

Darstellung von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und zusammenfassende Betrachtung der Kationen $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ ($n = 0-3$) [1]

Preparation of $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) and a Comprehensive Discussion of the Cations $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ ($n = 0-3$) [1]

Rolf Minkwitz* und Gabriele Nowicki

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie,
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

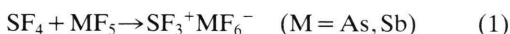
Z. Naturforsch. **44b**, 1343–1347 (1989); eingegangen am 6. Juni 1989

Chlorofluorosulfonium Salts, Preparation, Spectra

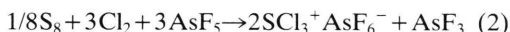
The preparations and characterizations of compounds $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) are reported. They are yellowish hydrolysable solids, with a strong tendency towards symmetrization in solution. The mass spectra data indicate the formation of SCl_2F_2 on thermolysis. The series of $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -cations ($n = 0-3$) is now complete, and a comprehensive discussion of the spectroscopic data is given.

Einleitung

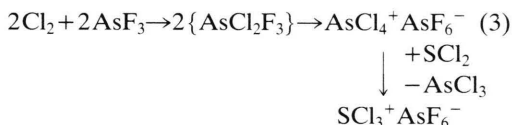
Die binären Halogensulfoniumsalze $\text{SHal}_3^+\text{MF}_6^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) werden durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion aus den Sulfuranen [2] (Gl. (1))



oder direkt aus den Elementen [3] (Gl. (2)) erhalten.



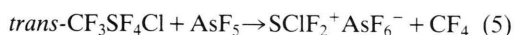
$\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ bildet sich auch aus SCl_2 , Cl_2 und AsF_3 [4]. Der Reaktionsweg verläuft hierbei nach raman-spektroskopischen Messungen über $\text{AsCl}_4^+\text{AsF}_6^-$ als chlorierende Komponente [4] (Gl. (3)).



Da $\text{SCl}_3^+\text{SbF}_6^-$ über keine der für das Hexafluoroarsenat angegebenen analogen Methoden erhältlich ist, haben wir es kürzlich aus $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ und Cl_2 hergestellt [5] (Gl. (4)).



Aus *trans*- $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ haben Shreeve und Alam [6] durch Fluoridionenabstraktion unter gleichzeitiger CF_4 -Eliminierung das erste gemischt substituierte Chlorfluorsulfoniumsalz $\text{SClF}_2^+\text{AsF}_6^-$ synthetisiert.



Es war nicht möglich, aus dem in SO_2 gelösten Sulfoniumsalz durch Zugabe von NaF bzw. NaCl über eine Metathesereaktion die Chlorfluorsulfurane SClF_3 und SCl_2F_2 NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Statt dessen wurden erwartungsgemäß die Zerfallsprodukte SF_4 und SCl_4 beobachtet.

Die gemischt halogenierten Sulfurane $\text{SCl}_n\text{F}_{4-n}$ ($n = 1-3$) wurden bisher nicht in Substanz isoliert. Wir konnten sie nur im Gemisch in Tieftemperaturmatrizen schwingungsspektroskopisch nachweisen [7]. Bei diesen Experimenten war eine deutlich abgestufte Stabilität in der Reihenfolge $\text{SCl}_2\text{F}_2 > \text{SClF}_3 \gg \text{SCl}_3\text{F}$ festzustellen. Durch Thermolyse von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{MF}_6^-$ und $\text{CF}_3\text{SClF}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) werden die Sulfurane $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$ [8] und CF_3SClF_2 [9] neben MF_5 in die Gasphase freigesetzt. Wir hatten deshalb die Hoffnung, daß sich das noch unbekannte $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ als Synthon für SCl_2F_2 eignet.

Die Darstellung von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ sollte in Analogie zu der oxidativen Fluorierung von RSR' ($\text{R} = \text{CF}_3$; $\text{R}' = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{Cl}$) mit $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ zu den Monofluorsulfoniumsalzen $\text{RR}'\text{SF}^+\text{MF}_6^-$ [10] möglich sein. Gleichzeitig würde durch die Isolierung von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ die spektroskopische Reihe der $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Kationen ($n = 0-3$) komplettiert werden.

