H_2N-CN in 15 ml SO_2 nacheinander 0,133 g (6,66 mmol) HF und 1,132 g (6,66 mmol) AsF_5 bei $-196^\circ C$ kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde auf $-55^\circ C$ erwärmt und bei dieser Temperatur 30 min gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals 30 min nachgerührt. Nach Abpumpen aller flüchtigen Komponenten i. Vak. bei $25^\circ C$ verblieb ein weißer Feststoff, der 5 min i. Vak. getrocknet wurde. Ausbeute, 1,45 g (94%); $T_{dec} = 74^\circ C$. Analyse (Berechn.): $CH_3AsF_6N_2$ (5) (231,96): C, 5,00 (5,18); H, 1,66 (1,30); N, 11,88 (12,08). 1H NMR (60 MHz, SO_2 , TMS) δ : 10,12 (s, 1H); 7,08 (s br, 2H) ppm. IR (Substanzpulver zwischen KBr-Platten, cm^{-1}): 3300 (s, br) ($\nu-NH$); 3155 (s br) ($\nu-NH$); 2260 (w) ($\nu-CN$); 1698 (s) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 1660 (s) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 1560 (m br) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 1458 (w) ($\delta-NH_2$, $\delta-HNCN$); 700 (vs) (ν_3, AsF_6^-); 385 (vs) (ν_4, AsF_6^-).

$NC-CN H^+ SbF_6^-$ (6)

In einem NMR-Röhrchen wurden auf eine gefrorene Lösung (SO_2) von 0,492 g (2,270 mmol) SbF_5 nacheinander 0,046 g (2,30 mmol) HF und 0,119 g (2,28 mmol) $(CN)_2$ kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min auf 0 °C erwärmt und anschließend bei -20 °C NMR-spektroskopisch vermessen. 1H NMR (-20 °C, SO_2 , TMS) δ : 9,67 (s, (4), HF); 7,63 (s, br, (1), $NC-CN H^+$) ppm. Keine Analysendaten, da Zersetzung bei Raumtemperatur.

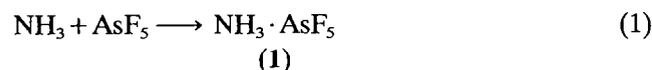
Reaktion von 2 mit F_2

Auf eine Suspension von 0,150 g (0,708 mmol) 2 in 5 ml $C_2F_4Cl_2$ (R-114) wurden bei -196 °C 0,038 g (1,00 mmol) F_2 kondensiert. Nach 3-tägigem Rühren bei 25 °C wurden bei -50 °C sämtliche flüchtigen Komponenten (R-114, F_2 , NF_3) i. Vak. abgepumpt und das gebildete 3 direkt in eine am Reaktionskolben ange-setzte Raman-Kapillare sublimiert (-196 °C). Ausbeute: $NH_4^+ AsF_6^-$, 0,075 (100%); $(CN)_2 \cdot AsF_5$ (3), 0,065 g (81%). Die IR-Daten von $NH_4^+ AsF_6^-$ sowie die Raman-Daten von 3 entsprechen den Literatur-Angaben bzw. den früher publizierten Werten [29].

Ergebnisse und Diskussion

Chemische Aspekte

Ammoniak reagiert mit stöchiometrischer Menge AsF_5 quantitativ zum schneeweißen Addukt $NH_3 \cdot AsF_5$ (1) [Gl. (1)], welches in NH_3 , HCN und $AsCl_3$ unlöslich, in SO_2 und AsF_3 schwer löslich und in DMSO, HMPT sowie Acetonitril relativ gut löslich ist.



Die Verbindung 1 konnte durch IR- sowie 1H - und ^{19}F -NMR-Daten charakterisiert werden. Das im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachtende Singulett bei -42,8 ppm entspricht in der chemischen Verschiebung erwartungsgemäße den Werten anderer AsF_5 -Addukte (z.B. 3, -48,8 ppm; $HCN \cdot AsF_5$, -47,3 ppm) [29]. Die Verbrennungsanalyse von 1 lieferte keine reproduzierbaren N/H-Werte, da die Verbindung aufgrund von Nitridbildung (AsN) nicht völlig rückstandsfrei verbrennt.

