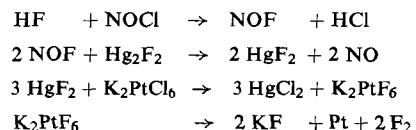


Tabelle 3. Umsetzungen von $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ in flüssiger Phase mit Elementen (+++ sehr rasche, ++ rasche, + langsame, (+) oberflächliche, - keine Umsetzung bis 94°C , [+] Umsetzung oberhalb von 94°C).

Produkte			Produkte		
Be	++	$\text{BeF}_2 \cdot 2\text{NOF}$	Ti, Zr	++	$\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 +$ $\text{Ti}(\text{Zr})\text{F}_4 \cdot 2\text{NOF}$
Mg	(+)	MgF_2	V	[+]	$\text{VF}_4 \cdot 2\text{NOF}$
B	[+]	$\text{BF}_3 \cdot \text{NOF}$	Nb, Ta	[+]	$\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_5 \cdot \text{NOF}$
Al	(+)	AlF_3	Mo	++	$\text{MoF}_5 \cdot \text{NOF}$
Ga	+	GaF_3	Cr	[+]	$\text{CrF}_3 \cdot 3\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$
C Graphit	-		W	+	$\text{WF}_6 \cdot \text{NOF}$
Si, Ge, Sn	++	$\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{F}_4 +$ $\text{Ge}(\text{Sn})\text{F}_4 \cdot 2\text{NOF}$	U	++	$\text{UF}_5 \cdot \text{NOF}$
Pb	(+)	PbF_2	Mn	+	MnF_3
P ₄ , Prot	+++	$\text{PF}_5 \cdot \text{NOF}$	Fe	++	$\text{FeF}_3 \cdot \text{NOF}$
As, Sb	+++	$\text{As}(\text{Sb})\text{F}_5 \cdot \text{NOF}$	Co, Ni	-	
Bi	++	BiF_3	Pt	-	
S	-		Cu	+	CuF_2
Se, Te	++	$\text{Se}(\text{Te})\text{F}_4 \cdot \text{NOF}$	Ag	+	AgF
Cl, Br, J	-		Au	-	
			Zn, Cd	+	$\text{Zn}(\text{Cd})\text{F}_2$
			Hg	+++	$\text{Hg}_2\text{F}_2, \text{HgF}_2$

viele interessante Verbindungen, so das $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$, das sich stufenweise zu $(\text{NO})_2\text{CrF}_5$ und CrF_3 abbauen lässt [11], und das Nitrosyl-hexafluorouranat(V), NOUF_6 , das durch Umsetzen von Uranmetall und auch UF_4 , UO_2F_2 sowie UO_3 mit dem 94°C -, 68°C - und 52°C -Produkt hergestellt [9] und mit Fluor oder Chlor-trifluorid in Uranhexafluorid bzw. UF_7NO umgewandelt werden kann. Quecksilber(II)-fluorid, ein besonders

leistungsfähiges Reagens für Chlor-Fluor-Substitutionen, ist nun durch die Möglichkeit seiner Herstellung aus Quecksilber(I)-fluorid (das aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden kann) und $\text{NOF} \cdot 3\text{HF}$ leicht zugänglich geworden. Über Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid, Quecksilber(II)-fluorid und Kalium-fluoroplatinat(IV), das oberhalb 500°C pyrolytisch zersetzt werden kann, führt ein rein chemischer Weg von Fluorwasserstoff zu elementarem Fluor [31]:



(Nitrosylfluorid kann in Fluorwasserstoff-Lösung auch elektrolytisch in Fluor und Stickoxyd zerlegt werden.)

Auch an dieser Stelle danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für die Förderung dieser mehrjährigen Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern für die sorgfältige Ausführung oftmals schwieriger Versuche.

Eingegangen am 22. Februar 1964 [A 459]

[31] M. Brill, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1965.

