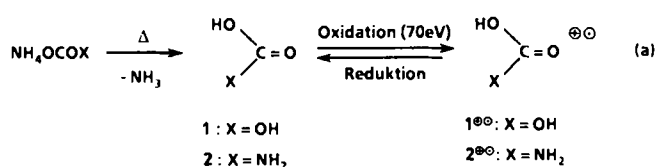


Erzeugung und Charakterisierung der schwefligen Säure (H_2SO_3) und ihres Radikalkations als stabile Moleküle in der Gasphase**

Von Detlev Sülzle, Marjon Verhoeven, Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz*

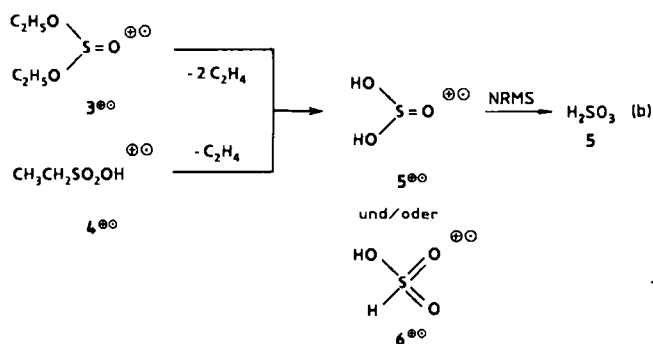
Professor Geo Dijkstra zum 65. Geburtstag gewidmet

Schweflige Säure, H_2SO_3 , hat mit Kohlensäure **1** und Carbaminsäure **2** gemeinsam, daß sie nach gängiger Lehrbuchmeinung im freien Zustand nicht existenzfähig sein sollte^[1]. Daß diese Instabilität keiner inhärenten Eigenschaft dieser Moleküle entspricht, sondern ausschließlich durch die „Umgebung“ bedingt ist, in der die Teilchen erzeugt worden sind, konnten wir kürzlich belegen^[2]. Durch Thermolyse von Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbamat ließen sich die in der Gasphase völlig stabilen Moleküle **1** und **2** herstellen [Gl. (a)]. **1** und **2** konnten durch Elektronenstoßionisation (70 eV) zu den ebenfalls stabilen Radikalkationen $1^{\oplus\oplus}$ bzw. $2^{\oplus\oplus}$ oxidiert werden. Auch die Neutralisation von $1^{\oplus\oplus}$ und $2^{\oplus\oplus}$ unter den Bedingungen der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[3] gelang. Der naheliegende Versuch, schweflige



Säure **5** durch Thermolyse von Ammoniumhydrogensulfit via NH_3 -Abspaltung herzustellen, scheitert daran, daß wasserfreies NH_4HSO_3 nicht bekannt ist. (Die Trocknung vieler MHSO_3 -Salze (M = Metall) liefert in der Regel unter Dehydratisierung Disulfite^[1a,b].)

Das Radikalkation $5^{\oplus\oplus}$ der schwefligen Säure wie auch das Neutalmolekül **5** lassen sich hingegen leicht durch dissoziative Ionisierung (70 eV) von Diethylsulfit **3** oder Ethansulfonsäure **4** in der Gasphase erzeugen [Gl. (b)].

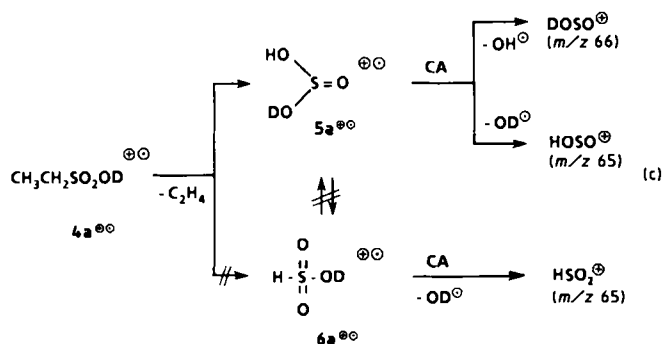


Reduktion von $5^{\oplus\oplus}$ in einem NRMS-Experiment liefert schweflige Säure **5**. Die experimentellen Befunde werden durch ab-initio-Berechnungen erhärtet (HF/6-31G**//6-31G*).

