

## 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  $\text{SO}_2$ .

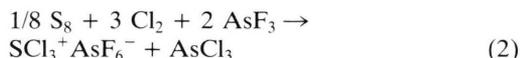
**Einleitung**

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 Sulfoniumkation  $\text{SH}_3^+$  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.

Trichlorosulfonium-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

$\text{F}_2$  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  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  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  $\text{HF}/\text{AsF}_5$ -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.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

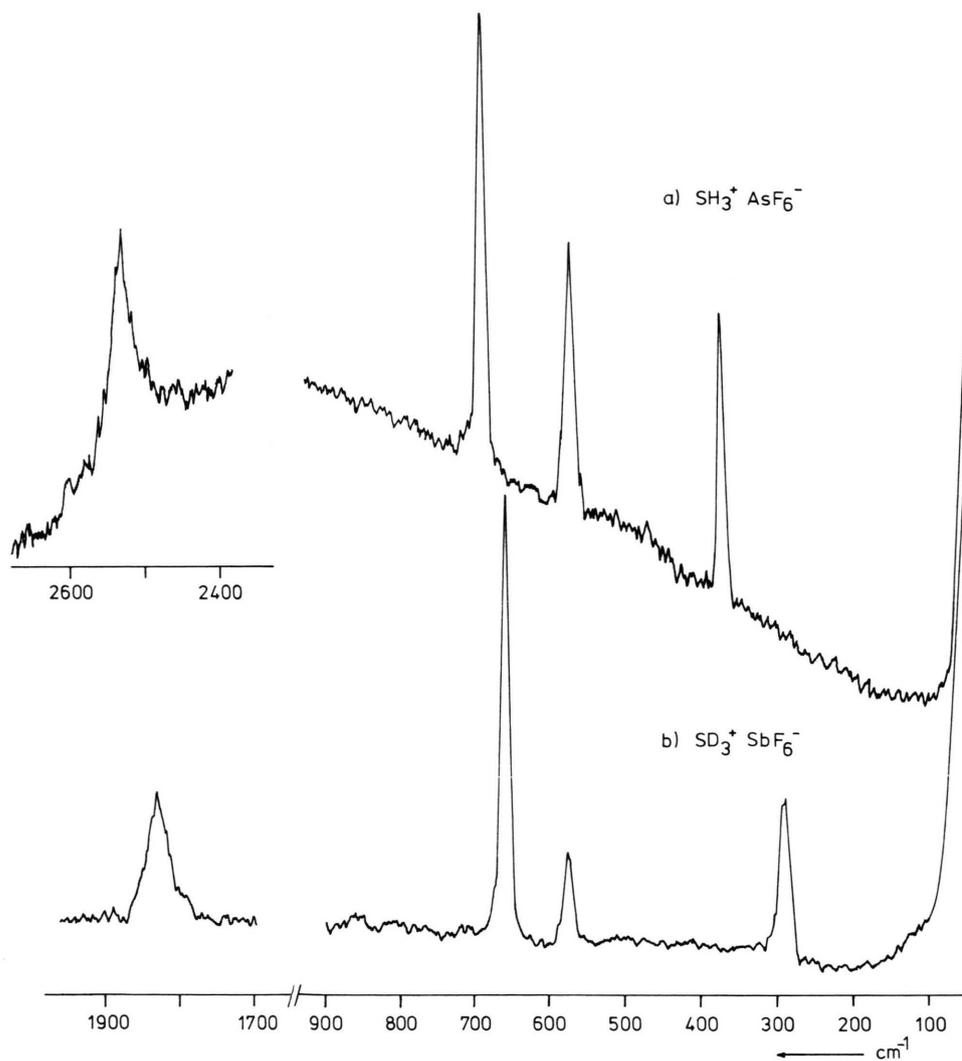


Abb. 1. Raman-Spektrum von a)  $\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$ ;  $T = 243 \text{ K}$  und b)  $\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$ ;  $T = 253 \text{ K}$ .

$\text{SH}_3^+\text{AsF}_6^-$ $T = 243 \text{ K}$	$\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$ $T = 253 \text{ K}$	$\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ [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  $\text{SX}_3^+\text{MF}_6^-$  ( $X = \text{H, D, Cl}$ ;  $M = \text{As, Sb}$ ).

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).