Fluorsulfonsäure als Reaktionsmedium und Fluorierungsmittel in der anorganischen Chemie

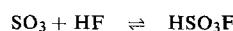
von PROF. DR. A. ENGELBRECHT

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE
DER UNIVERSITÄT INNSBRUCK (ÖSTERREICH)

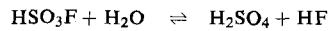
Fluorsulfonsäure, HSO_3F , ist in wässriger Lösung und als wasserfreie Substanz bekannt. Die wasserfreie Säure leitet den elektrischen Strom, was auf eine Eigendissoziation schließen lässt. Selbst starke Säuren wie H_2SO_4 oder HClO_4 wirken in wasserfreier Fluorsulfonsäure als Protonenacceptoren, d. h. als Basen. Fluorsulfonsäure ist ein ausgezeichnetes Reagens zur Darstellung flüchtiger anorganischer Säurefluoride.

1. Fluorsulfonsäure in wässriger Lösung

Fluorsulfonsäure wurde erstmals 1892 von Thorpe und Kirman [1] aus Schwefeltrioxyd und wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellt:



Da die Reaktion zwischen Fluorsulfonsäure und Wasser sehr heftig ist, wurde damals angenommen, daß die Verbindung sofort und vollständig hydrolysiert, wenn man sie mit Wasser zusammenbringt:



Erst 21 Jahre später fand Traube [2], daß Salze der Säure in wässriger Lösung ziemlich stabil sind und auch die

[1] T. E. Thorpe u. W. Kirman, J. chem. Soc. (London) 1892, 921.

Säure selbst nicht vollständig hydrolysiert, wenn man sie langsam und unter Kühlung zu Wasser fließen lässt. Später hat Woolf [3] reine wässrige Lösungen der Fluorsulfonsäure aus den Salzen mit Hilfe eines stark sauren Ionenaustauschers hergestellt. Hayek und Czaloun [4] gelang es, vom Anhydrid der Fluorsulfonsäure, dem Disulfurylfluorid, $\text{S}_2\text{O}_3\text{F}_2$, zu reinen verdünnten wässrigen Lösungen der Säure zu kommen.

Die wässrige Säure ist etwa ebenso stabil wie wässrige Tetrafluorborosäure, jedoch stabiler als die komplexen Fluorosäuren der Elemente der 5. Hauptgruppe [3].

[2] W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2513 (1913).

[3] A. A. Woolf, J. chem. Soc. (London) 1954, 2840.

[4] E. Hayek u. A. Czaloun, Mh. Chem. 87, 790 (1956).

Leitfähigkeitsmessungen in sehr verdünnten Lösungen sprechen für eine Dissoziation gemäß



Sind nur begrenzte Mengen Wasser vorhanden, so findet man ein Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Fluorwasserstoff einerseits und Fluorsulfonsäure und Wasser andererseits.

Die Ähnlichkeiten zwischen Perchloraten und Fluorsulfonaten in Bezug auf Löslichkeiten und kristallographische Eigenschaften deuten auf vergleichbare Ionenradien der Anionen und analoge Solvatation hin, was durch einen Vergleich der aus den Äquivalentleitfähigkeiten abgeleiteten Ionenbeweglichkeiten bestätigt wird: Die Äquivalentleitfähigkeiten betragen für ClO_4^- $69 \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1}$ und für SO_3F^- $71 \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1}$ bei 25°C .

Die von *Woolf* [3] bei der konduktometrischen Titration von wässriger Fluorsulfonsäure erhaltene Kurve ist praktisch identisch mit der Neutralisationskurve von Schwefelsäure, d.h. beide Säuren sind in Wasser etwa gleich stark.

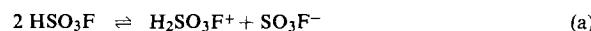
2. Wasserfreie Fluorsulfonsäure

Der Vergleich mit Schwefelsäure zeigt am besten die besonderen Eigenschaften der wasserfreien Fluorsulfonsäure. Besonders auffallend sind ihre relativ geringe Viscosität und ihr tiefer Festpunkt. Die Ursache dafür ist zweifellos in der geringeren Anzahl von Wasserstoffbrücken-Bindungen zu suchen.

