

Reaktionen von Ameisensäuremethylester in den supersauren Systemen XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und die Kristallstruktur von $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+\text{AsF}_6^-$

Rolf Minkwitz*, Frank Neikes und Dirk Rüttershoff

Dortmund, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 2000.

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von Ameisensäuremethylester in den supersauren Systemen XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) führt zu den Hydroxymethoxycarbenium-Hexafluorometallaten. Die hydrolyseempfindlichen und thermolabilen Salze werden schwingungs- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Sie sind unter inerten Bedingungen bei

-20°C wochenlang haltbar. $\text{HC}(\text{OCH}_3)(\text{OH})^+\text{AsF}_6^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 5,275(1) \text{ \AA}$, $b = 11,059(1) \text{ \AA}$, $c = 12,113(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 96,64(1)^\circ$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Reactions of Formic Acid Methyl ester in the Super Acidic System XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) and the Crystal Structure of $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+\text{AsF}_6^-$

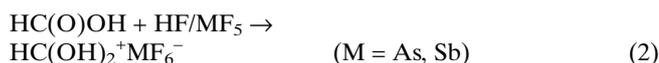
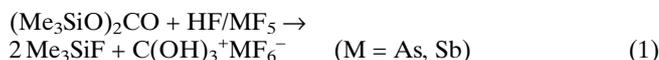
Abstract. The reaction of formic acid methyl ester in the superacidic system XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) leads to the hydroxy methoxy carbenium hexafluorometallates. The very hydrolysable and thermo labile salts are characterized by vibrational and NMR spectroscopic methods. Under inert conditions they are stable at -20°C for some weeks. $\text{HC}(\text{OCH}_3)(\text{OH})^+\text{AsF}_6^-$ crystallizes in the monoclinic space

group $\text{P}2_1/\text{c}$ (No. 14) with $a = 5.275(1) \text{ \AA}$, $b = 11.059(1) \text{ \AA}$, $c = 12.113(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 96.64(1)^\circ$ and four formula units per cell.

Keywords: Hydroxy methoxy carbenium; Crystal structure; Superacidic reaction; Vibrational spectroscopy; NMR spectroscopy

Einleitung

Die Untersuchungen über Hydroxycarbeniumionen als potentielle reaktive Zwischenstufen, besonders in der organischen Chemie, haben bis heute nicht an Bedeutung verloren. Zwar konnte *Olah* et al. eine Vielzahl von klassischen Carbeniumionen mittels NMR-Experimenten nachweisen und charakterisieren, aber die Isolierung und mögliche Einkristallröntgenstrukturanalysen ließen auf sich warten [1, 2]. Die Handhabung der meist hydrolyseempfindlichen und thermolabilen Substanzen wurde in der Vergangenheit immer wieder verbessert, so dass die Isolierung und Untersuchungen heute keine Schwierigkeiten mehr darstellen. So ist es in letzter Zeit gelungen, Di- und Trihydroxycarbeniumionen in Substanz zu isolieren und charakterisieren [3, 4].



* Prof. Dr. Rolf Minkwitz
Universität Dortmund, Fachbereich Chemie
Otto-Hahn-Strasse 6
D-44221 Dortmund

Dennoch bleibt die Frage offen, wie verändern sich die Eigenschaften von Carbeniumionen, wenn man die Liganden am zentralen Kohlenstoffatom variiert. Nachdem die Isolierung und Einkristallröntgenuntersuchung an methylsubstituierter Kohlensäure gelungen war, stellten wir uns die Frage, wie sich Carbeniumionen mit drei verschiedene Substituenten verhalten [5]. Dies war für uns der Anlass, gezielt die Darstellung und Isolierung von protoniertem Ameisensäuremethylester, als einfachsten Vertreter der dreifach verschieden substituierten Carbeniumionen, durchzuführen.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung und NMR-Spektren

Bei den Reaktionen von Ameisensäuremethylester mit XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bei -78°C erhält man farblose Feststoffe.



Sie zersetzen sich oberhalb von $+18^\circ\text{C}$ zu nicht weiter untersuchten Substanzen. Aufbewahrt unter Schutzgas bei -20°C , sind die in Schwefeldioxid löslichen Sub-

stanzen praktisch wochenlang unzersetzt lagerbar. Die $^1\text{H-NMR}$ Signale bei 12,69(s), 9,30(s) und 3,56(s) ppm für das $\text{HC(OH)(OCH}_3\text{)}^+\text{AsF}_6^-$ bzw. 12,45(s), 9,15(s) und 3,78(s) ppm für das $\text{HC(OH)(OCH}_3\text{)}^+\text{SbF}_6^-$ entsprechen den chemischen Verschiebungen literaturbekannter Hydroxy-, Methin- und Methylprotonen [6–10]. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden Signale bei 177 und 62 ppm für die Methin- und Methyl-Kohlenstoffatome registriert.

