

- max. Restelektronendichte $-0.25/+0.25 \text{ e Å}^{-3}$. Flack-Parameter $x = -0.04(3)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-168530“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] Da die Synthese des Zucker-Auxiliars sehr preisgünstig ist, erscheint es beim gegenwärtigen Stand akzeptabel, dass das Auxiliar unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zurückgewonnen werden kann.
- [16] a) A. Windaus, E. Kuhr, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 532, 52–68; b) W. Treibs, I. Lorenz, *Chem. Ber.* **1949**, 82, 400–405; c) G. Geiseler, R. Kuschmiers, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1881–1891; d) H. C. Hansen, J. L. Kice, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2943–2949; e) H. Ishiyama, M. Ishibashi, A. Ogawa, S. Yoshida, J. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3831–3836.

Protonierte Schwefelsäure: Herstellung von Trihydroxyoxosulfonium-hexafluoroantimonat $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-**$

Rolf Minkwitz,* Raphael Seelbinder und René Schöbel
Professor Karl Otto Christe zum 65. Geburtstag gewidmet

100-proz. Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und bildet definitionsgemäß die Grenze zu den Supersäuren. Von den bei der Autoprotolyse von Schwefelsäure gemäß Gleichung (1) entstehenden Ionen ist nur die Struktur des Hydrogensulfat-Ions in Salzen als Festkörper und die der Schwefelsäure selbst bekannt.^[1, 2]



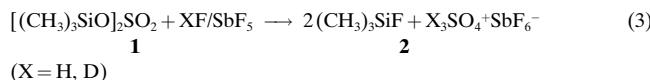
Die Existenz des Trihydroxyoxosulfonium-Ions H_3SO_4^+ konnte z.B. durch Kryoskopie, Leitfähigkeitsmessungen und Massenspektrometrie bewiesen werden, und die Strukturparameter wurden theoretisch berechnet.^[3–5] Eine vollständige Protonierung der Schwefelsäure zu H_3SO_4^+ gelingt nur mit Säuren, deren Protonenaktivität H_0 die von H_2SO_4 um ca. sechs Zehnerpotenzen übertrifft. Theoretisch sollte sich also Schwefelsäure, die einen H_0 -Wert von –12 hat, durch die Supersäure HF/SbF_5 mit einem H_0 -Wert von bis zu –21 zum H_3SO_4^+ -Ion protonieren lassen. Jedoch wurde von Gillespie und Robinson gezeigt, dass Schwefelsäure zu ca. 0.1% auch einer ionischen Selbstdehydrierung, also einer Kondensation bei gleichzeitiger Bildung von Oxonium-Ionen [Gl. (2)], unterliegt.^[5]



[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. R. Seelbinder, R. Schöbel
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie
Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-5048
E-mail: minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Die Oxonium-Ionen haben einen stark nivellierenden Effekt auf die Supersäure, was einer vollständigen Protonierung entgegensteht, wie wir durch eigene Untersuchungen bestätigen können. Die dabei durchgeführte Reaktion von reiner Schwefelsäure mit der Supersäure HF/SbF_5 führte in allen Fällen zu keinem homogenen Feststoff, sondern zu einem hochviskosen Rückstand, in dem $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ nachgewiesen werden konnte. Um die Dehydratisierung unter Bildung von H_3O^+ -Ionen zu umgehen, wurde Schwefelsäurebistrimethylsilylester **1** als Edukt verwendet, der nach Gleichung (3) reagiert.



Diese Reaktionsführung hatte sich schon bei der Herstellung von Salzen der protonierten Kohlensäure und von protoniertem Wasserstoffperoxid bestens bewährt.^[6, 7] Die Bildung von **2** ist thermodynamisch durch die hohe Bildungsenthalpie der Si-F-Bindung begünstigt und präparativ von Vorteil, weil sich sowohl das Trimethylfluorsilan, als auch überschüssiges flüssiges HF bei –78 °C im Hochvakuum problemlos entfernen lassen. ¹H-NMR-spektroskopisch wurden keine Hinweise auf die Bildung von H_3O^+ -Ionen und damit auf eine Reaktion gemäß Gleichung (2) gefunden, sondern nur ein Singulett bei $\delta = 12.1$ für $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. Nach Entfernen von **2** und überschüssiger HF/DF fällt ein kristalliner, farbloser Feststoff von $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ bzw. $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ an, aus dem für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.^[8] Bei der Röntgenstrukturlösung wurde für $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$, im Unterschied zu $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$, keine gesicherte Struktur gefunden, da das Kation in allen Kristallen einer Fehlordnung unterlag, die nicht geklärt werden konnte.

