

in einer Mischung aus 50 ml Dichlormethan, 170 ml Pyridin und 10 ml Triethylamin (jeweils wasserfrei) 3 d bei 40 °C über Molekularsieb (4 Å) gerührt. Die mit Dichlormethan verdünnte Mischung wird mit Citronensäure-Lösung (pH=2), 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 15.5 g (91%) dunkles Öl, welches mit Essigester/Benzol (1:1) über eine Kieselgel-60-Säule chromatographiert wird; Ausbeute: 12.0 g (71%), gelbliches Öl, $[\alpha]_D^{22} = -39.4$ ($c = 2.4$, Dichlormethan).

Eingegangen am 11. Juni 1980 [Z 611]

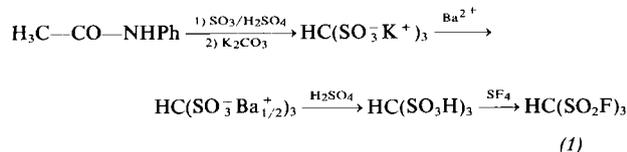
- [1] Übersicht: Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov in H. N. Rydon: International Review of Science. Ser. 2, Vol. 6. Butterworth, London 1976, S. 219.
 [2] Vgl. z. B. M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. V. Evstratov, I. I. Mikhaleva, I. D. Ryabova, Zh. Obshch. Khim. 42, 2320 (1972).
 [3] H. Kunz, Chem. Ber. 109, 3693 (1976); Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1674; H. Kunz, M. Buchholz, Chem. Ber. 112, 2145 (1979); R. Barthels, H. Kunz, Z. Naturforsch. B 34, 1121 (1979).
 [4] P. A. Plattner, K. Vogler, R. O. Studer, P. Quitt, W. Keller-Schierlein, Helv. Chim. Acta 46, 927 (1963).
 [5] M. M. Shemyakin, N. A. Aldanova, E. I. Vinogradova, M. Y. Feigina, Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div. 1966, 2074.
 [6] Die Struktur wurde ¹H-NMR- und Felddesorptions-massenspektrometrisch gesichert; (6): $M^+ = 610$.
 [7] J. Gante, Angew. Chem. 77, 813 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 790 (1965); Chem. Ber. 99, 1576 (1966).

Tris(floursulfonyl)methan, HC(SO₂F)₃^[**]

Von Gerhard Klöter, Hans Pritzkow und Konrad Seppelt^[*]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf der Suche nach einfachen Kohlenwasserstoffderivaten mit elektronegativen Substituenten gelang uns die Synthese der Titelverbindung. Aus Acetanilid bildet sich in Oleum das unter Zugabe von Kaliumcarbonat fällbare HC(SO₃⁻K⁺)₃·H₂O^[1]. Über das Bariumsalz läßt sich die Sulfonsäure HC(SO₃H)₃ freisetzen, die mit Schwefeltetrafluorid in das Sulfonylfluorid (1) umgewandelt werden kann.



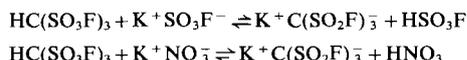
Die neue Verbindung (1) ist ein farbloser, übelriechender, kristalliner Feststoff (Fp=44.5–45.5 °C, Subl. 25 °C/10⁻² mbar) mit beträchtlichem Dampfdruck. Ihre Struktur gibt sich in den NMR-Spektren (¹H: Quartett, δ=6.85; ¹⁹F: Dublett, δ=67.6, $J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz) zu erkennen.