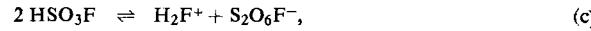
Tabelle 1. Vergleich von Fluorsulfonsäure mit Schwefelsäure.

	HSO_3F	H_2SO_4
K_p [$^\circ\text{C}$]	162,7	290–317
F_p [$^\circ\text{C}$]	–89,0	10,37
Dichte [g/cm^3] bei 25°C	1,7264	1,8267
Viscosität [η_{sp}] bei 25°C	1,56	24,54
Dielektrizitätskonst. bei 25°C	ca. 120	100
Bildungswärme [kcal/Mol], liq.	184	194
Spez. Leitfähigkeit [$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$] bei 25°C	$1,085 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-2}$

Als Erklärung für die Leitfähigkeit der Fluorsulfonsäure, die auch durch vielfache Reinigung nicht weiter reduziert werden kann [5, 8], muß eine Eigendissoziation angenommen werden:



Woolf [3] diskutiert auch die Möglichkeiten

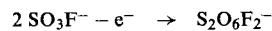


kommt aber auf Grund von Elektrolyseversuchen zu dem Schluß, daß diese nur von untergeordneter Bedeutung sein können.

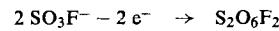
Das einzige Gas, das bei der Elektrolyse von Fluorsulfonsäure an der Kathode entwickelt wird, ist Wasserstoff. Seine Menge entspricht Gl. (a) oder (c). Andererseits wird ein Fluortransport zur Anode beobachtet, der nur mit Gl. (a) oder (b) erklärt werden kann, da die relativen Ionenbeweglichkeiten bei einer Dissoziation

[5] *J. Barr, R. J. Gillespie u. R. C. Thompson, Inorg. Chem. 3, 1149 (1964).*

nach Gl. (c) einen Fluortransport zur Kathode erwarten lassen würden. Außerdem wirkt der Elektrolyt während der Elektrolyse an der Anode oxydierend, was vermutlich auf die Bildung des Peroxydfluorsulfat-Ions zurückzuführen ist:

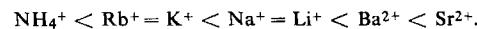


Diese Annahme konnte *Dudley* [6] stützen. Es gelang ihm, Peroxydisulfuryl-difluorid durch Elektrolyse von Lösungen von Alkalifluorsulfonaten in Fluorsulfonsäure darzustellen:



Um die Reduktion des Peroxydisulfuryl-difluorids durch die Kathodengase zu verhindern, verwendete er für die Elektrolyse Diaphragmazellen und arbeitete im Vakuum. Die Reaktion kann als analog zur Bildung von Peroxydisulfaten bei der anodischen Oxydation von Schwefelsäure angesehen werden.

Die Äquivalentleitfähigkeiten von Alkali- und Erdalkali-fluorsulfonaten [5] haben sehr ähnliche Werte, was bedeutet, daß der Stromtransport hauptsächlich durch die Fluorsulfonat-Ionen erfolgt. Die gefundenen Werte lassen auf eine Zunahme der Solvation in folgender Reihe schließen:



Diese Reihe ist im Hinblick auf Größe und Ladung der Kationen mehr oder weniger zu erwarten und stimmt auch mit der Solvatation der Kationen in Schwefelsäure überein [7].

Die anomal hohe Beweglichkeit des SO_3F^- -Ions ist wahrscheinlich die Folge eines Protonenübertragungsmechanismus vom Grotthus-Typ, wie er auch für Wasser und Schwefelsäure angenommen wird. Auch das $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ -Ion scheint einem solchen Mechanismus zu gehorchen [5].