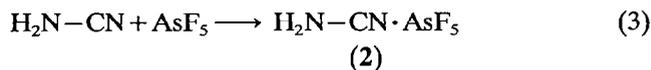
Die Umsetzung von frisch hergestelltem 1 mit wasserfreiem HF liefert in quantitativer Ausbeute Ammoniumhexafluoroarsenat [Gl. (2)], was darüberhinaus die Existenz des Addukt-Komplexes 1 bestätigt (Charakterisierung s. Exp. Teil).



Auch Cyanamid reagiert mit AsF_5 gemäß Gl. (3) in SO_2 -Lösung zu einem weißen, bei Raumtemperatur

stabilen Addukt-Komplex, $H_2N-CN \cdot AsF_5$ (2). Die Umsetzung von 2 mit einem weiteren Äquivalent AsF_5 führt nicht zu einer 1:2-Koordination [Gl. (4)]. Die Verbindung 2 konnte elementaranalytisch sowie durch IR- und 1H -NMR-Daten eindeutig charakterisiert werden.

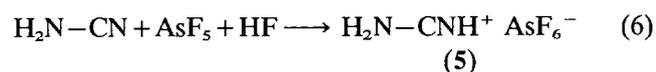
Die Darstellung von $(CN)_2 \cdot EF_5$ ($E=As, Sb$) erfolgte wie bereits früher beschrieben wurde [Gl. (5)] [29].



(3), $E=As$; (4), $E=Sb$

Im 1H -NMR-Spektrum zeigt 2 ein breites Singulett (5,97 ppm), welches, wie auch bei anderen AsF_5 -Addukten mit N-Basen [29], deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu unkoordiniertem Cyanamid (4,46 ppm) auftritt. Im Infrarot-Spektrum sind sowohl die Banden der NH- als auch die der CN-Streckschwingung zu höherer Wellenzahl verschoben, so daß daraus keine eindeutige Aussage getroffen werden kann, ob AsF_5 am Amin-Stickstoff (sp^3) oder am Nitril-Stickstoff (sp) koordiniert ist.

Um die Frage zu klären, an welchem N-Atom die Koordination erfolgt ist, wurde die Protonierung von Cyanamid untersucht. H_2N-CN reagiert gemäß Gl. (6) mit je einem Äquivalent HF und AsF_5 in SO_2 -Lösung zum Hexafluoroarsenat-Salz 5.



Während das IR-Spektrum von 5 zusätzlich zu den ν_3 - und ν_4 -Banden des AsF_6^- -Ions nur geringfügige Abweichungen der Wellenzahlen der Absorptionen des Kations im Vergleich zu freiem Cyanamid und 2 zeigt, weist das 1H -NMR-Spektrum große Unterschiede auf. Im 1H -NMR-Spektrum von 5 sind zwei Signale [10,12 ppm (s, 1H); 7,08 ppm (s br, 2H)] im Intensitätsverhältnis von 1:2 zu beobachten, entgegen der erwarteten Basizität von Aminen ($sp^3 > sp^2 > sp$) [32] deutet dies eindeutig darauf hin, daß die Protonierung am Nitril-Stickstoff erfolgt ist. Nach *ab initio*-Berechnungen (MP4/6-311++G(df, pd)//MP2/6-31+G**) [33] ist die Protonierung der CN- gegenüber der NH_2 -Gruppe um 24 kcal mol $^{-1}$ begünstigt. Als Protonenaffinität ergibt sich

rechnerisch ein Wert von $193,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der experimentell bestimmte Wert von $164 \text{ kcal mol}^{-1}$ muß daher stark angezweifelt werden [34], da die Erfahrung gezeigt hat, daß Protonenaffinitäten mit hoher Genauigkeit berechnet werden können; der maximal zu erwartende Fehler übersteigt in der Regel $\pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ nicht [35].