Die auffälligste Eigenschaft von (1) ist der extreme Säurecharakter. Die Vereinigung der sehr hygroskopischen Verbindung mit Wasser verläuft stark exotherm, wobei kurzfristig keine Hydrolyse einer Fluorsulfonylgruppe zu beobachten ist; erst nach Wochen kann ein Hydrat HC(SO₂F)₂SO₃H·nH₂O isoliert werden. Die wäßrige Lösung von (1) erweist sich bei Titration mit Alkalilauge als starke einbasige Säure. Für die Säurestärke wurde anhand der Raman-Spektren der Gleichgewichtsmischungen

[*] Prof. Dr. K. Seppelt [+], Dipl.-Chem. G. Klöter, Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

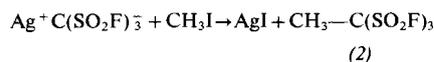
[+] Korrespondenzautor. – Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



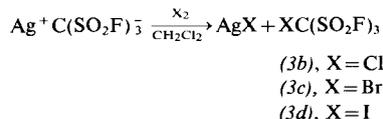
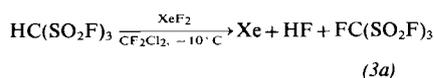
ein Wert zwischen denen von Fluorsulfonsäure und Salpetersäure abgeschätzt^[2]. Dieser erstaunliche Befund dürfte auf die mesomere Verteilung der negativen Ladung im Anion zurückzuführen sein. Mit abnehmender Löslichkeit kristallisieren aus Wasser die Salze mit K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ als Gegenionen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt Planarität des CS₃-Gerüsts.

Um die Gruppenelektronegativität von —C(SO₂F)₃ zu bestimmen, haben wir die Methylverbindung (2) hergestellt (Fp=145–146 °C, Subl. —20 °C/10⁻² mbar):



Die chemische Verschiebung der Methylprotonen (δ=3.125) kann mit der Elektronegativität des Liganden korreliert werden^[3], und man erhält so einen Wert von ca. 3.2.

Auch die Halogenderivate XC(SO₂F)₃ wurden synthetisiert:



Die Fluorverbindung (3a) ist eine stabile, farblose Flüssigkeit (Kp=117–118 °C, Fp=—25.5 bis —26.5 °C). Bei ihrer Herstellung fanden wir bisher keinerlei Anzeichen für die Existenz einer Verbindung —Xe—C(SO₂F)₃. Die Chlor- und Bromverbindung sind farblose, übelriechende Feststoffe [(3b): Fp=127–129 °C, Subl. —20 °C/10⁻² mbar; (3c): Fp=164 °C, Subl. 0 °C/10⁻² mbar]. Schon die Chlorverbindung reagiert mit wäßriger KI-Lösung nach



was auf partiell positiv geladenes Chlor hindeutet. Die gelbe Iodverbindung [(3d): Fp=207–210 °C, Subl. 35 °C/10⁻² mbar] ist instabil gegen Bestrahlung, bei der Zersetzung konnte jedoch das Radikal ·C(SO₂F)₃ oder sein Dimer nicht nachgewiesen werden.

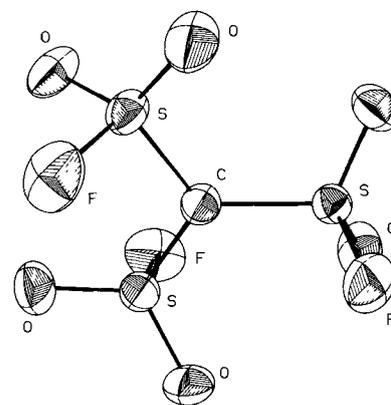


Abb. 1. Struktur des Anions C(SO₂F)₃ in Kristallen der Salze mit K⁺ und Rb⁺. Das CS₃-Gerüst ist eben, die C—S-Abstände (1.70 Å) zeigen Doppelbindungsanteile an.

K-Salz: P2₁/c, $a = 7.899(1)$, $b = 11.729(2)$, $c = 18.557(3)$ Å, $\beta = 92.48(2)^\circ$, $V = 1717.54$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 2.323$, $\rho_{\text{exp}} = 2.32$ g/cm³; 4637 Reflexe, $R = 0.039$.
 Rb-Salz: R $\bar{3}$, $a = 7.910(2)$, $c = 25.825(5)$ Å, $V = 1399.34$ Å³, $Z = 3$; 557 Reflexe, $R = 0.043$.

