

$[(\eta^3\text{-P}_3)\text{Rh}(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)]$ **3**^[6]
 $[(\eta^4\text{-}(r\text{BuCP})_3)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)]$ **4a**, R = H; **4b**, R = Me^[7]

Die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß bei **2b** die beiden Fünfringe sowie die P_4 -Einheit eben und parallel angeordnet sind (Abb. 1). Während der P1-P2-Abstand

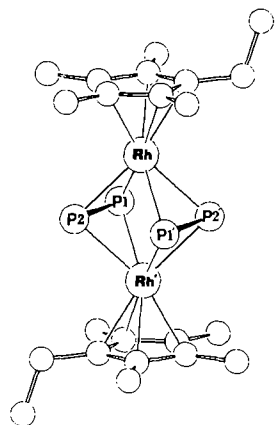


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh...Rh' 3.324(1), Rh-P1 2.418(1), Rh-P2 2.413(1), Rh-P1' 2.416(1), Rh-P2' 2.418(1), Rh-C 2.198(4)-2.220(4), P1-P2 2.052(2), P1...P2' 2.845(2), C_(r)-C_(r) 1.414(6)-1.438(6), C_(r)-C_(t) 1.493(7)-1.513(6), Rh-L_(centr.) 1.851, Rh-P_(centr.) 1.662; P1-P2-P1' 90.0(1), P2-P1-P2' 90.0(1), Rh-P1-Rh' 86.9(1), Rh-P2-Rh' 86.9(1), P1-Rh-P2 50.3(1), P1-P2-Rh 65.0(1), P2-P1-Rh 64.8(1). (r) = Ring, (t) = terminal, L = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$.

(2.052(2) Å) der kurzen Seite des P_4 -Rechtecks im typischen Bereich^[4] für $\mu, \eta^2\text{-P}_2$ -Einheiten liegt, findet man für dessen lange Seite (P1...P2' 2.845(2) Å) einen Abstand, der mit dem der „kurzen“ P...P-Seite (2.849(5) Å) des P_4 -Trapez von **5**^[9] nahezu übereinstimmt; dieser Wert ist gerade noch dem Bereich von „langen“ P-P-Abständen (2.4–2.8 Å) bei Metallphosphiden^[10] zuzuordnen. Das RhP_4Rh -Gerüst von **2** läßt sich als molekulares Pendant zum dreidimensional verknüpften NbP_4Nb -Fragment der NbPS-Festkörperstruktur betrachten^[11]. Während **2b** als zweiker-niger Sandwichkomplex mit zwei 4e-Donor- $\mu, \eta^2\text{-P}_2$ -Ligan-den (d.h. 18 Valenzelektronen (VE) pro Rh-Atom) angesehen werden muß, sind beim Cobalt-Analogen **6**^[12] die Bin-dungsverhältnisse komplizierter. Röntgenstrukturanaly-

$\text{cis}-[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{MoP}_3(\text{Cr}(\text{CO})_5)]_2$ **5**^[9]

$[(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\text{P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$ **6**^[12]

$[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-}(r\text{BuCP})_3)]_4$ **7**^[14]

tisch findet man zwei unabhängige Moleküle in der Ele-mentarzelle^[12], deren Co-Co-Abstand jeweils ca. 3.1 Å be-trägt. Der P_4 -Brückenligand bildet hier ein „langes“ (ähn-lich dem von **2b**) und ein „kurzes“ (32 VE-Tripeldecker mit cyclo-P_4 ?) Rechteck, deren P-P-Mittelwerte nahezu exakt dem Abstand von 2.38 Å in der kubischen (metalli-schen) Modifikation^[13] des schwarzen Phosphors entspre-chen ($\bar{d}(\text{P-P})$ bei **2b** = 2.45 Å). Der Rh-Rh'-Abstand von **2b** (3.324(1) Å) ist deutlich länger als $\bar{d}(\text{M-M})$ bei Tripeldek-tern (2.63–2.73 Å) mit cyclo-P_5 -Mitteldeck und Metall-Metall-Wechselwirkung^[2,3]; der Rh-P-Mittelwert in **2b** (2.416 Å) ist größer als in **7** (2.335 Å)^[14].