Schwingungsspektren der Hydroxymethoxycarbenium-Hexafluorometallate

In Tabelle 1 sind die Infrarot- und Raman-Spektren des Arsenates und des Antimonates, sowohl protoniert als auch deuteriert gegenübergestellt. Für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des Carbeniumions werden vergleichend die Frequenzen der Di- bzw. Trihydroxycarbenium-Ionen herangezogen [11]. In Abbildung 1 ist das IR- und Raman-Spektrum des Deuterohydroxymethoxycarbenium-hexafluoroarsenats abgebildet. Im typischen Bereich von 3107 bis 2969 cm^{-1} werden die C–H-Valenzschwingungen registriert. Die νOH -Schwingung wird auf Grund der großen Durchlässigkeit im IR und der geringen Intensität im Raman nicht beobachtet. Allerdings beobachtet man die νOD im Bereich von 2232 bis 2229 cm^{-1} . Wenn man die Produktregeln von Redlich-Teller als Näherung zu Grunde legt, dann liegt die Schwingungsfrequenz der νOH im Bereich der C–H Valenz-

schwingungen und ist durch diese intensiveren Linien verdeckt [12]. Die Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe werden zwischen 1448 und 1380 cm^{-1} detektiert. Die C–O-Valenzschwingungen werden typisch für C–O-Einfachbindungen zwischen 1460 cm^{-1} und 1347 cm^{-1} beobachtet. Für das Anion mit niedriger Lagesymmetrie werden die charakteristischen Schwingungsfrequenzen beobachtet.

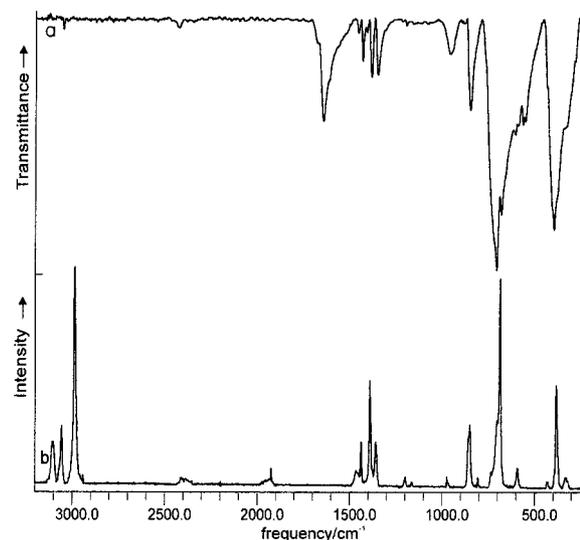


Abb. 1 Raman- und IR-Spektrum von $\text{HC(OD)(OCH}_3\text{)}^+\text{AsF}_6^-$

Tabelle 1 Schwingungsspektren

$\text{HC(OX)(OCH}_3\text{)}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{HC(OX)(OCH}_3\text{)}^+\text{SbF}_6^-$		$\text{HC(OX)(OCH}_3\text{)}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{HC(OX)(OCH}_3\text{)}^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnungsvorschlag
X = H		X = D		X = H		X = D		
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
3107(30)		3107(34)		3104(24)		3105(20)	3109	νCH
		3076(19)		3065(29)	3061	3076(13)		$\nu\text{H-CO}_2$
3065(28)		3056(34)	3056	3026(19)		3056(18)	3056	νCH
2993(100)	2967	2991(100)		2991(68)		2989(57)	2969	νCH
		2195(3)				2229(6)	2232	νOD
	1646		1642		1652		1645	νCO
1458(10)		1458(10)	1454	1459(7)	1459	1460(7)	1456	νCO
1445(9)		1445(8)				1448(5)	1443	δCH_3
1433(24)	1431	1433(20)	1429	1434(12)	1436	1434(12)		δCH_3
1402(26)	1400			1401(19)	1402			δCH_3
		1382(52)	1381	1389(8)	1395	1382(36)	1380	δCH_3
1351(10)	1346	1349(18)	1347	1353(9)	1348	1349(11)	1347	νCO
1173(4)	1167	1194(6)				1195(4)	1202	δHCO
1157(6)	1154	1158(6)			1160	1159(5)	1119	δHCO
		940(7)				933(4)		δCOX
				893(6)	882	895(10)	883	
845(53)	846	843(49)	843	848(35)	850	847(34)	848	δCOC
747(16)				746(8)	746			
672(80)	672	673(54)	674	661(100)	665	662(100)	665	δOCO
537(17)	540	540(12)	545	541(15)	541	544(7)	546	γHCO_2
415(10)		416(8)		405(11)		402(7)		
706(24)								νMF_6^-
698(96)	701	699(72)	699	652(27)		652(32)		νMF_6^-
				641(41)		642(31)		νMF_6^-
587(31)	587	587(22)	586	585(14)	590	586(11)	586	νMF_6^-
375(44)		375(40)		285(33)		286(28)		δMF_6^-
363(22)		363(18)		276(30)		277(25)		δMF_6^-

