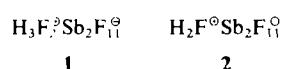


Charakterisierung von Fluoronium-Ionen, insbesondere der Ionen H_2F^\ominus und $H_3F_2^\ominus$, fehlte demgegenüber bisher gänzlich. Sie gelang jetzt erstmalig, und zwar an kristallinen Assoziaten im System Fluorwasserstoff-Antimonpentfluorid.

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 $H_3F_2^\ominus$ -Ion die vorherrschende kationische Spezies, während bei höherem SbF_5 -Gehalt das H_2F^\ominus -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 $3HF \cdot 2SbF_5$ und $HF \cdot SbF_5$, in Form von Einkristallen präpariert und durch Röntgenstrukturanalyse als Fluoronium-Salze **1** bzw. **2** charakterisiert werden^[5].



Das $H_3F_2^\ominus$ -Ion von **1** (Abb. 1) liegt auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe und hat damit *trans*-Konformation. Seine innere Wasserstoffbrücke ist mit einem F...F-Abstand von 2.30(1) Å nur wenig schwächer als die stärksten bekannten Wasserstoffbrücken überhaupt (F...F bis herunter zu 2.26 Å) in einer Reihe von Hydrogendifluoriden^[6] und Polyhydrogenfluoriden^[7]. Durch längere Wasserstoffbrücken von 2.41(1) Å sind die Kationen mit den Anionen zu unendlichen Ketten verknüpft. Das dioktaedrische $Sb_2F_{11}^\oplus$ -Ion ist ebenfalls zentrosymmetrisch; seine zentrale Fluorbrücke ist somit linear.

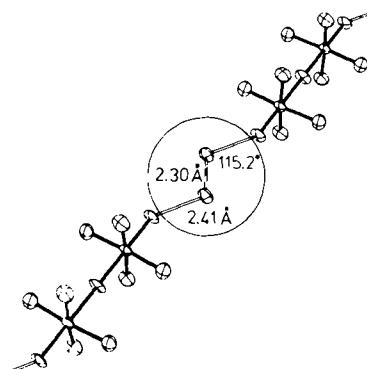


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Im Kreis das Fluoronium-Ion $H_3F_2^\ominus$ mit seinen Wasserstoffbrücken, jedoch ohne die bei der Strukturanalyse nicht lokализierten Wasserstoffatome. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Struktur von **2** besetzen die Ionen allgemeine Lagen. Das H_2F^\ominus -Ion zeigt mit sehr viel längeren und weniger abgestuften F...F-Abständen zu den Anionen (sechs Abstände zwischen 2.64 und 2.78 Å) Orientierungsfehlordnung. Der Brückenwinkel im Anion beträgt 144.2(3)°.

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2424]

CAS-Registry-Nummern:

H_2F^\ominus : 12206-67-6 / $H_3F_2^\ominus$: 112482-61-8 / $H_3F_2^\ominus Sb_2F_{11}^\oplus$: 112482-63-0 / $H_2F^\ominus Sb_2F_{11}^\oplus$: 112482-64-1.

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

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

- [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Superacids*, 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. Ezhev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972) 345.
- [5] Kristallzucht und Strukturbestimmung: Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 316) in abgeschmolzenen Kapillaren aus Teflon-PFA; Syntex-P2,-Diffaktometer mit Tieftemperaturzusatz; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan. **1** bei -20°C: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=1$; $a=5.268(4)$, $b=6.653(4)$, $c=7.479(5)$ Å, $\alpha=115.90(5)$, $\beta=93.65(6)$, $\gamma=94.93(6)$ °; $2\theta_{max}=65^\circ$, 1465 unabhängige beobachtete Reflexe, $R=0.049$, keine Vorteile bei Verfeinerung in **PI**. **2** bei -155°C: $P_{2,1,2,1}$, $Z=4$; $a=7.241(4)$, $b=9.704(3)$, $c=12.956(3)$ Å; $2\theta_{max}=70^\circ$, 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 O—H···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 O—H···F. Im Gegensatz hierzu machte eine neuere Interpretation der Daten, gestützt auch durch theoretische Modellrechnungen, Wasserstoffbrücken des Typs O—H···O wahrscheinlich^[3]. Die jetzt durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß die Moleküle durch Wasserstoffbrücken O—H···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 Vakuum-System 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.