Experimentelles

Nach Literaturvorschriften werden XeF_2 [11], $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ [12], AsF_5 [13] und SCl_2 [13] dargestellt. SCl_2 wird anschließend nach dem Trennrohrprinzip von Cady gereinigt [14]. SbF_5 (Merck) wird durch zweimalige Destillation von Verunreinigungen be-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

freit. HF (Bayer) wird zunächst mit Fluor getrocknet und anschließend über SbF_5 gelagert.

Die Reaktionen werden in 30-ml-KEL-F-Gefäßen durchgeführt, die mit KEL-F-Ventilen verschlossen sind.

Darstellung von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 3 mmol XeF_2 in wasserfreiem HF gelöst. Bei 77 K werden 3 mmol MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) aufkondensiert und unter Rühren auf R.T. erwärmt, wobei $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ als voluminöser Feststoff ausfällt. Anschließend wird die äquimolare Menge SCl_2 bei 77 K zukondensiert und das Gemisch auf 208 K erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 2–3 h werden die flüchtigen Komponenten bei 208 K abgepumpt. $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ bleibt als gelblicher Feststoff zurück. Er ist ca. 24 h unzersetzt bei R.T. haltbar. Das sehr hydrolyseempfindliche Sulfoniumsalz ist gut in SO_2 und wasserfreiem HF löslich.

Reaktion von $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ mit SCl_2

In einer 20-ml-Glasampulle werden 1 mmol $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ in 5 ml F 11 vorgelegt. Bei 77 K wird 1 mmol SCl_2 zukondensiert und die Reaktionsmischung innerhalb von 24 h auf R.T. erwärmt. Hier setzt langsam eine Gasentwicklung (N_2) ein und über Nacht bildet sich ein weißer Feststoff. Er wird nach Abpumpen des Lösungsmittels als ein Gemisch von SCl_3^+ - und $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ identifiziert.

Spektren

Die Raman-Spektren wurden bei 208 K (Coderg T 800) mit einem Ar^+ -Laser (Spectra Physics) ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) registriert. Es wurden Linien bei 843 (w), 712 (w), 691 (vs), 581 (m), 561 (ms), 540 (ms), 365 (w), 306 (w), 235 (m) cm^{-1} gemessen.

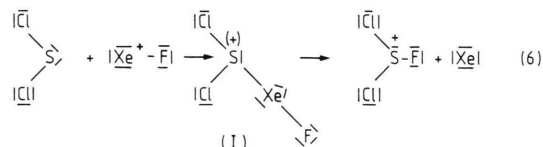
Die Aufnahme der IR-Spektren (Perkin-Elmer 580 B) erfolgte an Paraffin-Verreibungen bei R.T. Es wurden Banden für das $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ bei 855 (m), 704 (vs), 590 (m), 550 (w), 375 (ms), 302 (m) cm^{-1} und für das $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ bei 850 (m), 658 (vs), 562 (w), 538 (m), 352 (ms), 280 (vs) cm^{-1} registriert.

Die ^{19}F -NMR-Spektren (Bruker AM 300) wurden in SO_2 bei 233 K gegen F 11 – extern – registriert. Die chemischen Verschiebungen der Signale liegen bei +31, –17,5, –57 und –90 ppm.

Für die Massenspektren (Finnigan MAT 8230, EI = 80 eV) wurden die Salze bei R.T. aus einem Schlenkgefäß sublimiert. $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$: $m/e = 51$ (8%), 67 (100%), 86 (6%), 102 (73%), 105 (2%); $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$: $m/e = 51$ (4%), 64 (100%), 67 (76%), 86 (10%), 102 (46%) und 105 (3%).

Ergebnisse und Diskussion

Das Chlorfluorsulfoniumsalz $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) wird durch oxidative Fluorierung von SCl_2 mit $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ erhalten. Der Reaktionsweg verläuft wahrscheinlich über eine Xenon-Schwefel-Wechselwirkung mit nachfolgender intramolekularer Substitution.



Unterstützt wird die Annahme der Bildung des Übergangszustandes (I) durch Arbeiten von Schrobilgen [15], der Fluorxenoniumsalze durch Reaktionen von $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) mit Alkyl- und Arylnitrilen erhält. Hier erfolgt keine weiterführende Substitution. Die Reaktion bleibt nach Addition von XeF^+ stehen. In der Literatur werden für die Bildung eines Übergangszustandes (I) mit einer Xe–S-Bindung bereits experimentelle Hinweise angegeben [16].

