

Beiträge zur Chemie
 sp^2 -hybridisierter
Chalkogenkohlenstoff-Verbindungen

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegte

Dissertation

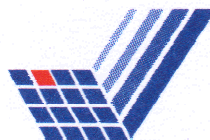
von

Dipl. Chem. Frank Neikes

aus Essen

Referent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis November 2000 im Lehrbereich Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, an der Universität Dortmund angefertigt.

Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die interessante Themenstellung und konstruktive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs für die Übernahme des Korreferates,
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für kooperative Zusammenarbeit,
- Herrn Dr. Andreas Kornath für viele wertvolle Anregungen und wissenschaftliche Diskussionen,
- Frau Dr. Petra Hertel geb. Garzarek für die Einarbeitung in die notwendigen Arbeitstechniken,
- Herrn Dipl. Chem. Oliver Blecher, Frau Dr. Petra Hertel geb. Garzarek, Frau Dipl. Chem. Claudia Berkei geb. Hirsch, Herrn Dipl. Chem. Frank Neumann und Herrn Dr. Stefan Schneider für die Kooperation bei den NMR–spektroskopischen Messungen,
- Frau Wilga Buss für die Aufnahme zahlreicher Raman–Spektren, die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie der guten Teamarbeit,
- den Mitarbeitern der Institutswerkstätten für die prompte Anfertigung und Reparatur der benötigten Apparaturen,
- dem von mir betreuten Wahlpraktikanten, dessen Mitarbeit und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beitrug,
- meinen Eltern, meiner Frau Tatjana Neikes und insbesondere meiner Tochter Lea.

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

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	PROBLEMSTELLUNG.....	4
3	KOHLensäUREDERIVATE.....	9
3.1	Dimethoxyhydroxycarbenium, (CH₃O)₂COH⁺-Salze	10
3.1.1	Bildung und NMR-Spektren	10
3.1.2	Einkristallstruktur von (CH ₃ O) ₂ COH ⁺ SbF ₆ ⁻	11
3.1.3	Schwingungsspektren	14
4	DITHIOKOHLensäUREDERIVATE.....	19
4.1	Methoxymethylthiomercaptocarbenium, (CH₃O)(CH₃S)CSH⁺-Salze.....	21
4.1.1	Bildung und NMR-Spektren	21
4.1.2	Schwingungsspektren	22
4.1.3	Einkristallstruktur von (CH ₃ O)(CH ₃ S)CSH ⁺ SbF ₆ ⁻	25
5	TRITHIOKOHLensäURE UND TRITHIOKOHLensäUREDERIVATE.....	29
5.1	Dimethylthiomercaptocarbenium, (CH₃S)₂CSH⁺-Salze	30
5.1.1	Das Dimethylthiomercaptocarbeniumkation	30
5.1.1.1	<i>Bildung und NMR-Spektren.....</i>	<i>30</i>
5.1.1.2	<i>Schwingungsspektren</i>	<i>31</i>
5.1.2	Das Undecafluorodiarsenatanion	34
5.1.2.1	<i>Bildung und NMR-Spektren.....</i>	<i>35</i>
5.1.2.2	<i>Schwingungsspektren</i>	<i>36</i>
5.1.3	Einkristallstruktur von (CH ₃ S) ₂ CSH ⁺ As ₂ F ₁₁ ⁻	37
5.2	Trimercaptocarbenium, C(SH)₃⁺-Salze	43
5.2.1	Bildung und NMR-Spektren	43
5.2.2	Schwingungsspektren	44
5.2.3	Einkristallstruktur von C(SH) ₃ ⁺ AsF ₆ ⁻	46

6	AMEISENSÄUREMETHYLESTER	51
6.1	Methoxyhydroxycarbenium, HC(OCH₃)(OH)⁺-Salze	51
6.1.1	Bildung und NMR-Spektren	51
6.1.2	Schwingungsspektren	52
6.1.3	Einkristallstruktur von HC(OCH ₃)(OH) ⁺ AsF ₆ ⁻	55
7	AZIDODITHIOKOHLENSÄURE	58
7.1	Thiatriazolethanthion	58
7.1.1	Bildung und NMR Spektren.....	59
7.1.2	Schwingungsspektren	59
7.1.3	Einkristallstruktur von Azidodithiokohlensäure	61
8	FLUORONIUMHEXAFLUROANTIMONAT	65
8.1	Einkristallstruktur von H₂F⁺SbF₆⁻	66
9	ZUSAMMENFASSUNG	69
10	EXPERIMENTELLES	72
10.1	Apparaturen und Messmethoden	72
10.1.1	Vakuumapparaturen und Reaktoren	72
10.1.2	Schwingungsspektren	72
10.1.3	NMR-Spektren	73
10.1.4	Einkristallröntgenstrukturanalysen.....	73
10.1.4.1	<i>Dimethoxyhydroxycarbeniumhexafluoroantimonat</i>	74
10.1.4.2	<i>Methoxymethylthiomercaptocarbeniumhexafluoroantimonat</i>	76
10.1.4.3	<i>Dimethylthiomercaptocarbeniumundecafluorodiarsenat</i>	78
10.1.4.4	<i>Trimercaptocarbeniumhexafluoroarsenat</i>	80
10.1.4.5	<i>Methoxyhydroxycarbeniumhexafluoroarsenat</i>	83
10.1.4.6	<i>Azidodithiohohlensäure</i>	85
10.1.4.7	<i>Fluoroniumhexafluoroantimonat</i>	87

10.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	89
10.3 Arbeitsvorschriften.....	90
10.3.1 Darstellung von $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Na}$	90
10.3.2 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	90
10.3.3 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb).....	90
10.3.4 Darstellung von $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{Na}$	91
10.3.5 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CS}$	91
10.3.6 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	91
10.3.7 Darstellung von BaCS_3	92
10.3.8 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CS}$	92
10.3.9 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	92
10.3.10 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (X = H, D)	93
10.3.11 Darstellung von H_2CS_3	93
10.3.12 Darstellung von $\text{C}(\text{SX})_3^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	93
10.3.13 Darstellung von $\text{HC}(\text{OX})(\text{OCH}_3)^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	94
10.3.14 Darstellung von $\text{HSC}(\text{S})\text{N}_3$	94
10.4 Verwendete Geräte.....	95
11 ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS.....	96
11.1 Abbildungsverzeichnis	96
11.2 Schemataverzeichnis	99
11.3 Tabellenverzeichnis.....	100
12 LITERATUR	103
13 LEBENSLAUF.....	116

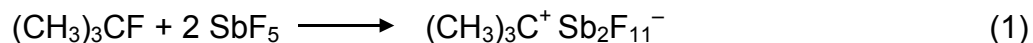
1 Einleitung

Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts entdeckte *von Bayer* organische Verbindungen, deren salzartiger Charakter dazu führte, die neue Substanzklasse der Carbokationen beziehungsweise Carbeniumionen zu definieren.^[1] Die These, dass Carbokationen im Verlauf von Reaktionen als kurzlebige ionische Spezies auftreten, konnte lange Zeit physikalisch nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund war die Verwendung des Begriffes „Carbokation“ lange Zeit heftig umstritten, führte aber letztlich doch zu einer etablierten Substanzklasse in der heutigen Chemie. Wissenschaftlern wie *Ingold*, *Whitmore* und *Meerwein* ist es zu verdanken, dass die um 1920 postulierten Alkylkationen indirekt durch Beobachtungen des Reaktionsverhaltens von Alkenen, Alkoholen und Alkylhalogeniden und anderer organischer Substanzklassen nachgewiesen werden konnten.^[2-4] Ihre Beobachtungen ließen sich zwar mit verschiedenen Hypothesen beschreiben, zutreffend waren aber letztlich nur die Theorien über intermediär auftretende ionische Zwischenstufen.^[5]

Die Kurzlebigkeit der Carbokationen resultiert aus dem starken elektrophilen Charakter und der damit verbundenen Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Carbonylverbindungen und Ketone zeigen in wasserfreier Schwefel- und Perchlorsäure das Verhalten von schwachen Basen. Für diese Mineralsäuren wurde 1927 der Begriff der „Supersäure“ von *Hall* und *Contant* eingeführt. Sie beobachteten, dass sich Essigsäure in wasserfreier Schwefel- und Perchlorsäure protonieren lässt, während in wässrigen Lösungen Essigsäure selbst eine Säure ist.^[6] Im Laufe der Zeit merkte man, dass die bestehende Aciditätsskala nicht mehr ausreichend war, und so schlugen 1932 *Hammett* und *Deyrup* eine neue Skala vor, die für Beschreibung der Acidität von nicht wässrigen Lösungen und auch für supersaure Systeme angewendet werden kann.^[7] Die extrem hohe *Broensted*-Acidität von wasserfreien Säuren prägte den Namen „Supersäuren“.

Trotz der frühen Beobachtungen von *Hall* und *Contant* stieß das Konzept der Supersäuren zunächst auf nur wenig Interesse. Dies änderte sich erst Ende der sechziger Jahre durch die Entwicklung der NMR-Spektroskopie. *Gillespie* und *Olah* lieferten die ersten Beweise für die Existenz von Carbokationen durch ihre physikalischen und chemischen

Untersuchungen.^[8-13] Durch Lösen von *tert*-Butylfluorid in SbF₅ gelang *Olah* der erste direkte Nachweis eines stabilen, langlebigen Carbeniumions [Gl. (1)].^[14]

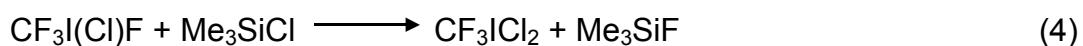
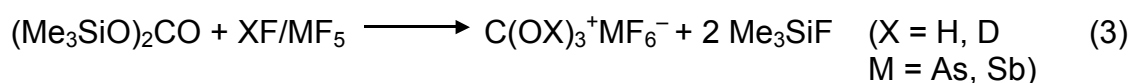
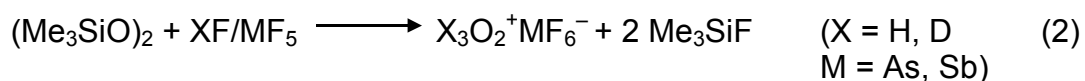


Die NMR-Spektroskopie entwickelte sich zum wichtigsten Handwerkszeug für die Untersuchung von Carbeniumionen und stellt bis heute die meistgenutzte Methode zur Identifizierung und Charakterisierung protonierter Spezies in supersauren Systemen dar, obwohl sie nur wenige Aussagen über die Struktur zuließ. Heutzutage ist es möglich durch NMR-Spektroskopie wie COSY-, TOSY- und NOE-Spektren bedingte Aussagen über die Struktur der untersuchten Spezies zu machen.^[15] Nach dem heutigen Stand der Kenntnis sind die protischen Systeme HF/SbF₅, HF/AsF₅ und HSO₃F/SbF₅ die stärksten bekannten Supersäuren.^[16] Letztere wurde hauptsächlich von *Olah* für die Untersuchungen von organischen Verbindungen und Klärung verschiedener Reaktionsmechanismen benutzt.^[17-19] Seine Arbeiten auf dem Gebiet der Carbokationen wurden 1994 mit dem Nobelpreis gewürdigt.^[20] Er war auch der Erste, der die protonierten Chalkogenkohlenensäuren C(XH)₃⁺ mit X = O, S im supersauren System HSO₃F/SbF₅ mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersuchte.^[21]

Die Isolierung der durch Reaktionen in Supersäuren erhaltenen Produkte gestaltet sich verhältnismäßig schwierig, da die Verbindungen oft thermolabil sind und Nebenprodukte meistens nicht entfernt werden können.^[22] Deshalb blieb die endgültige Bestimmung der Strukturparameter von Carbokationen mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse bislang meistens aus.^[23]

Macht man sich die thermodynamisch begünstigte Bildung einer Si-F-Bindung (595 kJ mol⁻¹), welche die stärkste Nichtmetall-Element-Fluor-Bindung nach der B-F-Bindung (646 kJ mol⁻¹) ist, zu nutze, besteht die Möglichkeit zur Präparation sonst nicht zugänglicher oder schwer handhabbarer Produkte, wie am Beispiel der protonierten Kohlenensäure gezeigt wurde.^[24;25] Das bekannte Reaktionsverhalten von Trimethylsilylgruppen gegenüber HF zeigt, dass sie hervorragende Schutzgruppen darstellen und zur Stabilisierung labiler Moleküle benutzt werden können.

Exemplarisch kann dies an der Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ oder $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{CO}$ in HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und $\text{CF}_3\text{I}(\text{Cl})\text{F}$ mit Me_3SiCl belegt werden (Gl. 2-4).^[25-29] Um den Umgang mit reinem Wasserstoffperoxid zu vermeiden, wird der Umweg über das Bis-Trimethylsilylperoxid, eine bis 135°C stabile Flüssigkeit, gewählt. Es lässt sich problemlos handhaben und liefert in HF/MF_5 -Lösungen die gewünschte protonierte Spezies.



Die Trimethylsilylgruppen werden in HF -Lösungen in Form von Me_3SiF abgespalten, das sich im Hochvakuum bei -78°C entfernen lässt. Der Kohlensäurebistrimethylsilylester ist eine extrem hydrolyseempfindliche Substanz, die sich bei Raumtemperatur in Hexamethyldisiloxan und CO_2 zersetzt. Dennoch ist sie unvergleichlich leichter zu handhaben als die mittlerweile von *Liedl* und Mitarbeitern bei tiefen Temperaturen in Matrix-Experimenten im Mikrogrammbereich dargestellte freie Kohlensäure.^[27;30] Die „freie“ Trithio- oder Triselenokohlensäure lässt sich im Gegensatz zur „freien“ Kohlensäure mit einem geringeren präparativen Aufwand darstellen. Beide sind, gemäss Gleichung 4, durch Reaktion von Alkali- oder Erdalkalicarbonaten mit starken Mineralsäuren zugänglich. Allerdings tritt bei Raumtemperatur Zersetzung ein.



Im Falle der Trithiokohlensäure gelang die röntgenographische Charakterisierung durch *Gattow* und Mitarbeiter.^[31-38] Die Strukturparameter der gemischten

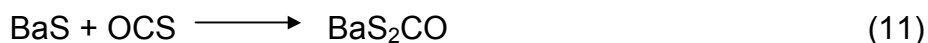
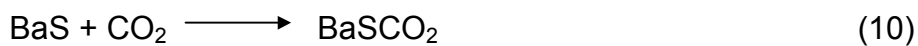
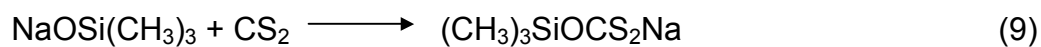
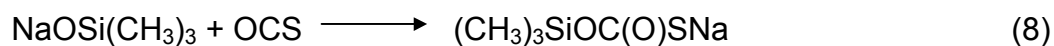
Kohlensäuren des Typs $\text{H}_2\text{CO}_x\text{S}_{3-x}$ ($X = 1-2$) sind hauptsächlich *ab initio* berechnet und nicht röntgenographisch untersucht.^[39-42] Einkristallröntgenstrukturanalysen von Carbeniumionen mit einem zentralen CX_3^+ -Gerüst mit $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ sind in der Literatur nur vereinzelt zu finden und ihre Synthese gelingt nur durch Stabilisierung mit sterisch anspruchsvollen Resten, wie sie bei der Darstellung des $\text{C}(\text{TeR})_3^+ \text{PF}_6^-$ mit $\text{R} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ benutzt wurden.^[40]

2 Problemstellung

Die von *Minkwitz* und Mitarbeitern 1999 dargestellte protonierte Kohlensäure stellt einen Meilenstein im Bereich Chemie der Supersäuren dar.^[43] Die Charakterisierung und röntgenographische Untersuchung der thermolabilen und reaktiven Zwischenstufe konnte nur durch die Benutzung des Kohlensäurebistrimethylsilylesters, der mit dem Lösungsmittel HF reagiert und intermediär die freie Kohlensäure bildet, gelingen. Der Bistrimethylsilylester der Kohlensäure lässt sich ausgehend von Natriumtrimethylsilylanolat mit CO_2 gemäss Gleichung 6 und 7 darstellen.^[25;27;28;43;44]



Der erste Schritt dieser Reaktion beruht auf einer nucleophilen Addition an den partiell positiv polarisierten Kohlenstoff durch das nucleophile Me_3SiO^- -Anion.^[45] Dieses allgemeingültige Reaktionsprinzip wird ebenfalls angewandt, um die Vorstufen für die protonierten Monothio- und Dithiokohlensäuren und um die Erdalkalisalze der Mono-, Di- und Trithiocarbonate darzustellen (Gl. 8-12).^[39]



Dass dieses Reaktionsprinzip nicht nur für organische Nucleophile gilt, zeigt die von *Seppelt* und Mitarbeitern durchgeführte Reaktion eines „nackten“ Fluorids mit CS_2 . Die Reaktion führt über ein intermediär auftretendes FCS_2^- -Anion, das mit überschüssigem CS_2 und H_2O zu dem Tetramethylammoniumsalz des Trithiokohlensäure-3,5-dithion-1,2-dithiol-4-yl-monoester reagiert (Abbildung 1).^[46]

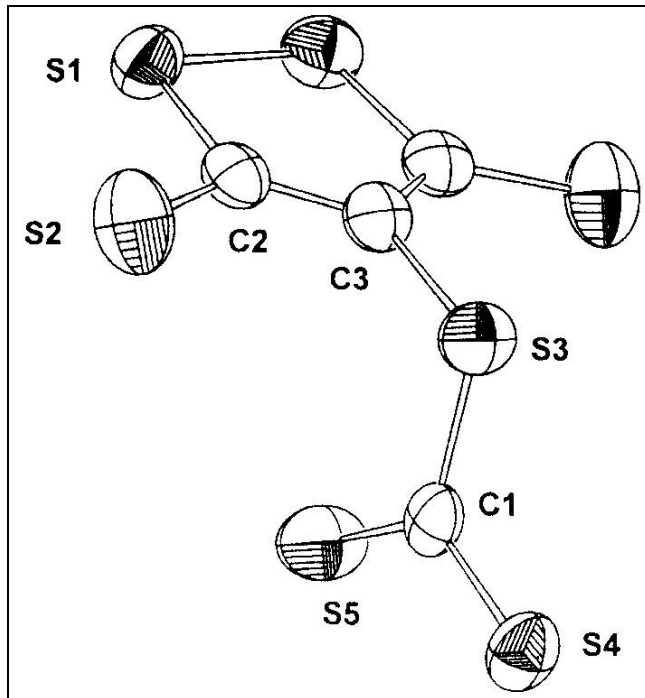
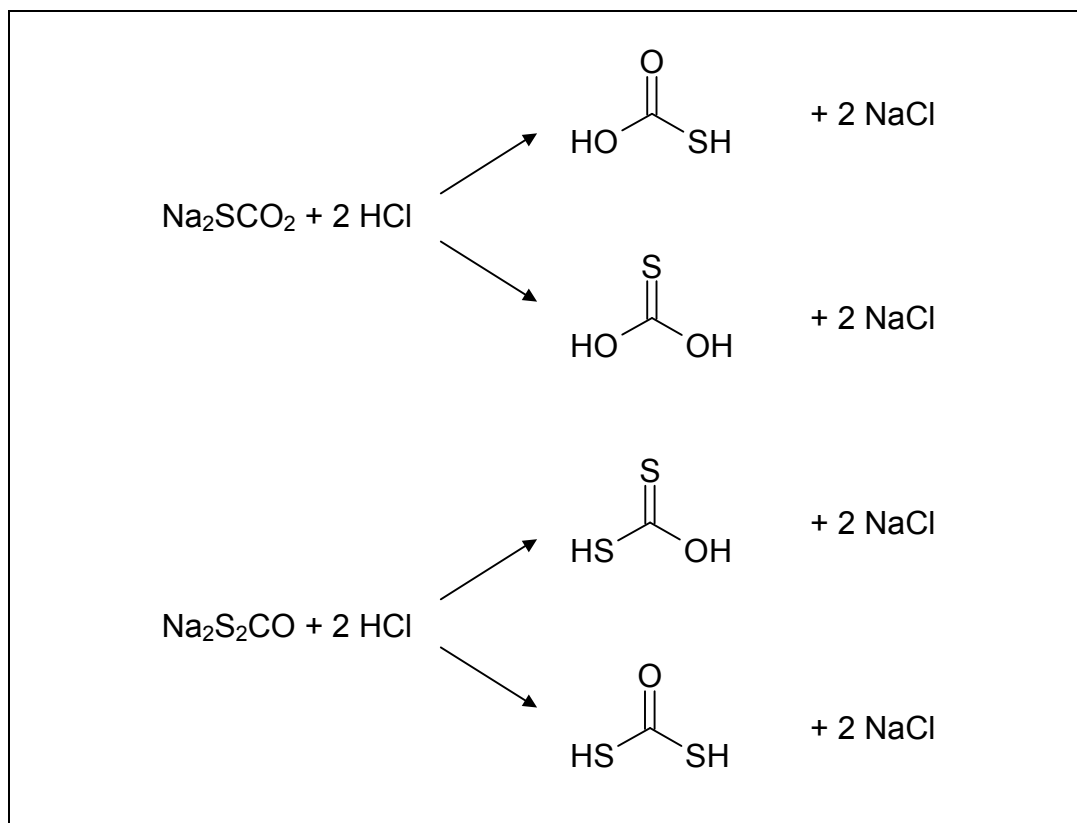


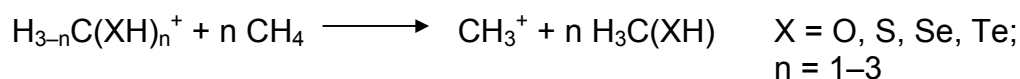
Abbildung 1: Darstellung des Anions von Trithiokohlensäure-3,5-dithion-1,2-dithiol-4-yl-monoester.^[46]

Um die freien Monothio- oder Dithiokohlensäuren darzustellen, darf nicht von den entsprechenden Carbonaten ausgegangen werden, da sich verschiedene Reaktionsprodukte bilden, die eine eindeutige spektroskopische Charakterisierung unmöglich machen. (Schema 1).



Schema 1: Darstellung der Mono- und Dithiokohlensäure Konformere.

Weiterhin zersetzen Chalkogenkohlensäuren $\text{H}_2\text{CO}_{3-n}\text{S}_n$ ($n = 0-3$) sich säurekatalysiert spontan zu H_2O oder H_2S und CO_2 , OCS oder CS_2 . Die anhand von Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Zerfallsgeschwindigkeiten der $\text{HCO}_{3-n}\text{S}_n^-$ Anionen ($n = 0-3$) nehmen mit steigender Anzahl der Schwefelatome ab.^[47] Ein Vergleich *ab initio* berechneter Stabilisierungsenergien (SE) von protonierten Chalkogenkohlensäurekationen, die definiert sind als die Energiedifferenzen (ΔE_{HTR}) der Hydrid-Transfer-Reaktionen, zeigt,



dass die protonierte Kohlensäure mit Abstand stärker stabilisiert ist als die homologen Trithio-, Triseleno- und Tritelurokohlensäurekationen, was durch Bestimmung der Zersetzungstemperatur von -4 °C für $\text{C}(\text{OH})_3^+ \text{SbF}_6^-$ durch *Minkwitz* und Mitarbeitern bestätigt wurde.^[25;40]

Tabelle 1: Stabilisierungsenergie (SE) [kJ mol^{-1}]

Kation ^a	X = O	X = S	X = Se	X = Te
$\text{C}(\text{XH})_3^+$	135,31	100,37	96,55	100,79
$\text{HC}(\text{XH})_2^+$	104,56	89,00	86,01	89,61
$\text{H}_2\text{C}(\text{XH})^+$	63,83	65,65	64,40	67,72

Berechnet auf QCISD(T, full)/LANL1DZ+P//MP2(full)/LAN1DZ+P'-Niveau^[40]

^{a)} Dreifach substituierte Kationen in C_{3h} -Symmetrie, mono- und disubstituierte Kationen in C_s -Symmetrie

Führt man den stabilisierenden Effekt der Heteroatoms substituenten in diesen Ionen allein auf deren σ - und/oder π -Donorfähigkeit zurück, so überraschen diese Ergebnisse angesichts der in der Reihe $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ abnehmenden Elektronegativität, sowie der zunehmenden σ - und π -Donorfähigkeit der Heteroatome.^[40;48] Eine Stabilisierung der Chalkogenkohlsäuren, wie in Experimenten bestätigt, wird durch die Substitution der Protonen gegen sterisch anspruchsvolle Reste erreicht.

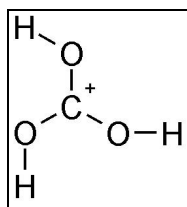
Um eine Aussage über Strukturparameter protonierter Chalkogenkohlsäuren machen zu können, müssen vergleichbare Verbindungen benutzt werden, wie die zum Beispiel nicht existierenden isoelektronischen Thioborsäuren. Isostrukturelle Verbindungen wie methylsubstituierte Chalkogenkohlsäuren sind hilfreich, da die Methylgruppen nur einen geringen sterisch belastenden Effekt auf das zentrale CX_3 -Gerüst ($\text{X} = \text{O, S}$) ausüben. Eine Änderung der Strukturparameter ließe sich im Fall des

vollständig charakterisierten Trihydroxycarbeniumkations $C(OH)_3^+$ abschätzen, wenn es gelingt, die methylsubstituierte protonierte Kohlensäure $(MeO)_2C(OH)^+ MF_6^-$ mit $M = As, Sb$ röntgenographisch zu charakterisieren. Mit Hilfe dieser Informationen und den Strukturparametern methylsubstituierter protonierter Thiokohlensäuren kann man wiederum Rückschlüsse auf die Struktur ihrer protonierten Säuren machen.

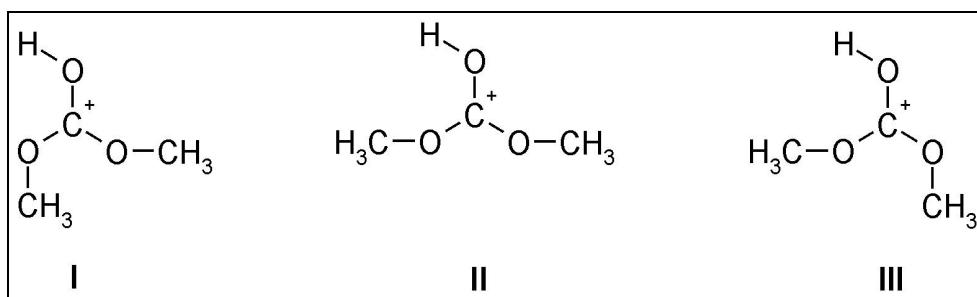
Auch ist die Frage nach dem Einfluss höherer Chalkogenhomologe auf die Struktur eines CX_3 -Gerüst ($X = O, S$) nicht geklärt.

3 Kohlensäurederivate

Die fortgeschrittenen NMR-Experimente von *Olah* und Mitarbeitern zeigen, dass es möglich ist, aus chemischen Verschiebungen und Signalmultiplizitäten, Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Ionen in Lösung zu ziehen.^[21] Die von ihm vorgeschlagene und durch *Minkwitz* und Mitarbeiter bestätigte Struktur des Trihydroxycarbeniumkations (Schema 2) wirft die Frage auf, wie sich die Struktur eines solchen Kations hinsichtlich des CO₃-Gerüsts und der endständigen Gruppen ändert, wenn die Hydroxygruppen durch sterisch anspruchsvollere Methoxygruppen substituiert werden.

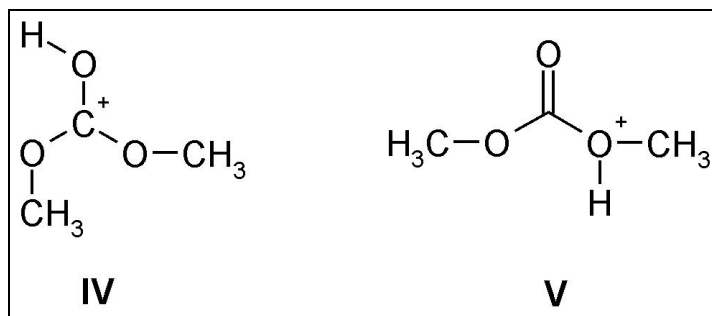


Schema 2: Struktur des Trihydroxycarbeniumkations.



Schema 3: Potentielle Konformationen des (CH₃O)₂COH⁺-Kations.

Die größere sterische Hinderung einer Methylgruppe gegenüber einem Proton kann zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse am zentralen Kohlenstoff und oder zu einer anderen wie in Schema 3 dargestellten Konformation führen. Die schematischen Darstellungen **II** und **III** zeigen eine mögliche Konformation, in der die Hydroxygruppe *cis*-ständig zu einer Methoxygruppe ist. Auch für dieses Kation schlägt *Olah* eine *all-trans* Struktur (**I**) vor.^[25]



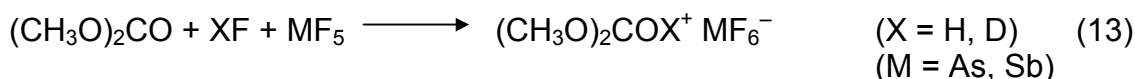
Schema 4: Protonierung an verschiedenen basischen Zentren.

Zu klären ist, ob sich die Festkörperstruktur gegenüber der von *Olah* in NMR-Experimenten bestimmten Struktur in Lösung gleicht, oder ob eine Protonierung an einem anderen basischen Zentrum als dem Carbonylsauerstoff stattfindet. Dann würde sich zwangsläufig ein Oxoniumkation (V) anstelle des mesomeriestabilisierten Carbokations (IV) bilden.

3.1 Dimethoxyhydroxycarbenium, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+$ -Salze

3.1.1 Bildung und NMR-Spektren

In den supersauren Systemen XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) reagiert Dimethylcarbonat bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ zu Dimethoxyhydroxycarbenium-hexafluorometallaten (Gl. 13)



Die farblosen, hydrolyseempfindlichen und in SO_2 und HF gut löslichen Salze zersetzen sich im Falle des Arsenates oberhalb von $-28\text{ }^\circ\text{C}$ und im Falle des Antimonates oberhalb $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Unter inerten Bedingungen sind die Salze bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Wochen unzersetzt haltbar. Die bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ im ^1H -NMR Spektrum gefundenen Signallagen bei $\delta = 4,59\text{ ppm}$ (AsF_6^- -Salz) und $\delta = 4,63\text{ ppm}$ (SbF_6^- -Salz) für die Protonen der Methylgruppen und $\delta = 11,74\text{ ppm}$ (AsF_6^- -Salz) und $\delta = 11,8\text{ ppm}$ (SbF_6^- -Salz) für das Proton der Hydroxygruppe zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen ohne Signalmultiplizitäten.^[16;17;21;25;49] Das gemessene Quartett bei $\delta = 63\text{ ppm}$ im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR Spektrum wird

eindeutig dem Methylkohlenstoff zugeordnet, wohingegen das Singulett des CO_3^- -Kohlenstoffs bei $\delta = 163$ ppm registriert wird.^[25]

3.1.2 Einkristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$

Dimethoxyhydroxycarbeniumhexafluoroantimonat kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit den Dimensionen $a = 966,8(2)$, $b = 834,0(2)$ und $c = 1113,5(4)$ pm. Die Lagen der Antimonatome konnten der Patterson-Synthese entnommen werden, alle übrigen Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für C, O, F, Sb und isotrop für die Protonen verfeinert.^[50] Ausgesuchte Bindungsparameter wie Winkel und Abstände sind in Tabelle 2 aufgelistet und Abbildung 2 zeigt die asymmetrische Einheit mit interionischen Kontakten und Atombezeichnungen. Abbildung 3 gibt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$ wieder.

