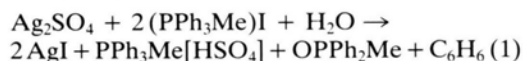


NOTIZEN

Synthese und Kristallstruktur von $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{HSO}_4]$ Synthesis and Crystal Structure of $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{HSO}_4]$ Fritjof Schmock, Aida El-Kholi,
Ulrich Müller* und Kurt DehnickeFachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgZ. Naturforsch. **43b**, 1069–1071 (1988);
eingegangen am 13. April 1988Triphenylmethylphosphonium Hydrogensulfate,
Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

$\text{PPh}_3\text{Me}[\text{HSO}_4]$ was prepared by the reaction of $(\text{PPh}_3\text{Me})\text{I}$ with silver sulfate in aqueous solution, OPPh_2Me and benzene being the by-products. The title compound was characterized by its IR spectrum as well as by an X-ray structure determination (1730 observed independent reflexions, $R = 0.043$). Crystal data: $a = 910.4(3)$, $b = 1587.8(4)$, $c = 1294.2(6)$ pm, $\beta = 105.52(3)^\circ$, space group $\text{P}2_1/c$, $Z = 4$. The structure consists of $\text{PPh}_3\text{Me}^{\oplus}$ cations and of HSO_3^{\ominus} ions that are associated *via* strong hydrogen bonds to dimeric centrosymmetric units.

In der Absicht, durch doppelte Umsetzung von Silbersulfat mit Triphenylphosphoniumiodid das bisher unbekannte $(\text{PPh}_3\text{Me})_2\text{SO}_4$ herzustellen, erhielten wir in wäßriger Lösung überraschend ausschließlich das Hydrogensulfat:



Ohne Verwendung von Wasser findet z. B. in Dichlormethan zwischen den Edukten keinerlei Reaktion statt. Die Umsetzung (1) vollzieht sich bereits bei Raumtemperatur in vollständigem Stoffumsatz. Nachdem das AgI abfiltriert ist, entsteht beim Eindampfen der Lösung im Vakuum zunächst ein viskoser Rückstand, der nur langsam kristallisiert. Das entstandene Diphenylmethylphosphanoxid wird mit Toluol herausgelöst; wir haben es durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum identifiziert. Umkristallisieren des in Toluol unlöslichen Anteils aus Dichlormethan führt zu reinem Triphenylmethylphosphonium-Hydrogensulfat, das in derben farblosen Kristallen anfällt. Dieses in CH_2Cl_2 auffallend leicht lösliche Salz schien einer genaueren Charakterisierung

* Sonderdruckanforderungen an U. Müller.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/0800-1069/\$ 01.00/0

wert, da das großvolumige Kation ein weitgehend ungestörtes Hydrogensulfation tolerieren sollte. In den bisher strukturell untersuchten Hydrogensulfaten $\text{M}[\text{HSO}_4]$ sind die Gegenionen M^+ relativ klein, so daß erhebliche elektrostatische Wechselwirkungen bestehen, welche die Anionenstruktur in starkem Maße beeinflussen. So werden im $\beta\text{-NaHSO}_4$ dimere Anionen [1], im KHSO_4 dimere neben polymeren Anionen [2] und im CsHSO_4 nur polymere Anionen [3] gefunden.

$\text{PPh}_3\text{Me}[\text{HSO}_4]$ kristallisiert monoklin mit den in Tab. I angegebenen Parametern. Im Kristall sind Kationen $\text{PPh}_3\text{Me}^{\oplus}$ und dimere, zentrosymmetrische Anionen $[\text{HO}-\text{SO}_3]_2^{\ominus}$ vorhanden (Abb. 1). Die Assoziation der HSO_4^{\ominus} -Einheiten über Wasserstoffbrücken ist von der gleichen Art wie im $\beta\text{-NaHSO}_4$ [1] und in den dimeren Anionen des KHSO_4 [2], die Wasserstoffbrücken sind jedoch stärker, nimmt man den $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand zwischen den beteiligten Sauerstoffatomen als Kriterium. Dieser beträgt in unserem Fall 258,5 pm, während er bei den genannten Alkali-metallverbindungen 267(3) bzw. 263,0(5) pm beträgt. In Hydrogensulfaten mit kettenförmig assoziierten HSO_4^{\ominus} -Ionen sind die entsprechenden $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände meist etwas kürzer (z. B. 258,3(5) pm im KHSO_4 [2]; 251,4 und 259,8(6) pm im NH_4HSO_4 [4]; 257,2 pm im CsHSO_4 [3]). Eine besonders kurze Wasserstoffbrücke wurde beim $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{S}-\text{OHO}-\text{SO}_3]$ gefunden ($\text{O}\cdots\text{O}$ 243,4(4) pm [5]). Die von uns gefundenen Abstände passen sehr gut in das Korrelationsdiagramm der $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände, aufgetragen gegen die $\text{S}-\text{OH}$ -Abstände in Verbindungen, in denen HSO_4^{\ominus} -Ionen über Wasserstoffbrücken an andere Spezies wie SO_2^{\ominus} oder H_2O gebunden sind [5]. Wie zu erwarten, sind die $\text{S}-\text{O}$ -Bindungen der an der Assoziation beteiligten O-Atome länger als die übrigen $\text{S}-\text{O}$ -Bindungen (Tab. II).