Die gemischt halogenierten Sulfoniumsalze neigen in Lösung stark zur Symmetrisierung in die entsprechenden binären Kationen. Die Reaktion erfolgt beim $\text{SClF}_2^+\text{AsF}_6^-$ bei -30°C in SO_2 -Lösung [6] und beginnt beim $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) schon bei -60°C in SO_2 - und HF-Lösung. Derartige Symmetrisierungen sind charakteristisch für sowohl koordinativ ungesättigte als auch ψ -tetraedrische Nichtmetallhalogenide, die zur Oktetaufweitung befähigt sind. Eine starke Neigung zum Ligandenaustausch erschwert beim isoelektronischen PClF_2 und PCl_2F die Isolierung der reinen Verbindungen [17] und verhindert beim $\text{CF}_3\text{SClF}^+\text{SbF}_6^-$ die Herstellung von einkristallinem Material [10]. Da die Fluorierung von SCl_2 mit $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ erst bei Raumtemperatur erfolgt, wird die Bildung von $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ durch Symmetrisierung verständlich.

Die ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) zeigen neben den Signalen der Anionen ($\delta =$

Tab. I. ^{19}F -NMR-Daten der $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Kationen sowie der Phosphane $\text{PCl}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0-2$) [ppm].

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
$\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$	+30,5 [19]	+18,0 [6]	–17,5
$\text{PCl}_n\text{F}_{3-n}$	–33,1 [20]	–39,9 [21]	–55,8 [21]

–57 ppm (AsF_6^-) [18] und $\delta = -90$ ppm (SbF_6^-) [18]) zwei weitere Signale bei $\delta = +31$ ppm (SF_3^+) [19] und $\delta = -17,5$ ppm (SCl_2F^+). In Tab. I sind die ^{19}F -NMR-Daten der $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Kationen und der isoelektronischen Chlorfluorophosphate zusammengefaßt. Es ist der gleiche Gang bei den chemischen Verschiebungen mit steigendem Fluorgehalt an den Zentralatomen festzustellen. Dieser Effekt wird in der Literatur mit einer Zunahme des ionischen Charakters der P–F- und S–F-Bindung erklärt und auch bei anderen binären Nichtmetallfluoriden beobachtet [22]. Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten von $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ und $\text{PCl}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0-2$) zeigt eine Tieffeldverschiebung von den Phosphanen zu den entsprechenden Sulfoniumsalzen. Das ist mit der Abnahme des diamagnetischen bei gleichzeitiger Zunahme des paramagnetischen Anteils an der chemischen Verschiebung beim Übergang von den Phosphanen zu den Sulfoniumkationen zu erklären. Der Verlauf der diamagnetischen Verschiebung ist auf den invers zur Elektronegativität des Zentralatoms abnehmenden Abschirmungseffekt für die Fluorkerne zurückzuführen [23].

In den Schwingungsspektren sind neben den Absorptionen von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) auch die von $\text{SCl}_3^+\text{MF}_6^-$ und $\text{SF}_3^+\text{MF}_6^-$ zu beobachten. Die schwingungsspektroskopischen Daten des $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ sind in Tab. II denen der anderen $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Salze gegen-

übergestellt. Von den zu erwartenden Schwingungen für das Kation (bei Annahme einer C_s -Symmetrie) werden im Raman-Spektrum von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ alle sechs und in den IR-Spektren jeweils vier Schwingungen beobachtet.

In der Reihe der $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Kationen verschieben sich alle Valenzschwingungen mit zunehmender Substitution von Fluor durch Chlor zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Dieser Effekt ist gut in dem Korrelationsdiagramm in Abb. 1 zu erkennen. Er ist Ausdruck einer allgemeinen Beobachtung, daß sich an einem Nichtmetallzentralatom mit steigender Zahl seiner F-Liganden die Bindungslängen aller Liganden verkürzen [24].

Die in Tab. II angegebene Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des SCl_2F^+ -Kations orientiert sich an der vom PCl_2F [25] und paßt sich gut in die spektroskopische $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Reihe ein. Die Zuordnung der Endglieder dieser Reihe ist jeweils durch eine NKA gesichert [26].

Versuche, SCl_2F_2 durch Sublimation von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) in einer N_2 -Matrix zu isolieren, blieben ohne Erfolg. Hinweise auf die Existenz dieses Sulfurans in der Gasphase bei Thermolyse von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ werden aus den Massenspektren erhalten. Es wird für das SClF_2^+ ($m/e = 105$ mit 2% im Hexafluoroarsenat bzw. 3% im Hexafluoroantimonat) ein Peak registriert. Daraus läßt sich fol-

Tab. II. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Reihe $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+\text{MF}_6^-$ ($n = 0-3$, $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$).

