

## NOTIZEN

**Darstellung von  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$  [1]**Preparation of  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  and  $\text{SbF}_6^-$  [1]

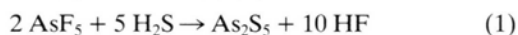
Rolf Minkwitz\* und Volker Gerhard

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,  
Anorganische Chemie, Postfach 500500,  
D-4600 Dortmund 50Z. Naturforsch. **44b**, 364–366 (1989);  
eingegangen am 21. Dezember 1988Preparation, Raman Spectra, NMR Spectra,  
Sulfonium Salts

The preparation and spectroscopic characterization of the sulfonium salts  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  and  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$  is reported.  $\text{SbF}_6^-$  is synthesized by chlorination of  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$  with  $\text{Cl}_2$  in liquid  $\text{SO}_2$ .

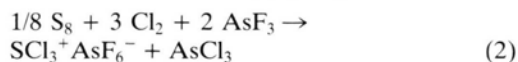
**Einleitung**

Wie NMR-spektroskopische Daten zeigen, läßt sich  $\text{H}_2\text{S}$  im System  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  zum Sulfonium-Kation  $\text{SH}_3^+$  protonieren [2]. Durch Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{SbF}_5$  in wasserfreiem HF erhält man  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ , das als raumtemperaturstabiler Feststoff isoliert werden kann [3]. Versuche zur analogen Darstellung von  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  führen zur Bildung eines gelben Feststoffs mit der analytischen Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{S}_5$  gemäß Gl. (1) [3].



Durch Variation der Reaktionsbedingungen ist es uns gelungen, auch  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  darzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren. Weiterhin wird das Raman-Spektrum von  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$  mitgeteilt.

Trichlorsulfonium-Salze sind überwiegend mit Chlorometallat-Anionen bekannt. Eine Übersicht hierzu findet sich in l.c. [4]. Die Darstellung von  $\text{SbF}_6^-$ , dessen Struktur wir bereits mitgeteilt haben [5], erfolgt nach Gl. (2) [6, 7].



$\text{SbF}_6^-$  ist auf diesem Wege nicht zugänglich. Es läßt sich jedoch aus  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$  durch Umsetzung mit elementarem  $\text{Cl}_2$  auf einfache Weise darstellen.

**Experimentelles**

Der eingesetzte Fluorwasserstoff (Bayer AG) wird bei R.T. zur Reinigung und Trocknung mit 1,5 bar

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932-0776/89/0300-0364/\$ 01.00/0

$\text{F}_2$  behandelt und nach Abpumpen des Fluors bei 153 K in KEL-F-Gefäßen über  $\text{SbF}_5$  gelagert.  $\text{SbF}_5$  (Merck) wird durch Destillation gereinigt,  $\text{AsF}_5$  wird durch Direktfluorierung von Arsen dargestellt [8] und durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Die Darstellung von  $\text{D}_2\text{S}$  und DF erfolgt nach Literaturvorschriften [8]; DF wird wie oben beschrieben getrocknet und gelagert.

Die Raman-Spektren wurden mit einem T 800 der Fa. Coderg und einem  $\text{Ar}^+$ -Laser ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) von Spectra Physics registriert. Die Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  erfolgte in einem  $\text{SO}_2/\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ -Gemisch bei 238 K gegen TMS extern (Bruker AM 300).

**Darstellung der Sulfoniumsalze**

In einem 15-ml-KEL-F-Reaktor mit Rührkern werden 2 mmol  $\text{AsF}_5$  bzw.  $\text{SbF}_5$  in ca. 3 g trockenem HF oder DF gelöst. Nach Einfrieren bei 77 K wird die Lösung mit 1 g HF oder DF überschichtet und die äquimolare Menge  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{D}_2\text{S}$  aufkondensiert. Anschließend wird auf 203 K erwärmt und 20 min gerührt, wobei das entsprechende Sulfoniumsalz als weißer Feststoff teilweise ausfällt. Überschüssiger Fluorwasserstoff wird bei 203 K im dynamischen Vakuum abgepumpt.