Kristallstruktur von HC(OH)(OCH₃)⁺AsF₆⁻

Hydroxymethoxycarbenium-hexafluoroarsenat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen a = 5,275(1) Å, b = 11,059(1) Å, c = 12,113(1) Å und β = 96,64(1)°.

Die endgültigen R-Werte [I > 2σ(I)] betragen R₁ = 0,0372 und wR₂ = 0,0799. Die Kristallstruktur wurde mittels der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F²) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome, sowie isotropen Auslenkungsparametern für die Wasserstoffatome. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und unabhängig verfeinert werden. Für die Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme aus dem SHELXTL-Paket, PLATON, MISSYM und PARST benutzt [13–18]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst, in Tabelle 3 sind die fraktionellen Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter aufgeführt. Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die Bindungslängen von C(1)–O(1) und C(1)–O(2) mit 126,4 und 126,0 pm unterscheiden sich nicht signifikant. Vergleicht man diese Abstände mit den C–O Bindungslängen des Dihydroxycarbenium-Kations, welche 125,5(5) und 123,9(6) pm betragen, dann kommt man zu dem Schluss, dass der Bindungsgrad zwischen einer CO-Einfach- und einer CO-Doppelbindung liegt [3]. Die sp²-Hybridisierung am Zentralatom, der planare Charakter des HCO₂-Fragmentes mit Winkeln um 120° und der Vergleich mit dem C=O-Abstand von 122,2(2) pm und des C–OH-Abstandes von 130,8(2) pm in Ameisensäure, lässt die Folgerung zu, dass die positive Ladung über die O(1)–C(1)–O(2)-Bindungen gleichmäßig verteilt ist [4]. Die C(2)–O(1)-Bindung liegt im erwarteten Bereich für eine normale C–O-Einfachbindung. Mit dem Wasserstoffatom H(5) der Hydroxylgruppe bildet das Hydroxymethoxycarbeniumion eine starke Wasserstoffbrückenbindung O(2)–H(5)···F(2) mit einem Abstand O(2)···F(2) von 254,5(4) pm. Durch diese Wasserstoffbrücke und weiteren nicht genannten Kontakten kommt es zu einer dreidimensionalen Verknüpfung. Der As–F-Abstand des an der Wasserstoffbrücke beteiligten Fluoratoms ist gegenüber den nichtbeteiligten Fluoratomen geringfügig um ca. 4 pm aufgeweitet. Das AsF₆⁻-Oktaeder ist leicht verzerrt, wobei die maximale Abweichung vom idealen Winkel nur 6,6° beträgt. Die As–F-Bindungslängen betragen im Mittel 170 pm, ähnlich denen in anderen Hexafluoroarsenaten [3, 11].

Experimentelles
Darstellung der Ausgangsverbindungen

HC(O)OCH₃ wird nach bekannten Literaturmethoden aus HCOOH und CH₃OH dargestellt [19]. AsF₅ wurde durch Direktfluorierung von As dargestellt, SbF₅ (Merck) zur Rei-

Tabelle 2 Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von HC(OH)(OCH₃)⁺AsF₆⁻

Molmasse/(g/mol)	249,98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a/pm	527,5(1)
b/pm	1105,9(1)
c/pm	1211,3(1)
β/°	96,64(1)
Volumen/Å ³	701,9(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Meßtemperatur/K	173(2)
Dichte (ber.)/Mg/m ³	2,366
μ/mm ⁻¹	4,913
λ(MoKα)	71,07
F(000)	480
Kristallabmessungen	0,26 × 0,23 × 0,2
Meßbereich	5° ≤ θ ≤ 58,98
Meßbereich (hkl)	-7 ≤ h ≤ 7; -14 ≤ k ≤ 14;
Relexzahl vor/nach Mittelung	5299/1708
R _{int}	0,0703
Anzahl der Variablen	121
wR ₂	0,0658
R (int.)	0,0372
R (ungewichtet)	0,0799
S	0,975
Max./min. Restelektronendichte	0,634 und -0,888 e Å ⁻³

