

Über die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [1]

On the Preparation and Spectroscopic Characterization of $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [1]

Rolf Minkwitz* und Birgit Bäck

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

Z. Naturforsch. **48b**, 694–696 (1993); eingegangen am 30. Dezember 1992

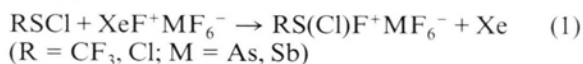
Bromfluorsulfonium Salt, Vibrational Spectra, ^1H NMR Spectra, ^{19}F NMR Spectra

$\text{CH}_3\text{S}(\text{H})^+\text{SbF}_6^-$ reacts in HF as solvent with Br_2 to form $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$. The salt is stable below 195 K and has been characterized by vibrational and ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy.

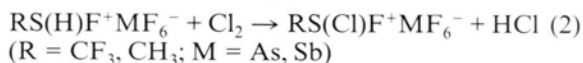
Einleitung

In letzter Zeit konnte eine Vielzahl monofluorierter Sulfoniumsalze durch oxidative Fluorierung der entsprechenden Sulfane mit Monofluoroxenoniumhexafluorometallaten dargestellt werden, die in einem Übersichtsartikel beschrieben sind [2].

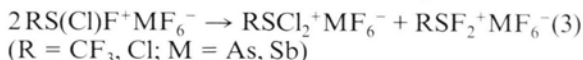
Besonders schwierig sind gemischt halogenierte Verbindungen [3, 4] erhältlich, entweder nach Gl. (1)



oder alternativ nach Gl. (2) aus sekundären Sulfoniumsalzen wie $\text{CF}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{MF}_6^-$ und Cl_2 unter Eliminierung von HCl [5].



Zur Erweiterung dieser Verbindungsklasse auf die homologen Bromfluorsulfoniumsalze bietet sich die entsprechende Reaktion mit Brom an. Da alle Chlorfluorsulfoniumkationen eine ausgeprägte Tendenz zur Symmetrisierung besitzen [3–5] Gl. (3), stellt sich die Frage, ob die Br/F-substituierten Kationen in gleicher Weise reagieren.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0500-0694/\$ 01.00/0

Experimentelles

$\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ wird nach Literaturvorschrift [6] hergestellt. HF (Bayer AG) wird vor der Verwendung 14 Tage mit F_2 behandelt. Br_2 (Merck) sowie CH_3SH (Merck) werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Synthesen werden in einer Standardhochvakuumapparatur durchgeführt. Die Handhabung nichtflüchtiger Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mit Schlenktechnik. HF wird in einer Edelstahlapparatur mit Edelstahlventilen (Fa. Hoke) kondensiert. Die Reaktionen erfolgen in KEL-F-Gefäßen mit Ventilen aus demselben Material.

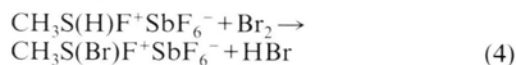
Die spektroskopischen Untersuchungen werden wie in [5] beschrieben durchgeführt.

Darstellung von $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$

In einem KEL-F-Reaktor wird 1 mmol $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ in ca. 5 ml wasserfreiem HF vorgelegt. Das Gemisch wird auf 77 K eingefroren und die äquimolare Menge CH_3SH zukondensiert. Innerhalb von 12 h bei 213 K entsteht $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5]. Nach dem Abpumpen des gebildeten Xenons bei 173 K wird bei 77 K 1 mmol Br_2 aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 6 h bei 213 K werden gebildetes HBr und das Lösungsmittel bei 195 K im dynamischen Hochvakuum entfernt und gelbliches $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ als Feststoff isoliert.

Diskussion

Die Umsetzung von Fluormethylsulfoniumhexafluoroantimonat [5] mit Brom in wasserfreiem HF bei 213 K führt zur Bildung von gelblich gefärbtem Bromfluormethylsulfoniumhexafluoroantimonat Gl. (4).



Der entstandene Bromwasserstoff wurde schwingungsspektroskopisch identifiziert.

Das Salz ist bei 195 K ohne Zersetzung in geschlossenen Gefäßen unter Schutzgas (N_2) ca. 14 Tage haltbar. Oberhalb von 233 K findet Zersetzung unter Eliminierung von Br_2 statt. $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ ist extrem hydrolyseempfindlich und nur mäßig löslich in HF. In SO_2 -Lösung wird Symmetrisierung zu $\text{CH}_3\text{SBr}_2^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{CH}_3\text{SF}_2^+\text{SbF}_6^-$ beobachtet. Bei den zu Gl. (4) analogen Umsetzungen mit $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{CF}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5] konnten auch bei extrem kurzen Reaktionszeiten von ca. 20 min nur Symmetrisierungsprodukte isoliert werden.



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.

Schwingungsspektren

In Tab. I sind die in den Schwingungsspektren von $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ registrierten Frequenzen zusammengefaßt und vergleichend denen von $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5] und $\text{CH}_3\text{S}(\text{Cl})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5] gegenübergestellt.

Für das $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+$ -Kation muß eine C_1 -Symmetrie mit 15 IR- und Ramanaktiven Normal-schwingungen angenommen werden. Davon sind 13 im IR- und 11 im Ramanspektrum zu beobachten.

