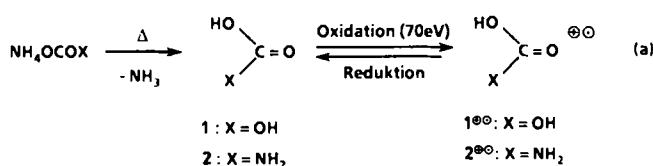


## Erzeugung und Charakterisierung der schwefligen Säure ( $H_2SO_3$ ) und ihres Radikalkations als stabile Moleküle in der Gasphase\*\*

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

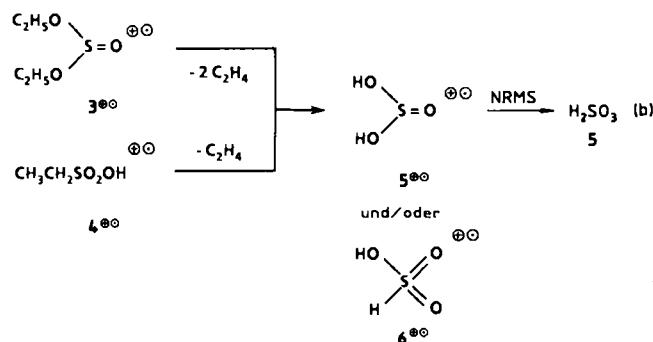
Professor Geo Dijkstra zum 65. Geburtstag gewidmet

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>: Durch Thermolyse von Ammoniumhydrogencarbonat bzw. -carbamid 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  $1^{\bullet\bullet}$  bzw.  $2^{\bullet\bullet}$  oxidiert werden. Auch die Neutralisation von  $1^{\bullet\bullet}$  und  $2^{\bullet\bullet}$  unter den Bedingungen der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)<sup>[3]</sup> gelang. Der naheliegende Versuch, schweflige



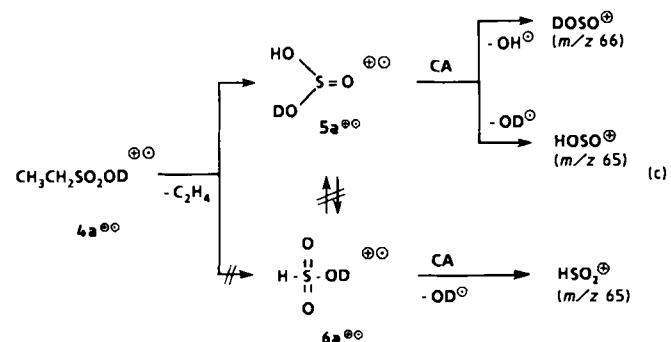
Säure **5** durch Thermolyse von Ammoniumhydrogensulfit via  $NH_3$ -Abspaltung herzustellen, scheitert daran, daß wasserfreies  $NH_4HSO_3$  nicht bekannt ist. (Die Trocknung vieler  $MHSO_3$ -Salze ( $M$  = Metall) liefert in der Regel unter Dehydratisierung Disulfite<sup>[1a,b]</sup>.)

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



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

Zunächst ist zu klären, ob die aus **3** oder **4** erzeugten  $(H_2S_2O_3)^{\bullet\bullet}$ -Ionen  $m/z$  82 tatsächlich als  $5^{\bullet\bullet}$  und/oder als  $6^{\bullet\bullet}$  vorliegen. Sowohl unimolekular als auch stoßinduziert (Abb. 1a, b) zerfallen die massenselektierten Ionen  $m/z$  82 (MSMS-Experiment) überwiegend unter Abspaltung von  $OH^\ominus$  ( $m/z$  82 →  $m/z$  65). Dies kann als Indiz für das Vorliegen von  $5^{\bullet\bullet}$  gewertet werden, da einfache thermochemische Überlegungen unter Benutzung literaturbekannter Daten zwingend ergeben, daß von allen denkbaren Zerfallsprozessen von  $5^{\bullet\bullet}$  die Reaktion  $5^{\bullet\bullet} \rightarrow OH^\ominus + HOSO^\bullet$  bevorzugt wird. Bei  $6^{\bullet\bullet}$  ist die Situation weniger klar; da nicht alle thermochemischen Daten (z. B.  $\Delta H_f^\circ$  von  $HSO_2^\bullet$ ) zuverlässig bekannt sind, kann nicht entschieden werden, ob auch für  $6^{\bullet\bullet}$  die  $OH^\ominus$ -Abspaltung begünstigt wäre oder andere Prozesse, z. B. der Verlust von  $H_2O$ , dominieren sollten.



