

Die Chelatbildung wird dadurch möglich, daß a) der Ni-koordinierte Phosphazenenstickstoff nicht planar^[4] und sehr ungleichmäßig (Winkel P²N¹P⁶ 123.0, P⁶N¹Ni 130.2, P²N¹Ni 95.4°; Winkelsumme 348.6°) umgeben ist, b) seine Bindungen im Ring (N¹—P² 1.649, N¹—P⁶ 1.635 Å) länger sind als die übrigen PN-Bindungen (1.581–1.591 Å) und c) an P² die Ligandenebene zur Cyclophosphazenebene nicht senkrecht ist (Diederwinkel 82.5°, während er sonst höchstens um 5° abweicht).

Cyclotri(λ⁵-phosphazan)dien-2-thione (3)

Die Lösung von Hydrido-cyclotri(λ⁵-phosphazen) (2) in Methylenchlorid wird nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Schwefel zum Sieden erhitzt. Nach ca. 10 min hat sich der Schwefel gelöst, und (3) scheidet sich feinkristallin ab (Ausbeute 90–95 %).

Methylthio-cyclotri(λ⁵-phosphazene) (4)

1 mmol (3) löst sich bei mehrstündigem Rühren in 10 ml Methylenchlorid und 3 ml CH₃I auf. Eindampfen der Lösung ergibt (4)-Hydriodid als festen Rückstand, woraus (4) durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Wasser (1:1) erhältlich ist (Ausbeute 82–88 %).

Cyclotri(λ⁵-phosphazan)dienthionato-Komplexe (5)

Zur Lösung von je 2 mmol (3) und Natrium-methanolat in 10 ml Methanol gibt man 1 mmol NiCl₂(H₂O)₆ (gelöst in 5 ml Methanol) oder PdCl₂ (heiß gelöst in 25 ml Acetonitril) oder (C₆H₅CN)₂PtCl₂ (gelöst in 10 ml Acetonitril). Im ersten und zweiten Fall bildet sich sofort, im dritten erst nach 10 min Kochen und Abkühlen ein feinkristalliner Niederschlag von (5), der aus Nitrobenzol umkristallisiert wird (Ausbeute 80–95 %).

Eingegangen am 12. April 1976 [Z 463]

CAS-Registry-Nummern:

- (2), R = CH₃: 18033-98-2 / (2), R = CH₃OC₆H₄: 59562-83-3 /
 (2), R = C₆H₅O: 18033-97-1 / (3), R = CH₃: 59562-84-4 /
 (3), R = CH₃OC₆H₄: 22779-75-5 / (3), R = C₆H₅O: 59562-85-5 /
 (4), R = CH₃: 59562-86-6 / (4), R = CH₃OC₆H₄: 22779-79-9 /
 (4), R = C₆H₅O: 59562-87-7 / (5), M = Ni, R = CH₃: 59671-82-8 /
 (5), M = Ni, R = CH₃OC₆H₄: 59671-83-9 /
 (5), M = Ni, R = C₆H₅O: 59671-84-0 / (5), M = Pd, R = CH₃: 59671-85-1 /
 (5), M = Pd, R = CH₃OC₆H₄: 59697-10-8 /
 (5), M = Pd, R = C₆H₅O: 59671-86-2 / (5), M = Pt, R = CH₃: 59671-87-3 /
 (5), M = Pt, R = C₆H₅O: 59671-88-4 / CH₃I: 74-88-4 /
 S₈: 10544-50-0 / ³¹P: 7723-14-0.

[1] 56. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 55. Mitteilung: A. Schmidpeter u. H. Eilerz, Chem. Ber. 109, Nr. 9 (1976).

[2] A. Schmidpeter u. C. Weingand, Z. Naturforsch. 24b, 177 (1969).

[3] F. R. Ahmed, Acta Crystallogr. B, im Druck.

[4] Vgl. hingegen die Strukturbeurteilung an Nichtchelate-Metallkomplexen von Cyclophosphazenen: J. Trotter u. S. H. Whitlow, J. Chem. Soc. A 1970, 455; W. C. Marsh u. J. Trotter, ibid. A 1971, 1482.