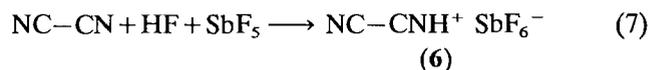
Entgegen der Erwartung ist die $C\equiv N$ -Bindung um $0,011 \text{ \AA}$ auf $1,171 \text{ \AA}$ verkürzt. Dies ist im Einklang mit einer geringfügigen Erhöhung von $\nu(C\equiv N)$ in **5** gegenüber Cyanamid. Ursache dafür ist eine starke Umhybridisierung am Nitrilstickstoff in **5**. In der Natural Population Analysis (NPA) [36] erhält man für N_{Nitril} in Cyanamid eine Hybridisierung von $sp(1,8)$ und $sp(1,0)$ in der protonierten Spezies. Auch für Kohlenstoff wird dieser Effekt beobachtet, jedoch in geringerem Ausmaß. Der höhere s-Anteil sollte zu einer deutlichen Kontraktion der CN -Bindung führen. Ein gegenläufiger Effekt ist dafür verantwortlich, daß die Verkürzung so gering ausfällt. Das lone pair am Amin-Stickstoff hat praktisch reinen p-Charakter und zeigt starke Wechselwirkungen mit $\pi^*(CN)$, was zur Bindungsverlängerung führt. Die $C-NH_2$ -Bindung wird um $0,062 \text{ \AA}$ auf $1,292 \text{ \AA}$ verkürzt und entspricht damit einer $C=N$ -Doppelbindung [vgl. $1,278 \text{ \AA}$ in Formaldimin (MP2/6-31+G**)]. Die $C-N-H$ -Einheit ist mit 155° deutlich gewinkelt. Die starke Tieffeldverschiebung beider Signale ist mit dem Vorliegen einer kationischen Spezies gut im Einklang und entspricht den chemischen Verschiebungen der isomeren Spezies $H_2C=N=NH^+$ [$7,22 \text{ ppm}$ (d); $14,10 \text{ ppm}$ (t)] [37].

Durch das Vorliegen von zwei Signalen im 1H -NMR-Spektrum von **5** konnte nachgewiesen werden, daß die Lewis-Säure H^+ , im Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen, am Nitril-Stickstoff koordiniert. Es wird daher angenommen, daß auch die Koordination von AsF_5 am Nitril-Stickstoff erfolgt ist, zumal auch sterisch diese Position deutlich begünstigt ist. Die Protonierung von Dicyan mittels HF unter Anwesenheit der Fluorid-Ionen-Akzeptoren AsF_5 bzw. SbF_5 führte nicht zur Bildung stabiler und isolierbarer Spezies des Typs $NC-CN^+ EF_6^-$ ($E=As, Sb$) (vergl.: Salze die das

Die Protonenaffinitäten wurden nach Standardmethoden der statistischen Thermodynamik nach folgender Gleichung berechnet: $-PA = \Delta H^{298} = \Delta E_{\text{elec}} - \Delta E_{\text{vib}}^{298} + \Delta E_{\text{rot}}^{298} + \Delta E_{\text{trans}}^{298} + \Delta(pV)^{298}$. Zur Bestimmung von $\Delta E_{\text{vib}}^{298}$ werden die $HF/6-31G^$ Frequenzen (skaliert mit 0,89) verwendet und auf 298 K korrigiert. Translations- und Rotationsanteil wurden klassisch zu $\Delta E_{\text{trans}}^{298} = -1,5RT = -0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{\text{rot}}^{298} = 0$ bestimmt. Unter Verwendung des Idealen Gasgesetzes ergibt sich für $\Delta(pV)^{298} = RT = -0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

$\Delta E_{\text{vib}}^{298}$: $(NCNH_2) = 21,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $(HNCNH_2^+) = 27,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $(NCNH_3^+) = 29,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. E_{elec} (MP4(STDQ)/6-311 + G(df, pd)//MP2/6-31+G**) [hartree]: $(NCNH_2) = -148,52273$, $(HNCNH_2^+) = -148,83834$, $(NCNH_3^+) = -148,80376$.

bezüglich der Valenzelektronen hochsymmetrische $HCNH^+$ -Kation enthalten, sind bekannt und in der kondensierten Phase existent) [38]. Allerdings gelang es, in Lösung NMR-spektroskopisch die Existenz des gemäß Gl. (7) gebildeten $NC-CN^+ SbF_6^-$ (**6**) nachzuweisen.