3. Säure- und Base-Reaktionen in Fluorsulfonsäure

Gemäß Gleichung (a) können im Fluorsulfonsäure-System Basen als solche Substanzen definiert werden, welche die relative Konzentration des Fluorsulfonat-Ions erhöhen, während Säuren alle jene Substanzen sind, welche die relative Konzentration des Fluorsulfonsäure-Acidiumions, $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, erhöhen.

Die Erhöhung der relativen Konzentration des Fluorsulfonat-Ions kann entweder durch Zugabe eines dissoziierenden Alkalifluorsulfonates bewirkt werden, oder durch Zugabe von Substanzen, welche als Protonen-Acceptoren wirken und daher die Konzentration des Fluorsulfonsäure-Acidiumions verringern.

Da sogar die in Wasser als sehr starke Säuren dissoziierenden Verbindungen H_2SO_4 und HClO_4 in Fluorsulfonsäure als Protonenacceptoren wirken, ist anzunehmen, daß es echte Säuren in Fluorsulfonsäure nicht gibt. Vielmehr ist eine Säurewirkung in Fluorsulfonsäure nur von Substanzen zu erwarten, die wie z.B.

[6] *F. B. Dudley, J. chem. Soc. (London) 1963, 3407.*

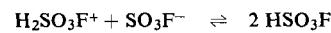
[7] *J. Barr, R. J. Gillespie u. E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 39, 1266 (1961).*

SbF_5 das Anion SO_3F^- binden und damit die relative Konzentration des Fluorsulfonsäure-Acidiumions erhöhen (Tabelle 2).

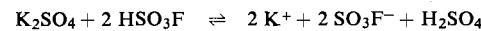
Tabelle 2. Säuren und Basen in Fluorsulfonsäure.

Basen	Säuren
$\text{Alkali- und Erdalkalifluorsulfonate}$	SbF_5
AsF_3	AuF_3
SbF_3	BF_3
JF_5	TaF_5
HClO_4	PtF_4
H_2SO_4	SO_3
HF	

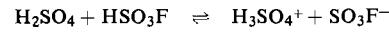
Ob eine Verbindung in Fluorsulfonsäure eine Säure oder eine Base ist, läßt sich durch konduktometrische Titration mit Kaliumfluorsulfonat oder Antimonpentafluorid entscheiden: Man gibt zur Lösung der zu untersuchenden Verbindung in Fluorsulfonsäure etwas Kaliumfluorsulfonat (in HSO_3F) und beobachtet die Änderung der Leitfähigkeit. Handelt es sich um eine Base, so wird die Leitfähigkeit linear ansteigen. Ist die Verbindung jedoch eine Säure, dann wird sie durch Fluorsulfonat neutralisiert, was eine Abnahme der Leitfähigkeit bis zu einem Minimum zur Folge hat. Die Neutralisationsreaktion ist natürlich die Umkehrung der Auto-protolyse:



Ein Maß für die Stärke von Fluorsulfonsäure gibt das Verhalten von Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, Perchlorsäure und deren Salzen in diesem Medium. So erreicht die Leitfähigkeit beim Lösen von Kaliumsulfat in Fluorsulfonsäure einen Wert, der fast genau doppelt so groß ist, wie der für eine gleichmolare Lösung von Kaliumfluorsulfonat in Fluorsulfonsäure [5]. Daraus folgt, daß Kaliumsulfat vollständig solvolysiert:

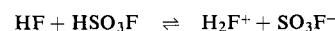


Konduktometrische Untersuchungen von Schwefelsäure in Fluorsulfonsäure ergaben ein schwach basisches Verhalten der Schwefelsäure, mit einer Basenkonstante $K_B = 10^{-4}$, d.h. es kann das Gleichgewicht



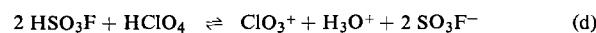
angenommen werden.

Woolf [8] beobachtete bei der Elektrolyse einer Lösung von Fluorwasserstoff in Fluorsulfonsäure einen Transport von Fluoratomen zur Kathode. Dieses Ergebnis und quantitative Untersuchungen der Leitfähigkeit sind am besten mit der Bildung von H_2F^+ -Ionen und einer, wenn auch sehr geringen, basischen Dissoziation gemäß



in Einklang zu bringen.