Zur Darstellung von  $\text{SbF}_6^-$  werden 2 mmol  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$  in einem 50-ml-KEL-F-Reaktor mit Rührkern bei 213 K in ca. 8 g flüssigem  $\text{SO}_2$  gelöst. Anschließend werden bei 77 K 18 mmol  $\text{Cl}_2$  aufkondensiert, auf 213 K erwärmt und 2 h gerührt. Der entstehende Chlorwasserstoff läßt sich bei 173 K abziehen und IR-spektroskopisch nachweisen. Das Lösungsmittel und überschüssiges Chlor werden bei 203 K im dynamischen Vakuum abgezogen, wobei  $\text{SbF}_6^-$  als weißer Feststoff zurückbleibt.

**Ergebnisse und Diskussion**

Während  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$  durch Protonierung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit HF/ $\text{SbF}_5$  bei Reaktionstemperaturen bis 298 K dargestellt werden kann [3], erfordert die Darstellung von  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  weitaus tiefere Temperaturen, da andernfalls eine Zersetzung des Salzes zum  $\text{As}_2\text{S}_5$  erfolgt. Der Zersetzungspunkt von  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  liegt bei ca. 263 K. Außerdem hat es sich als sinnvoll erwiesen, vor dem Einkondensieren des  $\text{H}_2\text{S}$  die eingefrorene HF/ $\text{AsF}_5$ -Lösung mit HF zu überschichten. Hiermit wird erreicht, daß  $\text{H}_2\text{S}$  nach dem Auftauen aus einer verdünnten Lösung heraus reagiert, wodurch die Bildung von  $\text{As}_2\text{S}_5$  gänzlich unterdrückt wird.



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.