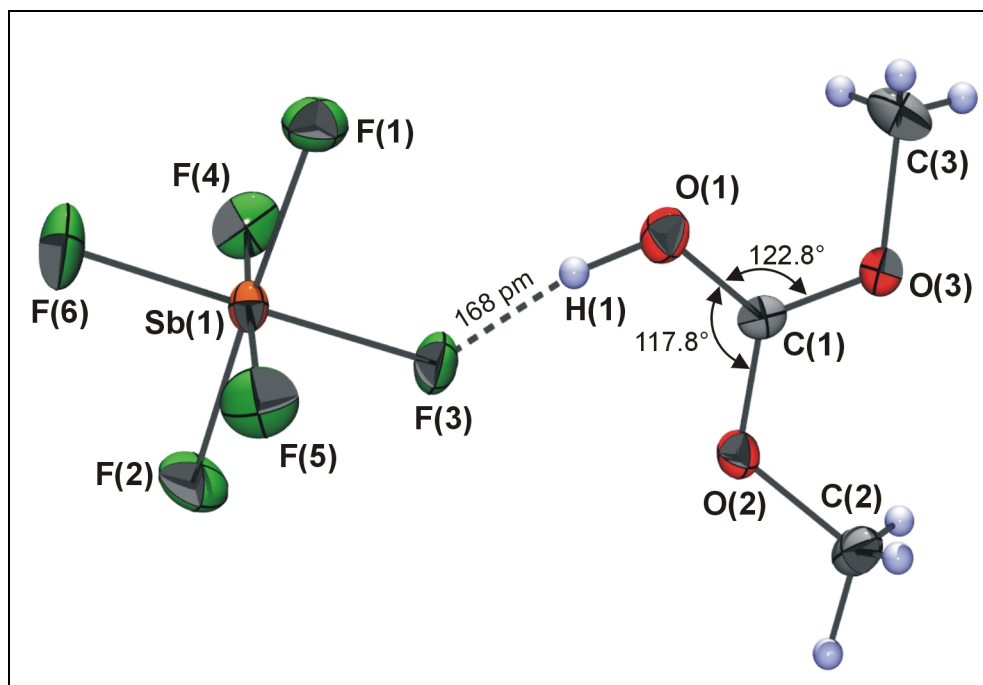
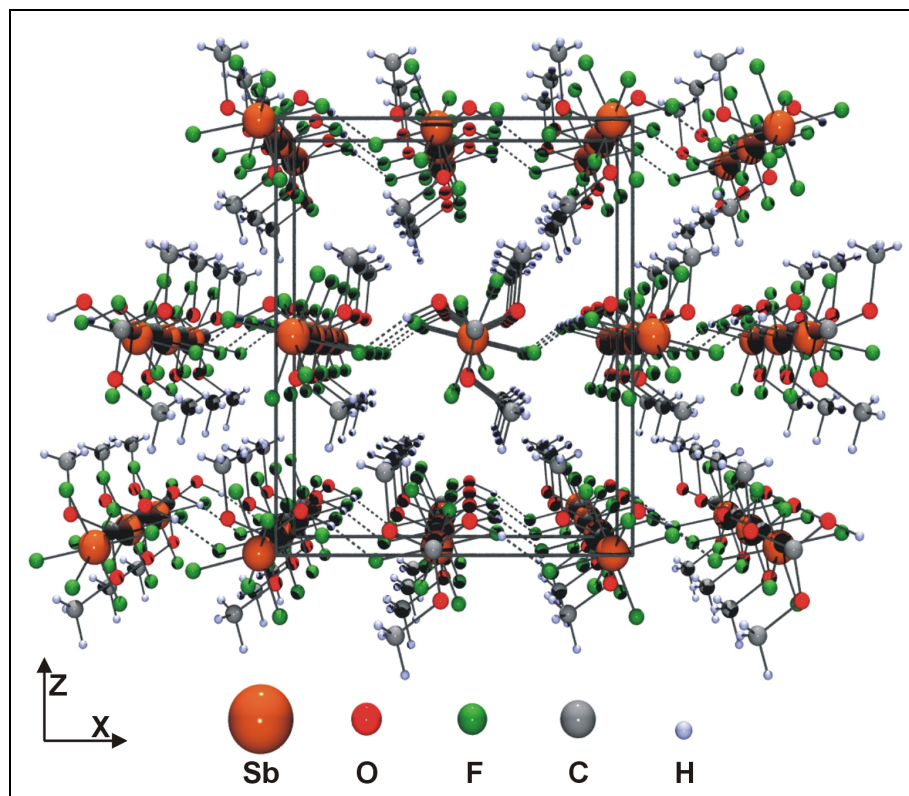


Abbildung 2: Asymmetrische $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$ -Einheit mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

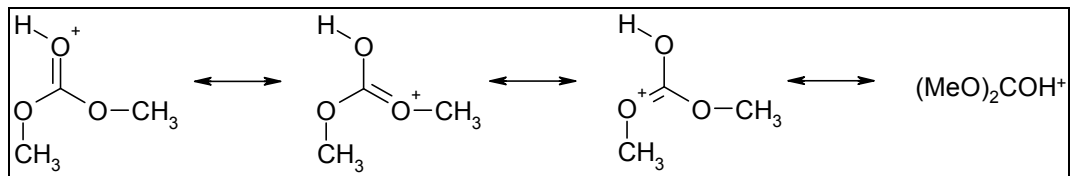
Die asymmetrische Einheit besteht aus einer kristallographisch unabhängigen $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+\text{SbF}_6^-$ Einheit, in der das zentrale Kohlenstoffatom C(1) annähernd trigonal planar von zwei Methoxy- und einer Hydroxygruppe umgeben und somit sp^2 -hybridisiert ist. Die Abweichungen vom idealen trigonalen Winkel von 120° betragen maximal $\pm 3(1)^\circ$.



*Abbildung 3: Ausschnitt aus der Kristallpackung.
Ansicht entlang der (100) Ebene.*

Dennoch beträgt die Summe aller C(1)-Winkel 360° , was für die Planarität des CO_3 -Fragmentes spricht. Die Methylgruppen mit C(2) und C(3) als Zentralatom sind allerdings aus dieser CO_3 -Ebene leicht herausgedreht. Dies ist an den Torsionswinkeln $\text{O}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(2)\text{-C}(2)$ und $\text{O}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(3)\text{-C}(3)$ von $6,8(6)^\circ$ und $3,1(9)^\circ$ erkennbar. Bedingt durch diese Anordnung erniedrigt sich die C_s -Punktsymmetrie des Kations zu einer C_1 -Punktsymmetrie. Die C(1)-O

Bindungslängen mit 126(1) pm für O(1), 130,0(2) pm für O(2) und 127,4(8) pm für O(3) liegen im Bereich zwischen einer CO Einfach- und CO Doppelbindung. Normalerweise beträgt die Länge einer CO-Doppelbindung um die 122 pm wie in der Ameisensäure und die einer CO-Einfachbindung ca. 145 pm, wie die Längen C(2)–O(2) mit 150,8(8) pm und C(3)–O(3) mit 148(1) pm zeigen.^[51]



Schema 5: Mesomere Grenzstrukturen des $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+$ Kations.

Dies spricht für eine Delokalisierung der positiven Ladung über das CO_3 -Gerüst, so dass sich eine Resonanzstabilisierung wie in Schema 5 formulieren lässt. Die ungleichmäßige Delokalisierung ist verantwortlich für die unterschiedlichen CO Bindungslängen. Vergleicht man die Struktur mit derjenigen der protonierten Kohlensäure, dann fällt auf, dass eine Substitution der Protonen durch Methylgruppen zu einer Aufweitung der CO Bindungen um 2,7 pm bzw. 5,3 pm, bedingt durch den sterischen Einfluss der Methylgruppen, führt.

Der sehr kurze F(3)···H(1) Abstand von 168(8) pm impliziert eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung O(1)–H(1)···F(3), die eine Aufweitung der Sb(1)–F(3) Bindung auf 191,9(3) pm zur Folge hat.^[52] Somit ist diese Bindung um ca. 2,7% länger als die übrigen Antimon–Fluor–Bindungen des Anions. Die einzelnen Oktaederwinkel weichen um bis zu 2.4° von einem idealen 90° Winkel ab, was zu einer Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie O_h führt. In der (110) Ebene des Kristalls sind abwechselnd über Wasserstoffbrücken verknüpfte Ionenpaare angeordnet. Die (110)–Ebenen sind in (001)–Richtung gestapelt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°]

 von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$.

Sb(1)–F(3)	191,9(3)	F(1)–Sb(1)–F(6)	90,2(2)
–F(4)	186,9(4)	F(2)–Sb(1)–F(5)	89,8(2)
–F(5)	186,8(4)	F(2)–Sb(1)–F(6)	92,4(2)
–F(6)	186,0(4)	F(6)–Sb(1)–F(5)	91,5(2)
C(1)–O(1)	126(1)	O(1)–C(1)–O(3)	123(1)
–O(2)	130,0(2)	O(1)–C(1)–O(2)	117,8(6)
–O(3)	127,4(8)	O(2)–C(1)–O(3)	119,4(8)
O(2)–C(2)	150,8(8)	C(1)–O(1)–H(1)	121(5)
O(3)–C(3)	148(1)	C(1)–O(2)–C(2)	117,2(5)
O(1)–H(1)	96(8)	C(1)–O(3)–C(3)	115,9(8)
O(1) ...F(3)	257,0(6)		
F(3)...H(1)	168(8)		

3.1.3 Schwingungsspektren

Das IR- und Raman-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COD}^+ \text{SbF}_6^-$ ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Zuordnungen der Schwingungsfrequenzen des $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COX}^+$ -Kations wurden in Anlehnung an die literaturbekannten Schwingungsfrequenzen des Eduktes Dimethylcarbonat und verschiedener Alkylester der Kohlensäure gemacht und in Tabelle 3 zusammengefasst.^[49;53-58] Die Zuordnungen für das Anion wurden unter Berücksichtigung literaturbekannter Daten vorgenommen.^[25;59;60]

Die beobachteten Schwingungsspektren, in denen viele Schwingungen aufgespalten sind, sind Anzeichen dafür, dass es sich um ein symmetrierniedriges Kation handeln muss. Ein ähnliches Verhalten wird bei Erniedrigung der Messtemperatur von flüssigem und festem Dimethylcarbonat $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ festgestellt. Die Aufspaltungsmuster zeigen eine für eine Kristallfeldaufspaltung typische Erhöhung der Linien- und Bandenzahl. Aus diesem Grund kann keine eindeutige Zuordnung der Schwingungsfrequenzen vorgenommen werden.

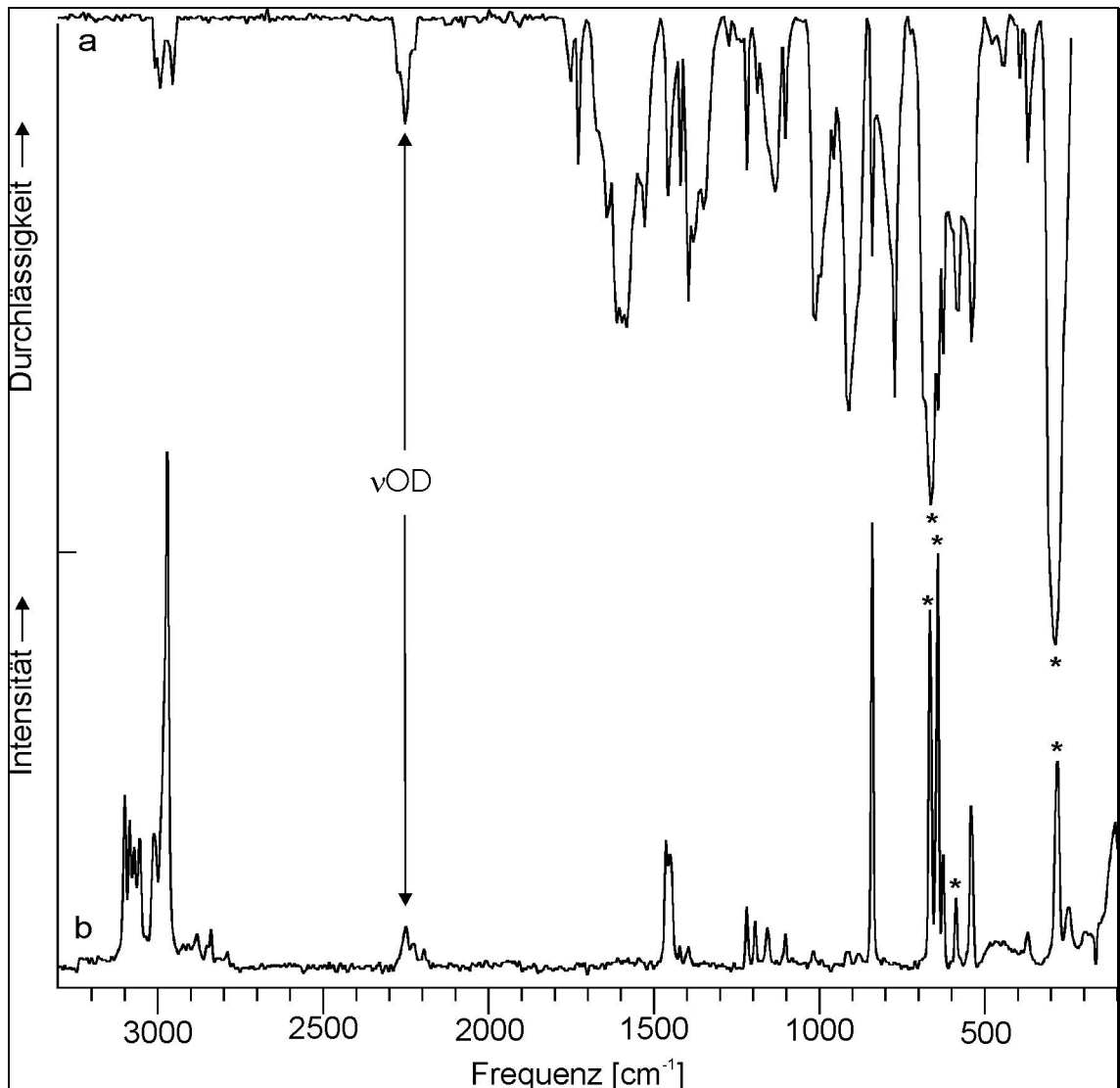


Abbildung 4: a) IR- (CsBr -Scheibe bei ca. $-70\text{ }^\circ\text{C}$) und b) Raman-Spektrum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COD}^+ \text{SbF}_6^-$

Auf den ersten Blick erkennt man Unterschiede in den Schwingungsspektren des Antimonates und Arsenates. Die Vielzahl der beobachteten Schwingungen im Valenz- und Deformationsbereich des Hexafluoroantimonatsalzes sind in der Symmetrierniedrigung durch die zwei Methylgruppen begründet.

So lassen sich für das Kation des symmetrierniedrigten Hexafluoroantimonatsalzes vier Schwingungsfrequenzen bei 3099, 3084, 3071 und 3065 cm^{-1} und für die Hexafluoroarsenat-Verbindung zwei Frequenzen bei 3090 und 3067 cm^{-1} den Valenzschwingungen zuordnen. Dies gilt auch für den Deformations-

schwingungsbereich bei $1554\text{--}1349\text{ cm}^{-1}$, in dem mehr als sechs Deformations-
schwingungsfrequenzen beobachtet werden. Die ρCH_3 Schwingungen werden in
ihrem typischen Bereich registriert.

Die CO Valenzschwingungen werden bedingt durch die Delokalisierung der
positiven Ladung im Bereich von 1666 und 1585 cm^{-1} registriert. Dabei muss es
sich um eine Bindungsordnung zwischen einer CO Einfach- und einer CO
Doppelbindung handeln. Die scharfe Raman-Line und IR-Bande bei 845 cm^{-1}
wird der CO_3 „out of plane“ Schwingung zugeordnet. Die Frequenzlage ist
vergleichbar mit den gemessenen Frequenzen im Bereich von $890\text{--}774\text{ cm}^{-1}$ von
einfachen komplexen organischen Kohlendioxidderivaten.^[57] Die IR-
Absorptionsbande der O-H Valenzschwingung ist bei 3160 cm^{-1} zu beobachten.
Der H/D-Shift zu niedrigeren Wellenzahlen von 2275 (AsF_6^- -Salz) und 2156 cm^{-1}
(SbF_6^- -Salz) steht im Einklang mit dem zu erwartenden Shift von ca. 900 cm^{-1}
nach der Regel von *Teller-Redlich*.^[61]

Die ideale O_h -Symmetrie der Hexafluorometallate wird, bedingt durch den
starken interionischen Kontakt, erniedrigt, weshalb man mehr als drei Raman-
aktive und zwei IR-aktive Schwingungen beobachtet.^[60]

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb).

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{MF}_6^-$				$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COD}^+ \text{MF}_6^-$				Zuordnungs- vorschlag
M = As		M = Sb		M = As		M = Sb		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
		3160vw	3158(4)					v OH
	3090(32)	3098vw	3099(33)	3092(42)		3099(35)		} $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
			3084(35)			3084(30)		
	3067(21)		3071(34)	3068(15)		3071(24)		
			3056(33)			3055(25)		
3038w				3047vw				} $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
3016w				3019w	3016(22)	3012vw	3011(27)	
2990w	2986(100)			2992w	2983(100)	2994w		
	2977(81)	2973w	2976(100)		2968(72)	2969w	2971(100)	v OD
				2275m	2275(8)	2256m	2251(8)	
1666vs		1660s						} v CO_3
1642vs		1638s	1635(8)	1639vs		1638sh		
				1614vs		1616s		
						1598s		} δCH_3
1585vs		1583m	1588(5)	1586vs		1585s		
1554sh		1554m				1529m		
			1533(6)					} δCH_3
1461s	1461(18)	1458s	1464(24)	1459m	1460(30)	1460m	1463(25)	
1446s	1453(16)		1455(18)	1447sh	1451(25)		1452(23)	
		1425s	1426(5)	1428s	1427(6)	1422m	1422(4)	} δCH_3
1427s		1407s	1407(4)	1404s	1403(2)	1399s	1397(4)	
1413s	1414(5)	1347w	1346(6)			1349m		
		1274s						} v OCO
1277s		1274s		1281w		1274vw		
1219s	1221(10)	1219m	1220(13)	1220m	1221(13)	1219m	1222(12)	
1186s	1186(4)	1189m	1188(8)	1190w	1193(8)	1187w	1195(9)	} ρCH_3
1159s	1162(5)	1153m	1159(10)		1162(8)	1157sh	1156(8)	
1128w		1127m		1133w		1136m		
1098vs	1098(6)	1094vs	1094(9)	1101m	1105(6)	1104m	1103(7)	} ρCH_3
				1020s	1023(4)	1015vs	1019(3)	
993s		997m						
964vs	960(6)	960vs	962(8)	967m		958m		δOCO
				923vs	917(3)	915vs	918(3)	δCOD
846s	845(84)	846s	844(73)	844s	843(91)	845s	842(90)	γCO_3
791vs		799s		796m				} ρCO_3
		775s		779s	778(2)	774vs		
				768s				
632vs	631(23)	630vs	629(27)	626s	628(23)	628s	627(23)	γCO_3
608s		610s		606w				} ρCO_3
			575(6)	573s				
565s	565(23)	563s	564(22)	568m				
	542(7)			547s	549(21)	544s	542(35)	} τCH_3
537vs		536vs	536(19)	533vs	532(16)			
				490s		479vw	486(4)	
444sh		448vw	444(3)			449vw	443(5)	} τCH_3
423sw				424s				
375vs	378(23)	378m	374(4)	374sh	376(33)	374m	371(7)	

Fortsetzung von Tabelle 3

256m		255s	252(4)	257vs				} δ COC Gitterschw.
	246(7)		242(5)		245(10)		249(12)	
202w					187(4)		196(7)	
	734(17)	664vs	665(100)		735(20)	667vs	667(73)	} ν MF ₆ ⁻
	721(4)		648(31)	719				
701vs	702(34)	643vs	640(88)		702(48)	641vs	644(85)	
	689(76)			683s	688(66)			
676vs	677(50)				674(71)			
593vw	595(7)		588(18)	601	598(9)	586s	586(14)	
394vs	394(10)	284vs	281(37)	399	394(12)	289vs	283(41)	
	366(14)				364(19)			
	313(9)			318vs	311(6)			

4 Dithiokohlensäurederivate

Da die Dithiokohlensäure in Substanz bis heute nicht isoliert werden konnte, muss wie bei der Kohlensäure auf ein Alkylderivat dieser Verbindung zurückgegriffen werden. Als einfachste Vertreter der Dithiokohlensäurederivate bieten sich Dialkylxanthogensäuren $(R_1O)(R_2S)CS$ ($R_1 = \text{Et, t-Bu}$; $R_2 = \text{Et, t-Bu}$) an, die hauptsächlich von *Gattow* und Mitarbeitern untersucht wurden.^[62]

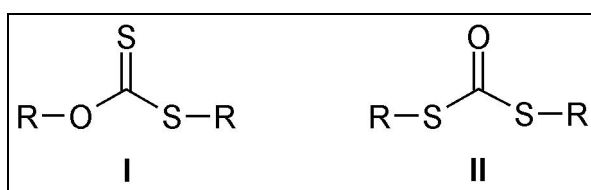
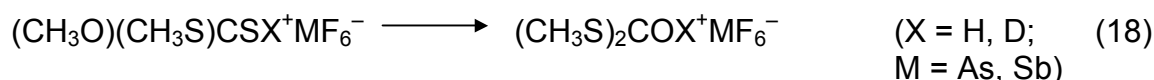
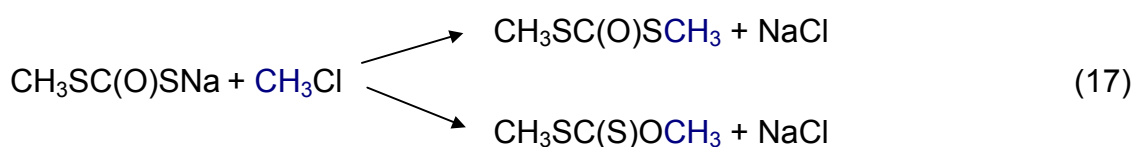
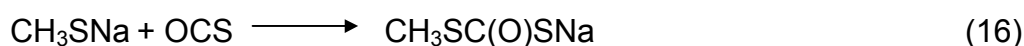


Abbildung 5: Isomere des Xanthogensäuredialkylesters ($R = \text{Alkyl}$)

Bei einer direkten Alkylierung von Dithiocarbonaten entstehen beide möglichen Reaktionsprodukte, nämlich die O,S- (I) und S,S-Dialkylxanthogensäureester (II) (Abbildung 5).^[63] Wenn der von *Gattow* und Mitarbeitern vorgeschlagene Syntheseweg mit einem Alkalimethanolat als Ausgangsverbindung begonnen wird, lässt sich ausschließlich der O,S-Dialkylxanthogensäureester (Gl.14-15) darstellen.



Der S,S-Dialkylxanthogensäureester ist bei gleicher Reaktionsführung also ausgehend vom Natriummethanthiolat und OCS nicht in vergleichbarer Reinheit zugänglich, da er mit O,S-Dialkylxanthogensäureester verunreinigt ist und sich auf Grund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften praktisch nicht abtrennen lässt (Gl.16-17).



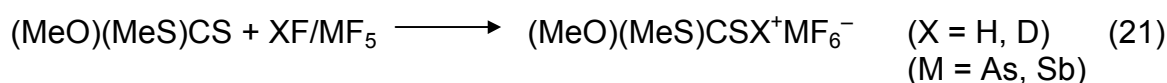
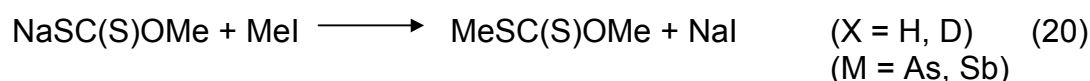
Für eine Folgereaktion des S,S-Dialkylxanthogensäureesters im supersauren System XF/MF₅ muss das eingesetzte Edukt isomerenrein sein, da sich sonst ein Produktgemisch bildet, das eine eindeutige Charakterisierung einzelner Komponenten unmöglich macht. Selbst der Einsatz des isomerenreinen S,S-Dialkylxanthogensäureesters führt im supersauren System zu keinem einheitlichen Produkt, da eine teilweise Symmetrisierung zu (CH₃S)₂COX⁺MF₆⁻ (X = H, D; M = As, Sb) stattfindet (Gleichung 18).

Literaturbekannt sind hauptsächlich theoretische Berechnungen und vereinzelte röntgenographische Untersuchungen von Metall-Alkylxanthogenaten wie Sn[S₂COCH₃]₂ oder Cd[S₂COEt]₂. Aus diesem Grund weckte die Aussicht auf eine Struktur mit einem positiv geladenen OCS₂-Gerüst unser Interesse.^[64]

4.1 Methoxymethylthiomercaptocarbenium, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+$ -Salze

4.1.1 Bildung und NMR-Spektren

Ein Weg zur Darstellung der Ausgangsverbindung $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CS}$ ist die Reaktion von Kohlenstoffdisulfid mit Natriummethanolat und anschließender Reaktion mit Methylhalogeniden wie CH_3I oder CH_3Cl (Gl. 19, 20).^[65] Die Reaktion von Natriummethanthiolat mit COS und anschließender Reaktion mit Methylhalogeniden führt nicht zu einheitlichen Produkten und ist somit für spätere Reaktionen in supersauren Medien ungeeignet (Gl.17).



Die Protonierung des O,S-Dimethyldithiokohlensäureesters gelingt im System XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H, D}$; $\text{M} = \text{As, Sb}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Es werden leicht gelbliche, thermolabile und hydrolyseempfindliche Salze des Typs $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+\text{MF}_6^-$ isoliert (Gl. 21). Diese zersetzen sich im Falle des Arsenat-Salzes oberhalb von $-29\text{ }^\circ\text{C}$ und im Falle des Antimonat-Salzes oberhalb von $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Sie sind unter inerten Bedingungen mehrere Wochen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ haltbar.

Die ^1H -NMR Spektren von in SO_2 gelöstem $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As, Sb}$) mit TMS als externen Standard zeigen ein Singulett bei 4,98 und 4,9 ppm für die Protonen der Methoxygruppe und ein Singulett bei 3,09 und 3,04 ppm für die Protonen der Methylthiogruppe. Das Signal des verbleibenden Protons der Mercaptogruppe wird bei 6,99 sowie 7,2 ppm registriert. Ebenfalls können alle im ^{13}C -NMR Spektrum gefundenen Signale den Kohlenstoffatomen zugeordnet

werden. So werden die Signale bei 17,8 ppm und 69,3 ppm dem jeweiligen Kohlenstoff der Methylthio- und Methoxygruppe und das Signal bei 221 ppm dem Kohlenstoff der OCS₂-Gruppe zugeordnet. Die gemessenen Signallagen sind mit denen des (HS)₃C⁺- und (HO)(HS)₂C⁺-Kations vergleichbar.^[21;65-67]

4.1.2 Schwingungsspektren

Die Zuordnung der Schwingungsspektren wurde mit Hilfe von Vergleichsspektren von (CH₃S)₂CS und des CH₃OCS₂⁻-Anions gemacht und in Tabelle 4 zusammengefasst.^[53;66-71] Exemplarisch ist das gemessene IR- und Raman-Spektrum von (CH₃O)(CH₃S)CSH⁺ AsF₆⁻ in Abbildung 6 dargestellt.

Die antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen werden in ihren erwarteten Bereichen von 2933–3035 cm⁻¹ registriert. Die chemisch unterschiedlichen Methylgruppen und das Vorliegen von verschiedenen Konformationen des Kations führen im nicht kristallinen Feststoff zu einer Aufspaltung der CH-Valenzschwingungen, die auch beim Edukt (CH₃O)(CH₃S)CS beobachtet wird.^[72] Die scharfe Linie und Bande bei 2570 cm⁻¹ mit einem entsprechenden Isotopenshift nach 1860 cm⁻¹, welcher der Regel von *Teller-Redlich* entspricht, wird der lagestabilen νSH bzw. νSD zugeordnet.^[61] Die S-H Valenzschwingung im Arsenatsalz ist um ca. 20 cm⁻¹ gegenüber der des Antimonatsalzes zu höheren Frequenzen verschoben. Dies deutet auf eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung im Arsenatsalz gegenüber der im Antimonatsalz hin. Die Deformations- und Rocking-Schwingungen liegen erwartungsgemäß bei 1300 – 1480 cm⁻¹ sowie 880 – 1000 cm⁻¹. Die scharfe Raman-Linie bei 570 cm⁻¹ wird der „out of plane“ Schwingung des OCS₂ Gerüsts zugeordnet.