Arbeitsvorschrift

2a, **b**: 650 mg (2.2 mmol) **1a** [15a] [600 mg (1.95 mmol) **1b** [15b]] und 547 mg (4.4 mmol) [483 mg (3.9 mmol)] P_4 werden in ca. 30 mL Xylol 8 h unter Rück-fluß gerührt. Die Reaktionslösung (sie enthält geringe Mengen an unlösli-chen Anteilen) wird im Ölpumpenvakuum auf 10 mL eingeeengt, mit 3 g

Al_2O_3 (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 25 x 2.5 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges P_4 als gelblichen Vorlauf. Pentan-Toluol (1:1) eluieren **2a, b** als gelborange Fraktion. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum fallen **2a, b** als spektroskopisch reine, orange Pulver an. Umkristallisiert aus Pentan (ca. -18°C) bildet **2a** nadel-förmige, **2b** quaderförmige, orange Kristalle. Ausbeute **2a**: 207 mg (31%) [**2b**: 190 mg (31%)].

Eingegangen am 4. November 1987 [Z. 2492]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 32627-01-3 / **1b**: 113035-21-5 / **2a**: 113035-19-1 / **2b**: 113035-20-4.

- [1] Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 330.
- [2] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* **98** (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 363.
- [3] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351; O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **6** (1987) 351.
- [5] ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS int.): **2a**: δ = 1.71 (sext., ³J(RhH) = ⁴J(PH) = 0.55 Hz); **2b**: δ = 1.70 (s, 24H), 2.27 (q, 4H), 0.79 (t, 6H). ³¹P{¹H}-NMR (80.82 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 85proz. H_3PO_4 ext.): **2a**: δ = -37.5 (t, ¹J(RhP) = 27.4 Hz); **2b**: δ = -40.4 (t, ¹J(RhP) = 27.0 Hz). EI-MS: **2a** (70 eV): m/z 600 (M^+ , 100%), P_4^+ (8.3%), P_3^+ (4.2) sowie wei-tere Linien; **2b** (18 eV): m/z 628 (M^+ , 100%), P_4^+ (15.4), P_3^+ (14.7) sowie weitere Linien.
- [6] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 183.
- [7] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737; siehe auch: P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Re-gitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644.
- [8] **2b**: monoklin, P_2/n , a = 7.9175(9), b = 8.2345(6), c = 19.4581(15) Å, β = 96.47(1)°, Z = 2, V = 1260.5(2) Å³, ρ_{ber} = 1.655 g cm⁻³, 1693 von 2074 unabhängigen Reflexen beobachtet ($\text{MoK}\alpha$, $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 50^\circ$). 180 verfeinerte Parameter, R = 0.027, R_w = 0.032. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 77.
- [10] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York 1974.
- [11] Ausführliche theoretische Untersuchungen: D. A. Keszler, R. Hoff-mann, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 118 und dort zitierte Literatur über verwandte Festkörperstrukturen (vgl. dazu auch [10] für MP- und MP₂-Strukturen).
- [12] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, noch unveröffentlicht; siehe auch O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 1140
- [13] J. C. Jamieson, *Science* **139** (1963) 1291.
- [14] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, C. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 844.
- [15] a) J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 393; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, unveröffentlicht.