SF_3^+ AsF_6^- Ra [24]	SbF_6^-	SClF_2^+ AsF_6^- IR [6]	SCl_2F^+ AsF_6^- IR	RA	SbF_6^- IR	SCl_3^+ AsF_6^- [27], [4]	RA	SbF_6^- [5]	Zuordnung
943 vs 928 m	945 s 926 sh	935 w 888 w	855 m	843 w	850 m	543 519	531/547 520	541(31) 518(100)	$\nu_{\text{as}}\text{SHal}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{SHal}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{SF}_2$ $\nu_{\text{s}}\text{SF}_2$ νSF νSCl $\nu_{\text{as}}\text{SCl}_2$ $\nu_{\text{s}}\text{SCl}_2$ $\delta_{\text{as}}\text{SHal}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{SHal}_3$ $\delta_{\text{as}}\text{SClF}$ $\delta_{\text{s}}\text{SClF}$ δSCl_2 $\nu_{\text{as}}\text{MF}_6^-$ (ν_3) $\nu_{\text{s}}\text{MF}_6^-$ (ν_1) νMF_6^- (ν_2) δMF_6^- (ν_4)
530 mw 411 m	529 mw 411 m	605 w	550 w n. b.	561 ms 540 ms	562 w 538 m	284 214	285 217	283(59) 217(92)	
			n. b. 302 m n. g.	365 w 306 w 235 m	352 ms n. b. n. g.				
686 s 587 m 563 ms	680 ms 652 vs 582 m 554 m	701 s 690 sh 561 w 393 m	704 vs	691 vs 581 m	658 vs	683 574		653(59) 573(19)	
379 ms	288 m		375 ms		280 vs	370		294 (sh)	δMF_6^- (ν_5)

n. b. = nicht beobachtet, n. g. = nicht gemessen.

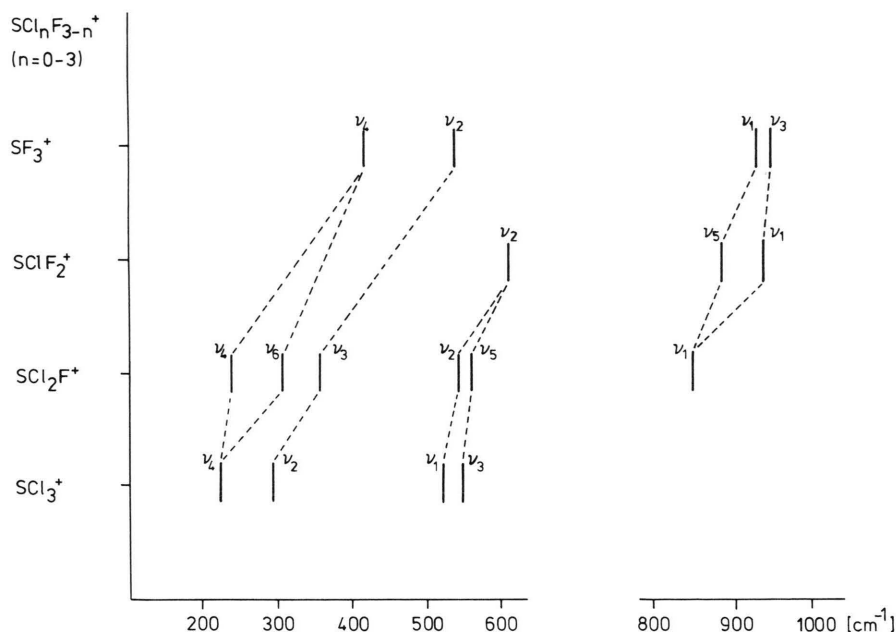


Abb. 1. Korrelationsdiagramm von $\text{SCl}_n\text{F}_{3-n}^+$ -Kationen ($n = 0-3$).

gern, daß bei der Thermolyse von $\text{SCl}_2\text{F}^+\text{MF}_6^-$ zunächst neben MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) das Sulfuran SCl_2F_2 entsteht, welches seinerseits durch Cl^- -Abspaltung ionisiert wird. Dieses Verhalten ist für Sulfurane charakteristisch. Im SF_4 [28], CF_3SF_3 [29] und CF_3SClF_2 [9] werden keine bzw. nur intensitätsschwache M^+ -Peaks gefunden. Nach neuesten Messungen ist im SF_4 der Paarbildungsprozeß



gegenüber der Ionisation des freien Elektronenpaares



mit 2,9 eV begünstigt [30].