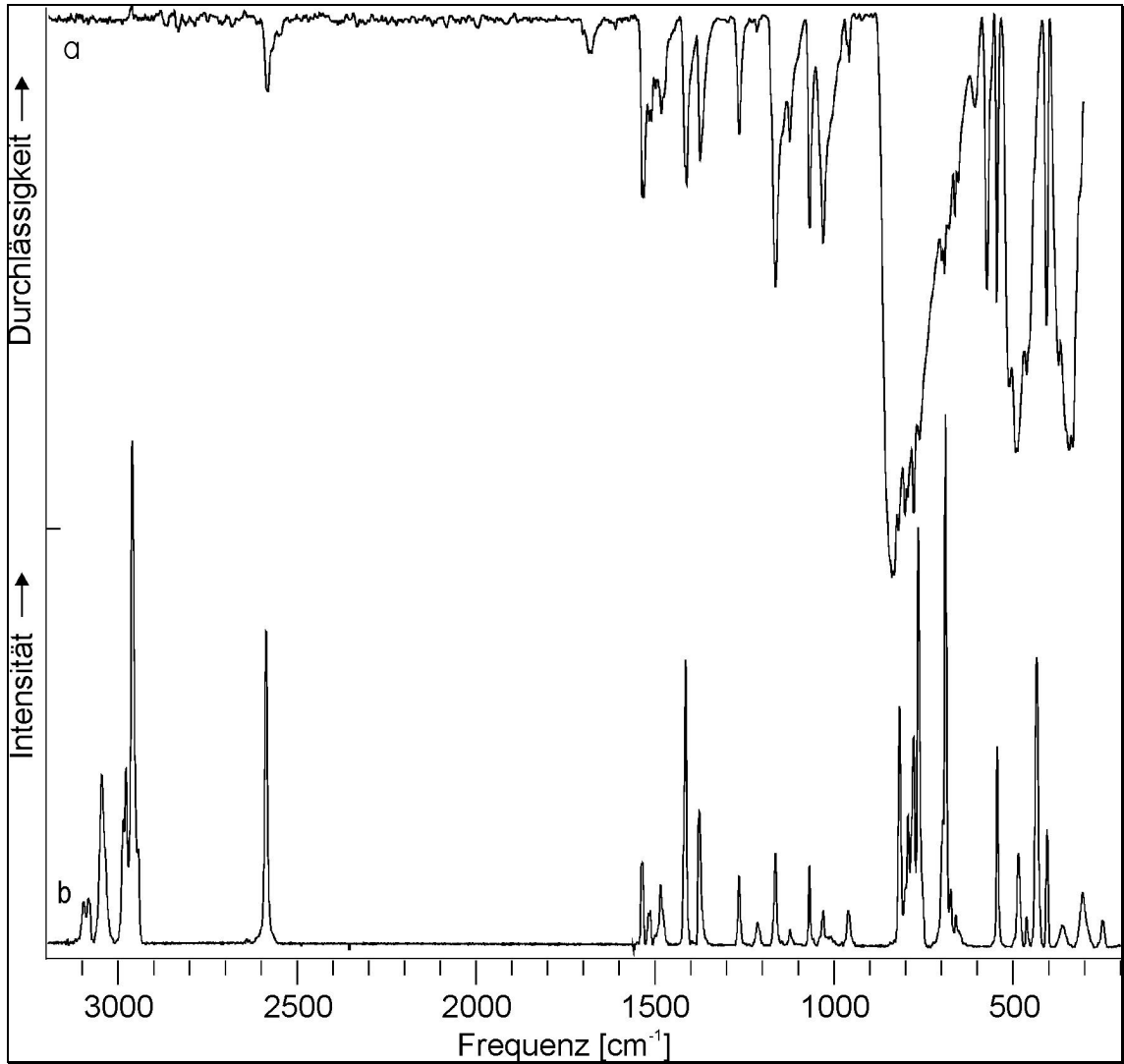


Abbildung 6: a) IR- (CsBr-Scheibe bei ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) und b) Raman-Spektrum bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{AsF}_6^-$.

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$ ($X = \text{H}, \text{D}$;
 $M = \text{As}, \text{Sb}$).

$(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{AsF}_6^-$		$(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{SbF}_6^-$				Zuordnungs- vorschlag
X = H		X = D		X = H		
IR	Raman	IR	Raman	Raman	IR	Raman
	3097(9)		3097(12)			
	3082(10)		3082(13)	3068(9)		3069(16)
	3044(32)		3045(35)	3039(13)		3029(32)
						3007(10)
	2982(24)		2982(28)			2993(24)
	2974(34)		2973(39)			2976(27)
	2956(95)		2957(100)	2961(22)		2961(40)
			2937(17)	2939(15)		2943(53)
						2922(54)
2566m	2569(59)	1864w	1869(60)	2538(63)	1846m	1850(53)
1481m	1483(16)	1479sh	1483(16)	1480(9)		1481(23)
1475m	1480(16)	1474m	1479(17)		1478s	
1461m	1465(7)		1464(6)	1460(10)		1460(8)
1454m	1458(7)	1458sh	1458(6)		1459m	1452(9)
				1434(10)	1438m	1437(10)
1426m	1428(12)	1426w	1429(11)		1428m	
				1419(8)	1420m	1420(8)
1352m	1356(54)	1348m	1354(57)	1350(35)	1349s	1349(65)
1313m	1317(26)	1312m	1316(28)	1310(20)	1305s	1312(33)
					1227s	1222(5)
1200m	1201(13)	1193m	1198(8)	1196(10)		1195(10)
					1191m	1190(10)
					1160m	1165(24)
	1148(5)		1141(5)	1142(3)	1142sh	
1095m	1096(18)	1083s	1087(11)	1087(6)		
					1069vs	
1054m	1055(4)	1044w	1048(2)		1040m	
996m	998(15)	988s	991(9)	996(8)	986m	989(7)
				972(3)	973m	974(7)
957m	959(7)			958(3)		940(22)
		926s	930(9)		929s	
882w	885(7)			887(7)		
				702(18)		732(20)
					696m	708(31)
610m		613sh	613(19)			
	605(100)	600m	602(99)	601(53)	599w	601(65)
	575(7)	570w	575(8)	572(10)	568m	572(9)
517w		516w				
482m		482m			482w	
453m	455(37)	452m	455(33)	450(15)	449m	452(43)
417s		414sh				
				400(7)		
	342(54)		339(52)	346(38)		361(11)
274s	268(5)	275m	263(4)			345(29)
244s		240sh				
		229m		229(4)		221(13)
	208(11)		209(10)			

Fortsetzung von Tabelle 4

753vs		758vs		648(100)	662vs		} v MF ₆
	737(45)	739vs	738(51)		654vs	650(100)	
719vs	720(11)	719vs	722(12)		646sh	640(77)	
	713(25)		713(29)				
			702(42)				
694vs	698(39)	693vs	697(37)	278(35)		282(31)	
680s	683(78)	678sh	684(85)				
	590(11)						
396m	394(18)	394s	393(17)				
370m	370(6)	367sh	371(4)				
309s	311(22)	309m	312(23)				

4.1.3 Einkristallstruktur von (CH₃O)(CH₃S)CSH⁺ SbF₆⁻

Methoxymethylthiomercaptocarbeniumhexafluoroantimonat kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Dimensionen $a = 863,4(2)$, $b = 952,1(3)$, $c = 1250,9(4)$ pm und $\beta = 97,39(2)^\circ$. Die Lagen der Antimon- und Schwefelatome sind mit Direktmethoden bestimmt, alle übrigen Atome der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für C, O, F, S, Sb und isotrop für die Protonen verfeinert worden.^[73] Die Bindungsparameter sowie Winkel und Abstände sind in Tabelle 5 aufgelistet und Abbildung 7 zeigt die asymmetrische Einheit mit interionischen Kontakten und Atombezeichnungen. Abbildung 9 zeigt die Anordnung einer dimeren Einheit und Abbildung 8 gibt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung von (CH₃O)(CH₃S)CSH⁺ SbF₆⁻ wieder.

Beide C(3)–S Bindungslängen mit 170,5(6) pm und 168,9(6) pm und auch die Länge der C(3)–O(1) Bindung mit 129,3(8) pm liegen im Bereich zwischen einer CX (X = O, S) Einfach- und einer Doppelbindung.^[25;59;74] Der C(3) Kohlenstoff ist sp²-hybridisiert und trigonal planar von Sauerstoff und Schwefel umgeben. Die positive Ladung ist über das OCS₂ Gerüst verteilt, wodurch sich ein mesomeriestabilisiertes System ergibt. Die Summe der Winkel am zentralen C(3)-Atom ergeben sich annähernd zu 360°.

Betrachtet man die Torsionswinkel der endständigen Gruppen dann fällt auf, dass diese genau wie beim (CH₃O)₂COH⁺- und beim (CH₃S)₂CSH⁺-Kation leicht

aus der OCS_2 -Ebene herausgedreht sind. Auch hier sind die endständigen Gruppen in einer *all-trans* Stellung zueinander angeordnet. Die ideale oktaedrische Umgebung am Sb(1) Atom ist nicht gestört und somit ergeben sich Sb–F Bindungslängen in einem Bereich von 186,1(4)–187,4(4) pm mit Winkeln von annähernd 90° . Betrachtet man zwei über Symmetrie erzeugte Einheiten ($-x$, $-y$, $-z+1$), dann ergibt sich eine Ringstruktur. Verknüpft sind die Einheiten über jeweils zwei HF–Brücken, wobei der S(1)–H(1)⋯F(4) Kontakt mit einem HF Abstand von 220 pm stärker ist als die S(1)–H(1)⋯F(2a) Brücke mit 263,4 pm. Der sich ausbildende centrosymmetrische 8–Ring liegt in einer sesselförmigen Konformation vor (Abbildung 10).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [$^\circ$] von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$.

Sb(1)–F(1)	186,1(4)	F(1)–Sb(1)–F(2)	88,4(2)
–F(5)	187,4(4)	–Sb(1)–F(3)	178,1(2)
–F(3)	187,0(4)	–Sb(1)–F(4)	90,3(2)
–F(2)	187,2(4)	–Sb(1)–F(5)	91,1(2)
–F(4)	187,4(4)	–Sb(1)–F(6)	89,4(2)
–F(6)	187,4(4)	F(2)–Sb(1)–F(3)	89,9(2)
C(3)–S(1)	170,5(6)	–Sb(1)–F(4)	90,1(2)
–S(2)	168,9(6)	–Sb(1)–F(5)	179,4(2)
–O(1)	129,3(8)	–Sb(1)–F(6)	90,2(2)
S(2)–C(2)	178,7(9)	F(3)–Sb(1)–F(4)	90,4(2)
O(1)–C(1)	146,8(9)	–Sb(1)–F(5)	90,6(2)
S(1)–H(1)	133(8)	–Sb(1)–F(6)	89,9(2)
		F(4)–Sb(1)–F(5)	90,1(2)
O(1)–C(3)–S(1)	120,2(5)	–Sb(1)–F(6)	179,5(2)
–C(3)–S(2)	118,7(4)	F(6)–Sb(1)–F(5)	89,5(2)
S(2)–C(3)–S(1)	121,1(4)	C(3)–O(1)–C(1)	120,6(6)
C(3)–S(1)–H(1)	95(4)	–S(2)–C(2)	101,1(3)
S(1)⋯F(2a)	290,2(5)	S(1)⋯F(4)	344,0(5)

Symmetrioperationen: a) $-x$, $-y$, $-z+1$

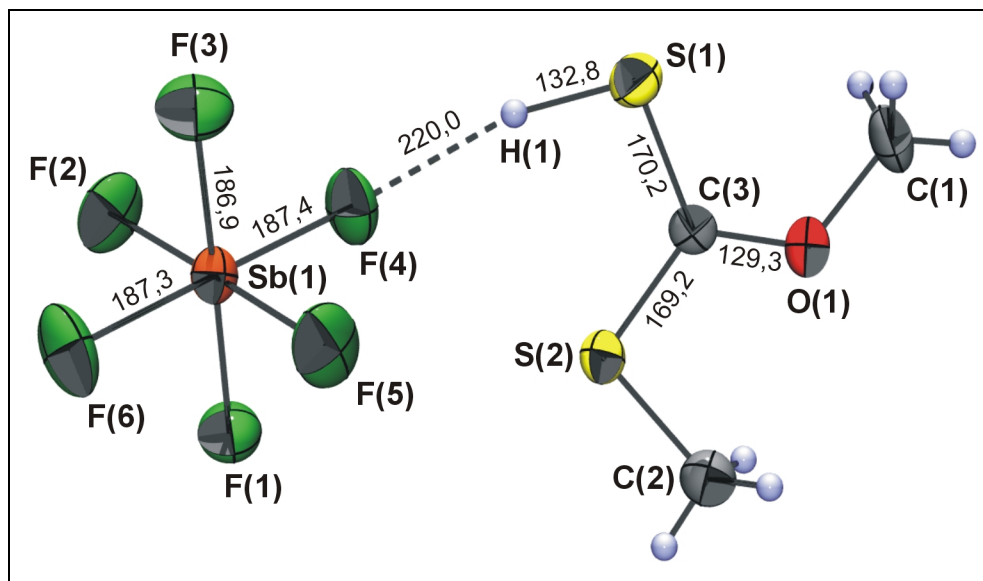


Abbildung 7: Ansicht der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

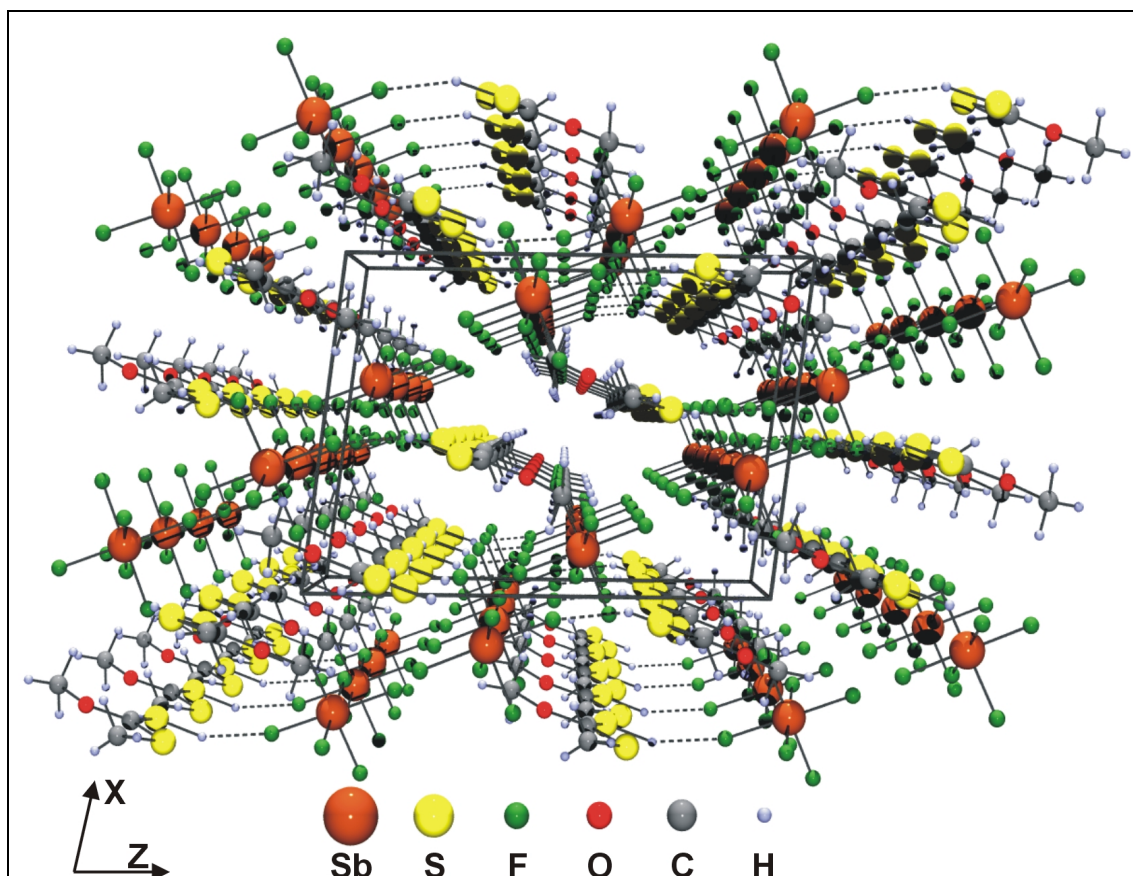
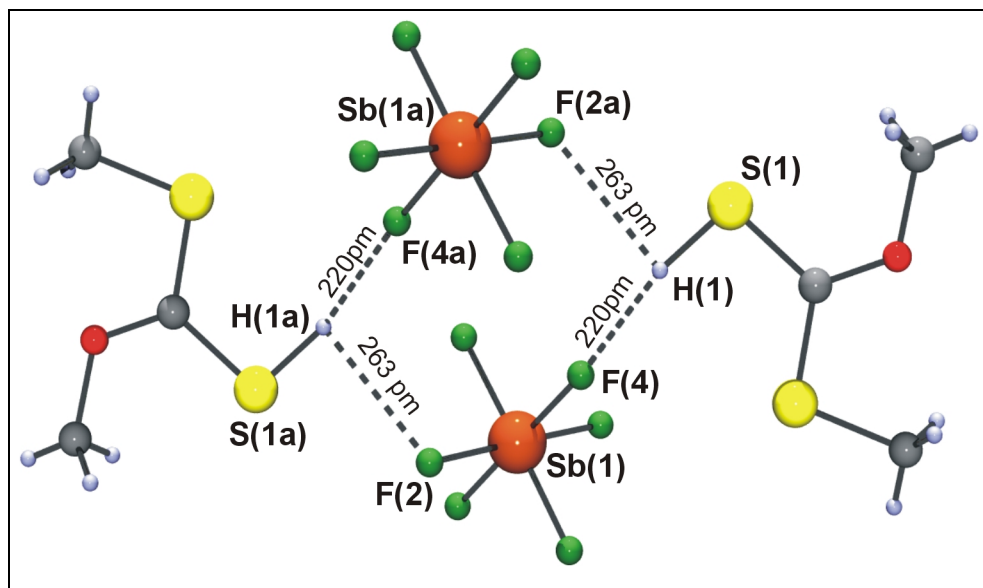
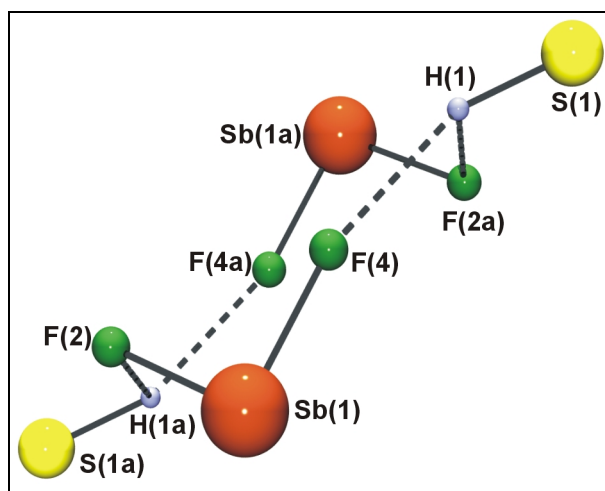


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten. Ansicht entlang der (010) Ebene.



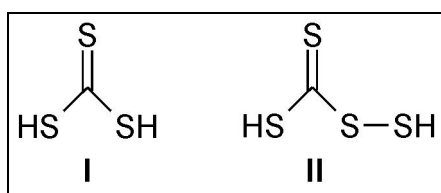
*Abbildung 9: 8-Ring von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ Kontakten
Symmetrioperationen a) $-x, -y, -z+1$*



*Abbildung 10: Sessel-Konformation von zwei asymmetrischen Einheiten
Symmetrioperation: a) $-x, -y, -z+1$*

5 Trithiokohlensäure und Trithiokohlensäurederivate

Die ersten Trithiocarbonate („kohlungeschwefelte Salze“), aus denen bei der Behandlung mit Salzsäure ein rotes Öl freigesetzt wurde, beschrieben *Zeise* und *Berzelius*.^[75;76] Um die Aufklärung von Darstellung und Eigenschaften dieser als Trithiokohlensäure vermuteten Substanz bemühten sich sowohl *Kahan* als auch *Yeoman*.^[34;38] Während sie eine Reihe von Salzen darstellen konnten, herrschte im Falle des H_2CS_3 (I) noch große Unklarheit. Man hielt das rote Öl für Tetrathiokohlensäure H_2CS_4 (II) oder für eine Lösung von Schwefel in Trithiokohlensäure. Auf Grund des heutigen Wissens ist jedoch anzunehmen, dass es sich um Zersetzungsprodukte der Trithiokohlensäure handelte.



Schema 6: Tri- und Tetrathiokohlensäure

Fortschritte brachten Arbeiten in den zwanziger Jahren, als erstmals Absorptionsspektren im sichtbaren und nahen UV-Bereich gemessen, chemische Analysen durchgeführt und physikalische Konstanten bestimmt wurden.^[77] Sehr umfangreiche Untersuchungen machten *Gattow* und Mitarbeiter, die neben sehr vielen physikalischen Eigenschaften auch die Röntgenstruktur der freien Trithiokohlensäure und des Bariumtrithiocarbonates bestimmen konnten.^[37;78;79] Die Darstellung der Trithiokohlensäure erfolgt im wässrigen Medium mit Mineralsäuren, allerdings muss für die weitere Reaktion in XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) das Produkt wasserfrei sein, da sonst die Säurestärke der Supersäure herabgesetzt wird. Aus diesem Grund wird das rote übelriechende Öl langwierig mit P_2O_5 getrocknet, wobei eine langsame Zersetzung eintritt. Hingegen sind die methylsubstituierten Trithiokohlensäuren unterhalb $60\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, zeigen allerdings wie das Dimethylcarbonat eine dynamische

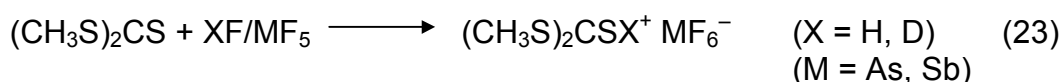
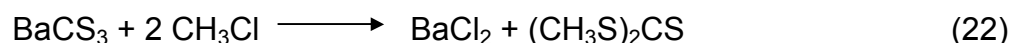
Konformationsänderung, was zu einer Erschwerung der schwingungsspektroskopischen Identifizierung führt.^[80] Um auch eine Abschätzung der Auswirkung einer Methylsubstitution des Trimercaptocarbeniumkations auf die Struktur vornehmen zu können, soll im supersauren Medium ebenfalls der Trithiokohlensäuredimethylester protoniert werden.

5.1 Dimethylthiomercaptocarbenium, $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+$ –Salze

5.1.1 Das Dimethylthiomercaptocarbeniumkation

5.1.1.1 Bildung und NMR–Spektren

Das verwendete Edukt $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CS}$ wird ausgehend vom literaturbekannten BaCS_3 durch Umsetzung mit Methylchlorid oder wahlweise Methyljodid hergestellt (Gl.23).^[81] Die anschließende Reaktion im supersauren System XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) mit einer stöchiometrischen Menge an MF_5 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einheitlich gelben Salzen der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$.



Die Protonen der Methylgruppen zeigen bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ein Singulett bei $\delta = 3,31\text{ ppm}$ sowie $\delta = 3,33\text{ ppm}$ und ein Singulett bei $\delta = 7,25\text{ ppm}$ sowie $\delta = 7,54\text{ ppm}$ in den ^1H –NMR Spektren jeweils für das Hexafluoroarsenat– und Hexafluoroantimonat–Salz. Das Signal bei $\delta = 22\text{ ppm}$ im ^{13}C –NMR Spektrum wird dem Methylkohlenstoff und das bei $\delta = 231\text{ ppm}$ dem CS_3 Kohlenstoff zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen sind unter Berücksichtigung der verschiedenen Messtemperaturen mit den von *Olah* gemessenen Daten für das $(\text{HS})_3\text{C}^+$ –Kation vergleichbar.^[21]

5.1.1.2 Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen der Dimethylthiomercaptocarbeniumhexafluorometallate sind in Tabelle 7 zusammengefasst und Abbildung 11 gibt das beobachtete Raman- und IR-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$ wieder. Die Schwingungsfrequenzen des $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+$ -Kations werden in Anlehnung an berechnete Frequenzen für $(\text{CH}_3\text{S})\text{CS}$ und verschiedene literaturbekannte Alkylxanthogenate zugeordnet.^[82]

Die antisymmetrische und symmetrischen CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen werden in ihren typischen Bereichen von $3035 - 2933 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die SH-Streckschwingung wird bei 2500 cm^{-1} registriert und die Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu 1819 cm^{-1} entspricht annähernd dem erwarteten H/D Isotopenshift.^[61] Das Vorliegen einer SH-Valenzschwingung ist ein Indiz dafür, dass eine Protonierung am thiocarbonylischen Schwefel stattgefunden hat. Die Frequenzen der νSH des $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Salzes sind um ca. 40 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben, da die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation schwächer sind als im SbF_6^- -Salz. Die Deformations- und Rocking-Schwingungen werden in ihren typischen Bereichen von $1425 - 1269 \text{ cm}^{-1}$ und $972 - 900 \text{ cm}^{-1}$ erfasst. Die scharfe Ramanlinie und IR-Bande bei 465 cm^{-1} wird der CS_3 „out of plane“ Schwingung zugeordnet.^[71;83]

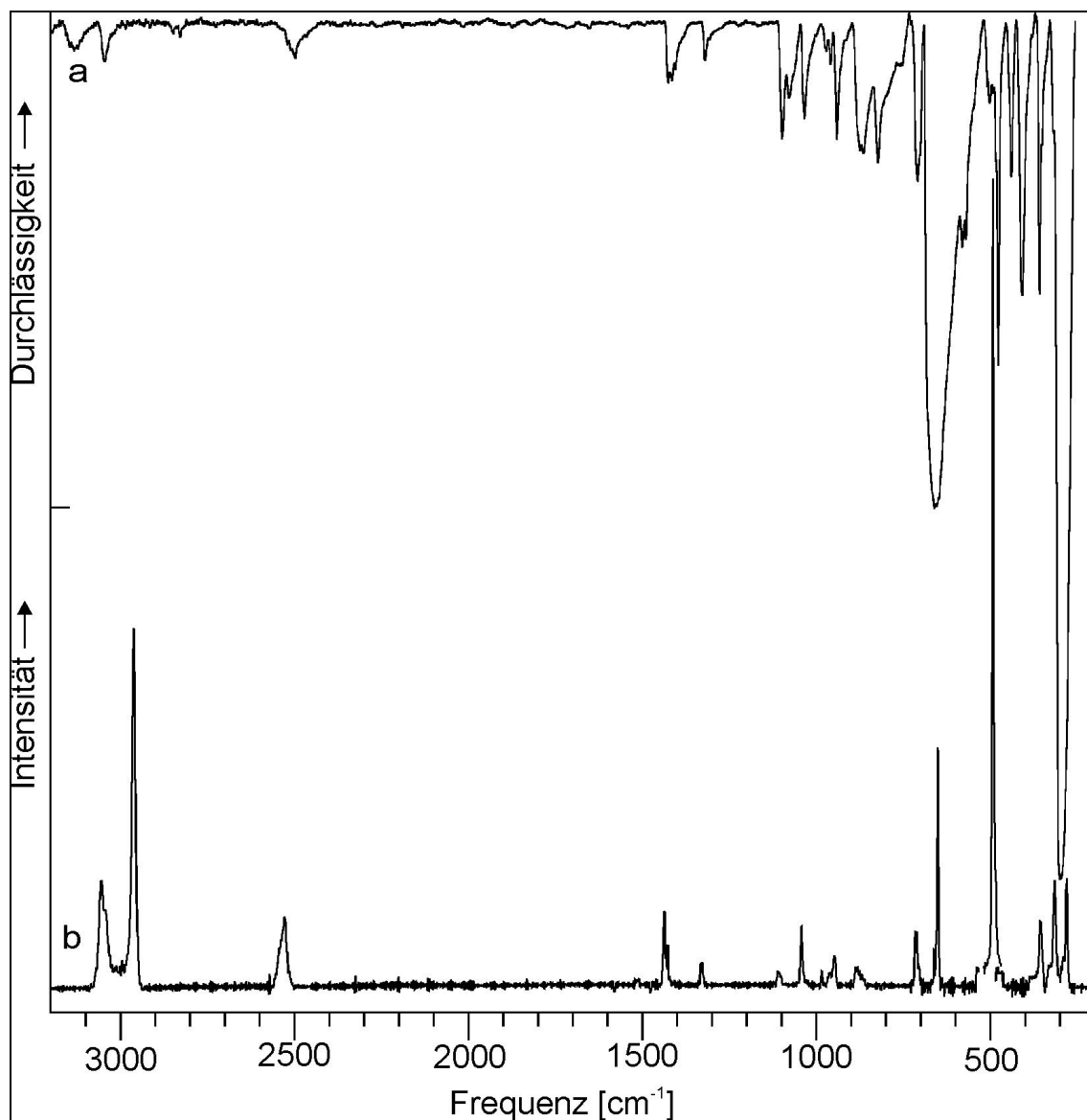


Abbildung 11: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) und b) Raman-Spektrum ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$.

Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+\text{SbF}_6^-$ und $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ ($X = \text{H}, \text{D}$)

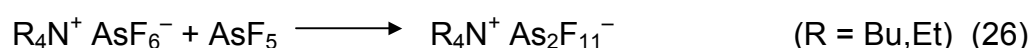
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+\text{SbF}_6^-$				$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$				Zuordnungs vorschlag
X = H		X = D		X = H		X = D		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3035w	3028(13)		3029(20)		3028(12)	3028w	3028(16)	} νCH_3
							3019(14)	
	2936(43)	2937w	2935(47)	2933vw	2936(62)	2934vw	2936(84)	} νSX
	2506(9)	1819m	1824(13)	2536w	2552(12)	1852w	1856(16)	
1419w	1424(10)	1423m	1425(10)	1422m	1424(10)	1419m	1423(15)	} δCH_3
1314w	1317(4)	1317w	1318(4)	1320w	1325(4)	1320w	1326(3)	
				1269w				}
				1215vw		1224w		
						1197w		}
1096m	1101(3)	1098vw		1099w	1101(4)	1097w		
1078w		1063w						} $\nu\text{C}=\text{S}$
1031w	1034(8)	1034s	1033(8)	1032w	1038(12)	1036s	1039(13)	
		972w	968(5)	964w		968m		} ρCH_3
		964m	957(3)					
935m	940(4)	936s	939(7)		946(11)	939s	943(8)	}
				908m				
861m	875(3)	876vw			878(6)	875vw		} νCS
818m		822vw		824w		819w		
	708(7)	708vs	711(10)		710(9)	714vs	711(9)	} $\nu\text{S}-\text{CH}_3$
703m		700vs						
	645(29)	677s	683(4)					} τCSX
		650vs	646(28)		608(3)		608(4)	
		560m	568(3)					}
		552m		544w				
				531w				} $\nu\text{C}-\text{S}$
496w	505(100)	497m	504(100)		508(100)		507(100)	
469s		467w		461w		465m		} γCS_3
434m								
403s								}
349m	353(8)	353m	354(8)		353(11)		353(11)	
		327w						} δCS_2
	313(13)		309(12)		310(25)	311w	307(26)	
			238(4)		231(7)		229(7)	}
			208(5)		200(5)		198(6)	
								τCH_3

5.1.2 Das Undecafluorodiarsenatanion

Gillespie und *Moss* stellten mittels Leitfähigkeitsmessungen und ^{19}F -NMR Messungen fest, dass bei 20 mol% SbF_5 in wasserfreier HF die dominante Spezies das $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ Anion ist. Bei bis zu 10 mol% SbF_5 in HF liegt hauptsächlich das SbF_6^- -Anion vor, oberhalb von 30 mol% bildet sich das $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ und höher polymere Anionen.^[12] 1969 berichtete *Brownstein* erstmals über die Bildung eines AsSbF_{11}^- und eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions. Letzteres wurde von ihm mittels NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert (Gl. 24).^[84]



Christe und *Maya* beobachteten bei 491 cm^{-1} eine IR-Bande im Tieftemperaturspektrum von $\text{NOF}_3/2\text{AsF}_5$ und kamen zu dem Schluss, dass es sich um die Schwingung eines polymeren Anions handelte. Durch weiteres Behandeln der Salze im dynamischen Vakuum nahm die Intensität der Bande ab und verschwand letztendlich, wobei die neue Zusammensetzung der Probe zu $\text{NOF}_3/\text{AsF}_5$ bestimmt wurde.^[85] Konsequente Untersuchungen der Lewissäuren PF_5 , AsF_5 und SbF_5 in HF Lösungen durch *Gillespie* und Mitarbeitern bestätigten die Existenz eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions durch Vergleich der Leitfähigkeiten einer AsF_5/HF und einer SbF_5/HF Lösung. Auf der Basis dieser Messungen zwischen $0\text{ }^\circ\text{C}$ und $-83\text{ }^\circ\text{C}$ konnten sie zeigen, dass sich quantitativ ein Undecafluorodiarsenat-Anion bildet (Gl. 25).^[86]



Des weiteren gelang *Gillespie* und Mitarbeitern ^{19}F -NMR Untersuchungen von $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ und $\text{Et}_4\text{N}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Salzen in SO_2 Lösungen (Gl. 26).^[10;86] *O'Donnel* und *Holloway*, sowie *Schrobilgen* und Mitarbeitern berichteten über Raman-

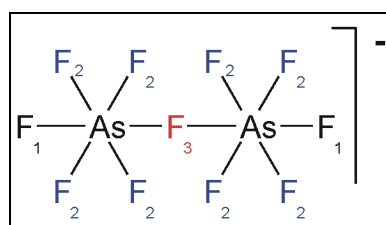
Spektren von Undecafluorodiarsenat-Salzen erst in den 90er Jahren.^[87]

5.1.2.1 Bildung und NMR-Spektren

Setzt man das gebildete Dimethyltrithiocarbonat mit einer nichtstöchiometrischen Menge AsF_5 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ um, so bildet sich quantitativ ein gelbliches Salz der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ (Gl. 27)



Die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Kations ist eindeutig. Um ein Undecafluorodiarsenatsalz nachzuweisen, wurde ein ^{19}F - und ^{75}As -NMR Spektrum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit KAsF_6 und CFCl_3 als externer Standard aufgenommen.



Schema 7: Schematische Darstellung eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Anions mit chemisch nicht äquivalenten Fluoratomen.

Eigentlich sollte ein Aufspaltungsmuster der drei chemisch unterschiedlichen Fluoratome (Schema 7) F_1 , F_2 und F_3 (schwarz, blau und rot eingefärbt) zu beobachten sein, allerdings wird nur ein Singulett im ^{19}F -NMR Spektrum von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ bei $\delta = 51,3\text{ ppm}$ registriert. Einem Bericht von Gillespie zufolge spaltet sich das Singulett von $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ bei $-140\text{ }^\circ\text{C}$ in ein differenzierteres Spektrum auf. Die chemisch äquivalenten Fluoratome werden anhand ihrer Signalmultiplizitäten und chemischen Verschiebungen von $\delta = 21,1, 48,6$ und 85 ppm erkannt und zugeordnet. Im ^{75}As -NMR Spektrum beobachtet man auf Grund von As-F spin-spin-Kopplungen kein Resonanzsignal, wohingegen ein AsF_6^- Anion ein Septett zeigt. Das ^{75}As -NMR Spektrum liefert indirekt einen Beweis für die Existenz eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions, da keine Signale für potentielle Zersetzungsprodukte oder für ein AsF_6^- -Anion beobachtet werden.

5.1.2.2 Schwingungsspektren

Die gemessenen Schwingungsfrequenzen des Dimethylthiomercapto-carbeniumundecafluorodiarsenates sind in Tabelle 7 zusammengefasst und Abbildung 13 gibt das beobachtete Raman und IR-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ wieder.

Ein Vergleich der Spektren beider Anionen zeigt, dass sich das Undecafluorodiarsenatanion um drei neue Schwingungsfrequenzen bei 767 cm^{-1} , 736 cm^{-1} und 484 cm^{-1} vom Hexafluoroarsenatanion unterscheidet. Die Frequenzen bei 767 cm^{-1} und 736 cm^{-1} werden den Valenzschwingungen des verbrückenden Fluoratoms zugeordnet. Dabei muss beachtet werden, dass es sich um eine symmetrische (I) und antisymmetrische (II) Schreckschwingung handelt (Abbildung 12). Die Schwingungsfrequenz bei 484 cm^{-1} wird der As-F-As Deformationsschwingung zugeordnet.^[85;88]

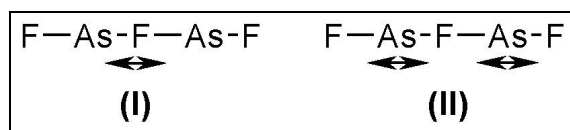


Abbildung 12: Valenzschwingungen des verbrückenden Fluoratoms

Tabelle 7: Vergleich der Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Anionen AsF_6^- und $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{AsF}_6^-$		$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$				Zuordnungs vorschlag		
X = H		X = D		X = H			X = D	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
				767m		757vs		} ν As-F-As
705vs		703vs		701vs	736(10)	703vs	737(18)	
	694(65)		695(58)		683(28)		683(38)	} ν AsF
	571(14)		562(12)					
				484vw		482w		δ As-F-As
396w	378(10)	393vw	377(7)		392(4)	396vs	392(6)	δ AsF

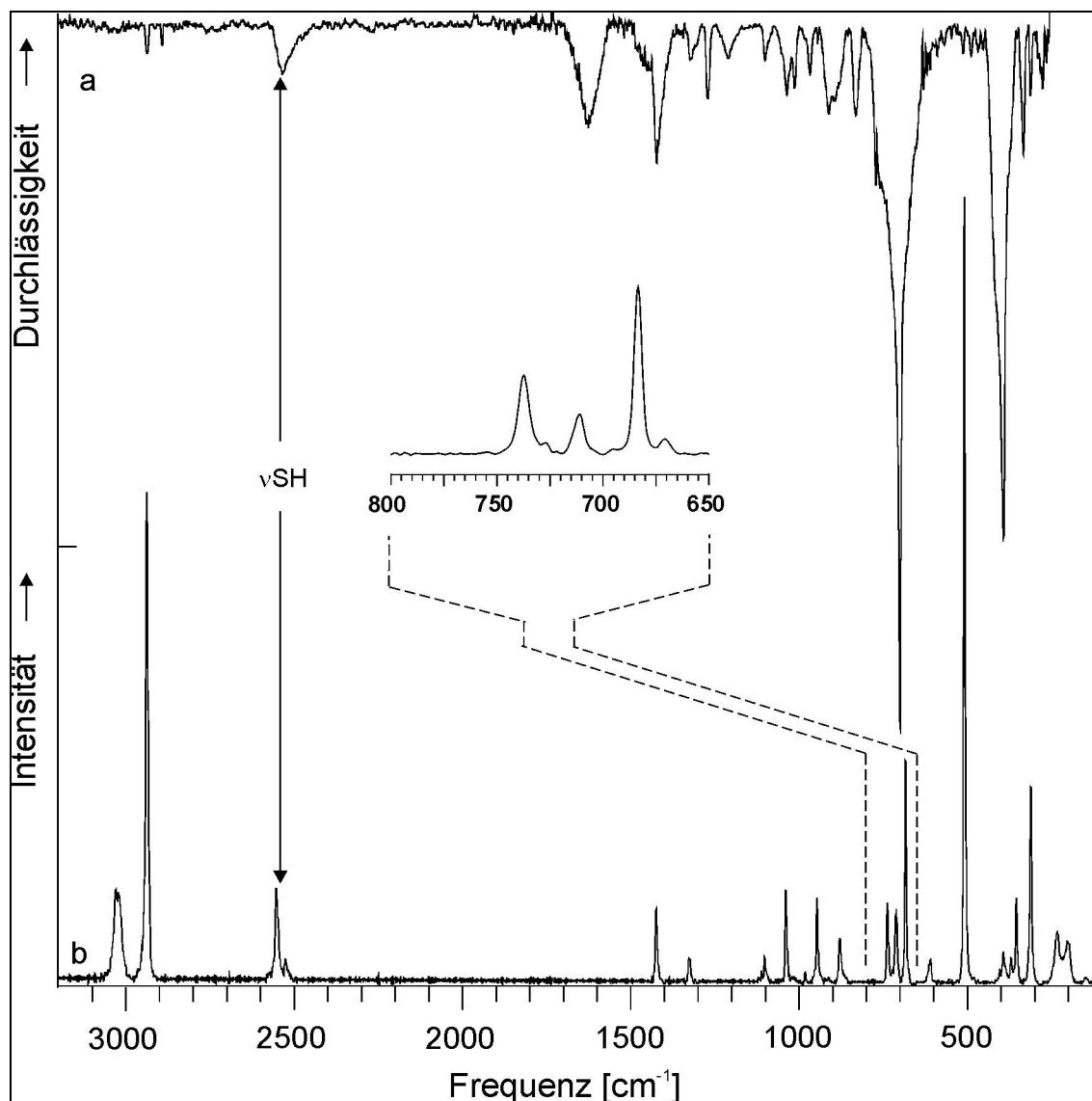


Abbildung 13: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$.

5.1.3 Einkristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Dimethylthiomercaptocarbeniumundecafluorodiarsenat kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Dimensionen $a = 768,7(1)$, $b = 2132,7(6)$, $c = 870,4(1)$ pm und $\beta = 91,99(1)^{\circ}$.

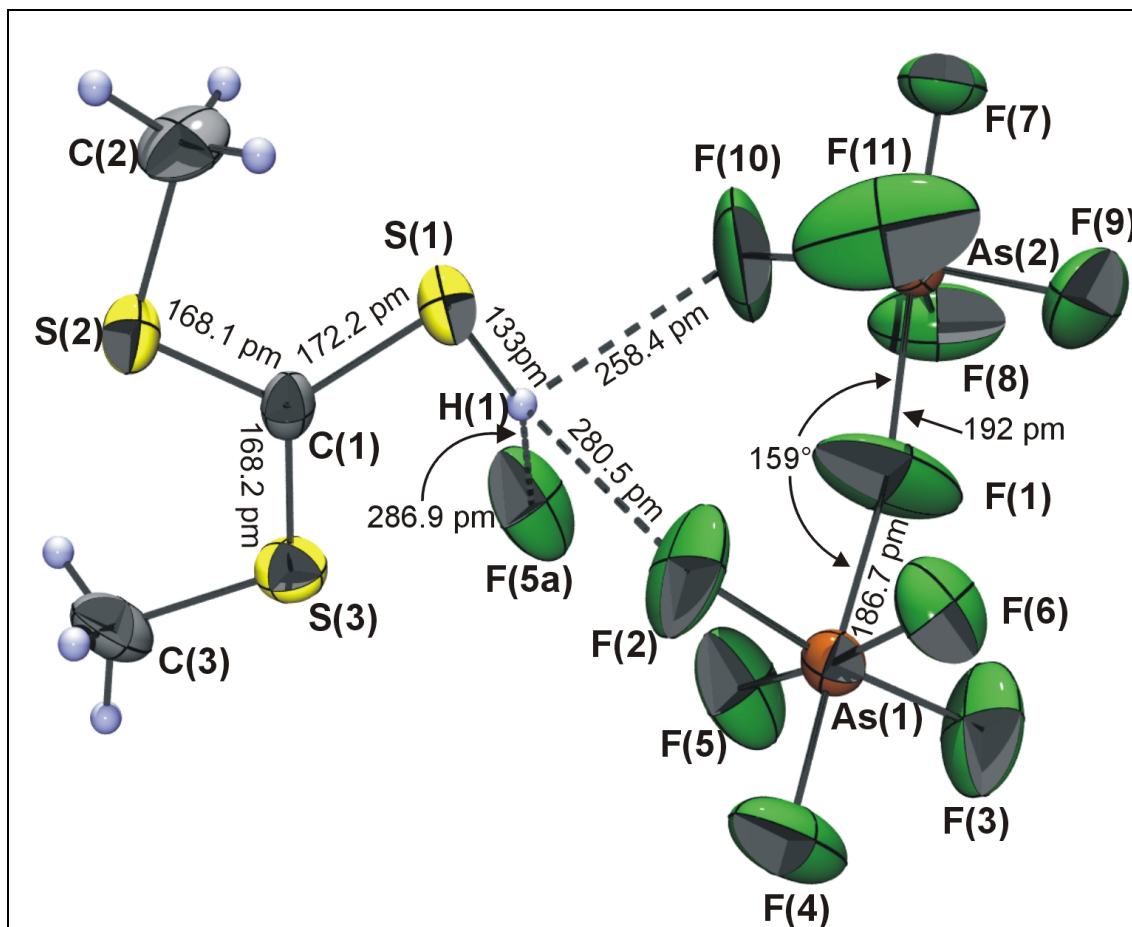


Abbildung 14: Asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakten und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Symmetrieoperationen a) $-x, -y+1, -z+1$

Die Lagen der Arsen- und Schwefelatome wurden mit Direkten-Methoden bestimmt, alle übrigen Atome der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für C, S, F, As und isotrop für die Protonen verfeinert.^[89] Bindungsparameter wie Winkel und Abstände sind in Tabelle 8 aufgelistet und Abbildung 14 zeigt die asymmetrische Einheit mit interionischen Kontakten und Atombezeichnungen. Einen Ausschnitt aus der Kristallpackung von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ gibt Abbildung 17 wieder.

Das Anion besteht aus zwei stark verzerrten Oktaedern, die über das Fluoratom F(1) spitzenverknüpft sind. Die Bindungslängen As(1)-F(1) mit 186,7(4) pm und

As(2)–F(1) mit 192,0(6) pm sind signifikant länger als die übrigen Arsen–Fluor Bindungen, die in einem Bereich von 163,8(7) – 169,6(8) pm liegen. Die Arsen–Fluor–Arsen Brücke As(1)–F(1)–As(2) mit einem Winkel von 159,1(6)° lässt sich mit literaturbekannten Antimon–Fluor–Antimon Bücken mit einem Winkel von 146,2(4)° im $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{OH}_2^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ oder 147,6(3)° im $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ vergleichen.^[90;91] Der As–F–As Winkel einer weiteren $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ –Verbindung von *Minkwitz* und Mitarbeitern mit einem Winkel von 146,1(2)° zeigt, dass der Winkel stark mit der Größe und Art des Kations und interionischen Kontakten variiert.^[88;92] Alle Strukturparameter des Anions sind mit denen von *Christe* und Mitarbeitern publizierten sowie mit denen des isoelektronischen $\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}^{2-}$ –Anions vergleichbar.^[93;94]

Die Abweichungen von maximal 7,1(3)° von idealen Oktaederwinkeln liegen in den starken O–H··F Kontakten mit Längen von 258,4 pm für H(1)··F(10), 280,5 pm für H(1)··F(2) und 286,9 pm für H(1)··F(5a) begründet.

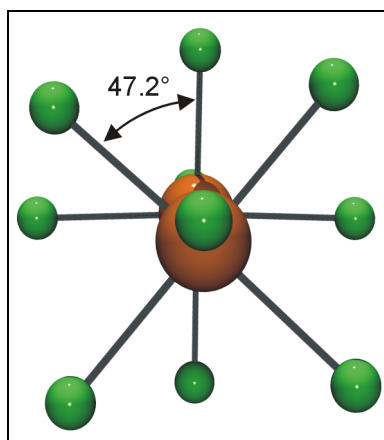


Abbildung 15: Ansicht des $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Anions entlang der As(1)–As(2) Achse.

Diese Kontakte haben keinen nennenswerten Einfluss auf die beteiligten As–F Bindungslängen, allerdings sind die Winkel F(1)–As(1)–F(2), F(1)–As(2)–F(10) und F(1a)–As(1a)–F(5a) kleiner als 90°, womit die an den Kontakten beteiligten Fluoratome zum H(1) Wasserstoff hin abgewinkelt sind. Auffällig ist auch die Konformation der zwei spitzenverknüpften Oktaeder zueinander (Abbildung 15),

die in der energieärmeren „stagger“–Konformation mit einem nahezu idealen Torsionswinkel $F(11)–As(2) \cdots As(1)–F(6)$ von $47,2^\circ$ zueinander stehen. Im Vergleich dazu beträgt der Torsionswinkel beim bekannten $(CH_3)_3AsH^+ As_2F_{11}^-$ Salz 45° .^[92]

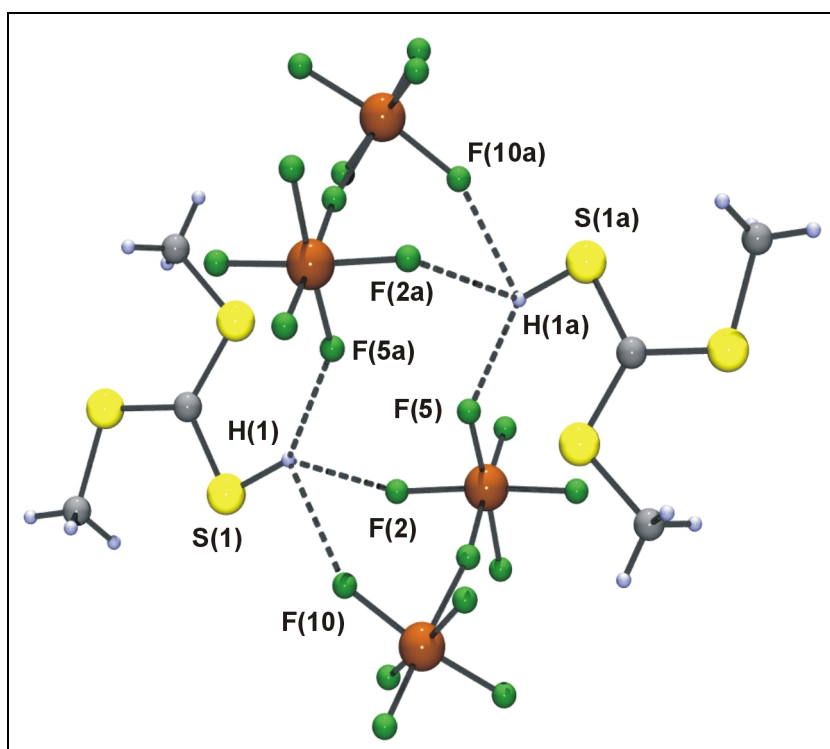


Abbildung 16: Dimere Einheit mit verbrückenden $H \cdots F$ –Kontakten
Symmetrieoperationen a) $-x, -y+1, -z+1$

Betrachtet man die $S–C(1)–S$ Winkel am zentralen Kohlenstoffatom, so erkennt man, dass es sich um einen sp^2 –hybridisierten Kohlenstoff handelt. Die trigonal planare Geometrie mit einem längeren $C(1)–S(1)$ Abstand von $172,2(6)$ pm und zwei kürzeren $C(1)–SCH_3$ Bindungen mit $168,1(8)$ pm und $168,2(8)$ pm zeigt, dass die positive Ladung nicht gleichmäßig über das CS_3 Skelett verteilt ist. Die zwei Methylthio–Kohlenstoffbindungen zeigen einen höheren Doppelbindungscharakter als die Mercapto–Kohlenstoffbindung. Das $H(1)$ Proton und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind leicht aus der CS_3 –Ebene herausgedreht. Alle endständigen Gruppen sind in einer *all–trans* Stellung angeordnet.

Beachtet man die räumliche Anordnung im Kristall, dann ergeben sich jeweils Doppellebenen, die aus dimeren, über Wasserstoffbrücken verknüpften Einheiten bestehen und in Richtung der y-Achse gestapelt sind (Abbildung 16).

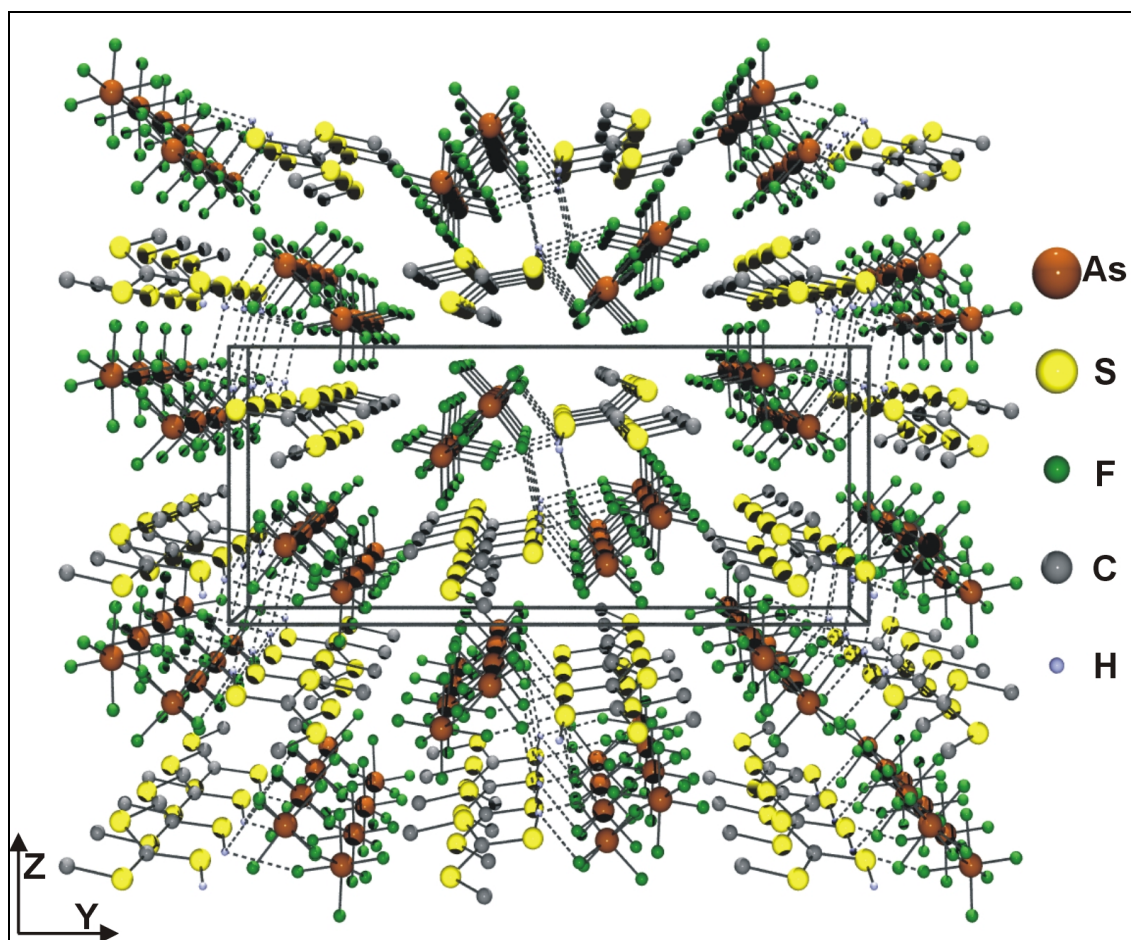


Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten.

Ansicht entlang der (100) Achse.

Tabelle 8: Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von $(CH_3S)_2CSH^+ As_2F_{11}^-$.

As(1)–F(1)	186,7(4)	F(1)–As(1)–F(2)	87,8(4)
–F(2)	165,2(7)	–As(1)–F(3)	83,6(4)
–F(3)	169,6(8)	–As(1)–F(4)	177,9(4)
–F(4)	167,3(4)	–As(1)–F(5)	86,0(3)
–F(5)	169,4(5)	–As(1)–F(6)	86,1(3)
–F(6)	168,7(5)	–As(2)–F(7)	175,9(3)
As(2)–F(1)	192,0(6)	–As(2)–F(8)	82,9(3)
–F(7)	167,6(4)	–As(2)–F(9)	84,5(3)
–F(8)	168,8(8)	–As(2)–F(10)	87,7(4)
–F(9)	165,4(5)	–As(2)–F(11)	87,7(4)
–F(10)	166,4(5)		
–F(11)	163,8(7)	As(1)–F(1)–As(2)	159,1(6)
C(1)–S(1)	172,2(6)	S(2)–C(1)–S(3)	121,2(4)
–S(2)	168,1(8)	–C(1)–S(1)	120,6(5)
–S(3)	168,2(8)	S(3)–C(1)–S(1)	118,2(5)
S(2)–C(2)	180,4(9)	C(1)–S(2)–C(2)	103,7(4)
S(3)–C(3)	177,4(8)	–S(3)–C(3)	104,2(4)
S(1)–H(1)	133(12)	–S(1)–H(1)	96(4)

5.2 Trimercaptocarbenium, $C(SH)_3^+$ -Salze

Olah schlug 1968 die symmetrische am Carbonylsauerstoff protonierten Struktur eines Trihydroxycarbeniumionions vor, die durch theoretische Untersuchungen gestützt wurde.^[95;96] Die bemerkenswerte thermische Stabilität bis -4 °C begründet er durch die mit protoniertem Guanidin vergleichbare hohe Resonanzstabilisierung.^[44;97] Da die freie Kohlensäure bis vor kurzer Zeit nicht isoliert werden konnte, gab es lediglich Hinweise auf Etheradukte.^[98;99] Den IR-spektroskopischen Nachweis, dass die freie Kohlensäure existiert und sublimierbar ist, erbrachten *Liedl* und Mitarbeiter.^[30]

Ersetzt man in der protonierten Kohlensäure formal die OH-Gruppen durch SH-Gruppen, so erhält man die mono-, di-, und trithioanalogen Verbindungen, deren Nachweis im supersauren System H_2SO_3F/SbF_5 ausgehend von Thiocarbonaten mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie erfolgte.^[21] Im Gegensatz zur Kohlensäure kann durch Reaktion von Bariumtrithiocarbonat mit Salzsäure die freie Trithiokohlensäure synthetisiert und isoliert werden.^[31;32] Neben diversen physikalischen und spektroskopischen Daten sowie der Kristallstruktur sind Reaktionen mit Brom, Thiophosgen und Chlorsulfanen unter Eliminierung von Halogenwasserstoff bekannt.^[33;78;100-109] Die von *Olah* und Mitarbeitern durchgeführten NMR-Untersuchungen zeigen, dass bei der Zersetzung von protonierter Kohlensäure unter anderem Kohlendioxid freigesetzt wird. Ebenfalls lassen sich zweifelsfrei CS_2 und H_3S^+ Salze bei der Zersetzung von Trimercaptocarbenium Salzen nachweisen.

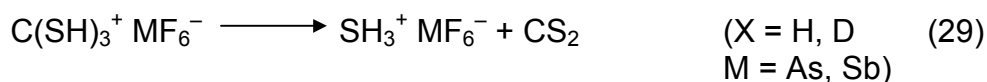
5.2.1 Bildung und NMR-Spektren

Protonierte Trithiokohlensäure ist durch Reaktion der freien Säure in den supersauren Systemen HF/MF_5 ($M = As, Sb$) zugänglich (Gl. 28).



Die gelblichen, sehr unangenehm riechenden Hexafluorometallate sind extrem hydrolyseempfindlich. Mit Zersetzungspunkten von -65 °C (AsF_6^-) bzw. -55 °C (SbF_6^-) sind sie thermisch deutlich instabiler als protonierte Kohlensäure.^[17;25] Als

Zersetzungsprodukte lassen sich nach einem Tag Lagerung unter Schutzgas bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ Sulfoniumhexafluorometallate und Schwefelkohlenstoff schwingungsspektroskopisch nachweisen (Gl. 29).



Dies entspricht dem von *Olah* beschriebenen Zerfall des Trihydroxycarbeniumions in ein Hydroxoniumkation und Kohlendioxid, die er bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ -Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen hat.^[17] In SO_2 -Lösung wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Singulett bei 8,3 ppm ($\text{C}(\text{SH})_3^+\text{AsF}_6^-$) bzw. 8,0 ppm ($\text{C}(\text{SH})_3^+\text{SbF}_6^-$) registriert. Der Tieffeldshift von ca. 0,49 ppm gegenüber dem Signal von $\text{H}_3\text{CS}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$ wird durch unterschiedliche Messtemperaturen und Lösungsmittel erklärt.^[21] Die Messung der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR für das Trimercaptocarbeniumkation scheitert an der schlechten Löslichkeit der Hexafluorometallatsalze.

5.2.2 Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen der bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommenen Raman-Spektren der protonierten bzw. deuterierten Trithiokohlensäure sowie der freien Säure sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Aufnahme von IR-Spektren scheitert an der Reaktivität der Feststoffe. So reagieren sie bei Benutzung von CsBr-Fenstern spontan mit dem Fenstermaterial auch bei tiefen Temperaturen. Bei Verwendung von Si-Fenstern erfolgt bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf dem Fenster Zersetzung unter CS_2 -Eliminierung.

Beim Vergleich der Raman-Spektren fallen signifikante Unterschiede im SH- sowie im C=S-Valenzschwingungsbereich zwischen dem Hexafluoroarsenat- und Hexafluoroantimonatsalz auf. Ähnlich wie bei der freien Säure wird in den Spektren des $\text{C}(\text{SH})_3^+\text{SbF}_6^-$ für die SH-Valenzschwingung eine sehr breite, leicht aufgespaltene Linie zwischen 2569 und 2396 cm^{-1} registriert. Im Hexafluoroarsenat dagegen wird eine um ca. 70 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschobene, deutlich schärfere Linie registriert. Im Hexafluoroantimonat ist eine

ähnlich starke Assoziation der Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen wie in der Trithiokohlensäure zu beobachten. Die Schwefelatome übernehmen sowohl die Funktion des H-Donators als auch des Elektronendonators. Das Auftreten von zwei Maxima in der breiten SH-Linie wird durch die unterschiedlichen SH-Bindungen erklärt. Ähnliche Effekte werden auch bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen an Dialkylphosphindithiosäuren festgestellt.^[110] Mehrere Maxima in der breiten SH-Bande werden hier durch das gleichzeitige Vorliegen unterschiedlicher, über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Polymere des Typs $(R_2PSSH)_2$ erklärt. Auch im Fall von H_2CS_3 und $H_3CS_3^+SbF_6^-$ wird bei Temperaturerhöhung eine Abnahme der Linienbreite und ein Shift zu höheren Wellenzahlen beobachtet.

Die schwächere Assoziation der über Wasserstoffbrücken verknüpften Ionen im Hexafluoroarsenatsalz ist der Grund für die veränderte Linienlage und -breite. Vergleicht man die Raman-Spektren der protonierten Trithiokohlensäure mit denen der deuterierten, so findet man bei den Salzen des Typs $D_3CS_3^+MF_6^-$ ($M = As, Sb$) die gleichen Effekte. Der beobachtete H/D-Shift von ca. 700 cm^{-1} entspricht in guter Näherung dem nach der Produktregel von *Teller-Redlich* zu erwartenden Shift.^[61] Der zweite signifikante Unterschied zwischen Hexafluoroarsenat und -antimonat wird im C=S-Valenzschwingungsbereich beobachtet. In $X_3CS_3^+SbF_6^-$ ($X = H, D$) wird bei ca. 1100 cm^{-1} die stärkste Linie beobachtet, die analog zum H_2CS_3 der C=S-Valenzschwingung zugeordnet wird. Im $X_3CS_3^+AsF_6^-$ ($X = H, D$) dagegen wird in dem Bereich nur eine sehr schwache Linie registriert. Im C-S-Valenzschwingungsbereich werden unabhängig vom Anion vergleichbare Lagen und Intensitäten gefunden. Es ist fraglich, ob dieser Unterschied durch unterschiedliche Wechselwirkungen im Festkörper erklärt werden kann, oder ob tatsächlich in Abhängigkeit der eingesetzten Supersäure unterschiedliche Strukturen vorliegen. Sowohl für die Trithiokohlensäure als auch für ihre protonierten und deuterierten Salze wird in den Raman-Spektren die charakteristische SC=S Deformationsschwingung um 500 cm^{-1} als sehr intensive Linie beobachtet. Die Anionschwingungen werden unter Annahme von O_h -Symmetrie in ihrem typischen Bereich registriert.