Solvolyse des Hexafluorophosphat-Ions und Struktur von [Tris(μ-difluorophosphato)-bis(η-pentamethylcyclopentadienylrhodium)]hexafluorophosphat^[**]

Von Stephen J. Thompson, Pamela M. Bailey, Colin White und Peter M. Maitlis^[*]

Beim Studium der neuen dikationischen Solvens-Komplexe (2) haben wir gefunden, daß das als Gegenion fungierende

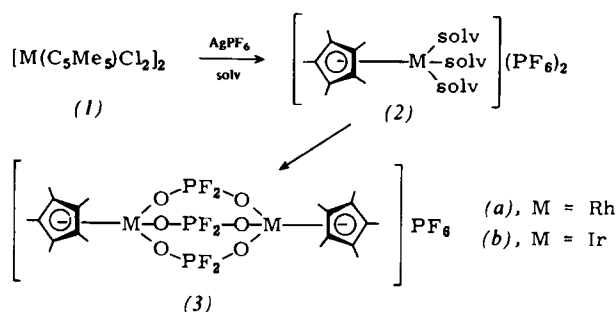
[*] Dr. S. J. Thompson, Dr. P. M. Bailey, Dr. C. White und Prof. Dr. P. M. Maitlis
 Department of Chemistry, The University
 Sheffield S3 7HF (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom S.R.C. sowie von I.C.I. Ltd. unterstützt. P. M. B. dankt der University of Sheffield für eine Junior Research Fellowship.

Hexafluorophosphat durch Solvolyse in Difluorophosphat umgewandelt werden kann, welches als Brückenligand in Komplexe des Typs (3) eingebaut wird. Die überraschend große Bereitschaft zu dieser Reaktion mahnt zur Vorsicht bei der Verwendung von PF₆[−] und ähnlichen Gegenionen, die bisher als praktisch inert galten.

Die Solvens-Komplexe (2) bilden sich aus den Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium- oder -iridium-Verbindungen^[1] (1) durch Umsetzung mit AgPF₆ in einem Solvens (solv). Solche mit solv = Acetonitril, Pyridin oder Dimethylsulfoxid lassen sich isolieren, andere mit solv = Aceton, Methanol oder Methylenchlorid sind nur in Lösung haltbar. Die Solvens-Liganden können in diesen Komplexen leicht ausgetauscht werden, z. B. führt die Reaktion mit Arenen zu [M(C₅Me₅(aren))]²⁺.

IR-spektroskopisch beobachtet man am Dimethylsulfoxid-Rhodium-Komplex O-Koordination, sowohl im Festkörper (Nujol-Suspension) als auch in Aceton-Lösung [ν(SO) 953 cm^{−1}], der entsprechende Iridium-Komplex hingegen liegt im festen Zustand O- und S-gebunden [ν(SO) 901, 1135 cm^{−1}; Nujol] und gelöst in Aceton sogar nur S-gebunden vor [ν(SO) 1128 cm^{−1}]^[2]. Dies deutet darauf hin, daß (Rh^{III}C₅Me₅) ein „härteres“ Koordinationszentrum ist als (Ir^{III}C₅Me₅).



Bei Versuchen, den Komplex (2a), solv = Me₂CO, zu isolieren sowie beim Erwärmen (50°C/12 h) der Lösung in Aceton erhielten wir als Produkt einer Zersetzungsreaktion den zweikernigen Komplex (3a) mit brückenbildenden PO₂F₂-Liganden. (3a) ist auch durch direkte Synthese aus (2a) und HPO₂F₂ darstellbar.

Das ³¹P-NMR-Spektrum (rel. 85proz. H₂PO₄ ext.) von (3a) zeigt für das Anion PF₆[−] ein Septett- (δ = −166.2 ppm, J_{PF} = 708 Hz) und für die Liganden PO₂F₂[−] ein Triplett-Signal (δ = −33.1 ppm, J_{PF} = 952 Hz) im Verhältnis 1:3, das ¹⁹F-NMR-Spektrum (rel. CF₃CO₂H ext.) zwei Dubletts (δ = −5.7 bzw. +3.4 ppm) im Verhältnis 1:1. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die zehn Methylgruppen äquivalent (Singulett bei δ = 1.65 ppm).