Tabelle 3 Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} (pm² · 10⁻²)

Atom	x	y	z	U _{eq}
As(1)	0,1175(1)	0,21338(3)	0,07394(3)	0,0191(2)
F(1)	0,0757(4)	0,0825(2)	0,1246(2)	0,0340(6)
F(2)	0,3816(4)	0,1665(2)	0,0052(2)	0,0316(5)
F(3)	0,1712(4)	0,3431(2)	0,0213(2)	0,0357(6)
F(4)	-0,0727(4)	0,1844(2)	-0,0581(2)	0,0285(5)
F(5)	0,3193(4)	0,2410(2)	0,2032(2)	0,0306(5)
F(6)	-0,1381(4)	0,2603(2)	0,1413(2)	0,0329(5)
O(1)	0,4445(4)	0,0040(2)	0,3425(2)	0,0229(6)
O(2)	0,6231(5)	-0,0425(2)	0,1807(3)	0,0262(7)
C(1)	0,4456(7)	-0,0529(3)	0,2468(4)	0,0234(9)
C(2)	0,6591(9)	0,0817(4)	0,3741(5)	0,029(1)
H(1) ^{a)}	0,307(6)	-0,109(3)	0,228(3)	
H(2) ^{a)}	0,611(7)	0,121(3)	0,431(4)	
H(3) ^{a)}	0,804(8)	0,040(3)	0,394(4)	
H(4) ^{a)}	0,686(6)	0,128(3)	0,308(3)	
H(5) ^{a)}	0,616(8)	-0,081(4)	0,123(4)	

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

^{a)} H-Atome wurden isotrop verfeinert

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsabstände/pm und Bindungswinkel/°

As(1)–F(1)	170,4(2)	C(2)–O(1)–C(1)	117,84
As(1)–F(2)	175,6(2)	O(1)–C(1)–O(2)	120,49
As(1)–F(3)	171,1(2)	H(1)–C(1)–O(2)	121,32
As(1)–F(4)	171,0(2)		
As(1)–F(5)	171,4(2)		
As(1)–F(6)	171,2(2)		
C(1)–O(1)	126,4(4)		
C(1)–O(2)	126,0(4)		
C(1)–H(1)	100,7(34)		
C(2)–O(1)	148,3(5)		
O(2)···F(2) ^{a)}	254,5(4)		

Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte

Symmetrioperationen ^{a)} -x + 1, -y, -z

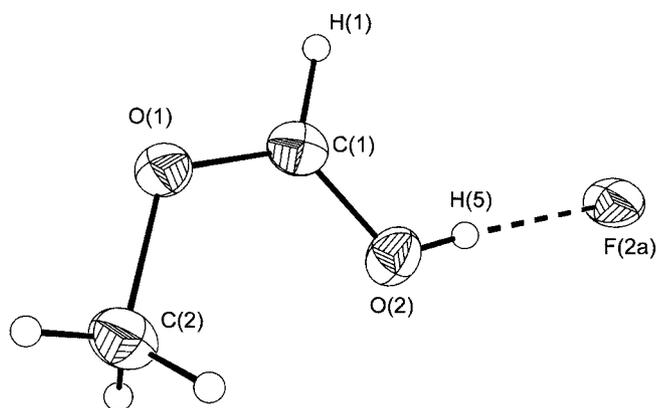


Abb. 2 Ansicht des Kations mit Wasserstoffbrückenbindung, Symmetrieoperationen: $-x + 1, -y, -z$