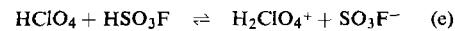
Schwierigkeiten bereitet die Interpretation des Verhaltens von Perchlorsäure oder Kaliumperchlorat in Fluorsulfonsäure. Obwohl *Woolf* [8] bei der Titration einer Lösung von Perchlorsäure in HSO_3F mit Antimonpentafluorid, aber nicht mit Kaliumfluorsulfonat, ein Minimum fand, nahm er – entsprechend der bekannten Reaktion von KClO_4 mit HSO_3F zu Perchlorylfluorid [9] – das Gleichgewicht (d) an:



Barr et al. [5] andererseits kamen durch Untersuchung der Leitfähigkeit von Kaliumperchlorat in Fluorsulfonsäure zu

[8] *A. A. Woolf*, J. chem. Soc. (London) 1955, 433.

dem Ergebnis, daß Perchlorsäure nur ein sehr schwacher Elektrolyt mit basischer Eigenschaft sein kann, entsprechend Gleichung (e)



während die Leitfähigkeit nach Gleichung (d) wesentlich höher als beobachtet sein müßte.

Beim Lösen von AsF_3 in Fluorsulfonsäure beobachtet man ein allmähliches Ansteigen der Leitfähigkeit bis zu einem nach etwa 4 Tagen erreichten Endwert [5]. Durch Titrationen solcher Lösungen mit SbF_5 in HSO_3F ist bekannt [8], daß sich AsF_3 in Fluorsulfonsäure als schwache Base löst, wofür *Barr et al.* das Gleichgewicht (f) annehmen. Die Leitfähigkeitszunahme wäre dann durch die Sekundärreaktionen (g) und (h) zu deuten, die zur Bildung eines Fluorsulfonates führen, das dissoziieren kann.



Lösungen von Antimontrifluorid in HSO_3F sind bei wesentlich größerer Leitfähigkeit noch instabiler als Lösungen von AsF_3 [5]. SbF_3 reagiert ebenfalls als Base, bildet aber offensichtlich bereits bei Zimmertemperatur relativ schnell Folgeprodukte, die ihrerseits wieder dissoziieren, so wie es für AsF_3 formuliert wurde.

4. HSO_3F als Fluorierungsmittel

Fluorsulfonsäure ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung von flüchtigen anorganischen Säurefluoriden und von Fluorsulfonaten. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über einige derart dargestellte Säurefluoride.

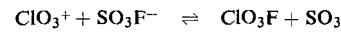
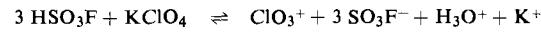
Tabelle 3. Darstellung von Säurefluoriden mit HSO_3F .

Ausgangssubstanz	Fluorid	K_p [°C]	Lit.
KMnO_4	FMnO_3	60	10
$\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{CrO}_3, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$	F_2CrO_2	30	11
P_4O_{10}	F_3PO	-39	12
BaSeO_4	F_2SeO_2	-8	13
$\text{As}_2\text{O}_5(\text{BaHASO}_4)$	$\text{AsF}_5, (\text{OAsF}_3)$	-53 (+24)	12
As_2O_3	AsF_3	63	14
BaTeO_4	F_3TeOH	60	15
KClO_4	FCIO_3	-46	9

Man trägt ein Alkali- oder Erdalkalischmelz der Säure oder deren Anhydrid in Fluorsulfonsäure ein, wobei entweder sofort in der Kälte, oder allmählich beim Erwärmen und Kochen das Fluorid gebildet wird. Beispielsweise kann in einer Lösung von Kaliumperchlorat in Fluorsulfonsäure in der Kälte kein Perchlorylfluorid NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [16], während es zwischen 50 und 85 °C in sehr guter Ausbeute abdestilliert werden kann [9].