falle (-78°C) einkondensiert. Anschließend wurde die Substanz als Flüssigkeit in einen für die Röntgenuntersuchungen geeigneten Teil der Kapillare gesaugt und dort wieder eingefroren. Nach dem Abschmelzen zu beiden Seiten der festen Probe wurde die nunmehr noch ca. 3 cm lange Kapillare zur mechanischen Fixierung in eine Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen und diese auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁), ausgerüstet mit einer Tieftemperaturanlage, montiert.

Zur Kristallzucht wurde die Probe bis auf einen winzigen Rest aufgeschmolzen und aus diesem Keim durch langsame Temperatursenkung (6 K/h), beginnend bei ca. -130°C , ein Einkristall gezogen. Nach seiner Abkühlung auf -160°C und der Ermittlung der Metrik und Symmetrie des Gitters wurden die Intensitäten der Reflexe einer Halbkugel im Bereich $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ (ω -Scan) vermessen. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur erfolgten nach den üblichen Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL (Nicolet) auf einem Rechner ECLIPSE S/140 (Data General)^[5].

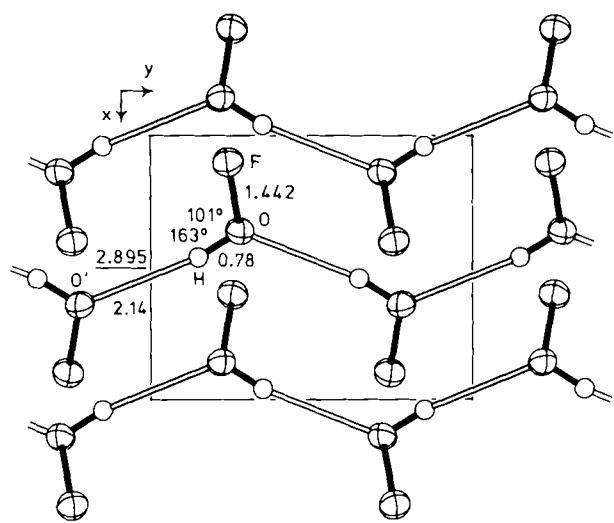


Abb. 1. Struktur von HOF im Kristall mit interatomaren Abständen [Å] und Winkeln (Abstand O...O' der Wasserstoffbrücke unterstrichen). Die Standardabweichungen betragen für die Abstände O-F und O...O' 0.001 Å, für O-H und H...O 0.02 Å und für die Winkel 1°. Das Atom O' entsteht formal aus dem Atom O durch eine 2i-Schraubung parallel zur b-Achse (Symmetrieebene 1-x, -1/2+y, 1/2-z). In der Darstellung benachbart erscheinende Ketten sind in der Höhe (z-Richtung) um eine halbe Gitterkonstante c gegeneinander versetzt. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Struktur des Moleküls im Kristall (Abb. 1) stimmt mit der im Gaszustand^[6] überein; lediglich die O-H-Bindung zeigt die bei Röntgenstrukturanalysen gegenüber dem Abstand der betreffenden Atomkerne methodisch bedingte Verkürzung. Der recht kleine Bindungswinkel kann durch intramolekulare Coulomb-Anziehung entgegengesetzter Ladungen des Wasserstoff- und des Fluoratoms verursacht sein. Vermutlich in Zusammenhang hiermit dominiert *intermolekular* als Protonacceptor eindeutig das *Sauerstoffatom*. Durch annähernd gestreckte Wasserstoffbrücken O-H...O werden die Moleküle zu gewinkelten Ketten verknüpft (Abb. 1). Die Ketten haben die Richtung [010]; entlang [100] alterniert ihre Polarität.