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, D. Sülzle
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
M. Verhoeven, Dr. J. K. Terlouw
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht
Croesestraat 77 A, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin e.V. gefördert.

Zunächst ist zu klären, ob die aus **3** oder **4** erzeugten $(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)^{\oplus\oplus}$ -Ionen m/z 82 tatsächlich als $5^{\oplus\oplus}$ und/oder als $6^{\oplus\oplus}$ vorliegen. Sowohl unimolekular als auch stoßinduziert (Abb. 1a, b) zerfallen die massenselektierten Ionen m/z 82 (MSMS-Experiment) überwiegend unter Abspaltung von OH^{\oplus} (m/z 82 \rightarrow m/z 65). Dies kann als Indiz für das Vorliegen von $5^{\oplus\oplus}$ gewertet werden, da einfache thermochemische Überlegungen unter Benutzung literaturbekannter Daten zwingend ergeben, daß von allen denkbaren Zerfallsprozessen von $5^{\oplus\oplus}$ die Reaktion $5^{\oplus\oplus} \rightarrow \text{OH}^{\oplus} + \text{HOSO}^{\oplus}$ bevorzugt wird. Bei $6^{\oplus\oplus}$ ist die Situation weniger klar; da nicht alle thermochemischen Daten (z. B. ΔH_f° von HSO_2^{\oplus}) zuverlässig bekannt sind, kann nicht entschieden werden, ob auch für $6^{\oplus\oplus}$ die OH^{\oplus} -Abspaltung begünstigt wäre oder andere Prozesse, z. B. der Verlust von H_2O , dominieren sollten.



Eine klare Entscheidung zugunsten von $5^{\oplus\oplus}$ liefert folgendes Experiment [Gl. (c)]: Entsteht aus **4a** das Isotopomer **5a**^{⊕⊕}, so sollte sich im MSMS-Experiment der Ver-

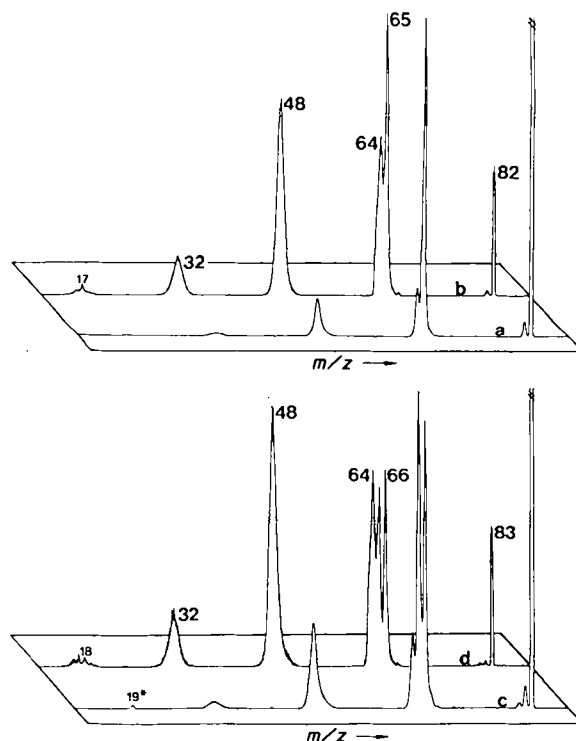


Abb. 1. CA- und NR-Massenspektren (Xe/O_2) von $\text{H}_2\text{SO}_3^{\oplus\oplus}$ (Vorläufer **4**) und $\text{HDSO}_3^{\oplus\oplus}$ (Vorläufer **4a**). a) CA von $\text{H}_2\text{SO}_3^{\oplus\oplus}$. b) NR von $\text{H}_2\text{SO}_3^{\oplus\oplus}$. c) CA von $\text{HDSO}_3^{\oplus\oplus}$. d) NR von $\text{HDSO}_3^{\oplus\oplus}$. Die Spektren wurden an VG-Instruments-Massenspektrometern ZAB-2F (Utrecht) und ZAB-HF-3F (Berlin) unter Bedingungen aufgenommen, wie sie in [2, 3b] beschrieben sind.

lust von OH° und OD° beobachten lassen. Würde hingegen 6a° erzeugt, so sollte, wenn beide Isomere durch beträchtliche Barrieren getrennt sind, ausschließlich OD° eliminiert werden. Die Annahme einer beträchtlichen Barriere, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung $5\text{a}^\circ \rightleftharpoons 6\text{a}^\circ$ verhindert, ist gerechtfertigt: ab initio-MO-Berechnungen^[4] (UHF) $6\text{-}31\text{G}^*/6\text{-}31\text{G}^* + \text{ZPVE}$ belegen, daß 5° wohl um $37.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als 6° , bei der Umlagerung $6^\circ \rightarrow 5^\circ$ allerdings eine Barriere von $44.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden müßte.

Das experimentelle Resultat (Abb. 1c, d) ist eindeutig. Unter Stoßanregung (collisional activation, CA) entstehen sowohl m/z 65 (Verlust von OD°) als auch m/z 66 (OH° -Eliminierung), was bedeutet, daß bei der dissoziativen Ionisierung von **4a** das Radikalkation der schwefligen Säure 5a° erzeugt wird^[5]. Da die aus **3** und **4** entstandenen Ionen $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ in allen massenspektrometrischen Eigenschaften identisch sind, muß ferner geschlossen werden, daß die doppelte Ethylen-Eliminierung aus Diethylsulfid **3** ebenfalls zu 5° führt^[6].

Bei der Neutralisation-Reionisation von 5° bzw. 5a° unter NRMS-Bedingungen erhält man die in Abbildung 1b bzw. 1d wiedergegebenen Spektren, die keiner ausführlicheren Interpretation bedürfen. Die „Survivor“-Signale bei m/z 82 bzw. m/z 83 belegen, daß bei der Neutralisation von 5° bzw. 5a° Neutralteile mit einer Lebensdauer $t > 10^{-5} \text{ s}$ erzeugt worden sind^[7]. Der schon erwähnte Isotopieeffekt (vgl. auch ^[5]) favorisiert auch im NRMS-Experiment die Abspaltung von OH° gegenüber OD° . Daß das Neutralkmolekül **6** wiederum keine Rolle spielt, wird nicht nur durch den kompetitiven Verlust von $\text{OH}^\circ/\text{OD}^\circ$ belegt, sondern auch durch MO-Rechnungen erhärtet (RHF/ $6\text{-}31\text{G}^*/6\text{-}31\text{G}^* + \text{ZPVE}$): **6** ist nach diesen Rechnungen um $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als schweflige Säure **5**, und die Übergangsstruktur TS **5/6** ist um $88.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **5**.

Fazit: Schweflige Säure **5** und ihr Radikalkation 5° sind in der Gasphase stabil. Die in Lösung beobachtete „Nichtexistenz“ von H_2SO_3 spiegelt keine intrinsische Instabilität wider, sondern ist, wie auch bei Kohlen- und Carbaminsäure, das Resultat bimolekularer Reaktionen.

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2890]

[1] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford 1985; b) R. Steudel: *Chemie der Nichtmetalle*, de Gruyter, Berlin 1974; c) S. Hauptmann: *Organische Chemie*, Verlag H. Deutscher und Thun, Frankfurt/Main 1985; d) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie: Kohlenstoff. Teil C3*, Verlag Chemie, Weinheim 1973; e) D. C. Frasco, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2134; f) A. Müller, B. Krebs: *Studies in Inorganic Chemistry, Sulfur*. Elsevier, Amsterdam 1984.

[2] a) J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 354; b) K. J. van den Berg, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Chimia* **41** (1987) 122.

[3] a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805.

[4] Stationäre Produkte wurden eindeutig als Minima oder Übergangsstrukturen (TS) charakterisiert. Geometriedaten werden auf Anfrage zur Verfügung gestellt. Die $\langle S^2 \rangle$ -Werte, deren Abweichung vom Erwartungswert $\langle S^2 \rangle = 0.75$ als Güte für UHF-Rechnungen angesehen werden kann, betragen für 5° : 0.76, 6° : 0.76 und für die Übergangsstruktur TS $5^\circ/6^\circ$: 0.84.

[5] Das Signalverhältnis m/z 65 zu m/z 66 kann nicht zur direkten Abschätzung des Isotopieeffektes der OD° - bzw. OH° -Abspaltung herangezogen werden. Dies hängt damit zusammen, daß 1) die D-Einbauraten bei **4a** höchstens 50% beträgt und 2) m/z 83 nicht isotopenrein, sondern eine Mischung von 5a° (H_2D , S , O_3) und (H_2 , S , O_3) $^\circ$ ist. $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ entsteht durch C_2H_4 -Verlust aus protoniertem **4**. Halbquantitative Korrekturen weisen darauf hin, daß das Signal bei m/z 65 zu 30–40% auf eine H_2O -Abspaltung aus $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ zurückzuführen ist. Stellt man dies in Rechnung, dann erhält man einen Isotopieeffekt $k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}} = 1.4$ für den Zerfall von 5a° .

[6] Ob die mit der Reaktion $3^\circ \rightarrow 5^\circ + 2\text{C}_2\text{H}_4$ gekoppelten H-Übertragungen nach einem Vier- oder Sechszentrenmechanismus erfolgen, könnte nur durch ein aufwendiges Doppelmärkierungsexperiment entschieden werden. Für die Frage, ob 5° oder 6° entsteht, ist dieser Aspekt belanglos.

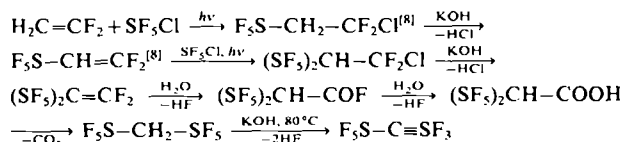
[7] Es ist darauf hinzuweisen, daß $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ bei der Neutralisation keine detektierbaren Radikale $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ mit einer Lebensdauer $t > 10^{-5} \text{ s}$ liefert. Ob dieser Befund eine inhärente Instabilität von $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ bedeutet oder, was eher zu vermuten ist, bei der vertikalen Neutralisierung hoch angeregtes, kurzlebiges $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ durchlaufen wird, bleibt offen. Wichtig im vorliegenden Zusammenhang ist aber, daß das Signal bei m/z 83 in Abb. 1d nicht auf $\text{H}_2\text{SO}_3^\circ$ zurückzuführen ist.

Die SF_5 -Einheit als sterische Schutzgruppe; Synthese und Struktur von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ **

Von Rolf Gerhardt, Thomas Grelbig, Jürgen Buschmann, Peter Luger und Konrad Seppelt*

Überraschenderweise hat $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ ^[1a] im festen Zustand einen Winkel von $171.5 (2.0)^\circ$ am zentralen Kohlenstoffatom^[1b], im Gaszustand ist es sogar noch stärker gewinkelt: $155.0 (3.0)^\circ$ ^[2]. Ab-initio-Berechnungen^[2–4] unter Einschluß der Konfigurationswechselwirkung ergaben, daß das Molekül dem Abknicken bis zu 140° keinen nennenswerten Widerstand entgegensetzt und daß das Energieminimum möglicherweise tatsächlich nicht bei 180° liegt^[2]. Angesichts dieses ungewöhnlichen Verhaltens schien es sehr erstrebenswert, wenigstens eine weitere Verbindung mit einer Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu synthetisieren, um festzustellen, ob die Nichtlinearität von $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ ein Sonderfall ist oder nicht^[5]. Aber die Notwendigkeit zur sterischen und vermutlich auch elektronischen Stabilisierung der Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung schränkt die Zahl der möglicherweise stabilen Verbindungen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ sehr ein. Wir beschreiben hier die vielstufige Synthese von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ und seine Kristallstrukturanalyse bei -168°C .

Da die $\text{C}\equiv\text{SF}_3$ -Gruppe in einem letzten Schritt aus einer CH_2-SF_3 -Gruppe entstehen sollte, bedurfte es einer Verbindung, die zwei SF_3 -Gruppen an einem Kohlenstoffatom trägt. Diese konnte durch zweimalige SF_5Cl -Addition an 1,1-Difluorethene erhalten werden (Schema 1). Die Additionsrichtung von SF_5Cl ist – entsprechend dem Radikalmechanismus – beide Male eindeutig^[6, 7].



Schema 1. Synthese von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$.

Das Zwischenprodukt $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_2\text{Cl}$ tritt selbst oberhalb Raumtemperatur als zwei Konformere auf. Dies ist zweifellos eine Folge der Rotationshinderung durch die beiden starren, quadratisch-pyramidalen SF_5 -Gruppen. Das Energieprofil der Rotation um die C–C-Bindung

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. R. Gerhardt, T. Grelbig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

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