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

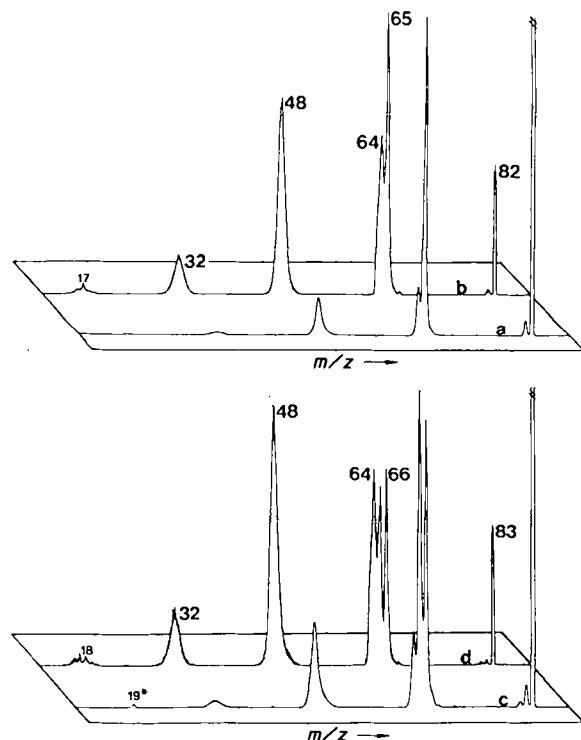


Abb. 1. CA- und NR-Massenspektren ( $Xe/O_2$ ) von  $H_2SO_3^{\bullet\bullet}$  (Vorläufer **4**) und  $HDSO^{\bullet\bullet}$  (Vorläufer **4a**). a) CA von  $H_2SO_3^{\bullet\bullet}$ . b) NR von  $H_2SO_3^{\bullet\bullet}$ . c) CA von  $HDSO^{\bullet\bullet}$ . d) NR von  $HDSO^{\bullet\bullet}$ . 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  $\text{OH}^\ominus$  und  $\text{OD}^\ominus$  beobachten lassen. Würde hingegen  $\mathbf{6a}^{\oplus\ominus}$  erzeugt, so sollte, wenn beide Isomere durch beträchtliche Barrieren getrennt sind, ausschließlich  $\text{OD}^\ominus$  eliminiert werden. Die Annahme einer beträchtlichen Barriere, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung  $\mathbf{5a}^{\oplus\ominus} \rightleftharpoons \mathbf{6a}^{\oplus\ominus}$  verhindert, ist gerechtfertigt: ab initio-MO-Berechnungen<sup>[4]</sup> (UHF) 6-31G\*//6-31G\*+ZPVE) belegen, daß  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  wohl um 37.3 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als  $\mathbf{6}^{\oplus\ominus}$ , bei der Umlagerung  $\mathbf{6}^{\oplus\ominus} \rightarrow \mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  allerdings eine Barriere von 44.5 kcal mol<sup>-1</sup> überwunden werden müßte.

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

Bei der Neutralisation-Reionisation von  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  bzw.  $\mathbf{5a}^{\oplus\ominus}$  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  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  bzw.  $\mathbf{5a}^{\oplus\ominus}$  Neutralteile mit einer Lebensdauer  $t > 10^{-5}$  s erzeugt worden sind<sup>[7]</sup>. Der schon erwähnte Isotopieeffekt (vgl. auch<sup>[5]</sup>) favorisiert auch im NRMS-Experiment die Abspaltung von  $\text{OH}^\ominus$  gegenüber  $\text{OD}^\ominus$ . Daß das Neutralmolekül  $\mathbf{6}$  wiederum keine Rolle spielt, wird nicht nur durch den kompetitiven Verlust von  $\text{OH}^\ominus/\text{OD}^\ominus$  belegt, sondern auch durch MO-Rechnungen erhärtet (RHF/6-31G\*//6-31G\*+ZPVE):  $\mathbf{6}$  ist nach diesen Rechnungen um 16.8 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil als schweflige Säure  $\mathbf{5}$ , und die Übergangsstruktur TS  $\mathbf{5}/\mathbf{6}$  ist um 88.0 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als  $\mathbf{5}$ .

**Fazit:** Schweflige Säure  $\mathbf{5}$  und ihr Radikalkation  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  sind in der Gasphase stabil. Die in Lösung beobachtete „Nichtexistenz“ von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  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. Deutsch 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  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$ : 0.76,  $\mathbf{6}^{\oplus\ominus}$ : 0.76 und für die Übergangsstruktur TS  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}/\mathbf{6}^{\oplus\ominus}$ : 0.84.

[5] Das Signalverhältnis  $m/z$  65 zu  $m/z$  66 kann nicht zur direkten Abschätzung des Isotopieeffektes der  $\text{OD}^\ominus$ -bzw.  $\text{OH}^\ominus$ -Abspaltung herangezogen werden. Dies hängt damit zusammen, daß 1) die D-Einbauteile bei  $\mathbf{4a}$  höchstens 50% beträgt und 2)  $m/z$  83 nicht isotopenrein, sondern eine Mischung von  $\mathbf{5a}^{\oplus\ominus}$  ( $\text{H}_2\text{S}, \text{O}_2$ ) und  $(\text{H}_2, \text{S}, \text{O}_3)^\ominus$  ist.  $\text{H}_2\text{SO}_3^\ominus$  entsteht durch  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Verlust aus protoniertem  $\mathbf{4}$ . Halbquantitative Korrekturen weisen darauf hin, daß das Signal bei  $m/z$  65 zu 30–40% auf eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus  $\text{H}_2\text{SO}_3^\ominus$  zurückzuführen ist. Stellt man dies in Rechnung, dann erhält man einen Isotopieeffekt  $k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}} = 1.4$  für den Zerfall von  $\mathbf{5a}^{\oplus\ominus}$ .

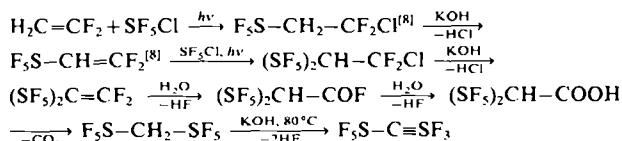
- [6] Ob die mit der Reaktion  $\mathbf{3}^{\oplus\ominus} \rightarrow \mathbf{5}^{\oplus\ominus} + 2\text{C}_2\text{H}_4$  gekoppelten H-Übertragungen nach einem Vier- oder Sechszentrenmechanismus erfolgen, könnte nur durch ein aufwendiges Doppelmarkierungsexperiment entschieden werden. Für die Frage, ob  $\mathbf{5}^{\oplus\ominus}$  oder  $\mathbf{6}^{\oplus\ominus}$  entsteht, ist dieser Aspekt belanglos.
- [7] Es ist darauf hinzuweisen, daß  $\text{H}_2\text{SO}_3^\ominus$  bei der Neutralisation *keine* detektierbaren Radikale  $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$  mit einer Lebensdauer  $t > 10^{-5}$  s liefert. Ob dieser Befund eine inhärente Instabilität von  $\text{H}_2\text{SO}_3^\ominus$  bedeutet oder, was eher zu vermuten ist, bei der vertikalen Neutralisierung hoch angeregtes, kurzebiges  $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$  durchlaufen wird, bleibt offen. Wichtig im vorliegenden Zusammenhang ist aber, daß das Signal bei  $m/z$  83 in Abb. 1d *nicht* auf  $\text{H}_2\text{SO}_3^\ominus$  zurückzuführen ist.

## Die $\text{SF}_5$ -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<sup>[1b]</sup>, im Gaszustand ist es sogar noch stärker gewinkelt: 155.0 (3.0) $^\circ$ <sup>[2]</sup>. Ab-initio-Berechnungen<sup>[2–4]</sup> unter Einschluß der Konfigurationswechselwirkung ergaben, daß das Moleköl dem Abknicken bis zu 140 $^\circ$  keinen nennenswerten Widerstand entgegengesetzt und daß das Energiedatum möglicherweise tatsächlich nicht bei 180 $^\circ$  liegt<sup>[2]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. 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 $^\circ\text{C}$ .

Da die  $\text{C}\equiv\text{SF}_3$ -Gruppe in einem letzten Schritt aus einer  $\text{CH}_2-\text{SF}_3$ -Gruppe entstehen sollte, bedurfte es einer Verbindung, die zwei  $\text{SF}_3$ -Gruppen an einem Kohlenstoffatom trägt. Diese konnte durch zweimalige  $\text{SF}_5\text{Cl}$ -Addition an 1,1-Difluorethene erhalten werden (Schema 1). Die Additionsrichtung von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  ist – entsprechend dem Radikalmechanismus – beide Male eindeutig<sup>[6, 7]</sup>.



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  $\text{SF}_5$ -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.