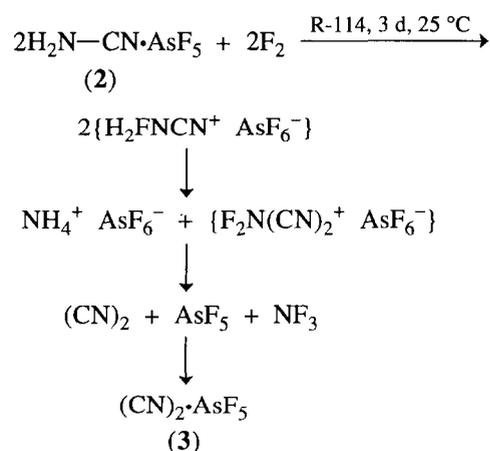


Verbindung **6** steht in SO_2 -Lösung mit dem Addukt **4** im Gleichgewicht (1H -NMR, s. Exp. Teil), wobei bei Isolierungsversuchen (auch aus reinem HF als Lösungsmittel) stets der Komplex **4** erhalten wurde.

Bei dem Versuch, $H_2N-CN \cdot AsF_5$ (**2**) mit elementarem Fluor oxidativ zu fluorieren, wurde ein Gemisch aus $NH_4^+ AsF_6^-$, $NC-CN \cdot AsF_5$ (**3**) und (wahrscheinlich) NF_3 erhalten (Schema 1). Ammoniumhexafluoroarsenat konnte quantitativ isoliert und sowohl analytisch wie auch IR-spektroskopisch identifiziert werden. Die Addukt-Spezies $NC-CN \cdot AsF_5$ (**3**) wurde durch Tieftemperatur-Sublimation aus dem erhaltenen Produktgemisch isoliert (s. Exp. Teil) und mittels Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie eindeutig identifiziert. Die beobachteten Ausbeuten an $NH_4^+ AsF_6^-$ (100%) und **3** (81%) lassen einen Reaktionsverlauf entsprechend des in Schema 1 gezeigten Mechanismus als sehr wahrscheinlich erscheinen, obwohl NF_3 aufgrund des großen Überschusses an Lösungsmittel bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnte.

Ab initio-Berechnungen

Die Umsetzung von Dicyan mit AsF_5 und SbF_5 führte auch im Überschuss der Pnikogenpentafluoride zur Darstellung der 1:1-Addukt-Komplexe **3** und **4** [Gl. (5)], von denen **4** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte [29]. Obwohl sich die $C\equiv N$ -Bindungsabstände in **4** für freies und koordiniertes CN deutlich



Schema 1. Möglicher Reaktionsverlauf für die Umsetzung von **2** mit Fluor.

unterscheiden (Abb. 1), weisen die Raman-Spektren von **3** und **4**, analog zu freiem $(CN)_2$, überraschenderweise jeweils nur eine Bande für die symmetrische und die asymmetrische CN-Streckschwingung auf (Abb. 1). Im Gegensatz hierzu zeigt das Malonsäuredinitril-Addukt $NC-CH_2-CN \cdot AsF_5$ im IR-Spektrum erwartungsgemäß zwei CN-Streckschwingungsbanden, von denen eine der freien (2358 cm^{-1}) und die andere der koordinierten CN-Einheit (2298 cm^{-1}) zugeordnet werden kann (Abb. 2) [29]. Um diesen scheinbaren Widerspruch aufklären bzw. besser verstehen zu können, sind als Modell (H^+ als Lewis-Säure) für **3** bzw. **4** und $NC-CH_2-CN \cdot AsF_5$ *ab initio*-Berechnungen für $NC-CN^+$ und $NC-CH_2-CN^+$ durchgeführt worden. Die Rechnungen erfolgten auf dem HF- und MP2-Niveau [33, 39].