Das Salz [C₂₀H₃₀F₆O₆P₃Rh₂]⁺PF₆[−], M_r = 924.14, kristallisiert monoklin mit a = 10.186(5), b = 37.68(2), c = 12.82(2) Å; β = 98.06(1)°; V = 4872 Å³; d_{ber} = 1.889, d_{exp} = 1.83 g/cm³; Z = 6; Raumgruppe P2₁. Auf einem Stoe-ADI2-Diffraktometer wurden mit MoK_α-Strahlung im Bereich 6.5° ≤ 2θ ≤ 50° 4210 unabhängige Reflexe, I ≥ 3σ(I), gemessen. Bei der Strukturbestimmung und -verfeinerung nach üblichen Methoden bis zum R-Wert 0.112 erscheinen einige der Fluoratome in der Differenz-Fourier-Synthese als fehlgeordnet. Es ist noch nicht gelungen, die O- und F-Atome der PO₂F₂[−]-Liganden zu unterscheiden, und die Formulierung von (3a) mit O,O'-Koordination beruht vor allem auf dem ¹⁹F-NMR-Spektrum [bis −90°C nur Dublett aufgrund von ³¹P-Kopplung; keine Kopplung mit ¹⁰³Rh (100%, I = 1/2)].

Gewöhnlich wird das Hexafluorophosphat-Ion für besonders stabil gehalten. So findet selbst in 6 M HCl bei 45°C nur sehr langsam Hydrolyse zu Phosphat statt^[3], in alkalischer Lösung läuft diese Umwandlung sogar noch langsamer ab^[4, 5]. Eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch Metall-

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

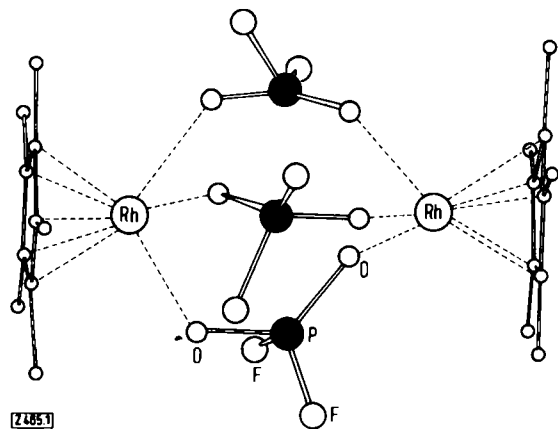


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3\text{RhC}_5\text{Me}_5]^+$ in (3a).

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 Difluorophosphat-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. Tul'chinskii, 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 Bleiglas Kapillare im Kaltgas-Strom durch kontrollierte Führung einer Heizdrahtschleife einen ca. 130 mg schweren Einkristall des Bromwasserstoffdihydrats $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{P}2_1/\text{c}$ 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)

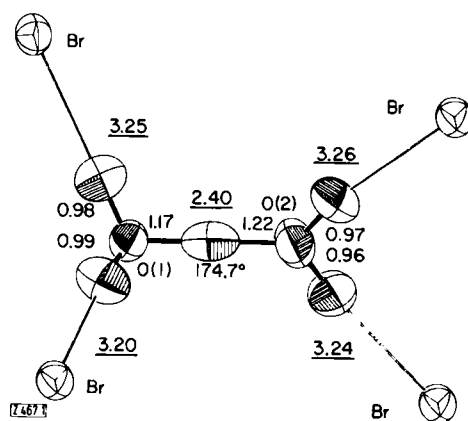


Abb. 1. Das Kation H_5O_2^+ in Bromwasserstoff-dihydrat. Atomabstände in \AA , unterstrichene Werte für Abstände zwischen O- und Br-Atomen: Standardabweichung 0.01 \AA (für den angegebenen Winkel 0.8°).

Abbildung 1 zeigt das Diaquahydrogen-Kation mit vier symmetrieäquivalenten 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,