Die Fluoronium-Ionen H_2F^+ und H_3F_2^+ : Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse**

Von Dietrich Mootz* und Klemens Bartmann

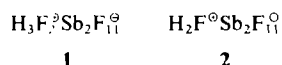
Oxonium-Ionen wie das H_3O^+ - und das H_5O_2^+ -Ion, aber auch wasserreichere Spezies, sind bezüglich ihrer Existenz, Struktur und Wasserstoffbrückenbindung in Festkörpern, vor allem in Hydraten starker Säuren, durch Kristallstruk-turbestimmung recht gut erforscht^[1]. Eine entsprechende

* Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. K. Bartmann
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

** Fluoride und Fluorsäuren, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsge-meinschaft gefördert. – 18. Mitteilung: D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Charakterisierung von Fluoronium-Ionen, insbesondere der Ionen $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$ und $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$, fehlte demgegenüber bisher gänzlich. Sie gelang jetzt erstmalig, und zwar an kristallinen Assoziaten im System Fluorwasserstoff-Antimonpentafluorid.

In diesem System als der stärksten bekannten flüssigen Supersäure^[2] ist nach einer IR-spektroskopischen Arbeit^[3] bei Konzentrationen bis zu 40 Mol-% SbF_5 das $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$ -Ion die vorherrschende kationische Spezies, während bei höherem SbF_5 -Gehalt das $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$ -Ion beobachtet wird. Zur Bildung fester Assoziate des Systems liegen in zwei Arbeiten^[4] weitgehend widersprüchliche Angaben vor. In ersten eigenen Untersuchungen konnten zwischen -20 und -30°C zwei Phasen mit 40 und 50 Mol-% SbF_5 , also mit den Summenformeln $3\text{HF} \cdot 2\text{SbF}_5$ und $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$, in Form von Einkristallen präpariert und durch Röntgenstrukturanalyse als Fluoronium-Salze **1** bzw. **2** charakterisiert werden^[5].



Das $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$ -Ion von **1** (Abb. 1) liegt auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe und hat damit *trans*-Konformation. Seine innere Wasserstoffbrücke ist mit einem $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abstand von $2.30(1) \text{ \AA}$ nur wenig schwächer als die stärksten bekannten Wasserstoffbrücken überhaupt ($\text{F} \cdots \text{F}$ bis herunter zu 2.26 \AA) in einer Reihe von Hydrogendifluoriden^[6] und Polyhydrogenfluoriden^[7]. Durch längere Wasserstoffbrücken von $2.41(1) \text{ \AA}$ sind die Kationen mit den Anionen zu unendlichen Ketten verknüpft. Das dioktaedrische $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{\ominus}$ -Ion ist ebenfalls zentrosymmetrisch; seine zentrale Fluorbrücke ist somit linear.

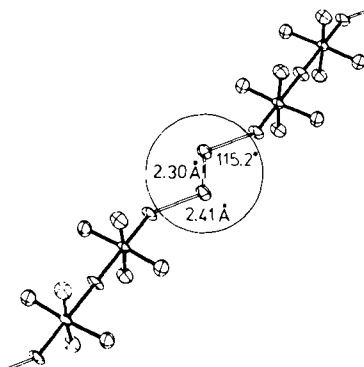


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Im Kreis das Fluoronium-Ion $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$ mit seinen Wasserstoffbrücken, jedoch ohne die bei der Strukturanalyse nicht lokalisierten Wasserstoffatome. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Struktur von **2** besetzen die Ionen allgemeine Lagen. Das $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$ -Ion zeigt mit sehr viel längeren und weniger abgestuften $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abständen zu den Anionen (sechs Abstände zwischen 2.64 und 2.78 \AA) Orientierungsfehlordnung. Der Brückenwinkel im Anion beträgt $144.2(3)^\circ$.

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 3424]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{H}_2\text{F}^{\oplus}$: 12206-67-6 / $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}$: 112482-61-8 / $\text{H}_3\text{F}_2^{\oplus}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{\ominus}$: 112482-63-0 / $\text{H}_2\text{F}^{\oplus}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{\ominus}$: 112482-64-1.