Eingegangen am 16. September 1987 [Z. 2430]

CAS-Registry-Nummer:
HOF: 14034-79-8.

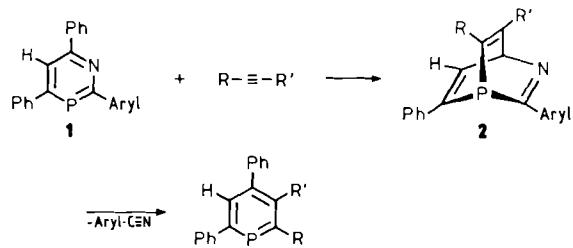
- [1] E. H. Appelman, R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4167.
- [2] E. H. Appelman, W. W. Wilson, H. Kim, *Spectrochim. Acta A* **37** (1981) 385; H. Kim, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1664.
- [3] K. O. Christie, *J. Fluorine Chem.* **35** (1987) 621.
- [4] E. H. Appelman, A. W. Jache, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1754.
- [5] Kristallographische Angaben: $a=4.075(1)$, $b=5.040(1)$, $c=5.939(2)$ Å; $P2_12_12_1$; $Z=4$; 329 beobachtete unabhängige Reflexe; $R=0.027$. Koordinaten (Atom x, y, z): F, 0.10128(9), 0.24300(9), 0.34039(9); O, 0.36012(12), 0.28006(11), 0.17792(11); H, 0.460(3), 0.149(4), 0.194(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52727, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] H. Kim, E. F. Pearson, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1; E. F. Pearson, H. Kim, *ibid.* **57** (1972) 4230.

Umsetzung von 1,3-Azaphosphininen mit 2-*tert*-Butyl-1-phosphaethin – 9-Aza-2,4,6-triphosphatetracyclo-[5.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]deca-8,10(1)-dien

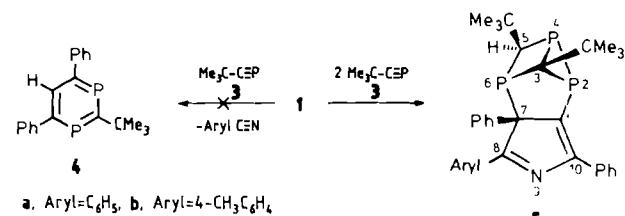
Von Gottfried Märkl*, Stefan Dietl, Manfred L. Ziegler und Bernd Nuber

Vor kurzem haben wir über die Synthese von 1,3-Azaphosphininen **1** aus 3-Azapyryliumsalzen durch O/P-Austausch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ berichtet^[1].

Im Gegensatz zu den Phosphininen, die nur mit hochreaktiven Alkin-Dienophilen (z.B. Hexafluorbutin) unter energischen Bedingungen Diels-Alder-Reaktionen zu 1-Phosphabarrelenen eingehen^[2], reagieren die 1,3-Azaphosphinine **1** mit allen bislang untersuchten Alkinen bereits unter milden Bedingungen zu den [4+2]-Cycloaddukten **2**. Diese primär gebildeten Heterobarrelene **2** spalten (substituiertes) Benzonitril ab und ergeben unter aromatisierender Cycloreversion die entsprechend substituierten Phosphinine^[3].



2-*tert*-Butyl-1-phosphaethin^[4] als Heteroalkin reagiert mit den bisher untersuchten 2,4,6-triarylsubstituierten 1,3-Azaphosphininen **1** bei $\approx 100^{\circ}\text{C}$ in Toluol (Bombenrohr) gänzlich anders. Massenspektrum und Elementaranalyse zeigen, daß sich **1** und **3** dabei im Molverhältnis 1:2 ohne Eliminierung von (substituiertem) Benzonitril umsetzen. Es kann also kein Folgeprodukt des 1,3-Diphosphinins **4** vorliegen.



[*] Prof. Dr. G. Märkl, S. Dietl

Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg