

Beiträge zur Chemie der Pnikogen- und Chalkogenoniumkationen und der Triphenylsilylsulfane

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

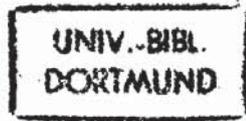
von

Dipl. Chem. Andreas Kornath

aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs



DissDo 93 / 0 1 0 4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1990 bis August 1993 im Lehrbereich Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie an der Universität Dortmund angefertigt.

Besonderer Dank gebührt:

- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die interessante Themenstellung und die intensive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs für die Übernahme des Korreferates,
- den Mitarbeitern im Arbeitskreis für wertvolle Diskussionen, Anregungen und die gute Zusammenarbeit,
- den von mir betreuten Wahlpraktikanten, deren Mitarbeit und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,
- Herrn Prof. Dr. W. Sawodny und Herrn H. Härtner für die Kraftfeldberechnungen,
- Herrn Prof. Dr. H. Hartl für die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse von $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$,
- Herrn Dr. Hans Preut und Herrn Dr. Volker Gerhard für die Vermittlung der experimentellen Aspekte bei der Aufnahme von Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen,
- Frau Wilga Buß für die Vermittlung der experimentellen Aspekte der Raman-Spektroskopie,
- Herrn Peter Urschel für die Aufnahme der Massenspektren,
- Frau Dipl. Chem. Petra Garzarek und Herrn Dipl. Chem. Robert Riemer für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-spektren,

- den Mitarbeitern der Institutswerkstätten für die Anfertigung der benötigten Apparaturen,
- meiner Freundin Petra Kochems für ihr großes Verständnis und die geduldige Unterstützung meiner Arbeit.

Hiermit erkläre ich, daß ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benutzten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	6
3. Protonierung von Elementhydriden	9
3.1. Arsonium- und Stiboniumhexafluorometallate	9
3.1.1. Bildung	9
3.1.2. Schwingungsspektren	12
3.1.3. Kraftfelder	17
3.2. Sulfonium- und Selenoniumhexafluoroantimonat	20
3.2.1. Bildung	20
3.2.2. Schwingungsspektren	22
3.2.3. Kraftfelder	27
3.3. Reaktion von Chlorwasserstoff mit HF/SbF ₅	30
3.3.1. Bildung von H ₂ F ⁺ SbClF ₅ ⁻ , SbCl ₃ F ₂ und Schwingungsspektren	30
3.3.2. Kristallstruktur von SbCl ₃ F ₂	33
3.4. Mercaptosulfoniumhexafluorometallate	37
3.4.1. Bildung	37
3.4.2. Schwingungsspektren	39
4. Sulfoniumsalze	44
4.1. Trithiosulfoniumsalze	44
4.1.1. Tri(methylthio)sulfoniumsalze	44
4.1.1.1. Bildung	44

4.1.1.3.	NMR- und Massenspektren	45
4.1.1.2.	Schwingungsspektren	47
4.1.2.	Tri(ethylthio)- und Tri(isopropylthio)- sulfoniumsalze	53
4.1.2.1.	Bildung	53
4.1.2.2.	Schwingungs- und NMR-Spektren	54
4.1.3.	Reaktion von Sulfoniumhexafluoroantimonat mit Methyl- und Phenylsulfinsäurechlorid	57
4.2.	Schwefelkettenaufbau an Mercapto- und Chlorthiosulfoniumsalzen	58
4.2.1.	Dimethyl(mercaptothio)sulfoniumsalze	58
4.2.1.1.	Bildung	58
4.2.1.2.	Schwingungsspektren	59
4.2.2.	Dimethyl(chlorthio)sulfoniumsalze	62
4.2.3.	Dimethyl(methylthio)sulfoniumsalze	64
4.2.3.1.	Bildung	64
4.2.3.2.	Schwingungs- und NMR-Spektren	64
4.3.	μ -Schwefelbis(diethylsulfoniumsalze)	68
4.3.1.	Bildung	68
4.3.2.	Schwingungs- und NMR-Spektren	68
4.4.	Trichlorsulfoniumhexachloroantimonat	72
4.4.1.	Bildung	72
4.4.2.	Kristallstruktur von β - $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$	72
4.4.3.	Schwingungsspektren	79
5.	Triphenylsilanderivate von Sulfanen	81
5.1.	Triphenylsilanthiol	81
5.1.1.	Bildung	81

5.1.2.	Schwingungspektren	82
5.1.3.	Kristallstruktur	82
5.2.	Triphenylsilylsulfenylhalogenide	89
5.2.1.	Bildung	89
5.2.2.	UV-VIS- und NMR-Spektren	90
5.2.3.	Schwingungspektren	92
5.2.4.	Kristallstruktur von Triphenylsilylsulfenyl- bromid	95
5.3.	Bis(triphenylsilyl)sulfane	99
5.3.1.	Bildung	99
5.3.2.	UV-VIS- und NMR-Spektren	100
5.3.3.	Schwingungspektren	101
5.3.4.	Kristallstruktur von Bis(triphenylsilyl)- tetrasulfan	105
6.	Zusammenfassung und Ausblick	111
7.	Experimentelles	114
7.1.	Apparaturen und Meßmethoden	114
7.1.1.	Vakuumapparaturen und Reaktoren	114
7.1.2.	Schwingungspektren	115
7.1.3.	UV-VIS-Spektren	115
7.1.4.	NMR-Spektren	116
7.1.5.	Massenspektren	116
7.1.6.	Einkristallröntgenstrukturanalysen	117
7.1.6.1.	Antimondifluoridtrichlorid	117
7.1.6.2.	Trichlorsulfoniumhexachloroantimonat	118
7.1.6.3.	Triphenylsilanthiol	119

7.1.6.4.	Triphenylsilylsulfenylbromid	120
7.1.6.5.	Bis(triphenylsilyl)tetrasulfan	121
7.1.7.	Chemische Analysen	122
7.2.	Darstellung und Reinigung der Ausgangs- verbindungen	122
7.2.1.	Darstellung von H_2^{34}S und D_2^{34}S	126
7.2.2.	Darstellung von CH_3SCl	126
7.2.3.	Darstellung von $^{13}\text{CH}_3\text{SCl}$, CD_3SCl und $\text{CH}_3^{34}\text{SCl}$	127
7.3.	Arbeitsvorschriften	128
7.3.1.	Reaktionen mit dem System HF/MF_5	128
7.3.1.1.	Darstellung der Arsonium- und Stiboniumhexa- fluorometallate	128
7.3.1.2.	Darstellung der Sulfonium- und Selenonium- hexafluoroantimonate	128
7.3.1.3.	Reaktion von H_2Te mit dem System HF/SbF_5	129
7.3.1.4.	Reaktion von HCl mit dem System HF/SbF_5	129
7.3.1.5.	Darstellung von SbCl_3F_2	129
7.3.1.6.	Darstellung der Mercaptosulfoniumhexafluoro- metallate	130
7.3.2.	Darstellung der Sulfoniumsalze	131
7.3.2.1.	Darstellung der Tri(methylthio)sulfoniumhexa- fluoroantimonate	131
7.3.2.2.	Darstellung von Tri(ethylthio)sulfoniumhexa- fluoroantimonat	131
7.3.2.3.	Darstellung von Tri(ethylthio)sulfonium- und Tri(isopropylthio)sulfoniumhexachloroantimonat	132
7.3.2.4.	Reaktion von Sulfoniumhexafluoroantimonat mit Methyl- und Phenylsulfinsäurechlorid	132

7.3.2.5.	Darstellung von Dimethyl(mercaptothio)- sulfoniumhexafluoroantimonat	133
7.3.2.6.	Reaktionen von Mercaptosulfoniumsalzen mit Chlor	133
7.3.2.7.	Darstellung von Dimethyl(methylthio)sulfonium- hexachloroantimonat	134
7.3.2.8.	Darstellung von μ -Schwefelbis(diethylsulfonium- hexafluoroantimonaten)	134
7.3.2.9.	Einkristalle von Trichlorsulfoniumhexachloro- antimonat	135
7.3.3.	Darstellung der Triphenylsilylsulfanderivate	135
7.3.3.1.	Einkristalle von Triphenylsilanthiol	135
7.3.3.2.	Darstellung von Triphenylsilylsulfenylbromid	135
7.3.3.3.	Darstellung von Triphenylsilylsulfenyliodid	136
7.3.3.4.	Darstellung von Bis(triphenylsilyl)trisulfan	137
7.3.3.5.	Darstellung von Bis(triphenylsilyl)tetrasulfan	137
7.4.	Verwendete Geräte	138
8.	Literaturverzeichnis	139

Lebenslauf

1. Einleitung

Das Oxoniumkation H_3O^+ hat eine zentrale Bedeutung in der klassischen Säure-Base-Theorie [1-4]. Es ist in wässrigen Systemen die stärkste Säure. Verbindungen die eine stärkere Protonenübertragungstendenz als das Oxoniumkation besitzen, können in Wasser nicht existieren und zerfallen heterolytisch zu H_3O^+ und entsprechenden Säureanionen. Wegen dieses nivellierenden Effektes hat das wässrige System einen relativ begrenzten Aciditätsbereich, der einen Hammettschen H_0 -Wert von ca. -1 nicht unterschreitet [5-7].

Ein wesentlich größerer Aciditätsbereich ist mit reinen starken Mineralsäuren zugänglich, von denen die Fluoroschwefelsäure, Dischwefelsäure und Perchlorsäure mit H_0 -Werten von -15 die stärksten sind [6]. Ein Nachteil dieser Säuren besteht darin, daß sie eine oxidierende Wirkung aufweisen.

Systeme aus Fluorwasserstoff ($\text{H}_0=-12$) und einer starken Lewissäure wie TaF_5 [8], AsF_5 [9] oder SbF_5 [10,11] weisen keine oxidierenden Eigenschaften auf. Mit den als Supersäuren bezeichneten Systemen sind H_0 -Werte unter -15 zugänglich. In der stärksten Supersäure HF/SbF_5 wird bereits mit Lösungen von 5,4 mg $\text{SbF}_5/1$ g HF ein H_0 -Wert von -19,5 erreicht der bei größeren Konzentrationen bis auf -25 ansteigt [12]. In den Supersäuren liegen die Protonen wie allgemein in kondensierter Phase solvatisiert vor (Gleichung (1)) [5].



(M = Sb, As, Re, Ta)

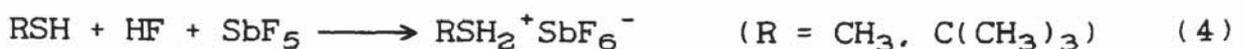
Seit dem Ende der 60-er Jahre werden Untersuchungen mit supersauren Systemen durchgeführt. Sie beschränken sich in den meisten Fällen auf NMR-spektroskopische Methoden [13]. Mit den supersauren Systemen können sehr schwache Basen, aber auch Stoffe die in Wasser Säuren sind, in protonierter Form isoliert werden (Gleichung (2-4)) [14-16].

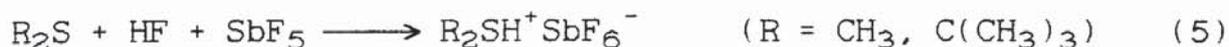


Die Isolierung dieser Salze gelingt aber nur unter Einhaltung strikter Randbedingungen. Der Fluorwasserstoff und die Lewisäuren müssen extrem rein sein. Die Reaktionsgefäße aus Edelstahl, Teflon oder Kel-F müssen chemisch mit Fluor oder Chlortrifluorid getrocknet werden, da geringste Verunreinigungen die Acidität stark herabsetzen [6].

Von den Elementhydriden der 5. bis 7. Hauptgruppe wurden bislang in supersauren Systemen die in Gleichung (1) bis (3) aufgeführten Oniumsalze sowie Hydrazonium-, Diphosphonium- und Peroxoniumsalze untersucht [17-19]. Versuche zur Darstellung der schweren Homologen sind nicht bekannt.

Neben dem SH_3^+ -Kation ist eine Reihe von sekundären und primären Sulfoniumkationen aus entsprechenden Sulfanen zugänglich (Gleichung (4,5)) [20,21].

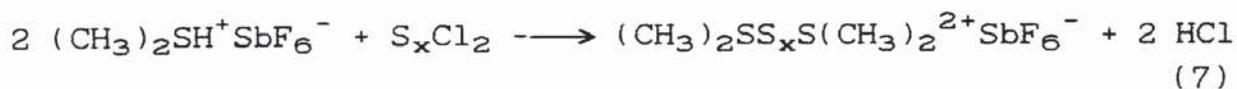




Das anfangs vermutete Synthesepotential dieser Verbindungen wurde in letzter Zeit teilweise bestätigt. Das SH-acide Dimethylsulfoniumsalz reagiert mit ClS-funktionellen Verbindungen unter HCl-Eliminierung. Durch die Kondensationsreaktion ist eine Reihe von Thiosulfoniumsalzen zugänglich (Gleichung (6,7)) [21-26].



(R = CH₃, CF₃, CF₃S, Cl, ClS)



(x = 1, 2)

Im Gegensatz zu den primären Sulfoniumkationen reagieren sekundäre Sulfoniumsalze $RSH_2^+A^-$ nicht zu definierten Verbindungen. Stattdessen werden Produktgemische und Zerfallsprodukte der Ausgangsstoffe beobachtet [21,23]. Mit dem tertiären Sulfoniumsalz $SH_3^+SbF_6^-$ wurden entsprechende Untersuchungen nicht durchgeführt.

Die Darstellung einiger in Gleichung (6) aufgeführten Salze kann auch aus Chlorthiosulfoniumsalzen und SH-funktionellen Verbindungen erfolgen (Gleichung (8)) [26-29].



(R = CH₃, CF₃, SH)

Mit beiden Synthesewegen kann jedoch nur eine, durch die Ausgangsstoffe, begrenzte Schwefelkettenlänge aufgebaut werden. Eine Reaktionssequenz zum sukzessiven Aufbau von Schwefelketten ist für die Sulfoniumsalze nicht bekannt.

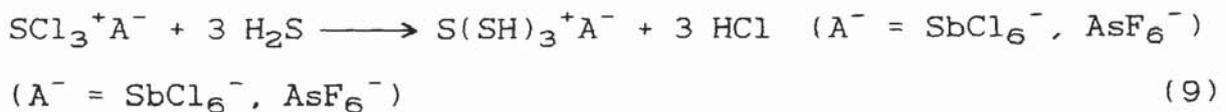
Die Untersuchung von kettenförmigen Schwefelverbindungen geht auf Fehér zurück, der eine Darstellungsmethode für Polysulfane und Polyschwefelchloride entwickelt hat [30].

Die Polysulfane sind bezüglich ihres Zerfalls unter Schwefeleliminierung thermodynamisch instabil [18]. Wesentlich beständiger sind Polysulfide, deren Strukturen systematisch von Böttcher untersucht wurden [31-33]. Ein Merkmal der Polysulfide ist, daß trotz der Vielfalt an theoretisch möglichen und energetisch nur geringfügig unterschiedlichen Konformationen eine all-trans Konformation in den Festkörperstrukturen im allgemeinen bevorzugt wird [32].

Während Polysulfide mit bis zu sieben Schwefelatomen bekannt sind, gibt es an neutralen Diorganylpolysulfanen nur wenige Strukturuntersuchungen. Die organischen Polysulfandervative sind ähnlich instabil wie die Polysulfane und es sind nur Verbindungen mit bis zu vier Schwefelatomen untersucht [35]. Als besonders beständig haben sich Triorganylsilylderivate erwiesen [36]. Wegen ihrer thermischen Beständigkeit und der einfachen Abspaltung des Silylrestes finden sie eine zunehmende Anwendung in der präparativen Chemie [37].

Allen acyclischen Schwefelverbindungen ist eine unverzweigte Schwefelkette gemeinsam. Verzweigte Schwefelketten, denen eine Trithiosulfoniumeinheit zugrundeliegt sind selten. In Trithiosulfoniumsalzen ist ein zentrales Schwefelatom Ψ -te-

traedrisch mit drei Schwefelatomen verbunden. Dieser Verbindungstyp wurde erstmals im S_{19}^{2+} -Kation, das aus zwei S_7 -Ringern besteht welche über eine S_5 -Kette miteinander verbunden sind, beobachtet [38]. Darüberhinaus ist ein weiterer Vertreter dieses Verbindungstyps bekannt. Er wird aus SCl_3^+ -Salzen und H_2S gebildet (Gleichung (9)) [39].



Versuche aus SCl_3^+ -Salzen und Methanthiol ein Trimethylthio-sulfoniumsalz zu erhalten blieben erfolglos. Statt des gewünschten Salzes wurde die Bildung von Dimethylthiomethyl-sulfoniumsalzen und elementarem Schwefel infolge einer Umlagerungsreaktion festgestellt. Das Trimercaptosulfoniumsalz und das S_{19}^{2+} -Kation sind bislang die einzigen Beispiele in denen eine Trithiosulfoniumseinheit realisiert wurde.

2. Problemstellung

Die Brönsted-Basizität nimmt in der Reihe Ammoniak, Phosphan und Arsan stark ab, und ist die Ursache dafür, daß AsH_4^+ -Salze mit starken Mineralsäuren nicht isoliert werden können. Basische Eigenschaften des Stibans sind nicht bekannt [40]. Für die Untersuchung der schweren Homologen bieten sich die supersauren Systeme HF/AsF_5 und HF/SbF_5 an. Mit ihnen sind höchste Aciditäten zugänglich und sie haben sich bei der Isolierung von zahlreichen Oxoniumsalzen aus extrem schwachen Basen bewährt.

Oxoniumsalze sind wegen ihrer zentralen Bedeutung in der Säure-Base-Theorie Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [5,6]. Sulfoniumsalze sind dagegen nur unvollständig charakterisiert und die homologen Kationen sind unbekannt [15]. Da bereits Sulfoniumsalze nur in Supersäuren gebildet werden, ist nur ihr Einsatz für diese Untersuchungen sinnvoll.

Von den Halogenwasserstoffen besitzt nur Fluorwasserstoff eine Brönsted-Basizität und das H_2F^+ -Kation ist in Systemen mit starken Lewissäuren die stärkste Säure in kondensierter Phase [5,6]. Chlorwasserstoff ist in Wasser eine wesentlich stärkere Säure ($\text{pK}_A = -7$) als Fluorwasserstoff ($\text{pK}_A = 3,17$) und die Existenz eines H_2Cl^+ -Kations in supersauren Systemen ist daher unwahrscheinlich [5,6]. Dennoch gibt es Hinweise für das Vorliegen von H_2Cl^+ in HF/SbF_5 [15], aber ein zuverlässiger Nachweis durch spektroskopische Methoden wurde bisher nicht erbracht.

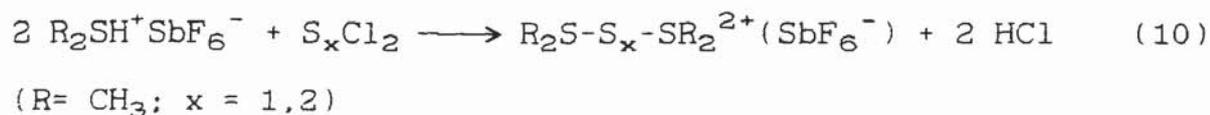
Peroxoniumsalze $\text{HOOH}_2^+\text{MF}_6^-$ (M=As,Sb) werden aus H_2O_2 in supersauren Systemen gebildet [19]. Ein entsprechendes Mercaptosulfoniumsalz ist bisher nicht bekannt. Seine Existenz ist aber wahrscheinlich, da das phosphoranaloge Kation H_2PPH_3^+ als intermediat detektiert werden konnte [41] und $\text{S}(\text{SH})_3^+$ -Salze [39] bekannt sind.

Die Darstellung von Triorganylthiosulfoniumsalzen aus SCl_3^+ -Salzen wurde bislang nur mit Methanthiol versucht und scheitert an der Umlagerung eines Zwischenproduktes der mehrstufigen Kondensationsreaktion [26]. Die Umlagerungsreaktion könnte durch Verwendung von Mercaptanen mit größeren organischen Gruppen unterbunden werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ und SCl -funktionellen Verbindungen als Edukte.

Chlorsulfoniumsalze reagieren mit Schwefelwasserstoff zu Mercaptosulfoniumsalzen [28,29,39]. Durch Überführung der gebildeten Mercaptogruppe in eine Chlorthiogruppe und erneute Umsetzung mit Schwefelwasserstoff würde eine Reaktionssequenz zum systematischen Aufbau von Sulfoniumsulfanen zur Verfügung stehen. Für die Überführung von SH-funktionellen Verbindungen in SCl -funktionelle Verbindungen erscheint Chlor ein geeignetes Reagenz zu sein, da es sich bereits an $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+$ - und $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+$ -Salzen bewährt hat [21].

Durch Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{SbF}_6^-$ mit Schwefelchloriden können unter geeigneten Bedingungen μ -Schwefel(disulfonium-

salze) erhalten werden (Gleichung (10)) [25,26].



Die Sulfoniumsalze weisen eine erstaunliche Thermostabilität auf. Die Auswirkungen von anderen organischen Resten auf die Thermostabilität sollte durch Variation der organischen Gruppe untersucht werden.

Salze mit oktaedrischen Anionen weisen in einigen Fällen bei tiefer Temperatur eine schwingungsspektroskopisch meßbare Symmetrierniedrigung des Oktaeders auf, die bei einer Temperaturerhöhung nicht mehr gegeben ist [14]. Beim Trichlor-sulfoniumhexachloroantimonat wird dagegen das umgekehrte Verhalten beobachtet. Eine Klärung sollte hier eine röntgenographische Untersuchung bei tiefen Temperaturen erbringen.

Aus Triphenylsilanthiol können Halogensulfan- und Polysulfanderivate ((C₆H₅)₃SiSBr, (C₆H₅)₃SiS_xSi(C₆H₅)₃ mit x=1-4) hergestellt werden [36]. Obwohl sich die Verbindungen durch eine verhältnismäßig große Thermostabilität auszeichnen, sind sie bislang noch nicht charakterisiert worden. Als stabilisierende Effekte werden, zum Teil widersprüchlich, elektronische und sterische Einflüsse der Triphenylsilangruppe diskutiert [42-44]. Schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen könnten zur Klärung dieses Problems beitragen.

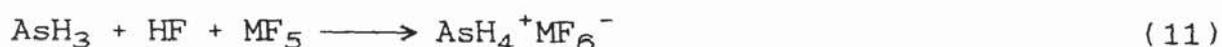
3. Protonierung von Elementhydriden

3.1. Arsonium- und Stiboniumhexafluorometallate

3.1.1. Bildung

Die charakteristische Eigenschaft von Ammoniak, seine Brönsted-Basizität ($pK_B = 4,75$), wird beim Übergang zum homologen Phosphan drastisch abgeschwächt ($pK_B = 26$) [40]. Diese Abnahme ist für die Bildung von nur wenigen Phosphoniumsalzen verantwortlich, von denen das stabilste $PH_4^+I^-$ bei Raumtemperatur bereits einen Zersetzungsdruck von 70 mbar aufweist [40,45]. Wesentlich unbeständiger sind die Arsoniumsalze $AsH_4^+Br^-$ und $AsH_4^+I^-$, die durch Cokondensation von AsH_3 mit HBr bzw. HI auf Kaltflächen gebildet werden. Ihre Zersetzungspunkte liegen bei 130 K bzw. 150 K. Darüberhinaus wurden Arsoniumionen ^{75}As -NMR-spektroskopisch im System HF/TaF_5 [46,47] sowie massenspektroskopisch [48] nachgewiesen. Für Brönsted-basische Eigenschaften von Stiban gibt es keine Hinweise [49].

In den supersauren Systemen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 entstehen die Arsoniumhexafluorometallate bei 193 K in nahezu quantitativer Ausbeute (Gleichung (11)).



(M = As, Sb)

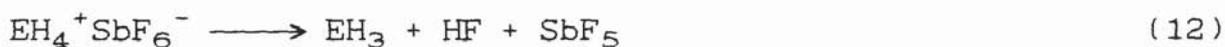
Das $\text{AsH}_4^+\text{SbF}_6^-$ ist bis 233 K bzw. 198 K unter Schutzgas beständig. Die farblosen Festkörper zerfallen oberhalb dieser Temperaturen spontan unter Bildung von HF, SbF_3 und Sb bzw. As.

Das $\text{AsH}_4^+\text{SbF}_6^-$ ist kurz unterhalb des Zersetzungspunktes in HF mäßig löslich (ca. 50 mg / g HF). In Lösung ist das Salz bis 283 K beständig und ^{75}As -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Das Signal bei -280 ppm korreliert mit dem Literaturwert von -291 ppm [46,47]. Die relativ große Halbwertsbreite des Resonanzsignals von ca. 500 Hz ist durch das Quadrupolmoment des $^{75}\text{Arsens}$ und die hohe Mobilität der aciden Protonen bedingt [5]. Aus den gleichen Gründen wird im ^1H -gekoppelten ^{75}As -NMR-Spektrum, statt eines erwarteten Quintetts ein breites nicht aufgespaltenes Resonanzsignal beobachtet.

Im System HF/ SbF_5 gelingt auch die Protonierung von Stiban zum $\text{SbH}_4^+\text{SbF}_6^-$, das unter Schutzgas bis 203 K beständig ist. Das Stiboniumsalz ist neben seiner Hydrolyseempfindlichkeit auch gegenüber Sauerstoff extrem empfindlich. Es zersetzt sich unter Bildung von HF, SbF_3 und Antimon. In Fluorwasserstoff ist es bis zur Zersetzungstemperatur schwerlöslich. Mit Lösungsmitteln wie SO_2 , CCl_3F und CH_2Cl_2 findet Zersetzung statt.

In dem weniger aciden System HF/ AsF_5 ist die Isolierung eines Stiboniumsalzes nicht möglich, statt dessen wird schon bei ca. 183 K (Schmp. von SbH_3) ein rascher Zerfall von SbH_3 unter Bildung von Antimon beobachtet.

Das $\text{AsH}_4^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{SbH}_4^+\text{SbF}_6^-$ zerfällt im dynamischen Hochvakuum des Massenspektrometers schon ca. 15 K unter den in geschlossenen Gefäßen angegebenen Zersetzungspunkten. Im Massenspektrum werden die in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Fragmentationen von HF und AsH_3 bzw. SbH_3 registriert. Die Fragmentationen des schwerflüchtigen SbF_5 werden erst nach gemäß Gleichung (12) beendetem Zerfall oberhalb von 273 K beobachtet.



(E = As, Sb)

Tabelle 1: Massenspektrum (70 eV) von $\text{AsH}_4^+\text{SbF}_6^-$ bei 218 K

m/e	I	Fragment	m/e	I	Fragment
20	34	HF^+	77	60	AsH_2^+
75	100	As^+	78	65	AsH_3^+
76	63	AsH^+			

Tabelle 2: Massenspektrum (70 eV) von $\text{SbH}_4^+\text{SbF}_6^-$ bei 188 K

m/e	I	Fragment	m/e	I	Fragment
20	26	HF^+	124	59	$^{123}\text{SbH}^+, ^{121}\text{SbH}_3^+$
121	62	$^{121}\text{Sb}^+$	125	41	$^{123}\text{SbH}_2^+$
122	37	$^{121}\text{SbH}^+$	126	26	$^{123}\text{SbH}_3$
123	100	$^{123}\text{Sb}^+, ^{121}\text{SbH}_2^+$			

3.1.2. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen der Arsoniumhexafluorometallate und des Stiboniumsalzes sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Schwingungsfrequenzen der isoelektronischen Moleküle GeH_4 [50] und SnH_4 [51] angegeben. Das IR- und Ramanspektrum von $\text{SbH}_4^+\text{SbF}_6^-$ ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Für die Anionen werden gemäß einer oktaedrischen Symmetrie zwei IR-Banden und drei Ramanlinien registriert.

Die Kationen weisen entsprechend einer tetraedrischen Symmetrie ($\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2F_2$) zwei IR- und vier ramanaktive Schwingungen auf. Ihre Zuordnung wurde durch Vergleich mit den isoelektronischen Molekülen GeH_4 [50] bzw. SnH_4 [51] getroffen. Die Schwingungen der Kationen werden aufgrund der positiven Ladung bei höheren Wellenzahlen als die der isoelektronischen Moleküle registriert. Der gleiche Trend wird bei den leichteren Homologen festgestellt. Die spektroskopische Reihe der protonierten und deuterierten Pnikogenoniumkationen und der isoelektronischen Moleküle ist in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{AsX}_4^+\text{SbF}_6^-$, $\text{AsH}_4^+\text{AsF}_6^-$ und GeX_4 (X = H, D)

$\text{AsH}_4^+\text{SbF}_6^-$	IR	$\text{AsH}_4^+\text{AsF}_6^-$ Raman	$\text{AsD}_4^+\text{SbF}_6^-$ Raman	IR	GeH_4 [50]	GeD_4 [50]	Zuordnung (a)
2341 (22)	2350 m	2345 (24)	1676 (35)	1681 m	2114	1522	$\nu_3(f_2)$ $\nu_{as}EX_4$
2321 (65)	-	2322 (60)	1664 (100)	-	2106	1504	$\nu_1(a_1)$ ν_sEX_4
1024 (43)	-	1022 (33)	732 (15)	-	931	665	$\nu_2(e)$ δ_sEX_4
941 (11)	936 m	939 (6)	688 (8)	690 m	819	596	$\nu_4(f_2)$ $\delta_{as}EX_4$
-	675 s	-	-	659 s	-	-	$\nu_3(\text{MF}_6^-)$
656 (100)	-	655 (100)	655 (93)	-	-	-	$\nu_1(\text{MF}_6^-)$
578 (44)	-	577 (27)	575 (32)	-	-	-	$\nu_2(\text{MF}_6^-)$
286 (61)	-	289 (47)	288 (57)	-	-	-	$\nu_5(\text{MF}_6^-)$
-	274 s	-	-	271 s	-	-	$\nu_4(\text{MF}_6^-)$

(a) E = As, Ge; M = As, Sb

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{SbX}_4^+ \text{SbF}_6^-$ und SnX_4 (X = H, D)

$\text{SbH}_4^+ \text{SbF}_6^-$		$\text{SbD}_4^+ \text{SbF}_6^-$		SnH_4	SnD_4	Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	[51]	[51]	(a)
2061 (sh)	2059 w	1470 (sh)	1467 w	1901	1368	$\nu_3(f_2) \nu_{as}EX_4$
2051 (100)	-	1462 (100)	-	-	-	$\nu_1(a_1) \nu_sEX_4$
842 (68)	-	600 (76)	-	758	539	$\nu_2(e) \delta_sEX_4$
795 (20)	803 w	(b)	575 w	677	487	$\nu_4(f_2) \delta_{as}EX_4$
-	661 s	-	665 s	-	-	$\nu_3(\text{SbF}_6^-)$
658 (98)	-	651 (82)	-	-	-	$\nu_1(\text{SbF}_6^-)$
574 (31)	-	576 (34)	-	-	-	$\nu_2(\text{SbF}_6^-)$
288 (61)	-	290 (59)	-	-	-	$\nu_5(\text{SbF}_6^-)$
-	274 s	-	272 s	-	-	$\nu_4(\text{SbF}_6^-)$

(a) E = Sb, Sn; (b) durch $\nu_2(\text{SbF}_6^-)$ verdeckt

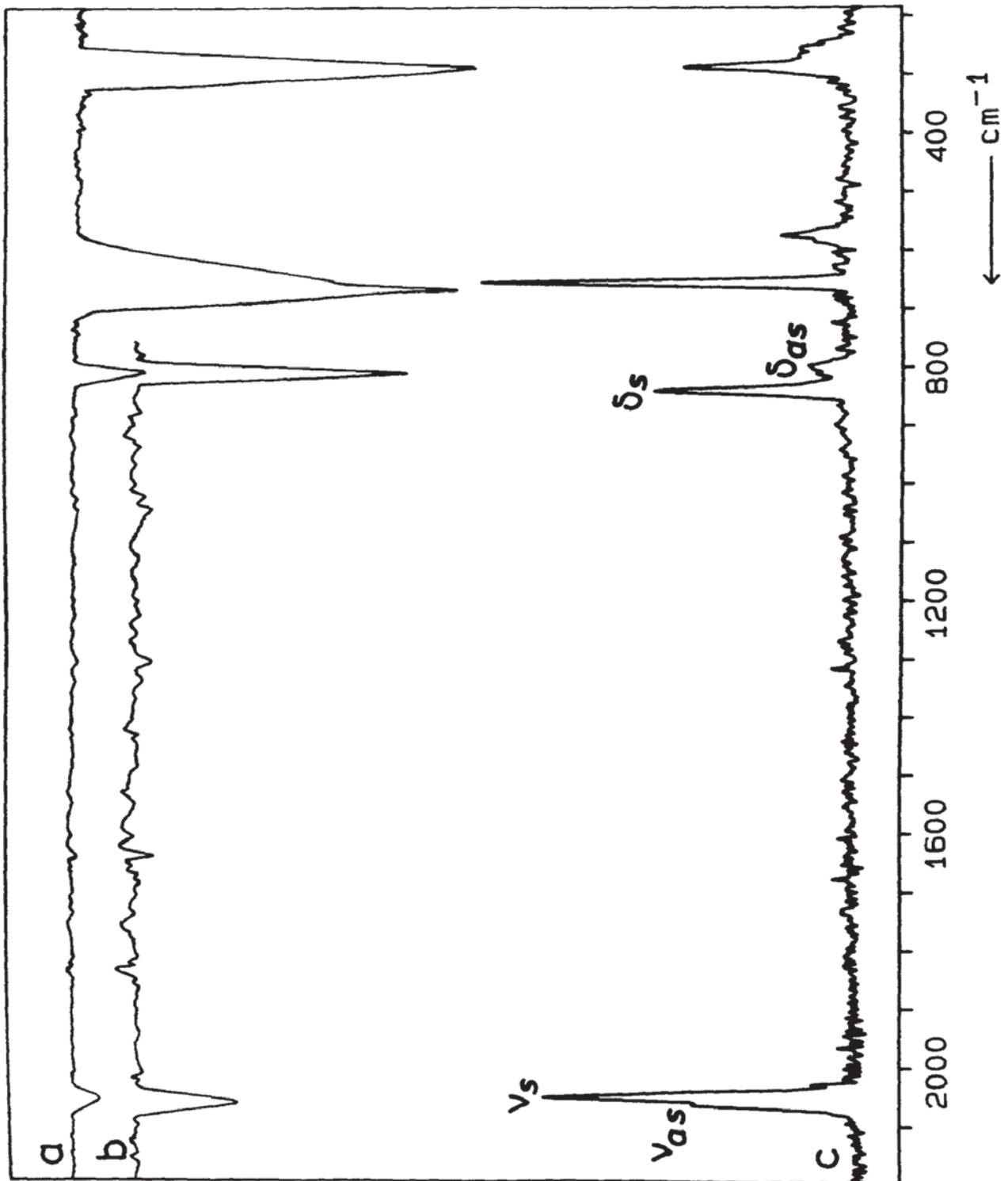
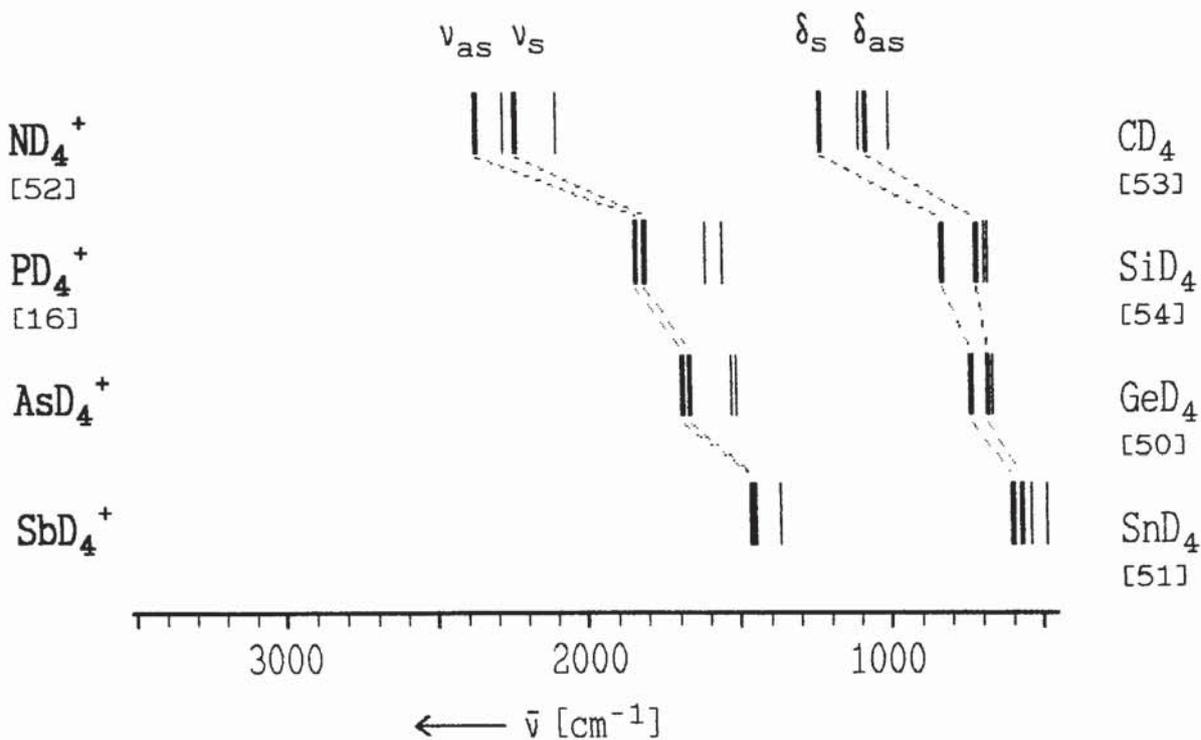
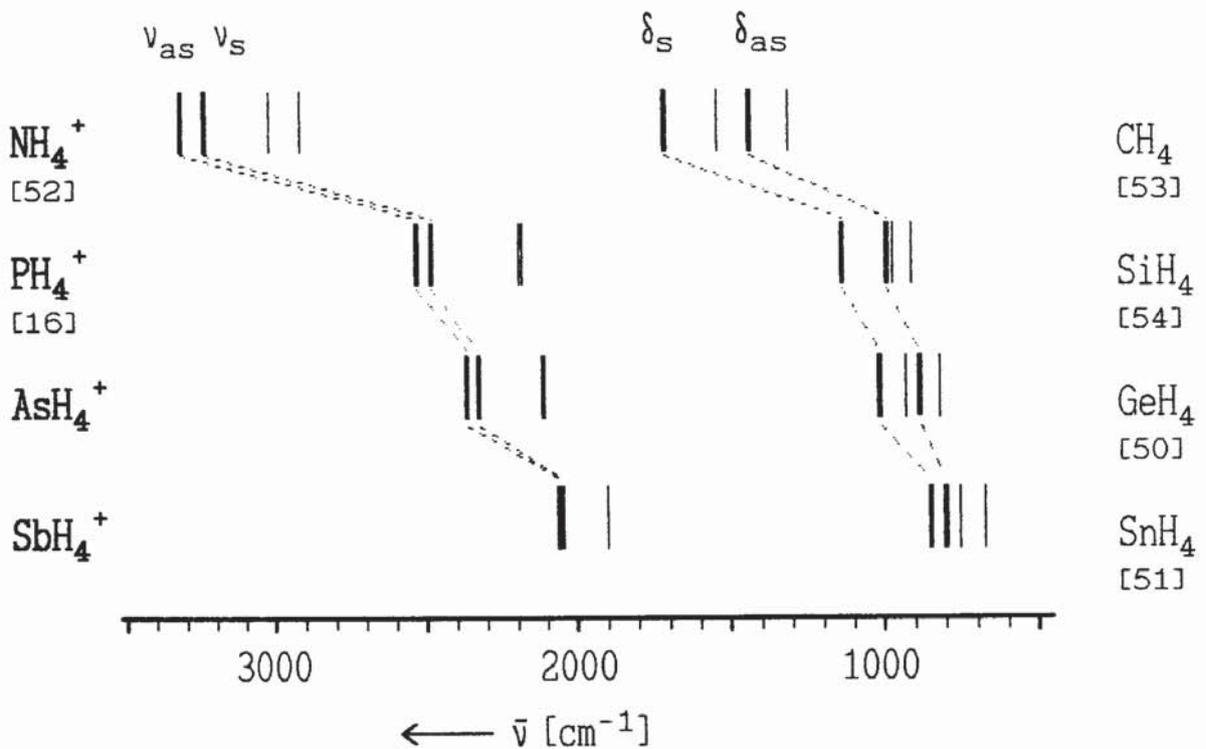


Abb. 1: (a) IR-Spektrum (b) Bereich der Kationenschwingungen verstärkt dargestellt und (c) Ramanspektrum von $\text{SbH}_4^+ \text{SbF}_6^-$

Abb. 2: Spektroskopische Reihe der Pnikogenoniumkationen
 (fette Balken) und der isoelektronischen Moleküle
 (dünne Balken)



3.1.3. Kraftfelder

Aus den Schwingungsfrequenzen der protonierten und deuterierten Arsonium- und Stiboniumkationen wurden allgemeine Valenz-Kraftfelder (GVFF) ohne Berücksichtigung der Anharmonizität berechnet. Für die abstandsnormierten Kraftkonstanten wurden die Abstände $d_{AsH} = 152$ pm und $d_{SbH} = 170$ pm von AsH_3 bzw. SbH_3 [55] benutzt. Die Kraftkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In Tabelle 6 und 7 sind die aus dem Kraftfeld berechneten und experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen gegenübergestellt. Da die Anharmonizität nicht berücksichtigt wurde, liegen die berechneten Schwingungen der protonierten Spezies höher, die der deuterierten Kationen tiefer, als die experimentellen Werte.

In Abbildung 3 ist der Gang in den Valenzkraftkonstanten der Pnikogenoniumkationen, der Ausgangsverbindungen und der isoelektronischen Moleküle dargestellt. Die Valenzkraftkonstanten der Kationen sind höher als die der isoelektronischen Moleküle. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen wird für das Ammoniumkation eine niedrigere Valenzkraftkonstante als für Ammoniak bestimmt. Bei den schwereren Homologen wird hingegen der umgekehrte Trend festgestellt. Demnach führt die Protonierung von Ammoniak zu einer Schwächung der N-H-Bindung. Die Protonierung von Phosphan, Arsan und Stiban ergibt dagegen eine Stärkung der Elementwasserstoffbindung.

Tabelle 5: Kraftkonstanten (GVFF) der Pnikogenoniumkationen

	NH_4^+ [52]	PH_4^+ [16]	AsH_4^+	SbH_4^+
F_{11}	6,16	4,089	3,227	2,511
F_{22}	0,60	0,570	0,483	0,409
F_{33}	5,89	4,075	3,203	2,493
F_{34}	0,01	-0,044	0,008	-0,005
F_{44}	0,54	0,616	0,594	0,538
f_r	6,00	3,646	3,209	2,497
f_α	0,52	0,254	0,246	0,184
d	103	138,6	152	170

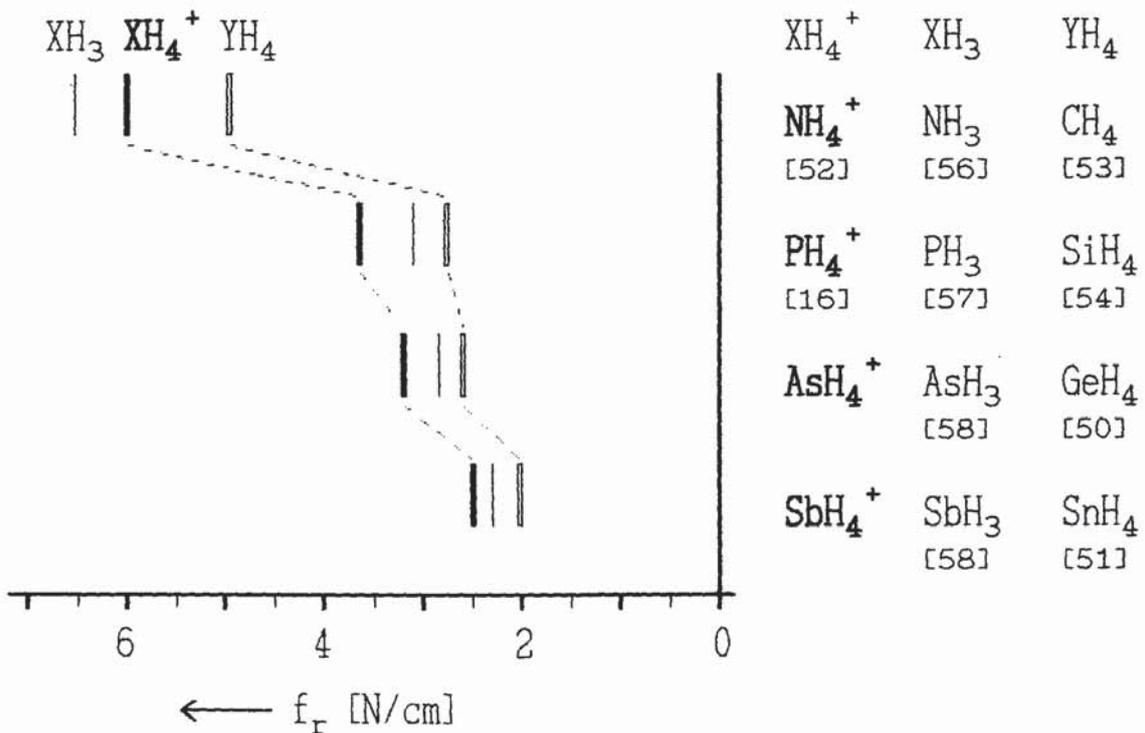
Tabelle 6: Gemessene und aus dem Kraftfeld berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Arsoniumkations

	AsH_4^+		AsD_4^+	
	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$
$\nu_1(a_1)$	2331	2321	1649	1664
$\nu_2(e)$	1028	1024	727	732
$\nu_3(f_2)$	2344	2341	1673	1676
$\nu_4(f_2)$	946	941	680	688

Tabelle 7: Gemessene und aus dem Kraftfeld berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Stiboniumkations

	SbH_4^+		SbD_4^+	
	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$
$\nu_1(a_1)$	2056	2051	1455	1462
$\nu_2(e)$	844	842	597	600
$\nu_3(f_2)$	2060	2059	1465	1467
$\nu_4(f_2)$	798	795	570	575

Abb. 3: Valenzkraftkonstanten der Pnikogenoniumkationen (XH_4^+), neutralen Ausgangsverbindungen (XH_3) und den isoelektronischen Molekülen (YH_4)



3.2. Sulfonium- und Selenoniumhexafluoroantimonat

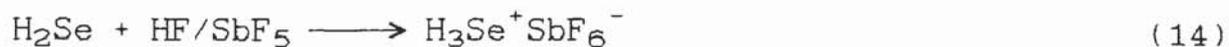
3.2.1. Bildung

Stabile Oxoniumsalze wurden erstmals 1975 von K. O. Christe [14,56] durch Protonierung von Wasser in den supersauren Systemen HF/SbF₅ und HF/AsF₅ hergestellt. In dem gleichen Systemen wird auch der wesentlich schwächer basische Schwefelwasserstoff protoniert [15,59]. Die gebildeten Sulfoniumsalze sind gegenüber den Oxoniumsalzen beträchtlich thermolabiler. H₃S⁺SbF₆⁻ ist bis 350 K beständig, während sich H₃S⁺SbF₆⁻ bei 263 K zersetzt.

Die Oxoniumsalze sind durch schwingungsspektroskopische Methoden gut untersucht [14,56]. Von den Sulfoniumsalzen sind dagegen nicht alle Schwingungsfrequenzen bekannt [15]. Zur Berechnung eines zuverlässigen Kraftfeldes wurden vier isomere Sulfoniumsalze nach Gleichung (13) hergestellt.



Der homologe Selenwasserstoff ist in Wasser bereits eine mittelstarke Säure [60] und seine Basizität ist so gering, daß sie bislang nicht nachgewiesen wurde. Die Protonierung von H₂Se gelingt nur unter extremen Bedingungen. Das Selenoniumhexafluoroantimonat entsteht nahezu quantitativ in HF/SbF₅ bei 195 K gemäß Gleichung (14).



Aus dem weniger aciden System HF/AsF₅ kann kein Salz isoliert werden. Ein Telluroniumsalz läßt sich selbst aus HF/SbF₅ nicht isolieren. H₂Te zerfällt bei 190 K spontan in die Elemente.

Das Selenoniumhexafluoroantimonat ist ein farbloser Festkörper der bis 213 K unter Schutzgas beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich innerhalb von Minuten unter Bildung der Ausgangsstoffe, wobei H₂Se weiter in die Elemente zerfällt. Im Massenspektrum (Tabelle 8) werden dementsprechend die Ionen H₂Se⁺, HSe⁺, Se⁺ mit dem Isotopengatter des Selens und HF⁺ registriert.

Tabelle 8: Massenspektrum (70 eV) von SeH₃⁺SbF₆⁻ bei 203 K

m/e	I	Fragment	m/e	I	Fragment
20	15	HF ⁺	80	100	⁸⁰ Se ⁺ , ⁷⁸ SeH ₂ ⁺
76	29	⁷⁶ Se ⁺ , ⁷⁴ SeH ₂ ⁺	81	62	⁸⁰ SeH ⁺
77	35	⁷⁷ Se ⁺ , ⁷⁶ SeH ⁺	82	94	⁸² Se ⁺ , ⁸⁰ SeH ₂ ⁺
78	81	⁷⁸ Se ⁺ , ⁷⁷ SeH ⁺ , ⁷⁶ SeH ₂ ⁺	83	12	⁸² SeH ⁺
79	57	⁷⁸ SeH ⁺ , ⁷⁷ SeH ₂ ⁺	84	30	⁸² SeH ₂ ⁺

3.2.2. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen von $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$ sind in Tabelle 9 und 10 angegeben, die Spektren von $\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$ in Abbildung 4 wiedergegeben.

Für die Kationen werden vier IR- und ramanaktive Schwingungen registriert. Die Schwingungen wurden durch Vergleich mit den isoelektronischen Molekülen PH_3 bzw. AsH_3 [61] unter der Annahme einer C_{3v} -Symmetrie ($\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$) zugeordnet. Die Schwingungen der Kationen liegen wegen der positiven Ladung bei höheren Wellenzahlen als die der isoelektronischen Moleküle. Beim leichteren Homologen H_3O^+ verhält es sich widererwartend umgekehrt (Abbildung 5). Die Ursache für diese Anomalie liegt in besonders starken Anion-Kation-Wechselwirkungen, die sich schwingungsspektroskopisch in der Symmetrierniedrigung des Anions bemerkbar machen und zu einer Senkung der Schwingungsfrequenzen im Kation führen. In freien Oxoniumionen, die aus H_2 und O_2 in einer Hohlkathodenentladungszelle generiert und IR-spektroskopisch untersucht wurden, liegen die Valenzschwingungen um 300 cm^{-1} höher als in den Salzen [62]. Bei den ebenfalls untersuchten freien Sulfoniumionen werden dagegen nur Differenzen von bis zu 5 cm^{-1} gegenüber denen des nicht symmetrierniedrigten $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ gefunden [63,64].

Ein symmetrierniedrigtes Anion liegt auch im $\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$ vor. Statt der zwei IR- und drei ramanaktiven Schwingungen eines Oktaeders werden vier IR-Banden und fünf Ramanlinien registriert.

Tabelle 9: Ramanfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{SX}_3^+\text{SbF}_6^-$ und PX_3 (X = H, D)

$^{32}\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$	$^{34}\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$	$^{32}\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$	$^{34}\text{SD}_3^+\text{SbF}_6^-$	PH_3 [61]	PD_3 [61]	Zuordnung (a)
2525 (17)	2522 (35)	1838 (31)	1837 (28)	2421	1698	$\nu_3(\text{e}) \nu_{\text{as}}(\text{EX}_3)$
2512 (25)	2510 (43)	1831 (35)	1831 (30)	2327	1694	$\nu_1(\text{a}_1) \nu_{\text{s}}(\text{EX}_3)$
1196 (5)	1194 (9)	856 (6)	856 (6)	1121	806	$\nu_4(\text{e}) \delta_{\text{as}}(\text{EX}_3)$
1030 (4)	1028 (6)	758 (4)	756 (5)	991	730	$\nu_2(\text{a}_1) \delta_{\text{s}}(\text{EX}_3)$
658 (100)	656 (100)	657 (100)	657 (100)			$\nu_1(\text{SbF}_6^-)$
578 (29)	575 (33)	576 (28)	575 (28)			$\nu_2(\text{SbF}_6^-)$
294 (53)	291 (51)	294 (46)	289 (57)			$\nu_5(\text{SbF}_6^-)$

(a)E = S, P

Tabelle 10: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{SeX}_3^+\text{SbF}_6^-$ und AsX_3 (X = H, D)

$\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$	$\text{SeD}_3^+\text{SbF}_6^-$	AsH_3	AsD_3	Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	(a)
2320 (43)	2312 m	1677 (31)	1647 s	2185 1534 $\nu_3(\text{e}) \nu_{\text{as}}\text{EX}_3$
2302 (100)	2280 m	1662 (71)	(b)	2122 (b) $\nu_1(\text{a}_1) \nu_{\text{s}}\text{EX}_3$
1057 (34)	1064 vw	756 (12)	753 w	1005 714 $\nu_4(\text{e}) \delta_{\text{as}}\text{EX}_3$
936 (23)	931 m	702 (9)	714 sh	906 660 $\nu_2(\text{a}_1) \delta_{\text{s}}\text{EX}_3$
680 (32)		676 (29)		} $\nu(\text{SbF}_6^-)$
657 (78)	657 s	658 (100)	655 s	
578 (21)		576 (28)		} $\delta(\text{SbF}_6^-)$
472 (11)	477 m	470 (19)	479 m	
	395 m			
289 (32)	275 s	294 (46)	277 s	

(a)E = As, Se; (b) ν_1 und ν_3 sind nicht aufgelöst

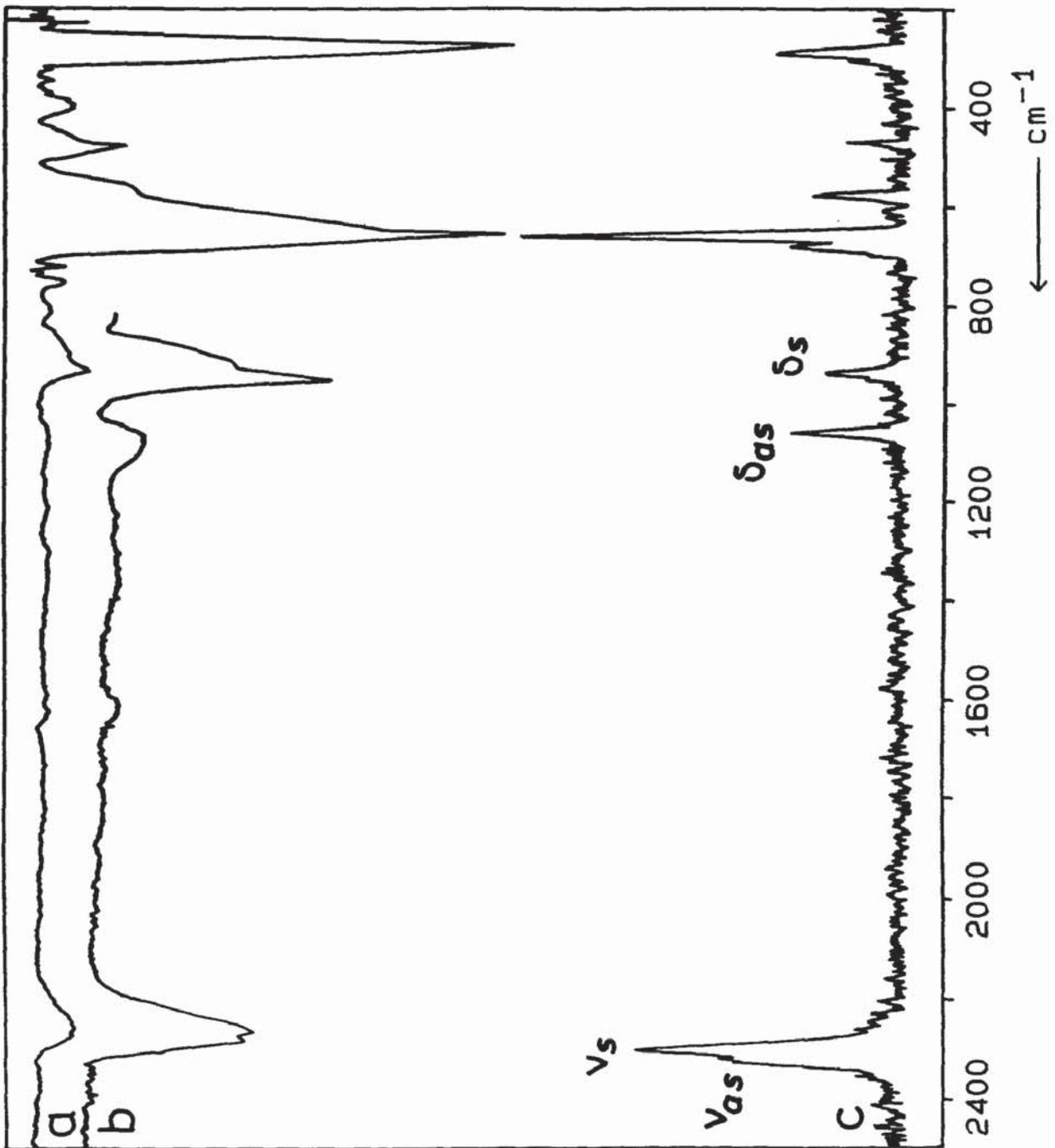
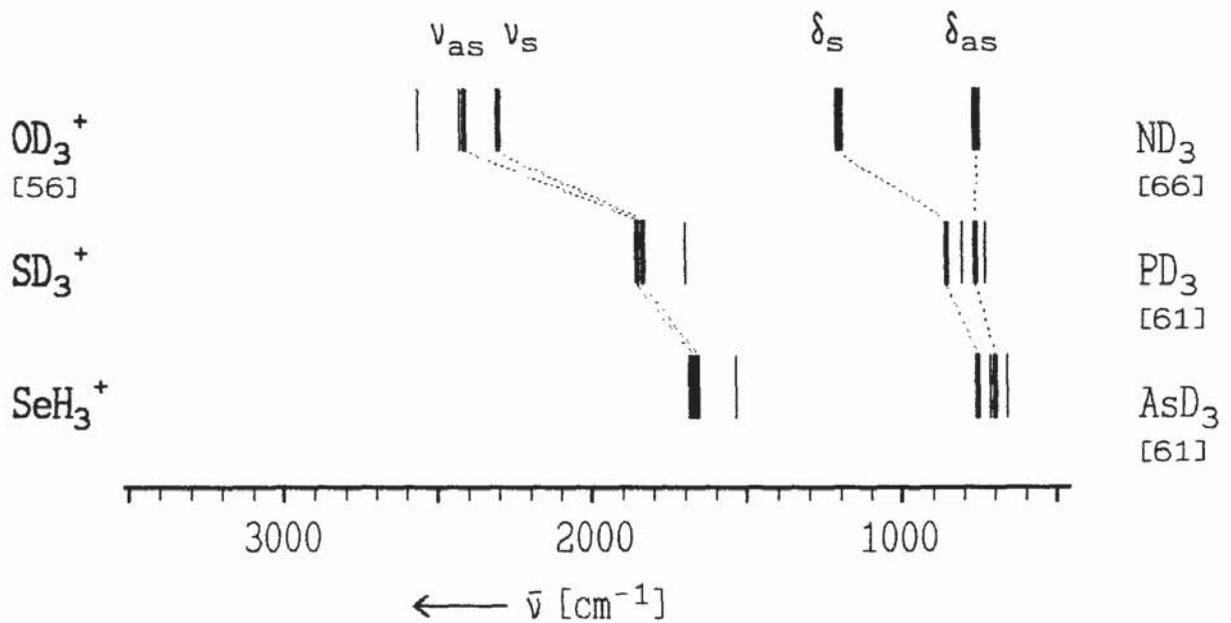
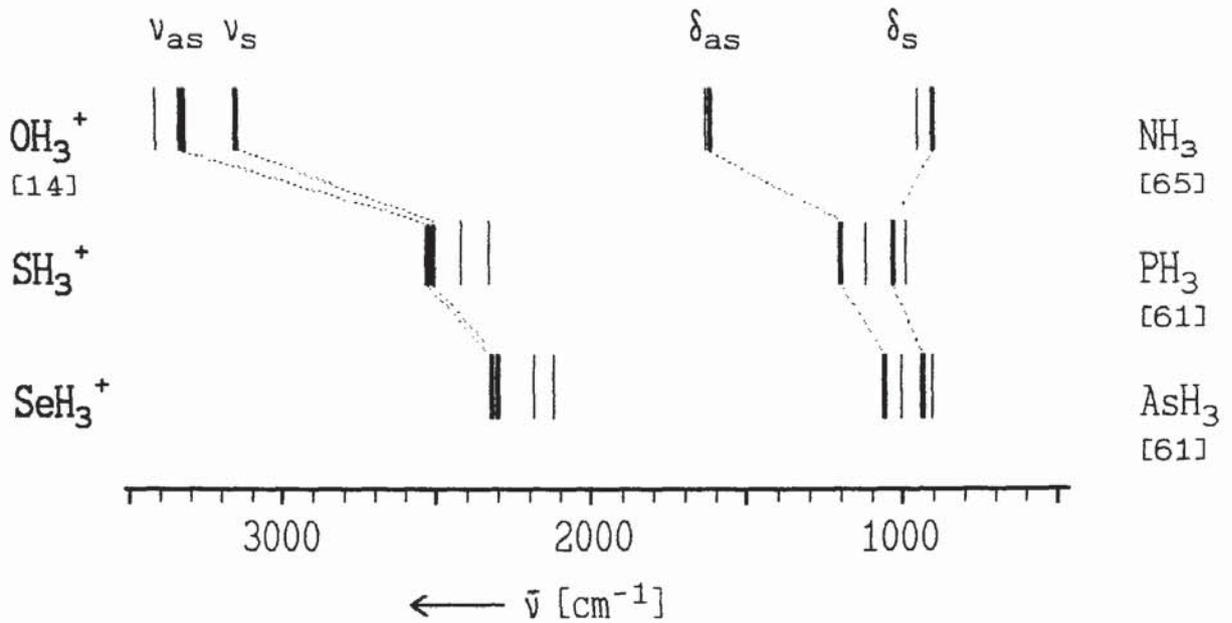


Abb. 4: (a) IR-Spektrum (b) Bereich der Kationenschwingungen verstärkt dargestellt und (c) Ramanspektrum von $\text{SeH}_3^+ \text{SbF}_6^-$

Abb. 5: Spektroskopische Reihe der Chalkogenoniumkationen
(fette Balken) und der isoelektronischen Moleküle
(dünne Balken)



3.2.3. Kraftfelder

Aus den Schwingungsfrequenzen der Sulfonium-Isotopomere und des protonierten und deuterierten Selenoniumsalzes wurden allgemeine Valenz-Kraftfelder berechnet. Die Kraftkonstanten sind in Tabelle 11 aufgeführt. Für die abstandsnormierten Kraftkonstanten wurden Geometrieparameter aus einer ab initio Rechnung herangezogen [67]. In Tabelle 12 sind die aus dem Kraftfeld berechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen angegeben. Die berechneten Schwingungsfrequenzen von $\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$ sind höher, die von SeD_3^+ niedriger als die experimentellen Werte, weil der Anharmonizitätsunterschied nicht berücksichtigt wurde.

Die Valenzkraftkonstanten (f_r) der Chalkogenoniumkationen zeigen gegenüber denen der isoelektronischen Moleküle den gleichen Trend wie die Valenzschwingungen in Abbildung 5. Im Vergleich zu den Edukten werden für alle Chalkogenoniumionen niedrigere Werte beobachtet. Das entspricht einer Bindungsschwächung in den Chalkogenwasserstoffen durch Protonierung. Für die Deformationskraftkonstante (f_α) (Tabelle 11) wird in der Reihe H_3O^+ , H_3S^+ , H_3Se^+ eine Zunahme beobachtet, die mit der Winkelkontraktion einhergeht.

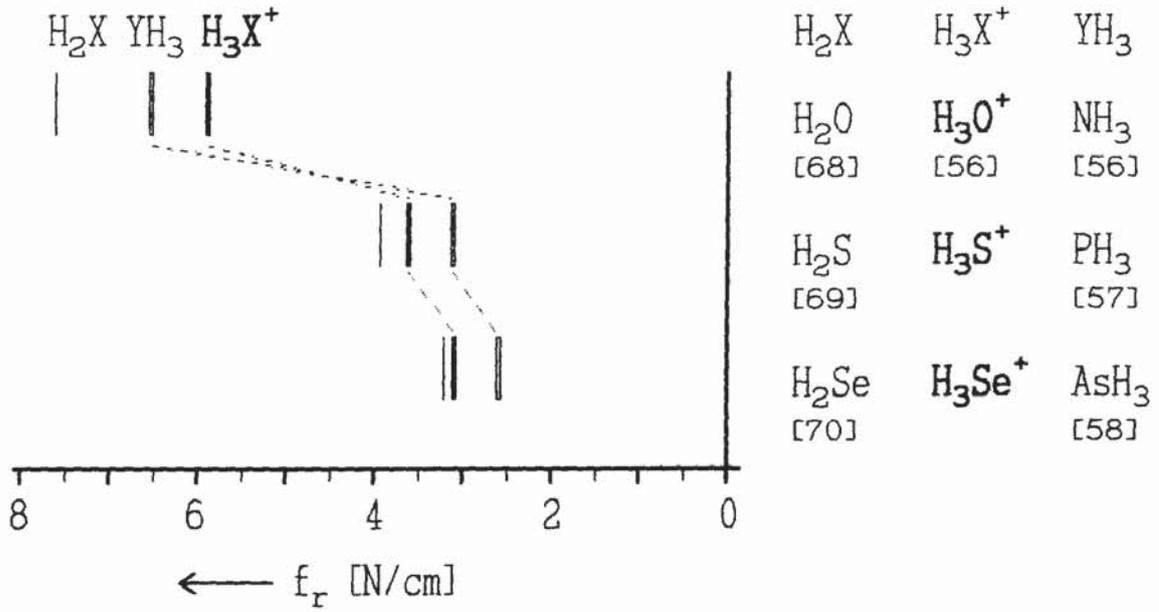
Tabelle 11: Kraftkonstanten (GVFF) der Pnikogenoniumkationen

	OH ₃ ⁺ [56]	SH ₃ ⁺	SeH ₃ ⁺
F ₁₁	5,778	3,637	3,089
F ₁₂	0,024	-0,274	-0,324
F ₂₂	0,438	0,632	0,634
F ₃₃	6,473	3,675	3,116
F ₃₄	-0,162	0,112	0,749
F ₄₄	0,616	0,716	0,749
f _r	5,906	3,662	3,107
f _α	0,542	0,688	0,711
d	101	133	146,5
α	110	95	93

Tabelle 12: Gemessene und aus dem Kraftfeld berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] des Selenoniumkations

	SeH ₄ ⁺		SeD ₄ ⁺	
	v _{ber.}	v _{exp.}	v _{ber.}	v _{exp.}
v ₁ (a ₁)	2312	2302	1648	1662
v ₂ (a ₁)	1060	1057	751	756
v ₃ (e)	2331	2320	1662	1677
v ₄ (e)	951	936	679	702

Abb. 6: Valenzkraftkonstanten der Chalkogenoniumkationen (H_3X^+), neutralen Ausgangsverbindungen (H_2X) und den isoelektronischen Molekülen (YH_3)

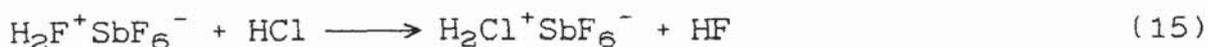


3.3. Reaktion von Chlorwasserstoff mit HF/SbF₅

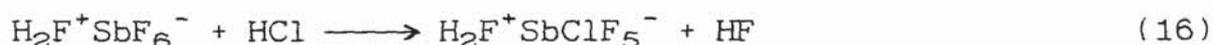
3.3.1. Bildung von H₂F⁺SbClF₅⁻, SbCl₃F₂ und Schwingungsspektren

Das H₂F⁺-Kation ist das Lösungsmittelkation in Fluorwasserstoffsystemen. Das homologe H₂Cl⁺-Kation wurde im interstellaren Raum nachgewiesen [71]. Es kann in verdünnter Gasphase aus HCl erzeugt werden. Die Protonenaffinität beträgt 589 kJ/mol in der Gasphase [72,73]. Für die Bildung eines H₂Cl⁺-Salzes aus HCl im System HF/SbF₅ gibt es nach K. O. Christe Hinweise, aber keine spektroskopischen Daten [15].

Chlorwasserstoff reagiert mit HF/SbF₅ bei Trockeneistemperatur unter Bildung eines farblosen, hydrolyseempfindlichen und unlöslichen Feststoffes, der bis 223 K beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur findet im geschlossenen System Zersetzung in die Ausgangskomponenten statt, wobei der Chlorwasserstoff nahezu quantitativ in der Gasphase zu finden ist. Die Bildung und Zersetzung des Feststoffes sind in Fluorwasserstoff reversibel. Der isolierte Feststoff zerfällt oberhalb von 223 K unter Bildung von SbF₅, HF und HCl im Verhältnis 1:1:1. Damit übereinstimmend ergibt eine Analyse des Feststoffes ein Sb:F:Cl-Verhältnis von 1:6:1. Die Untersuchungen bestätigen die von K. O. Christe beschriebenen Ergebnisse [15], aus denen auf die Protonierung von HCl im supersauren System gemäß Gleichung (15) geschlossen wurde.

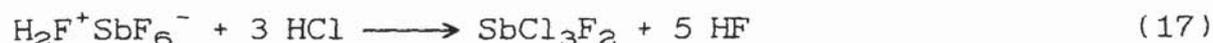


Entgegen [15] kann jedoch durch das Ramanspektrum die Bildung von $\text{H}_2\text{Cl}^+\text{SbF}_6^-$ ausgeschlossen werden. Statt einer Protonierung findet ein Halogenaustausch im Anion gemäß Gleichung (16) statt.



In Tabelle 13 sind die Ramanfrequenzen von $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbClF}_5^-$ angegeben. Die Schwingungsfrequenzen des H_2F^+ -Kations werden aufgrund der geringen Polarisierbarkeit der H-F-Bindung im Ramanspektrum nicht beobachtet [74]. Die Messung von IR-Spektren war nicht möglich, weil die Fenstermaterialien angegriffen wurden. Die Schwingungen des Anions treten unterhalb von 700 cm^{-1} auf. Im SbF-Valenzbereich ($750 - 450 \text{ cm}^{-1}$) werden vier Schwingungen registriert. Bei 340 cm^{-1} tritt eine relativ intensive, für Sb-Cl-Schwingungen charakteristische Linie auf [74]. Bei niedrigeren Wellenzahlen werden die Deformationsschwingungen des Anions beobachtet.

Ein weitergehender Halogenaustausch wird mit überschüssigem Chlorwasserstoff oberhalb von 233 K beobachtet. Als Endprodukt erhält man das in HF unlösliche SbCl_3F_2 gemäß Gleichung (17).



Das Ramanspektrum in Tabelle 13 korreliert gut mit literaturbekannten Daten [75]. Zum Vergleich sind die Ramanspektren von SbF_5 und SbCl_4F [76] aufgeführt.

Tabelle 13: Ramanfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbClF}_5^-$, SbF_5 , SbCl_3F_2 und SbCl_4F

$\text{H}_2\text{F}^+\text{SbF}_5\text{Cl}^-$	SbF_5	SbCl_3F_2	SbCl_3F_2 [75]	SbCl_4F [76]	Zuordnung
685 (34)	724 (95)				} $\nu(\text{Sb-F})$
670 (9)	678 (100)	660 (4)	649(11)		
655 (100)					
587 (17)		610 (2)	621 (8)		} $\nu(\text{Sb-Cl})$
		445 (8)	488 (2)	489 vw	
		402 (100)	406 (73 sh)	394 m	
		385 (50)	380 (100)	370 wsh	}
340 (65)		355 (80)	349 (73)	349 s	
312 (7)					} δ
295 (36)					
279 (14)	272 (16)			274 w	
244 (13)	236 (14)	-	240 (4)	230 vw	
	194 (7)	170 (55)	161 (50)	165 mw, 178 w	
	152 (15)	150 (45)	152 (36)	154 m	
		135 (25 sh)	139 (37)	128m, 138 mw	
		110 (10)	125 (48)	115 w	
		-	93 (24)		

3.3.2. Kristallstruktur von SbCl_3F_2

Das SbCl_3F_2 kristallisiert bei 233 K, wie die bekannte Raumtemperaturmodifikation [75], im tetragonalen Kristallsystem mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Unterschied zu der in [75] beschriebenen Modifikation besteht in einer um 30 pm längeren Gitterkonstante c und einer 4-zähligen Drehinversionsachse. Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden. Die Temperaturfaktoren vom Sb-Atom und den Cl-Atomen wurden anisotrop, die der F-Atome isotrop ermittelt.

Im Festkörper liegt das SbCl_3F_2 tetramer vor (Abb. 7). Die cis-Verknüpfung über F-Atome ist für fluorhaltige Antimonhalogenide typisch [75,77-82] und führt zu einer stark verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre des Antimons (Tabelle 14). Die Sb-F-Bindungslängen der Brücken-F-Atome sind mit 206,9(9) pm bzw. 207,9(9) pm länger als die der terminalen F-Atome mit 200,2(8) pm. Entsprechende Unterschiede werden auch in den Strukturen von $\text{Sb}_3\text{Cl}_{10.7}\text{F}_{4.3}$ [79], SbF_5 [82] und der in [75] beschriebenen SbCl_3F_2 -Modifikation beobachtet. Die Sb-Cl-Bindungslängen (Tab. 14) sind mit bekannten Literaturdaten [75, 77-81] vergleichbar. In Abb. 8 ist die Packung in der Elementarzelle wiedergegeben. Die $(\text{SbCl}_3\text{F}_2)_4$ -Tetramere sind entlang der vierzähligen Drehinversionsachse angeordnet.

Tabelle 14: Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von
 SbCl_3F_2

Sb(1)-Cl(1)	226,8(5)	F(1a)-Sb(1)-Cl(1)	88,9(3)
Sb(1)-Cl(2)	226,9(6)	F(1)-Sb(1)-Cl(2)	90,9(3)
Sb(1)-Cl(3)	235,7(6)	F(1)-Sb(1)-Cl(3)	80,9(4)
Sb(1)-F(1)	206,9(9)	F(2)-Sb(1)-Cl(1)	93,2(5)
Sb(1)-F(1a)	207,9(9)	F(2)-Sb(1)-Cl(2)	94,3(6)
Sb(1)-F(2)	200,2(8)	Cl(1)-Sb(1)-Cl(2)	100,6(2)
F(1)-Sb(1)-F(1a)	79,6(4)	Cl(1)-Sb(1)-Cl(3)	98,1(4)
F(1)-Sb(1)-F(2)	85,7(7)	Cl(2)-Sb(1)-Cl(3)	95,3(5)

Symmetrieoperation: (a) $-y, x, -z$

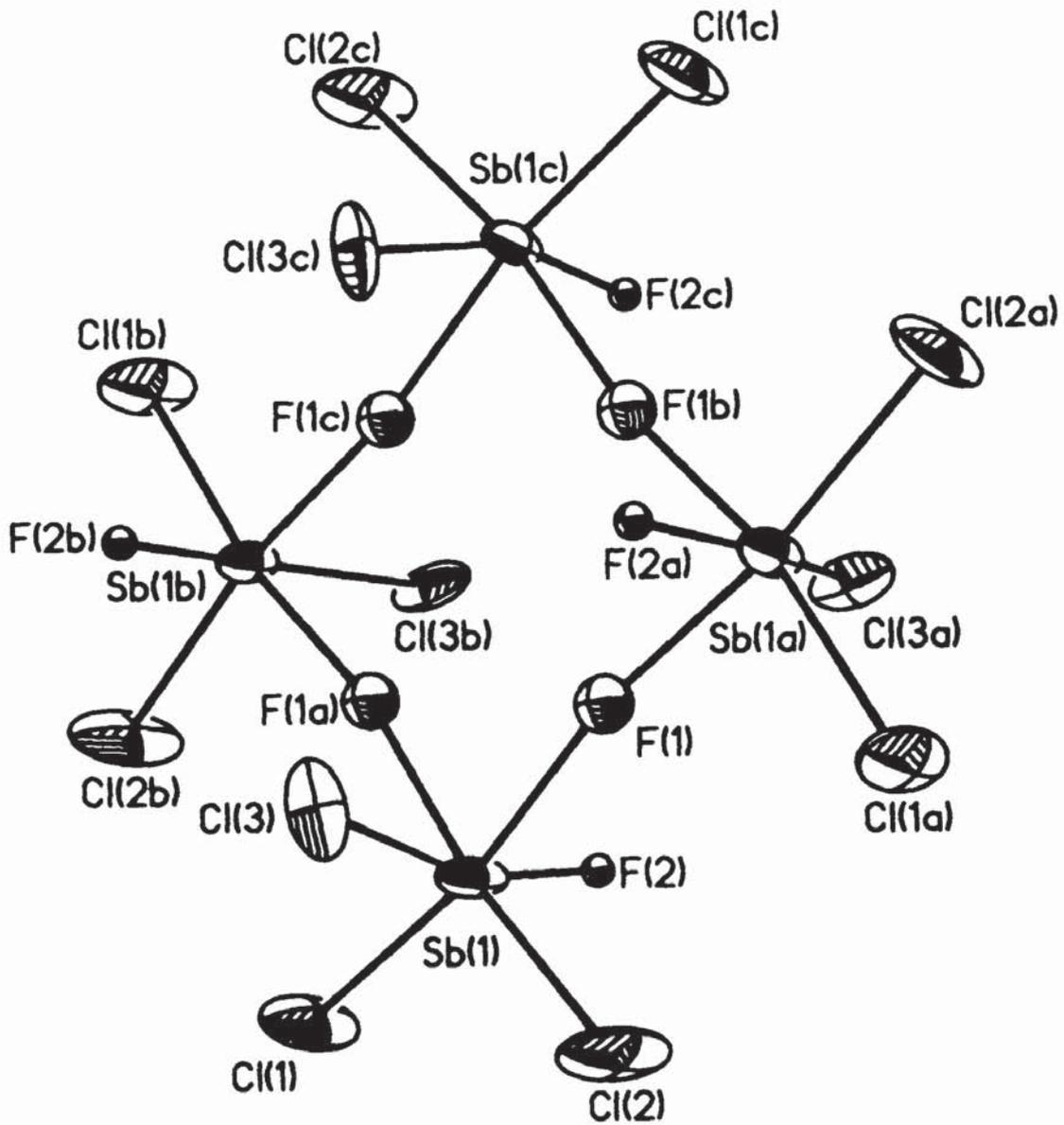


Abb. 7: Struktureinheit von $(\text{SbCl}_3\text{F}_2)_4$. Symmetrieoperationen:
(a) $-y, x, -z$; (b) $y, -x, -z$; (c) $-x, -y, z$

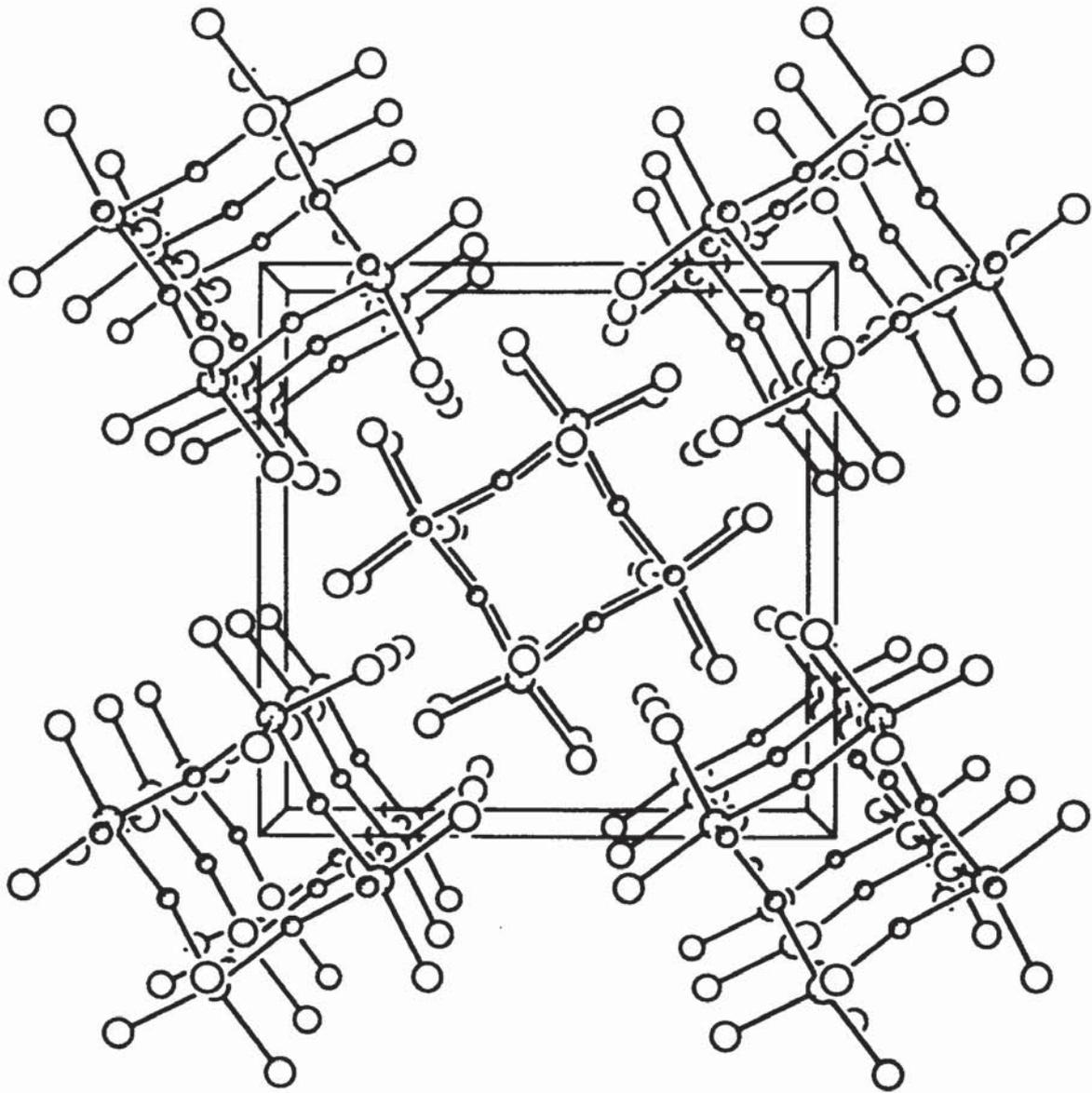


Abb. 8: Kristallpackung im $(\text{SbCl}_3\text{F}_2)_4$

3.4. Mercaptosulfoniumhexafluorometallate

3.4.1. Bildung

Wasserstoffperoxid hat neben der oxidierenden Wirkung auch Säure-Base-Eigenschaften. Obwohl es in Wasser eine schwache Säure ist ($pK_A=11,6$) [18] konnten beständige Peroxoniumsalze von K. O. Christe in den Systemen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 isoliert werden (Gleichung (18)) [19].



(M=As, Sb)

Eine Protonierung zum Dikation, wie beim Hydrazin, findet nicht statt. Das Hydrazin ($pK_B=6,07$) ist wesentlich basischer als Wasserstoffperoxid und das $H_5N_2^+$ -Kation ist zwar eine schwache Säure ($pK_A=6,1$) aber seine Basizität ($pK_B=15,1$) ist für eine Zweitprotonierung zum Dikation ausreichend [17,83]. Beim Diphosphan ist die Basizität gegenüber Hydrazin deutlich herabgesetzt und die Protonierung führt nur zum Monokation, das nur in Lösung nachgewiesen werden konnte [41].

Über das Säure-Base-Verhalten des zum H_2O_2 homologen Disulfans ist wegen seiner Instabilität nur wenig bekannt. Es ist bezüglich eines Zerfalls in H_2S und Schwefel thermodynamisch instabil und der Zerfall wird durch geringste Spuren von Basen katalysiert.

In den supersauren Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅ wird H₂S₂ zu den Mercaptosulfoniumsalzen H₃S₂⁺AsF₆⁻ bzw. H₃S₂⁺SbF₆⁻ protoniert (Gleichung (19)).



(M=As, Sb)

Die farblosen Festkörper sind bis 233 K mit dem SbF₆⁻-Anion bzw. 228 K mit dem AsF₆⁻-Anion beständig. Ihre Zersetzung ergibt elementaren Schwefel und SH₃⁺SbF₆⁻, das oberhalb von Raumtemperatur zu Antimonsulfid zerfällt. Die Mercaptosulfoniumsalze sind in Fluorwasserstoff schwerlöslich und können daher nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

3.4.2. Schwingungsspektren

In Tabelle 15 sind die Schwingungsfrequenzen der Mercapto-sulfoniumsalze zusammengestellt. Da das isoelektronische Molekül H_2PSH nur aus ab initio Rechnungen bekannt ist [84] und das isoelektronische Anion H_2PPH^- nur als Intermediat bei der Deprotonierung von Diphosphan auftritt [18], sind zum Vergleich die Schwingungsfrequenzen von H_2S_2 angegeben.

Für das H_2SSH^+ -Kation sind, wie für das isoelektronische H_2PSH , Rotationsisomere möglich. Beim H_2PSH besteht ein Energieminimum für die syn- und antiperiplanare Konformation, wobei die synperiplanare um ca. 3 kJ/mol bevorzugt ist. Die Rotationsbarriere zwischen den beiden Konformeren mit der Symmetrie C_s beträgt ca. 20 kJ/mol [84]. Schwingungsspektroskopisch kann zwischen den beiden Konformeren (C_s) und einer dazwischen liegenden Rotationskonformation (C_1) nicht unterschieden werden, da sowohl für die C_s als auch für die C_1 -Symmetrie jeweils 9 Schwingungen zu erwarten sind ($\Gamma_{\text{vib}}(C_s) = 6A' + 3A''$; $\Gamma_{\text{vib}}(C_1) = 9A$).

Im Ramanspektrum wird im S-H-Valenzschwingungsbereich bei 2495 cm^{-1} und im SSH-Deformationsbereich bei 865 cm^{-1} eine verhältnismäßig breite Linie beobachtet. Wegen der großen Halbwertsbreiten kann angenommen werden, daß die jeweils drei zu erwartenden S-H-Valenz- bzw. S-S-H-Deformations-schwingungen nicht aufgelöst in diesen Linien zusammenfallen. Die gleiche Beobachtung wird bei primären Sulfoniumsalzen [20,21] und bei höheren Polysulfanen gemacht [85]. Die H-S-H-Deformationsschwingung bei 1182 cm^{-1} ist im Raman- und

IR-Spektrum wenig intensiv und mit der asymmetrischen H-S-H-Deformation vom SH_3^+ -Kation bei 1196 cm^{-1} vergleichbar [15].

Im Ramanspektrum der H_3S_2^+ -Salze treten zwei Ramanlinien gleicher Intensität für die S-S-Valenzschwingung auf. Sie resultieren aus einer Fermi-Resonanz des ersten Obertones der Torsionsschwingung ($2 \times 247 \text{ cm}^{-1} = 494 \text{ cm}^{-1}$) mit der S-S-Valenzschwingung ($(492 \text{ cm}^{-1} + 474 \text{ cm}^{-1})/2 = 483 \text{ cm}^{-1}$). Im deuterierten Kation liegt die Torsionsschwingung bei 223 cm^{-1} und der Energieunterschied zwischen dem ersten Oberton ($2 \times 223 \text{ cm}^{-1} = 446 \text{ cm}^{-1}$) und der S-S-Valenzschwingung (482 cm^{-1}) ist für das Auftreten einer Fermi-Resonanz zu groß. Dementsprechend wird nur eine Ramanlinie registriert (Abbildung 10).

Für die Anionen werden in Übereinstimmung mit einer oktaedrischen Geometrie zwei IR- und drei Raman-aktive Schwingungen beobachtet.

Tabelle 15: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{MF}_6^-$ und H_2S_2

$\text{H}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$		$\text{D}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$		$\text{H}_3\text{S}_2^+\text{SbF}_6^-$	H_2S_2	Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	Raman	(a)
-	2531 m	-	1846 s	-	2495 (30)	} $\nu(\text{SX})$
2495 (38)	2496 m	1826 (35)	1819 s	2494 (42)	2477 (47)	
1182 (1)	1189 w	-	851 w	1185 (1)		$\delta(\text{SX}_2)$
865 (25)	905 w	630 (26)	620 sh	864 (22)	884 (5)	} $\delta(\text{SSX})$
-	817 w	-	-	-	870 (2)	
492 (100)	491 w	-	-	492 (100)	505 (100)	} $\nu(\text{SS})$
474 (95)	470 mw	482 (100)	480 w	474 (90)		
247 (9)	251 s	223 (24)	231 m	250 (14)	237 (8)	τ
200 (24)	202 m	198 (19)	206 mw	196 (9)	128 (76)	} Gitter
159 (16)	-	166 (34)	-	161 (12)	57 (5)	
-	713 vs	-	711 vs	-		$\nu_3(\text{MF}_6^-)$
692 (6)	-	691 (4)	-	655 (6)		$\nu_1(\text{MF}_6^-)$
580 (2)	-	-	-	572 (2)		$\nu_2(\text{MF}_6^-)$
-	388 vs	-	388 vs	-		$\nu_4(\text{MF}_6^-)$
377 (3)	-	377 (2)	-	280 (3)		$\nu_5(\text{MF}_6^-)$

(a) X = H, D

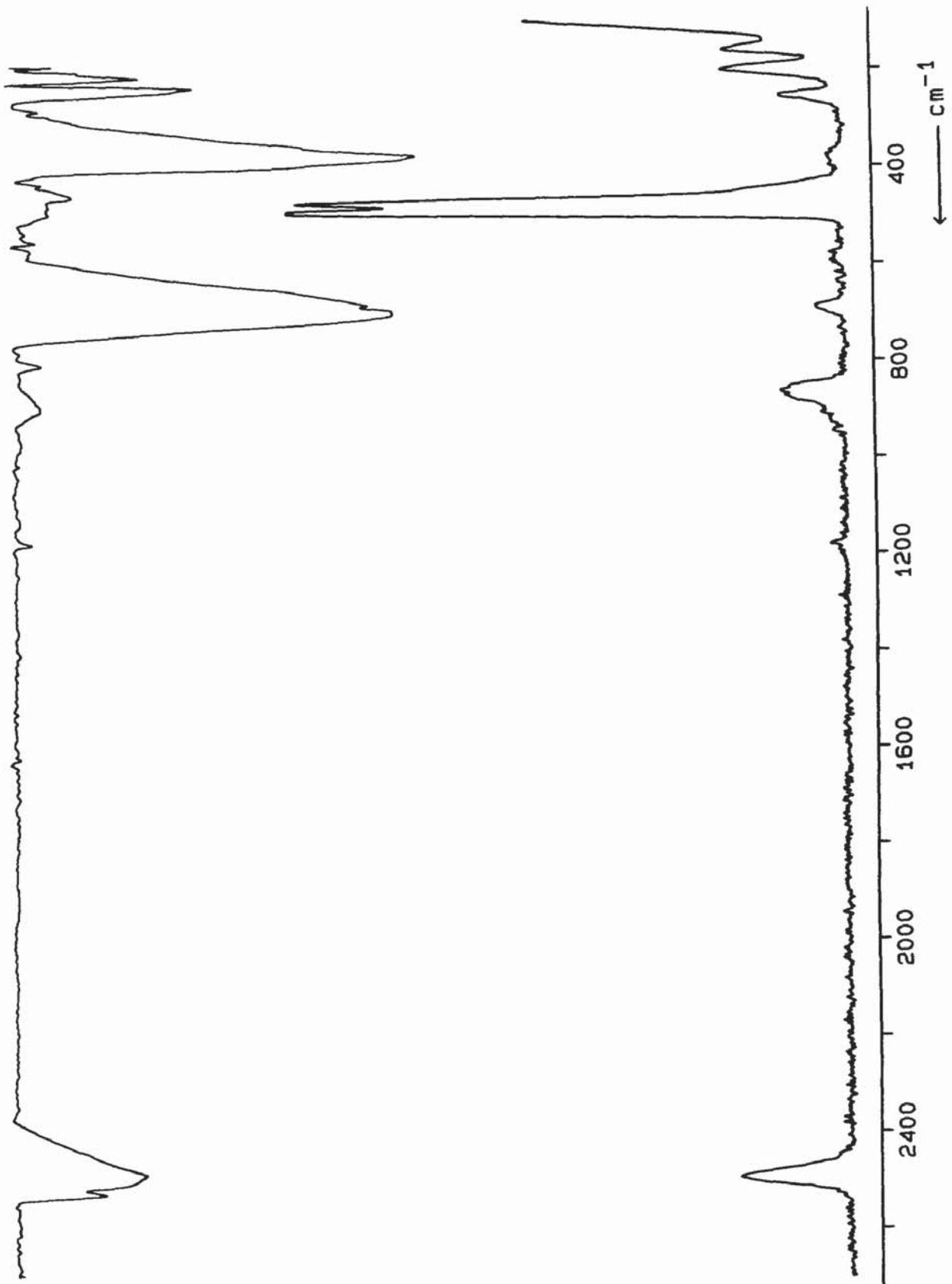


Abb. 9: IR- und Ramanspektrum von $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$

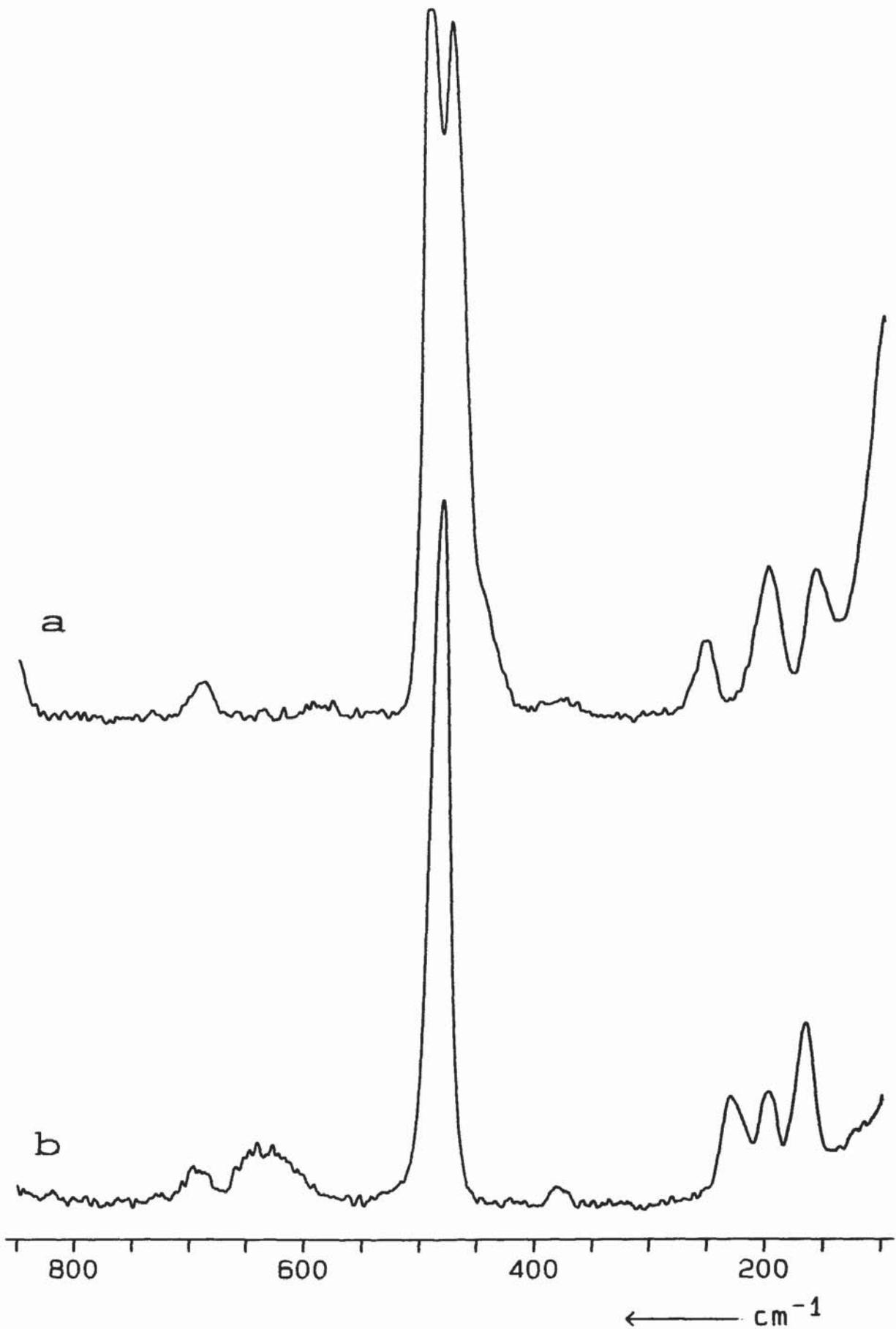


Abb. 10: Ramanspektrum von (a) $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$ und (b) $\text{D}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$

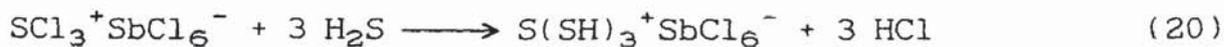
4. Sulfoniumsalze

4.1. Trithiosulfoniumsalze

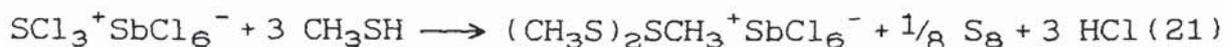
4.1.1. Tri(methylthio)sulfoniumsalze

4.1.1.1. Bildung

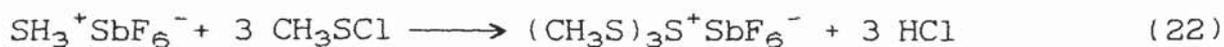
Die gezielte Synthese eines Trithiosulfoniumsalzes wurde erstmals von R. Krause aus $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ und H_2S durchgeführt (Gleichung (20)) [39].



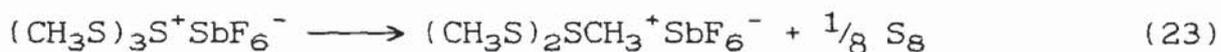
Der Syntheseweg ist jedoch auf die Darstellung von Trimethylthiosulfoniumsalzen nicht übertragbar. Die Kondensation von $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ mit CH_3SH führt nicht zum Trimethylthiosulfoniumsalz, sondern zum Dimethylthiomethylsulfoniumsalz (Gleichung (21)) [26].



Die Darstellung ist auf einem alternativen Weg aus $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ und CH_3SCl bei 213 K ohne Lösungsmittel (Gleichung (22)) möglich.



Das farblose Salz ist bis 281 K beständig. Es ist in SO_2 sehr gut löslich. In Lösung tritt allerdings schon bei 218 K Zersetzung unter Schwefeleliminierung zum Dimethylthiosulfoniumsalz ein (Gleichung (23)).



4.1.1.2. NMR- und Massenspektren

Das ^1H -NMR-Spektrum des bei 213 K in SO_2 gelösten $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ besteht aus einem Singulett bei 3,39 ppm sowie zwei ^{13}C -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CH}} = 127$ Hz. Im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum wird dementsprechend ein Quartett mit näherungsweise gleichen Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CH}} = 133$ Hz bei 15,9 ppm registriert. Die Kopplungskonstante hat einen für Methylgruppen charakteristischen Wert [86]. Die Verschiebung der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signale wird auch für Methylthiogruppen bekannter Methylthio- und Dimethylthiosulfoniumsalze registriert (Tabelle 16) [27,87].

Beim Erwärmen der Probe auf 223 K findet rasche Schwefeleliminierung gemäß Gleichung (23) statt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden dann zwei Signale für das Dimethylthiomethylsulfoniumsalz beobachtet, welche wie in der Literatur beschrieben bei 233 K zu einem breiten Signal koaleszieren [87].

Im Hochvakuum des Massenspektrometers findet eine Zersetzung des $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ bei 270 K statt. Im Massenspektrum werden

die Fragmentationen der leichtflüchtigen Zerfallsprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ registriert (Tabelle 17).

Tabelle 16: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten einiger Thiosulfoniumsalze

	^1H -NMR [ppm]		^{13}C -NMR [ppm]	
$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ (213 K)	3,39		15,9	
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{SCH}_3^+\text{SbF}_6^-$ (223 K)	3,38	3,0	16,5	32,0
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{SCH}_3^+\text{SbF}_6^-$ (233 K)	3,1			
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{S}(\text{CH}_3)^+\text{AsF}_6^-$ (248 K)[27]	3,0		16,3	
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{S}(\text{CH}_3)^+\text{SbCl}_6^-$ (293 K)[87]	2,9			
$(\text{CH}_3\text{S})\text{S}(\text{CH}_3)_2^+\text{SbCl}_6^-$ [27]	3,4	3,1	17,1	31,6
$(\text{CH}_3\text{S})\text{S}(\text{CH}_3)_2^+\text{AsF}_6^-$ [27]	3,3	2,9		
$(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$ [27]	-	2,9	-	28,0

Tabelle 17: Massenspektrum (70 eV) von $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$

m/e	I	Fragment	m/e	I	Fragment
45	60	SCH^+	64	11	S_2^+
46	35	SCH_2^+	79	61	S_2CH_3^+
47	31	SCH_3^+	94	100	$\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6^+$
61	15	SC_2H_5^+	126	15	$\text{S}_3\text{C}_2\text{H}_6^+$

4.1.1.3. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen von $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ sind in Tabelle 18 zusammengefaßt, die Spektren in Abbildung 11 wiedergegeben. Als Zuordnungshilfe sind die Schwingungsfrequenzen des zum Kation isoelektronischen $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$ [88] angeführt. Zur Unterscheidung von symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen wurde eine Polarisationsmessung bei 203 K durchgeführt.

Die Zuordnung der Schwingungen wurde unter der Annahme einer lokalen C_{3v} -Symmetrie für das Trithiosulfoniumgerüst getroffen. Dieser Symmetrie entsprechend ($\Gamma' = 2A_1 + 2E$) werden zwei S-S-Valenzschwingungen und zwei S-S-S-Deformationsschwingungen beobachtet. Die Schwingungen der Methylgruppen werden in ihren typischen Bereichen registriert und sind mit denen des isoelektronischen $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$ [88] vergleichbar.

Zur Untermauerung der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wurden zusätzlich vier Isotopomere hergestellt. Ihre Ramanfrequenzen sind in Tabelle 19 zusammengestellt. In Abbildung 12 ist der Bereich der C-S- und S-S-Valenzschwingungen schematisch dargestellt.

Der Ersatz des Zentralatoms durch ^{34}S führt nur zu einer Verschiebung der asymmetrischen S-S-Valenzschwingung. Die symmetrische S-S-Valenzschwingung bleibt dagegen nahezu konstant. Die Isotopierung wirkt sich nur auf Schwingungen aus, bei denen die Atome eine Bewegung ausführen. Das Zentralatom liegt im Kation nahe am Schwerpunkt und bewegt sich nur bei der asymmetrischen S-S-Valenzschwingung. Die ^{34}S -Isotopier-

ung der peripheren Schwefelatome führt dementsprechend sowohl in der asymmetrischen als auch in der symmetrischen S-S-Valenzschwingung zu einer Verschiebung. Isotopierungen der Methylgruppe führen zu keiner signifikanten Änderung der S-S-Valenzschwingungen und zeigen damit, daß eine Schwingungskopplung zwischen den Methylgruppenschwingungen und dem Schwefelgerüst nicht besteht.

Eine Isotopenverschiebung für die C-S-Schwingungsfrequenz wird erwartungsgemäß beim $(\text{CH}_3^{34}\text{S})_3\text{S}^+$ und $(^{13}\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$ beobachtet. Die größte Verschiebung (43 cm^{-1}) erhält man jedoch für das deuterierte Kation. Folglich ist an der C-S-Schwingungsbewegung nicht das separate Kohlenstoffatom, sondern die gesamte Methylgruppe beteiligt.

Da die S-S-Schwingungen und die C-H-Schwingungen voneinander unabhängig sind, kann die Symmetrie des Kations auf zwei lokale Symmetriegruppen reduziert werden: C_{3v} für das Schwefelgerüst und C_{3v} für die Methylgruppen. Dieser Aufteilung entsprechend werden 15 Schwingungen für das Kation erwartet. Von den 15 beobachteten Schwingungen zeigen die Ramanlinien der C-S- und der symmetrischen C-H-Valenzschwingung eine Aufspaltung.

Tabelle 18: Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ und $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$

$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$			$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$	Zuordnung
RA	ρ	IR	RA [88]	(a)
3031 (16)	0,70	3027 m	2991	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2943 (18)	} 0.50	} 2934m	} 2920	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
2934 (11)				$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1438 (5)	0,70	1438 m	1425	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
-		1313 w	1312	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
996 (4)	0,27	1000 m		$\rho(\text{CH}_3)$
974 (1)		964 m	955	$\gamma(\text{CH}_3)$
702 (18)	} 0.27	} 694 w	} 694	$\nu(\text{CS})$
691 (29)				$\nu(\text{CS})$
502 (58)	0,50	496 m	476/499(b)	$\nu_{\text{as}}(\text{ES})$
463 (100)	0,20	462 w	437/452(b)	$\nu_{\text{s}}(\text{ES})$
335 (22)	0,38	330 m	340	$\delta(\text{CSE})$
299 (10)		290 w	301	$\delta(\text{CSE})$
249 (20)	0,44	245 m	240	$\delta(\text{SES})$
175 (23)	0,54	183 s	170	$\delta(\text{SES})$
121 (15)			130	τ
85 (52)			-	Gitter
653 (32)	0,13	-		$\nu_1(\text{SbF}_6^-)$
579 (7)	0,70	-		$\nu_2(\text{SbF}_6^-)$
-		656 s		$\nu_3(\text{SbF}_6^-)$
-		302 s		$\nu_4(\text{SbF}_6^-)$
289 (40)		-		$\nu_5(\text{SbF}_6^-)$

(a) E = S, P; (b) in fl. Phase liegen zwei Konformere vor

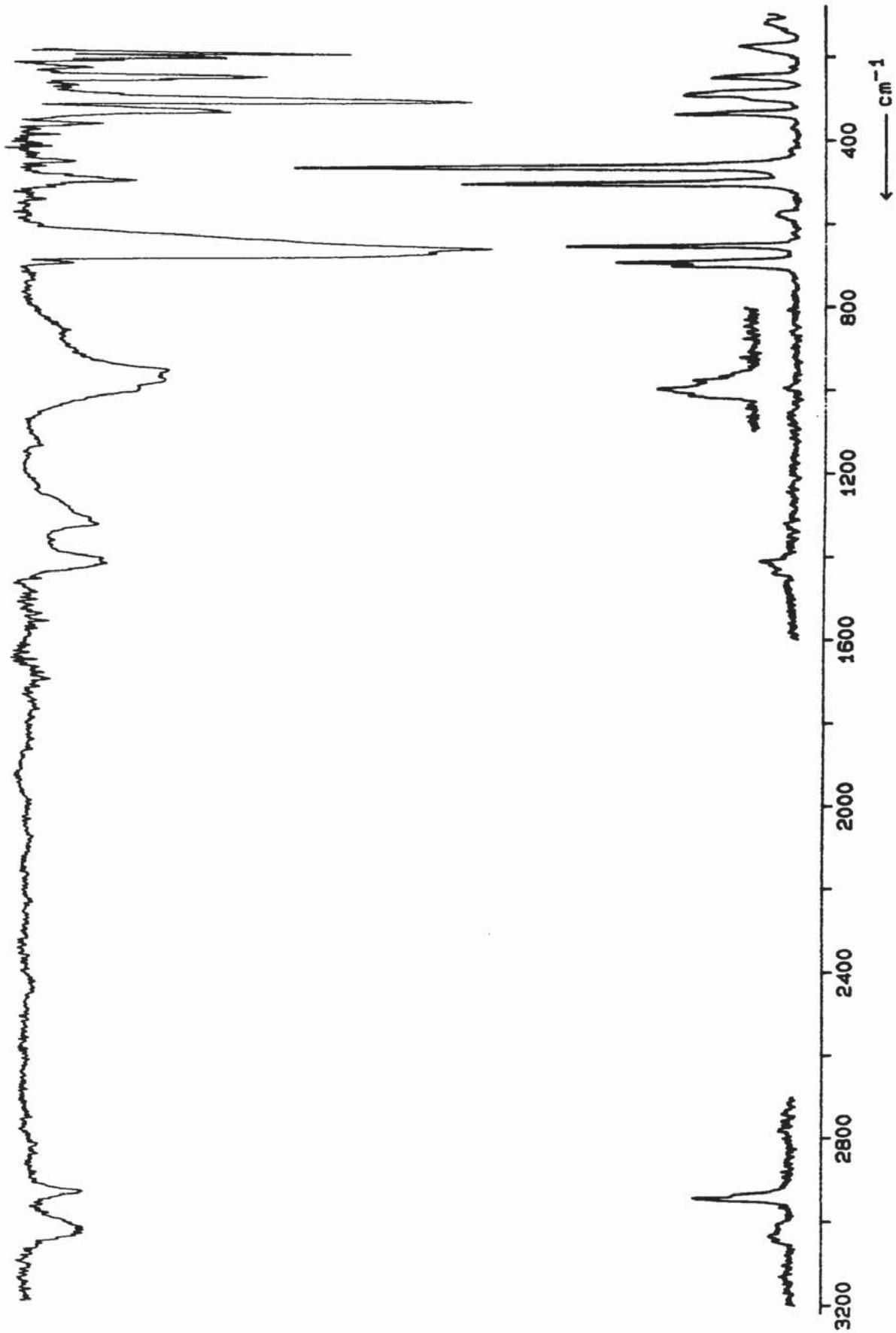


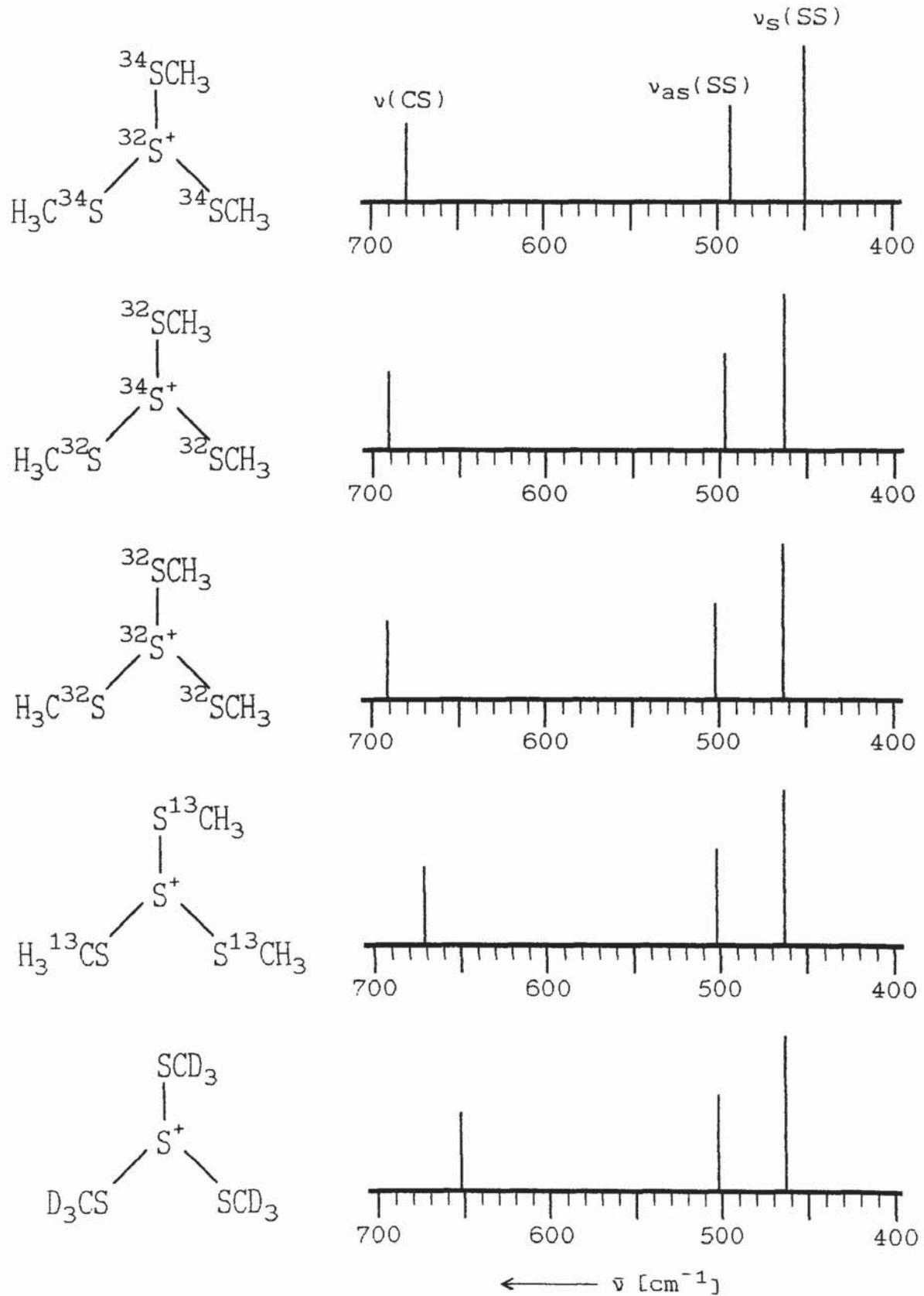
Abb. 11: IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$

Tabelle 19: Ramanspektren von Trimethylthiosulfoniumhexafluoroantimonaten

$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$	$(^{13}\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$	$(\text{CH}_3\text{S})_3^{34}\text{S}^+$	$(\text{CH}_3^{34}\text{S})_3\text{S}^+$	$(\text{CD}_3\text{S})_3\text{S}^+$	Zuordnung
3031 (16)	3013 (21)	3033 (26)	3030 (23)	2279 (30)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2943 (18)	2934 (27)	2946 (28)	2944 (24)	} 2144 (61)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
2934 (11)	2926 (16)	2936 (15)	2934 (18)		$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1438 (5)	1432 (3)	1438 (4)	1437 (5)	1017 (9)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
996 (4)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$\rho(\text{CH}_3)$
974 (1)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$\gamma(\text{CH}_3)$
702 (18)	686 (20)	701 (19)	690 (15)	} 659 (sh)	$\nu(\text{CS})$
691 (29)	677 (32)	691 (22)	681 (19)		$\nu(\text{CS})$
502 (58)	501 (67)	497 (63)	490 (62)	498 (65)	$\nu_{\text{as}}(\text{SS})$
463 (100)	463 (100)	463 (100)	451 (100)	461 (100)	$\nu_{\text{s}}(\text{SS})$
335 (22)	327 (21)	331 (25)	331 (27)	312 (31)	$\delta(\text{CSS})$
299 (10)	295 (sh)	295 (20)	292 (sh)	276 (15)	$\delta(\text{CSS})$
249 (20)	245 (21)	233 (25)	224 (24)	247 (18)	$\delta(\text{SSS})$
175 (23)	175 (25)	170 (29)	164 (31)	175 (29)	$\delta(\text{SSS})$
121 (15)	115 (17)	124 (19)	117 (20)	111 (15)	τ
85 (52)	83 (47)	86 (69)	81 (55)	79 (57)	Gitterschw.
653 (32)	653 (40)	653 (39)	651 (37)	652 (31)	$\nu_1(\text{SbF}_6^-)$
579 (7)	581 (8)	580 (12)	580 (11)	581 (6)	$\nu_2(\text{SbF}_6^-)$
289 (30)	287 (33)	288 (32)	286 (25)	290 (27)	$\nu_5(\text{SbF}_6^-)$

n.b.: nicht beobachtet

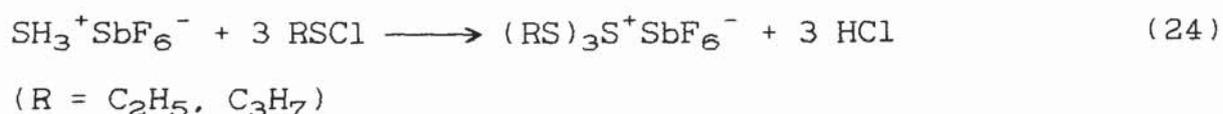
Abb. 12: Ramanfrequenzen [cm^{-1}] der C-S- und S-S-Valenzschwingungen der Tri(methylthio)sulfonium-Isotopomere



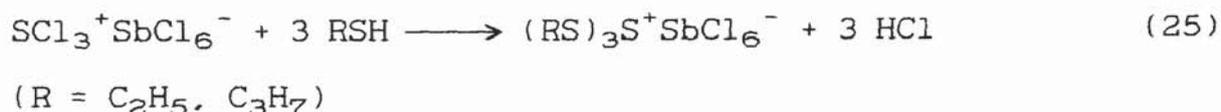
4.1.2. Tri(ethylthio)- und Tri(isopropylthio)sulfoniumsalze

4.1.2.1. Bildung

Die Kondensationsreaktion von $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ mit CH_3SCl zum $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$ -Salz ist auch auf andere Alkylchlorosulfane übertragbar (Gleichung (24)).