Woolf [8] stellt folgende Reaktionen zur Diskussion:



Dabei soll sich durch thermische Zersetzung des Ionena-paars $\text{ClO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$ das Perchlorylfluorid bilden.

[9] *G. Barth-Wehrenapf*, J. inorg. nucl. Chem. 2, 266 (1956).

Bei analogen Umsetzungen zu MnO_3F und CrO_2F_2 [10, 11] tritt die Reaktion dagegen sofort ein, und die Oxydfluoride bilden sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Wichtig erscheint, daß die so dargestellten Verbindungen durchweg sehr flüchtig sind, und die Reaktionen meist erst bei Entfernung des schon gebildeten Säurefluorids zu vollständigen Umsetzungen werden. Das deutet auf die Verschiebung von Gleichgewichten hin, die primär für die Bildung der Säurefluoride ungünstig liegen, durch die Flüchtigkeit und relativ geringe Löslichkeit der Reaktionsprodukte in Fluorsulfonsäure aber dennoch zu guten Ausbeuten führen können.

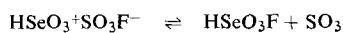
So scheint bei der Darstellung von SeO_2F_2 aus Bariumselenat und Fluorsulfonsäure die vollständige Solvolyse (i) der Primärstufe zu sein und danach die Protonolyse der gegenüber Fluorsulfonsäure als Base fungierenden Selensäure zu folgen (k):



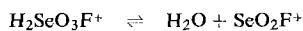
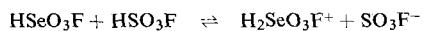
Die stark von der Temperatur abhängige Zeitreaktion dürfte die Abspaltung von Wasser aus dem Selensäure-Acidiumion sein:



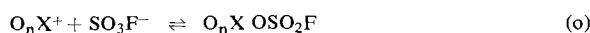
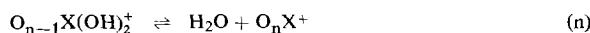
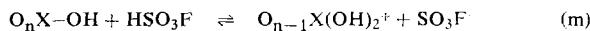
Der letzte Schritt wäre die Zersetzung des gebildeten Ionenpaares unter Bildung von SO_3 , das mit dem in Gl. (l) gebildeten Wasser zu Schwefelsäure zusammentritt:



Eine analoge Wiederholung dieser Reaktionsfolge würde dann zur Bildung von Selendioxydifluorid führen:



Alle in Tabelle 3 angeführten Umsetzungen kann man formal als Austausch einer Hydroxygruppe gegen Fluor beschreiben. Tatsächlich tritt neben dem Acidiumion ein thermisch instabiles Fluorsulfonat als Zwischenstufe



auf, dessen Zersetzung erst das Säurefluorid ergibt. Offenbar bestimmt die Wasserabspaltung aus dem Acidiumion gemäß Gl. (n) die Geschwindigkeit der Säurefluorid-Bildung, denn gerade MnO_3F und CrO_2F_2 entstehen in sehr schnellen Reaktionen. Es ist bekannt, daß auch die Säuren H_2CrO_4 und $HMnO_4$ relativ leicht ihre Anhydride bilden.

Es gibt Fälle, in denen das Fluorsulfonat selbst flüchtig und thermisch genügend stabil ist, so daß es unzersetzt abdestilliert werden kann. Ein Beispiel ist die Umsetzung von As_2O_5 mit Fluorsulfonsäure, welche neben wechselnden Mengen AsF_5 und wahrscheinlich $AsOF_3$ auch

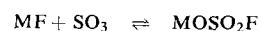
[10] A. Engelbrecht u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 76, 2042 (1954).

[11] H. Atzwanger, Dissertation, Universität Innsbruck, 1953.