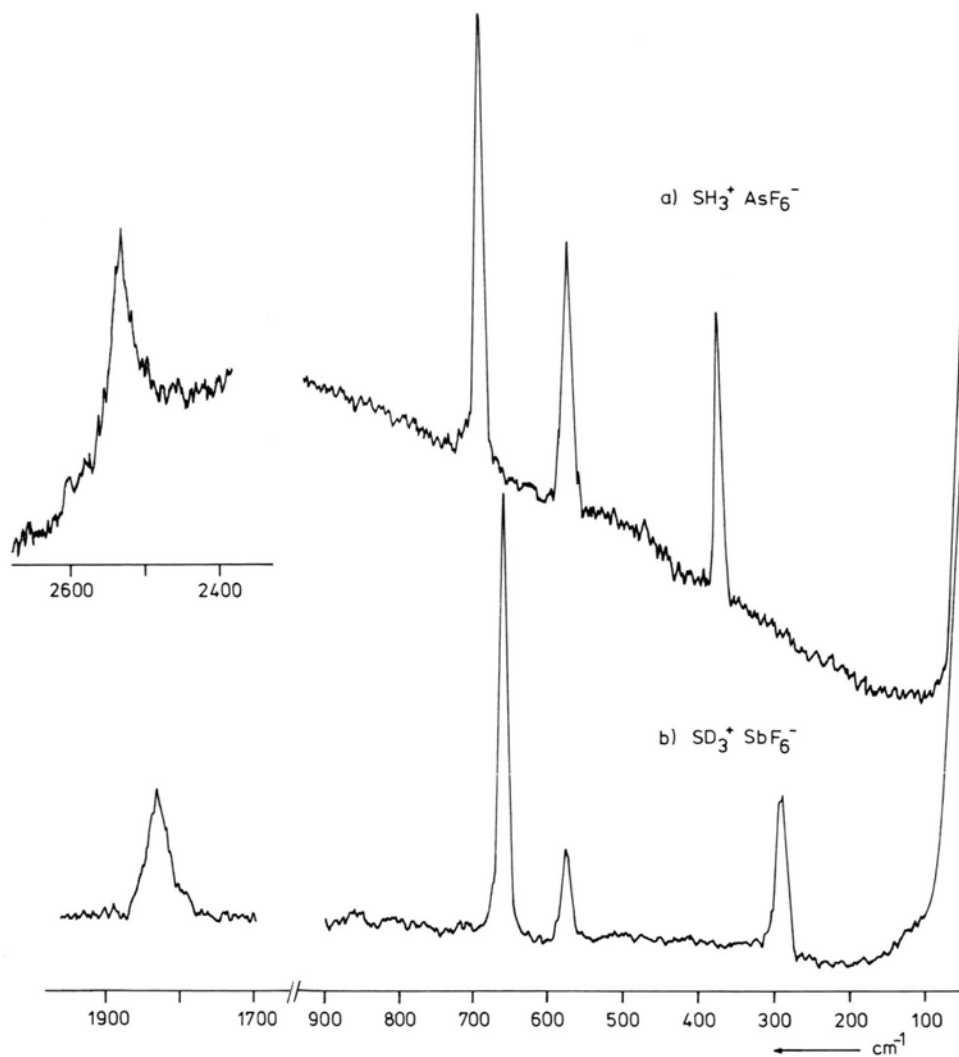


Abb. 1. Raman-Spektrum von a)  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$ ;  $T = 243 \text{ K}$  und b)  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$ ;  $T = 253 \text{ K}$ .

$\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$ $T = 243 \text{ K}$	$\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$ $T = 253 \text{ K}$	$\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ [3]	$\text{SbCl}_3^+\text{SbF}_6^-$ $T = 298 \text{ K}$	$\text{SbCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ [10]	Zuordnung
2532(100)	1828(72)	2520	545(31)	543	$\nu_{\text{as}}(\text{S-X})$
n. b.	n. b.	2490 (sh)	518(100)	519	$\nu_{\text{s}}(\text{S-X})$
n. b.	n. b.	1025	283(59)	284	$\delta_{\text{s}}(\text{X-S-X})$
692(90)	657(100)	1180	217(92)	214	$\delta_{\text{as}}(\text{X-S-X})$
574(51)	573(23)	650	653(59)	683	$\nu(\text{MF}_6^-) (\nu_1)$
375(54)	290(51)	556	573(19)	574	$\nu(\text{MF}_6^-) (\nu_2)$
		282,275 (sh)	294 (sh)	370	$\nu(\text{MF}_6^-) (\nu_5)$

n. b. = nicht beobachtet.

Tab. I. Ramanfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der binären Sulfoniumsalze  $\text{SX}_3^+\text{MF}_6^-$  ( $\text{X} = \text{H, D, Cl}$ ;  $\text{M} = \text{As, Sb}$ ).

Das Raman-Spektrum von  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  (Abb. 1a, Tab. I) zeigt neben den Schwingungen des Anions eine intensive Linie für die S–H-Valenzschwingung bei  $2532\text{ cm}^{-1}$ . Sie liegt nur geringfügig höher als die entsprechende Linie im Hexafluoroantimonat. Die H–S–H-Deformationschwingungen werden aufgrund zu geringer Intensität nicht beobachtet.

Das Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelösten  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$  bei 6,4 ppm liegt im typischen Bereich für Protonen am Sulfonium-Schwefel [2].

Die S–D-Valenzschwingung im  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$  liegt mit  $1828\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der im  $\text{D}_2\text{S}$  [9] geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Dieser

Effekt wird auch beim Übergang vom  $\text{H}_2\text{S}$  zum  $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$  beobachtet. Die D–S–D-Deformationschwingungen werden auch hier aufgrund zu geringer Intensität nicht beobachtet. Abb. 1b zeigt das Raman-Spektrum des  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$ .

Die Schwingungsfrequenzen von  $\text{SbF}_6^-$  stimmen gut mit denen von  $\text{AsF}_6^-$  überein [10] und werden entsprechend zugeordnet (Tab. I).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Bayer AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 31. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 30: R. Minkwitz, G. Nowicki und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] G. A. Olah, D. H. O'Brien und C. U. Pittmann (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **89**, 2996 (1967).
- [3] K. O. Kriste, Inorg. Chem. **14**, 2230 (1975).
- [4] L. Kolditz, T. Moya, U. Calov, E. A. Kravčenko und J. A. Buslaev, Z. Chem. **24**, 51 (1984).
- [5] R. Minkwitz, K. Jänichen, H. Prenzel und V. Wölfel, Z. Naturforsch. **40b**, 53 (1985).
- [6] L. Kolditz und W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **315**, 35 (1962).
- [7] F. Claus und R. Minkwitz, Chem. Ber. **114**, 3737 (1981).
- [8] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [9] G. M. Murphy und J. E. Vance, J. Chem. Phys. **6**, 426 (1938).
- [10] W. Sawodny und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 169 (1967).