Bemühungen, die Verbindung auch als Hexafluoroarsenat-Salz durch Umsetzung mit der Supersäure XF/AsF_5 (X = H, D) zu erhalten, schlugen fehl und führten ebenfalls zu einer hochviskosen Flüssigkeit, in der aber keine Oxonium-Salze nachgewiesen werden konnten. Offenbar reicht die Säurestärke dieses Systems nicht aus, Schwefelsäure vollständig zu protonieren.

Die Kristallstrukturbestimmung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit, drei der vier S-O-Bindungen mit 149.9(6)–151.2(6) pm nahezu gleich lang sind. Sie sind kürzer als die S-O-Einfachbindungen von Schwefelsäure (153.7(1) pm) und länger als ihre S-O-Doppelbindung, was auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über das SO_3 -Gerüst schließen lässt (Abbildung 1, Tabelle 1). Die Länge der S-O-Doppelbindung in $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (141.3(6) pm) ähnelt der Bindungslänge in fester Schwefelsäure (142.6(1) pm).^[2] Die Deuteriumatome konnten den Fourier-Synthesen entnommen werden. Die Sb-F-Abstände ($\text{Sb}(1)\text{-F}(1)$ 188.9(5), $\text{Sb}(1)\text{-F}(2)$ 191.4(5), $\text{Sb}(1)\text{-F}(3)$ 190.4(5) pm) der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Fluoratome des Anions sind signifikant länger als die übrigen Sb-F-Bindungslängen (185.8(5)–187.1(5) pm), sodass das Anion ein verzerrtes Oktaeder bildet. Anionen und Kationen sind im Kristall über drei Wasserstoffbrücken

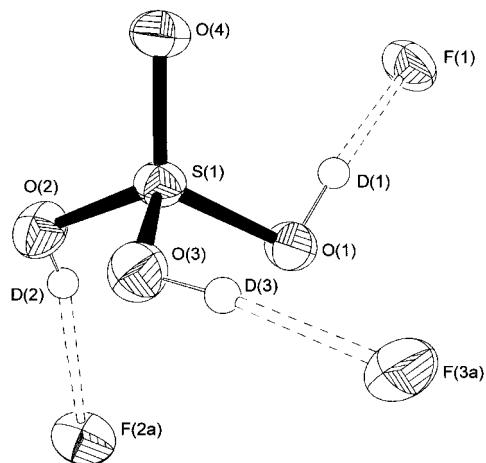


Abbildung 1. Das D_3SO_4^+ -Ion mit Atombezeichnungen. Interionische Abstände [pm]: O(1)-D(1) ... F(1) 259.3(8), O(2)-D(2) ... F(2a) 254.5(8), O(3)-D(3) ... F(3a) 255.7(8). Symmetrieeoperation a: $-x, -y, -z$.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. Vom Anion sind in Abbildung 1 nur drei F-Atome gezeigt.^[a]

Abstände [pm]		Winkel [°]	
S(1)-O(1)	151.1(5)	O(4)-S(1)-O(1)	115.6(3)
S(1)-O(2)	149.8(6)	O(4)-S(1)-O(2)	110.5(4)
S(1)-O(3)	150.6(6)	O(4)-S(1)-O(3)	115.7(3)
S(1)-O(4)	141.0(6)	O(1)-S(1)-O(2)	107.3(3)
		O(1)-S(1)-O(3)	103.6(3)
		O(2)-S(1)-O(3)	103.0(3)
Sb(1)-F(1)	188.9(5)	F(1)-Sb(1)-F(5)	177.3(2)
Sb(1)-F(2)	191.4(5)	F(2)-Sb(1)-F(6)	179.2(2)
Sb(1)-F(3)	190.4(5)	F(2)-Sb(1)-F(3)	88.0(2)
Sb(1)-F(4)	187.1(5)	F(3)-Sb(1)-F(4)	176.0(2)
Sb(1)-F(5)	185.8(5)		
Sb(1)-F(6)	186.9(5)		

[a] Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte Stelle des Zahlenwerts.

verknüpft (Abbildung 1). Dadurch werden die Ionen unter Bildung zentrosymmetrischer viergliedriger Ringe aus sechzehn Atomen zu gewellten Bändern parallel zur bc -Ebene vernetzt (Abbildung 2).