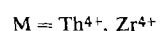
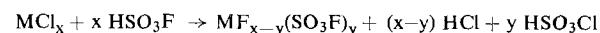
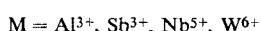
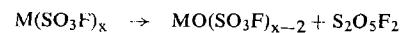
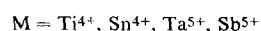
ein Gemisch von $AsF_2(SO_3F)_3$ und $AsF_3(SO_3F)_2$ liefert [12]. Die Umsetzung von BaH_4TeO_6 mit HSO_3F zeigt, daß Fluorsulfonate von Metallen in hohen Wertigkeitsstufen relativ stabil sein können: man erhält die Verbindung F_5TeOSO_2F in sehr guter Ausbeute [15b].

5. Salze der Fluorsulfonsäure

Die Alkali- und Erdalkalisalze sowie das Ammoniumsalz der Fluorsulfonsäure sind seit langem bekannt [2]. Sie wurden meist aus Metallfluorid und Schwefeltrioxyd dargestellt [3, 17–20]:



Ein anderes Darstellungsverfahren ist die Umsetzung von Fluoriden [21] oder Chloriden [19, 22, 23] mit Fluorsulfonsäure, wobei unter HF^- - oder HCl -Entwicklung die Salze entstehen. Manchmal bilden sich bei diesen Umsetzungen jedoch auch Chlorid- oder Fluorid-fluorsulfonate und Oxyd-fluorsulfonate [19, 23]:



6. Thermische Zersetzung von Fluorsulfonaten

Im Gegensatz zur Fluorsulfonsäure, die thermisch sehr stabil ist, zersetzen sich viele Fluorsulfonate schon bei relativ niedriger Temperatur. Dabei treten folgende Reaktionstypen auf [12, 19, 20, 24–26]:

[12] E. Hayek, A. Aignesberger u. A. Engelbrecht, Mh. Chem. 86, 735 (1955).

[13] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. anorg. allg. Chem. 292, 20 (1957).

[14] A. Engelbrecht, A. Aignesberger u. E. Hayek, Mh. Chem. 86, 470 (1955).

[15] A. Engelbrecht u. F. Sladky, a) Angew. Chem. 76, 379 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 383 (1964); b) Mh. Chem. 96, 159 (1965).

[16] J. Bacon, R. J. Gillespie u. J. W. Quail, Canad. J. Chem. 41, 3063 (1963).

[17] W. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 692 (1927).

[18] R. K. Iler, US-Pat. 2312413 (2. März 1943).

[19] E. Hayek, A. Czaloun u. B. Krismer, Mh. Chem. 87, 741 (1956).

[20] E. L. Muetterties u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5914 (1958).

[21] A. Engelbrecht, unveröffentlichte Arbeiten.

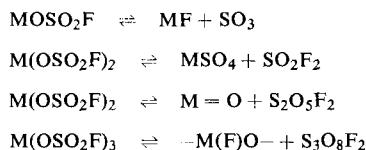
[22] O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 656 (1914).

[23] E. Hayek, J. Puschmann u. A. Czaloun, Mh. Chem. 85, 359 (1954).

[24] H. Jonas, Leverkusen, persönliche Mitteilung.

[25] H. A. Lehmann u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 272, 69 (1953).

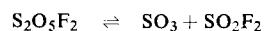
[26] G. C. Kleinkopf u. J. M. Schreeve, Inorg. Chem. 3, 607 (1964).



Bei tiefen Temperaturen entsteht vorwiegend Disulfurylfluorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [27], das Anhydrid der Fluorsulfon-

[27] E. Hayek u. W. Koller, Mh. Chem. 82, 940 (1951).

säure, und erst oberhalb 350°C bildet sich Sulfurylfluorid durch Zersetzung von $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$:



Die Zersetzung von Fluorsulfonaten in SO_3 und Metallfluorid tritt dann ein, wenn die Fluoridbildung durch ein besonders stabiles Kristallgitter begünstigt ist.