Tabelle 9: Ramanfrequenzen [cm^{-1}] von H_2CS_3 , und $\text{X}_3\text{CS}_3^+\text{MF}_6^-$
 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)^[111]

(HS) ₂ CS	(XS) ₃ C ⁺ AsF ₆ ⁻		(XS) ₃ C ⁺ SbF ₆ ⁻		Zuordnungs- vorschlag
	X = H	X = D	X = H	X = D	
2530 sh	2526 w		2569 w	1873 sh	} v SX
2512	2514 m	1837 m	2509 sh	1832 sh	
2493 m			2464 s	1810 sh	
2395 sh			2396 br	1754 br	
1116 sh	1123 w			1093 s	} v C=S
1095 s			1101 s	1072 s	
1082 sh		1040 w		1055 s	
1002 m	972 w	960 w	1003 w	972 m	δ CSX
879 m	862 w		882 m	888 m	v _{as} CS
813 w			823 w	837 w	v _s CS
654 w				690 m	τ CSX
501 s	517 s	512 s	506 m	508 s	δ SC=S
	459 w	476 m			} δ SCS
		435 w			
431 w	404 w	404 w			} γ SCS
291 m	279 m	270 m	277 sh	277 sh	
266 m		221 m			
	683 m	685 m	655 w	661 m	} v MF ₆ ⁻
	575 w	573 w	580 vw	582 vw	
	370 w	370 w	296 w	298 m	

5.2.3 Einkristallstruktur von $\text{C}(\text{SH})_3^+\text{AsF}_6^-$

Trimercaptocarbeniumhexafluoroarsenat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 800,8(2)$ pm, $b = 1154,6(2)$ pm, $c = 1499,7(3)$ pm, $\alpha = 107.74(3)^\circ$, $\beta = 99.04(3)^\circ$ und $\gamma = 104.35(3)^\circ$. Bindungsabstände, Bindungswinkel sowie Kontakte sind in Tabelle 10, die Ansicht eines exemplarischen $\text{C}(\text{SH})_3^+$ -Kations mit HF-Kontakten in Abbildung 18 und ein Blick in das Kristallgitter ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

In der Elementarzelle befinden sich As(3) und As(4) auf speziellen Lagen. Das As(3) Atom liegt auf einer Ecke und das As(4) Atom auf den Zellkante. Die As–F Bindungslängen liegen im Durchschnitt bei 171 pm, vergleichbar mit denen in anderen Hexafluoroarsenaten, deren AsF_6^- Einheiten annähernd O_h -Symmetrie

zeigen.^[43;59] Die CS_3 Skelette sind trigonal planar gebaut mit Winkeln um 120° und mittleren C–S Bindungslängen von 169 pm, was für eine mesomeriestabilisierte sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms spricht. Die positive Ladung ist nicht gleichmäßig über das CS_3 Gerüst verteilt, was an leicht unterschiedlichen C–S Bindungslängen mit Doppelbindungscharakter erkennbar ist.

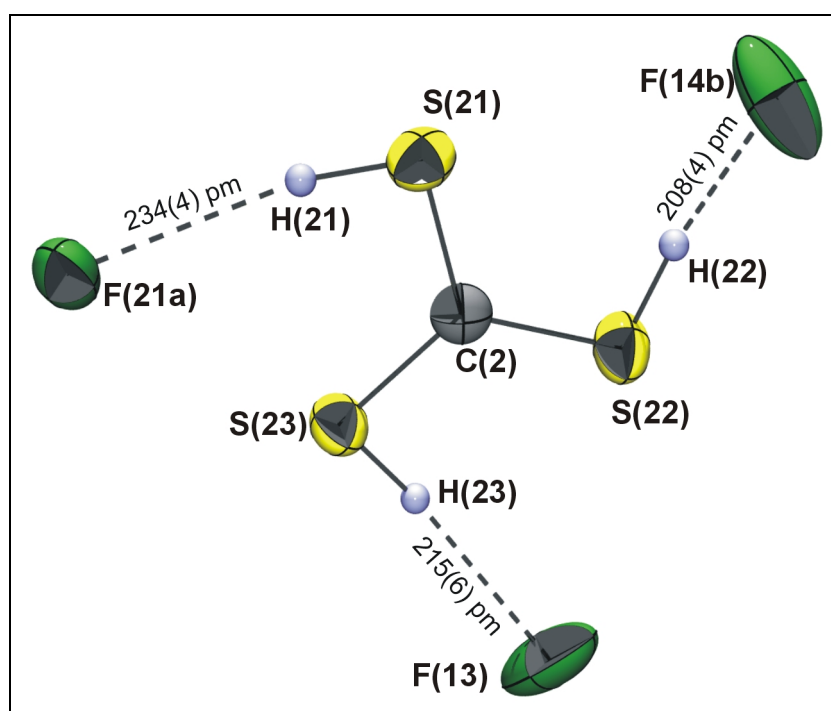


Abbildung 18: Exemplarisches Trimercaptocarbenium–Kation mit $\text{H}\cdots\text{F}$ Kontakten (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Protonen liegen nicht in den Ebenen der CS_3 Einheiten, sondern sind aus den Ebenen herausgedreht, wodurch die Symmetrie zu C_1 erniedrigt ist und die Aufspaltungsmuster im SH–Valenzschwingungsbereich erklärt werden können. Die Struktur ist vergleichbar mit der des $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+$ – und des $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+$ –Kations. Alle symmetrieunabhängigen Kationen besitzen ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom mit einer delokalisierten positiven Ladung und endständigen Gruppen, die aus der Ebene herausgedreht sind. Jedes der drei symmetrieunabhängigen Trimercaptocarbeniumkationen bildet mindestens eine starke Wasserstoffbrücke deren S \cdots F Abstand mit 289.6 pm, 295.4 pm, 305.2 pm

und 299 pm 10% unterhalb der Summe der *Van der Waals*-Radien liegt.^[52] Durch die unterschiedlich starken Kontakte der Kationen zu den Anionen findet man drei schwingungsspektroskopisch verschiedene Anion–Kation Paare, was ein Grund für die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen im Bereich der SH–Valenzschwingungen ist.

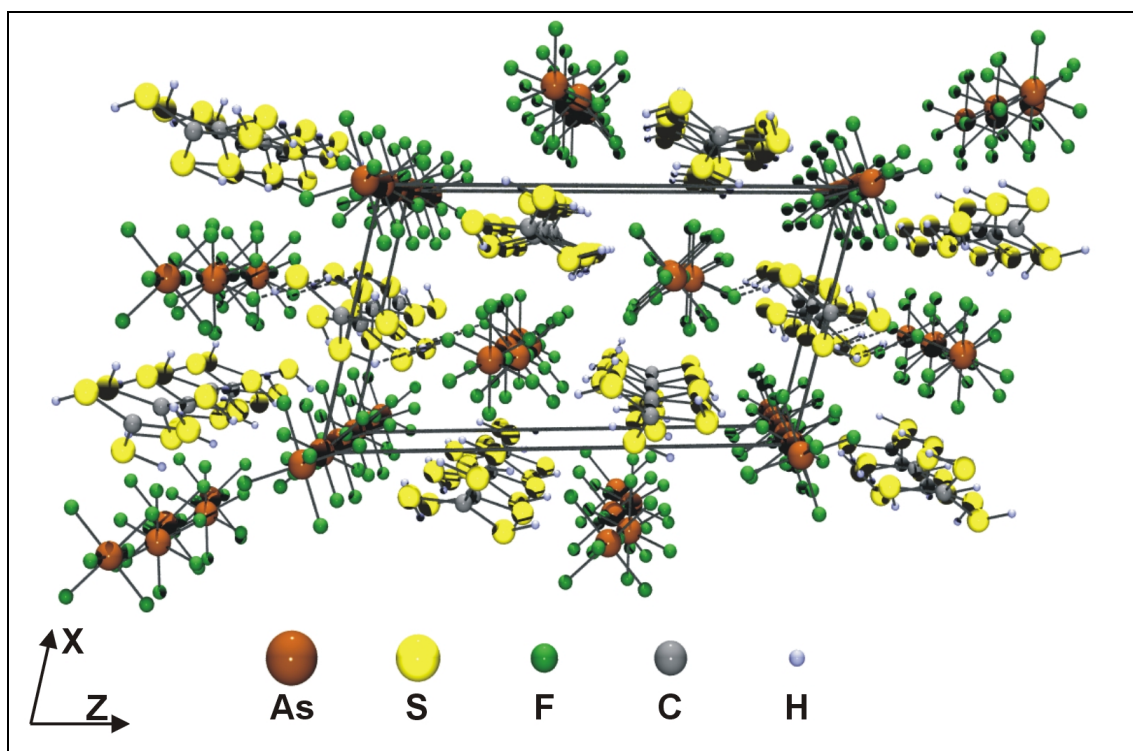


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallpackung des $C(SH)_3^+AsF_6^-$.

Ansicht entlang der (010) Achse.

Tabelle 10: Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von $C(SH)_3^+ AsF_6^-$.

As(1)–F(11)	170,4(3)	As(2)–F(21)	171,4(2)
–F(12)	172,4(2)	–F(21a)	171,4(2)
–F(13)	168,3(3)	–F(22)	171,8(3)
–F(14)	169,7(3)	–F(22a)	171,8(3)
–F(15)	170,0(3)	–F(23)	170,9(2)
–F(16)	168,7(3)	–F(23a)	170,9(2)
As(3)–F(31)	171,4(3)	As(4)–F(41)	172,0(2)
–F(31b)	171,4(3)	–F(42)	171,3(2)
–F(32)	171,8(2)	–F(43)	171,3(3)
–F(32b)	171,8(2)	–F(44)	172,2(2)
–F(33)	171,1(2)	–F(45)	172,3(3)
–F(33b)	171,1(2)	–F(46)	170,5(2)
C(1)–S(11)	170,4(5)	C(2)–S(21)	169,7(4)
–S(12)	167,8(5)	–S(22)	168,9(4)
–S(13)	170,5(4)	–S(23)	169,7(4)
S(11)–H(11)	107(5)	S(21)–H(21)	118(5)
S(12)–H(12)	107(4)	S(22)–H(22)	121(4)
S(13)–H(13)	110(5)	S(23)–H(23)	127(5)
C(3)–S(31)	169,9(4)	S(33)–H(33)	120(5)
–S(32)	170,8(4)	S(31)–H(31)	123(5)
–S(33)	168,4(4)	S(32)–H(32)	129(5)
F(11)–As(1)–F(12)	179,5(1)	F(21)–As(2)–F(21a)	180,0(1)
–F(13)	90,0(1)	–F(22)	89,8(1)
–F(14)	90,3(1)	–F(22a)	90,1(1)
–F(15)	90,2(1)	–F(23)	90,2(1)
–F(16)	91,0(1)	–F(23a)	89,8(1)
F(12)–As(1)–F(13)	89,5(1)	F(21a)–As(2)–F(22)	90,1(1)
–F(14)	89,7(1)	–F(22a)	89,8(1)
–F(15)	89,8(1)	–F(23)	89,8(1)
–F(16)	89,5(1)	–F(23a)	90,2(1)
F(14)–As(1)–F(13)	90,7(2)	F(22)–As(2)–F(22a)	180,0(1)

Fortsetzung von Tabelle 10

F(15)–As(1)–F(13)	90,5(2)	F(22)–As(2)–F(23)	89,7(1)
–F(13)	178,8(2)	–F(23a)	90,3(1)
F(15)–As(1)–F(14)	178,8(2)	F(22a)–As(2)–F(23)	90,3(1)
–F(14)	88,5(2)	–F(23a)	89,7(1)
F(16)–As(1)–F(15)	90,4(2)	F(23)–As(2)–F(23a)	180,0(1)
F(41)–As(4)–F(42)	89,8(1)	F(31)–As(3)–F(31b)	180,0(1)
–F(43)	90,9(1)	–F(32)	90,2(1)
–F(44)	179,1(1)	–F(32b)	89,8(1)
–F(45)	89,4(1)	–F(33)	90,1(1)
–F(46)	89,8(1)	–F(33b)	89,8(1)
F(42)–As(4)–F(43)	89,4(1)	F(31b)–As(3)–F(32)	89,8(1)
–F(44)	90,2(1)	–F(32b)	90,2(1)
–F(45)	90,2(1)	–F(33)	89,8(1)
–F(46)	179,5(1)	–F(33b)	90,1(1)
F(43)–As(4)–F(44)	90,0(1)	F(32)–As(3)–F(32b)	180,0(1)
–F(45)	179,5(1)	–F(33)	90,3(1)
–F(46)	90,2(1)	–F(33b)	89,7(1)
F(44)–As(4)–F(45)	89,6(1)	F(32b)–As(3)–F(33)	89,7(1)
–F(46)	90,1(1)	–F(33b)	90,3(1)
F(46)–As(4)–F(45)	90,2(1)	F(33)–As(3)–F(33b)	180,0(1)
S(12)–C(1)–S(11)	120,8(2)	S(21)–C(2)–S(22)	120,6(3)
–S(11)	119,6(3)	–S(23)	119,6(3)
–S(11)	119,6(3)	–S(23)	119,7(2)
S(31)–C(3)–S(32)	119,2(2)	C(2)–S(21)–H(21)	97(2)
–S(33)	120,6(2)	C(2)–S(22)–H(22)	97(2)
S(32)–C(3)–S(33)	120,1(2)	C(2)–S(23)–H(23)	93(2)
C(1)–S(11)–H(11)	95(3)	C(3)–S(31)–H(31)	96(2)
C(1)–S(12)–H(12)	93(2)	C(3)–S(32)–H(32)	94(2)
C(1)–S(13)–H(13)	96(2)	C(3)–S(33)–H(33)	96(2)

Symmetrieoperationen: a) $-x+2, -y, -z+2$ b) $-x+2, -y+1, -z+2$

6 Ameisensäuremethylester

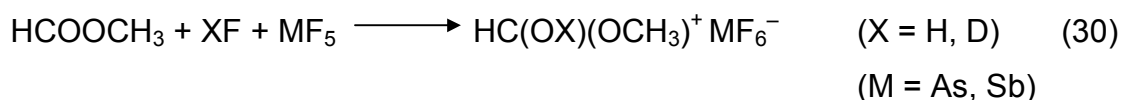
6.1 Methoxyhydroxycarbenium, $HC(OCH_3)(OH)^+$ –Salze

Eine Verbesserung der Handhabung hydrolyseempfindlicher und thermolabiler Substanzen ist Grund dafür, dass die Isolierung und Untersuchung dieser Substanzen heute keine Schwierigkeit mehr darstellt. So ist es gelungen, Di- und Trihydroxycarbeniumionen in Substanz zu isolieren und zu charakterisieren.^[51;59]

In der Reihe sauerstoffs substituierter Carbeniumionen, wie protoniertes Formaldehyd, Aceton, Methanol, Ameisensäure und Kohlensäure, fehlt das Carbokation mit drei verschiedenen Substituenten. Protoniertes Formaldehyd bildet im Gegensatz zu dem erwarteten Produkt ein Methylidenoxoniumsalz und Methanol ein Oxoniumkation.^[112;113] Dies war für uns der Anlass, gezielt die Darstellung und Isolierung von protoniertem Ameisensäuremethylester, als einfachsten Vertreter der dreifach unterschiedlich substituierten Carbeniumionen, durchzuführen.

6.1.1 Bildung und NMR–Spektren

Bei den Reaktionen von Ameisensäuremethylester mit XF/MF_5 ($X = H, D$; $M = As, Sb$) bei -78 °C erhält man farblose Feststoffe der Zusammensetzung $HC(OX)(OCH_3)^+ MF_6^-$ mit $X = H, D$ und $M = As, Sb$.



Aufbewahrt unter Schutzgas bei -20 °C sind die in Schwefeldioxid löslichen Substanzen praktisch wochenlang unzersetzt lagerbar. Oberhalb von $+18\text{ °C}$ zersetzen sie sich zu nicht weiter untersuchten Substanzen.

Die 1H –NMR Signale bei 12,69(s) ppm, 9,30(s) ppm und 3,56(s) ppm für das

$\text{HC(OH)(OCH}_3\text{)}^+\text{AsF}_6^-$ bzw. 12,45(s) ppm, 9,15(s) ppm und 3,78(s) ppm für das $\text{HC(OH)(OCH}_3\text{)}^+\text{SbF}_6^-$ entsprechen den chemischen Verschiebungen literaturbekannter Hydroxy-, Methin- und Methylprotonen.^[114-118] Im ^{13}C -NMR Spektrum werden Signale bei 177 ppm und 62 ppm für den Methin- und Methylkohlenstoff registriert.

6.1.2 Schwingungsspektren

In Tabelle 11 sind die Infrarot- und Raman-Schwingungsfrequenzen des Arsenates und Antimonates sowohl protoniert als auch deuteriert gegenübergestellt. Für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des Carbeniumions werden vergleichend die Frequenzen der Di- bzw. Trihydroxycarbenium-Ionen herangezogen.^[43] Das Schwingungsspektrum des Deuterohydroxymethoxycarbeniumhexafluoroarsenats ist in Abbildung 20 wiedergegeben.

Im typischen Bereich von 3107 cm^{-1} bis 2969 cm^{-1} werden die CH-Valenzschwingungen registriert. Die OH-Valenzschwingung wird auf Grund der hohen Durchlässigkeit im IR- und der geringen Intensität im Raman-Spektrum nicht beobachtet. Allerdings beobachtet man die νOD im Bereich von 2232 cm^{-1} bis 2229 cm^{-1} . Wenn man die Produktregeln von *Redlich-Teller* als Näherung zugrunde legt, dann liegt die Schwingungsfrequenz der νOH im Bereich der C-H Valenzschwingungen und wäre somit durch diese Linien verdeckt.^[61] Die Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe werden zwischen 1448 cm^{-1} bis 1380 cm^{-1} detektiert. Die CO-Valenzschwingungen werden zwischen 1460 cm^{-1} und 1347 cm^{-1} beobachtet. Die Schwingungsfrequenzen liegen oberhalb des für CO-Einfachbindungen typischen Bereichs von $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, was bedeutet, dass es sich um eine CO-Bindungsordnung zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung handeln muss. Für das symmetrierniedrigte Anion werden die charakteristischen Schwingungsfrequenzen beobachtet.

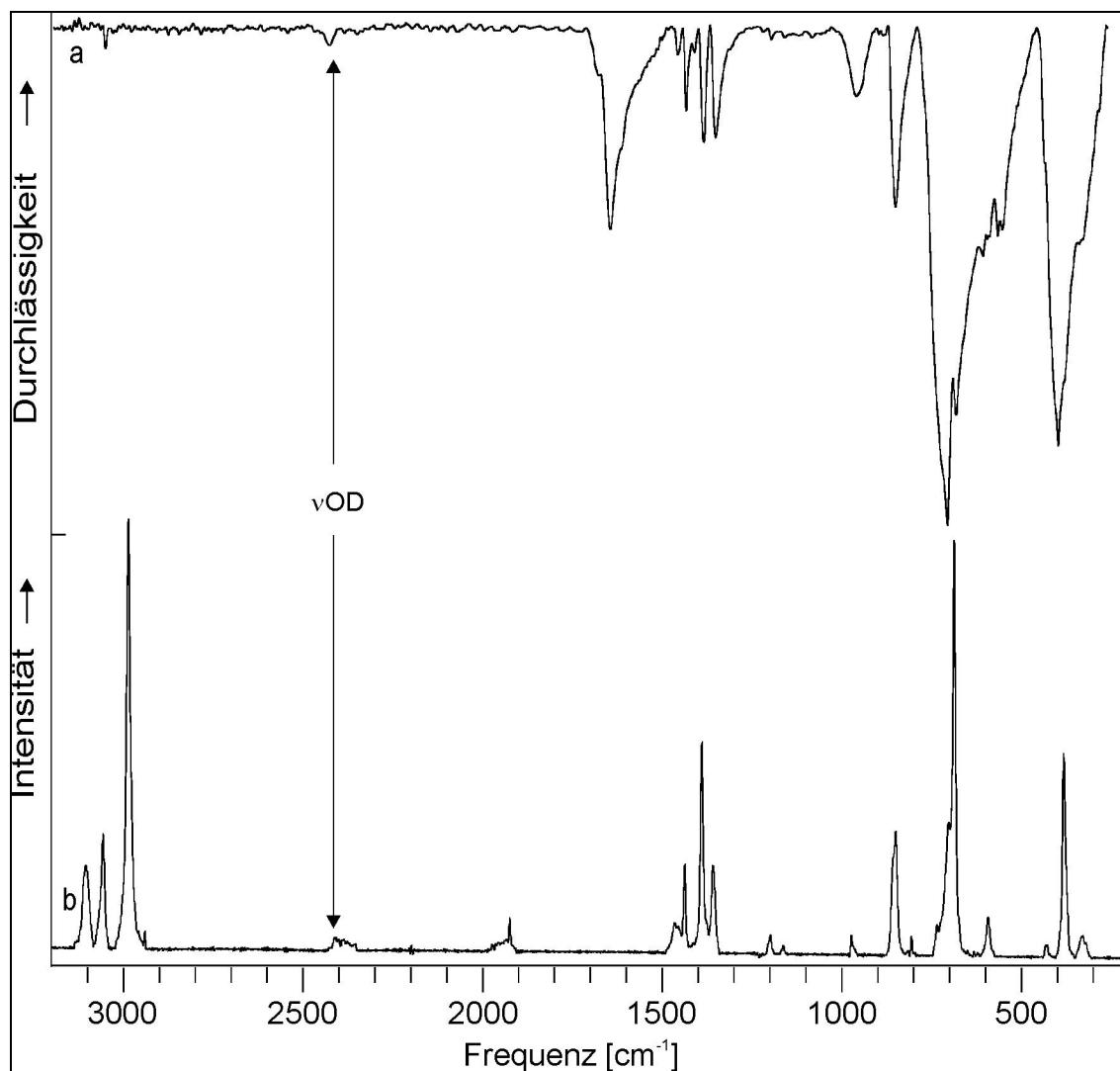


Abbildung 20: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von $\text{HC}(\text{OD})(\text{OCH}_3)^+\text{AsF}_6^-$

Tabelle 11: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{HC}(\text{OX})(\text{OCH}_3)^+ \text{MF}_6^-$

 ($X = \text{H}, \text{D}; M = \text{As}, \text{Sb}$).

$\text{HC}(\text{OX})(\text{OCH}_3)^+ \text{AsF}_6^-$				$\text{HC}(\text{OX})(\text{OCH}_3)^+ \text{SbF}_6^-$				Zuordnungs- vorschlag
X = H		X = D		X = H		X = D		
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
3107(30)		3107(34)		3104(24)		3105(20)	3109	vCH
		3076(19)		3065(29)	3061	3076(13)		vH-CO ₂
3065(28)		3056(34)	3056	3026(19)		3056(18)	3056	} vCH
2993(100)	2967	2991(100)		2991(68)		2989(57)	2969	
		2195(3)				2229(6)	2232	vOD
	1646		1642		1652		1645	} vCO
1458(10)		1458(10)	1454	1459(7)	1459	1460(7)	1456	
1445(9)		1445(8)				1448(5)	1443	} δCH_3
1433(24)	1431	1433(20)	1429	1434(12)	1436	1434(12)		
1402(26)	1400			1401(19)	1402			
		1382(52)	1381	1389(8)	1395	1382(36)	1380	
1351(10)	1346	1349(18)	1347	1353(9)	1348	1349(11)	1347	vCO
1173(4)	1167	1194(6)				1195(4)	1202	δHCO
1157(6)	1154	1158(6)			1160	1159(5)	1119	} δCOX
		940(7)				933(4)		
				893(6)	882	895(10)	883	
845(53)	846	843(49)	843	848(35)	850	847(34)	848	δCOC
747(16)				746(8)	746			
672(80)	672	673(54)	674	661(100)	665	662(100)	665	δOCO
537(17)	540	540(12)	545	541(15)	541	544(7)	546	γHCO_2
415(10)		416(8)		405(11)		402(7)		
706(24)								} νMF_6^-
698(96)	701	699(72)	699	652(27)		652(32)		
				641(41)		642(31)		
587(31)	587	587(22)	586	585(14)	590	586(11)	586	
375(44)		375(40)		285(33)		286(28)		
363(22)		363(18)		276(30)		277(25)		

6.1.3 Einkristallstruktur von $\text{HC}(\text{OCH}_3)(\text{OH})^+\text{AsF}_6^-$

Hydroxymethoxycarbeniumhexafluoroarsenat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 5,275(1) \text{ \AA}$, $b = 11,059(1) \text{ \AA}$, $c = 12,113(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 96,64^\circ$.^[119] Bindungsabstände, ausgewählte Bindungswinkel sowie HF-Kontakte sind in Tabelle 12 wiedergegeben. In Abbildung 21 ist die Kation–Anion Wechselwirkung und in Abbildung 22 die Sicht entlang der (100)–Achse wiedergegeben.

Die Bindungslängen von C(1)–O(1) und C(1)–O(2) mit 126,4 pm und 126,0 pm unterscheiden sich nicht signifikant. Vergleicht man diese Abstände mit den C–O Bindungslängen des Dihydroxycarbenium–Kations, welche bei 125,5(5) pm und 123,9(6) pm liegen, dann kommt man zu dem Schluss, dass der Bindungsgrad zwischen einer CO Einfach– und einer CO Doppelbindung liegt.^[59] Die sp^2 –Hybridisierung am Zentralatom, der planare Charakter des HCO_2 Fragmentes mit Winkeln um 120° , der Vergleich mit dem C=O Abstand von 122.2(2) pm und des C–OH Abstandes von 130.8(2) pm in Ameisensäure, lässt die Folgerung zu, dass die positive Ladung über die O(1)–C(1)–O(2) Bindungen gleichmäßig verteilt ist.^[51]

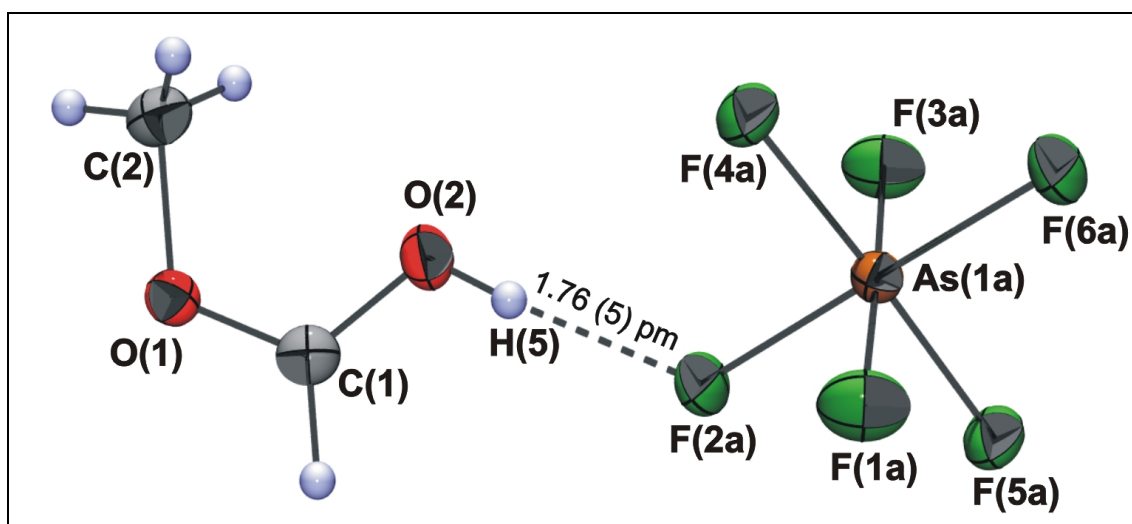
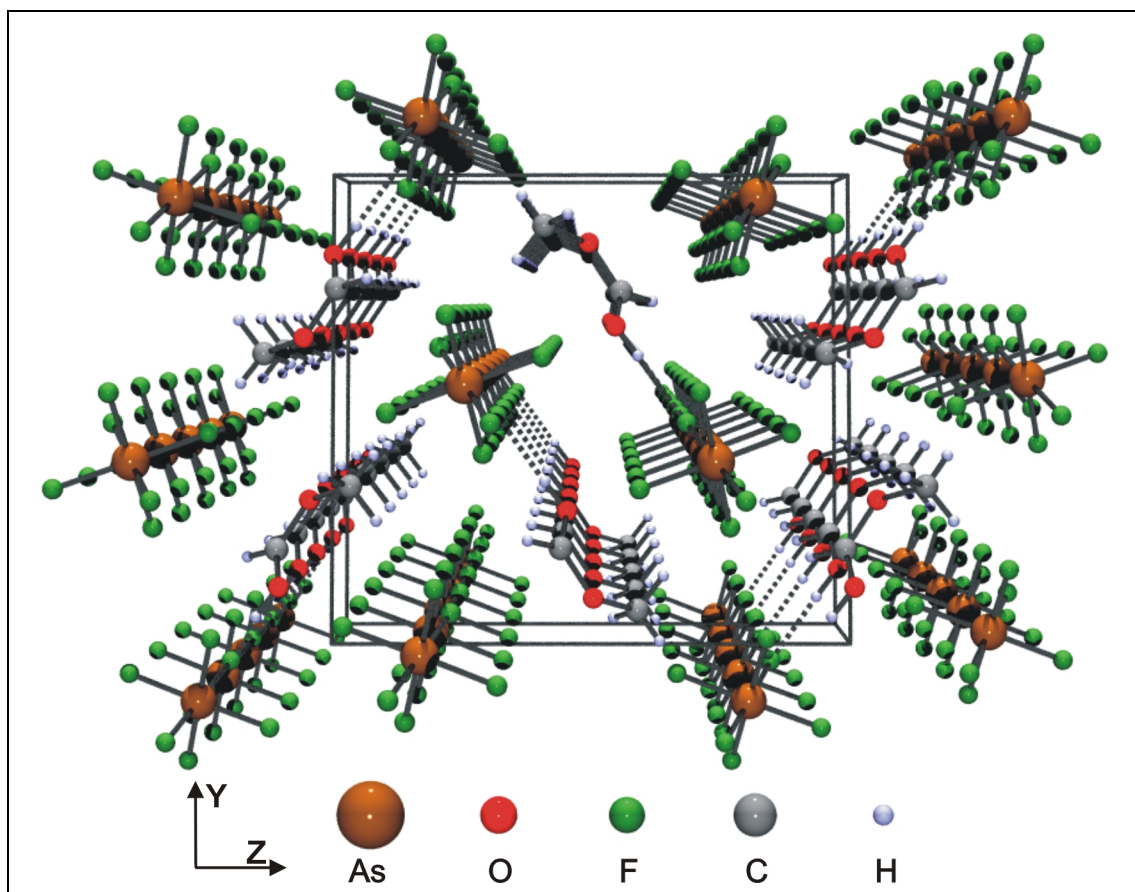


Abbildung 21: $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+ \text{AsF}_6^-$ -Salz mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Symmetrioperationen a) $-x+1, -y, -z$

Die Länge der C(2)–O(1) Bindung liegt im erwarteten Bereich für eine normale C–O Einfachbindung. Mit dem Wasserstoffatom H(5) der Hydroxygruppe bildet das Hydroxymethoxycarbeniumion eine starke Wasserstoffbrückenbindung O(2)–H(5)⋯F(2) mit einem Abstand O(2)⋯F(2) von 254.5(4) pm. Durch diese Wasserstoffbrücke und durch weitere bindende Wechselwirkungen kommt es zu einer dreidimensionalen Verknüpfung. Der As–F Abstand des an der Wasserstoffbrücke beteiligten Fluoratoms ist gegenüber den nichtbeteiligten geringfügig um ca. 4 pm aufgeweitet. Der AsF₆[−] Oktaeder ist leicht verzerrt, wobei die maximale Abweichung vom idealen Winkel nur 6,6° beträgt. Die As–F Bindungsabstände betragen im Mittel 170 pm, vergleichbar mit denen anderer Hexafluoroarsenate.^[59]



*Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten.
Ansicht entlang der (100) Ebene.*

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°].