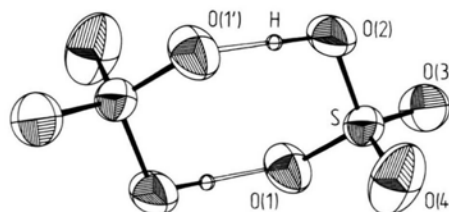


Abb. 1. Die dimere Einheit $[\text{HSO}_4]_2^{\ominus}$ mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 19 °C, ausgenommen H-Atome). Das H-Atom wurde bei der Strukturbestimmung nicht gefunden; bei der eingezeichneten Lage wurde seine Bindung an das O-Atom mit der längsten $\text{S}-\text{O}$ -Bindung angenommen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Gitterkonstanten	$a = 910,4(3)$, $b = 1587,8(4)$, $c = 1294,2(6)$ pm, $\beta = 105,52(3)^\circ$ $V = 1803 \cdot 10^{-30}$ m ³
Zellvolumen	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,38 g cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	19 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	18; $16^\circ < \theta < 21^\circ$
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\theta < 22^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4845
Zahl der unabhängigen Reflexe	2216
Zahl der unbeobachteten Reflexe	486
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Linearer Absorptionskoeffizient	2,9 cm ⁻¹
Strukturaufklärung	„direkte“ Methode. H-Atome in berechneten Positionen.
Verfeinerung	Minimalisieren von $\sum F_o - F_c ^2$, Einheitsgewichte
Restriktionen	Das H-Atom des HSO ₄ ⁻ -Ions konnte nicht lokalisiert werden. Die C-H-Abstände wurden festgehalten.
Verwendete Rechenprogramme	[7-9]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[10, 11]
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	4,3% für 1730 beobachtete Reflexe

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von PPh₃Me[HSO₄].

Tab. II. Bindungsabstände und -winkel für PPh₃Me[HSO₄].

S-O(1)	148,4(4) pm	O(1)-S-O(2)	105,7(2)°
S-O(2)	153,0(3) pm	O(1)-S-O(3)	110,3(2)°
S-O(3)	142,9(3) pm	O(1)-S-O(4)	110,1(2)°
S-O(4)	141,9(5) pm	O(2)-S-O(3)	106,2(2)°
O(1')...O(2)	258,5(5) pm	O(2)-S-O(4)	109,4(2)°
		O(3)-S-O(4)	114,7(2)°
P-C(16)	179,9(4) pm	C(16)-P-C(26)	108,2(2)°
P-C(26)	179,0(4) pm	C(16)-P-C(36)	106,6(2)°
P-C(36)	180,3(5) pm	C(26)-P-C(36)	112,1(2)°
P-C(Me)	178,1(5) pm	C(Me)-P-C(16)	110,4(2)°
		C(Me)-P-C(26)	109,7(2)°
		C(Me)-P-C(36)	109,8(2)°

Im IR-Spektrum gibt sich die Wasserstoffbrücke durch eine breite Absorptionsbande mit Maximum bei 2523 cm⁻¹ zu erkennen. Die übrigen Schwingungen des [HSO₄]₂²⁻-Ions sind in Tab. IV aufgeführt. Die dort angegebenen Zuordnungen der Schwingungen wurden in Anlehnung an vergleichbare Verbindungen getroffen [6]. Die Schwingungen der PPh₃Me⁺-Ionen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in anderen Triphenylmethylphosphoniumsalzen.

Abb. 2 gibt einen Eindruck von der Packung der Ionen im Kristall. Die Atomparameter sind in Tab. III zusammengestellt.

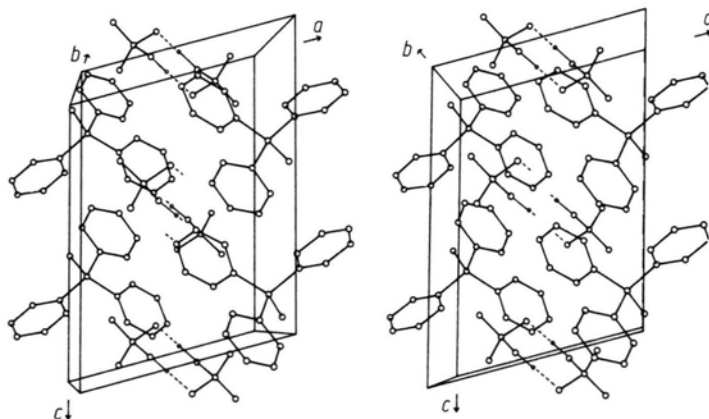


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von PPh₃Me[HSO₄].