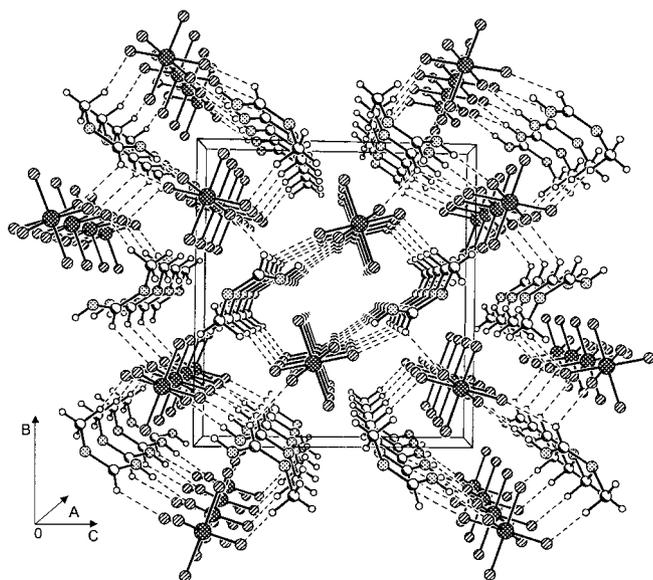


Abb. 3 Kristallstruktur mit Wasserstoffbrücken

nigung zweimal fraktioniert destilliert. DF wurde aus der Reaktion von D_2SO_4 mit CaF_2 erhalten und genau wie HF mit F_2 getrocknet. Flüchtige, Glas nicht angreifende Verbindungen wurden in Standardhochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Young) gehandhabt. Bei aggressiven Substanzen wurden Vakuumapparaturen aus Edelstahl mit Edelstahlstopfbuchsventilen (Hoke) verwendet. Die Handhabung hydrolyseempfindlicher Stoffe erfolgte unter Schutzgas (N_2) mittels Standardschlenktechnik. Die Reaktionen mit HF bzw. DF wurden in KEL-F-Reaktoren mit KEL-F-Ventilen durchgeführt [20]. Die Aufnahmen der Raman-Spektren erfolgten in einer kühlbaren Küvette bei $-78^\circ C$ an einem Jobin Yvon T64000-Spektrometer mit einer Anregung bei $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ (Ar^+ -Laser, Spectra Physics) [20]. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgte in kühlbaren Küvetten ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe an einem Bruker ifs113v Spektrometer [21]. Zur Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen wurden die Einkristalle unter

Schutzgas (N_2) bei $-70^\circ C$ in Glaskapillaren überführt. Die Aufnahmen erfolgten im Kaltgasstrom bei $-100^\circ C$ an einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer [22, 23]. Die NMR-Spektren wurden in SO_2 bei $-40^\circ C$ an einem Bruker DPX 300 mit d_6 -Aceton (extern) als Locksubstanz und TMS als externen Standard gemessen.

Darstellung der Hydroxymethoxycarbenium-hexafluorometallate

In einem mit F_2 getrockneten 30 ml Kel-F-Reaktor werden bei $-196^\circ C$ 1 mmol AsF_5 (SbF_5) kondensiert, anschließend werden bei $-196^\circ C$ 2 g HF (DF) aufkondensiert. Die Mischung wird zur Homogenisierung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 1 mmol $HC(O)OCH_3$ bei $-196^\circ C$ wird das Gemisch auf $-78^\circ C$ erwärmt und nach 10 min Reaktionszeit überschüssiges HF innerhalb von 48 h im dynamischen Vakuum entfernt. Die deuterierten Verbindungen erhält man analog durch Reaktion des Ameisensäuremethylesters im System DF/MF_5 , oder alternativ, indem man das protonierte Produkt viermal mit kleinen Mengen DF wäscht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 89, 1884.
- [2] G. A. Olah, P. W. Westerman, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1986.
- [3] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1404.
- [4] I. Nahrungbauer, *Acta Crystallogr.* **1978**, B 34, 315.
- [5] R. Minkwitz, F. Neikes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press **2000**.
- [6] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3591.
- [7] H. Hogeveen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor, C. MacLean, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1967**, 86, 687.
- [8] M. Seifert, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1993.
- [9] T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1045.
- [10] C. J. Pauchert, The Aldrich Library of NMR Spectra, Vol. 1 (Edition II), Aldrich Chemical Company INC., Milwaukee 1983.
- [11] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 714.
- [12] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme, Stuttgart 1982.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS release 3.4. An integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. For Nicolet R2m/V crystallographic systems Universität Göttingen.
- [14] A. L. Spek, The EUCLID Package In Computational Crystallography, ed. by D. Sayre, p. 528, Oxford, Clarendon Press 1982.
- [15] Y. LePage, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 264.

- [16] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1993**, 7, 95.
- [17] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**.
- [18] Kristallographische Daten (außer den Strukturfaktortabellen) der Struktur wurden in dem Cambridge [17] Crystallographic Data Centre unter CCDC-147785 hinterlegt. Kopien der Daten können bei Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (FAX: +44-1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) bezogen werden.
- [19] K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH, **1995**, 450.
- [20] A. Werner, Dissertation, Univ. Dortmund 1988.
- [21] L. Bayerdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 137.
- [22] Computing data collection, „Kappa CCD“ package by NONIUS BV, Roentgenweg 1, P.O. Box 811, 2600 AV Delft, The Netherlands.
- [23] Computing data reduction „DENZO + SCALEPACK“, Z. Otwinowsky & W. Minor, *Methods in Enzymology*, **1997**, 276, 307.