As(1)–F(1)	170,4 (2)	C(2)–O(1)–C(1)	117,84
–F(2)	175,6 (2)	O(1)–C(1)–O(2)	120,49
–F(3)	171,1 (2)	H(1)–C(1)–O(2)	121,32
–F(4)	171,0 (2)		
–F(5)	171,4 (2)		
–F(6)	171,2 (2)		
C(1)–O(1)	126,4 (4)		
–O(2)	126,0 (4)		
–H(1)	100,7 (34)		
C(2)–O(1)	148,3 (5)		
O(2)···F(2a)	254,5(4)		

Symmetrieoperationen a) $-x+1, -y, -z$ ^[43]

7 Azidodithiokohlensäure

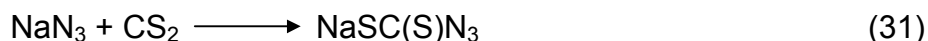
7.1 Thiatriazolethanthion

Entsprechend der Elektronegativität der Sauerstoff- und Schwefelatome und der daraus ableitbaren positiven Polarisierung des Kohlenstoffs ist eine Reaktion mit verschiedenen Nucleophilen am zentralen Kohlenstoffatom möglich. Die Anwendung dieses Reaktionsprinzips brachte *Seppelt* und Mitarbeiter auf die Idee, eine Reaktion des „nackten“ Fluorids ($((\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-)$) mit CO_2 und CS_2 durchzuführen. Die Reaktion mit CS_2 führt über ein intermediär auftretendes FCS_2^- -Anion, das mit überschüssigem CS_2 und H_2O zu einem Tetramethylammoniumtrithiokohlensäure-3,5-dithion-1,2-dithiol-4-yl-monoester weiter reagiert, aber nicht isoliert werden konnte.^[46;120;121] Die Reaktion mit CO_2 hingegen führt zu dem schwingungsspektroskopisch charakterisierten Fluorcarbonat-Anion FCO_2^- .^[122] Um die Elektrophilie des CS_2 Kohlenstoffs und somit das anfangs beschriebene Reaktionsprinzip zu verifizieren, wollten wir ausgehend vom CS_2 weitere Reaktionen mit Nucleophilen durchführen. Versuche mit Halogeniden führen im Falle des Bromids bzw. Iodids zu nicht einheitlichen Reaktionsprodukten. Aus diesen Gründen haben wir uns entschlossen, die Reaktion mit dem Pseudohalogenid Azid durchzuführen, was zu der bei Raumtemperatur explosiven Substanz führt, die Azidodithiokohlensäure und später nach Regeln der chemischen Nomenklatur 4H,1,2,3,4-Thiatriazol-5-thion oder Thiatriazolethanthion genannt wurde.^[123-128]

Eine Folgereaktion im supersauren System XF/MF_5 mit $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ und $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ wäre ebenso interessant, da die Azidodithiokohlensäure 5 potentielle basische Zentren besitzt. Eine denkbare Protonierung am thiolischen Schwefel würde zu einem Sulfoniumkation, eine Protonierung am thiocarbonylischen Schwefel zu einem Carbeniumkation und eine Protonierung an einem der Stickstoffatome zu einem Ammoniumkation führen.

7.1.1 Bildung und NMR Spektren

Eine Methode zur Darstellung von Azidodithiokohlensäure ist die Reaktion von Natriumazid mit Kohlenstoffdisulfid im wässrigen Medium (Gl. 1).^[129]



Die Lösung wird mit kalter konz. Salzsäure versetzt, wobei sich ein farbloser kristalliner Feststoff gemäss Gleichung 2 abscheidet.



Die lichtempfindliche Verbindung zersetzt sich langsam bei Temperaturen oberhalb von 0°C, was eine Bestimmung des Schmelzpunktes unmöglich macht. Die in SO₂ bei -60 °C mit TMS als externen Standard gemessene chemische ¹H-NMR Verschiebung von 8,45 ppm und die ¹³C-NMR Verschiebung von 194 ppm für das N=C=S Konformer ist vergleichbar mit den von *L'abbé* und Mitarbeitern berichteten Messungen. Dagegen wird für eine mögliche Thiol-Konformation in Lösung ein Resonanzsignal zwischen 175–180 ppm erwartet.^[130] Die Reaktion der Azidodithiokohlensäure in System XF/MF₅ mit X = H, D und M = As, Sb führt zu nicht einheitlichen Reaktionsprodukten.

7.1.2 Schwingungsspektren

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen, die unter Zuhilfenahme von Spektren ähnlicher Verbindungen gemacht wurde, ist in Tabelle 13 zusammengefasst und das IR- und Raman-Spektrum von HSC(S)N₃ in Abbildung 23 dargestellt.^[66;131-135] Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung zeigt, dass die typischen lagekonstanten Schwingungen der Azido- und Mercaptogruppe nicht vorhanden sind, was eine offenkettigen Konformation ausschließt.^[61] Die für die lineare Azidogruppe typische Valenzschwingung bei 2036 cm⁻¹ bleibt selbst nach der Reaktion mit CS₂ nicht erhalten, was dafür spricht, dass das isolierte Natriumsalz der Azidodithiokohlensäure nicht wie das Azid in einer offenkettigen

resonanzstabilisierten Struktur vorliegt. Auch das Fehlen der SH Valenzschwingung in typischen Bereichen um 2500 cm^{-1} zeigt, dass die Substanz im Festkörper sowie in Lösung nicht in der Thiol-Konformation existiert, was die eindeutige Zuordnung der NH-Valenzschwingungen bei 3013 , 2882 und 2759 cm^{-1} bestätigt. Die drei verschiedenen NH-Streckschwingungen können nur durch verschiedene NH-Kontakte erklärt werden.

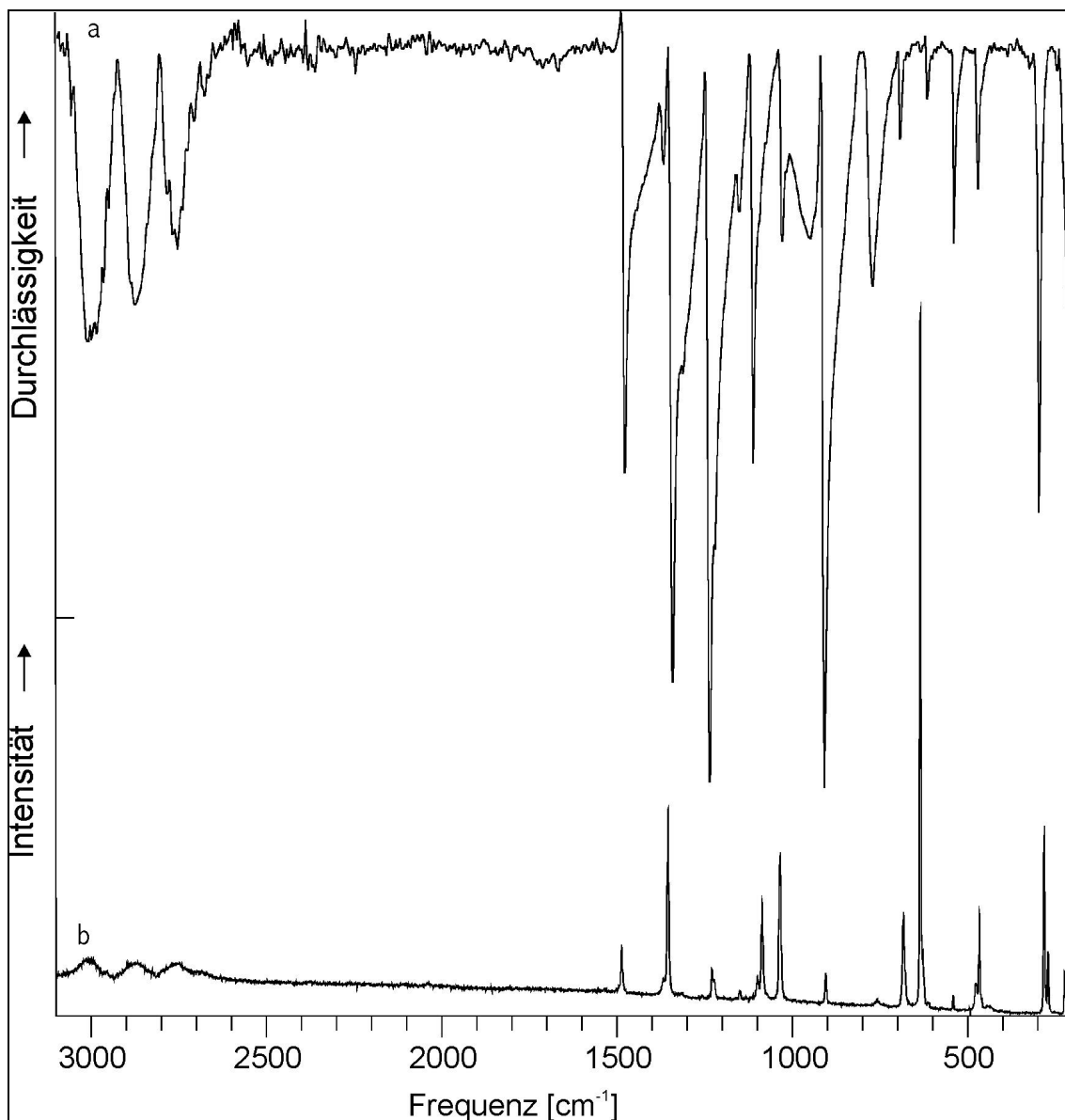


Abbildung 23: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von HSC(S)N_3 .

Tabelle 13: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von KN_3 , NaSC(S)N_3^- und HSC(S)N_3 .

KN_3 ^[61] Raman	NaSC(S)N_3^- Raman	HSC(S)N_3 Raman	IR	Zuordnung- vorschlag ^[131]
		2998	3013	} νNH
		2875	2882	
		2756	2759	
2036	2079 2070			} $\nu\text{N-N}$
1344		1486 1368	1474 1364	
	1281	1354	1340	$\nu\text{C=S}$
	1213	1229	1233	$\nu\text{N-C=S}$
	1205	1221	1215	$\nu\text{N-S}$
		1150	1150	δCNH
	1089	1099	1108	$\nu\text{C-N}$
	1068	1086		
		1034	1027	δNNH
	930	904	904	νNSC
	716	760	771	$\nu\text{C-S}$
		683	691	
647	659	631	619	δN_3
	555			δCN_2
	542	541	535	} $\delta\text{ Ring}$
		477	465	
	282	281	292	
		271		
		223		
	221	217	213	

7.1.3 Einkristallstruktur von Azidodithiokohlensäure

Die Azidodithiokohlensäure kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 395,1(1)$ pm, $b = 1534,7(1)$ pm, $c = 706,4(1)$ pm und $\beta = 97,04^\circ$. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Kontakte sind in Tabelle 14 und die dazugehörige Zeichnung in Abbildung 24 wiedergegeben. Abbildung 25 zeigt die Sicht in den Kristall entlang der (100) Ebene. Die Lagen der Schwefelatome konnten der Patterson-Synthese entnommen werden, alle übrigen Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für C, S und N und isotrop für H verfeinert worden.^[89]

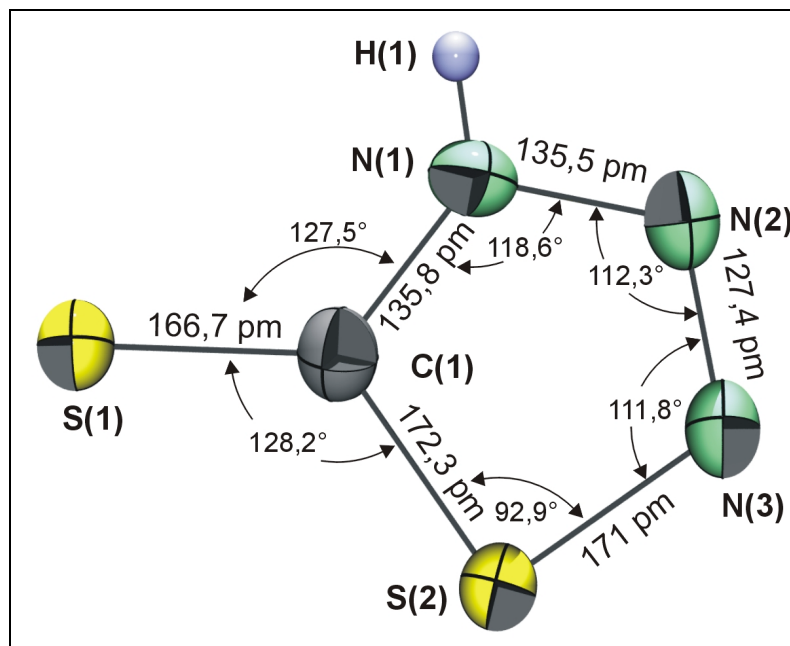


Abbildung 24: Asymmetrische $HSC(S)N_3$ Einheit mit Bindungslängen und –winkeln (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

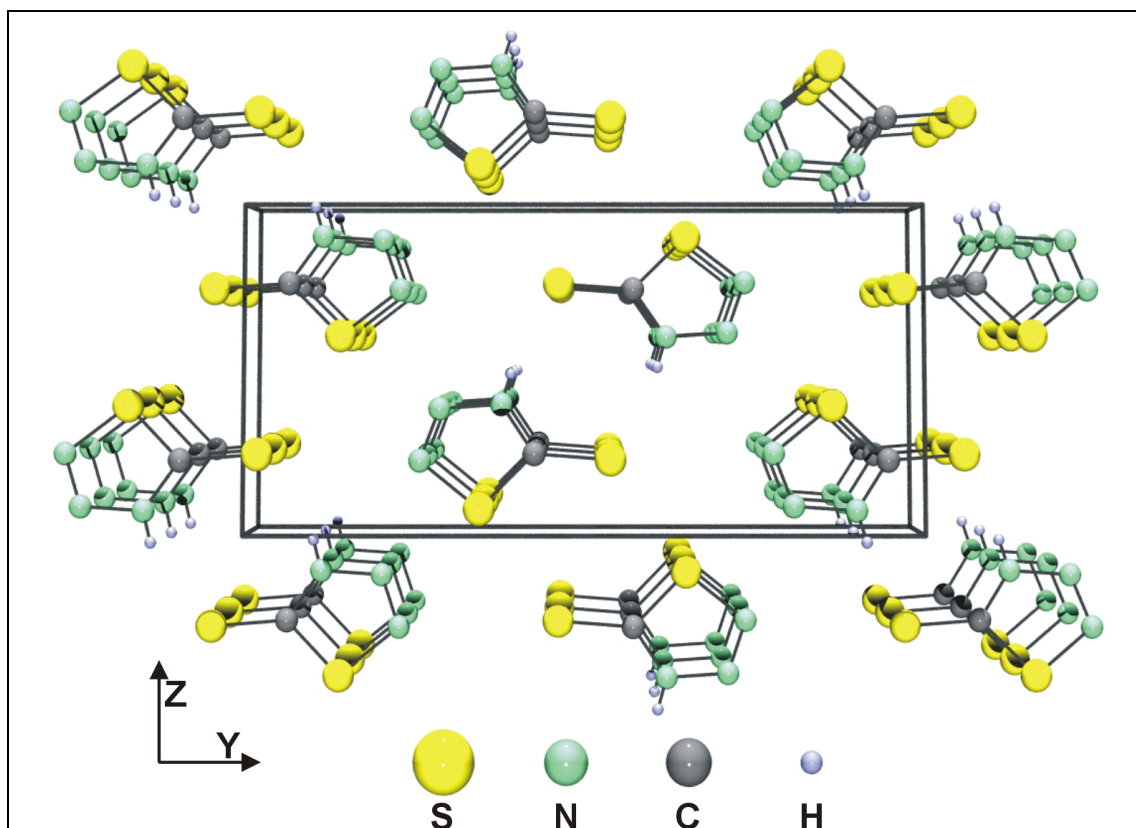


Abbildung 25: Ansicht in das Kristallgitter der Azidodithiokohlensäure entlang der (100) Ebene.

Bei dem Stickstoffatom N(1) handelt es sich eigentlich um einen sp^3 -hybridisierten Stickstoff mit einer N(1)–C(1) Bindungslänge von 135,8, N(2)–N(1) 135,5 und N(1)–H(1) 73,0 pm. Auffallend ist die annähernd trigonal planare Geometrie des N(1) Stickstoffes mit einer Winkelsumme von $351,6^\circ$, die eher für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom spricht. Normalerweise beträgt die Länge einer C–N Einfachbindung ca. 146 pm und die einer N–N Bindung 145 pm, wohingegen Doppelbindungslängen etwa bei 132 pm und 125 pm liegen.^[74] Die senkrecht zur Ebene des 5-Rings angeordneten freien und an den Doppelbindungen beteiligten p-Orbitale der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome zeigen, dass es sich um ein resonanzstabilisiertes System handelt. Nur der N(2)–N(3) Bindungsabstand mit 127,4 pm entspricht dem einer NN-Doppelbindung. Durch diese Resonanzstabilisierung sind die C(1) und N(1) Atome sp^2 -hybridisiert, wodurch die trigonal planare Umgebung des Kohlenstoffs und des N(1) Stickstoffs begründet ist.

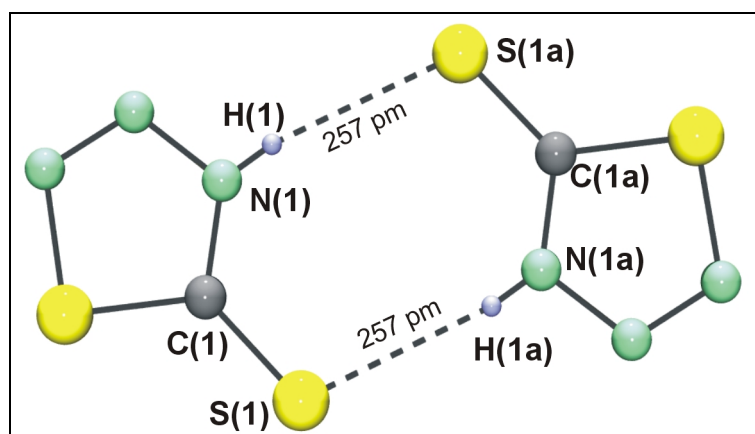


Abbildung 26: Dimere Azidodithiokohlensäure mit $S \cdots H$ -Kontakten.

Zwei asymmetrische Azidodithiokohlensäure Einheiten sind über zwei N(1)–H(1)···S(1) Kontakte mit einem Akzeptor–Donor Abstand von 329,1 pm zu einem 8-Ring miteinander verknüpft (Abbildung 26). Die verknüpften Paare bilden zweidimensionale Schichten, die entlang der (100) Achse gestapelt sind und keine assoziativen Wechselwirkungen untereinander aufweisen.

Tabelle 14: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von $HSC(S)N_3$.

C(1)–S(1)	166,7(3)	C(1)–N(1)–N(2)	118,6(3)
–S(2)	172,3(3)	–S(2)–N(3)	92,9(2)
–N(1)	135,8(4)	–N(1)–H(1)	133(3)
N(1)–N(2)	135,5(4)	N(1)–C(1)–S(1)	127,5(3)
–H(1)	73(3)	–C(1)–S(2)	104,4(3)
N(3)–N(2)	127,1(4)	–N(2)–N(3)	112,3(3)
–S(2)	171,0(3)	N(2)–N(3)–S(2)	111,8(2)
		–N(1)–H(1)	108(3)
N(1)–H(1)⋯S(1)	329,1(1)	S(1)–C(1)–S(2)	128,2(2)

8 Fluoroniumhexafluoroantimonat

Wie H_2O ist das isoelektronische H_2F^+ -Kation eine zehn-Elektronen Verbindung, die erstmals 1927 von *Hantzsch* in Zusammenhang mit der von ihm beobachteten Bildung von Komplexen wie $\text{H}_2\text{F}^+\text{ClO}_4^-$ in wasserfreien fluorwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln vorgeschlagen wurde.^[136;137] Die scheinbar unvermeidliche Existenz des Fluoroniumkations als konjugierte Säure in supersauren Systemen wurde später öfter postuliert, aber erst 1972 gelang der direkte Beweis eines Fluoroniumkations mittels IR-Spektren von $\text{H}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$ und $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$. In dieser Arbeit ordneten *Couzi* und Mitarbeiter den H_2F^+ -, HDF^+ - und D_2F^+ -Kationen gemessene Schwingungsfrequenzen zu und postulierten eine wasserähnliche gewinkelte Struktur.^[138] *Christe* und Mitarbeiter bemerkten und bewiesen *Couzi's* Irrtum, der auf Grund von Verunreinigungen durch Wasser die Spektren des Oxoniumkations beobachtete.^[139] In 1979 behaupteten *Bonnet* und *Marscherpa*, dass Fluoroniumionen nur in HF Lösungen mit einer hohen Lewissäurekonzentration existent sind und sich bei geringeren Konzentrationen das von ihnen identifizierte H_3F_2^+ Kation bildet. Auch ihre Ergebnisse stimmen nicht mit denen von *Couzi* und Mitarbeitern überein.^[140]

Erste Untersuchungen in der Gasphase wurden in den siebziger Jahren von *Foster* und *Beauchamp* sowie *Tiedemann* und Mitarbeitern durchgeführt, die voneinander unabhängig die Protonenaffinität von Fluorwasserstoff zu 112 kcal/mol und 94 kcal/mol bestimmten.^[141;142] Geometrieoptimierungen des Kations wurden hauptsächlich mittels *ab initio* Berechnungen durchgeführt und bis heute ist letztlich nur eine röntgenographische Strukturbestimmung von *Mootz* und Mitarbeitern, die allerdings die für die Geometriebestimmung des Kations notwendigen Protonen nicht lokalisieren konnten, bekannt.^[143-148]

Das homologe Chloroniumkation ist nicht in Substanz isolierbar und wurde bereits ausführlich von *Minkwitz* und Mitarbeitern berichtet.^[149]

8.1 Einkristallstruktur von $H_2F^+SbF_6^-$

Fluoroniumhexafluoroantimonat kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 727,2(1)$ pm und $c = 766,7(1)$ pm. Bindungsabstände, Bindungswinkel sowie Kontakte sind in Tabelle 15, die Ansicht eines Fluoroniumkations mit Kontakten in Abbildung 27 und die Sicht in das Kristallgitter ist in Abbildung 28 dargestellt.

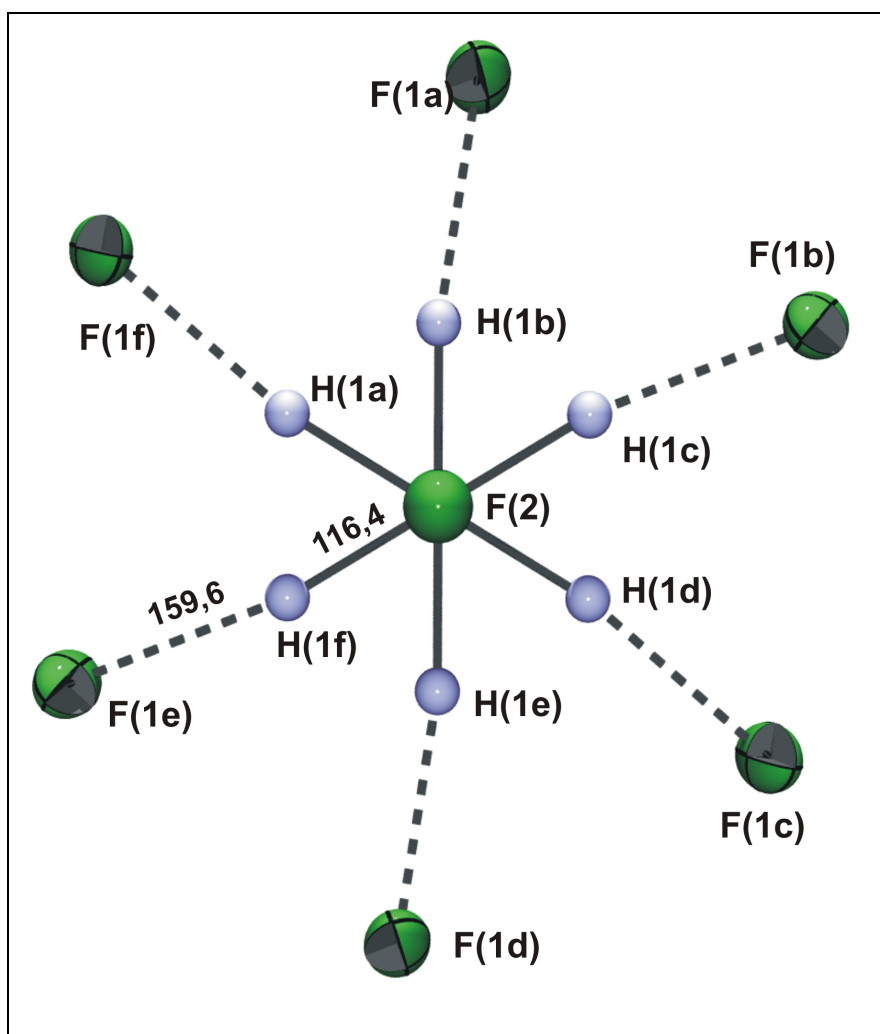


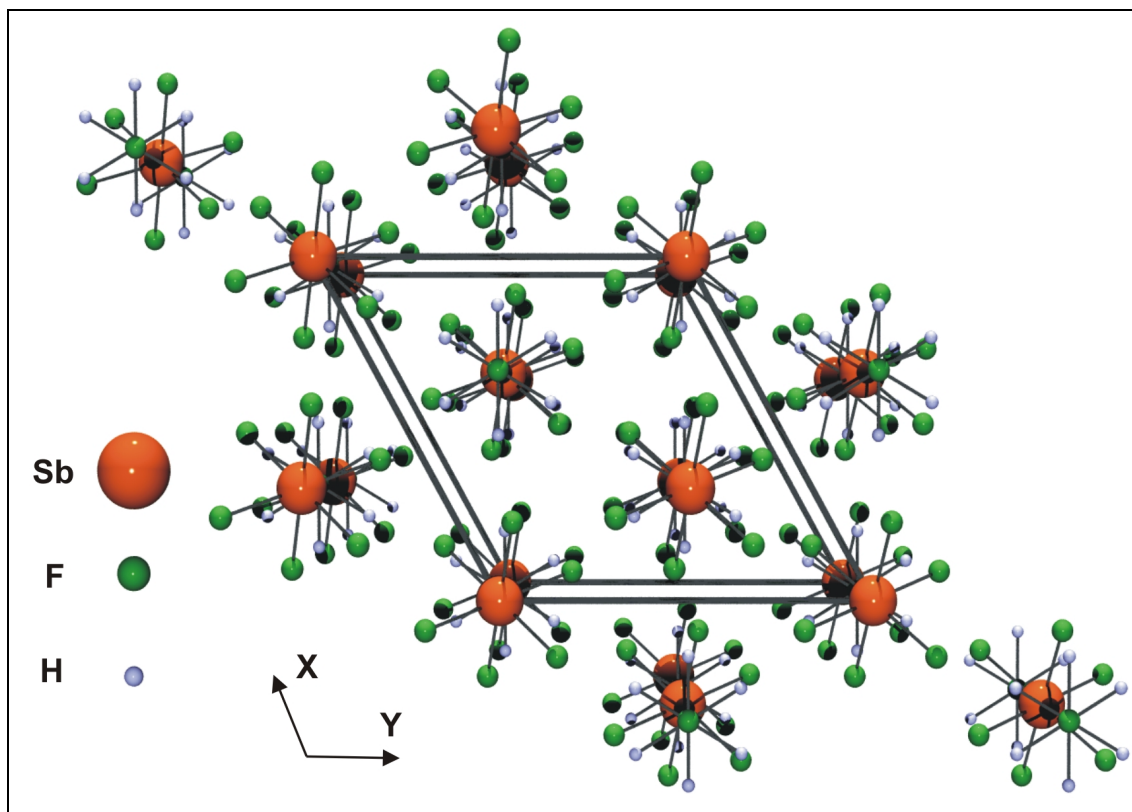
Abbildung 27: Fluoroniumkation mit $H\cdots F$ Kontakten

(50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Symmetrieoperationen: a) $y + \frac{1}{3}, -x + y + \frac{2}{3}$ b) $x + \frac{2}{3} - 1, y + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$

c) $x - y + \frac{1}{3} - 1, x + \frac{2}{3} - 1, -z + \frac{2}{3}$ d) $-y + \frac{2}{3} - 1, x - y + \frac{1}{3} - 1, z + \frac{1}{3}$

e) $-x + \frac{1}{3}, -y + \frac{2}{3} - 1, -z + \frac{2}{3}$ f) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$



*Abbildung 28: Ausschnitt aus der Kristallpackung des $\text{H}_2\text{F}^+ \text{SbF}_6^-$.
Ansicht entlang der (001) Achse.*

Die Oktaederwinkel des Anions mit Werten zwischen $89,75^\circ$ und $90,25^\circ$ zeigen, dass es sich nicht um ein symmetrierniedriges Anion handelt. Die Verkürzung der Antimon–Fluor Abstände auf $181,3 \text{ pm}$ ist durch die sich ausbildenden starken Wasserstoffbrückenbindungen begründet und liegt im Bereich bekannter Hexafluoroantimonate.^[29;150-154] Das H_2F^+ -Kation liegt in einer fehlgeordneten verzerrt pseudotetraedrischen Geometrie (C_{2v}) vergleichbar mit denen der isoelektronischen Verbindungen H_2O und H_2N^- vor. Der H–F–H Winkel von ca. 120° entspricht nicht dem erwarteten Wert von ungefähr 96° , liegt allerdings in dem durch ab initio Berechnungen bestimmten Bereich von 110° – 125° . Diese Abweichung vom erwarteten Winkel ist vergleichbar mit dem D–O–D Winkel im $\text{D}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ von 108° für den ein Winkel von ungefähr $94,5^\circ$ erwartet wird.^[155;156]

In der Kristallstruktur selbst liegt das Fluoratom des Kations auf einer dreizähligen Drehachse mit einer Spiegelebene, wodurch es zur Fehlordnung der Protonen kommt, deren Lagen jeweils zu $\frac{1}{3}$ besetzt sind. Der Abstand der Fluor–Wasserstoff Kontakte mit einer Länge von 159,6 pm liegt 42% unterhalb der Summe der *van der Waals*–Radien und ist deshalb als sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen einzustufen.^[52] Die Stärke der Brückenbindungen wirkt sich nicht nur auf den Sb–F Abstand sondern auch auf den H–F Abstand aus, der mit 116 pm stark aufgeweitet ist.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von $H_2F^+ SbF_6^-$.