Die SBr-Valenzschwingung wird bei 404 cm^{-1} registriert und liegt damit an der unteren Grenze des Erwartungsbereiches dieser Schwingungen (Tab. II). Für $\nu(\text{SF})$ wird im IR-Spektrum eine Bande bei 824 cm^{-1} beobachtet. Die Ramanlinie bei 680 cm^{-1} kann einer CS-Valenzschwingung zugeordnet werden. Im IR-Spektrum ist $\nu(\text{CS})$ durch $\nu_3(\text{SbF}_6^-)$ verdeckt. Im Deformationsschwingungsbereich werden für das CS(Br)F-Gerüst im

IR-Spektrum 2 und im Ramanspektrum 3 Schwingungen beobachtet. Die Bande bei 434 cm^{-1} kann der CSF-Deformationsschwingung zugewiesen werden. Orientiert an den Schwingungen des $\text{CH}_3\text{S}(\text{Cl})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ wird der Frequenz bei 275 cm^{-1} $\delta(\text{FSBr})$ und der Linie bei 150 cm^{-1} $\delta(\text{CSBr})$ zugeordnet.

NMR-Spektren

In den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Produkte der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ mit Br_2 in SO_2 bei 213 K (Tab. III) werden neben den Resonanzen für die Symmetrisierungsprodukte $\text{CH}_3\text{SBr}_2^+$ [8] und CH_3SF_2^+ [11] weitere Signale beobachtet, die dem $\text{CH}_3\text{SBrF}^+\text{SbF}_6^-$ ($\delta\text{SF} = -44,8$ ppm; $\delta\text{CH}_3 = 4,78$ ppm) zugewiesen werden.

Die Aufnahme von NMR-Spektren in flüssigem Fluorwasserstoff war aufgrund der schlechten Löslichkeit des Salzes unmöglich.

$\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		$\text{CH}_3\text{S}(\text{Cl})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		$\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnung
IR	RA	IR	RA	IR	RA	
2980s	2980(1,5)	3030vs	3031(0,8)	3031m	3006(6)	} νCH_3
2950s	2945(1,0)	2943s	2944(3,5)	2921m	2938(20)	
1405m	1399(1,0)	1414mw	1413(0,6)	1398ms	1400(10)	} δCH_3
1392m	n.b.	1335mw	1338(0,2)	1315s	1319(10)	
1320m	n.b.	n.b.	n.b.	1226m	n.b.	} ρCH_3
				1036m	n.b.	
985m	980(0,8)	999m	1000(0,6)	982ms	n.b.	} νSF
820s	815(1,5)	803ms	794(0,9)	824vs	n.b.	
671m	670(8,0)	689m	688(5,0)	*	680(10)	νCS
2548s	2540(1,1)	511m	506(5,4)	398s	409(100)	νSX
465m	465(8,3)	460m	463(6,0)	426vs	442(12)	δCSF
1083w	1080(0,5)	339m	338(2,0)	279s	272(5)	δFSX
n.b.	244(0,3)	250m	244(2,0)	226ms	235(15)	τCH_3
720m	715(3,5)	180w	181(2,7)	n.g.	150(90)	δCSX
650s		650s		684vs		$\nu_3\text{SbF}_6^-$
	651(10)		650(10)		658(90)	$\nu_1\text{SbF}_6^-$
	575(1,7)		581(1,3)		586(17)	$\nu_2\text{SbF}_6^-$
					577(10)	
280s		280s		302vs		$\nu_4\text{SbF}_6^-$
	280(6,4)		290(5,2)		291(10)	$\nu_5\text{SbF}_6^-$

Tab. I. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$, $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5] und $\text{CH}_3\text{S}(\text{Cl})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ [5].

X = H, Cl, Br; * verdeckt durch $\nu_3\text{SbF}_6^-$; n.g. nicht gemessen; n.b. nicht beobachtet.

Tab. II. S-Br-Valenzschwingungsfrequenzen [cm^{-1}] einiger ausgewählter Verbindungen.

	IR	RA
$\text{CH}_3(\text{CF}_3)\text{SBr}^+\text{AsF}_6^-$	[7]	458
$\text{CH}_3\text{SBr}_2^+\text{AsF}_6^-$	[8]	398/435
$(\text{CH}_3)_2\text{SBr}^+\text{AsF}_6^-$	[9]	428
$\text{SBr}_3^+\text{AsF}_6^-$	[10]	375/420
$\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		398

Tab. III. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten [ppm] von $\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ in SO_2 bei 213 K .

		δCH_3	δSF
$\text{CH}_3\text{SF}_2^+\text{SbF}_6^-$	[11]	4,3	-53,0
$\text{CH}_3\text{SBr}_2^+\text{AsF}_6^-$	[8]	3,8	
$\text{CH}_3\text{S}(\text{Br})\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		4,7	-44,8

- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 60: Beitrag 59: R. Minkwitz, A. Kornath und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., zur Publikation eingesandt.
- [2] R. Minkwitz und B. Bäck, ACS Symposium Series, im Druck.
- [3] R. Minkwitz und G. Nowicki, Z. Naturforsch. **44b**, 271 (1990).
- [4] R. Minkwitz, G. Nowicki und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **573**, 185 (1989).
- [5] R. Minkwitz und G. Nowicki, Inorg. Chem. **31**, 225 (1992).
- [6] R. J. Gillespie und B. Landa, Inorg. Chem. **12**, 1383 (1973).
- [7] R. Minkwitz und A. Werner, Z. Naturforsch. **43b**, 403 (1988).
- [8] R. Minkwitz, H. Prenzel, A. Werner und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **562**, 42 (1988).
- [9] H. Prenzel, Dissertation Universität Dortmund (1986).
- [10] J. Passmore, E. K. Richardson und P. Taylor, Inorg. Chem. **17**, 1681 (1978).
- [11] A. J. Downs, A. M. Forster, G. S. McGrady und B. J. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1991**, 81.