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ erfolgte durch die IR-Spektren, da bei Raman-Untersuchungen eine starke Fluoreszenz auftrat. Die IR-Spektren (Abbildung 3, Tabelle 2) von $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und ähneln denen der isoelektronischen Phosphorsäure. Lage und Kontur der Banden, sowie deren Aufspaltung sind auf Kristallfeldeinflüsse zurückzuführen. Die breite Bande zwischen 2173 und 2411 cm^{-1} wird den O-D-Valenzschwingungen zugeordnet (D_3PO_4 : 2050–2350 cm^{-1}).^[9] Die S-O-Valenzschwingung der Doppelbindung (1401 cm^{-1}) liegt zwar im Vergleich zur P-O-Valenzschwingung von Phosphorsäure (1165 cm^{-1}) ca. 340 Wellenzahlen höher, aber niedriger als bei dem ebenfalls isoelektronischen Trifluoroxosulfonium-Kation im Hexafluoroantimonat-Salz (1540 cm^{-1}).^[10] Die asymmetrischen SO₃-Valenzschwingungen werden bei 1051 und 1085 cm^{-1} im Falle der deute-

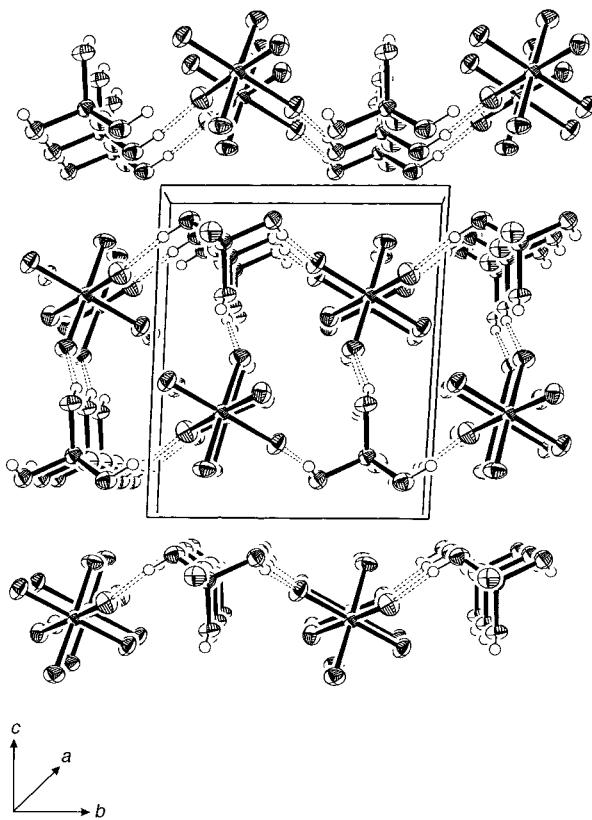


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$.

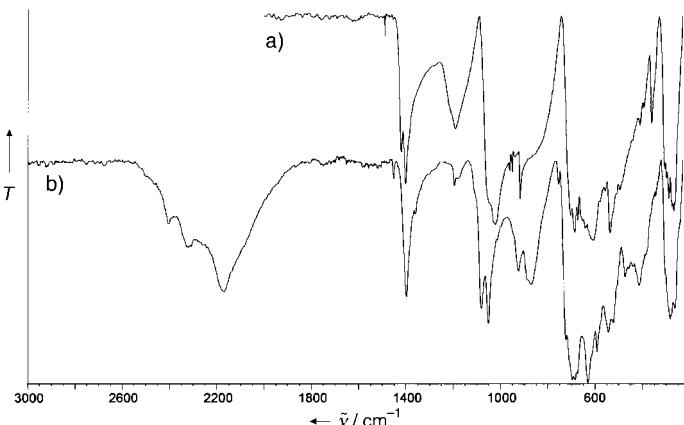


Abbildung 3. IR-Feststoffspektren von $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (a) und $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (b) bei -40°C .

rierten und bei 1123 cm^{-1} für die protonierte Schwefelsäure detektiert, die symmetrischen bei 930 bzw. 922 cm^{-1} (D_3PO_4 : $\nu_{as}(\text{PO}_3) = 1012$, $\nu_s(\text{PO}_3) = 880 \text{ cm}^{-1}$; H_3PO_4 : $\nu_{as}(\text{PO}_3) = 1066$ –1074, 1007, $\nu_s(\text{PO}_3) = 885 \text{ cm}^{-1}$). Die SO₃-Deformationschwingungen von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ liegen bei 482 (δ_{as}) und 417 cm^{-1} (δ_s). Für $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ wird nur eine SO₃-Deformationschwingung bei 410 cm^{-1} beobachtet.

Für das SbF_6^- -Ion werden zwar zwei Schwingungen erwartet, aber es werden für beide Salze vier gefunden. Das ist auf die Symmetrierniedrigung des Oktaeders zurückzuführen, die aus den bereits in der Kristallstrukturanalyse festgestellten unterschiedlichen Sb-F-Bindungslängen resultiert.