Unter Aufhebung der Hypervalenz entsteht das zu PF_3 isoelektronische Sulfoniumkation SF_3^+ .

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst-AG (Chemikalienspenden) für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 35. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 34: R. Minkwitz, V. Gerhard und T. Norkat, Z. Naturforsch. **44b**, 1337 (1989).
- [2] N. Bartlett und P. L. Robinson, Chem. Ind. (London) **1956**, 1351.
- [3] L. Kolditz und W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **315**, 35 (1962).
- [4] F. Claus und R. Minkwitz, Chem. Ber. **114**, 3737 (1981); L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem. **280**, 313 (1955); F. Claus, M. Glaser und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **506**, 178 (1983); R. Minkwitz, H. Prenzel, A. Schardey und H. Oberhammer, Inorg. Chem. **26**, 2730 (1987).
- [5] R. Minkwitz und V. Gerhard, Z. Naturforsch. **44b**, 364 (1989).
- [6] K. Alam und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **27**, 1374 (1988).
- [7] R. Minkwitz, U. Nass und J. Sawatzki, J. Fluorine Chem. **31**, 175 (1986).
- [8] R. Minkwitz und U. Nass, J. Fluorine Chem. **35**, 393 (1987).
- [9] R. Minkwitz und G. Nowicki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] R. Minkwitz und A. Werner, J. Fluorine Chem. **39**, 141 (1988); R. Minkwitz und A. Werner, Z. Naturforsch. **43b**, 403 (1988); R. Minkwitz, G. Nowicki und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **573**, 185 (1989).
- [11] J. Holloway, J. Chem. Educ. **43**, 202 (1966).
- [12] D. Moy und A. R. Young II, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1889 (1965).

- [13] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [14] F. Seel, J. Roth und R. Stein, Fresenius Z. Anal. Chem. **315**, 618 (1983).
- [15] A. A. A. Emara und G. J. Schrobilgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 1644.
- [16] T. B. Patrick und S. Nadji, J. Fluorine Chem. **39**, 415 (1988).
- [17] Studies in Inorg. Chem. Phosphorus, S. 98, Third Edition, D. E. C. Corbridge, Elsevier, London (1985).
- [18] C. H. Dungan und J. R. van Wazer, Compilation of reported ^{19}F NMR Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [19] M. Azeem, M. Brownstein und R. J. Gillespie, Can. J. Chem. **47**, 4159 (1969).
- [20] H. J. Gutowsky, D. McCall und C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **21**, 279 (1953).
- [21] R. R. Holmes und W. P. Gallagher, Inorg. Chem. **2**, 433 (1963).
- [22] E. L. Muetterties und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959).
- [23] T. D. Gierski und W. H. Flygare, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7277 (1972); C. D. Cornwell, J. Chem. Phys. **44**, 874 (1966); P. Sohár, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. I, p. 26, CRC Press, Inc. Boca Raton Florida (1983).
- [24] C. Macho, R. Minkwitz, J. Rohmann, B. Steger, V. Wölfel und H. Oberhammer, Inorg. Chem. **25**, 2828 (1986); H. Oberhammer, J. Grobe und D. M. Van, Inorg. Chem. **21**, 275 (1982); Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil D2, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (1974).
- [25] A. Müller, E. Niecke, B. Krebs und O. Glemser, Z. Naturforsch. **23b**, 588 (1968).
- [26] R. Minkwitz, K. Jähnichen, H. Prenzel und V. Wölfel, Z. Naturforsch. **40b**, 53 (1985); D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin und N. Bartlett, Inorg. Chem. **11**, 2325 (1972).
- [27] W. Sawodny und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 169 (1967).
- [28] C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith und D. D. Coffmann, J. Am. Chem. Soc. **82**, 539 (1960).
- [29] W. Gombler, J. Fluorine Chem. **9**, 223 (1977).
- [30] H. W. Jochims, E. Rühl und H. Baumgärtel, Z. Naturforsch. **44b**, 13 (1989).