Eingegangen am 1. April 1965 [A 460]

Fortschritte in Chemie und Molekularbiologie der Flavine und Flavocoenzyme [1]

VON PRIV.-DOZ. DR. P. HEMMERICH

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BASEL (SCHWEIZ)

PROF. DR. C. VEEGER

BIOCHEMISCHES LABORATORIUM DER LANDWIRTSCHAFTSHOCHSCHULE WAGENINGEN
(NIEDERLANDE)

UND DR. H. C. S. WOOD

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF STRATHCLYDE, GLASGOW (GROSSBRITANNIEN)

Es wird versucht, aus neueren chemischen und biochemischen Daten eine Basis für das Verständnis Flavin-(Vitamin-B₂)-abhängiger Oxydation aufzuzeigen. Diese Übersicht möchte folgendes herausstellen: Die chemischen Eigenschaften der Flavine müssen nach Redoxstufen (Chinonstufe, Radikalstufe, Hydrochinonstufe) differenziert werden, denn bei der Reduktion ändern sich Planarität, Energieinhalt der Tautomerformen, Metall-Affinität usw. drastisch. – Die Methylgruppe an C-8 der Flavochinone ist reaktionsfähig. – Die Elektronentransfer-Eigenschaften des Flavin-Systems hängen oft von der Kopplung an sekundäre Redox-Systeme im Apoprotein ab. Diese Wechselwirkung stabilisiert die halbreduzierte Stufe des Flavins thermodynamisch. – Synthesen in der Dihydrostufe machen zahlreiche neue Flavin-Typen, u. a. stabilisierte freie Radikale, zugänglich. – Das Flavinradikal reagiert nur langsam mit O_2 , solange es nicht disproportionieren kann, d. h. die schnelle Flavin-Autoxydation verläuft über die Dihydrostufe. – Der Flavinkern gewinnt erst durch Aufnahme eines und nur eines Elektrons Affinität zu Schwermetallionen. – Redox-Aktivität und Kontakt mit dem Flavocoenzym sind für die in Flavoproteinen vorkommenden Metalle Fe und Mo sichergestellt. Die Eigenschaften der Metall-Koordinationsphäre werden in erster Linie durch schwefelhaltige Gruppen des Apoproteins bestimmt.

I. Einleitung

1. Definition und Nomenklatur der Flavine

Flavin ist die Trivialbezeichnung für die chromophore, redox-aktive prosthetische Gruppe einer in Tier- und Pflanzenreich weit verbreiteten Klasse von Atmungs-Enzymen, der Flavoproteine. Die Flavin-Gruppe ist Teil einer nichtproteiden niedermolekularen Enzym-Untereinheit, des Flavocoenzyms, welches von Enzym

zu Enzym sehr verschieden fest am „Apoprotein“ haftet (vgl. Abschnitt VI,1). Die beiden Flavocoenzyme werden zu Unrecht als Flavin-Nucleotide bezeichnet („FMN“ = Flavin-mono-nucleotid, „FAD“ = Flavin-adenin-dinucleotid, Schema 1), denn das Flavin ist in den Flavocoenzymen nicht glykosidisch gebunden. Die saure Hydrolyse lässt daher den Polyhydroxy-Substituenten am Flavin-Kern intakt und führt zum Riboflavin. Dieses älteste bekannte Flavin-Derivat (Warburg und Christian 1932) [3] ging zunächst als Lactoflavin (Vitamin B₂) in die Literatur ein.

[1] Vollständige Erfassung der Literatur wird nicht angestrebt; der Leser sei auf andere Darstellungen dieses Forschungsbereichs verwiesen, z. B. P. D. Boyer, H. Lardy u. K. Myrbäck: The Enzymes. Academic Press, New York-London, Bd. II, 1960, S. 360, Bd. VII, 1963; V. Massey u. C. Veeger, Annu. Rev. Biochem. 32, 553 (1963).

[2] P. Hemmerich in: Mechanismen enzymatischer Reaktionen. 14. Mosbacher Colloquium der Ges. f. Physiologische Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1964, S. 183; C. Veeger, ibid. S. 157.

[3] O. Warburg u. W. Christian, Naturwissenschaften 20, 688 (1932).