Verbindung **4** konnte mittels *ab initio*-Methoden auf Hartree-Fock-Niveau berechnet werden (Abb. 1). Für C, N, F und H wurde der 6-31G*- und für Sb [40] ebenfalls ein split valence-Basissatz mit einem Satz *d*-

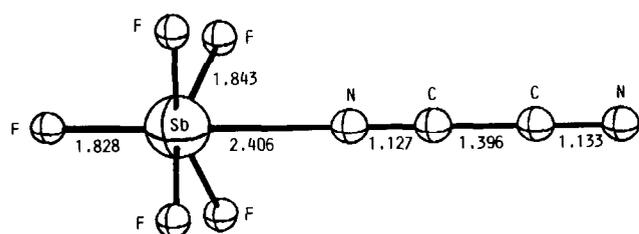
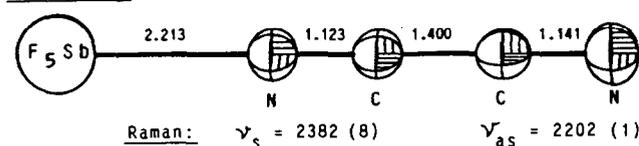


Abb. 1. Durch *ab initio*-Berechnungen (Hartree-Fock-Niveau) bestimmte Struktur von **4** (experimentelle Röntgen-Daten vgl. Abb. 3) (Abstände in Å).

X - R A Y :



H F / 6 - 3 1 G * :

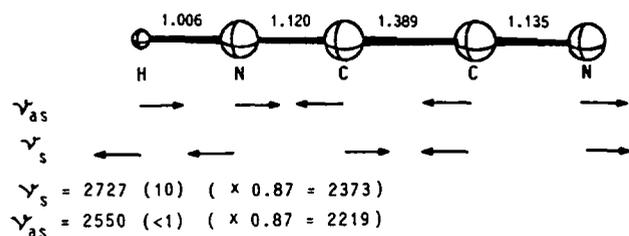


Abb. 2. Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Bindungsabstände und Wellenzahlen für die CN-Streckschwingung zwischen **4** (exp.) und $NC-CN^+$ (*ab initio*) (Abstände in Å, ν in cm^{-1}).

Funktionen (*d*-Exp.=0,21) verwendet. Eine Allelektronenrechnung für Sb ist zu aufwendig; daher kam ein Pseudopotential [40] zur Anwendung. Die Übereinstimmung mit der zu C_{4v} idealisierten Röntgenstruktur [29] ist sehr gut, mit Ausnahme des Sb-N-Abstandes. Rechnungen mit größeren Basissätzen und Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sollten auch hier zu besseren Ergebnissen führen, was jedoch durch die Größe des Systems beschränkt ist. Zur qualitativen Diskussion der Schwingungsspektren wurden daher zusätzlich Rechnungen am Modellsystem $NC-CN^+$ durchgeführt (Abb. 2). Auffällig ist, daß auf der Basis von *ab initio*-Berechnungen gezeigt werden konnte, daß auch in $NC-CN^+$ die CN-Streckschwingungen der unterschiedlichen CN-Einheiten miteinander gekoppelt sind, so daß für die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung jeweils nur eine Bande beobachtet werden sollte. Hierbei stimmen die berechneten Raman-Intensitäten ($\nu_s, 10$; $\nu_{es}, 1$) auch gut mit den experimentellen Befunden überein, wobei sowohl für **3** wie auch für **4** die symmetrische CN-Streckschwingung im Raman-Spektrum als sehr intensive Bande beobachtet wurde, während in beiden Fällen die asymmetrische Streckschwingung nur äußerst schwach (**4**, Abb. 1) bzw. nicht beobachtet (**3**) werden konnte. Die (willkürliche) Skalierung der für $NC-CN^+$ berechneten Raman-Banden mit dem empirischen Faktor von 0,87 liefert darüberhinaus auch bezüglich der Lage der Absorptionen gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie (Abb. 2). Selbst die für das $NC-CN^+$ -Kation berechneten Bindungslängen stimmen sehr gut mit den in **4** durch Röntgenbeugung ermittelten Abständen überein (Abb. 1) [29].