Alle Verbindungen wurden durch vollständige Elementaranalyse, und spektroskopische Daten (MS, IR und Raman, ^1H - und ^{19}F -NMR) identifiziert.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 616]

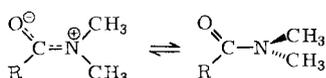
- [1] H. J. Backer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 49, 1107 (1930); vgl. auch die Kristallstrukturanalyse: J. R. Hall, R. A. Johnson, C. H. L. Kennard, G. Smith, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 149.
- [2] Der Versuch einer quantitativen Bestimmung der Säurestärke von (1) in Eisessig anhand von ^1H -NMR-Messungen nach B. U. Rode, A. Engelbrecht und J. Schanil [Z. Phys. Chem. (Leipzig) 253, 17 (1972)] ergab einen Wert, der viele Zehnerpotenzen größer ist als der von HSO_3F . Wir schließen daraus, daß diese Methode für so hoch mesomere Systeme nicht geeignet ist.
- [3] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958); J. Gasteiger, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 17 (1980); J. Gasteiger, M. Marsili, unveröffentlicht; K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Einfluß ionischer und polarer Zusätze auf ΔG^\ddagger und ΔV^\ddagger der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid^[**]

Von Gerhard Völkel, Johann Hauer und Hans-Dietrich Lüdemann^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation der Dimethylaminogruppe in Dimethylamiden wird durch den Substituenten an der Carbonylgruppe stark beeinflusst. Auch die Polarität des Lösungsmittels bewirkt signifikante Änderungen von ΔG^\ddagger ^[1].



Im Gegensatz dazu zeigt die Druckabhängigkeit von ΔG^\ddagger , die durch das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger beschrieben wird

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P}\right)_T = \Delta V^\ddagger$$

für die bisher untersuchten Substituenten ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) und Lösungsmittel ($\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{D}_6, (\text{CD}_3)_2\text{CO}, (\text{CD}_3)_2\text{SO}, \text{CD}_3\text{CN}, \text{CD}_3\text{OD}$)^[2] keine systematische Variation. Unabhängig von der Größe des Substituenten und der Polarität des Lösungsmittels beträgt $\Delta V^\ddagger \approx 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die einzige Ausnahme findet man bei verdünnten wäßrigen Lösungen ($x_{\text{D}_2\text{O}} > 0.98$) der Dimethylamide. In den hochverdünnten Lösungen wird die Rotation der Dimethylaminogruppe praktisch druckunabhängig (z. B. Dimethylacetamid in $\text{D}_2\text{O}, x_{\text{D}_2\text{O}} = 0.99, \Delta V^\ddagger = 0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)^[3].

Die vorläufige Erklärung dieses überraschenden Befundes ist, daß sich um die Dimethylaminogruppe im zeitlichen Mittel eine offene Hydrathülle bildet, in der die Amidrotation ablaufen kann, ohne daß die Wassermoleküle der Umgebung wesentlich umgeordnet werden müssen. Sollte dies zutreffen, müßte ΔV^\ddagger durch polare oder ionische Zusätze zu den wäßrigen Lösungen, die die Wasserstruktur beeinflussen, sehr stark erhöht werden.

Bei ersten Messungen wurde Dimethylacetamid (5 Gew.-%) in wäßrigen Natriumbromid- und Harnstofflösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß schon kleine Konzentrationen

von Natriumbromid ΔV^\ddagger signifikant erhöhen. 5 Gew.-% Dimethylacetamid gelöst in einer 0.14 molalen NaBr-Lösung ergibt $\Delta V^\ddagger = 5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und damit nur noch eine relativ geringe Abweichung vom Verhalten der üblichen Lösungsmittel. Daraus ist zu folgern, daß die mittlere Anordnung der Wassermoleküle in der Umgebung der Dimethylaminogruppe stark verändert wird, und daß die Besonderheiten der Struktur der binären wäßrigen Lösungen bereits durch geringe Zusätze von ionischen Substanzen weitgehend aufgehoben werden.