Sb(1)–F(1)	181,3(4)	F(1)–Sb(1)–F(1)	90,2(2)–89,8(2)
H(1)–F(3)–H(1)	119.7(4)	F(2)–H(1)	116(19)
H(1) ...F(1a)	159(29)		
<i>Symmetrioperationen:</i>	a) $y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3$		

9 Zusammenfassung

Auf dem Gebiet sp^2 -hybridisierter Chalkogenkohlen säureverbindungen gelangen die Darstellungen verschiedener Di- und Trithiocarbeniumhexafluorometallate und deren vollständige Charakterisierung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie der Schwingungsspektroskopie und teilweise NMR-Spektroskopie. Da die freien Chalkogenkohlen säuren der Zusammensetzung $H_2CO_{3-n}S_n$ mit $n = 0-2$ nicht zugänglich sind, wurden Derivate dieser Verbindungen zur Charakterisierung benutzt. Anhand des Dimethylkohlen säureesters und der literaturbekannten Kristallstruktur des Trihydroxycarbenium-Kations ist es möglich, strukturelle Auswirkungen einer Substitution der Methylgruppen gegenüber Protonen abzuschätzen und auf andere Chalkogenkohlen säuren zu übertragen.

Vergleicht man die Kristallstrukturen des Trihydroxycarbenium-Kations mit der des Dimethoxyhydroxycarbenium-Kations, so fällt auf, dass eine Substitution von Protonen gegen Methylgruppen keinen entscheidenden Einfluss auf die Bindungsordnung oder Geometrie am zentralen Kohlenstoffatom hat. Noch weniger wirken sich die Methylgruppen auf die verbleibende Hydroxylgruppe aus, so dass man hinsichtlich der Kationen von isostrukturellen Verbindungen sprechen kann.

Tabelle 16: Vergleichende Übersicht der C–X (X = O, S) Bindungslängen [pm] und Zersetzungstemperaturen [°C]

	C–OCH ₃	C–OH	C–SCH ₃	C–SH	Zersetzungs- temperatur
C(OH) ₃ ⁺ [25]		124,7(4)			–16 °C (AsF ₆ [–])
(CH ₃ O) ₂ COH ⁺	130,0(2)	126(1)			–28 °C (AsF ₆ [–])
	127,4(8)				
(CH ₃ O)(CH ₃ S)CSH ⁺	129,3(8)		168,9(6)	170,5(6)	–29 °C (AsF ₆ [–])
(CH ₃ S) ₂ CSH ⁺			168,1(8)	172,2(6)	–40 °C (As ₂ F ₁₁ [–])
			168,2(8)		
C(SH) ₃ ⁺				169,7(4)	–65 °C (AsF ₆ [–])
				168,9(4)	

Zum einen zeigen alle dargestellten methylsubstituierten Chalkogenkohlen säuren–Kationen $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+$, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+$ und $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+$ eine *all-trans* Struktur hinsichtlich der endständigen Gruppen und zum anderen sind die $\text{CO}_{3-n}\text{S}_n$ Gerüste mit $n = 0, 2, 3$ mesomeriestabilisiert. Festzustellen bleibt, dass durch eine sukzessive Substitution der Sauerstoffatome gegen Schwefel kein allgemeingültiger Trend hinsichtlich der Struktur erkennbar ist. Betrachtet man die Zersetzungspunkte der Verbindungen, dann erkennt man, dass mit steigender Anzahl der Schwefelatome die thermische Stabilität abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen, da der Raumanspruch und die gegenüber dem Sauerstoff geringere Elektronegativität der Schwefelatome destabilisierend auf die trigonale Struktur wirkt. Der Einfluss der Anionen auf die Chalkogencarbenium–Gerüste ist im Falle des Dimethoxyhydroxycarbenium–Kation an unterschiedlichen C–OCH₃ Bindungslängen erkennbar.

Da es sich bei allen in Tabelle 16 zusammengefassten Verbindungen um mesomeriestabilisierte Systeme handelt, sollten die CX–Bindungslängen ($X = \text{O}, \text{S}$) am zentralen Kohlenstoffatom gleichlang sein. Allerdings zeigen alle Untersuchungen einen Einfluss auf das Kation durch Kation–Anion Wechselwirkungen, so dass es zu einer Verzerrung der trigonalen Geometrie des jeweiligen Kohlenstoffes kommt.

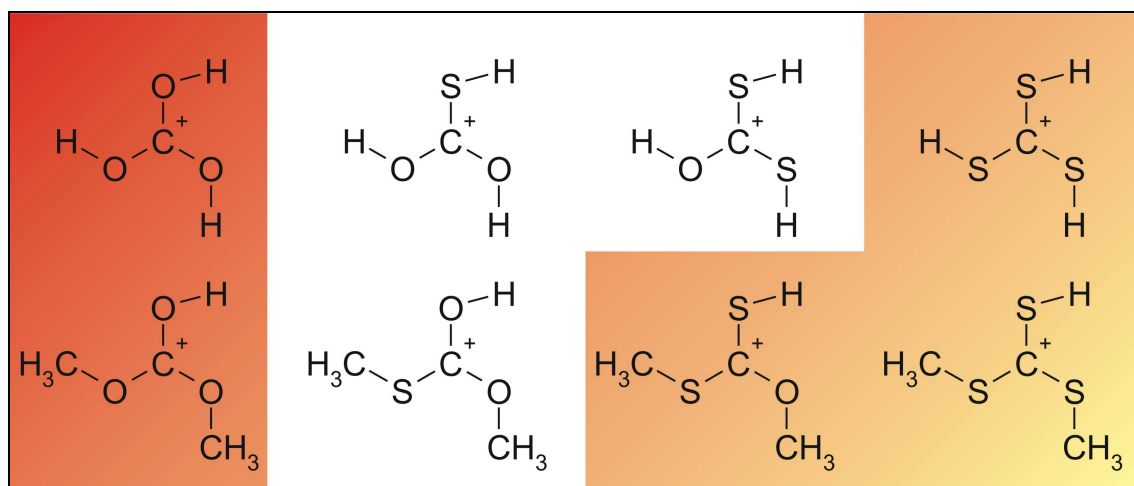


Abbildung 29: Protonierte Chalkogenkohlen säuren (vollständig charakterisierte Carbenium–Kationen sind farblich hervorgehoben)

Durch die erstmals gelungene röntgenographische Untersuchung eines Trimercaptocarbenium-Kations wurde weiterhin eine Lücke in der homologen Reihe der protonierten Chalkogenkohlenensäuren geschlossen.

Einen besonderen Stellenwert nimmt die protonierte Dimethyltrithiokohlensäure ein. Im Rahmen dieser Dissertation ist überraschend das $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion, das praktisch zeitgleich ebenfalls von *Christe* dargestellt wurde, in Substanz röntgenographisch nachgewiesen worden. Mittlerweile sind weitere Kristallstrukturen von *Minkwitz* und Mitarbeitern gelöst und publiziert worden. Versuche zur Darstellung eines gemischten Undecafluorodipnikogenat-Anions (AsSbF_{11}^-) führten stets zu ihren symmetrischen Spezies.

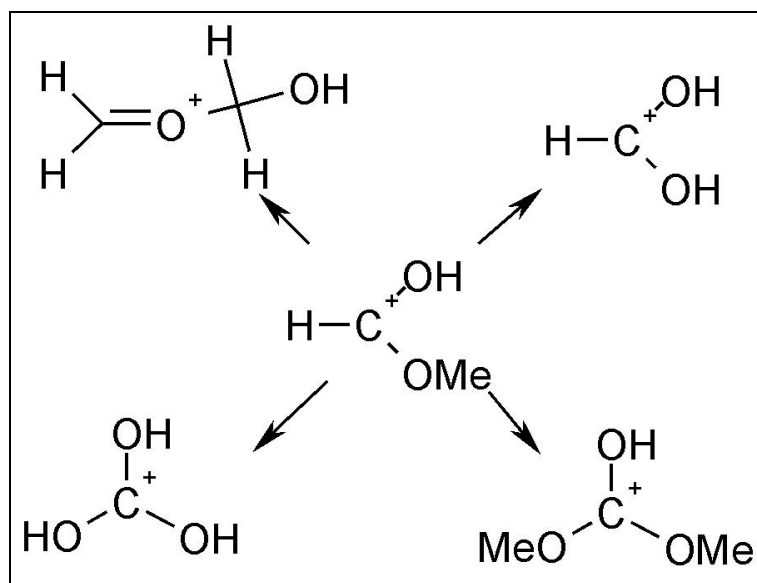


Abbildung 30: Existierende Kristallstrukturen von Mono-, Di- und Trioxo-Kohlenstoffverbindungen

Auch die Frage nach den strukturellen Eigenschaften eines dreifach substituierten Carbokation konnte geklärt werden. Nachdem die protonierten Spezies von Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure und Kohlensäure bekannt sind, ist nun das fehlende Bindeglied der Verbindungen charakterisiert worden.

10 Experimentelles

10.1 Apparaturen und Messmethoden

10.1.1 Vakuumapparaturen und Reaktoren

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Verbindungen wurden in Hoch-Vakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (*Fa. Young*) gehandhabt. Bei mit Glas reagierenden Substanzen (HF, AsF₅) wurden mit Stopf-Buchs-Edelstahlventilen (*Fa. Hoke*, *Fa. Nupro*) konfektionierte Edelstahlapparaturen eingesetzt. „Trap-to-Trap“-Kondensationen wurden in aus einzelnen speziellen KEL-F-Reaktoren zusammengesetzten Apparaturen durchgeführt, wobei jeder Reaktor über jeweils zwei mit Edelstahlventilen versehene Ausgänge verfügt. Die Reaktionen in HF und DF wurden in KEL-F-Reaktoren mit KEL-F-Ventilen durchgeführt.^[157] Die Handhabung von hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte unter Schutzgas (N₂) mittels Standardschlenktechnik.

10.1.2 Schwingungsspektren

Gasförmige Substanzen werden in einer IR-Gaszelle, die mit plangeschliffenen und polierten Si- oder KBr-Scheiben als Fenstermaterial versehen ist, vermessen. Die zu untersuchenden Verbindungen werden in die Gaszelle expandiert oder kondensiert. Für die IR-spektroskopische Analyse thermosensibler Verbindungen wird eine mit flüssigem Stickstoff kühlbare und mit Schutzgas spülbare IR-Zelle verwandt. Feststoffe werden auf plangeschliffenen Si-, CsBr-, KBr- oder CsI-Scheiben als Fenstermaterial fixiert.^[158] Flüssigkeiten werden zwischen zwei Si-Scheiben vermessen. Die Aufnahmen von Raman-Spektren erfolgten je nach Substanz in abgeschmolzenen Glasröhrchen (Ø 0,5 – 10 mm) durch flüssigen Stickstoff oder bei Raumtemperatur bzw. in Tieftemperaturküvetten aus Duranglas.^[157]

10.1.3 NMR–Spektren

Die NMR–Spektren der Substanzen werden in entsprechenden Lösungsmitteln in abgeschmolzenen Glasampullen ($\varnothing = 0.4$ oder $0,8$ mm), die mit einem Aussenrohr ($\varnothing = 0.5$ oder 10 mm) mit d_6 –Aceton als Locksubstanz versehen sind, aufgenommen. Als externer Standard wird TMS für ^1H und ^{13}C , CFCl_3 und F11 für ^{19}F sowie K^+AsF_6^- für ^{75}As verwendet.

10.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle werden unter Schutzgas und gegebenenfalls Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgt an einem Nonius Mach3 oder Nonius Kappa CCD–Diffraktometer (1152×1242 Pixel). Angaben zur Datensammlung und den gelösten Einkristallröntgenstrukturen sind im Folgenden angegeben.

10.1.4.1 Dimethoxyhydroxycarbeniumhexafluoroantimonat

Tabelle 17: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von

Formel	$\text{C}_3 \text{F}_6 \text{H}_7 \text{O}_3 \text{Sb}$
Raumgruppe	P na2 ₁ (Nr. 33)
a [Å]	9,668(2)
b [Å]	8,340(2)
c [Å]	11,135(4)
Volumen [Å ³]	897,8(4)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2,418
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol ⁻¹]	326,83
μ [mm ⁻¹]	3,148
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,37 x 0,51 x 0,60
Messbereich θ [°]	3,05 bis 24,93
Messbereich (hkl)	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 8, -13 \leq l \leq 0$
F(000)	616
Gemessene Reflexe	780
Unabhängige Reflexe	780 [R(int) = 0,0000]
R ^a [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0198; wR2 = 0,0521
R ^a (alle Daten)	R1 = 0,0206; wR2 = 0,0525
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,875 / -0,796
Zahl der freien Parameter	142
Goof	1,134
Gerät	Nonius Mach 3
Programme	SHELX [159;160], SHELXTL Plus [161], PARST [162], MISSYM [163], PLATON [164], DENZO [165], SCALEPACK [166;167]
Strukturlösung	Direkte Methoden [162]
Strukturverfeinerung	Sb, O, C, F anisotrop, H isotrop mit F ²

(a) $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$.

Tabelle 18: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$] von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$.

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sb(1)	0,0529(1)	0,0953(1)	0	0,18(1)
F(1)	0,1247(4)	0,1868(5)	-0,1398(4)	0,35(1)
F(2)	-0,0107(5)	0,0003(6)	0,1405(4)	0,43(1)
F(3)	0,2334(3)	0,0129(4)	0,0362(3)	0,30(1)
F(4)	0,0171(5)	-0,0955(4)	-0,0824(5)	0,36(1)
F(5)	0,0963(5)	0,2810(5)	0,0859(4)	0,39(1)
F(6)	-0,1217(4)	0,1744(5)	-0,0378(4)	0,41(1)
O(1)	0,4571(5)	-0,0472(6)	-0,0801(4)	0,27(1)
O(2)	0,5374(4)	-0,1138(5)	0,0975(5)	0,22(1)
O(3)	0,6787(4)	-0,1141(5)	-0,0605(4)	0,23(1)
C(1)	0,5580(5)	-0,0930(6)	-0,017(1)	0,18(2)
C(2)	0,6622(7)	-0,150(1)	0,1740(6)	0,26(2)
C(3)	0,692(1)	-0,089(1)	-0,1918(8)	0,35(2)
H(1)	0,367(8)	-0,031(9)	-0,045(7)	0,49(23)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i a_j$

10.1.4.2 Methoxymethylthiomercaptocarbeniumhexafluoroantimonat

Tabelle 19: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$.^[135]

Formel	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{F}_6 \text{O S}_2 \text{Sb}$
Raumgruppe	$\text{P } 2_1/\text{n}$
a [Å]	8,634(2)
b [Å]	9,521(3), $\beta = 97,39(2)^\circ$
c [Å]	12,509(4)
Volumen [Å ³]	1019,8(5)
ρ_{ber} , [g cm ⁻³]	2,338
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol ⁻¹]	358,96
μ [mm ⁻¹]	3,163
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,2 x 0,3
Messbereich θ [°]	3,06° to 25,97°
Messbereich (hkl)	$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 15$
F(000) / Zahl der freien Parameter	680 / 140
Gemessene Reflexe	2085
Unabhängige Reflexe	1994 [$R_{\text{int}} = 0,0246$]
Max. und min. Transmission	0,9982 / 0,8569
R^a [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,047, wR2 = 0,106$
R^a (alle Daten)	$R1 = 0,071, wR2 = 0,113$
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	1,463 / -0,874
Goof	1,113
Gerät	Nonius Mach 3
Programme	SHELX ^[159;160] , SHELXTL Plus ^[161] , PARST ^[162] , MISSYM ^[163] , PLATON ^[164] , DENZO ^[165] , SCALEPACK ^[166;167]
Strukturlösung	Direkte Methoden ^[162]
Strukturverfeinerung	Sb, S, C, F, O anisotrop, H isotrop mit F^2

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Tabelle 20: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren $U_{eq} [pm^2 \cdot 10^{-2}]$ von $(CH_3O)(CH_3S)CSH^+ SbF_6^-$.

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sb(1)	0,1284(1)	0,2250(1)	0,4113(1)	0,27(1)
S(1)	0,0893(3)	0,0773(2)	0,8084(2)	0,38(1)
S(2)	0,0500(2)	0,3806(2)	0,7622(2)	0,34(1)
F(1)	0,0405(6)	0,4031(5)	0,4171(4)	0,49(1)
F(2)	-0,0605(6)	0,1619(6)	0,3367(4)	0,54(1)
F(3)	0,2132(6)	0,0452(5)	0,4028(4)	0,55(1)
F(4)	0,578(6)	0,1781(6)	0,5422(4)	0,49(1)
F(5)	0,3163(6)	0,2907(6)	0,4850(4)	0,56(1)
F(6)	0,2007(6)	0,2733(6)	0,2808(4)	0,56(1)
O(1)	0,1474(6)	0,2789(6)	0,9491(4)	0,35(1)
C(1)	0,1975(12)	0,1673(11)	0,1027(7)	0,44(2)
C(2)	0,0808(12)	0,5296(11)	0,8488(8)	0,43(2)
C(3)	0,0993(8)	0,2478(7)	0,8498(6)	0,26(2)
H(1)	0,037(11)	0,101(10)	0,6999(73)	0,59(12)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

10.1.4.3 Dimethylthiomercaptocarbeniumundecafluorodiarsenat

Tabelle 21: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von

Formel	$C_3 H_7 As_2 F_{11} S_3$
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr,14)
a [Å]	7,687(1)
b [Å]	21,327(6), $\beta = 91,99(1)^\circ$
c [Å]	8,704(1)
Volumen [Å ³]	1426,1(5)
$\rho_{ber.}$ [g cm ⁻³]	2,320
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol ⁻¹]	498,11
μ [mm ⁻¹]	5,229
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,25 x 0,2
Messbereich θ [°]	3,02 – 27,97
Messbereich (hkl)	$-10 \leq h \leq 10, -28 \leq k \leq 28, -11 \leq l \leq 11$
F(000)	952
Gemessene Reflexe	4801
Unabhängige Reflexe	2327
R ^a [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0482, wR2 = 0,1097
R ^a (alle Daten)	R1 = 0,0882, wR2 = 0,1227
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,772 / -0,625
Zahl der freien Parameter	176
Goof	0,991
Gerät	Nonius Mach 3
Programme	SHELX [159;160], SHELXTL Plus [161], PARST [162], MISSYM [163], PLATON [164], DENZO [165], SCALEPACK [166;167]
Strukturlösung	Direkte Methoden [162]
Strukturverfeinerung	As, S, C, F anisotrop, H isotrop mit F2

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Tabelle 22: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren $U_{eq} [pm^2 \cdot 10^{-2}]$ von $(CH_3S)_2CSH^+ As_2F_{11}^-$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}^a
As(1)	-0,1093(1)	0,5914(1)	0,2099(1)	0,35(1)
As(2)	0,2727(1)	0,6709(1)	0,3988(1)	0,38(1)
F(1)	0,55(1)	0,6336(3)	0,3347(8)	1,23(3)
F(2)	0,051(1)	0,5472(3)	0,1497(8)	0,93(2)
F(3)	-0,252(1)	0,6410(3)	0,2913(9)	0,99(3)
F(4)	-0,2620(8)	0,5553(3)	0,1005(7)	0,90(3)
F(5)	-0,13(1)	0,5418(2)	0,3603(6)	0,86(3)
F(6)	-0,0679(9)	0,6458(2)	0,0754(6)	0,63(2)
F(7)	0,4559(6)	0,7053(2)	0,4662(6)	0,61(2)
F(8)	0,1840(9)	0,6691(3)	0,5735(7)	1,02(3)
F(9)	0,1723(9)	0,7379(3)	0,360(1)	1,14(3)
F(10)	0,347(1)	0,5987(2)	0,433(1)	1,27(4)
F(11)	0,33(1)	0,6673(5)	0,2193(7)	1,42(4)
S(1)	0,4143(3)	0,4757(1)	0,2779(3)	0,49(1)
S(2)	0,5072(3)	0,3515(1)	0,1542(2)	0,41(1)
S(3)	0,1820(3)	0,3688(1)	0,3148(3)	0,46(1)
C(1)	0,3681(9)	0,3976(3)	0,2474(8)	0,32(2)
C(2)	0,685(1)	0,4033(4)	0,113(1)	0,56(3)
C(3)	0,191(1)	0,2875(3)	0,272(1)	0,57(3)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

10.1.4.4 Trimercaptocarbeniumhexafluoroarsenat

Tabelle 23: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $C(SH)_3^+ AsF_6^-$.^[168]

Formel	C H ₃ As F ₆ S ₃
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	8,008(2) $\alpha = 107.74(3)^\circ$
b [Å]	11,546(2) $\beta = 99.04(3)^\circ$
c [Å]	14,997(3) $\gamma = 104.35(3)^\circ$
Volumen [Å ³]	1238.1(4)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2.415
Formeleinheiten pro Zelle	6
Molmasse [g mol ⁻¹]	300.13
μ [mm ⁻¹]	4,913
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,1 x 0,05 x 0,08
Messbereich θ [°]	1,95 – 26,3
Messbereich (hkl)	-9 ≤ h ≤ 9 ; -12 ≤ k ≤ 14 ; -16 ≤ l ≤ 17
F(000)	864
Gemessene Reflexe	6182
Unabhängige Reflexe	4373 [R(int) = 0,047]
R ^a [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0328, wR2 = 0,0592
R ^a (alle Daten)	R1 = 0,0636, wR2 = 0,0646
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,461 / -0,853
Zahl der freien Parameter	337
Goof	0,838
Gerät	Nonius Kappa CCD
Programme	SHELX ^[159;160] , SHELXTL Plus ^[161] , PARST ^[162] , MISSYM ^[163] , PLATON ^[164] , DENZO ^[165] , SCALEPACK ^[166] , ^[167]
Strukturlösung	Direkte Methoden ^[162]
Strukturverfeinerung	As, S, C, F anisotrop, H isotrop

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Tabelle 24: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$] von $\text{C}(\text{SH})_3^+ \text{AsF}_6^-$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}^a
As(1)	0,3529(1)	0,3093(1)	0,6899(1)	0,29(1)
As(2)	1,0000	0	1,0000	0,28(1)
As(3)	1,0000	0,5000	1,0000	0,27(1)
As(4)	1,3410(1)	-0,2073(1)	0,6474(1)	0,30(1)
F(41)	1,1885(3)	-0,1889(2)	0,7152(2)	0,43(1)
F(42)	1,3407(3)	-0,0681(2)	0,6287(2)	0,47(1)
F(43)	1,5137(3)	-0,1210(2)	0,7483(2)	0,45(1)
F(44)	1,4908(3)	-0,2271(3)	0,5779(2)	0,48(1)
F(45)	1,1682(3)	-0,2932(3)	0,5454(2)	0,50(1)
F(46)	1,3413(3)	-0,3451(2)	0,6670(2)	0,42(1)
F(11)	0,4257(4)	0,3960(3)	0,6218(2)	0,55(1)
F(12)	0,2810(3)	0,2213(2)	0,7589(2)	0,51(1)
F(13)	0,5528(4)	0,2871(4)	0,7131(3)	0,91(1)
F(14)	0,2779(5)	0,1732(3)	0,5903(2)	0,80(1)
F(15)	0,4233(5)	0,4453(3)	0,7898(2)	0,82(1)
F(16)	0,1502(4)	0,3282(3)	0,6663(3)	0,84(1)
F(21)	1,0634(3)	0,0106(3)	0,8980(2)	0,47(1)
F(22)	1,2162(3)	0,0788(3)	1,0670(2)	0,45(1)
F(23)	1,0415(3)	-0,1429(2)	0,9791(2)	0,52(1)
F(31)	0,8293(3)	0,3600(2)	0,9380(2)	0,49(1)
F(32)	1,1320(3)	0,4463(2)	0,9278(2)	0,40(1)
F(33)	1,0754(3)	0,4343(3)	1,0799(2)	0,52(1)
C(1)	0,5225(5)	0,2366(4)	1,0041(3)	0,34(1)
C(2)	0,8397(5)	0,0625(4)	0,6680(3)	0,31(1)
C(3)	0,1870(5)	0,4174(4)	0,3335(3)	0,32(1)
S(12)	0,6625(2)	0,2640(1)	1,1094(1)	0,45(1)
S(21)	0,9425(2)	-0,0516(1)	0,6486(1)	0,40(1)

S(32)	0,0651(2)	0,5116(1)	0,3095(1)	0,39(1)
-------	-----------	-----------	-----------	---------

Fortsetzung von Tabelle 24

S(31)	0,2285(2)	0,3106(1)	0,2402(1)	0,40(1)
S(23)	0,8577(2)	0,1571(1)	0,7829(1)	0,38(1)
S(13)	0,3969(2)	0,3350(1)	0,9984(1)	0,39(1)
S(11)	0,4988(2)	0,1085(1)	0,9037(1)	0,39(1)
S(33)	0,2588(2)	0,4274(1)	0,4482(1)	0,36(1)
S(22)	0,7265(2)	0,0868(1)	0,5740(1)	0,43(1)

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

10.1.4.5 Methoxyhydroxycarbeniumhexafluoroarsenat

Tabelle 25: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $HC(OH)(OCH_3)^+ AsF_6^-$.^[169]

Formel	$C_2 F_6 H_5 O_2 As$
Raumgruppe	$P 2_1/c$
a [Å]	5,275(1)
b [Å]	11,059(1)
c [Å]	12,113(1)
β (°)	96,64(1)
Volumen [Å ³]	701,9(2)
$\rho_{ber.}$ [g cm ⁻³]	2,366
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol ⁻¹]	249,98
μ [mm ⁻¹]	4,913
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,26 x 0,23 x 0,2
Messbereich θ [°]	2,50 – 29,49
Messbereich (hkl)	$-7 \leq h \leq 7 ; -14 \leq k \leq 14 ; -15 \leq l \leq 15$
F(000)	480
Gemessene Reflexe	5299
Unabhängige Reflexe	1708 [R(int) = 0,0703]
R^a [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0372, wR2 = 0,0658$
R^a (alle Daten)	$R1 = 0,0799, wR2 = 0,0749$
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,634 / -0,888
Zahl der freien Parameter	121
Goof	0,975
Gerät	Nonius Kappa CCD
Programme	SHELX ^[159;160] , SHELXTL Plus ^[161] , PARST ^[162] , MISSYM ^[163] , PLATON ^[164] , DENZO ^[165] , SCALEPACK ^[166] , ^[167]
Strukturlösung	Direkte Methoden ^[162]
Strukturverfeinerung	As, O, C, F anisotrop, H isotrop mit F ²

$$(a) R = \frac{\sum |Fo| - |Fc|}{\sum |Fo|}$$

Tabelle 26: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$] von $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+ \text{AsF}_6^-$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}^a
As(1)	0,1175 (1)	0,21338 (3)	0,07394 (3)	1,91 (2)
F(1)	0,0757 (4)	0,0825 (2)	0,1246 (2)	3,40 (6)
F(2)	0,3816 (4)	0,1665 (2)	0,0052 (2)	3,16 (5)
F(3)	0,1712 (4)	0,3431 (2)	0,0213 (2)	3,57 (6)
F(4)	-0,0727 (4)	0,1844 (2)	-0,0581 (2)	2,85 (5)
F(5)	0,3193 (4)	0,2410 (2)	0,2032 (2)	3,06 (5)
F(6)	-0,1381 (4)	0,2603 (2)	0,1413 (2)	3,29 (5)
O(1)	0,4445 (4)	0,0040 (2)	0,3425 (2)	2,29 (6)
O(2)	0,6231 (5)	-0,0425 (2)	0,1807 (3)	2,62 (7)
C(1)	0,4456 (7)	-0,0529 (3)	0,2468 (4)	2,34 (9)
C(2)	0,6591 (9)	0,0817 (4)	0,3741 (5)	0,29 (1)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j$

10.1.4.6 Azidodithiohohlensäure

Tabelle 27: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $HSC(S)N_3$.

Formel	C H N ₃ S ₂
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a [Å]	3,951(1)
b [Å]	15,347(1)
c [Å]	7,064(1)
β (°)	97,04(1)
Volumen [Å ³]	425,1(1)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1,862
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol ⁻¹]	119,17
μ [mm ⁻¹]	1,068
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoKα) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,2 x 0,25
Messbereich θ [°]	2,65 – 24,98
Messbereich (hkl)	-4 ≤ h ≤ 4 ; -18 ≤ k ≤ 18 ; -8 ≤ l ≤ 8
F(000)	240
Gemessene Reflexe	1450
Unabhängige Reflexe	745 [R(int) = 0,0584]
R ^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0418, wR2 = 0,0952
R ^a (alle Daten)	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1175
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,428 / -0,332
Zahl der freien Parameter	59
Goof	1,059
Gerät	Nonius Kappa CCD
Programme	SHELX ^[159;160] , SHELXTL Plus ^[161] , PARST ^[162] , MISSYM ^[163] , PLATON ^[164] , DENZO ^[165] , SCALEPACK ^[166] , ^[167]
Strukturlösung	Direkte Methoden ^[162]
Strukturverfeinerung	S, N, C anisotrop, H isotrop mit F ²

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Tabelle 28: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren $U_{eq} [pm^2 \cdot 10^{-2}]$ von $HSC(S)N_3$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}^a
S(1)	0,2498(2)	0,4626(1)	0,7574(1)	0,33(1)
S(2)	0,1557(2)	0,6478(1)	0,8980(1)	0,34(1)
N(1)	0,3846(9)	0,6180(2)	0,5985(5)	0,34(1)
N(2)	0,3820(8)	0,7061(2)	0,6109(5)	0,37(1)
N(3)	0,2660(7)	0,7326(2)	0,7608(4)	0,36(1)
C(1)	0,2725(8)	0,5707(2)	0,7410(5)	0,29(1)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

10.1.4.7 Fluoroniumhexafluoroantimonat

Tabelle 29: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $H_2F^+ SbF_6^-$.