In Übereinstimmung mit den experimentellen IR-Daten für das Malonsäuredinitril-Addukt $NC-CH_2-CN \cdot AsF_5$ liefert die HF/6-31G*-Rechnung auch für die Modell-Verbindung $NC-CH_2-CN^+$ zwei unabhängige CN-Streckschwingungen jeweils für die koordinierte und freie CN-Einheit (Abb. 3). Hierbei sollte entsprechend der *ab initio*-Rechnung die Bande des freien CN bei höherer Wellenzahl (2653 cm^{-1}) im Vergleich zu der koordinierten CN-Einheit (2617 cm^{-1}) auftreten, wobei die der freien CN-Gruppe zuzuordnende Streckschwingung im IR-Spektrum deutlich intensiver als die der koordinierten CN-Einheit sein sollte (vgl. HF/6-31G*-Raman-Intensitäten: $\nu_{\text{koord.}}, 10$; $\nu_{\text{frei}}, 1$). Nach Kalibrierung der *ab initio*-Schwingungsdaten (s.o.) mit dem empirischen Faktor 0,885 (Abb. 3) können somit entsprechend der Lage der Absorptionen und nach dem Gang der Intensitäten die für $NC-CH_2-CN \cdot AsF_5$ im Streckschwingungsbereich im IR-Spektrum beobachteten Banden eindeutig wie folgt zugeordnet werden: $\nu_{\text{frei}} = 2358 \text{ cm}^{-1}$ (vs) und $\nu_{\text{koord.}} = 2298 \text{ cm}^{-1}$ (ms) (Abb. 3) [29]. Somit ist es auch mehr als wahrscheinlich, daß die Zuordnung der ν_{frei} - und der $\nu_{\text{koord.}}$ -Schwin-

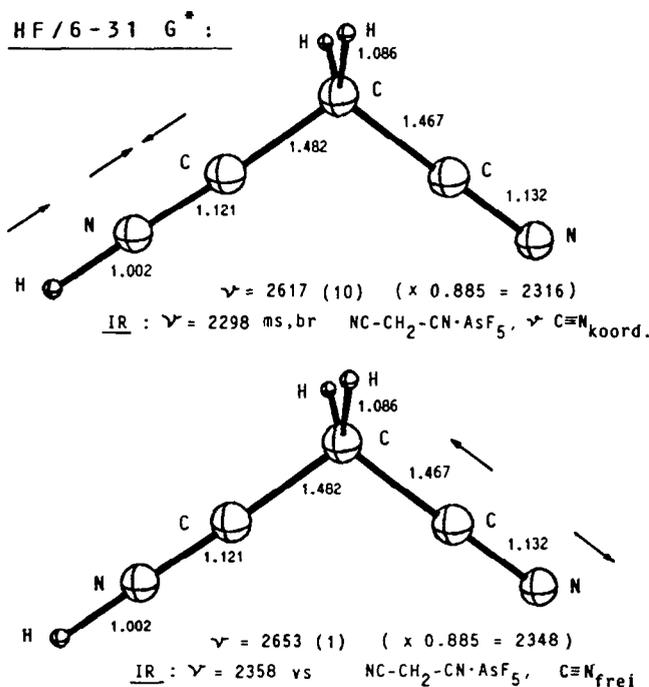


Abb. 3. Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Wellenzahlen für die CN-Streckschwingungen in NC-CH₂-CN-AsF₅ und in NC-CH₂-CNH⁺ (ν in cm⁻¹).

gungsbanden der in der Literatur beschriebenen Verbindung NC-(CH₂)₄-CN·SbCl₅ vertauscht sind [7].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg 'Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen') für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Solvay Fluor und Derivate GmbH für eine Chemikalienspende (R-114). Herrn Dr U. Salzner und Herrn Dr H. Vencik danken wir für viele fruchtbare Diskussionen.