Hingegen haben gleiche Harnstoff-Konzentrationen einen deutlich geringeren Effekt auf ΔV^\ddagger . Dies ist qualitativ dadurch zu erklären, daß die Harnstoffmoleküle in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebaut werden und die mittlere Ordnung der Lösungen nur lokal stören können, während die elektrischen Ladungen der Natrium- und Bromidionen die Wasserstruktur in größeren Bereichen verändern.

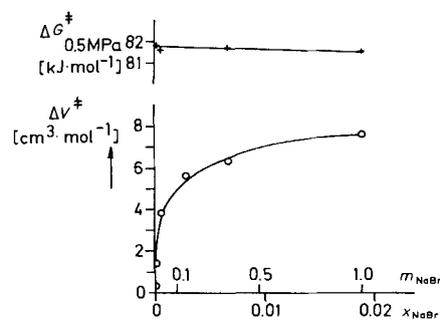


Abb. 1. ΔG^\ddagger und ΔV^\ddagger der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid (DMA), $x_{\text{DMA}} = 0.012$ (≈ 5 Gew.-% DMA), als Funktion der Natriumbromid-Konzentration. (In reinem DMA beträgt $\Delta V^\ddagger 7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

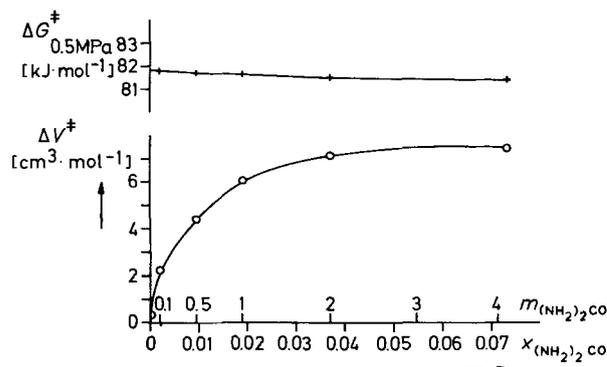


Abb. 2. ΔG^\ddagger und ΔV^\ddagger der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid (DMA), $x_{\text{DMA}} = 0.012$ (≈ 5 Gew.-% DMA), als Funktion der Harnstoff-Konzentration. (In reinem DMA beträgt $\Delta V^\ddagger 7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Aus unseren Befunden läßt sich ableiten, daß die hydrophobe Solvation apolarer Molekülteile schon durch verhältnismäßig geringe Zusätze von Ionen sehr stark beeinflusst wird und daß die Bestimmung von ΔV^\ddagger für die Rotation der Dimethylaminogruppe eine empfindliche Sonde für strukturelle Änderungen der Hydratstruktur ist.

Die stärkste Zunahme von ΔV^\ddagger findet man bei den Natriumbromidlösungen, in denen das Ionen/DMA-Verhältnis kleiner als etwa 1:6 ist. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die hier gefundenen Effekte von einer selektiven Anreicherung der Ionen in der Nähe der DMA-Moleküle herrühren könnten. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß das Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, das in Lösungen mit $x_{\text{DMA}} = 0.0120$ und $x_{\text{NaBr}} = 0.0003$ gemessen wird, durch eine Verringerung der DMA-Konzentration auf $x_{\text{DMA}} = 0.0024$ nicht geändert wird.

ΔG^\ddagger (Abb. 1 und Abb. 2) wird durch die Zusätze praktisch nicht verändert. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, daß

[*] Prof. Dr. H.-D. Lüdemann, Dr. G. Völkel, Dipl.-Phys. J. Hauer
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
Postfach 397, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.