Tabelle 2. IR-Schwingungsfrequenzen^[a] [cm⁻¹] und Zuordnung.

$\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	$\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	Zuordnung
n.b.	2411 (w) 2328 (m) 2173 (s)	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \nu(\text{OH}(\text{D}))$
1401 (s)	1401 (s)	$\nu(\text{S=O})$
1195 (m)		$\delta_{\text{as}}(\text{SOH})$
1123 (vs)	1085 (s) 1051 (s)	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
954 (s)		$\delta_{\text{s}}(\text{SOH})$
922 (s)	930 (m) 872 (s)	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ $\delta_{\text{as}}(\text{SOD})$
539 (vs)	546 (s) 521 (sh) 482 (m)	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \delta(\text{O=SO})$ $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
410 (m)	417 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
361 (m)	280 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{OSOH})$
688 (vs)	684 (vs)	$\delta_{\text{as}}(\text{OSOD})$
610 (vs)	630 (vs)	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \nu(\text{SbF}_6^-)$
559 (sh)	588 (s)	
287 (s)	287 (s)	

[a] n.b. = nicht beobachtet; Intensitäten (in Klammern): vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Experimentelles

(Me₃SiO)₂SO₂ wurde nach Lit. [11] hergestellt. SbF₅ (Fluka) wurde dreimal destilliert; DF wurde aus D₂SO₄ und CaF₂ erhalten und mit F₂ getrocknet.

In einen KEL-F-Reaktor wurden 1.5 mmol SbF₅ in ca. 140 mmol DF oder HF gelöst und auf -196°C abgekühlt. Unter Schutzgas (N₂) wurden 1.5 mmol (Me₃SiO)₂SO₂ zugegeben. Das Gemisch wurde auf -78°C aufgetaut und die flüchtigen Reaktionsprodukte sowie überschüssiges DF/HF im dynamischen Vakuum entfernt. Es verblieben D₃SO₄⁺SbF₆⁻ bzw. H₃SO₄⁺SbF₆⁻ als farblose Feststoffe, die sich bei -5°C zersetzen.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon T64000, Ar⁺-Laser ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) von Spectra Physics; IR: Bruker-IFS113v; NMR: Bruker DPX300; Röntgendiffraktometer: Nonius-Kappa-CCD (1152 × 1242 Pixel).

Eingegangen am 5. Juli 2001 [Z17431]

- [1] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 302–304.
- [2] E. Kemnitz, C. Werner, S. Trojanov, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2665–2668.
- [3] C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 1214–1220.
- [4] K. Do, T. P. Klein, C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, L. S. Sunderlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6093–6096.
- [5] R. J. Gillespie, E. A. Robinson in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: H. J. Emeleus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1959**, S. 385.
- [6] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 749–751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 714–715.
- [7] R. Minkwitz, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1681–1684.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von H₃SO₄⁺SbF₆⁻ bei 173 K: monoklin, $a = 979.7(1)$, $b = 1416.1(1)$, $c = 521.3(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90.00$, $\beta = 99.67(1)^\circ$; b) Kristallstrukturanalyse von D₃SO₄⁺SbF₆⁻ bei 173 K: triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 505.9(1)$, $b = 790.7(1)$, $c = 963.9(1)$ pm, $\alpha = 86.88(1)$, $\beta = 74.98(1)$, $\gamma = 88.89(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 371.8(1) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.991(1)$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.15 \times 0.12 \times 0.12$ mm³, $20/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 54.92^\circ$, $T = 173(2)$ K, 2543 gemessene Reflexe, 1639 unabhängige Reflexe, σ -Schranke 2.0, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.433$ mm⁻¹; Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; verwendete Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK; 112 freie Parameter, Deuteriumatome aus der Differenz-Fourier-Karte bestimmt, $R = 0.0476$, $wR2 = 0.1601$, $R = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|$, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate Verfeinerung gegen F^2 , min./max. Restelektronendichte $-2.61/1.36$ e Å⁻³ aus Differenz-Fourier-Synthese. Aus technischen Gründen waren wir nicht in der Lage, eine experimentelle Absorptionskorrektur durchzuführen. Durch die Verwendung der SCALEPACK-Software (Minor und Otwinowski)^[12] wird jedes aufgenommene Bild mit einem bestimmten Skalierungsfaktor multipliziert, der aus dem Vergleich der Intensitäten von symmetrisch verwandten Reflexen resultiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412007 angefordert werden.
- [9] A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 937–947.
- [10] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 644–657.
- [11] N. Duffeaut, R. Calas, J. Donoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, *512*.
- [12] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.