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [12], U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 .*

Atom	x	y	z	U_{eq}
S	.7084(1)	.4901(1)	.0973(1)	.0439(6)
O(1)	.5871(4)	.5381(2)	.1288(2)	.060(2)
O(2)	.6288(3)	.4139(2)	.0342(3)	.060(2)
O(3)	.8155(4)	.4573(2)	.1902(3)	.067(2)
O(4)	.7734(4)	.5403(3)	.0301(3)	.090(3)
P	.0780(1)	.2540(1)	.6400(1)	.0402(6)
C(11)	.0461(5)	.3619(3)	.4679(3)	.056(3)
C(12)	.0899(6)	.4290(3)	.4139(4)	.065(3)
C(13)	.2243(6)	.4700(3)	.4579(4)	.062(3)
C(14)	.3155(6)	.4464(3)	.5562(4)	.058(3)
C(15)	.2734(5)	.3804(3)	.6110(3)	.046(2)
C(16)	.1393(4)	.3375(3)	.5673(3)	.039(2)
C(21)	.2908(5)	.2534(3)	.8392(3)	.047(2)
C(22)	.4239(5)	.2281(3)	.9109(4)	.055(3)
C(23)	.5081(6)	.1632(3)	.8836(4)	.066(3)
C(24)	.4596(6)	.1246(3)	.7839(4)	.063(3)
C(25)	.3275(5)	.1506(3)	.7112(4)	.049(3)
C(26)	.2411(5)	.2158(3)	.7392(3)	.040(2)
C(31)	-.0348(5)	.3767(3)	.7481(3)	.043(2)
C(32)	-.1429(6)	.4127(3)	.7912(3)	.053(3)
C(33)	-.2799(6)	.3735(3)	.7818(4)	.060(3)
C(34)	-.3088(6)	.2968(4)	.7318(4)	.069(3)
C(35)	-.2002(5)	.2572(3)	.6906(4)	.056(3)
C(36)	-.0627(5)	.2988(3)	.6990(3)	.039(2)
C(Me)	-.0048(6)	.1706(3)	.5515(4)	.058(1)

* Die Parameter für die H-Atome und für die anisotrope thermische Schwingung sowie die Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53106, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. IR-Spektrum des $[\text{HSO}_4]_2^{2-}$ -Ions im $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{HSO}_4]$ im Bereich $400-4000 \text{ cm}^{-1}$. Alle Schwingungen gehören der Rasse A_u für Symmetrie C_i an.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
2523	m, br	$\nu_{\text{O-H}} \cdots \text{O}$
1335	st	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ (terminal)
1239	sst	$\nu_{\text{S=O}} \cdots$
1170	}	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ (terminal)
1154		
1061	sst	δSOH
847	st	$\nu_{\text{S-OH}}$
598	m	}
579	st	
472	m	}
421	ss	

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, ss = schwach, br = breit.

Experimenteller Teil

$[\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{HSO}_4]$

20,0 g $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{I}$ (49,5 mmol) werden in 200 ml Wasser eingetragen und unter Rühren mit 7,72 g Ag_2SO_4 versetzt. Man rührt den Ansatz 12 h, filtriert und engt das Filtrat i. Vak. so weit ein, bis ein hochviskoser Rückstand verbleibt. Man extrahiert mit 200 ml Toluol, um entstandenes OPPh_2Me aufzunehmen, destilliert von diesem Gemisch ca. 100 ml Toluol ab, um restliches Wasser auszuschleppen, filtriert und wäscht den Rückstand mit Toluol. Dieser wird in Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. Es entstehen farblose Kristalle, deren Menge man durch Einengen der überstehenden Lösung noch vermehrt. Ausbeute 92%.

$\text{PC}_{19}\text{H}_{19}\text{SO}_4$ (375,7)

Gef. C 60,75 H 5,12,

Ber. C 60,96 H 5,08.

- [1] E. J. Sonneveld und J. W. Visser, *Acta Crystallogr.* **B34**, 643 (1978).
- [2] F. A. Cotton, B. A. Frenz und D. L. Hunter, *Acta Crystallogr.* **B31**, 302 (1975).
- [3] K. Itoh, T. Ozaki und E. Nakamura, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1908 (1981).
- [4] B. J. Nelmes, *Acta Crystallogr.* **B27**, 272 (1971).
- [5] M. Catti, G. Ferraris und G. Ivaldi, *Acta Crystallogr.* **B35**, 525 (1979).
- [6] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, S. 94, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York (1981).
- [7] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [9] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [10] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [11] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1893 (1970).
- [12] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).