Literatur

- 1 J.L. Hoard, T.B. Owen, A. Buzzell und O.N. Salmon, *Acta Crystallogr.*, **3** (1950) 130.
- 2 D.M. Byler und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2697.
- 3 D.M. Byler und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1412.
- 4 L. Kolditz und W. Rehak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **342** (1966) 32.
- 5 H. Binas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352** (1967) 271.
- 6 N. Bao und J.M. Winfield, *J. Fluorine Chem.*, **50** (1990) 339.
- 7 M. Masson, Z.A. Payne und M.J.F. Leroy, *Spectrochim. Acta*, **33A** (1977) 37.

- 8 M.A.I. El-Erian, P.G. Huggett und K. Wade, *Polyhedron*, **10** (1991) 2131.
- 9 K. Kawai und I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, **25A** (1969) 1265.
- 10 E. Allenstein und A. Schmidt, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 1286.
- 11 K. Kawai und I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, **25A** (1969) 263.
- 12 M. Broschag und T.M. Klapötke, *Polyhedron*, **11** (1992) 443.
- 13 E.F. Apple und T. Wartik, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 6158.
- 14 R. Minkwitz, M. Koch und J. Nowicki, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **590** (1990) 93.
- 15 R. Minkwitz, J. Nowicki, B. Jahnkow und M. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596** (1991) 77.
- 16 O. Glemser und R. Mews, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 904.
- 17 K. Iijima, T. Noda, M. Maki, T. Sasase und D. Shibata, *J. Mol. Struct.*, **144** (1986) 169.
- 18 K. Töpel und K. Hensen, *Acta Crystallogr.*, **37B** (1981) 969.
- 19 N. Farjan und R. Contreras, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1987) 771.
- 20 E.L. Muetterties, T.A. Bither, M.W. Farlow und D.D. Coffman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16** (1960) 52.
- 21 L. Kolditz, in V. Gutmann (Hrsg.), *Halogen Chemistry*, Academic Press, London, New York, 1967, Vol. 2, S. 115.
- 22 E. Allestein, V. Beyl und K. Löhmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **381** (1971) 40.
- 23 H. Schachner und W. Sundermeyer, *J. Fluorine Chem.*, **18** (1981) 259.
- 24 S.J. Chen und R. Mews, *XIIIth Int. Sump. Fluorine Chem.*, Bochum, (1991), A-27.
- 25 H.-W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, T. Gries, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **41B** (1986) 162.
- 26 J.L. Hoard, S. Geller und W.M. Cashin, *Acta Crystallogr.*, **4** (1951) 396.
- 27 S. Geller und J.L. Hoard, *Acta Crystallogr.*, **4** (1951) 399.
- 28 S. Geller und J.L. Hoard, *Acta Crystallogr.*, **3** (1950) 121.
- 29 I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, T.S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher und K. Kowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 537.
- 30 I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, U. Behrens und P.S. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2055.
- 31 I.C. Tornieporth-Oetting, *Dissertation (Ph.D. Thesis)*, TU Berlin, Berlin, 1992.
- 32 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin/New York, 1988.
- 33 W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, J. Wiley, New York, 1986.
- 34 D.B. Beach, C.J. Eyermann, S.P. Smit, S.F. Xiang und W.L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 536.
- 35 D.J. DeFrees und A.D. McLean, *J. Comput. Chem.*, **7** (1986) 321.
- 36 A. Reed, R. Weinstock und F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 735.
- 37 J.F. McGarrity und D.P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 3961.
- 38 G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 863.
- 39 M.J. Frisch, M. Head-Gordon, G.W. Trucks, J.B. Foresman, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J.S. Binkley, C. Gonzalez, D.F. Defrees, D.J. Fox, R.A. Whitesite, R. Seeger, C.F. Melius, J. Baker, R.L. Martin, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, S. Topiol und J.A. Pople, *Gaussian 90, Revision F*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1990.
- 40 A. Bergner, W. Küchl, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuss, unveröffentlicht.