- [1] a) C. I. Ratcliffe, D. E. Irish in F. Franks (Hrsg.): *Water Science Reviews, An Annual Journal*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge 1986; b) I. Tæssler, *Acta Univ. Upsal. Absr. Uppsala Diss. Fac. Sci.* 591 (1981) 1; c) J.-O. Lundgren, I. Olovsson in P. Schuster, G. Zundel, C. Sanderof

(Hrsg.): *The Hydrogen Bond. Vol. II*, North-Holland, Amsterdam 1976, S. 471.

- [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Supercacids*, Wiley-Interscience, New York 1985, S. 48.
[3] B. Bonnet, G. Mascherpa, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 785.
[4] a) B. Bonnet, C. Belin, J. Potier, G. Mascherpa, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 281 (1975) 1011; b) V. K. Ezhov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972) 345.
[5] Kristallzucht und Strukturbestimmung: Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (D. Brodalla, D. Mootz, R. Boesc, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 316) in abgeschmolzenen Kapillaren aus Teflon PFA; Syntex-P₂-Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz; MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan. **1** bei -20°C : Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=1$; $a=5.268(4)$, $b=6.653(4)$, $c=7.479(5) \text{ \AA}$, $\alpha=115.90(5)$, $\beta=93.65(6)$, $\gamma=94.93(6)^\circ$; $2\theta_{\text{max}}=65^\circ$, 1465 unabhängige beobachtete Reflexe, $R=0.049$, keine Vorteile bei Verfeinerung in $P1$. **2** bei -155°C : $P2_12_12_1$, $Z=4$; $a=7.241(4)$, $b=9.704(3)$, $c=12.956(3) \text{ \AA}$; $2\theta_{\text{max}}=70^\circ$, 2159 unabhängige beobachtete Reflexe, $R=0.047$. Bedingt durch die stark streuenden Sb-Atome konnten in beiden Strukturen die zum Teil auch noch als fehlgeordnet anzunehmenden H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52728, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
[7] a) D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 159; b) J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6634.

Die Kristallstruktur der unterfluorigen Säure: Kettenbildung durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken**

Von Wolfgang Poll, Gottfried Pawelke, Dietrich Mootz* und Evan H. Appelman

Unterfluorige Säure, HOF, kann nur bei sehr tiefer Temperatur als Zwischenprodukt der bekannten Reaktion von Fluor mit Wasser zu Fluorwasserstoff und Sauerstoff isoliert werden^[1]. Sie ist die einzige bisher in kondensierter Phase rein erhaltene unterhalogenige Säure. Erste IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Festkörperstruktur von HOF^[2] führten zur Annahme einer Verknüpfung der Moleküle zu planaren Zickzack-Ketten durch Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$. Im Gegensatz hierzu machte eine neuere Interpretation der Daten, gestützt auch durch theoretische Modellrechnungen, Wasserstoffbrücken des Typs $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ wahrscheinlich^[3]. Die jetzt durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß die Moleküle durch Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ zu gewinkelten unendlichen Ketten verknüpft werden.

Die Probenbereitung war wegen des leichten und oft explosionsartigen Zerfalls der Substanz auch bei recht niedrigen Temperaturen schwierig. Ein Schlauch aus Teflon-PFA, dessen Mittelteil zu einer ca. 60 cm langen Kapillare ausgezogen war, wurde mit beiden Enden an ein Vakuumsystem angeschlossen, evakuiert und in flüssigen Stickstoff getaucht. In die eine Verengungsstelle wurde eine ca. einem Tropfen entsprechende Menge der im Kreislaufverfahren (nach ^[4]) präparierten Verbindung aus einer Kühl-

- [*] Prof. Dr. D. Mootz, Dr. W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf
Dr. G. Pawelke
Anorganische Chemie, FB 9, Universität - Gesamthochschule
Postfach 100127, D-5600 Wuppertal 1
Dr. E. H. Appelman
Chemistry Division, Argonne National Laboratory
9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

- [**] Fluoride und Fluorosäuren, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch ein „NATO Research Grant“, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, U. S. Department of Energy (E. H. A.) gefördert. 19. Mitteilung: D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3.