Im Unterschied zum $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ ist die Darstellung von Tri(ethylthio)- und Tri(isopropylthio)sulfoniumsalzen auch aus $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ und den Thiolen nach Gleichung (25) in SO_2 als Lösungsmittel möglich.



Die Reaktion führt mit Methylenchlorid als Lösungsmittel zu einem Produktgemisch. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Löslichkeit von HCl, das die Trithiosulfoniumsalze angreifen kann. Chlorwasserstoff ist in Methylenchlorid etwas löslich, in SO_2 ist es dagegen unlöslich und entweicht während der Reaktion in die Gasphase.

Die Tri(ethylthio)- und Tri(isopropylthio)sulfoniumsalze sind mit Zersetzungspunkten von 253 K bzw. 243 K unbeständiger als das Tri(methylthio)sulfoniumhexafluoroantimonat.

4.1.2.2. Schwingungs- und NMR-spektren

Die Zuordnung für die in Tabelle 20 angegebenen Schwingungsfrequenzen wurde unter Zuhilfenahme von Schwingungsfrequenzen des $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$ -Kations getroffen. Die Ramanspektren der Hexachloroantimonate sind in Abbildung 13 wiedergegeben.

In den Schwingungsspektren treten oberhalb von 550 cm^{-1} die Schwingungen der organischen Reste auf. Die drei Ramanlinien im Bereich der S-S-Valenzschwingungen lassen darauf schließen,

daß im Unterschied zum $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$ -Kation keine C_{3v} -Symmetrie vorliegt. Unterhalb von 420 cm^{-1} werden die Deformationsschwingungen des Trithiosulfoniumgerüsts registriert. Diese werden zum Teil durch die intensitätsstarken Schwingungen der Anionen überlagert. Für die Anionen werden in den Raman-spektren drei Linien beobachtet, die für ideale Oktaeder erwartet werden.

Für NMR-spektroskopische Untersuchungen war die Löslichkeit von Tri(isopropylthio)sulfoniumhexachloroantimonat nicht ausreichend und im Fall der Triethylthiosulfoniumsalze reichte sie nur für ^1H -NMR-Spektren aus.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{S}^+\text{SbCl}_6^-$ wird bei 1,94 ppm (bzw. 1,89 ppm) ein Triplett und bei 3,83 ppm (bzw. 3,96 ppm) ein Quartett registriert. Beide Multipletts weisen eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz auf.

Tabelle 20: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Tri(alkylthio)sulfoniumsalzen

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{S}^+$ SbCl_6^-		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{S}^+$ SbF_6^-	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_3\text{S}^+$ SbCl_6^-	$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+$ SbF_6^-	Zuordnung
IR	Raman	Raman	Raman	Raman	
	2980 (5)	2993 (26)	3000 (2)	3031 (16)	} $\nu(\text{CH})$
2960 mw		2957 (48)	2983 (5)	2943 (18)	
2930 mw	2938 (12)	2945 (28)	2937 (17)	2934 (11)	} $\delta(\text{HCH})$
1443 mw	1455 (3)	1466 (24)	1455 (6)		
1421 mw	1422 (3)	1428 (21)		1438 (5)	
1375 w					
1246 w	1250 (2)		1248 (5)		
1054 w	1065 (3)	1066 (7)	1058 (4)		$\nu(\text{CC})$
961 m	970 (2)	969 (18)	881 (4)	996 (4)	$\rho(\text{CH}_3)$
695 m				702 (18)	$\nu(\text{CS})$
620 m	634 (6)	633 (43)	612 (5)	691 (29)	$\nu(\text{CS})$
			570 (3)		$\delta(\text{CCC})$
523 m	528 (10)	520 (20)	525 (7)		} $\nu(\text{SS})$
493 sh	495 (7)	492 (77)	482 (9)	502 (58)	
461 m	473 (12)	471 (100)	464 (11)	463 (100)	
-	390 (13)	362 (11)	411 (6)		$\delta(\text{CCS})$
320 m	(a)	336 (32)	335 (100)	335 (22)	$\delta(\text{CSS})$
280 w	272 sh	268 (35)	(a)	299 (10)	$\delta(\text{CSS})$
	224 (3)	210 (54)	224 (4)	249 (20)	$\delta(\text{SSS})$
	(a)	167 (96)	(a)	175 (23)	$\delta(\text{SSS})$
364 s	-	-	-		$\nu_3(\text{A}^-)$
-	340 (100)	651 (63)	335 (100)		$\nu_1(\text{A}^-)$
-	296 (78)	580 (10)	291 (29)		$\nu_2(\text{A}^-)$
-	-	-	-		$\nu_4(\text{A}^-)$
-	177 (35)	284 (33)	176 (75)		$\nu_5(\text{A}^-)$

(a) durch Anionenschwingungen verdeckt

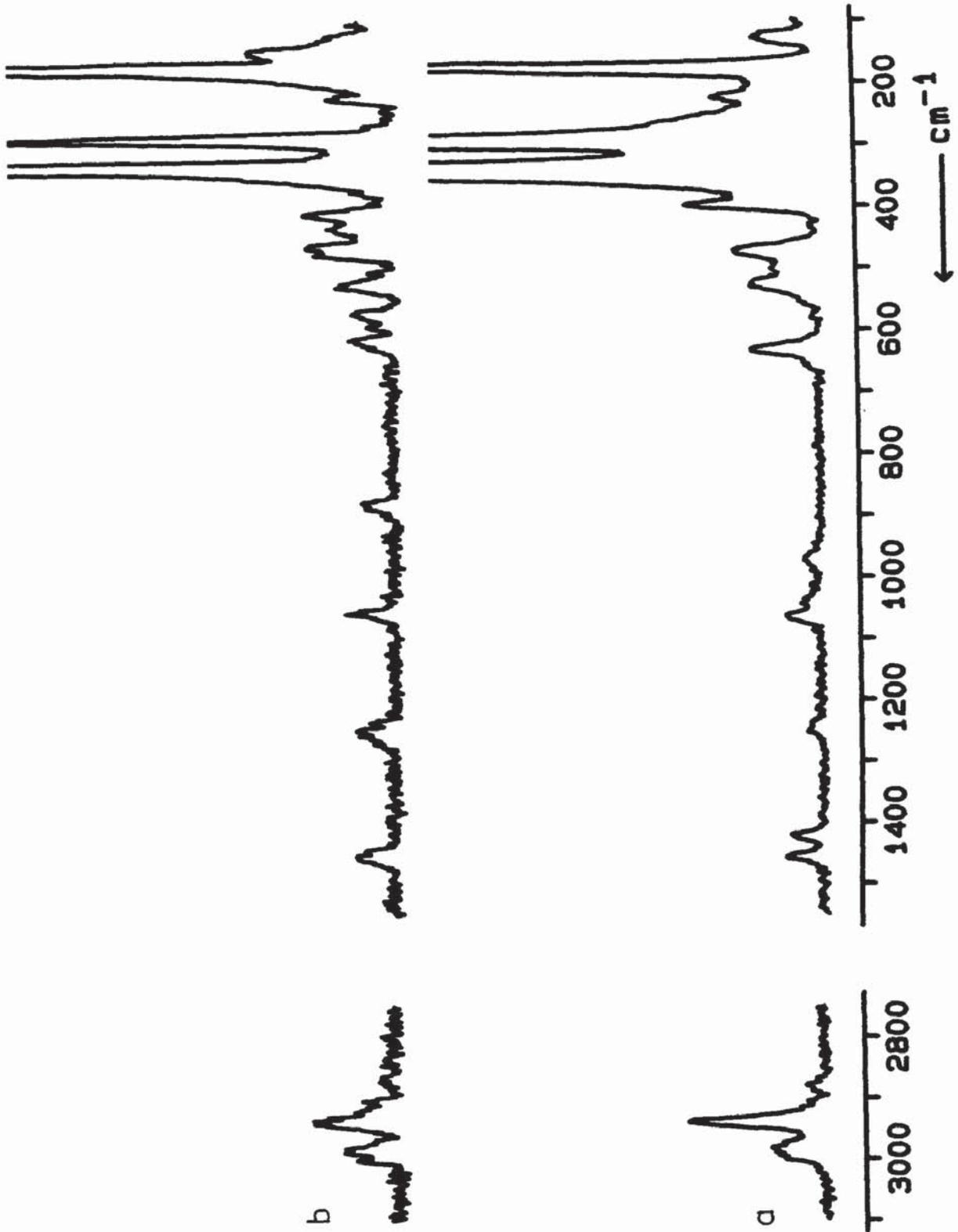


Abb. 13: Ramanspektrum von (a) $(C_2H_5S)_3S^+SbCl_6^-$ und
(b) $(C_3H_7S)_3S^+SbCl_6^-$

4.1.3. Reaktion von Sulfoniumhexafluoroantimonat mit Methyl- und Phenylsulfinsäurechlorid

Phosphoranalogue Verbindungen der Trithiosulfoniumsalze sind seit längerer Zeit bekannt [89,90]. Die Iso-Tetraphosphane $P(PR_2)_3$ haben ein pyramidales Phosphorgerüst. Der Ersatz der Diorganylphosphangruppen ($-PR_2$) durch Diorganylphosphinylgruppen ($-P(O)R_2$) führt zu einer Einebnung des Phosphorgerüsts [91]. Die π -Elektronen der P-O-Bindung und das freie Elektronenpaar des zentralen Phosphoratoms bilden ein gekreuzt konjugiertes $7z-8\pi$ -System in dem sich alle vier besetzten Orbitale in bindenden Zuständen befinden [92]. Diese Mesomeriestabilisierung ist auch für Trithiosulfoniumsalze möglich [93].

Zur Darstellung entsprechender Verbindungen wurde $SH_3^+SbF_6^-$ mit $CH_3S(O)Cl$ und $C_6H_5S(O)Cl$ umgesetzt. Im Temperaturbereich von 213 K bis Raumtemperatur ist keine Entwicklung von HCl zu beobachten, die Edukte liegen unverändert nebeneinander vor. Bei Raumtemperatur setzt eine langsame Zersetzung von $SH_3^+SbF_6^-$ unter Bildung von Antimonsulfid ein, die auch beim Zerfall von reinem $SH_3^+SbF_6^-$ bei dieser Temperatur beobachtet wird.

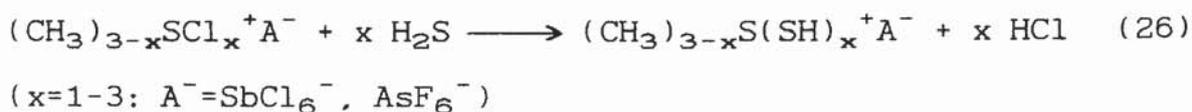
Die Ursache für das Reaktionsverhalten der Sulfinsäurechloride kann auf die geringe Lewis-Basizität zurückgeführt werden. Infolge der geringen Basizität findet kein nucleophiler Angriff am Sulfoniumkation statt.

4.2. Schwefelkettenaufbau an Mercapto- und Chlorthio- sulfoniumsalzen

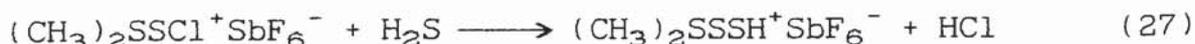
4.2.1. Dimethyl(mercaptothio)sulfoniumsalze

4.2.1.1. Bildung

Kondensationsreaktionen von Chlorsulfoniumsalzen mit H_2S sind bekannt [28,29,39]. Die Mercaptosulfoniumsalze sind bei 195 K nach Gleichung (26) quantitativ erhältlich und sie sind nur bei tiefen Temperaturen haltbar [28,29,39]. Mit Chlorthio-sulfoniumsalzen $(\text{CH}_3)_{3-x}\text{S}(\text{SCl})_x$ sind entsprechende Untersuchungen bislang nicht durchgeführt worden.



Schwefelwasserstoff reagiert mit $\text{S}(\text{SCl})_3^+\text{SbCl}_6^-$ und $\text{CH}_3\text{S}(\text{SCl})_2^+\text{SbCl}_6^-$ schon bei 188 K (Schmp. von H_2S) unter Chlorwasserstoffentwicklung. Es werden jedoch keine einheitlichen Produkte sondern ein Gemisch erhalten, das aus elementarem Schwefel, Antimonsulfid und weiteren nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten besteht. Ein einheitliches Produkt wird bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ mit H_2S erhalten (Gleichung (27)). Das Mercaptothiosulfoniumsalz ist bis 213 K beständig.



4.2.1.2. Schwingungsspektren

In Tabelle 21 sind die Ramanfrequenzen von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$, der homologen $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ [28] und $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{AsF}_6^-$ sowie der deuterierten Verbindungen zusammengestellt.

Im Spektrum der Mercaptothiosulfoniumsalze werden die Schwingungen der Methylgruppe und die C-S-Valenzschwingungen in ihren typischen Bereichen registriert. Im S-H- bzw. S-D-Valenzbereich wird bei 2501 cm^{-1} bzw. 1801 cm^{-1} eine Linie beobachtet. Im Bereich der S-S-H-Deformationsschwingungen wird bei 869 cm^{-1} eine breite wenig intensive Linie registriert, die für Polysulfane typisch ist [85]. Eine entsprechende S-S-D-Deformationsschwingung (Bereich von $620 - 680\text{ cm}^{-1}$) der deuterierten Verbindung wird durch die ν_1 -Anionenschwingung bei 655 cm^{-1} verdeckt. Charakterisiert wird das Ramanspektrum durch die relativ intensiven S-S-Valenzschwingungen bei 493 cm^{-1} und 472 cm^{-1} . Im Bereich der S-S-S-Deformationsschwingungen wird im Unterschied zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+$ -Kation eine Linie registriert.

Tabelle 21: Ramanfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{H}^+\text{A}^-$ ($x=0-2$)

$(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+$ SbF_6^-	$(\text{CH}_3)_2\text{SSSD}^+$ SbF_6^-	$(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+$ SbCl_6^- [28]	$(\text{CH}_3)_2\text{SSD}^+$ SbCl_6^- [28]	$(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+$ AsF_6^- [20]	Zuordnung
3031 (1)	3032 (2)	3030 (3)	3030 (3)	3052 (10)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2937 (3)	2947 (4)	2945 (8)	2940 (4)	2963 (34)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2501 (13)	1801 (16)	2475 (5)	1809 (4)	2550 (16)	$\nu(\text{SX})$
1426 (2)	1425 (1)	1415 (2)	1418 (1)	1431 (13)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
869 (2)	(a)	825 (2)	-		$\delta(\text{SSX})$
-	-	-	-	821 (5)	$\delta(\text{CSH})$
-	-	-	-	770 (9)	$\delta(\text{CSH})$
724 (6)	734 (7)	727 (4)	724 (3)	732 (18)	$\nu(\text{CS})$
671 (9)	671 (11)	662 (7)	667 (5)	670 (50)	$\nu(\text{CS})$
494 (37)	493 (60)	-	-	-	$\nu(\text{SS})$
472 (100)	467 (100)	466 (30)	465 (7)	-	$\nu(\text{SS})$
341 (2)	339 (5)	(a)	(a)	290 (18)	$\delta(\text{CSC})$
265 (2)	264 (5)	(a)	(a)	-	$\delta(\text{CSS})$
228 (3)	230 (7)	-	-	-	$\delta(\text{CSS})$
162 (5)	163 (9)	-	-	-	$\delta(\text{SSS})$
656 (10)	655 (9)	333 (100)	334 (100)	690 (100)	$\nu_1(\text{A}^-)$
582 (2)	580 (2)	288 (24)	286 (18)	577 (20)	$\nu_2(\text{A}^-)$
285 (3)	283 (6)	177 (29)	175 (19)	375 (28)	$\nu_5(\text{A}^-)$

(a) durch Anionenschwingungen verdeckt

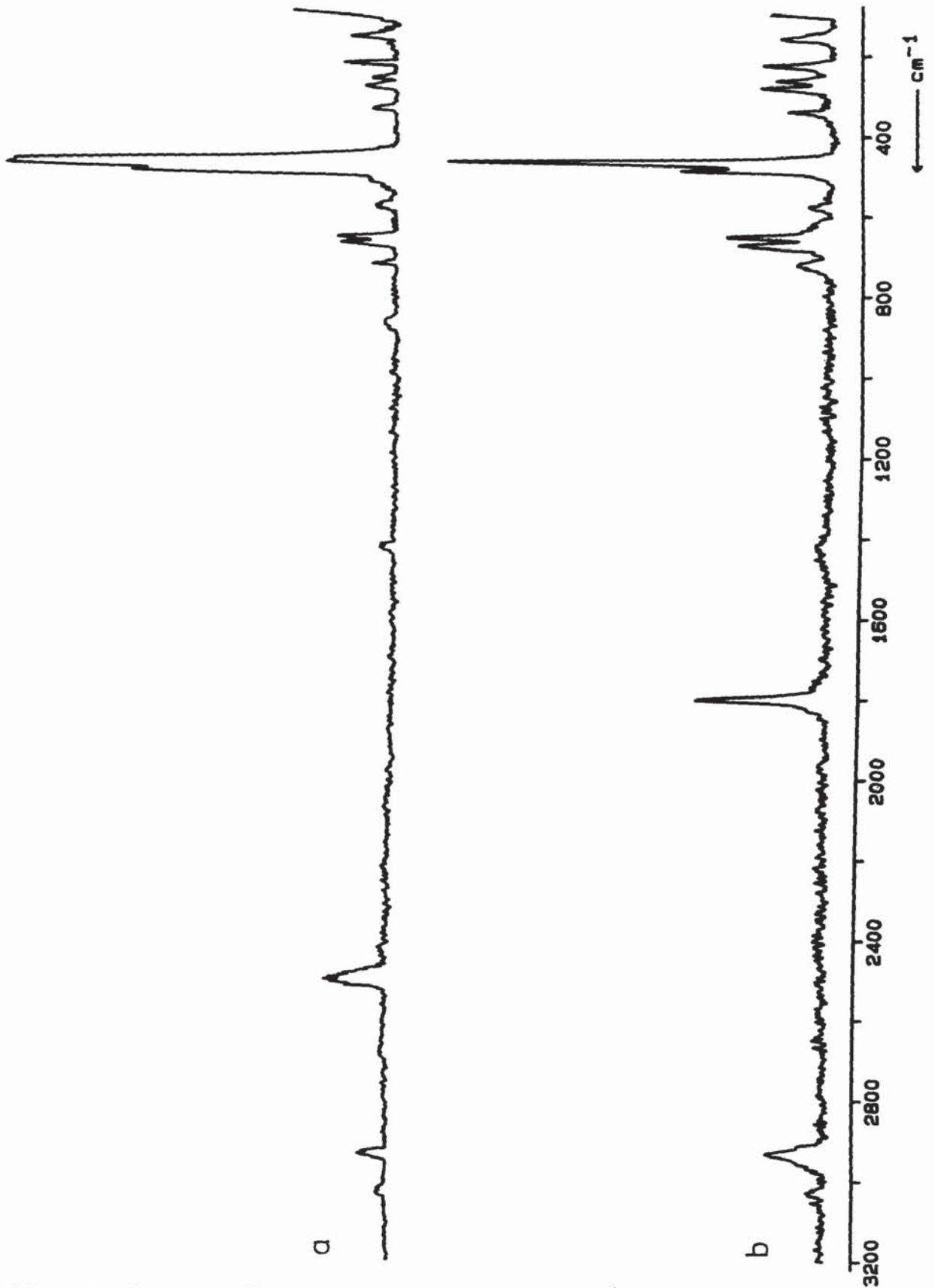
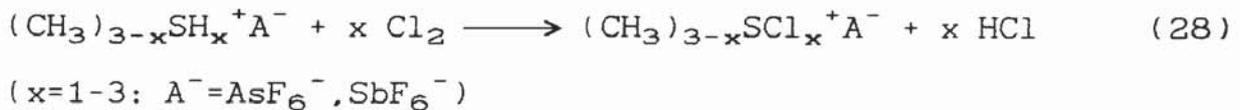


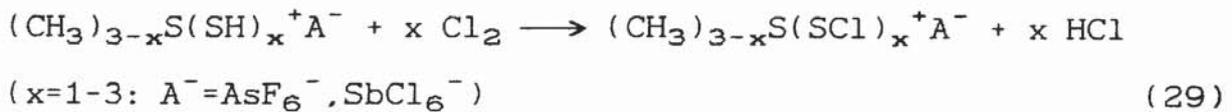
Abb. 14: Ramanspektrum von (a) $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ und
(b) $(\text{CH}_3)_2\text{SSSD}^+\text{SbF}_6^-$

4.2.2. Dimethyl(chlorthio)sulfoniumsalze

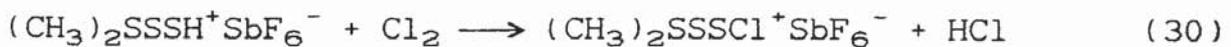
Protonierte Sulfane reagieren mit Chlor unter Bildung von Chlorsulfoniumsalzen und Chlorwasserstoff (Gleichung (28)) [21,59].



Mercaptosulfoniumsalze reagieren mit Chlor in der gleichen Weise. Eine Spaltung der S-S-Bindung erfolgt bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie nicht [23,29,39,].



Auch das Mercaptothiosulfoniumsalz reagiert mit Chlor zum Chlorthiosulfoniumsalz gemäß Gleichung (30).



Die Schwingungsspektren des auf diese Weise erhaltenen (CH₃)₂SSSCL⁺SbF₆⁻ stimmen mit bereits bekannten Spektren dieses Salzes überein, das in einer Kondensationsreaktion aus (CH₃)₂SH⁺SbF₆⁻ mit S₂Cl₂ erhältlich ist (Gleichung (31)) [24].



Mit der Kondensationsreaktion von SCl-funktionellen Sulfo-
niumsalzen mit H₂S und anschließender Überführung in SCl-
funktionelle Salze steht eine Reaktionssequenz zur Verfügung
mit der ein systematischer Aufbau von Schwefelketten in
Dimethylsulfoniumsalzen möglich ist;



(R=CH₃; A⁻=BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, BCl₄⁻, SbCl₆⁻, PCl₆⁻,
PO₂Cl₂⁻)

Ein Vorteil dieser Synthesemethode liegt darin, daß Chlor-
thiosulfoniumsalze mit einer breiten Palette von Anionen
zugänglich sind. Nach Gleichung (31) können dagegen nur
AsF₆⁻-Salze und SbF₆⁻-Salze erhalten werden.

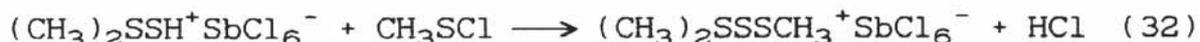
4.2.3. Dimethyl(methylthio)sulfoniumsalze

4.2.3.1. Bildung

Die thermische Instabilität von $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ und das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels beschränken das Synthesepotential dieses Salzes auf einige wenige heterogene Reaktionen.

Neben der bekannten Überführung in Chlorthiosulfoniumsalze [23] und der Kondensation mit SCl_2 zum Dikation $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{S}_3-\text{S}(\text{CH}_3)_2^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ [23,25] ist auch eine Kondensation mit CH_3SCl möglich.

Das $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ reagiert mit CH_3SCl bei 195 K ohne Lösungsmittel zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ (Gleichung (32)). Das hellgelbe Salz ist bis 258 K beständig und in SO_2 gut löslich.



4.2.3.2. Schwingungs- und NMR-Spektren

Die Ramanfrequenzen von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Als Zuordnungshilfe sind die Ramanfrequenzen von $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$ [27] und $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [27] angegeben.

Das Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ wird durch die zwei S-S-Valenzschwingungen charakterisiert. Darüberhinaus

zeigt es zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Kation nur geringe Unterschiede auf. Die zu erwartende S-S-S-Deformationsschwingung im Bereich von 150 bis 180 cm^{-1} wird wahrscheinlich durch die ν_5 -Schwingung des SbCl_6^- -Anions bei 175 cm^{-1} überlagert.

Im ^1H -NMR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3$ -Salzes werden Singuletts bei 3,2 und 2,1 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1 registriert. Das Resonanzsignal der Methylthiogruppe ist im Vergleich zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Kation infolge der längeren Schwefelkette um 0,8 ppm hochfeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Unterschiede zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Kation nur gering (Tabelle 22).

Tabelle 22: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{CH}_3^+\text{A}^-$ ($x=0-2$)
in ppm

	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$	SCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$	SCH_3
$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ [27]	2,9	-	28,0	-
$(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [27]	3,4	3,1	31,6	17,1
$(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ [27]	3,3	2,9		
$(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$	3,2	2,1	31,1	17,0

Tabelle 23: Ramanfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{CH}_3^+\text{A}^-$ ($x=0-2$)

$(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+$ SbCl_6^-	$(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ SbCl_6^- [27]	$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+$ AsF_6^- [27]	Zuordnung
3037 (1)	3035 (1)	3043 (26)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2936 (8)	2943 (10)	2953 (77)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1425 (1)	-	1440 (21)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1412 (1)	-	-	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
718 (1)	716 (1)	740 (36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$
691 (2)	686 (2)	-	$\nu(\text{CS})$
676 (3)	673 (2)	660 (61)	$\nu_{\text{s}}(\text{CS})$
500 (3)	-	-	$\nu(\text{SS})$
482 (9)	477 (13)	-	$\nu(\text{SS})$
(a)	(a)	314 (10)	$\delta_{\text{as}}(\text{CSC})$
280 sh	282 (16)	285 (33)	$\delta_{\text{s}}(\text{CSC})$
257 (1)	240 (2)	-	$\delta(\text{CSS})$
243 (1)	-	-	$\delta(\text{CSS})$
338 (100)	333 (100)	683 (100)	$\nu_1(\text{A}^-)$
292 (30)	291 (29)	580 (43)	$\nu_2(\text{A}^-)$
175 (40)	173 (45)	373 (56)	$\nu_5(\text{A}^-)$

(a) durch das Anion verdeckt

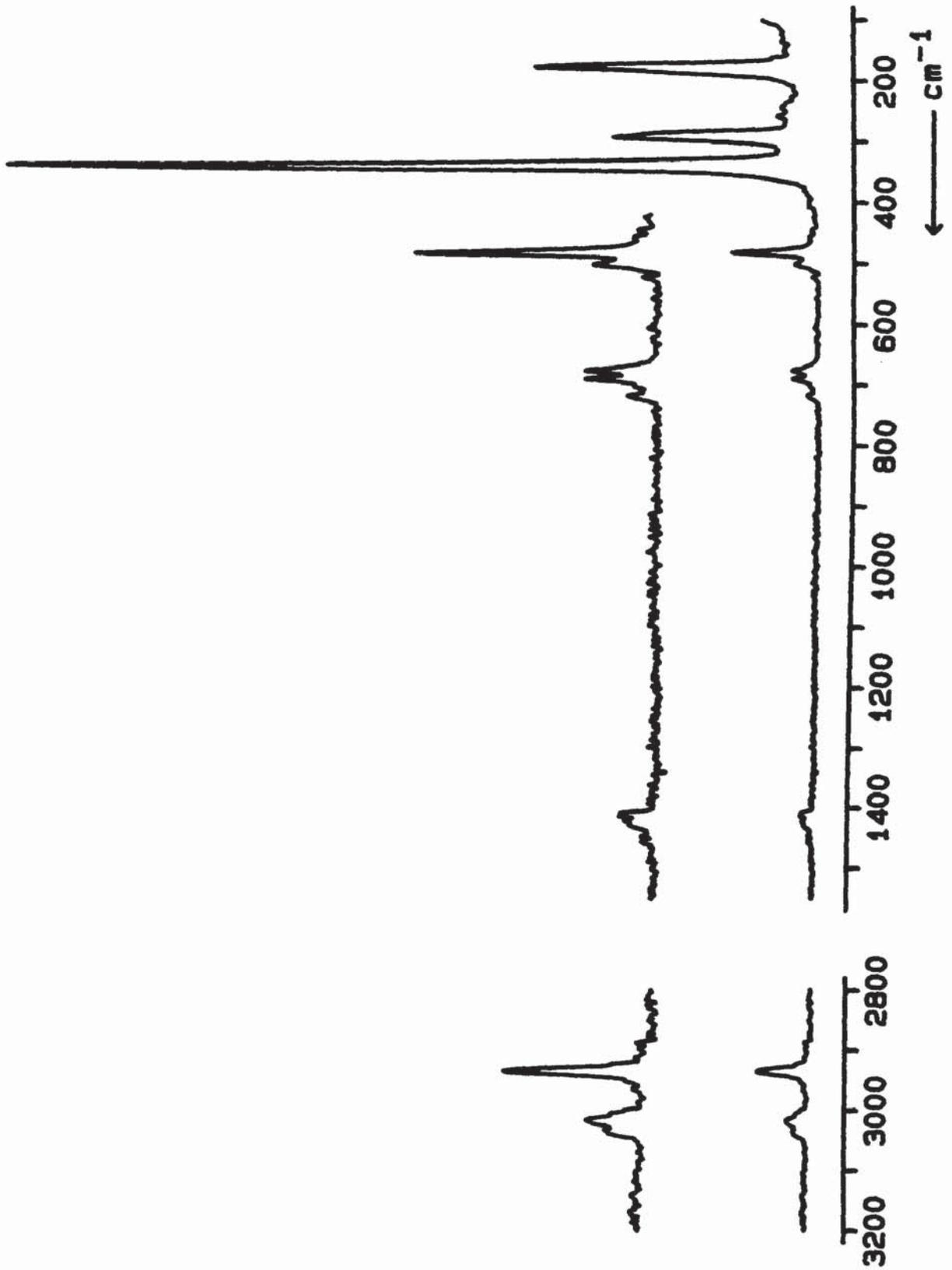
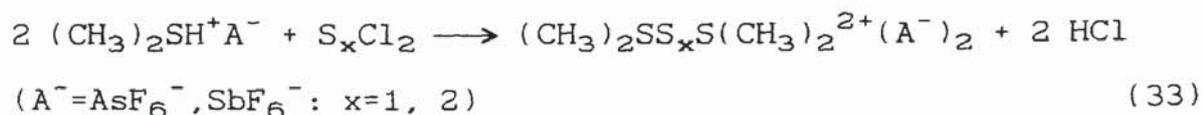


Abb. 15: Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$

4.3. μ -Schwefelbis(diethylsulfoniumsalze)

4.3.1. Bildung

μ -Schwefelverbrückte Disulfoniumsalze können unter Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen durch Kondensation von Dimethylsulfoniumsalzen mit SCl_2 oder S_2Cl_2 hergestellt werden (Gleichung (33)) [25,26].



Diethylsulfoniumhexafluoroantimonat reagiert mit SCl_2 bzw. S_2Cl_2 bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie in SO_2 analog zu den Dimethylsulfoniumsalzen. Eine Chlorierung der Ethylgruppe wird nicht beobachtet. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ ist mit Zersetzungspunkten von 400 K bzw. 420 K um 20 K thermostabiler als die Methylverbindungen.

4.3.2. Schwingungs- und NMR-Spektren

In Tabelle 25 sind die Schwingungsfrequenzen der Disulfoniumsalze zusammengestellt. In beiden Salzen werden die Schwingungen der Ethylgruppen und die C-S-Valenzschwingung annähernd lagekonstant in ihren typischen Bereichen registriert. Im Bereich von 440 bis 550 cm^{-1} werden die S-S-Valenzschwingungen beobachtet. Im $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}$ -Salz treten zwei S-S-Valenzschwingungen auf, die vergleichbar mit denen in

$(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ (486 cm^{-1} und 442 cm^{-1}) [94] und denen im $(\text{CH}_3)_4\text{S}_3^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ (468 cm^{-1} und 447 cm^{-1}) [25] sind. Im $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}$ -Salz liegt eine dritte S-S-Valenzschwingung abweichend bei höheren Wellenzahlen (524 cm^{-1}) vor. Unterhalb von 420 cm^{-1} treten die Deformationsschwingungen des Schwefelgerüsts auf.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signale der Disulfoniumsalze sind in Tabelle 24 angegeben. Die chemischen Verschiebungen der Dikationen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

Tabelle 24: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_x^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ ($x=3,4$); Chemische Verschiebung in ppm

	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}$ $(\text{SbF}_6^-)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}$ $(\text{SbF}_6^-)_2$	Zuordnung
$\delta(^1\text{H})$:	1,89 (3H) t 7 Hz	1,83 (3H) t 7 Hz	-CH ₃
	3,94 (2H) q 7 Hz	3,82 (2H) q 7 Hz	-CH ₂ -
$\delta(^{13}\text{C})$:	10,3	11,1	-CH ₃
	42,3	41,7	-CH ₂ -

Tabelle 25: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_x^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$
mit $x = 3,4$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$		Zuordnung
RA	IR	RA	IR	
3004 (18)	-	3009 (20)	-	$\nu(\text{CH}_3)$
2956 (47)	2974 w	2958 (50)	2969 m	$\nu(\text{CH}_3)$
-	2930 w	-	2933 m	$\nu(\text{CH}_3)$
1463 (23)	1455 mw	1473 (12)	1451 m	$\delta(\text{CH}_3)$
1422 (26)	1420 mw	1424 (9)	1418 m	$\delta(\text{CH}_3)$
-	1369 mw	-	1380 m	$\delta(\text{CH}_2)$
1247 (12)	-	1251 (8)	-	$\delta(\text{CH}_2)$
1066 (18)	1072 w	1065 (10)	1077 m	$\nu(\text{CC})$
-	1045 w	-	1048 m	$\nu(\text{CC})(?)$
-	976 w	974 (7)	970 m	$\rho(\text{CH}_3)$
-	783 m	-	780 m	
620 (5)	-	619 (7)	-	$\nu(\text{CS})$
-	-	524 (21)	530 w	$\nu(\text{SS})$
481 (28)	491 w	485 (11)	-	$\nu(\text{SS})$
449 (100)	455 w	451 (81)	458 w	$\nu(\text{SS})$
427 (24)	-	422 (7)	-	$\delta(\text{CCS})$
334 (12)	339 w	324 (25)	330 w	$\delta(\text{CSS})$
218 (22)		220 (29)		$\delta(\text{SSS})$
167 (11)		168 (16)		$\delta(\text{SSS})$
-	659 s	-	654 s	$\nu_3(\text{A}^-)$
651 (100)	-	653 (100)	-	$\nu_1(\text{A}^-)$
593 (46)	-	596 (17)	-	$\nu_2(\text{A}^-)$
-	280 s	-	274 s	$\nu_4(\text{A}^-)$
285 (56)	-	285 (48)	-	$\nu_5(\text{A}^-)$

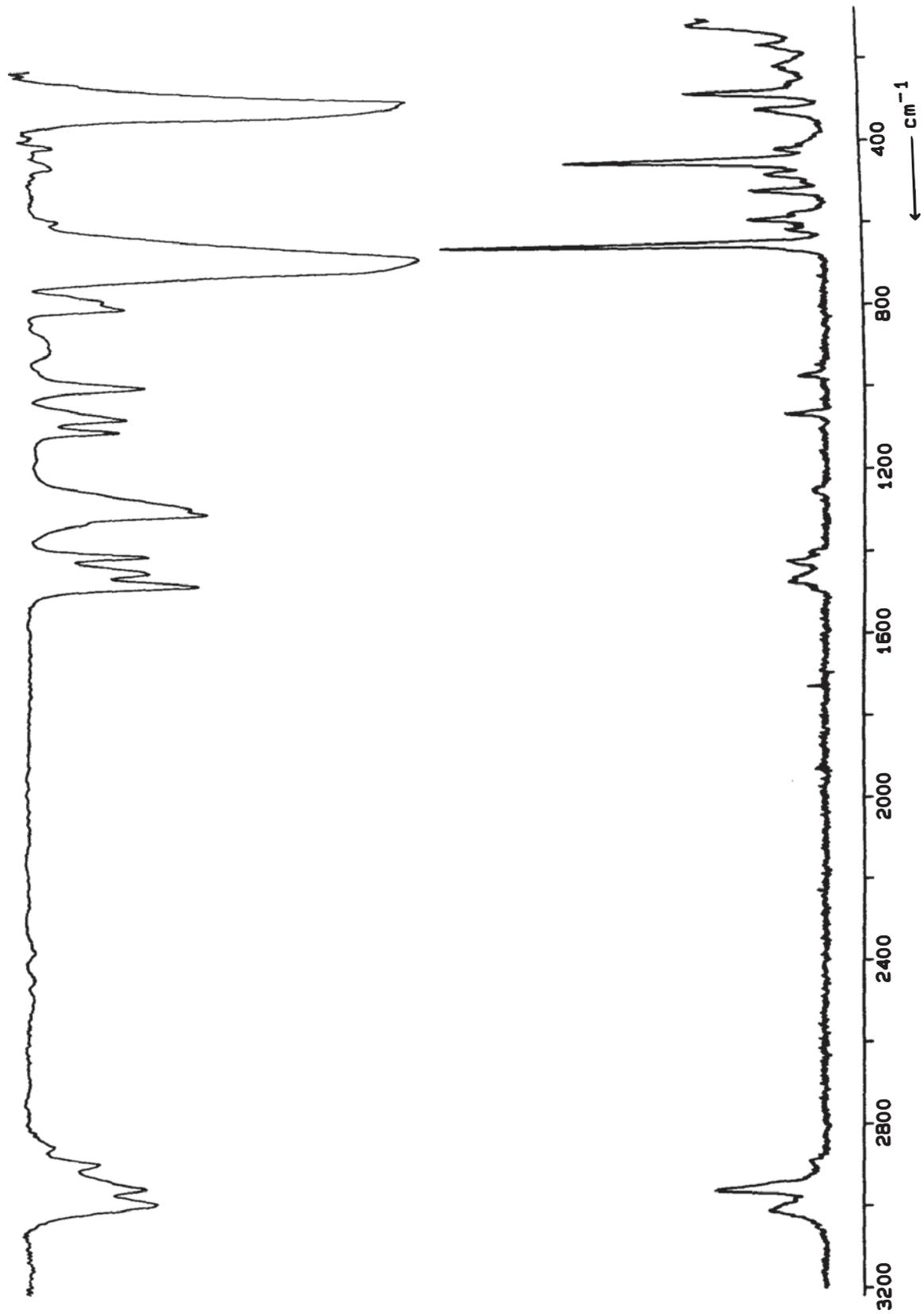


Abb. 16: IR- und Ramanspektrum von $(C_2H_5)_2SSSS(C_2H_5)_2^{2+}(SbCl_6^-)_2$

4.4. Trichlorsulfoniumhexachloroantimonat

4.4.1. Bildung

Der einfachste Vertreter der SCl_3^+ -Salze ist das $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$, welches nur als Feststoff unterhalb von 233 K existiert [95,96]. Wesentlich beständiger sind dagegen die Salze mit Halogenometallat- und Halogenonichtmetallat- Anionen [97]. Von Edwards wurde erstmals die Festkörperstruktur von $\text{SCl}_3^+\text{ICl}_4^-$ bestimmt [98] und inzwischen sind die Strukturen mit den Anionen AsF_6^- [99], SbCl_6^- [100], UCl_6^- [101], AuCl_4^- [102], AlCl_4^- [103], Ti_2Cl_9^- [104] und OsCl_6^{2-} [105] bekannt.

Das $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ wurde von Gillespie röntgenographisch untersucht [100]. Er erhielt durch Vakuumsublimation monokline (C2/m) Einkristalle.

Bei 233 K wurden aus flüssigem SO_2 bei 233 K ebenfalls monokline Kristalle der gleichen Raumgruppe erhalten. Sie unterscheiden sich jedoch in der Zellmetrik, der räumlichen Anordnung der Ionen sowie in den Schwingungsspektren. Die neue Modifikation wurde im folgenden mit β gekennzeichnet, die von Gillespie mit α .

4.4.2. Kristallstruktur von $\beta\text{-SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$

Das Trichlorsulfoniumsalz $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ kristallisiert bei 233 K in der β -Modifikation mit der Raumgruppe C2/m und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur

enthält im Unterschied zu der bekannten α -Modifikation Pseudospiegelebenen senkrecht zu $[1\ 1\ 2]$ und $[1\ \bar{1}\ 2]$ und eine pseudodreizählige Achse entlang $[1\ 0\ \bar{1}]$.

Zwei symmetrisch unabhängige Anionen besetzen die speziellen Lagen a und d der Raumgruppe $C2/m$ und haben die kristallographische Symmetrie $2/m$. Die Anionen bilden, mit geringfügigen Abweichungen bis zu $0,21(8)^\circ$ bzw. $0,59(9)^\circ$ in den Winkeln und keinen signifikanten Unterschieden in den Bindungslängen, nahezu ideale Oktaeder (Tabelle 26 und Abbildung 17). Die Sb-Cl-Bindungslängen betragen im Mittel $237,4(4)$ pm und zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für andere $SbCl_6^-$ -Oktaeder [24,98,106,107]. In der α -Modifikation betragen die Abweichungen der Anionenwinkel bis zu $2,01(8)^\circ$ von der idealen Oktaedersymmetrie, woraus sich eine Punktsymmetrie C_1 für das $SbCl_6^-$ ergibt.

Die Kationen liegen in der Spiegelebene und haben die kristallographische Symmetrie m . In den ψ -tetraedrischen Kationen sind die Cl-S-Cl-Winkel von $101,7(2)^\circ$ und $102,1(2)^\circ$ (x2) erwartungsgemäß kleiner als der Tetraederwinkel [108]. Die S-Cl-Bindungslängen im Kation sind mit $197,9(5)$ pm (x2) und $199,2(7)$ pm etwas länger als bei der bekannten α -Modifikation ($194,8$ und $195,6$ pm) [100].

Der Schwefel besitzt transständig zu den drei direkt gebundenen Chloratomen drei S-Cl-Kontakte, die mit $328,8(5)$ (x2) und $329,3(7)$ pm $7,4\%$ bzw. $7,2\%$ kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Schwefel und Chlor [109] sind.

Nach Alcock [110] können sekundäre Bindungen im Festkörper nur transständig zu primären Bindungen gebildet werden. Das

SbCl_3^+ -Kation kann demnach drei interionische Kontakte ausbilden, wodurch sich die schon bekannte verzerrt oktaedrische Koordination am Schwefel ergibt. Sie wird in allen in Tabelle 27 aufgeführten Salzen beobachtet.

In der bekannten α -Modifikation [100] ergibt sich dadurch eine Packung, die aus Schichten miteinander wechselwirkender Anionen und Kationen besteht. In der β -Modifikation sind dagegen die Ionen nicht unendlich zweidimensional vernetzt, sondern es werden isolierte Einheiten aus einem Anion und zwei Kationen interionisch gebildet. Diese Einheiten sind im Kristall parallel zur ac-Fläche angeordnet (Abbildung 18) und werden von unvernetzten SbCl_6^- -Anionen getrennt. In Abbildung 19 ist die Struktureinheit wiedergegeben.

Tabelle 26: Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$)
im $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$

Sb(1)-Cl(1)	238,6(4)	Cl(1)-Sb(1)-Cl(1a)	180,0
Sb(1)-Cl(2)	237,0(3)	Cl(1)-Sb(1)-Cl(2)	89,79(8)
Sb(2)-Cl(3)	237,2(3)	Cl(1)-Sb(1)-Cl(2a)	90,21(8)
Sb(2)-Cl(4)	237,6(4)	Cl(2)-Sb(1)-Cl(2b)	90,11(7)
S(1)-Cl(5)	197,9(5)	Cl(2)-Sb(1)-Cl(2c)	89,89(7)
S(1)-Cl(6)	199,2(7)	Cl(4)-Sb(2)-Cl(4a)	180,0
S(1)...Cl(4)	328,8(5)	Cl(4)-Sb(2)-Cl(3)	89,41(9)
S(1)...Cl(3a)	329,3(7)	Cl(4)-Sb(2)-Cl(3a)	90,59(9)
Cl(5)-S(1)-Cl(6)	102,1(2)	Cl(3)-Sb(2)-Cl(3b)	89,74(10)
Cl(5)-S(1)-Cl(5a)	101,7(2)	Cl(3)-Sb(2)-Cl(3c)	90,26(10)

Symmetrieoperationen: (a) $-x, -y, -z$; (b) $x, -y, z$;

(c) $-x, y, -z$

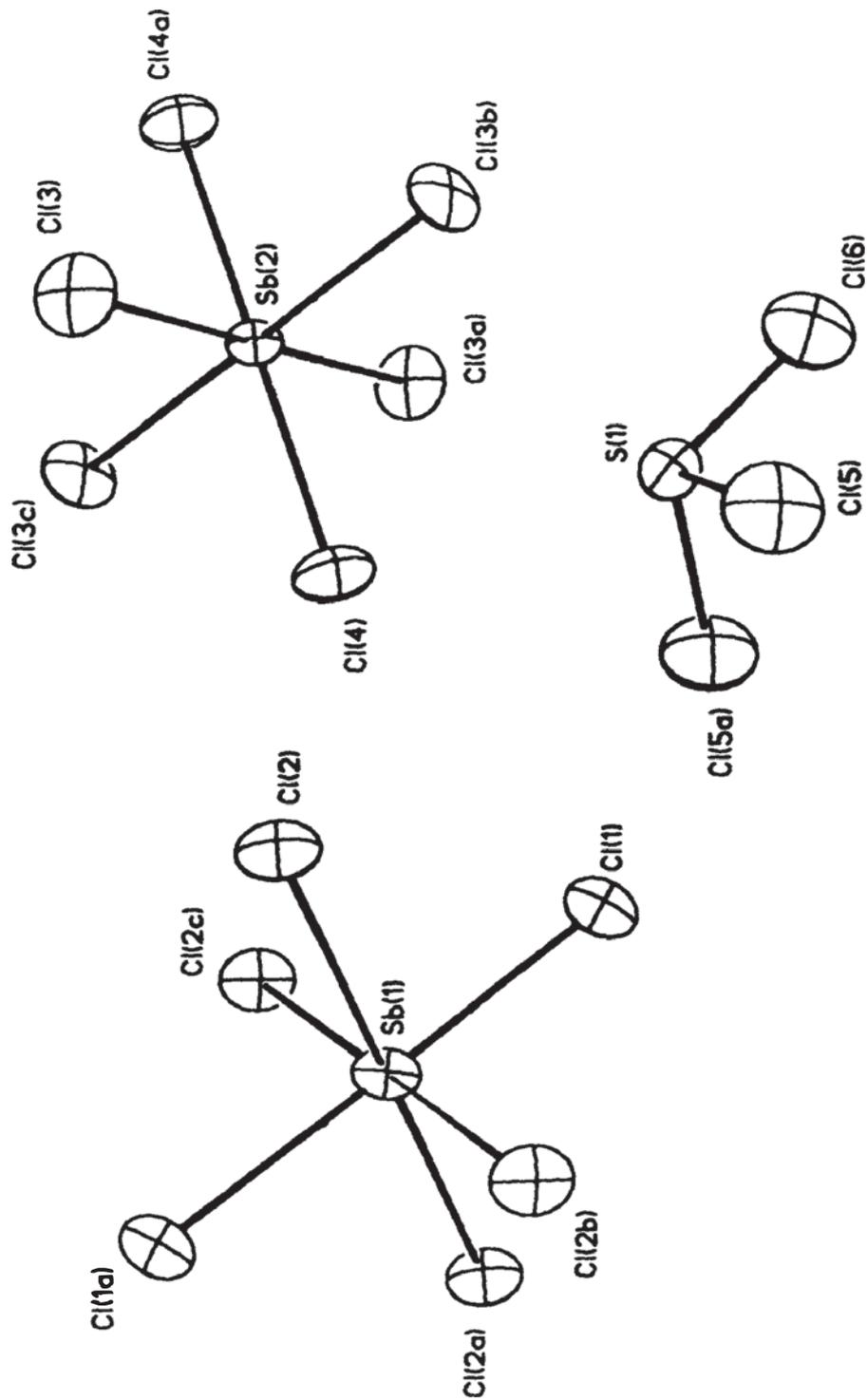


Abb. 17: Asymmetrische Einheit von $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$. Symmetrieoperationen: (a) $-x, -y, -z$; (b) $x, -y, z$; (c) $-x, y, -z$

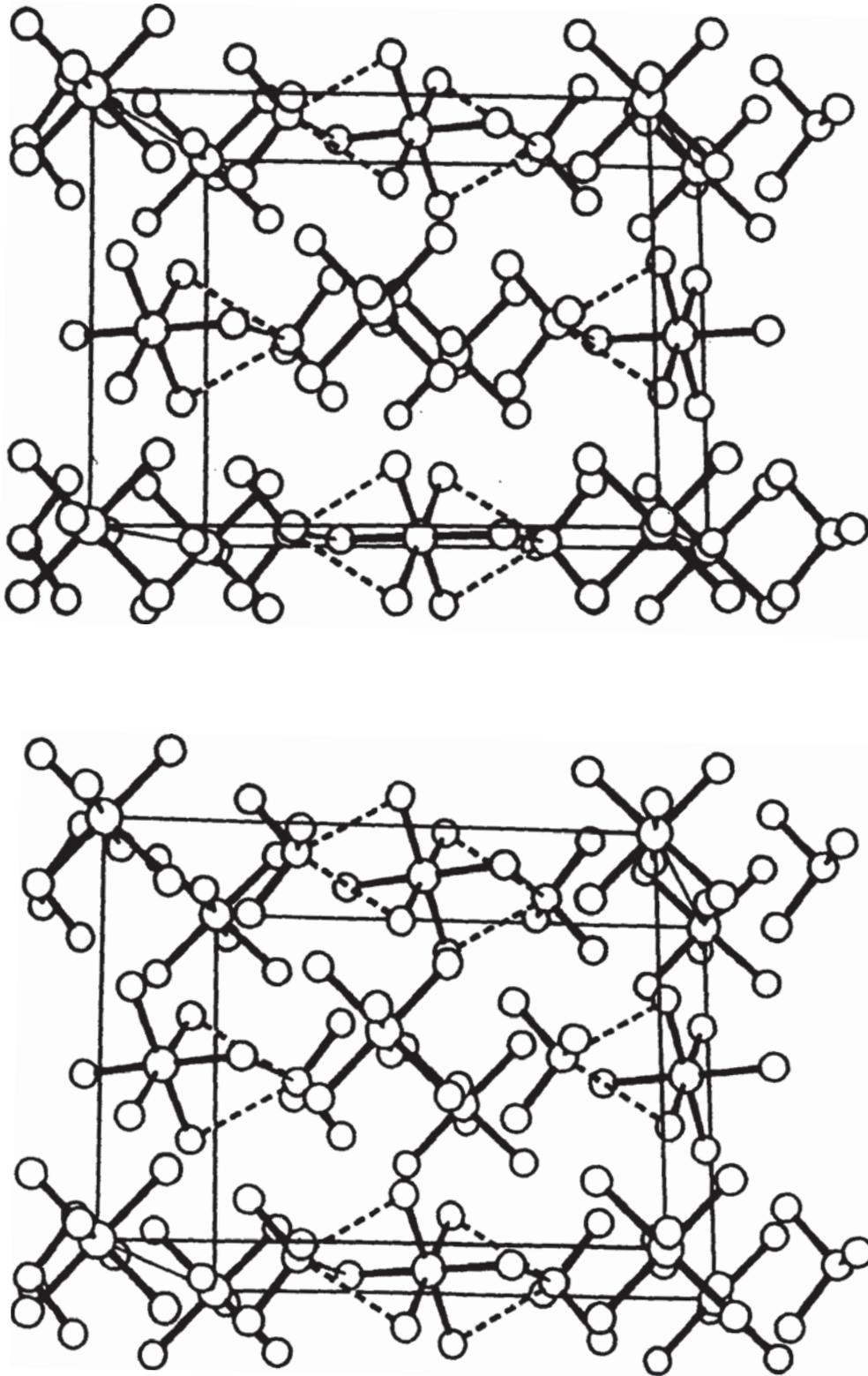


Abb. 18: Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\text{SCl}_3^+ \text{SbCl}_6^-$

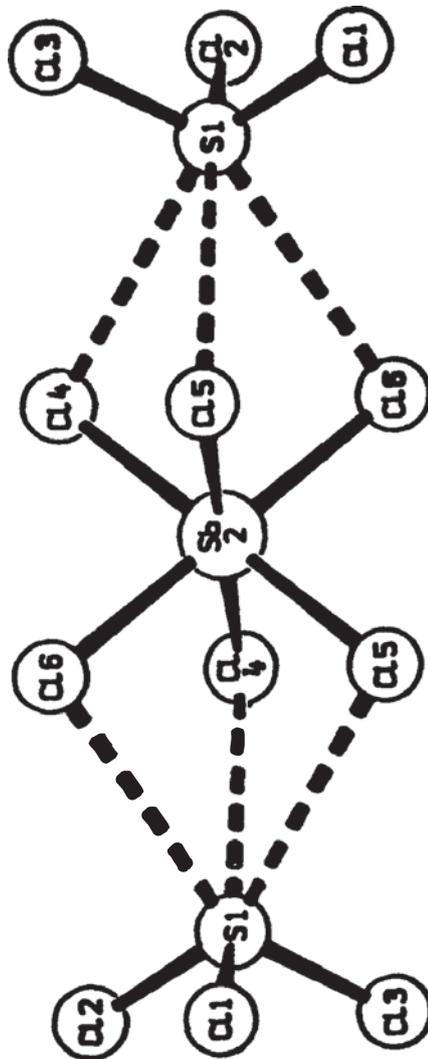
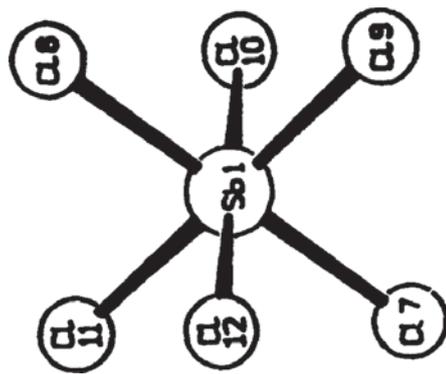


Abb. 19: Struktureinheit von $\text{SCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$

Tabelle 27: Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) des Chlorsulfoniumkations in den Salzen $\text{SCl}_3^+ \text{A}^-$

Kennzeichnung der Atome wie in Abbildung 19

	AsF_6^- [99]	$\beta\text{-SbCl}_6^-$	$\alpha\text{-SbCl}_6^-$	UCl_6^- [101]	ICl_4^- [98]	AuCl_4^- [102]	AlCl_4^- [103]	Ti_2Cl_9^- [104]	OsCl_6^{2-} [105]
S(1)-Cl(1)	194,9	197,9(5)	195,6(3)	195,5(14)	200,2(3)	197,8(5)	198,8(9)	197,7(1)	196,9(4)
S(1)-Cl(2)	197,2	197,9(5)	194,8(2)	197,3(13)	198,6(3)	197,4(5)	195,5(9)	196,7(1)	196,9(4)
S(1)-Cl(3)	198,8	199,2(7)	194,8(2)	195,9(13)	197,7(3)	199,1(6)	197,8(9)	197,7(2)	196,9(4)
S(1)...Cl(4)		329,3(7)	316,2(3)	335,6	311,9(3)	308,1	326,8(9)	310,2(1)	305,3(5)
S(1)...Cl(5)		328,8(5)	324,9(2)	321,9	309,7(3)	306,6	313,8(9)	308,1(1)	305,3(5)
S(1)...Cl(6)		328,8(5)	324,9(2)	313,8	312,9(3)	308,1	314,2(9)	314,1(2)	305,3(5)
Cl(1)-S(1)-Cl(2)	103,6	102,1(2)	104,4(1)	101,7(7)	100,7(1)	103,0(2)	101,4(4)	102,3(1)	102,1(3)
Cl(1)-S(1)-Cl(3)	102,1	102,1(2)	104,4(1)	103,5(7)	101,2(1)	99,8(2)	101,1(4)	102,4(1)	102,1(3)
Cl(2)-S(1)-Cl(3)	101,2	101,7(2)	102,2(1)	101,8(6)	101,9(1)	101,8(2)	103,5(4)	102,0(1)	102,1(3)
Cl(1)-S(1)...Cl(4)		152,5(2)	152,6(1)	154,9	154,9(1)	157,5	165,4	155,3	154,7(3)
Cl(2)-S(1)...Cl(5)		152,4(2)	163,4(1)	158,9	167,2(1)	157,9	156,8	161,0	154,7(3)
Cl(3)-S(1)...Cl(6)		152,5(2)	163,4(1)	159,7	156,4(1)	157,5	161,8	154,0	154,7(3)

4.4.3. Schwingungsspektren

In der β -Modifikation werden mit durchschnittlich 329,0 pm die längsten in SbCl_3^+ -Salzen festgestellten S-Cl-Kontakte gefunden (Tabelle 27). Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen haben die Anionen nur geringfügige Abweichungen von der oktaedrischen Geometrie. In der α -Modifikation treten mit durchschnittlich 322,0 pm deutlich kürzere S-Cl-Kontakte auf. Die stärkeren interionischen Kontakte haben eine Verzerrung der SbCl_6^- -Oktaeder zur Folge, wodurch sich für die SbCl_6^- -Anionen die Symmetrie nach C_i erniedrigt.

Entsprechend der unterschiedlichen Symmetrie der Anionen in den beiden Modifikationen beobachtet man in den Schwingungsspektren unterschiedliche Anionenschwingungen (Tabelle 28). Für die β -Modifikation werden zwei IR- und drei ramanaktive Anionenschwingungen, gemäß einer O_h -Symmetrie ($\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2T_1 + 2T_2$), beobachtet. Im Ramanspektrum der α -Modifikation treten dagegen 6 Anionenschwingungen auf, die für eine C_i -Symmetrie ($\Gamma_{\text{vib}} = 6A_g + 6A_u$) erwartet werden.

Die Symmetrie der Kationen ist in beiden Modifikationen von C_{3v} ($\Gamma_{\text{vib}} = 2A + 2E$) nach C_s ($\Gamma_{\text{vib}} = 4A' + 2A''$) erniedrigt. Dementsprechend werden in den Ramanspektren beider Modifikationen 6 statt 4 Schwingungen registriert.

Tabelle 28: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ -
Modifikationen

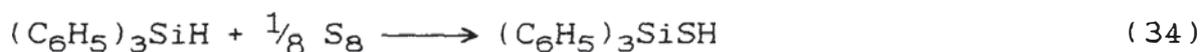
B (233 K)		α (298 K)		
$\text{O}_h(\text{SbCl}_6^-)$		$\text{C}_i(\text{SbCl}_6^-)$ [100]		Zuordnung
IR	Raman	Raman		
-	539 (22)	535 (63)	}	$\nu_{\text{as}}(\text{S-Cl})$
525 mw	527 (26)	521 (48)		
501 mw	505 (59)	500 (99)		$\nu_{\text{s}}(\text{S-Cl})$
283 s	277 (12)	275 (27)		$\delta_{\text{s}}(\text{Cl-S-Cl})$
-	219 (5)	216 (11)	}	$\delta_{\text{as}}(\text{Cl-S-Cl})$
199 s	212 (15)	208 (23)		
367 m	-	-	}	$\nu_{\text{s}}(\text{Sb-Cl})$
-	332 (100)	336 (79)		
-	-	328 (100)		
-	289 (17)	294 (21)	}	$\nu_{\text{as}}(\text{Sb-Cl})$
-	-	286 (33)		
186 vs	-	-	}	$\delta(\text{Cl-Sb-Cl})$
-	178	175 (72)		
-	-	166 (9)		

5. Triphenylsilanderivate von Sulfanen

5.1. Triphenylsilanthiol

5.1.1. Bildung

Die Darstellung von Triphenylsilanthiol erfolgt aus Triphenylsilan und elementarem Schwefel bei 490 K (Gleichung (34)). Im Unterschied zu einer bekannten Darstellungsmethode [111] wurde auf ein Lösungsmittel (Dekalin) verzichtet und dadurch die Ausbeute von 72 % auf 95-98% gesteigert. Für die Insertionsreaktion wird ein radikalischer Reaktionsmechanismus vermutet, der allerdings nicht eindeutig nachgewiesen wurde [112].



Das Triphenylsilanthiol zeichnet sich gegenüber Trialkylsilanthiolen durch seine Hydrolysebeständigkeit aus. Es ist in einer Dioxan-Wasser-Lösung (10 : 1) mehrere Stunden haltbar. Für die Hydrolysebeständigkeit der Si-S-Bindung ist einerseits die sterische Hinderung durch die Phenylgruppen verantwortlich, andererseits sollen nach B. Becker elektronische Effekte ausschlaggebend sein [42-44].

5.1.2. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen von Triphenylsilanthiol sind in Tabelle 29 zusammengestellt, Abbildung 20 zeigt das IR- und Ramanspektrum. Die Zuordnung der Phenyl-Schwingungen erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten von monosubstituierten Benzolderivaten [74]. Zur eindeutigen Zuordnung der Si-S-Valenzschwingung ist das Ramanspektrum des ^{34}S -Isotopomeren angegeben. Die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Isotopenverschiebung für die Si-S-Schwingung von 10 cm^{-1} liegt im Erwartungsbereich [74] und zeigt darüberhinaus, daß die Si-S-Valenzschwingung im ^{32}S -Isotopomeren durch eine Ringdeformation der Phenylgruppen überlagert wird. Für die S-H-Valenzschwingung wird eine signifikante Isotopenverschiebung von 3 cm^{-1} (spektrale Auflösung $0,5\text{ cm}^{-1}$) festgestellt, die ebenfalls im Erwartungsbereich liegt [74].

5.1.3. Kristallstruktur

Triphenylsilanthiol kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei symmetrisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 21). Die Atomparameter wurden durch direkte Methoden erhalten. Die Wasserstoffatome, außer dem der Thiol-Gruppe, konnten isotrop bestimmt werden.

Die symmetrisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig in den S-Si-C- und C-Si-C-Winkeln voneinander (Tab. 30). Das Si-Atom ist von drei voneinander nicht sig-

nifikant verschiedenen Phenylgruppen und dem S-Atom verzerrt tetraedrisch umgeben. Sowohl die mittleren C-C-Abstände von 138(1) pm, als auch die Si-C-Abstände von 186,4(2) bis 187,1(2) pm sind mit bekannten Abständen in Phenylgruppen bzw. Si-C-Einfachbindungslängen vergleichbar [113,114]. Der Si-S-Bindungsabstand von 215,0(1) pm unterscheidet sich von dem im $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si})_2\text{S}$ mit 215,3(1) pm nicht signifikant, ist jedoch deutlich größer als im Na-Salz $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSNa}$ mit 207,9(1) pm. Im Festkörper liegen keine intermolekularen Abstände vor, die über eine Van-der-Waals-Wechselwirkung hinausgehen (Abb. 22).

Tabelle 29: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^{34}\text{SH}$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^{34}\text{SH}$		Zuordnung
IR	RA	RA		
3132 w	-	-		} $\nu(\text{CH})$
3090 w	-	-		
3069 s	3059 (61)	3059 (68)		
3026 m	-	-		
3000 m	-	-		
2563 m	2572 (19)	2569 (17)		$\nu(\text{SH})$
1963 w	-	-		} Ober- und Kombinations- töne
1892 w	-	-		
1828 w	-	-		
1778 w	-	-		
1666 w	-	-		} $\nu(\text{CC})$ in plane
1587 s	1594 (37)	1594 (33)		
1567 w	1575 (7)	1571 (10)		
1485 s	-	-		
1427 s	-	-		
1383 m	-	-		2 x 697
1330 m	-	-		$\nu(\text{CC})$ in plane
1305 m	-	-		1066+238 oder 682+620
1261 w	-	-		} $\delta(\text{CH})$ in plane
1185 m	1194 (11)	1193 (12)		
1160 w	1163 (15)	1164 (18)		
1112 s	1107 (11)	1107 (17)		$\delta(\text{CC})$ in plane
1066 m	-	-		$\delta(\text{CH})$ in plane
1027 m	1034 (23)	1034 (25)		"
998 m	1005 (100)	1005 (100)		$\delta(\text{CC})$ in plane
795 w	-	-		δ Ring out of plane
739 s	-	-		$\delta(\text{CH})$ out of plane
697 s	688 (11)	688 (9)		$\nu(\text{SiC})$, δ Ring out of plane
682 s	-	-		δ Ring in plane
620 w	624 (10)	627 (10)		$\nu(\text{SiC})$, δ Ring in plane
540 s	541 (22)	541 (10)		$\nu(\text{SiS})$, δ Ring in plane
-	-	531 (9)		$\nu(\text{Si}^{34}\text{S})$
492 s	-	-		δ Ring in plane
-	459 (8)	461 (8)		"
442 m	-	437 (5)		δ Ring out of plane
424 m	-	-		"
298 w	302 (33)	303 (25)		δ Ring in plane
252 w	261 (5)	-		"
238 w	243 (43)	246 (39)		δ Ring out of plane
212 w	214 (26)	216 (30)		$\delta(\text{CSiS})$
-	179 (23)	182 (31)		$\delta(\text{SiC}_3)$

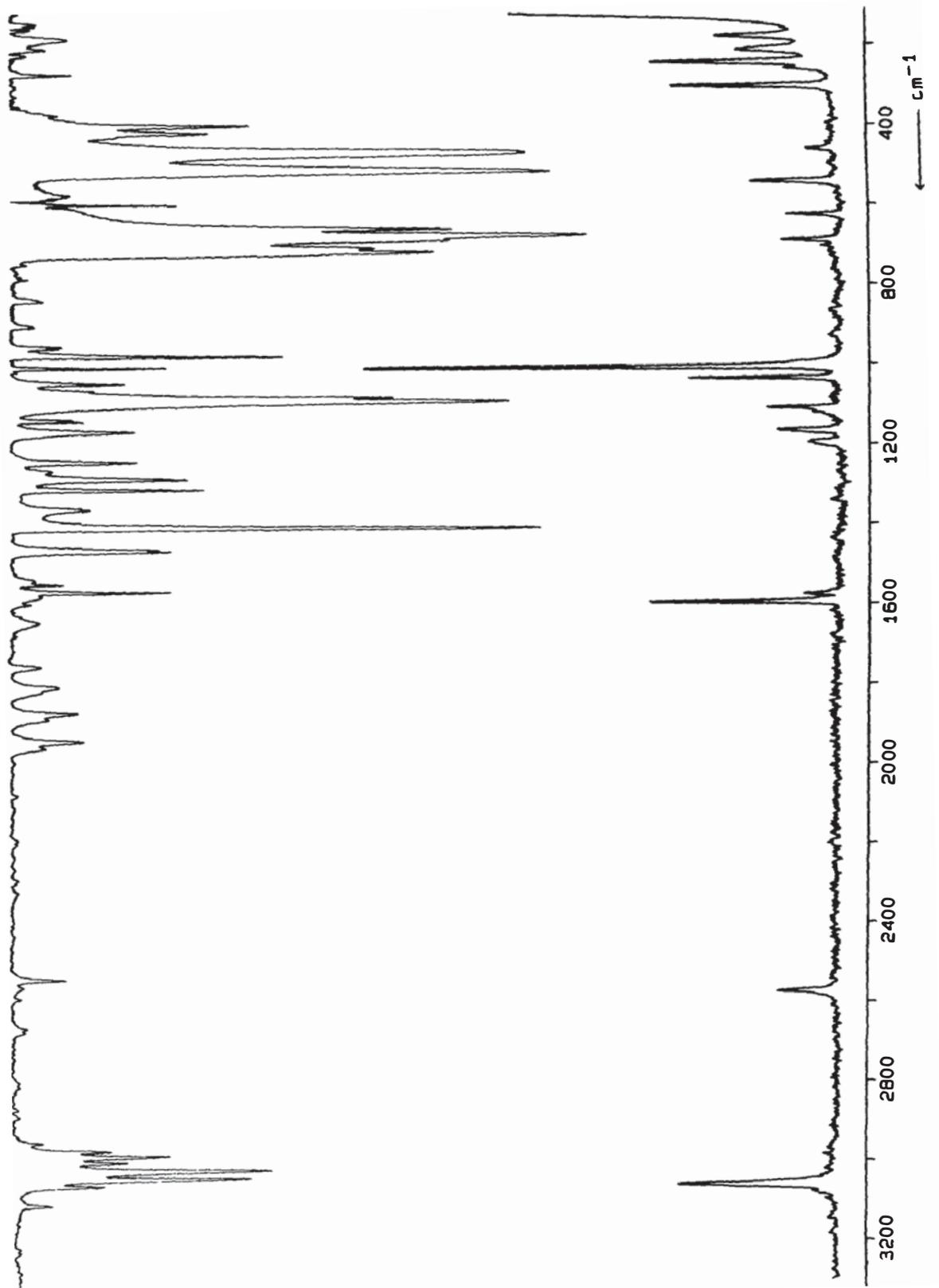


Abb. 20: IR- und Ramanspektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$

Tabelle 30: Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungswinkel ($^{\circ}$) der symmetrisch unabhängigen (i) $(C_6H_5)_3SiSH$ -Moleküle

	i = 1	i = 2
Si(i)-S(i)	215,1(1)	215,0(1)
Si(i)-C(i11)	187,1(2)	186,4(3)
Si(i)-C(i21)	186,5(3)	186,7(3)
Si(i)-C(i31)	186,4(3)	186,4(2)
C-C*)	137,8(4)	138,0(4)
S(i)-Si(i)-C(i11)	107,9(1)	108,4(1)
S(i)-Si(i)-C(i21)	107,5(1)	107,9(1)
S(i)-Si(i)-C(i31)	109,9(1)	108,7(1)
C(i11)-Si(i)-C(i21)	111,0(2)	108,5(2)
C(i11)-Si(i)-C(i31)	111,5(2)	110,8(2)
C(i21)-Si(i)-C(i31)	109,1(1)	112,4(1)

*) Mittlere Bindungsabstände in den Phenylringen

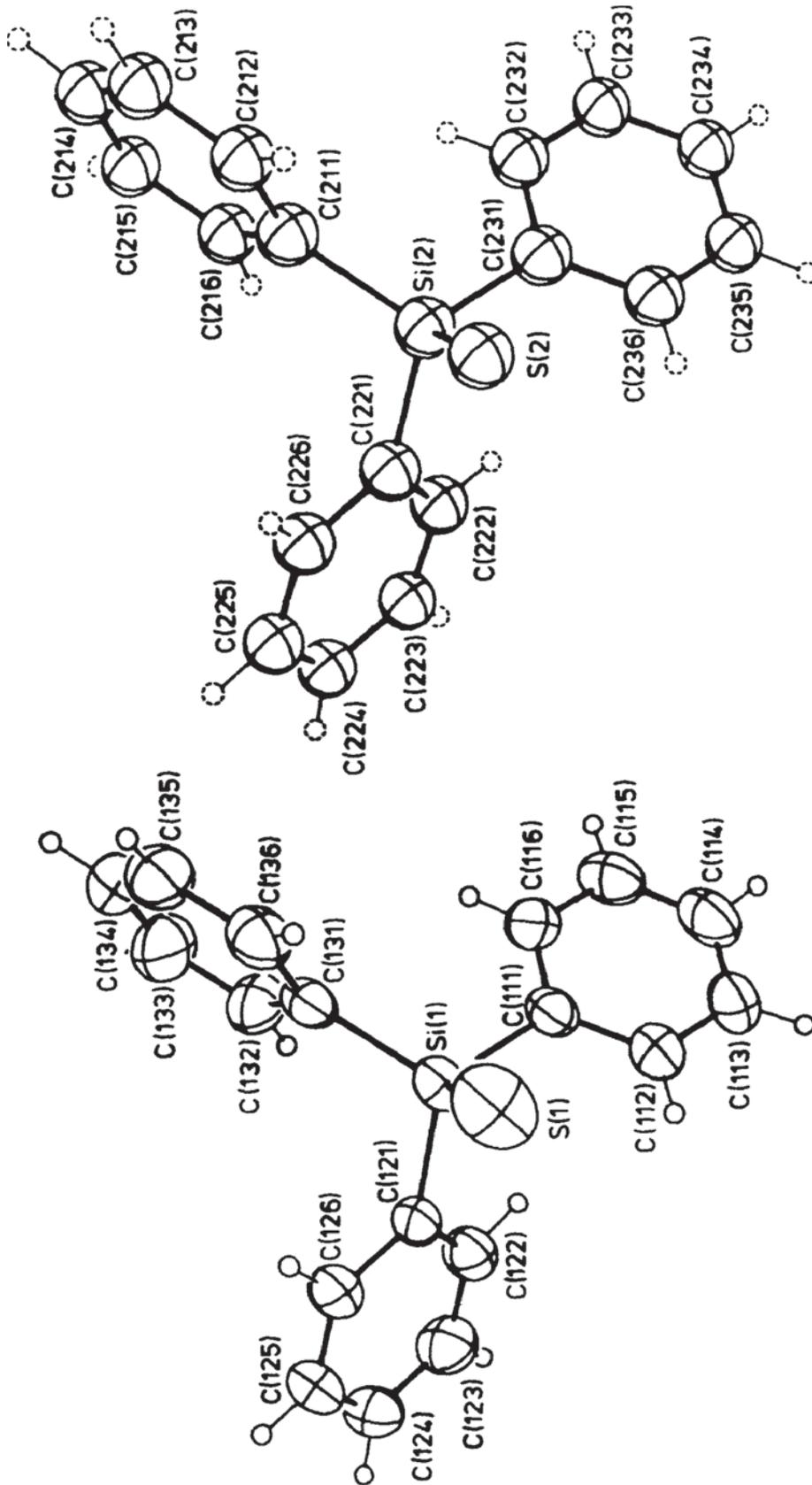


Abb. 21: Asymmetrische Einheit von $(C_6H_5)_3SiSH$

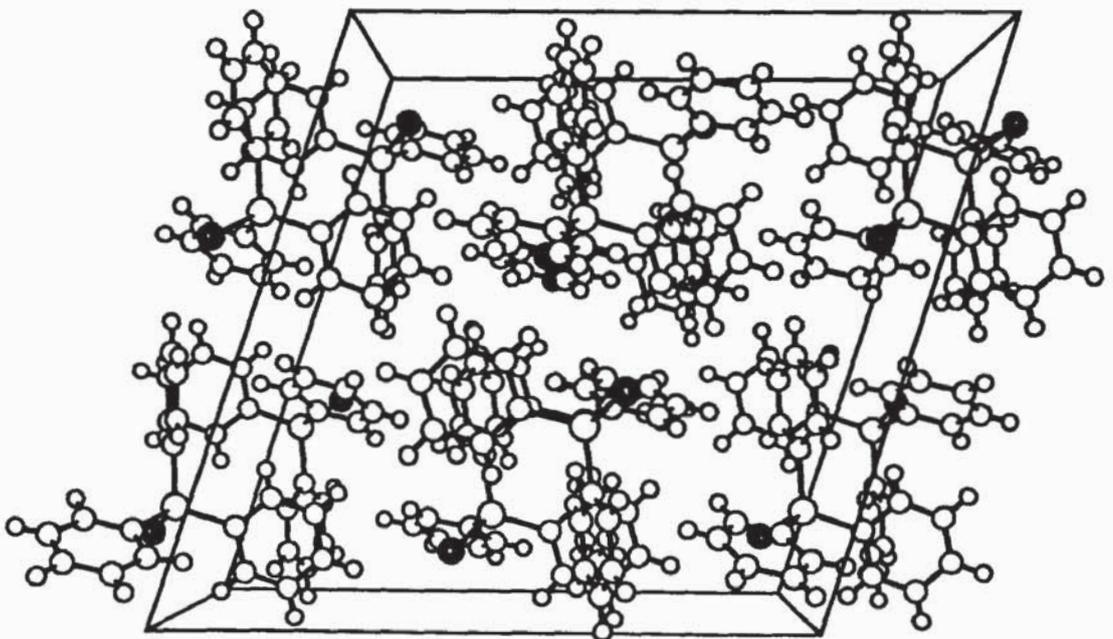
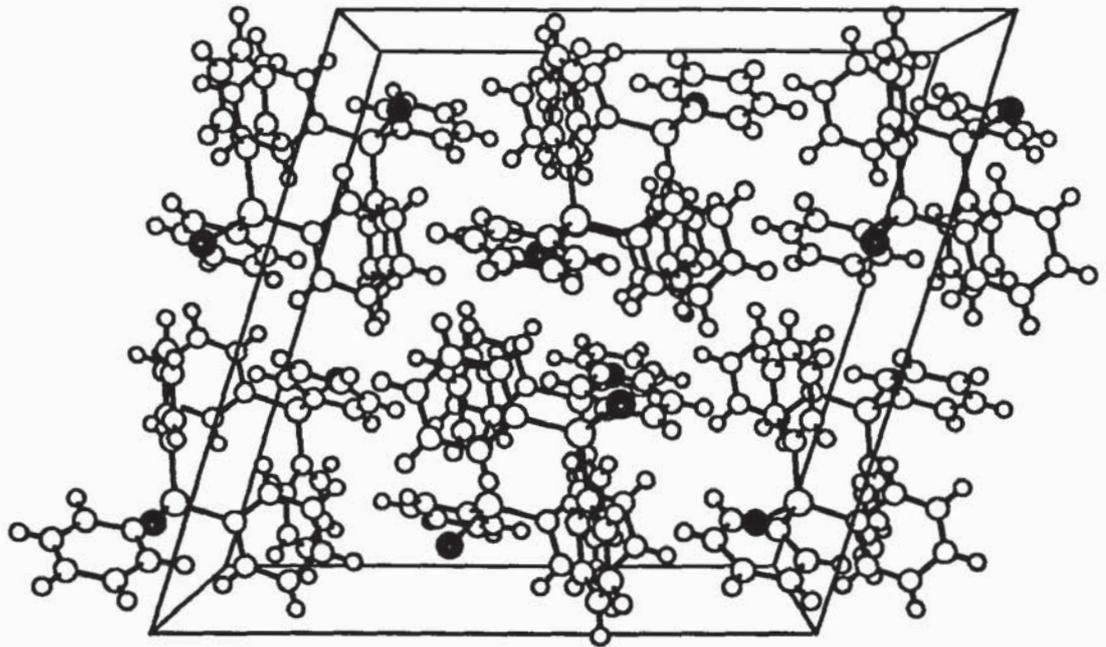


Abb. 22: Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$

5.2. Triphenylsilylsulfenylhalogenide

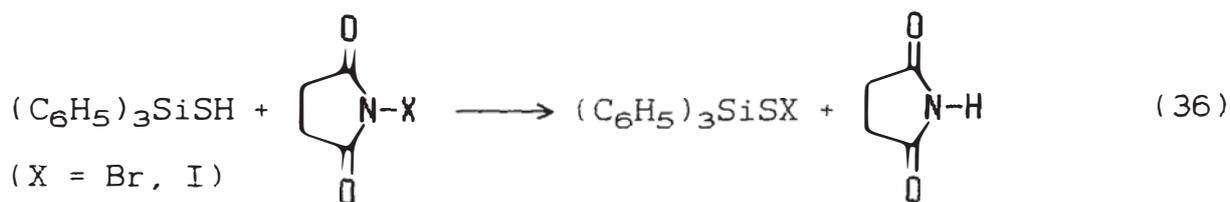
5.2.1. Bildung

Die übliche Methode zur Darstellung von Halogensulfanen durch Spaltung von Disulfanen mit halogenierenden Reagenzien (Gleichung (35)) [115,116] kann für silylierte Sulfane nicht zur Anwendung gebracht werden, weil eine Spaltung der Si-S-Bindung erfolgt.



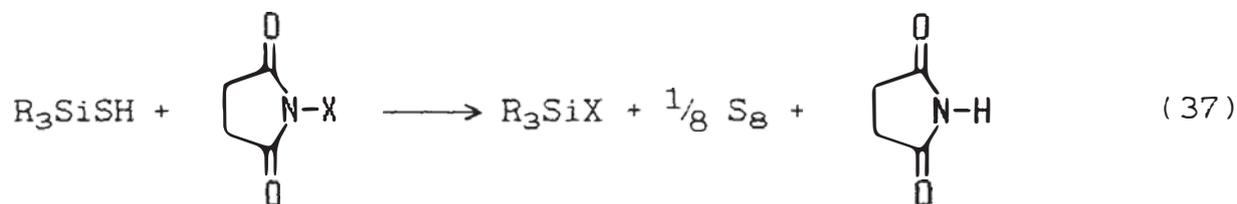
(R=alkyl, aryl; X = Cl, Br, I)

Die Darstellung gelingt aber ausgehend von Thiolen durch eine Substitutionsreaktion mit N-Halogensuccinimid (Gleichung (36)). Auf diesem Wege wurden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$ in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.



Versuche zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSCl}$ blieben, entgegen Literaturangaben [117], erfolglos. N-Chlorsuccinimid reagiert bei Raumtemperatur mit dem Thiol nicht, erst bei Zugabe von Chlor oder bei Bestrahlung mit UV-Licht setzt eine Reaktion ein, die jedoch zu einem Gemisch aus $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si})_2\text{S}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ führt. Mit den Alkylthiolen $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH}$ und

$(C_2H_5)_3SiSH$ reagieren die N-Halogensuccinimide schon bei 253 K quantitativ zu Halogensilanen (Gleichung (37)).



(R = CH₃, C₂H₅; X = Br, I)

Die hydrolyseempfindlichen $(C_6H_5)_3SiSBr$ und $(C_6H_5)_3SiSI$ weisen eine bemerkenswerte thermische Stabilität auf. Das Ph_3SiSI hat einen Zersetzungspunkt von 263 K und gehört somit zu den beständigsten Iodsulfanen. Die Zersetzung führt nicht wie bei den bislang bekannten Iodsulfanen zum Disulfan und elementarem Iod [118,119]. Statt dessen werden quantitativ Iodsilan und elementarer Schwefel gebildet. Eine rasche Zersetzung tritt auch in schwach polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform ein. In unpolaren Lösungsmitteln sind verdünnte Iodsulfanlösungen (<0,1 molar) bei Raumtemperatur einige Stunden, Bromsulfanlösungen dagegen einige Tage haltbar.

5.2.2. UV-VIS- und NMR-Spektren

Die kristallinen Feststoffe haben eine für Monobrom- bzw. Monoiodsulfane typische orangene bzw. rote Färbung. In den UV-VIS-Spektren von n-Hexanlösungen werden dementsprechend Absorptionsbanden bei 383 nm bzw. 429 nm beobachtet. Eine analoge Rotverschiebung beim Übergang von der S-Br- zur S-I-

Bindung wird beim CF_3SBr (372 nm) und CF_3SI (425 nm) registriert [119]. Darüberhinaus werden bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$ die für Phenylgruppen typischen α -, ρ - und β -Banden beobachtet (Tabelle (31)).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ zeigt gegenüber dem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ im ^1H -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen um 0,3 ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ebenfalls eine Hochfeldverschiebung von +3 ppm auf -1 ppm registriert. Vom $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$, das nur in verdünnten Lösungen haltbar ist, konnten wegen der geringen Konzentration keine NMR-Signale gemessen werden.

Tabelle 31: UV-VIS-Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$; λ_{max} . [nm]

	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$
α	197	195	196
ρ	223	220	225
β	265	263	260
	-	383	429

5.2.3. Schwingungsspektren

In Abbildung 23 ist das IR- und Ramanspektrum von $(C_6H_5)_3SiSBr$ wiedergegeben. Das $(C_6H_5)_3SiSI$ konnte wegen der rotbraunen Farbe nicht ramanspektroskopisch vermessen werden. In Tabelle 32 sind die Schwingungsfrequenzen beider Halogensulfane zusammengestellt. Als Zuordnungshilfe wurden die Schwingungsfrequenzen von $(C_6H_5)_3SiSH$ und von Triphenylmethanhalogensulfanen [120] herangezogen. In den Spektren werden die Schwingungsfrequenzen der Phenylgruppen und die Si-C-Schwingungen unabhängig vom Substituenten am S-Atom nahezu lagekonstant registriert. Charakteristische Schwingungen der Halogensulfane werden unterhalb 450 cm^{-1} beobachtet. Die S-Br-Schwingung wird im Ramanspektrum des $(C_6H_5)_3SiSBr$ als intensivste Linie registriert und liegt mit 410 cm^{-1} bei niedrigeren Wellenzahlen als im tert.-Amylbromsulfan (420 cm^{-1}) [121] und im Triphenylmethanbromsulfan (425 cm^{-1}) [120]. Die S-I-Valenzschwingung im $(C_6H_5)_3SiSI$ bei 364 cm^{-1} liegt ebenfalls bei deutlich niedrigeren Werten als in den Iodsulfanen $(C_6H_5)_3CSI$ (377 cm^{-1}) [120], tert.-Amyliodsulfan (380 cm^{-1}) [121] und CF_3SI (395 cm^{-1}) [119]. Die Si-S-Br- bzw. Si-S-I-Deformationsschwingungen werden bei 206 cm^{-1} bzw. 172 cm^{-1} vermutet. Eine eindeutige Zuordnung dieser Schwingungen kann nicht getroffen werden, weil in diesem Bereich auch Torsions- und Gitterschwingungen auftreten können.

Tabelle 32: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ RA	IR	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$ IR	Zuordnung
-	3133 w	3132 m	} $\nu(\text{CH})$
-	3085 w	3084 s	
3063 (52)	3069 s	3070 s	
-	3033 m	3027 s	
-	3000 m	2998 m	
-	1964 w	1965 m	} Ober- und Kombinations- töne
-	1894 w	1894 m	
-	1824 w	1825 m	
-	1777 w	1778 m	
-	1665 w	1665 m	
1598 (43)	1587 s	1586 s	} $\nu(\text{CC})$ in plane
1576 (3)	1567 w	1567 w	
-	1482 s	1483 s	
-	1427 s	1427 s	} $\nu(\text{CC})$ in plane
-	1331 m	1332 m	
-	1263 w	1262 m	} $\delta(\text{CH})$ in plane
1196 (13)	1185 m	1187 m	
1167 (10)	1160 w	1158 w	
1109 (11)	1111 s	1110 s	$\delta(\text{CC})$ in plane
-	1066 m	1066 m	$\delta(\text{CH})$ in plane
1037 (22)	1026 m	1027 s	"
1008 (82)	997 m	997 s	$\delta(\text{CC})$ in plane
-	794 m	793 m	δ Ring out of plane
-	738 s	738 s	$\delta(\text{CH})$ out of plane
691 (10)	695 s	695 s	$\nu(\text{SiC})$, δ Ring out of plane
-	679 s	679 s	δ Ring in plane
627 (10)	623 w	624 w	$\nu(\text{SiC})$, δ Ring in plane
538 (12)	531 s	531 s	$\nu(\text{SiS})$
-	488 s	489 s	δ Ring in plane
458 (6)	-	-	
438 (12)	443 m	436 m	δ Ring out of plane
-	421 m	418 w	"
410 (100)	403 m	-	$\nu(\text{SBr})$
-	-	364 m	$\nu(\text{Si})$
300 (17)	291 m	284 m	δ Ring in plane
260 sh	-	-	"
246 (41)	232 m	237 w	δ Ring out of plane
218 (14)	208 m	210 m	$\delta(\text{CSiS})$
206 (12)	203 sh	-	$\delta(\text{SiSBr})$ (?)
178 (14)	181 m	179 w	$\delta(\text{SiC}_3)$
-	-	172 w	$\delta(\text{SiSI})$ (?)

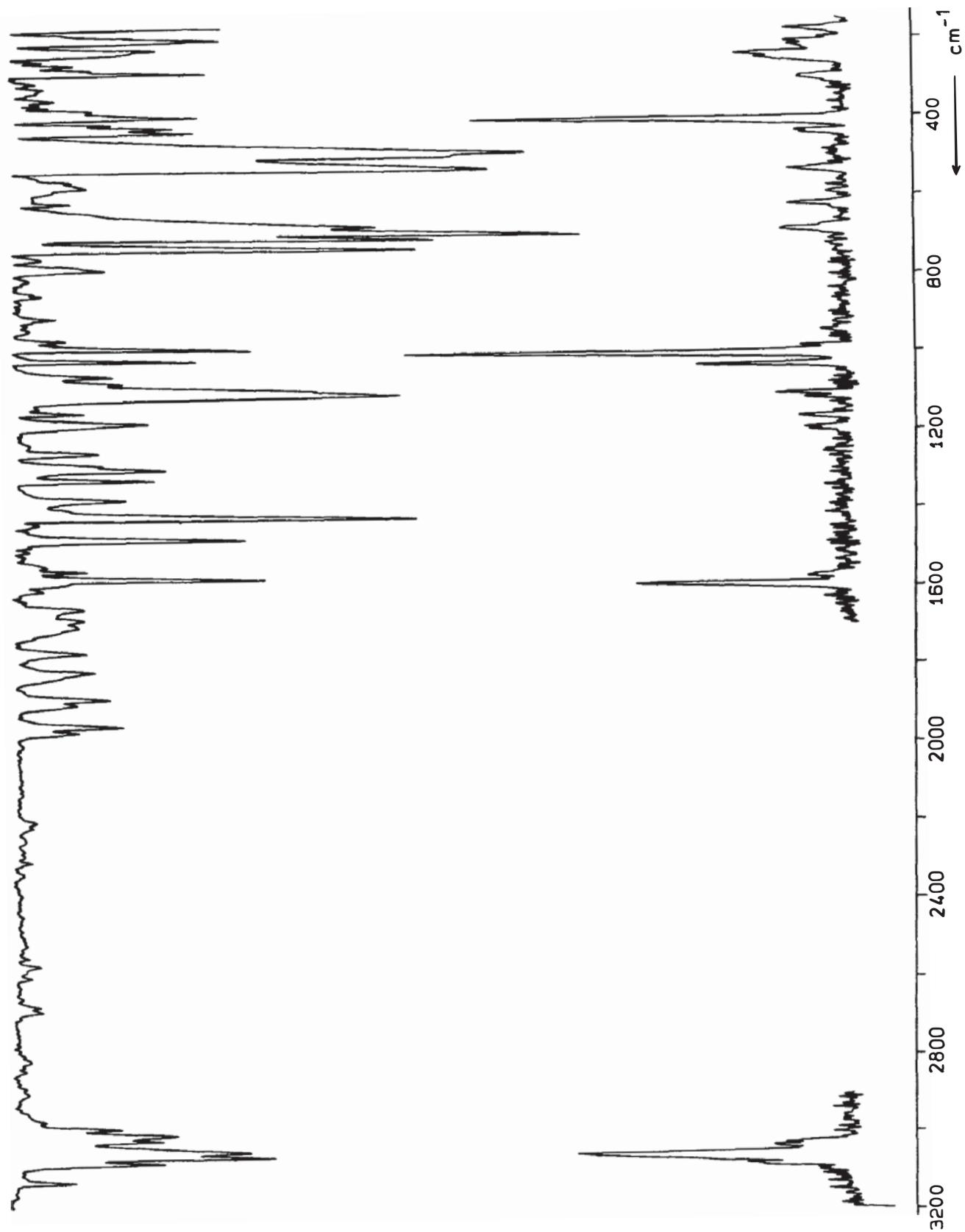


Abb. 23: IR- und Ramanspektrum von (C₆H₅)₃SiBr

5.2.4. Kristallstruktur von Triphenylsilylsulfenylbromid

Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Bestimmung der Atomparameter erfolgte nach der Schweratommethode. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ ist isostrukturell zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSBr}$ [120]. Die asymmetrische Einheit von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$, aus einem Molekül bestehend, ist in Abbildung 24 wiedergegeben. Abbildung 25 zeigt die stereoskopische Ansicht der Elementarzelle.

Das Triphenylsilangerüst von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ weist gegenüber dem von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ nur geringfügige Unterschiede auf. Der Si-S-Bindungsabstand von 216,2(3) pm ist ebenfalls mit dem von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ (215,0(1) pm) vergleichbar. Der S-Br-Bindungsabstand von 216,6(3) pm ist nahezu gleich wie in den Bromsulfanen CF_3SBr (216,2(5) pm) [122] und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ (216,9(2) pm) [120]. Im Festkörper liegen keine intermolekularen Abstände unter der Summe der Van-der-Waals-Radien vor. Trotz der strukturellen Gemeinsamkeiten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ weist letzteres einen um 80 K höheren Zersetzungspunkt (353 K) auf. Der Vergleich zeigt, daß neben der sterischen Wirkung durch die Phenylgruppen elektronische Effekte durch das Si-Atom in hohem Maße für den stabilisierenden Einfluß von Triphenylsilylgruppen verantwortlich sein müssen.

Tabelle 33: Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungswinkel
(°) von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$

Br(1)-S(1)	216,6(3)	Br(1)-S(1)-Si(1)	101,2(2)
Si(1)-S(1)	216,2(3)	S(1)-Si(1)-C(11)	109,9(3)
Si(1)-C(111)	184,8(6)	S(1)-Si(1)-C(21)	111,0(3)
Si(1)-C(121)	184,4(7)	S(1)-Si(1)-C(31)	98,4(3)
Si(1)-C(131)	185,7(8)	C(11)-Si(1)-C(21)	111,8(4)
C-C*)	138(1)	C(11)-Si(1)-C(31)	112,4(4)
		C(21)-Si(1)-C(31)	112,6(3)

*) Mittlere Bindungsabstände in den Phenylringen

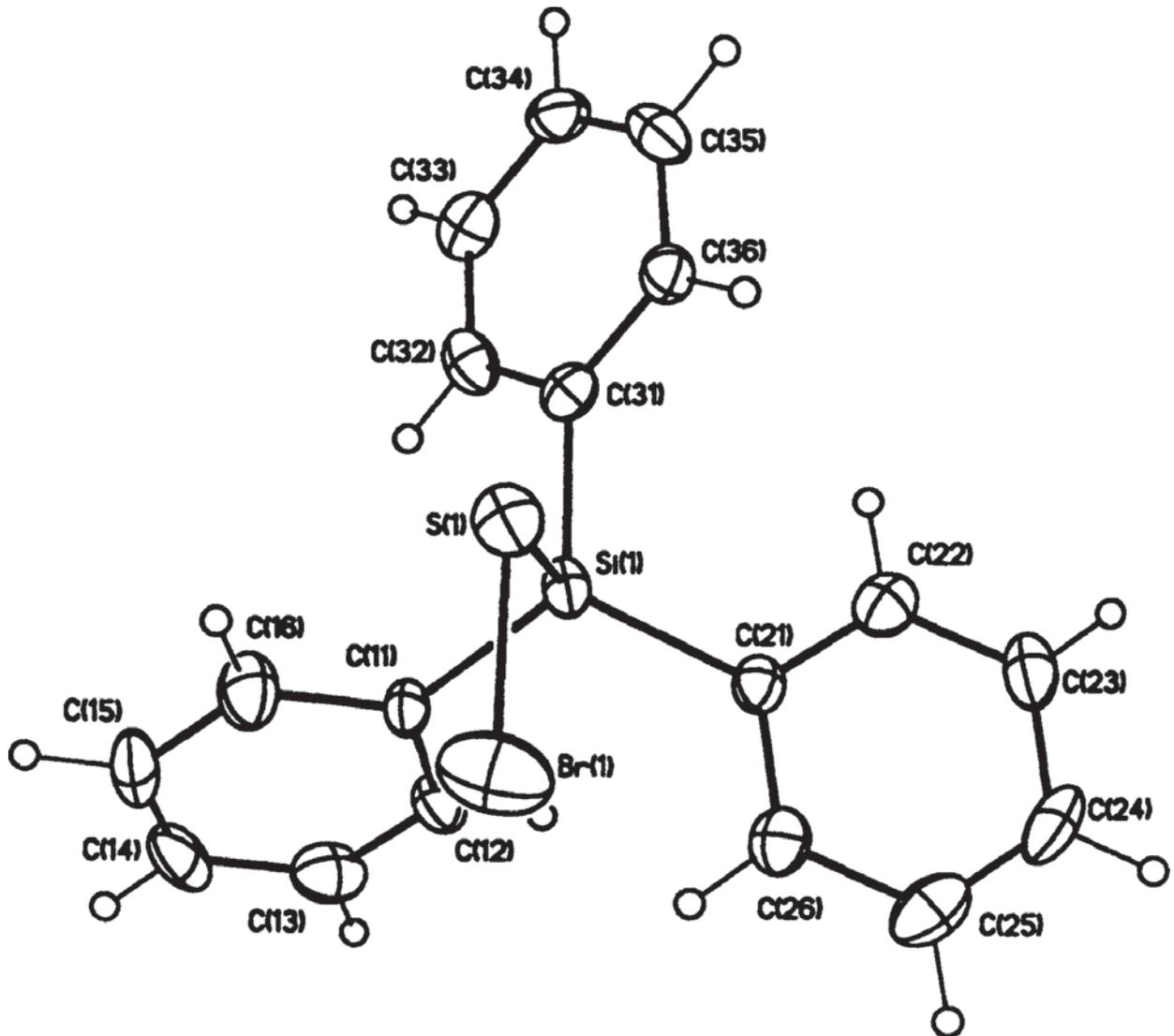


Abb. 24: Asymmetrische Einheit von $(C_6H_5)_3SiSBr$

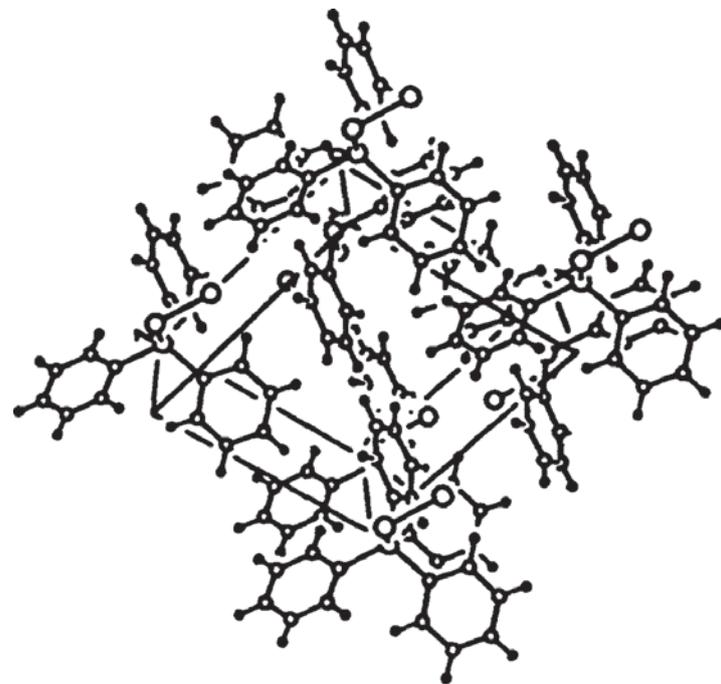
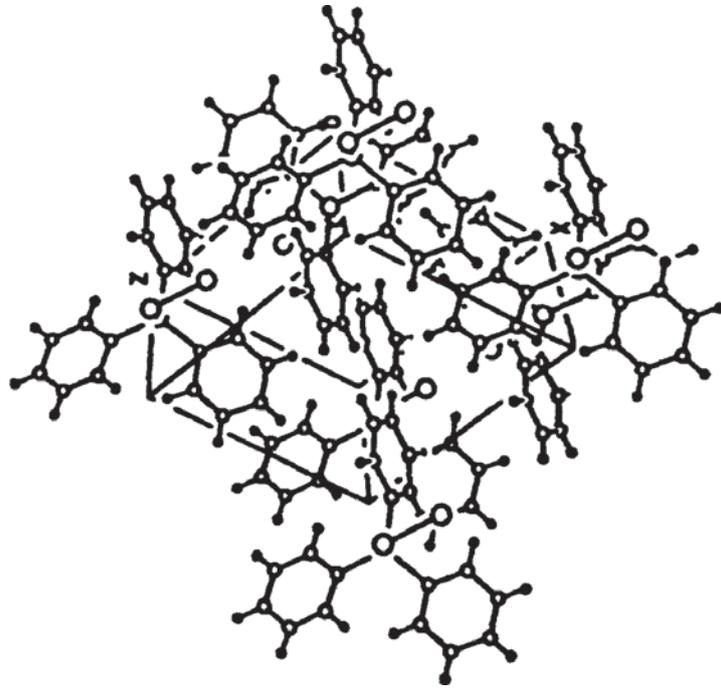
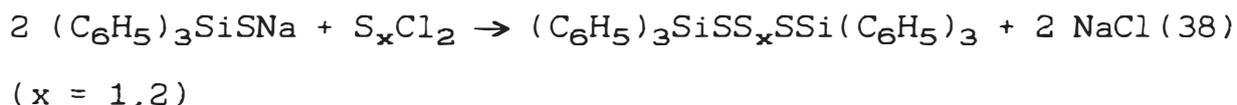


Abb. 25: Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$

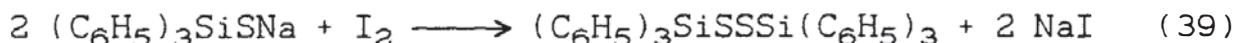
5.3. Bis(triphenylsilyl)sulfane

5.3.1. Bildung

Alkylpolysulfane sind wegen ihrer ausgeprägten Tendenz zur Disproportionierung präparativ schwer handhabbar. Nach Untersuchungen von Fehér können Sulfane mit Triarylsilylgruppen stabilisiert werden [36]. Bis(triphenylsilyl)trisulfan und das -tetrasulfan wurden aus $(C_6H_5)_3SiSNa$ und $SxCl_2$ bzw. S_2Cl_2 in benzolischer Lösung nach Gleichung (38) dargestellt.



Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde ergänzend das entsprechende Disulfan nach einer allgemein anwendbaren Methode erhalten (Gleichung (39)) [111].



Die farblosen Sulfane weisen eine enorme thermische Beständigkeit auf. Das Disulfan zersetzt sich erst oberhalb von 473 K. Beim Tri- und Tetrasulfan findet eine Zersetzung oberhalb von 453 K statt. Die Darstellung von trimethylsilylierten [123] und triethylsilylierten Sulfanen nach Gleichung (38) ist nicht möglich. Als Produkte findet man neben NaCl und elementarem Schwefel ein nicht näher identifizierbares Gemisch.

5.3.2. UV-VIS- und NMR-Spektren

Für die farblosen Sulfane $((C_6H_5)_3Si)_2S_x$ ($x=2-4$) werden in den UV-VIS-Spektren unabhängig von der Schwefelkettenlänge die drei für Phenylringe typischen α -, ρ - und β -Banden beobachtet. In den 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren werden die Resonanzsignale der Phenylgruppen lagekonstant registriert. Eine von der Schwefelkettenlänge abhängige Verschiebung ist in den ^{29}Si -NMR-Spektren zu finden. Mit Ausnahme des Trisulfans wird mit steigender Anzahl der Schwefelatome (x) eine Hochfeldverschiebung beobachtet ($x=1$: 4,1 ppm; $x=2$: 6,3 ppm, $x=3$: 7,3 ppm; $x=4$: 6,9 ppm). Der gleiche Trend wird bei den ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersuchten Bis(methyldiphenylsilyl)sulfanen gefunden [37]. Für die Anomalie in der Verschiebungsänderung beim Trisulfan werden Anisotropie-Effekte durch die S-S-Bindungen als wahrscheinliche Ursache angegeben. Eine vergleichbare Anomalie tritt auch in den 1H -NMR-Spektren von H_2S_x [124,125] auf.

5.3.3. Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanfrequenzen von Bis(triphenylsilyl)disulfan, -trisulfan und -tetrasulfan sind in Tabelle 34 und 35 angegeben, die Schwingungsspektren des Tetrasulfans sind in Abbildung 26 wiedergegeben. Der Zuordnungsvorschlag für die Schwingungen wurde durch Vergleich mit dem $(C_6H_5)_3SiSH$ getroffen. Die Sulfane weisen durch die Dominanz der Phenylschwingungen und aufgrund der Intensitätsschwäche von S-S-Schwingungen im IR-Spektrum nur kleine Unterschiede auf. Aussagekräftiger sind die Ramanspektren, in denen die S-S-Schwingungen im allgemeinen als relativ intensitätsstarke Linien beobachtet werden. Allen drei Polysulfanen ist eine intensitätsstarke Ramanlinie bei $492 - 480 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich von S-S-Valenzschwingungen gemeinsam. Darüberhinaus werden für das Tri- und Tetrasulfan eine weitere S-S-Valenzschwingung bei 438 cm^{-1} und eine Linie bei 194 cm^{-1} registriert, die der S-S-S-Deformationsschwingung zugeordnet werden kann.

Tabelle 34: IR-Frequenzen (cm^{-1}) von $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si})_2\text{S}_x$ ($X=2-4$)
und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$

Ph_3SiSH	x=2	x=3	x=4	Zuordnung
3132 w	-	3135 w	3130 w	v(CH)
3090 w	-	-	3083 w	
3069 s	3063 mw	3063 mw	3063 m	
3026 m	3046 mw	3043 w	3043 m	
3000 m	3005 w	2998 w	2995 w	v(SH)
2563 m	-	-	-	
1963 w	1958 w	1959 w	1955 w	Ober- und Kombinations- töne
1892 w	1897 w	-	1890 w	
1828 w	1819 w	1820 w	1824 w	
1778 w	1772 w	1769 w	1769 w	
1666 w	1660 w	1650 w	1650 w	
1587 s	1585 mw	1582 w	1585 m	
1567 w	1565 w	1556 w	-	v(CC) in plane
1485 s	1481 m	1474 m	1481 m	
1427 s	1427 s	1423 s	1426 s	v(CC) in plane
1330 m	1328 w	1328 w	1328 w	
1305 m	1301 w	1302 w	1301 w	δ(CH) in plane
1261 w	1261 w	1257 w	1260 w	
1185 m	1182 mw	1183 w	1186 w	
1160 w	1156 w	1154 w	1156 w	δ(CC) in plane
1112 s	1108 s	1108 s	1108 s	
1066 m	1064 w	1064 w	1064 w	δ(CH) in plane
1027 m	1027 w	1023 mw	1023 w	"
998 m	997 mw	993 m	996 m	δ(CC) in plane
795 w	-	-	-	δ Ring out of plane
739 s	738 m	738 s	741 s	δ(CH) out of plane
-	710 s	710 s	711 s	v(SiC), δ Ring out of plane
697 s	696 s	696 s	695 s	
682 s	678 m	678 s	676 s	δ Ring in plane
620 w	580 mw	583 w	572 w	v(SiC), δ Ring in plane
540 s	545 mw	549 w	531 m	v(SiS)
-	524 s	523 s	523 m	δ Ring in plane
492 s	494 s	490 s	490 m	
-	478 m	-	474 m	v(SS)
442 m	450 w	443 w	443 w	v(SS), δ Ring out of plane
424 m	430 w	429 w	427 w	δ Ring out of plane
-	353 m	352 m	350 w	"
298 w	299 w	288 w	278 w	δ Ring in plane
252 w	253 m	253 w	248 w	"
238 w	227 m	224 m	229 m	δ Ring out of plane
212 w	207 m	208 m	201 w	δ(CSiS)
-	167 m	170 m	169 m	δ(SiC ₃)

Tabelle 35: Ramanfrequenzen (cm^{-1}) von $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si})_2\text{S}_x$ ($X=2-4$)
und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$

Ph_3SiSH	x=2	x=3	x=4	Zuordnung
3059 (61)	3057 (62)	3056 (56)	3060 (67)	$\nu(\text{CH})$
2572 (19)	-	-	-	$\nu(\text{SH})$
1594 (37)	1595 (40)	1594 (42)	1596 (39)	$\nu(\text{CC})$ in plane
1575 (7)	1573 (9)	1574 (8)	1574 (6)	"
1194 (11)	1196 (10)	1196 (10)	1194 (8)	$\delta(\text{CH})$ in plane
1163 (15)	1164 (13)	1164 (10)	1166 (12)	"
-	1130 (7)	1130 (10)	1128 (6)	"
-	1117 (5)	1116 (7)	1120 (5)	"
1107 (11)	1105 (14)	1104 (15)	1104 (17)	$\delta(\text{CC})$ in plane
1034 (23)	1031 (29)	1032 (30)	1034 (29)	"
1005 (100)	1002 (100)	1002 (100)	1004 (100)	$\delta(\text{CC})$ in plane
-	931 (4)	928 (6)	930 (10)	
-	717 (3)	717 (5)	719 (4)	$\nu(\text{CS})$
688 (11)	684 (14)	683 (12)	683 (12)	$\nu(\text{SiC}), \delta$ Ring
624 (10)	625 (12)	624 (10)	625 (9)	$\nu(\text{SiC}), \delta$ Ring
541 (22)	542 (18)	539 (20)	538 (11)	$\nu(\text{SiS})$
-	492 (76)	489 (61)	480 (96)	$\nu(\text{SS})$
459 (8)	458 (7)	457 (3)	459 (6)	δ Ring in plane
-	-	438 (5)	434 (6)	$\nu(\text{SS})$
302 (33)	301 (23)	299 (13)	299 (18)	δ Ring in plane
261 (5)	250 (27)	251 (22)	249 (47)	"
243 (43)	241 (18)	-	238 (25)	δ Ring out of plane
-	234 (37)	233 (49)	230 (36)	$\delta(\text{CSS})$
214 (26)	217 (29)	215 (32)	215 (25)	$\delta(\text{CSiS})$
-	-	194 (34)	194 (34)	$\delta(\text{SSS})$
179 (23)	177 (33)	178 (39)	177 (23)	$\delta(\text{SiC}_3)$

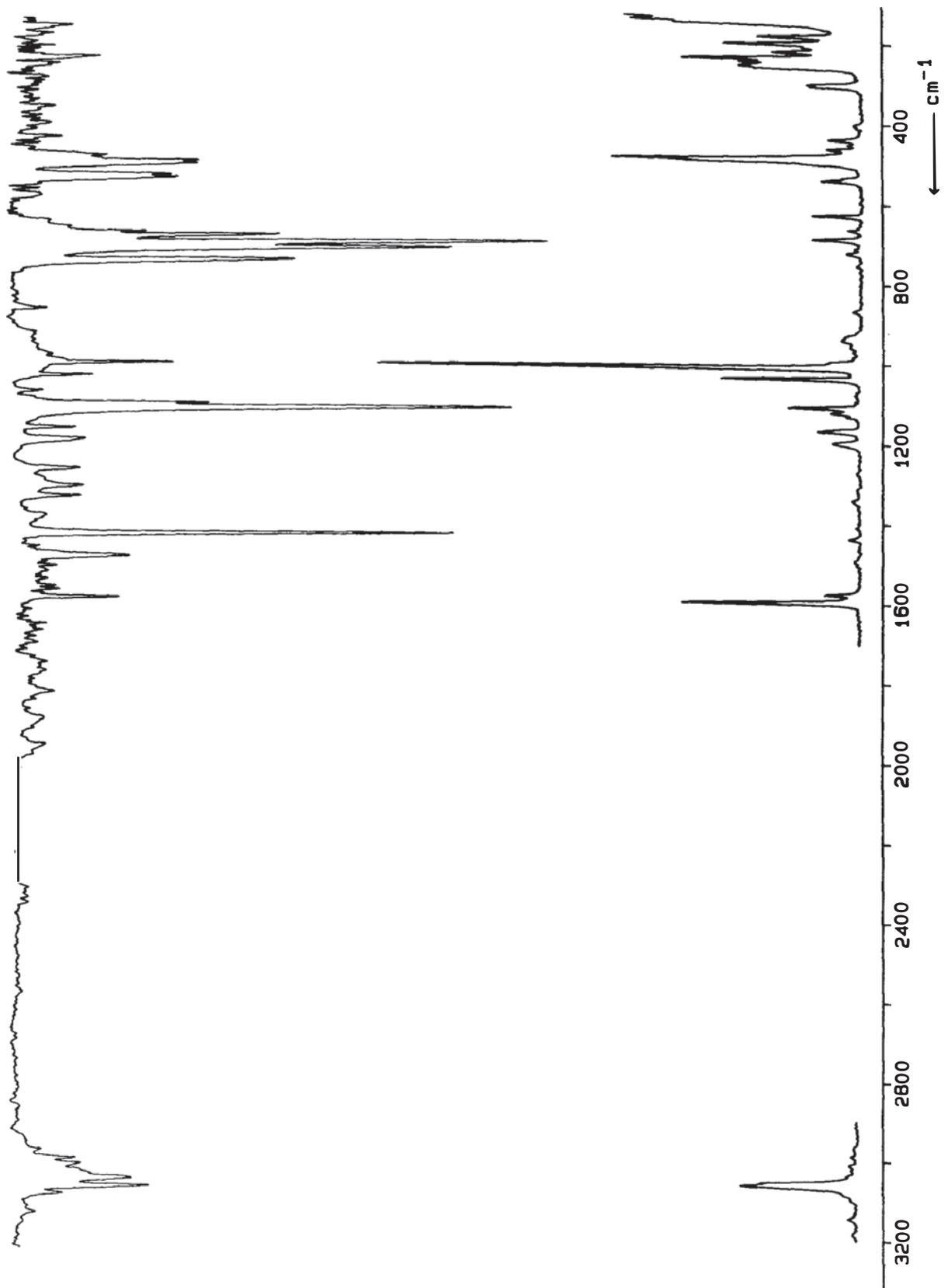


Abb. 26: IR- und Ramanspektrum von $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si})_4\text{S}_4$

5.3.4. Kristallstruktur von Bis(triphenylsilyl)tetrasulfan

Das $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Bestimmung der Atomparameter erfolgte nach direkten Methoden.

Die Geometrie der Triphenylsilangruppen und die Si-S-Bindungsabstände (Tab. 36) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen im $(C_6H_5)_3SiSH$ und $(C_6H_5)_3SiSBr$. Die S-S-Bindungslängen von 206,6(6), 202,5(6) und 205,8(6) pm sowie die S-S-Bindungswinkel von $108,1(3)^\circ$ und $108,7^\circ$ sind mit den in Tabelle 37 aufgeführten Verbindungen vergleichbar. Mit Ausnahme von $(C_{18}H_{37})_2S_4$ [34] und $(CF_3)_2S_4$ [35] sind die endständigen S-S-Bindungen (S1-S2, S3-S4) länger als die mittlere S-S-Bindung (S2-S3). Allen Tetrasulfanderivaten ist eine gauche-Konformation der Schwefelkette gemeinsam.

Für $(CN)_2S_4$, $(C_{18}H_{37})_2S_4$, $(CF_3)_2S_4$ und $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$ sind, je nach Stellung der endständigen Gruppen zu der Schwefelkette, drei Konformationen denkbar (Abbildung 28). Im $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$ liegt eine cis-trans- und im $(C_{18}H_{37})_2S_4$ eine trans-trans Konformation vor. Die räumlich ungünstige cis-cis Anordnung ist nur im $(CN)_2S_4$ zu finden. Die Struktur von $(CF_3)_2S_4$ wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt und aus den experimentellen Werten kann zwischen den drei Konformationen nicht unterschieden werden. Theoretische Rechnungen ergeben geringfügige Energieunterschiede von max. 3,4 kJ/mol zwischen den drei Konformeren, wobei dem trans-trans Konformeren die kleinste und dem cis-cis Konformeren die größte Energie zukommt [35].

Im Kristallgitter des $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$ (Abbildung 29) sind keine Abstände vorhanden, die deutlich unter der Summe der VanderWaals-Radien liegen.

Tabelle 36: Bindungslängen (pm), ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) und Torsionswinkel von $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$

S(1)-S(2)	206,6(6)	S(1)-Si(1)-C(111)	99,1(6)
S(2)-S(3)	202,5(6)	S(1)-Si(1)-C(121)	110,6(6)
S(3)-S(4)	205,8(6)	S(1)-Si(1)-C(131)	109,4(6)
Si(1)-S(1)	217,0(7)	C(111)-Si(1)-C(121)	111,2(8)
Si(2)-S(4)	218,0(6)	C(111)-Si(2)-C(131)	114,7(7)
Si(1)-C(111)	186(1)	C(121)-Si(2)-C(131)	111,3(8)
Si(1)-C(121)	183(1)	S(4)-Si(2)-C(211)	97,6(6)
Si(1)-C(131)	188(2)	S(4)-Si(2)-C(221)	110,5(6)
Si(2)-C(211)	185(2)	S(4)-Si(2)-C(231)	109,3(6)
Si(2)-C(221)	181(2)	C(211)-Si(2)-C(221)	113,4(8)
Si(2)-C(231)	186(2)	C(211)-Si(2)-C(231)	114,3(7)
C-C [*])	139(2)	C(221)-Si(2)-C(231)	110,8(8)
S(1)-S(2)-S(3)	108,1(3)	S(1)-S(2)-S(3)-S(4)	87,3(4)
S(2)-S(3)-S(4)	108,7(3)	Si(1)-S(1)-S(2)-S(3)	-109,2(3)
Si(1)-S(1)-S(2)	103,3(3)	Si(2)-S(4)-S(3)-S(2)	94,2(4)
Si(2)-S(4)-S(3)	103,2(3)		

*) Mittlere Bindungsabstände in den Phenylringen

Tabelle 37: Strukturdaten von Molekülen mit kettenförmigen S₄-Grundgerüsten; Bindungslängen

d (pm), Bindungswinkel α (°) und Torsionswinkel τ (°)

	d	d	d	α	α	τ
	S1-S2	S2-S3	S3-S4	S1-S2-S3	S2-S3-S4	S1-S2-S3-S4
(Ph ₃ Si) ₂ S ₄	206,6(6)	202,5(6)	205,8(6)	108,1(3)	108,7(3)	87,3(4)
[(CH ₃) ₄ S ₄] ²⁺ [25]	211,1(6)	202,3(5)	210,1(6)	100,7(2)	99,9(2)	90,0(3)
BaS ₄ O ₆ [126]	210	202	213	104	102	90
Na ₂ S ₄ O ₆ [127]	211,6(11)	201,9(10)	211,6(11)	103,8(5)	103,8(5)	90,4(10)
(CN) ₂ S ₄ [128]	206,1(4)	200,3(4)	206,1(4)	105,6(2)	105,6(2)	-85,0(3)
Na ₂ S ₄ [129]	207,4(1)	206,1(1)	207,4(1)	109,8(2)	109,8(2)	97,8(4)
BaS ₄ [130]	206,9(3)	206,3(3)	206,9(3)	104,0(1)	104,0(1)	76,2(2)
(C ₁₈ H ₃₇) ₂ S ₄ [34]	201,8(3)	206,0(4)	201,8(3)	105,3(1)	105,3(1)	-65,3(2)
(CF ₃) ₂ S ₄ [35]	203,5(3)	205,5(3)	203,5(3)	105,7(4)	105,7(4)	82,9(6)

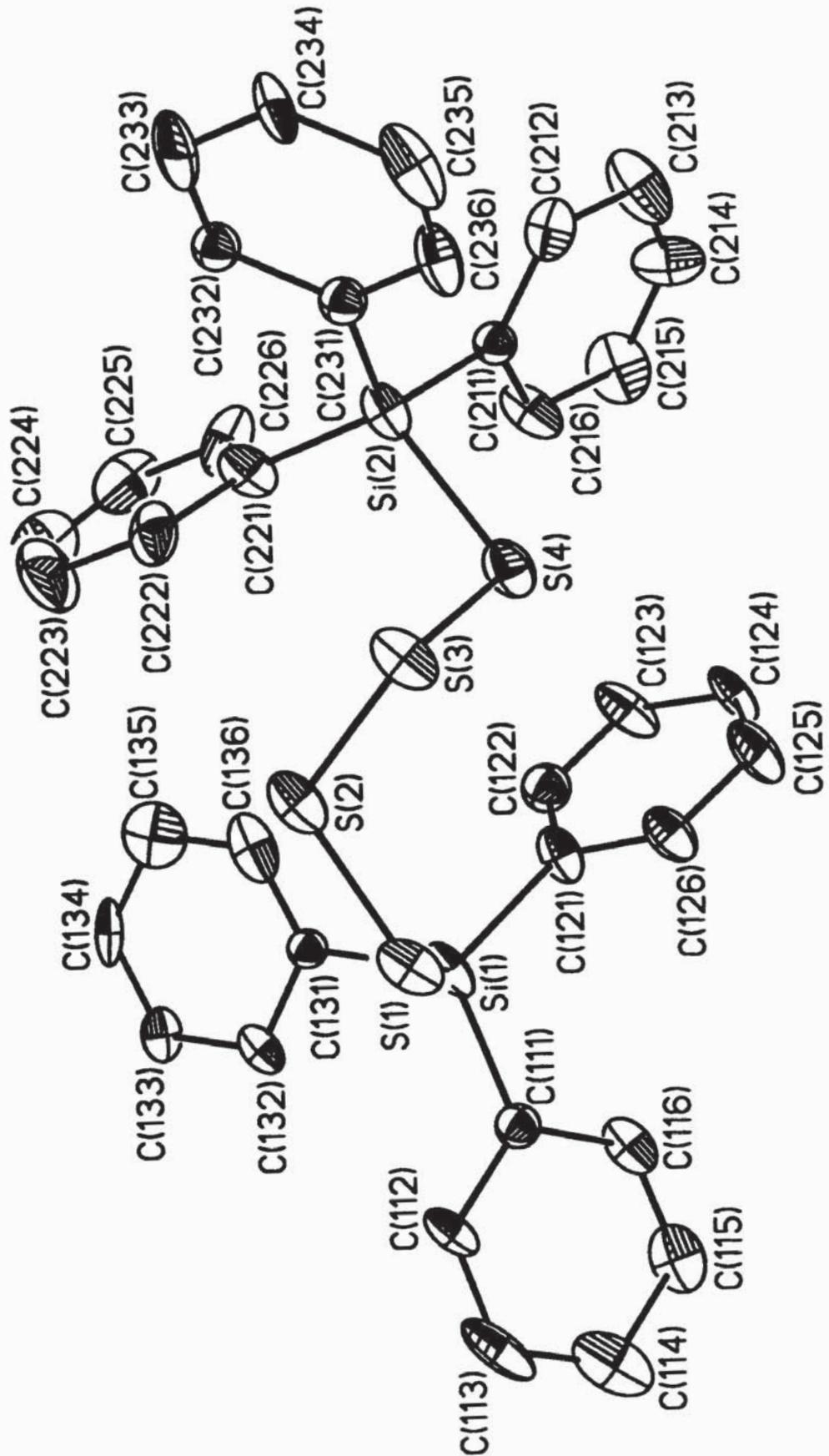
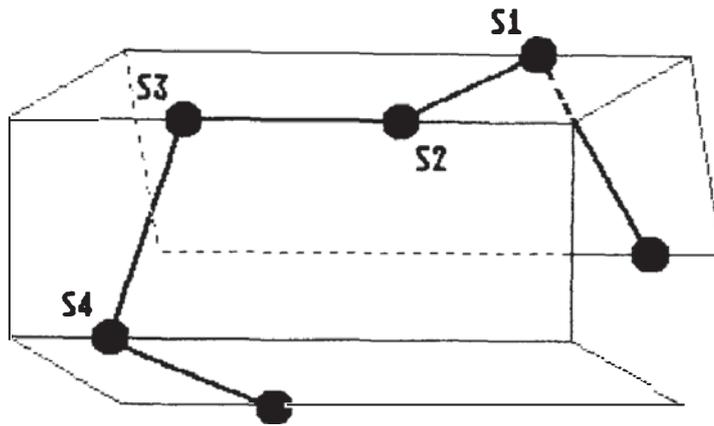
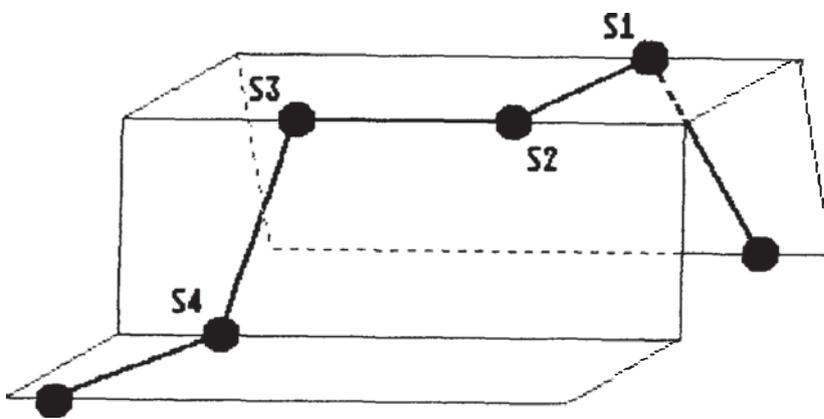


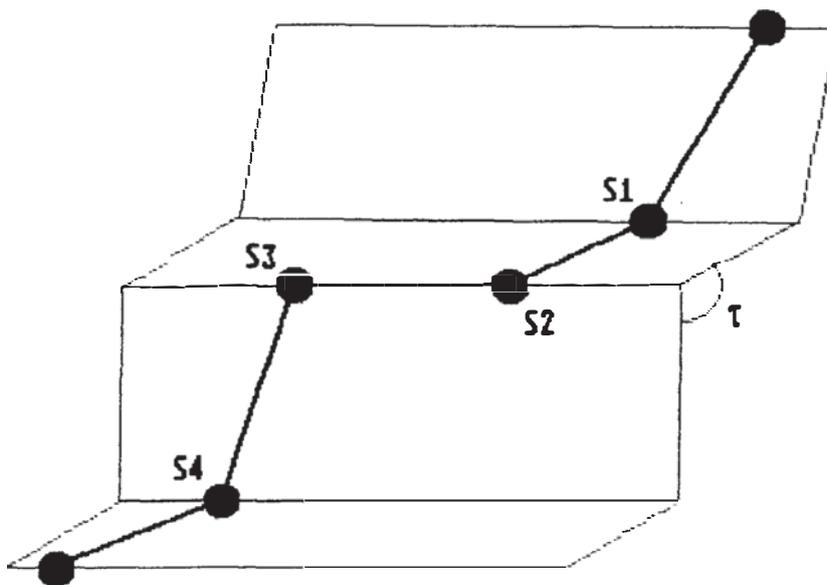
Abb. 27: Asymmetrische Einheit von $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$



cis-cis



cis-trans



trans-trans

Abb. 28: Mögliche Konformationen von Tetrasulfanen

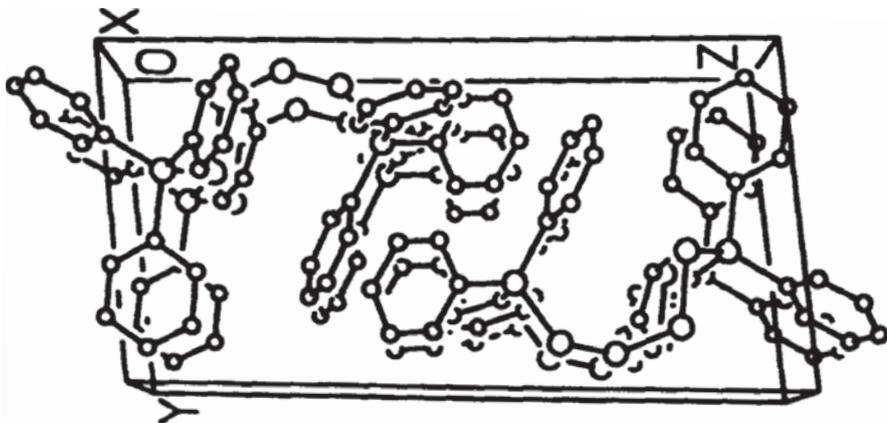
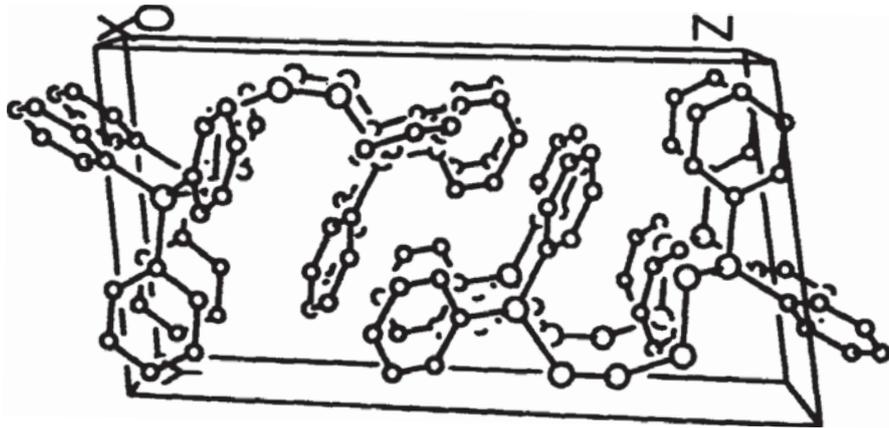


Abb. 29: Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von
 $((C_6H_5)_3Si)_2S_4$

6. Zusammenfassung

Durch Protonierung der Elementhydride AsH_3 , SbH_3 und SeH_2 im supersauren System HF/SbF_5 konnten die entsprechenden Oniumsalze bei Trockeneistemperatur in Substanz isoliert werden. Sie sind durch Schwingungsspektren charakterisiert, aus denen zuverlässige Valenzkraftfelder berechnet wurden. In der Reihe der Hexafluoroantimonate von NH_4^+ , PH_4^+ , AsH_4^+ , SbH_4^+ und OH_3^+ , SH_3^+ , SeH_3^+ wird eine Abnahme der thermischen Stabilität beobachtet, die mit der Abnahme der Basenstärke der Elementhydride einhergeht. $\text{SbH}_4^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{SeH}_3^+\text{SbF}_6^-$ sind in diesen Reihen mit Zersetzungspunkten von -70°C bzw. -60°C die letzten präparativ zugänglichen Oniumsalze.

Von den Halogenwasserstoffen können nur Oniumsalze von H_2F^+ hergestellt werden. Chlorwasserstoff reagiert mit dem System HF/SbF_5 nicht zum H_2Cl^+ -Salz. Statt einer Protonierung findet ein Halogenaustausch am Antimon statt, der über intermediäres $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbClF}_5^-$ letztendlich zu kristallinem SbCl_3F_2 führt, welches durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Das SbCl_3F_2 liegt im Festkörper tetramer über Fluoratome verbrückt vor.

Disulfan, welches im alkalischen Medium autokatalytisch zu Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfällt, bildet in den Supersäuren HF/AsF_5 und HF/SbF_5 die Mercaptosulfoniumsalze $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$ bzw. $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{SbF}_6^-$. Beide Verbindungen zerfallen oberhalb von -45°C zu Schwefel und Sulfoniumhexafluorometallaten. In den Schwingungsspektren der H_3S_2^+ -Salze tritt eine Fermiresonanz auf, die im $\text{D}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$ infolge der Isotopenverschiebung nicht mehr zustande kommt.

Die Oniumsalze lassen ein Synthesepotential vermuten, das für das $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ teilweise bestätigt werden konnte. Das Sulfoniumsalz reagiert mit Alkylschwefelchloriden unter Knüpfung von S-S-Bindungen bei gleichzeitiger HCl-Entwicklung. Auf diesem Wege konnte ein Trimethylthiosulfoniumsalz hergestellt werden, in welchem die kleinste Baueinheit einer dreidimensionalen Vernetzung von Schwefel mit Schwefel realisiert ist. Die Bildung von Trithiosulfoniumsalzen aus SCl_3^+ -Salzen und CH_3SH wird durch eine Umlagerungsreaktion einer Zwischenstufe verhindert. Die Umlagerungsreaktion findet nicht statt, wenn Ethanthiol und Isopropanthiol eingesetzt werden. Die neuen Trithiosulfoniumsalze sind in Lösung instabil und zerfallen unter Schwefeleliminierung zu Dithiosulfoniumsalzen.

In den Sulfoniumsalzen $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{R}^+\text{A}^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Cl}; x=1, \dots$) konnte mit einer Reaktionssequenz eine systematische Verlängerung der Sulfankette erreicht werden. Die Reaktionssequenz besteht aus einer Kondensation von SCl-funktionellen Sulfoniumsalzen mit H_2S unter HCl-Eliminierung. Die so gebildeten $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{H}^+$ -Salze können mit elementarem Chlor in Chlorthiosulfoniumsalze $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{Cl}^+$ -Salze überführt und für erneute Kondensationsreaktionen eingesetzt werden. Nach dieser Methode wurden die Salze $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ hergestellt.

Die Kondensation von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}^+\text{SbF}_6^-$ mit SCl_2 und S_2Cl_2 führt zu schwefelverbrückten Dikationen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}-\text{S}_x-\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{2+}$ ($x=1,2$). Die Salze zeichnen sich durch eine überraschend hohe thermische Stabilität aus.

Im $\text{SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ liegt bei Raumtemperatur eine Symmetrieeerniedrigung des Anions vor, welche bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet wird. Die Ursache für dieses Verhalten konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen geklärt werden. Bei 233 K liegt eine neue Modifikation des Salzes vor, in der, infolge kleinerer interionischer Wechselwirkungen, das Anion eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie besitzt.

Mit einer Substitutionsreaktion mit N-Halogensuccinimiden konnten aus Triphenylsilanthiol die Halogensulfane $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$ hergestellt werden. Beide Verbindungen zeichnen sich durch eine verhältnismäßig hohe Thermostabilität aus und könnten sich wegen ihrer Bifunktionalität als wertvolle Synthone für Schwefelverbindungen erweisen.

Mit Triphenylsilylgruppen können auch Polysulfane mit einer bemerkenswerten Stabilität hergestellt werden. Die Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-S}_3\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-S}_4\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gelingt durch eine Kondensation von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSNa}$ mit den Schwefelchloriden SCl_2 und S_2Cl_2 . Die Einkristallstrukturuntersuchung des Tetrasulfanderivates zeigt, daß die Schwefelkette eine gauche-Konfiguration besitzt, die ein typisches Strukturmerkmal aller Polysulfanverbindungen ist.

7. Experimentelles

7.1. Apparaturen und Meßmethoden

7.1.1. Vakuumapparaturen und Reaktoren

Die Handhabung von flüchtigen Verbindungen, die Glas nicht angreifen, erfolgt in Standardvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Fa. Young) [27]. Bei aggressiven Verbindungen werden Vakuumapparaturen aus Edelstahl mit Edelstahlstopfbuchsenventilen (Fa. Hoke) verwendet.

Reaktionen mit HF oder DF werden ausschließlich in speziellen Reaktoren aus Kel-F mit Ventilen, die ebenfalls aus Kel-F bestehen durchgeführt [131].

Die Handhabung von hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mittels Schlenktechnik.

7.1.2. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren von temperaturempfindlichen Feststoffen werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Tieftemperaturzelle zwischen CsBr-, Polyethylen- oder Siliciumscheiben ohne Verreibungsmittel gemessen [132]. Raumtemperaturbeständige Verbindungen wurden gelöst auf eine Siliciumscheibe aufgetragen und nach Verdampfen des Lösungsmittels vermessen. Gas-IR-Spektren von flüchtigen Substanzen wurden

in einer Gasküvette mit KBr- oder Silicium-Fenstern registriert.

Die Aufnahme von Ramanspektren raumtemperaturbeständiger Feststoffe erfolgt in abgeschmolzenen Glasröhrchen ($d = 1 \text{ mm}$). Temperaturempfindliche Substanzen werden in einer Tieftemperatur-Küvette aus Duranglas [131] ramanspektroskopisch untersucht. Polarisationspektren mit SO_2 als Lösungsmittel werden in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Kaltgasstrom (N_2) gemessen.

7.1.3. UV-VIS-Spektren

Die UV-VIS-Spektren werden in n -Hexan oder CCl_4 als Lösungsmittel in Quarzküvetten ($d = 10 \text{ mm}$) aufgenommen.

7.1.4. NMR-Spektren

Die Substanzen in entsprechenden Lösungsmitteln werden in abgeschmolzenen Glasröhrchen (^{19}F -NMR: $d = 4 \text{ mm}$; ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{75}As -NMR: $d = 8 \text{ mm}$), die mit einem Außenröhrchen ($d = 5 \text{ mm}$ bzw. 10 mm) mit d_6 -Aceton als Locksubstanz versehen sind, NMR-spektroskopisch untersucht. Als externer Standard wurden F11, TMS bzw. ein 5%-ige KAsF_6 -Lösung verwendet. Messungen mit HF als Lösungsmittel wurden in FEP-Röhrchen ($d = 8 \text{ mm}$) durchgeführt.

7.1.5. Massenspektren

Die Massenspektren von raumtemperaturbeständigen Substanzen werden nach Standardmethoden aufgenommen. Temperaturempfindliche Verbindungen wurden in einen kühlbaren Verdampfereinschub bei 173 K vorgelegt. Die Massenspektren wurden seriell mit steigender Temperatur aufgenommen.

7.1.6. Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle werden unter Schutzgas und gegebenenfalls unter Kühlung (200 K) in Glaskapillaren abgefüllt. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten am Nicolet R 3m/V Diffraktometer. Aus Rotationsaufnahmen wurden ca. 25 Reflexe ausgewählt, verfeinert und zur Bestimmung der Zellmetrik verwendet. Die Zellmetrik wurde mit Schwenkaufnahmen entlang der Kristallachsen überprüft. Angaben zur Datensammlung und den gelösten Einkristallröntgenstrukturen sind im Folgenden angegeben.

7.1.6.1. Antimondifluortrichlorid

Tabelle 38: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von SbCl_3F_2

Molmasse (g/mol)	266,11
Raumgruppe	I-4
a (pm)	1281,6(5)
c (pm)	758,1(6)
V (10^{-30} m^3)	1245(1)
Z	8
λ (pm)	71,073
F(000)	960
μ (mm^{-1})	5,67
Dichte (ber. Mg m^{-3})	2,839
Kristallabmessungen (mm)	0,30 x 0,32 x 0,42
Meßmethode	2θ - ω -Scans, Nicolet R3m/V
Meßtemperatur (K)	169
Meßbereich (hkl)	$-16 \leq h \leq 16$, $-1 \leq k \leq 16$, $-1 \leq l \leq 10$
Meßbereich 2θ	$2,0^\circ \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$
Reflexzahl vor/nach Mittelung	1763/1049
$R_{\text{int.}}$ /Reflexzahl mit $F \geq 5,0 \sigma(F)$	0,065/942
R (ungewichtet)	0,0746
S	3,14
Programme	SHELXTL Plus [133], MISSYM [134], PARST [135], PLATON [136]
Atomstreu Faktoren	aus [137]

7.1.6.2. Trichlorsulfoniumhexachloroantimonat

Tabelle 39: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $\beta\text{-SbCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$

Molmasse (g/mol)	472,887
Raumgruppe	C2/m
a (pm)	1405,5(3)
b (pm)	1055,1(2)
c (pm)	882,2(2)
β (°)	110,05(3)
V (10^{-30} m ³)	1229,0(5)
Z	4
λ (pm)	71,073
F(000)	880
μ (mm ⁻¹)	4,35
Dichte (ber. Mg m ⁻³)	2,5558
Kristallabmessungen (mm)	0,08 x 0,36 x 0,42
Meßmethode	2 θ - ω -Scans, Nicolet R3m/V
Meßtemperatur (K)	169
Meßbereich (hkl)	-12 \leq h \leq 0, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12
Meßbereich 2 θ	2,0° \leq 2 θ \leq 55,0°
Reflexzahl vor/nach Mittelung	3167/1490
R _{int.} /Reflexzahl mit F \geq 5,0 σ (F)	0,100/1364
R (ungewichtet)	0,092
S	3,8381
Programme	SHELX76[138], SCHAKAL[139], SHELXTL Plus [133], MISSYM[134] PARST[135], PLATON[136], SADIAN [140]
Atomstreu Faktoren	aus [137]

7.1.6.3. Triphenylsilanthiol

Tabelle 40: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $(C_6H_5)_3SiSH$

Molmasse (g/mol)	292,470
Raumgruppe	$P2_1/c$
a (pm)	1879,4(8)
b (pm)	966,3(5)
c (pm)	1845,2(9)
β ($^\circ$)	107,84(4)
V (10^{-30} m^3)	3190(3)
Z	8
λ (pm)	71,073
F(000)	1232
μ (mm^{-1})	0,2556
Dichte (ber. Mg m^{-3})	1,2180
Kristallabmessungen (mm)	0,30 x 0,72 x 0,72
Meßmethode	2θ - ω -Scans, Nicolet R3m/V
Meßtemperatur (K)	289
Meßbereich (hkl)	$0 \leq h \leq 22, \bar{1}\bar{2} \leq k \leq 12, \bar{2}\bar{3} \leq l \leq 23$
Meßbereich 2θ	$2,0^\circ \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$
Reflexzahl vor/nach Mittelung	12112/5459
$R_{\text{int.}}$ /Reflexzahl mit $F \geq 5,0 \sigma(F)$	0,061/4649
R (ungewichtet)	0,0514
S	1,86
Programme	SHELXTL Plus [133], SCHAKAL [139], MISSYM [134], PARST [135], PLATON [136], SADIAN [140]
Atomstreu Faktoren	aus [137]

7.1.6.4. Triphenylsilylsulfenylbromid

Tabelle 41: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $(C_6H_5)_3SiSBr$

Molmasse (g/mol)	371,366
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	899,3(8)
b (pm)	941,3(7)
c (pm)	1051,4(7)
α ($^\circ$)	109,88(5)
β ($^\circ$)	99,23(6)
γ ($^\circ$)	96,78(6)
V (10^{-30} m^3)	812(1)
Z	2
λ (pm)	71,073
F(000)	376
μ (mm^{-1})	2,69
Dichte (ber. Mg m^{-3})	1,519
Kristallabmessungen (mm)	0,50 x 0,14 x 0,06
Meßmethode	2θ - ω -Scans, Nicolet R3m/V
Meßtemperatur (K)	169
Meßbereich (hkl)	$\bar{1}\bar{1} \leq h \leq 0, \bar{1}\bar{2} \leq k \leq 12, \bar{1}\bar{3} \leq l \leq 13$
Meßbereich 2θ	$2,0^\circ \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$
Reflexzahl vor/nach Mittelung	3436/2885
$R_{\text{int.}}$ /Reflexzahl mit $F \geq 5,0\sigma(F)$	0,0239/1655
R (ungewichtet)	0,049
S	0,7864
Programme	SHELXTL Plus [133], SCHAKAL [139], MISSYM [134], PARST [135], PLATON [136], SADIAN [140]
Atomstreu Faktoren	aus [137]

7.1.6.5. Bis(triphenylsilyl)tetrasulfan

Tabelle 42: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{S}_4$

Molmasse (g/mol)	647,04
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	943,6(6)
b (pm)	945,7(5)
c (pm)	1881,7(12)
α ($^\circ$)	82,11(5)
β ($^\circ$)	78,95(5)
γ ($^\circ$)	83,15(5)
V (10^{-30} m^3)	1625(2)
Z	2
λ (pm)	71,073
F(000)	880
μ (mm^{-1})	0,38
Dichte (ber. Mg m^{-3})	1,322
Kristallabmessungen (mm)	0,20 x 0,36 x 0,52
Meßmethode	2θ - ω -Scans, Nicolet R3m/V
Meßtemperatur (K)	169
Meßbereich (hkl)	$0 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -19 \leq l \leq 19$
Meßbereich 2θ	$2,0^\circ \leq 2\theta \leq 45,0^\circ$
Reflexzahl vor/nach Mittelung	4782/4268
$R_{\text{int.}}$ /Reflexzahl mit $F \geq 4,0 \sigma(F)$	0,064/2094
R (ungewichtet)	0,099
S	1,03
Programme	SHELXTL Plus [133], MISSYM[134] PARST[135], PLATON[136]
Atomstreu Faktoren	aus [137]

7.1.7. Chemische Analysen

Die quantitative Bestimmung von Schwefel (als SO_4^{2-}) sowie Cl^- und F^- erfolgt mit Ionenchromatographie. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes werden die Proben mit Natrium aufgeschlossen und mit Königswasser zum SO_4^{2-} oxidiert. Die Bestimmung des Chlorgehaltes in SbCl_6^- -Salzen erfolgt nach Aufschluß mit 30%-iger ethanolischer KOH-Lsg. Arsen und Antimon werden mit der ICP bestimmt. Hierzu müssen die komplexen Anionen AsF_6^- und SbF_6^- nicht aufgeschlossen werden.

7.2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tabelle 43 sind die Literaturvorschriften und Reinigungsmethoden der Ausgangsverbindungen zusammengefaßt. Neue und stark modifizierte Darstellungsmethoden sind gesondert beschrieben. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden [141].

Tabelle 43: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Substanz	Darstellung/Reinigung	Lit.
HF (Bayer)	Trocknung mit F_2	[14]
DF	aus CaF_2 und D_2SO_4 , Trocknung mit F_2	[30]
AsF_5	aus den Elementen, Reinigung durch fraktionierende Kondensation	[30]

Fortsetzung Tabelle 43

Substanz	Darstellung/Reinigung	Lit.
SbF ₅ (Merck)	Reinigung durch zweifache Destillation	
D ₂ SO ₄	aus SO ₃ und D ₂ O	[30]
D ₂ O (Merck)		
F ₂	von Prof. Dr. mult. A. Haas	
AsH ₃	aus Zn ₃ As ₂ und verd H ₂ SO ₄	[30]
AsD ₃	aus Zn ₃ As ₂ und verd. D ₂ SO ₄	[30]
Zn ₃ As ₂	aus Zn und As in Glasampulle	[30]
Zn (Merck)		
As (Merck)		
SbH ₃	aus Mg ₃ Sb ₂ und verd. H ₂ SO ₄	[30]
SbD ₃	aus Mg ₃ Sb ₂ und verd. H ₂ SO ₄	[30]
Mg ₃ Sb ₂	aus Mg und Sb in Glasampulle	[30]
Mg (Merck)		
Sb (Merck)		
H ₂ S (Messer Griesheim)	Reinigung durch fraktionierende Kondensation	
D ₂ S	aus Al ₂ S ₃ und D ₂ O	[30]
Al ₂ S ₃ (Alfa)		
³⁴ S ₈ (Monsanto)		
H ₂ Se	aus Al ₂ Se ₃ und H ₂ O	[30]
D ₂ Se	aus Al ₂ Se ₃ und D ₂ O	[30]
Al ₂ Se ₃	aus Al und Se im Tiegel	[30]
Al (Merck)		
Se (Fluka)		

Fortsetzung Tabelle 43

Substanz	Darstellung/Reinigung	Lit.
H ₂ Te	aus Al ₂ Te ₃ und verd. HCl	[30]
Al ₂ Te	aus Al und Te	[30]
Te (Merck)		
H ₂ S ₂	von Prof. Dr. H. Hahn	
(CH ₃) ₂ S ₂ (Merck)	Reinigung durch frakt. Destillation	
1,6-Dichlorhexan (Fluka)		
CH ₃ I (Fluka)		
CD ₃ I	aus CD ₃ OD und PI ₃	[141]
CD ₃ OD (Merck)		
¹³ CH ₃ I	aus ¹³ CH ₃ OH und PI ₃	[141]
¹³ CH ₃ OH (Merck)		
(C ₆ H ₅) ₃ SiSH	aus (C ₆ H ₅) ₃ SiH und S ₈	[112]
(C ₆ H ₅) ₃ Si ³⁴ SH	aus (C ₆ H ₅) ₃ SiH und ³⁴ S ₈	[112]
(C ₆ H ₅) ₃ SiH	aus Cl ₃ SiH und C ₆ H ₅ MgBr	[142]
Cl ₃ SiH (Merck)		
C ₆ H ₅ Br (Fluka)	Reinigung durch Destillation	
(C ₆ H ₅) ₃ SiSNa	aus (C ₆ H ₅) ₃ SiSH und Na	[111]
(C ₆ H ₅) ₃ Si ³⁴ SNa	aus (C ₆ H ₅) ₃ Si ³⁴ SH und Na	[111]
(C ₆ H ₅) ₃ SiSCD ₃	aus (C ₆ H ₅) ₃ SiSNa + CD ₃ I	[111]
(C ₆ H ₅) ₃ Si ¹³ CH ₃	aus (C ₆ H ₅) ₃ SiSNa + ¹³ CH ₃ I	[111]
(C ₆ H ₅) ₃ Si ³⁴ SCH ₃	aus (C ₆ H ₅) ₃ Si ³⁴ SNa + CH ₃ I	[111]
Cl ₂ (Preussag)	Trocknung über CaO	
C ₂ H ₅ SCl	aus (C ₂ H ₅) ₂ S ₂ und SO ₂ Cl ₂	[143]
(C ₂ H ₅) ₂ S ₂ (Aldrich)		

Fortsetzung Tabelle 43

Substanz	Darstellung/Reinigung	Lit.
SO ₂ Cl ₂ (Fluka)	Reinigung durch Destillation	
SCl ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	aus SCl ₂ , SO ₂ Cl ₂ und SbCl ₅	[144]
SbCl ₅ (Merck)		
CH ₃ SH (Merck)		
(CH ₃) ₂ S (Merck)	Reinigung durch Destillation	
C ₂ H ₅ SH (Merck)	Reinigung durch Destillation	
i-C ₃ H ₇ SH (Merck)	Reinigung durch Destillation	
CH ₃ SOCl	aus (CH ₃) ₂ S ₂ , CH ₃ COOH und Cl ₂	[145]
C ₆ H ₅ SOCl	aus C ₆ H ₅ SOOH und SOCl ₂	[146]
C ₆ H ₅ SOOH	aus C ₆ H ₅ SOONa und HCl in CH ₃ OH	
C ₆ H ₅ SOONa (Merck)		
(CH ₃) ₂ SSCl ⁺ SbF ₆ ⁻		[24]
(CH ₃) ₂ SH ⁺ SbF ₆ ⁻		[20]
(CH ₃) ₂ SSH ⁺ SbCl ₆ ⁻		[28]
(C ₂ H ₅) ₂ SH ⁺ SbF ₆ ⁻	analog zu (CH ₃) ₂ SH ⁺ SbF ₆ ⁻	[20]
((C ₆ H ₅) ₃ SiS) ₂		[111]
N-Cl-Succinimid (Merck)		
N-Br-Succinimid (Merck)		
N-I-Succinimid (Merck)		
SCl ₂ (Merck)	Reinigung durch frakt. Destillation	
S ₂ Cl ₂ (Merck)	Reinigung durch frakt. Destillation	
(CH ₃) ₂ O (Merck)		
SO ₂ (Hoechst)	Trocknung über CaH ₂	

7.2.1. Darstellung von H_2^{34}S und D_2^{34}S

In einem Schlenkrohr werden 100 mg (2,94 mmol) $^{34}\text{S}_8$, 50 mg Kieselgur und 300 mg festes Paraffin gegeben. Am oberen Ende des Schlenkrohres wird ein Glaswollebausch hineingegeben. An das Schlenkrohr ist eine mit Stickstoff gekühlte Falle und ein Gasblasenzähler angeschlossen. Durch das System wird Stickstoff geleitet. Das Gemisch wird langsam zum Schmelzen gebracht und anschließend ca. 15 min zum gelinden Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das System evakuiert und der Schwefelwasserstoff bei -70 bis -60°C in eine abschmelzbare Ampulle kondensiert. Man erhält 90 mg (85% d. Th.) Schwefelwasserstoff.

In eine Glasampulle werden 250 mg D_2O und 1 mmol H_2^{34}S inkondensiert und aufgetaut. Das Wasser wird durch kondensieren über ein mit P_2O_5 gefülltes Rohr entfernt. Nach einmaliger Wiederholung wird ein Deuterierungsgrad von 99,5% und eine Ausbeute von 90% an D_2^{34}S erreicht.

7.2.2. Darstellung von CH_3SCl

In einen 100ml Zweihalskolben mit Argon-T-Stück werden 0,1 mol (9,4 g = 8,89 ml) $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ in 30 ml 1,6-Dichlorhexan vorgelegt. Bei 253 K bis 258 K wird 0,1 mol (13,5 g = 8,1 ml) SO_2Cl_2 innerhalb von 15 min. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 3 h unter Rühren auf Raumtemp. gebracht, wobei der Hauptteil an entstandenem SO_2 entweicht. Verbleibendes SO_2 und das Produkt werden vorsichtig vom

Lösungsmittel über eine gekühlte Vigreux-Kolonnen abkondensiert bis eine hellgelbe Lösung verbleibt. Das SO_2 wird bei 195 K im Hochvakuum über Nacht abgezogen. Bei 250 K bis 260 K wird das Produkt in ein Vorratsgefäß kondensiert. Das CH_3SCl wird bei 77 K aufbewahrt. Bei Raumtemperatur zerfällt es innerhalb weniger Tage.

7.2.3. Darstellung von $^{13}\text{CH}_3\text{SCl}$, CD_3SCl und $\text{CH}_3^{34}\text{SCl}$

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 2 mmol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiS}^{13}\text{CH}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSCD}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^{34}\text{SCH}_3$ und 0,95 mmol Iod vorgelegt. Auf das Gemisch wird 1 g Dimethylether kondensiert und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend wird das entstandene Dimethyldisulfid und das Lösungsmittel abkondensiert. Der Dimethylether wird bei 203 K abgepumpt. Zum verbleibendem Dimethyldisulfid wird 0,5 g SO_2 und die äquimolare Menge an Chlor kondensiert und bei 233 K 5 Min. gerührt. Anschließend wird bei 195 K das SO_2 über Nacht abgepumpt. Das orangefarbene Methylsulfenylchlorid verbleibt mit einer Gesamtausbeute von ca. 90% d. Th..

7.3. Arbeitsvorschriften

7.3.1. Reaktionen mit dem System HF/MF₅

7.3.1.1. Darstellung der Arsonium- und Stiboniumhexafluorometallate

In einem mit Fluor getrockneten 30-ml-Kel-F-Reaktor wird 1 mmol SbF₅ (bzw. AsF₅) in 3 g HF oder DF gelöst. Nach Aufkondensieren von 1 mmol AsH₃ bzw. AsD₃ wird das Reaktionsgemisch langsam auf 193 K erwärmt. Das Arsoniumsalz fällt beim Auftauen als farbloser Feststoff aus. Überschüssiges HF oder DF wird bei 193 K im dynamischen Vakuum abgepumpt. Das SbH₄⁺SbF₆⁻ und SbD₄⁺SbF₆⁻ wird analog hergestellt. Die Zersetzungspunkte der Salze betragen: AsH₄⁺SbF₆⁻ 233 K, AsH₄⁺AsF₆⁻ 198 K und SbH₄⁺SbF₆⁻ 203 K. Sie sind hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. AsH₄⁺SbF₆⁻ ist in HF bei 233 K mäßig löslich und in Lösung bis +10°C beständig.

Analyse von AsH₄⁺SbF₆⁻; gef. (ber.): As 23,1 % (23,8%),

Sb 39,0% (38,7%)

Analyse von SbH₄⁺SbF₆⁻; gef. (ber.): Sb 68,1% (67,3%)

7.3.1.2. Darstellung der Sulfonium- und Selenoniumhexafluoroantimonate

Die Darstellung von H₃³²S⁺SbF₆⁻, D₃³²S⁺SbF₆⁻, H₃³⁴S⁺SbF₆⁻, D₃³⁴S⁺SbF₆⁻, H₃Se⁺SbF₆⁻ und D₃Se⁺SbF₆⁻ erfolgt analog zum AsH₄⁺SbF₆⁻. Die Sulfoniumsalze sind bei Raumtemperatur in

HCl-konditionierten Glasgefäßen kurzzeitig haltbar. Sie sind in Fluorwasserstoff mäßig löslich. Die Selenoniumsalze sind bis 213 K beständig. Sie sind unlöslich in Fluorwasserstoff und mit Lösungsmitteln wie SO_2 , CH_2Cl_2 findet Zersetzung statt.

7.3.1.3. Reaktion von H_2Te mit dem System HF/SbF_5

H_2Te wurde mit dem System HF/MF_5 analog zu H_2Se umgesetzt. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches wird jedoch der spontaner Zerfall von H_2Te in die Elemente beobachtet.

7.3.1.4. Reaktion von HCl mit dem System HF/SbF_5

In einem 30ml-Kel-F-Reaktor werden 430 mg (2 mmol) SbF_5 in 2 g HF gelöst. Auf das Gemisch werden 73 mg (2 mmol) HCl bei 77 K kondensiert und langsam auf 195 K erwärmt. Nach 1 h Rühren wird überschüssiges HF bei 195 K im dynamischen Vakuum abgepumpt. Man erhält 540 mg eines farblosen Salzes. Analyse, gef.(ber.): Sb 44,6% (44,72%); Cl 12,9% (13,02%); F 42% (41,88%).

Das bis -50°C beständige Salz zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Bildung von SbF_5 , HCl und HF im Verhältnis 1:1:1.

7.3.1.5. Darstellung von SbCl_3F_2

In einem 30ml-Kel-F-Reaktor werden zu einem Gemisch von

216 mg (1 mmol) SbF_5 und 2 g HF bei 77 K 110 mg (3 mmol) HCl kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 233 K erwärmt und 48 h gerührt. Das farblose SbCl_3F_2 fällt während dieser Zeit langsam in Form von quaderförmigen Kristallen aus. Der Fluorwasserstoff wird bei 213 K im dynamischen Vakuum abgepumpt.

Elementaranalyse, gef.(ber.): Sb 45,6% (45,75%); Cl 39,8% (39,97%); F 14,6 % (14,28%).

7.3.1.6. Darstellung der Mercaptosulfoniumhexafluorometallate

In einem 30ml-Kel-F-Reaktor werden 220 mg (1 mmol) SbF_5 bzw. 170 mg (1 mmol) AsF_5 in 2 g HF gelöst. Auf das Gemisch werden 66 mg (1 mmol) H_2S_2 bei 77 K kondensiert und langsam auf 213 K erwärmt. Nach 1 h Rühren wird überschüssiges HF bei 213 K im dynamischen Vakuum abgepumpt. Man erhält die Mercaptosulfoniumsalze als farblose in HF unlösliche Feststoffe, die bis 233 K beständig sind. Analyse von $\text{H}_3\text{S}_2^+\text{AsF}_6^-$, gef.(ber.): As 29,8% (29,26%); S 24,4% (25,01%).

Das d_3 -Isotopomere wurde abweichend von o. g. Vorschrift hergestellt.

33 mg (0,5 mmol) H_2S_2 werden mit 2 g (95 mmol) DF 2 h geschüttelt. Dadurch erhält man für das Disulfan einen Deuterierungsgrad von 99%. Das Gemisch wird eingefroren und bei 77 K mit ca. 1 g DF überschichtet. Nach Aufkondensieren von 100 mg (0,6 mmol) AsF_5 wird das Gemisch langsam auf 213 K gebracht. Die weitere Aufarbeitung wird wie o. g. durchgeführt.

7.3.2. Darstellung der Sulfoniumsalze

7.3.2.1. Darstellung der Tri(methylthio)sulfoniumhexafluoroantimonate

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 270 mg (1 mmol) $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ vorgelegt und 410 mg (5 mmol) CH_3SCl bei 77 K hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 213 K gebracht und 15 min. gerührt. Anschließend wird entstandenes HCl und überschüssiges CH_3SCl bei 228 K abgepumpt. Man erhält das Tri(methylthio)sulfoniumsalz in nahezu quantitativer Ausbeute als farblosen hydrolyseempfindlichen Feststoff, der bis 281 K beständig ist. Das Salz ist in SO_2 gut löslich. In Lösung erfolgt schon bei 230 K Zersetzung unter Bildung von elementarem Schwefel. Analyse von $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$, gef.(ber.): Sb 29,2% (29,76%); S 30,5% (31,35%).

Die Isotopomeren Salze $(\text{CH}_3^{32}\text{S})_3^{34}\text{S}^+\text{SbF}_6^-$, $(\text{CH}_3^{34}\text{S})_3^{32}\text{S}^+\text{SbF}_6^-$, $(^{13}\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$, $(\text{CD}_3\text{S})_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ wurden durch Umsetzungen von entsprechend isotopiertem CH_3SCl bzw. $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ im 0,2 mmol Maßstab erhalten.

7.3.2.2. Darstellung von Tri(ethylthio)sulfoniumhexafluoroantimonat

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 270 mg (1 mmol) $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ vorgelegt und 480 mg (5 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCl}$ bei 77 K hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 213 K gebracht und 30 min. gerührt. Anschließend wird entstandenes HCl und

überschüssiges C_2H_5SCl bei 243 K abgepumpt. Man erhält das Tri(ethylthio)sulfoniumsalz in nahezu quantitativer Ausbeute als farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff, der bis 273 K beständig ist. Das Salz ist in SO_2 mäßig löslich. In Lösung erfolgt bei 220 K Zersetzung unter Bildung von elementarem Schwefel. 1H -NMR: 1,94 ppm (3H) t 7 Hz; 3,83 ppm (2H) t 7Hz.

7.3.2.3. Darstellung von Tri(ethylthio)sulfonium- und Tri(isopropylthio)sulfoniumhexachloroantimonat

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 950 mg (2 mmol) $SCl_3^+SbCl_6^-$ und ca. 5 ml SO_2 vorgelegt und 380 mg (6 mmol) C_2H_5SH bzw. 460 mg (6 mmol) Isopropanthiol bei 77 K hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 213 K gebracht und 3 h gerührt. Anschließend wird entstandenes HCl und das Lösungsmittel bei 213 K abgepumpt. Man erhält die Tri(alkylthio)sulfoniumsalze in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose bis hellgelbe, hydrolyseempfindliche Feststoffe, die bis 253 K (ethyl) bzw. 243 K (isopropyl) beständig sind. Das Ethylderivat ist mäßig, das Isopropylderivat schlecht löslich in SO_2 . 1H -NMR($S(SC_2H_5)_3^+SbCl_6^-$): 1,89 ppm (3H) t 7 Hz; 3,96 ppm (2H) q 7Hz.

7.3.2.4. Reaktion von Sulfoniumhexafluoroantimonat mit Methyl- und Phenylsulfinsäurechlorid

Die Umsetzung von $SH_3^+SbF_6^-$ mit CH_3SOCl wurde mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und ohne Lösungsmittel durchgeführt. Im

Temperaturbereich von 213 K bis Raumtemperatur findet keine Reaktion statt. Bei Raumtemperatur findet Zersetzung von $\text{SH}_3^+\text{SbF}_6^-$ unter Bildung von Antimonsulfid statt. Die Umsetzung mit Phenylsulfinsäurechlorid führt zum gleichen Ergebnis.

7.3.2.5. Darstellung von Dimethyl(mercaptothio)sulfoniumhexafluoroantimonat

In eine 10 ml Glasampulle wird unter Schutzgas 365 mg (1 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ vorgelegt und ca. 0,5 g H_2S bzw. D_2S bei 77 K hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 195 K gebracht und über Nacht gerührt. Entstandenes HCl und überschüssiges H_2S wird bei 195 K abgepumpt. Das zurückbleibende Salz ist bis 213 K beständig. Es ist in SO_2 , CH_2Cl_2 und Diethylether unlöslich.

7.3.2.6. Reaktionen von Mercaptosulfoniumsalzen mit Chlor

Die Sulfoniumsalze $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{SbF}_6^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ wurden bei 195 K mit der äquimolaren Menge an Chlor bei zweistündigem Rühren umgesetzt. In allen Fällen wurde die Bildung von HCl (IR-spektroskopisch nachgewiesen) beobachtet. Nach Abpumpen von HCl und überschüssigem Chlor wurden jeweils die Sulfoniumsalze $(\text{CH}_3)_2\text{SCl}^+\text{SbF}_6^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbCl}_6^-$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCl}^+\text{SbF}_6^-$ ramanspektroskopisch nachgewiesen. Eine Spaltung der S-S-Bindung in den Mercaptosulfoniumsalzen wurde nicht festgestellt.

7.3.2.7. Darstellung von Dimethyl(methylthio)sulfonium- hexachloroantimonat

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 860 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ vorgelegt und bei 77 K 0,5 g CH_3SCl hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 195 K gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend wird entstandenes HCl und überschüssiges CH_3SCl bei 243 K abgepumpt. Man erhält das $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ in nahezu quantitativer Ausbeute als hellgelben, hydrolyseempfindlichen Feststoff, der bis 258 K beständig ist. Das Salz ist in SO_2 gut löslich.

7.3.2.8. Darstellung von μ -Schwefelbis(diethylsulfonium- hexafluoroantimonaten)

In ein 20 ml Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden zu 660 mg (2 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}^+\text{SbF}_6^-$ ca. 2 g SO_2 und 100 mg (1 mmol) SCl_2 bzw. 135 mg (1 mmol) S_2Cl_2 bei 77 K kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und 10 min. gerührt. Anschließend wird entstandenes HCl und das SO_2 bei 233 K abgepumpt. Man erhält das $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ als farblosen, schwach hydrolyseempfindlichen Feststoff. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_3^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ hat einen Zersetzungspunkt von 400 K. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{S}_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2$ schmilzt bei 328 K und zersetzt sich erst bei ca. 420 K. Beide Salze sind in SO_2 gut löslich.

7.3.2.9. Einkristalle von Trichlorsulfoniumhexachloroantimonat

In einem Zweischenkelgefäß werden bei 233 K ca. 2 ml einer gesättigten Lösung von SbCl_6^- in SO_2 hergestellt. Durch diskontinuierliches Abpumpen des Lösungsmittels wird die Lösung innerhalb von zwei Wochen auf ca. halbes Volumen eingengt. Die Kristalle werden durch Abdekantieren entfernt und im dynamischen Vakuum von anhaftender Lösung befreit.

7.3.3. Darstellung der Triphenylsilylsulfanderivate

7.3.3.1. Einkristalle von Triphenylsilanthiol

Unter Schutzgas werden 1,46 g (5 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ in einem Gemisch aus 1 ml n-Hexan und 0,8 ml Benzol bei 55 °C gelöst. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wachsen farblose Kristalle mit monoklinem Habitus.

UV-VIS-Spektrum λ_{max} (nm): 197; 223; 265

^{13}C -NMR (ppm): 127,8; 129,8; 134,2; 135,2

^1H -NMR (ppm): 0,48 s (1H); 6,14 m (9H); 6,69 m (6H)

^{29}Si -NMR (ppm): +3,0

7.3.3.2. Darstellung von Triphenylsilylsulfenylbromid

In einem 100 ml Kolben werden unter Schutzgas zu einer Lösung von 2,92 g (10 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ in 50 ml abs. Tetrachlormethan 1,78 g (10 mmol) N-Bromsuccinimid gegeben und 45 min. bei Raumtemperatur gerührt. Das Succinimid wird von

der orangefarbenen Lösung durch Filtrieren (G3-Fritte) unter Schutzgas entfernt. Aus der Lösung erhält man durch Abpumpen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum 3,54 g (95 % d. Th.) orangefarbenes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$. Das Produkt ist bei -20°C einige Monate, bei Raumtemperatur einige Tage haltbar und zersetzt sich bei 80°C zu Schwefel und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ ist bei Raumtemperatur in CCl_4 und Benzol gut (160 mg/ml bzw. 100 mg/ml), in Toluol und Xylol mäßig (30 mg/ml) und in n-Hexan schlecht löslich (5 mg/ml). In schwach polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan findet innerhalb einiger Minuten eine vollständige Zersetzung zu S_8 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ statt. Aus einer gesättigten Xylollösung erhält man durch Abpumpen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur Einkristalle in Form von dünnen quaderförmigen Blättchen.

Analyse: Schwefel/Halogen 1:1,03

UV-VIS-Spektrum λ_{max} (nm): 195; 220; 263; 383

^{13}C -NMR (ppm): 128,1; 130,7; 131,1; 135,9

^1H -NMR (ppm): 6,57 m (9H); 6,81 m (6H)

^{29}Si -NMR (ppm): -1,0

7.3.3.3. Darstellung von Triphenylsilylsulfenyliodid

Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiI}$ wird analog zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSBr}$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH}$ und N-Iodsuccinimid hergestellt. Die Reaktionszeit beträgt 20 min., das Lösungsmittel wird bei -30°C abgepumpt, die Ausbeute an rotbraunem Produkt beträgt 91% d. Th.. Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSI}$ ist in CCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur einige

Stunden beständig, als Feststoff zersetzt es sich bei -10°C unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiI}$ und Schwefel.

Analyse: Schwefel/Halogen 1:0,98

UV-VIS-Spektrum λ_{max} (nm): 196; 225; 260; 429

7.3.3.4. Darstellung von Bis(triphenylsilyl)trisulfan

In einem 50 ml Kolben werden 1 g (3,18 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSNa}$ und 10 ml abs. Benzol vorgelegt. Zu dem Gemisch wird unter Rühren innerhalb von ca. 10 min. eine Lösung von 164 mg (1,59 mmol) SCl_2 in 10 ml abs. Benzol zugetropft. Nach der Zugabe entsteht eine klare Lösung aus der über Nacht NaCl ausfällt. Nach Abziehen des Lsgm. im Vakuum wird das Produkt in 15 ml CS_2 aufgenommen, das NaCl abfiltriert und das CS_2 im Vakuum abgezogen. Man erhält 830 mg (85% d. Th.) Trisulfan mit einem Schmelzpunkt von 425 K.

UV-VIS-Spektrum λ_{max} (nm): 194; 223; 266

^{13}C -NMR (ppm): 128,2; 130,4; 132,3; 136,3

^1H -NMR (ppm): 6,57 m (9H); 6,78 m (6H)

7.3.3.5. Darstellung von Bis(triphenylsilyl)tetrasulfan

Das Tetrasulfan wird analog aus S_2Cl_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSNa}$ hergestellt. Die Ausbeute beträgt 90% d. Th. und der Schmelzpunkt 438 K. Das Tetrasulfan ist in CS_2 und Benzol gut löslich (110 mg/ml bzw. 100 mg/ml), in Xylol löst es sich mäßig (30 mg/ml). Einkristalle wurden aus einer gesättigten Xylollösung durch Abpumpen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur

erhalten.

UV-VIS-Spektrum λ_{\max} (nm): 198; 222; 266

^{13}C -NMR (ppm): 128,3; 130,7; 132,1; 136,3

^1H -NMR (ppm): 6,5 m (9H); 6,7 m (6H)

^{29}Si -NMR (ppm): 6,9 ppm

7.4. Verwendete Geräte

IR-Spektrometer	Bruker ifs 113v
Raman-Spektrometer	Coderg T800 ISA T64000
Ar ⁺ -Laser	Spektra Physics
Kr ⁺ -Laser	Spektra Physics
Titan-Saphir-Laser	Spektra Physics
UV-VIS-Spektrometer	Perkin-Elmer Lambda 15
Massenspektrometer	Varian CH5
NMR-Gerät	Bruker AM 300 Bruker AC 200
Einkristallröntgen- diffraktometer	Nicolet R3m/V
Ionenchromatographie	Shimadzu
HPLC-Säule	IC-A1 Shimadzu
ICP	Leeman Labs

8. Literatur

- [1] A. Hantzsch, K. S. Caldwell, Z. Phys. Chem. **58** (1905) 575.
- [2] J. N. Brønsted, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **42** (1923) 718.
- [3] J. N. Brønsted, J. Phys. Chem. **30** (1926) 777.
- [4] T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **20** (1924) 13.
- [5] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, Superacids, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [6] T. A. O'Donnell, Superacids and acidic melts as Inorganic Chemical Media, New York, **1993**.
- [7] T. H. Lowry, K. S. Richardson, Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, 89.
- [8] R. T. Paine, L. A. Quaterman, J. Inorg. Nucl. Chem. Supplement **1976**, 85.
- [9] P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hulme, D. A. Humphreys, J. Chem. Soc. **1971**, 341.
- [10] H. H. Hyman, L. A. Quaterman, M. Kilpatrick, J. J. Katz, J. Phys. Chem. **65** (1961) 123.
- [11] R. J. Gillespie, K. C. Moss, J. Chem. Soc. **1966**, 1170.
- [12] R. J. Gillespie, J. Liang, J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 6053.
- [13] G. A. Olah, Angew. Chem. **105** (1993) 805.
- [14] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, Inorg. Chem. **14** (1975) 2224.
- [15] K. O. Christe, Inorg. Chem. **14** (1975) 2230.
- [16] R. Minkwitz, D. Lennhoff, W. Sawodny, H. Härtner, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 1661.
- [17] B. Frlec, M. Vilhar, J. Inorg. Nucl. Chem. **33** (1971) 4069.

- [18] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorg. Chemie, deGruyter Verlag, Berlin **1985**.
- [19] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, Inorg. Chem. **18** (1979) 2578.
- [20] R. Minkwitz, V. Gerhard, T. Norkat, Z. Naturforsch. **44b** (1989) 1337.
- [21] V. Gerhard, Dissertation, Universität Dortmund 1991.
- [22] R. Minkwitz, V. Gerhard, A. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem. **575** (1989) 137.
- [23] A. Kornath, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1990.
- [24] R. Minkwitz, A. Kornath, R. Krause, H. Preut, Z. Naturforsch. **45b** (1990) 1637.
- [25] R. Minkwitz, A. Kornath, R. Krause, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [26] R. Krause, Dissertation, Universität Dortmund 1990.
- [27] H. Prenzel, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- [28] R. Minkwitz, R. Krause, Z. Anorg. Allg. Chem. **587** (1990) 193.
- [29] R. Minkwitz, A. Kornath, Z. Anorg. Allg. Chem. **605** (1991) 101.
- [30] G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der präparativen und anorg. Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart **1975**, S. 356.
- [31] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b** (1987) 272.
- [32] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b** (1987) 267.
- [33] P. Böttcher, W. Flamm, Z. Naturforsch. **41b** (1986) 405.

- [34] R. Giraldi, J. L. Flippen-Anderson, *Acta Cryst.* **C41** (1985) 72.
- [35] M. Gaensslen, R. Minkwitz, W. Molsbeck, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4147.
- [36] F. Fehér, H. Goller, *Z. Naturforsch.* **22b** (1967) 1224.
- [37] J. Hahn, K. Altenbach, *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 675.
- [38] R. J. Gillespie, R. C. Burns, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1423.
- [39] R. Minkwitz, R. Krause, W. Sawodny, H. Härtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **593** (1991) 137.
- [40] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.* Wiley and Sons, New York, 5. Aufl. **1988**, 390.
- [41] R. Minkwitz, A. Liedtke, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4239.
- [42] B. Becker, E. W. Felcyn, A. Hermann, J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 229.
- [43] G. Schott, E. Popowski, B. Becker, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 271.
- [44] R. M. Salinger, R. West, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 631.
- [45] A. Heineman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68** (1964) 280.
- [46] R. Gutt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12** (1976) 149.
- [47] G. Balimann, P. S. Pregosin, *J. Magn. Res.* **26** (1977) 283.
- [48] R. H. Wyatt, D. Holtz, T. B. McMahon, J. L. Beachamp, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1511.
- [49] A. Heinemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68** (1964) 287.
- [50] L. P. Lindemann, M. K. Wilson, *Z. Phys. Chem.* **9** (1956) 29.
- [51] I. W. Levin, H. Ziffer, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 4023.
- [52] L. F. Bovey, *J. Chem. Phys.* **18** (1950).
- [53] H. M. Kaylor, A. H. Nielson, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 2139.

- [54] I. F. Kovalev, Opt. Spektrosk. **2** (1957) 310.
- [55] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- [56] K. O. Christe, D. Charpin, E. Sovlie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russel, Inorg. Chem. **23** (1984) 3756.
- [57] T. Shimanouchi, I. Nakagawa, J. Hiraishi, M. Ishii, J. Mol. Spectrosc. **19** (1966) 78.
- [58] G. De Alti, G. Costa, V. Galasso, Spectrochim. Acta **20** (1964) 965.
- [59] R. Minkwitz, V. Gerhard, Z. Naturforsch. **44b** (1989) 364.
- [60] A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry (Hrsg. N. A. Lange), Mc Graw Hill, New York, **1985**, Kap. 5, S. 15.
- [61] E. Lee, C. K. Wu, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 1366.
- [62] H. Petek, D. J. Nesbitt, J. C. Owrutsky, C. S. Gudeman, X. Yang, D. O. Harvis, C. B. Moore, R. J. Saykally, J. Chem. Phys. **92** (1990) 3257.
- [63] T. Nakanaga, T. Amano, J. Mol. Spectrosc. **133** (1989) 201.
- [64] T. Amano, K. Kawaguchi, E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. **126** (1987) 177.
- [65] H. Y. Sheng, E. F. Barker, D. M. Dennison, Phys. Rev. **60** (1941) 786.
- [66] M. V. Migeotte, E. F. Barker, Phys. Rev. **50** (1936) 418.
- [67] D. A. Dixon, D. S. Marynick, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 6101.
- [68] C. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler, J. Chem. Phys. **24** (1956) 1139.
- [69] A. H. Nielsen, H. H. Nielsen, J. Chem. Phys. **5** (1937) 277.

- [70] D. M. Cameron, W. C. Sears, H. H. Nielsen, J. Phys. Chem. **7** (1939) 994.
- [71] D. Smith, N. G. Adams, Astrophys. J. **298** (1985) 827.
- [72] C. W. Polley, B. Munson, Int. Mass Spectrom. Ion Phys. **26** (1978) 49.
- [73] D. J. DeFrees, A. D. McLean, J. Chem. Phys. **82** (1985) 333.
- [74] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag 1982.
- [75] J. G. Ballard, T. Birchall, D. R. Slim, J. Chem. Soc., Dalton **1977**, 1569.
- [76] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, D. J. Reynolds, J. Chem. Soc. **1969**, 958.
- [77] U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **454** (1979) 75.
- [78] J. G. Ballard, T. Birchall, D. R. Slim, J. Chem. Soc., Dalton **1979**, 62.
- [79] J. G. Ballard, T. Birchall, D. R. Slim, Canad. J. Chem. **55** (1977) 743.
- [80] H. Preiss, Z. Chem. **6** (1966) 350.
- [81] R. Minkwitz, D. Konikowski, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [82] A. J. Edwards, P. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1376.
- [83] G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **19** (1936) 178.
- [84] M. Korn, H. Oberhammer, R. Minkwitz, zur Publikation eingeschickt.
- [85] H. Wieser, P. Krüger, E. Müller, J. Hyne, Can. J. Chem **47** (1969) 1633.

- [86] M. Hesse, *Spektroskop. Methoden in der org. Chem.*, Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. 1984.
- [87] G. Capozzi, O. DeLucchi, G. Modena, F. Rivetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1975**, 900.
- [88] N. Fritzowsky, A. Lentz, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386** (1971) 67.
- [89] M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520.
- [90] M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Naturforsch* **38b** (1983) 537.
- [91] E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chemistry* **10** (1980) 193.
- [92] M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, D. Dargatz, H. D. Schädler, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585** (1990) 177.
- [93] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [94] F. Feher, G. Krause, K. Vogelbruch, *Chem. Ber.* **90** (1957) 1572.
- [95] O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 4515.
- [96] M. Feuerhahn, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426** (1970) 247.
- [97] B. Krebs, F. P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **35** (1990) 235.
- [98] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1723.
- [99] R. Minkwitz, K. Jänichen, H. Prenzel, V. Wölfel, *Z. Naturforsch.* **40b** (1985), 53.
- [100] B. H. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 777.
- [101] W. Sawodny, K. Rediess, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **499** (1983) 81.
- [102] P. G. Jones, D. Jentsch, E. Schwarzmann, *Acta Cryst.* **C44** (1983) 210.

- [103] S. I. Trojanow, L. Kolditz, A. Radde, Z. Chem. **23** (1983) 136.
- [104] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, N. I. Timoshchenko, Z. A. Fokina, Russ. J. Inorg. Chem. **35** (1990) 957.
- [105] V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov, V. I. Pekhn'ov, Koord. Khim. **15** (1989) 700.
- [106] R. Minkwitz, R. Krause, H. Goesmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **591** (1990) 150.
- [107] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, J. Chem. Soc. Dalton, **1986**, 1095.
- [108] R. J. Gillespie, Molecular Geometry, Reinhold Van Nostrand, London 1972.
- [109] A. Bondi, Phys. Chem. **68** (1964) 411.
- [110] N. W. Alcock, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15** (1973) 1.
- [111] L. Birkofer, A. Ritter, H. Goller, Chem. Ber. **96** (1963) 3289.
- [112] B. Becker, W. Wojnowski, Synth. React. Inorg. Met.-Org. **12** (1982) 565.
- [113] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **525** (1985) 121.
- [114] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. **174** (1986) 297.
- [115] E. Kühle, Synth. **11** (1970) 561.
- [116] C. Hennart, Bull. Soc. Chim. Fr. **11** (1967) 4395.
- [117] M. Fukuyama, I. Shiojima, Japan Pat. 7392334, Chem. Abstr. **80** (1974) 146293.
- [118] R. Minkwitz, R. Lekies, Z. Anorg. Allg. Chem. **544** (1987) 192.

- [119] R. Minkwitz, R. Lekies, Z. Anorg. Allg. Chem. **527** (1985) 161.
- [120] R. Minkwitz, U. Nass, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **538** (1986) 143.
- [121] U. Nass, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- [122] R. Minkwitz, R. Lekies, A. Radünz, H. Oberhammer, Z. Anorg. Allg. Chem. **531** (1985) 31.
- [123] U. Lohmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1991.
- [124] H. Schmidbaur, M. Schmidt, W. Siebert, Chem. Ber. **97** (1964) 3374.
- [125] E. Muller, J. B. Hyne, Can. J. Chem. **46** (1968) 3587.
- [126] O. Foss, S. Furberg, H. Zachariasen, Acta Chem. Scand. **8** (1954) 459.
- [127] O. Foss, A. Hordvik, Acta Chem. Scand. **18** (1964) 662.
- [128] H. W. Roesky, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones, Angew. Chem. **98** (1986) 93.
- [129] R. Tegman, Acta Cryst **B29** (1973) 1463.
- [130] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Acta Cryst. **B25** (1969) 2365.
- [131] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund 1988.
- [132] L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. **392** (1972) 392.
- [133] G. M. Sheldrick, SHEXTL PLUS release 3.4. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. For Nicolet R3m/V crystallographic systems. Universität Göttingen, FRG (1987).
- [134] Y. Le Page, J. Appl. Cryst. **20** (1987) 264.

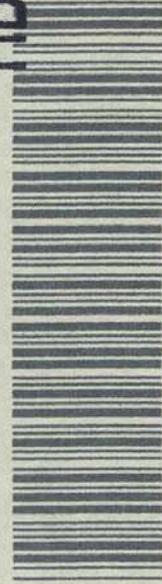
- [135] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7** (1983) 95.
- [136] A. L. Spek, *The EUCLID Package*. In *Computational Crystallography*, edited by D. Sayre, p. 528, Oxford, Calredon Press (1982).
- [137] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Tables 2.2B and 2.31, Birmingham, Kynoch Press, 1974.
- [138] G. M. Sheldrick, *SHELX76*, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge, England (1976).
- [139] E. Keller, *SCHAKAL*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, FRG (1986).
- [140] W. H. Baur, G. Wenninger, *SADIAN* Programm for calculation of atomic distances and angles in crystal structures, Universität Illinois, Chicago, USA (1969).
- [141] G. O. Becker, *Organikum*, 16. Aufl. Berlin 1986.
- [142] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2755.
- [143] R. V. Jardine, R. K. Brown, *Canadian J. Chem.* **43** (1965) 1302.
- [144] H. Gerding, , D.-J. Stufkens, *Rev. Chem. Mineral.* **6** (1969) 795.
- [145] I. R. Douglass, B. S. Farah, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 330.
- [146] T. P. Hilditch, S. Smiles, *Chem. Ber.* **41** (1908) 4113.

Lebenslauf

- 06.05.65 geboren als Sohn des Schlossers Gregor Kornath und seiner Ehefrau Helene Kornath, geb. Leschka, in Hohenstein (Krs. Danzig)
- 1972 - 1975 Besuch der Volksschule in Langenau (Krs. Danzig)
- 1975 - 1976 Besuch der Grundschule in Lünen
- 1976 - 1982 Besuch der Hauptschule in Lünen
- 1982 - 1985 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Bergkamen
- Mai 1985 Abitur
- 1985 - 1990 Studium der Chemie an der Universität Dortmund
- 20.09.1990 Abschluß des Studiums mit Diplom
- 01.10.1990 Beginn mit der Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Dortmund
- 01.12.1993 Abschluß der Doktorarbeit mit der mündlichen Prüfung

Universitätsbibliothek Dortmund

HBZ



01406163MM

1