Formel	$H_2 F_7 Sb$
Raumgruppe	$R \bar{3}$
a [Å]	7,242(1)
c [Å]	7,667(1)
Volumen [Å ³]	348,24(10)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	3,673
Formeleinheiten pro Zelle	1
Molmasse [g mol ⁻¹]	256,77
μ [mm ⁻¹]	6,015
Messtemperatur [°C]	-100
λ (MoK α) [Å]	0,71069
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,02 x 0,02
Messbereich θ [°]	5,63 – 24,77
Messbereich (hkl)	$-8 \leq h \leq 8 ; -6 \leq k \leq 6 ; -9 \leq l \leq 9$
F(000)	348
Gemessene Reflexe	276
Unabhängige Reflexe	138 [$R_{\text{int}} = 0,0078$]
R^a [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0196, wR2 = 0,0645$
R^a (alle Daten)	$R1 = 0,0196, wR2 = 0,0645$
Max./min. Restelektronendichte [e Å ³]	0,450 / -0,474
Zahl der freien Parameter	19
Goof	1,518
Gerät	Nonius Kappa CCD
Programme	SHELX ^[159;160] , SHELXTL Plus ^[161] , PARST ^[162] , MISSYM ^[163] , PLATON ^[164] , DENZO ^[165] , SCALEPACK ^[166] , ^[167]
Strukturlösung	Direkte Methoden ^[162]
Strukturverfeinerung	Sb, F anisotrop, H isotrop

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Tabelle 30: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren
$$U_{eq} [pm^2 \cdot 10^{-2}] \text{ von } H_2F^+ SbF_6^-.$$

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sb(1)	0	0	0	0,17 (1)
F(1)	0,0785(6)	-0,1531 (6)	0,1370 (5)	0,24 (1)
F(2)	0	0	1/2	0,27 (2)
H(1)	0,43(3)	-0,15(2)	0,18(2)	

a) $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

10.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tabelle 31 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren für benötigte Edukte aufgelistet. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgt nach Standardmethoden.^[170]

Tabelle 31: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.

HF	(Bayer AG) Trocknung mit F ₂	[171]
DF	aus CaF ₂ und D ₂ SO ₄ , Trocknung mit F ₂	[172]
AsF ₅	aus den Elementen, Reinigung durch fraktionierte Kondensation	[172]
SbF ₅	(Merck) Reinigung durch zweifache Destillation	
D ₂ O	(Merck) 99.95%	
D ₂ SO ₄	aus SO ₃ und D ₂ O	[172]
F ₂	von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Haas, Universität Bochum, zur Verfügung gestellt	
SO ₂	(Hoechst) Trocknung über CaH ₂	[171]
H ₂ S	fraktionierte Kondensation	
I ₂	(Merck) doppelt sublimiert	
CH ₃ CN	Trocknung über P ₂ O ₅	[173]
NaOSi(CH ₃) ₃	aus NaNH ₂ und (CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃	[174]
CO ₂	(Linde)	
CS ₂	(Fluka) 99%	
OCS	(Linde)	
Na ₂ CO ₃	aus NaOH und CO ₂	
(CH ₃) ₃ SiCl	Fluka	
KOSi(CH ₃) ₃	(ABCR)	
BaCS ₃	Aus Ba(OH) ₂ , H ₂ S und CS ₂	[31]

10.3 Arbeitsvorschriften

10.3.1 Darstellung von $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Na}$

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler werden 200ml THF und 1 mol NaOCH_3 vorgelegt. Danach erwärmt man das Gemenge auf 40 °C und leitet 1h lang CO_2 ein, wobei sich das Reaktionsgemisch weiter erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das überschüssige Lösungsmittel im dynamischen Vakuum ab und trocknet den Rückstand bei 40 °C im dynamischen Vakuum. Das 95%ige Produkt muss für eine weitere Verwendung nicht gereinigt werden.

10.3.2 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$

In einem Young-Gefäß werden 500 mmol $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Na}$ vorgelegt und 700 mmol CH_3Cl bei -196 °C aufkondensiert. Nach 24h Reaktionszeit bei 24 °C und ständigem Rühren, destilliert man das überschüssige Lösungsmittel (CH_3Cl) im statischen Vakuum bei -30 °C ab. Die verbleibende Flüssigkeit wird bei 10 °C fraktioniert destilliert und man erhält mit 85%iger Ausbeute Dimethylcarbonat, bezogen auf eingesetztes $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Na}$, das unzersetzt bei Raumtemperatur gelagert wird.

10.3.3 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)

In einem KEL-F-Reaktor werden 5 mmol MF_5 (M = As, Sb) in ca. 5g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung werden bei -196 °C unter Schutzgas (N_2) 5 mmol $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -60 °C erwärmt und anschließend die überschüssigen Substanzen bei -78 °C im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb) als farbloser Festkörper. Im Falle des Hexafluoroantimonat-Salzes erhält man geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung.

10.3.4 Darstellung von $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{Na}$

In einem 500 ml Zweihalskolben Rückflusskühler und Tropftrichter werden 200ml THF und 1 mol NaOCH_3 vorgelegt. Danach erwärmt man das Gemenge auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ und gibt innerhalb von 1 Stunde 1,1 mol CS_2 dazu, wobei sich das Reaktionsgemisch weiter erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man das gebildete $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{Na}$ unter Schutzgas ab, wäscht zweimal mit 20 ml Diethylether und trocknet das Produkt bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im dynamischen Vakuum.

10.3.5 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CS}$

In einem Young-Gefäß werden 50 mmol $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{Na}$ vorgelegt und 70 mmol CH_3I bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ aufkondensiert. Nach 6h Reaktionszeit bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und ständigem Rühren, destilliert man das überschüssige Lösungsmittel (CH_3I) im dynamischen Vakuum bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Die verbleibende gelbliche Flüssigkeit wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ fraktioniert destilliert und man erhält mit 88% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{Na}$, O,S-Dithiokohlensäuredimethylester, welcher unter Kühlung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird.

10.3.6 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)

In einem KEL-F-Reaktor werden 5 mmol MF_5 (M = As, Sb) in ca. 5g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgas (N_2) 5 mmol $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CS}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend die überschüssigen Substanzen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSX}^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb) als hellgelber Festkörper. Die deuterierten Verbindungen erhält man analog durch Reaktion im System DF/ MF_5 . Im Falle des Hexafluoroantimonat-Salzes erhält man geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung.

10.3.7 Darstellung von BaCS₃

In eine Lösung von 60 g Ba(OH)₂·8 H₂O in 200 ml heißem Wasser wird unter Luftabschluss H₂S bis zur Sättigung eingeleitet und anschließend weitere 60 g Ba(OH)₂·8 H₂O in 200 ml heißem Wasser hinzugegeben. Die heiße Lösung wird bei 60 °C unter inerten Bedingungen filtriert und das farblose Filtrat unter ständigem Rühren bei 35–40 °C mit 50 g CS₂ versetzt. Nach 2 Stunden wird das gelbe BaCS₃ unter N₂-Atmosphäre abfiltriert und mit jeweils 30 ml dest. H₂O, Ethanol und Ether gewaschen. Das im dynamischen Vakuum getrocknete Produkt (93% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ba(OH)₂·8 H₂O) ist an der Luft beständig.

10.3.8 Darstellung von (CH₃S)₂CS

In einem Young-Gefäß werden 50 mmol BaCS₃ vorgelegt und 150 mmol CH₃Cl bei –196 °C aufkondensiert. Nach 48 Stunden Reaktionszeit bei 40 °C und ständigem Rühren, destilliert man das überschüssige Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei –30 °C ab. Die verbleibende gelbe Flüssigkeit wird bei 30 °C fraktioniert destilliert und man erhält mit 70% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes BaCS₃, Dimethyltrithiocarbonat, das unzersetzt bei Raumtemperatur gelagert wird.

10.3.9 Darstellung von (CH₃S)₂CSX⁺ MF₆[–] (X = H, D; M = As, Sb)

In einem KEL-F-Reaktor werden 5 mmol MF₅ (M = As, Sb) in ca. 5g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung werden bei –196 °C unter Schutzgas (N₂) 5 mmol (CH₃S)₂CS zugegeben. Das Reaktionsgemenge wird langsam auf –60 °C erwärmt und anschließend die überschüssigen Substanzen bei –78 °C im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt (CH₃S)₂CSX⁺ MF₆[–] (X = H, D; M = As, Sb) als hellgelber Festkörper. Die deuterierten Verbindungen erhält man analog durch Reaktion im System DF/MF₅.

10.3.10 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (X = H, D)

In einem KEL–F–Reaktor werden 15 mmol AsF_5 in ca. 5g HF/DF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgas (N_2) 5 mmol $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CS}$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend die überschüssigen Substanzen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt kristallines $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSX}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (X = H, D) als hellgelber Festkörper.

10.3.11 Darstellung von H_2CS_3

50 ml konzentrierte Salzsäure werden mit 150ml H_2O verdünnt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In kleinen Teilen fügt man eine Suspension von 3 g BaCS_3 in 10 ml Wasser unter kräftigem Rühren hinzu, wobei BaCl_2 abscheidet und rotes H_2CS_3 bildet. Anschließend wird mit wenig Wasser verdünnt, bis sich gebildetes BaCl_2 gelöst hat. Das im Scheidetrichter abgetrennte rote Öl wird mit CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet und sofort auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Um das Produkt sehr rein zu erhalten, muss der gesamte Darstellungsvorgang weniger als 5 Minuten dauern. Ausbeute etwa 66% der Theorie.

10.3.12 Darstellung von $\text{C}(\text{SX})_3^+ \text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)

In einem KEL–F–Reaktor wird 1 mmol (0,11 g) frisch dargestellte H_2CS_3 vorgelegt. Nach Einfrieren auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird die äquimolare Menge an AsF_5 bzw. SbF_5 und ca. 3 g wasserfreie HF aufkondensiert. Anschließend wird der Reaktor auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und nach einer Reaktionszeit von einer Stunde fallen die Salze teilweise als gelbliche Feststoffe aus. Nach Entfernen der überschüssigen HF im dynamischen Vakuum erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die gelblichen, sehr unangenehm riechenden und extrem hydrolyseempfindlichen Salze vom Typ $\text{H}_3\text{CS}_3^+ \text{MF}_6^-$ (M = As, Sb). Oberhalb von 208 K (AsF_6^-) bzw. 218 K (SbF_6^-) wird langsame Zersetzung beobachtet. Die neuen Verbindungen sind unzersetzt nur kurz unter Schutzgas bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ lagerbar. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ können nach einem Tag als Zersetzungsprodukte $\text{SH}_3^+ \text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) und CS_2 schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Salze sind in HF fast unlöslich, in SO_2

mäßig löslich. Die deuterierten Spezies erhält man analog zu den Protonierten durch Reaktion von H_2CS_3 in den Systemen DF/MF₅ oder alternativ durch mehrmaliges Waschen von $\text{H}_3\text{CS}_3^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) mit wasserfreier DF.

10.3.13 Darstellung von $\text{HC(OX)(OCH}_3)^+\text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)

HC(O)OCH_3 wird nach bekannten Literaturmethoden aus HCOOH und CH_3OH dargestellt.^[175] In einem mit F_2 getrockneten 30 ml Kel-F-Reaktor werden bei -196°C 1 mmol AsF_5 (SbF_5) kondensiert, anschließend werden bei -196°C 2 g HF (DF) aufkondensiert. Die Mischung wird zur Homogenisierung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 1 mmol HC(O)OCH_3 bei -196°C wird das Gemisch auf -78°C erwärmt und nach 10 min Reaktionszeit die überschüssige HF innerhalb von 48 Stunden im dynamischen Vakuum entfernt. Die deuterierten Verbindungen erhält man analog durch Reaktion des Ameisensäuremethylesters im System DF/MF₅, oder alternativ, indem man das protonierte Produkt viermal mit kleinen Mengen DF wäscht.

10.3.14 Darstellung von HSC(S)N_3

In einem Rundkolben werden 10 g NaN_3 gelöst in 50 ml H_2O mit 10 ml CS_2 bei 24°C zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden unter ständigem Rühren wird das gebildete NaSC(S)N_3 mit einer auf 0°C gekühlten halbkonzentrierten Salzsäure versetzt und das entstandene kristalline Produkt ebenfalls unter inerten Bedingungen abfiltriert. Der Rückstand wird mehrmals mit 10 ml Diethylether gewaschen und im dynamischen Vakuum bei 0°C getrocknet. Man erhält 72% Ausbeute bezogen auf eingesetztes NaN_3 .

10.4 Verwendete Geräte

FT-IR-Spektrometer	Bruker IFS 113v
Raman-Spektrometer Spectra Physics	ISA Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor (EEV CCD115-11) Ar ⁺ -Laser ($\lambda = 514,5$ nm) Kr ⁺ -Laser ($\lambda = 647,1$ nm)
NMR-Gerät	Bruker DPX 300, Bruker DRX 400
Röntgendiffraktometer	Nonius Mach 3 Nonius Kappa CCD (1152 x 1242 Pixel)

11 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

11.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung des Anions von Trithiokohlensäure-3,5- dithion-1,2-dithiol-4-yl-monoester. ^[46]	5
Abbildung 2: Asymmetrische $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+ \text{SbF}_6^-$ -Einheit mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	11
Abbildung 3: Ausschnitt aus der Kristallpackung. Ansicht entlang der (100) Ebene.	12
Abbildung 4: a) IR- (CsBr-Scheibe bei ca. $-70\text{ }^\circ\text{C}$) und b) Raman-Spektrum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COD}^+ \text{SbF}_6^-$	15
Abbildung 5: Isomere des Xanthogensäuredialkylesters (R = Alkyl)	19
Abbildung 6: a) IR- (CsBr-Scheibe bei ca. $-70\text{ }^\circ\text{C}$) und b) Raman-Spektrum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{AsF}_6^-$	23
Abbildung 7: Ansicht der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	27
Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten. Ansicht entlang der (010) Ebene.	27
Abbildung 9: 8-Ring von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ Kontakten Symmetrioperationen a) $-x, -y, -z+1$	28
Abbildung 10: Sessel-Konformation von zwei asymmetrischen Einheiten Symmetrioperation: a) $-x, -y, -z+1$	28
Abbildung 11: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. $-70\text{ }^\circ\text{C}$) und b) Raman-Spektrum ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{SbF}_6^-$	32
Abbildung 12: Valenzschwingungen des verbrückenden Fluoratoms	36

Abbildung 13: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$	37
Abbildung 14: Asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$ mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakten und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieoperationen a) $-x, -y+1, -z+1$	38
Abbildung 15: Ansicht des $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Anions entlang der As(1)–As(2) Achse.....	39
Abbildung 16: Dimere Einheit mit verbrückenden $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakten Symmetrieoperationen a) $-x, -y+1, -z+1$	40
Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten. Ansicht entlang der (100) Achse.....	41
Abbildung 18: Exemplarisches Trimercaptocarbenium-Kation mit $\text{H}\cdots\text{F}$ Kontakten (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	47
Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallpackung des $\text{C}(\text{SH})_3^+ \text{AsF}_6^-$. Ansicht entlang der (010) Achse.	48
Abbildung 20: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von $\text{HC}(\text{OD})(\text{OCH}_3)^+ \text{AsF}_6^-$	53
Abbildung 21: $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+ \text{AsF}_6^-$ -Salz mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakt und Atombezeichnungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieoperationen a) $-x+1, -y, -z$	55
Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallpackung mit interionischen Kontakten. Ansicht entlang der (100) Ebene.....	56
Abbildung 23: a) IR- (CsBr Scheibe bei ca. -70°C) und b) Raman-Spektrum (-78°C) von $\text{HSC}(\text{S})\text{N}_3$	60
Abbildung 24: Asymmetrische $\text{HSC}(\text{S})\text{N}_3$ Einheit mit Bindungslängen und -winkeln (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	62

Abbildung 25: Ansicht in das Kristallgitter der Azidodithiokohlensäure entlang der (100) Ebene.	62
Abbildung 26: Dimere Azidodithiokohlensäure mit S ^{δ-} H-Kontakten.....	63
Abbildung 27: Fluoroniumkation mit H ^{δ+} F Kontakten (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieoperationen: a) $y + \frac{1}{3}, -x + y + \frac{2}{3}$ b) $x + \frac{2}{3} - 1, y + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$ c) $x - y + \frac{1}{3} - 1, x + \frac{2}{3} - 1, -z + \frac{2}{3}$ d) $-y + \frac{2}{3} - 1, x - y + \frac{1}{3} - 1, z + \frac{1}{3}$ e) $-x + \frac{1}{3}, -y + \frac{2}{3} - 1, -z + \frac{2}{3}$ f) $-x + y + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$	66
Abbildung 28: Ausschnitt aus der Kristallpackung des H ₂ F ⁺ SbF ₆ ⁻ . Ansicht entlang der (001) Achse.	67
Abbildung 29: Protonierte Chalkogenkohlenensäuren (vollständig charakterisierte Carbenium-Kationen sind farblich hervorgehoben).....	70
Abbildung 30: Existierende Kristallstrukturen von Mono-, Di- und Trioxo-Kohlenstoffverbindungen.....	71

11.2 Schemataverzeichnis

Schema 1: Darstellung der Mono- und Dithiokohlensäure Konformere.	6
Schema 2: Struktur des Trihydroxycarbeniumkations.....	9
Schema 3: Potentielle Konformationen des $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+$ -Kations.....	9
Schema 4: Protonierung an verschiedenen basischen Zentren.	10
Schema 5: Mesomere Grenzstrukturen des $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+$ Kations.....	13
Schema 6: Tri- und Tetrathiokohlensäure.....	29
Schema 7: Schematische Darstellung eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ Anions mit chemisch nicht äquivalenten Fluoratomen.....	35

11.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stabilisierungsenergie (SE) [kJ mol ⁻¹]	7
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von (CH ₃ O) ₂ COH ⁺ SbF ₆ ⁻	14
Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] von (CH ₃ O) ₂ COX ⁺ MF ₆ ⁻ (X = H, D; M = As, Sb).	17
Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] von (CH ₃ O)(CH ₃ S)CSX ⁺ MF ₆ ⁻ (X = H, D; M = As, Sb).	24
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von (CH ₃ O)(CH ₃ S)CSH ⁺ SbF ₆ ⁻	26
Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] von (CH ₃ S) ₂ CSX ⁺ SbF ₆ ⁻ und (CH ₃ S) ₂ CSX ⁺ As ₂ F ₁₁ ⁻ (X = H, D)	33
Tabelle 7: Vergleich der Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] der Anionen AsF ₆ ⁻ und As ₂ F ₁₁ ⁻	36
Tabelle 8: Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von (CH ₃ S) ₂ CSH ⁺ As ₂ F ₁₁ ⁻	42
Tabelle 9: Ramanfrequenzen [cm ⁻¹] von H ₂ CS ₃ , und X ₃ CS ₃ ⁺ MF ₆ ⁻ (X = H, D; M =As, Sb) ^[111]	46
Tabelle 10: Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von C(SH) ₃ ⁺ AsF ₆ ⁻	49
Tabelle 11: Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] von HC(OX)(OCH ₃) ⁺ MF ₆ ⁻ (X = H, D; M = As, Sb).	54
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°]	57
Tabelle 13: Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] von KN ₃ , NaSC(S)N ₃ und HSC(S)N ₃ .	61
Tabelle 14: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von HSC(S)N ₃ .	64
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] von H ₂ F ⁺ SbF ₆ ⁻ .	68

Tabelle 16: Vergleichende Übersicht der C–X (X = O, S) Bindungslängen [pm] und Zersetzungstemperaturen [°C].....	69
Tabelle 17: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+\text{SbF}_6^-$. ^[67]	74
Tabelle 18: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{COH}^+\text{SbF}_6^-$	75
Tabelle 19: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+\text{SbF}_6^-$. ^[135]	76
Tabelle 20: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{S})\text{CSH}^+\text{SbF}_6^-$	77
Tabelle 21: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$. ^[66]	78
Tabelle 22: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CSH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	79
Tabelle 23: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{C}(\text{SH})_3^+\text{AsF}_6^-$. ^[168]	80
Tabelle 24: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $\text{C}(\text{SH})_3^+\text{AsF}_6^-$	81
Tabelle 25: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+\text{AsF}_6^-$. ^[169]	83
Tabelle 26: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $\text{HC}(\text{OH})(\text{OCH}_3)^+\text{AsF}_6^-$	84
Tabelle 27: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{HSC}(\text{S})\text{N}_3$	85
Tabelle 28: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $\text{HSC}(\text{S})\text{N}_3$	86
Tabelle 29: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	87
Tabelle 30: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-2}$] von $\text{H}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	88

Tabelle 31: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen. 89

12 Literatur

- [1] A. v. Bayer, V. Villinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 1834 (1902).
- [2] C. K. Ingold, *Structure and Mechanisms in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1953.
- [3] F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932).
- [4] H. Meerwein, K. van Emster, *Chem. Ber.*, **55**, 2500 (1922).
- [5] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim 1986.
- [6] N. F. Hall, J. B. Contant, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927).
- [7] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932).
- [8] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **9**, 1 (1972).
- [9] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5173 (1973).
- [10] P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hulme, *J. Chem. Soc. D*, 990 (1969).
- [11] J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, **47**, 1655 (1969).
- [12] R. J. Gillespie, K. C. Moss, *J. Chem. Soc. A*, 1170 (1966).
- [13] R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202 (1968).
- [14] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1360 (1963).

-
- [15] A. Bade, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1995.
- [16] B. G. Ramsey, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3058 (1966).
- [17] G. A. Olah, M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1884 (1968).
- [18] G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5163 (1978).
- [19] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, Wiley- Interscience, New York 1985.
- [20] G. A. Olah, *Angew. Chem.*, **105**, 805 (1993).
- [21] G. A. Olah, A. T. Ku, M. White, *J. Org. Chem.*, **34**, 1827 (1969).
- [22] T. S. Sorensen, *Angew. Chem.*, **110**, 623 (1998).
- [23] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1393 (1995).
- [24] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101 Aufl., de Gruyter, Berlin 1995.
- [25] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 714 (1999).
- [26] M. Berkei, *Dissertation*, Universität Dortmund, 2000.
- [27] R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Naturforsch.*, **53 b**, 849-852 (1998).
- [28] R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Naturforsch.*, **53 b**, 426-429 (1998).
- [29] R. Minkwitz, H. Hartl, C. Hirsch, *Angew. Chem.*, **110**, 1776 (1998).
- [30] W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science*, **279**, 1332-1335 (1998).

- [31] G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **321**, 143 (1963).
- [32] B. Krebs, G. Gattow, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **337**, 279 (1965).
- [33] B. Krebs, G. Gattow, *Naturwiss.*, **51**, 554 (1964).
- [34] I. G. O'Donoghue, Z. Kahan, *J. Chem. Soc.*, **89**, 1812 (1906).
- [35] R. Klement, W. Schmidt, *Naturwiss.*, **42**, 154 (1955).
- [36] G. Gattow, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1**, 47 (1962).
- [37] H. Mills, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 2326 (1928).
- [38] E. W. Yeoman, *J. Chem. Soc.*, **119**, 38 (1921).
- [39] F. Neikes, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1996.
- [40] D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. S. Chen, D. Farmer, R. Glaser, A. Currao, R. P. H. Nesper, *Angew. Chem.*, **108**, 317-320 (1996).
- [41] R. Glaser, G. S. Choy, G. S. Chen, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11617-11628 (1996).
- [42] R. Glaser, G. S. Chen, H. Grützmacher, *J. Comput. Chem.*, **18**, 1023-1035 (1997).
- [43] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.*, **111**, 749-751 (1999).
- [44] G. A. Olah, M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5801 (1969).
- [45] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988.

- [46] D. Lentz, S. Rüdiger, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 103-106 (1997).
- [47] H. Dautzenberg, B. Phillip, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **375**, 113-123 (1970).
- [48] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 9003 (1989).
- [49] B. Coolingwood, H. Lee, J. K. Wilmshurst, *Aus. J. Chem.*, **19**, 1637 (1966).
- [50] Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: Int. code +(1223) 336-033; e-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-138854 angefordert werden.
- [51] I. Nahringsbauer, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 315 (1978).
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68(3)**, 441 (1964).
- [53] R. Mattes, K. Scholten, *Spectrochimica Acta*, **31A**, 1307-1315 (1975).
- [54] J. E. Katon, N. D. Cohen, *Can. J. Chem.*, **53**, 1378 (1975).
- [55] D. Labrenz, W. Schröer, *J. Mol. Struct.*, **249**, 327 (1991).
- [56] R. A. Pethrick, A. D. Wilson, *Spectrochimica Acta*, **30A**, 1073 (1974).
- [57] B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3137 (1958).
- [58] W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **397**, 237 (1973).
- [59] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1404 (1996).
- [60] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **31**, 1323 (1992).
- [61] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, G. Thieme, Stuttgart 1982.

- [62] G. Gattow, W. Behrendt, *Topic in Sulfur Chemistry*, Vol. 2, Thieme, Stuttgart 1997.
- [63] M. Dräger, G. Gattow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 868-879 (1968).
- [64] P. F. R. Ewings, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1399-1403 (1976).
- [65] G. Barany, A. L. Scholl, A. W. Mott, D. A. Halsrud, *J. Org. Chem.*, **48**, 4750-4761 (1983).
- [66] R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.*, **38**, 5960-5963 (1999).
- [67] R. Minkwitz, F. Neikes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1261-1265 (2000).
- [68] K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer, R. Mayer, *J. Mol. Struct.*, **3**, 339 (1969).
- [69] F. G. Pearson, R. B. Stasiak, *Appl. Spec.*, **4**, 116 (1958).
- [70] M. Dräger, G. Gattow, *Chem. Ber.*, **104**, 1429 (1971).
- [71] R. Mattes, G. Pauleickhoff, *Spectrochimica Acta*, **29A**, 1339 (1973).
- [72] W. Knoth, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **550**, 109-115 (1987).
- [73] Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: Int. code +(1223) 336-033; e-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-145117 angefordert werden.
- [74] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S1-S19 (1987).

- [75] W. C. Zeise, *Schweigers J. Chem. Physik*, **41**, 108 (1824).
- [76] J. J. Berzelius, *Ann. Physik Chem.*, **6**, 450 (1826).
- [77] H. v. Halban, A. Mackert, W. Ott, *Z. Elektrochem., Ber. dtsh. Bunsenges. physik. Chem.*, **29**, 445 (1923).
- [78] B. Krebs, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **340**, 294 (1965).
- [79] A. Hantzsch, W. Bucherius, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **59**, 796 (1926).
- [80] A. G. M. Barrett, M. A. Sturgess, *J. Org. Chem.*, **52**, 3941 (1987).
- [81] A. W. M. Lee, W. H. Chan, H. C. Wong, *Syn. Comm.*, **18(13)**, 1531-1536 (1988).
- [82] K. Klaesser, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 135 (1981).
- [83] K. Herzog, J. Fabian, *Z. Phys. Chem.*, **191**, 159 (1995).
- [84] S. Brownstein, *Can. J. Chem.*, **47**, 605 (1969).
- [85] K. O. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.*, **8**, 1253 (1969).
- [86] R. J. Gillespie, P. A. W. Dean, R. Hulme, D. A. Humphreys, *J. Chem. Soc. A*, 341 (1971).
- [87] C. G. Barraclough, J. Besida, P. G. Davies, T. A. O'Donnel, *J. Fluorine Chem.*, **38**, 405 (1988).
- [88] R. Minkwitz, M. Dzyk, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

- [89] Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: Int. code +(1223) 336-033; e-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-134476 angefordert werden.
- [90] R. Minkwitz, S. Reinemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 121 (1999).
- [91] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2402 (1997).
- [92] R. Minkwitz, C. Hirsch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2249-2254 (1999).
- [93] K. O. Z. X. Christe, R. H. J. Bau, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 481-487 (2000).
- [94] W. Haase, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1722 (1974).
- [95] H. Egsgaard, C. Carlsen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 3403 (1989).
- [96] G. Rasul, V. P. Reddy, L. Z. Zdunk, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2236 (1993).
- [97] G. A. Olah, M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1884 (1968).
- [98] A. G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 752 (1961).
- [99] G. Gattow, U. Gerwarth, *Angew. Chem.*, **77**, 132 (1965).
- [100] A. Müller, B. Krebs, *Mh. Chem.*, **98**, (1967).
- [101] A. Müller, B. Krebs, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349**, 74 (1967).
- [102] B. Krebs, G. Gattow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5(2)**, 250 (1966).
- [103] G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **322**, 113 (1963).

-
- [104] G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **325**, 15 (1963).
- [105] G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **323**, 13 (1963).
- [106] B. Krebs, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **338**, 225 (1965).
- [107] G. Gattow, *Angew. Chem.*, **76**, 581 (1964).
- [108] J. Wortmann, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **376**, 64 (1970).
- [109] M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **73**, 394 (1961).
- [110] G. Allen, R. O. Coclough, *J. Chem. Soc.*, 3912 (1957).
- [111] U. Lohmann, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1995.
- [112] R. Minkwitz, S. Schneider, H. Preut, *Angew. Chem.*, **110**, 510 (1998).
- [113] R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1989 (1998).
- [114] G. A. Olah, M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3591 (1967).
- [115] H. Hogeveen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor, C. Maclean, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas.*, **86**, 687 (1967).
- [116] M. Seifert, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1993.
- [117] T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, **43**, 1045 (1965).
- [118] C. J. Pauchert, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. 1, 2 Aufl., Aldrich Chemical Company INC., Milwaukee 1983.

- [119] Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: Int. code +(1223) 336-033; e-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-147785 angefordert werden.
- [120] S. Rüdiger, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.*, **82**, 29 (1997).
- [121] D. Lentz, S. Rüdiger, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.*, **87**, 133 (1998).
- [122] X. Zhang, U. Gross, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1858 (1995).
- [123] L. F. Audrieth, J. R. Johnson, A. W. Browne, C. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1928 (1930).
- [124] L. F. Audrieth, A. W. Browne, C. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2799 (1930).
- [125] G. B. L. Smith, P. Warttman, A. W. Browne, C. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2806 (1930).
- [126] A. W. Browne, L. F. Audrieth, C. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 917 (1927).
- [127] G. B. L. Smith, F. Wilcoxon, A. W. Browne, C. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2604 (1923).
- [128] A. W. Browne, G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2698 (1925).
- [129] F. Sommer, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **48**, 1833 (1915).
- [130] G. L'abbé, S. Toppet, A. Willocx, G. Mathys, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1417 (1977).
- [131] E. Lieber, C. N. Pillai, J. Ramachandran, R. D. Hites, *J. Org. Chem.*, **22**, 1750 (1957).

- [132] M. Crawford, T. M. Klapötke, *Phosphorus, Sulfur and Silicone*, **155**, 201-214 (1999).
- [133] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Klüfers, P. Mayer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9052-9053 (2000).
- [134] C. A. Peman, W. B. Aleason, *Acta Crystallogr.*, **C47**, 101 (1991).
- [135] R. Minkwitz, F. Neikes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2283-2287 (2000).
- [136] A. Hantzsch, *Chem. Ber.*, **60**, 1933 (1927).
- [137] A. Hantzsch, *Z. Phys. Chem.*, **134**, 413 (1928).
- [138] M. Couzi, J. C. Cornut, P. V. Huong, *J. Chem. Phys.*, **56**, 426 (1972).
- [139] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **14**, 2224 (1975).
- [140] B. Bonnet, G. Marscherpa, *Inorg. Chem.*, **19**, 785 (1980).
- [141] M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, **14**, 1229 (1975).
- [142] P. W. Tiedemann, S. L. Anderson, S. T. Ceyer, T. Hirooka, C. Y. Ng, B. H. Mahan, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **71**, 605 (1979).
- [143] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.*, **100**, 424 (1988).
- [144] P. R. Bunker, P. Jensen, J. S. Wright, I. P. Hamilton, *J. Mol. Spectrosc.*, **144**, 310-322 (1990).
- [145] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1529 (1982).
- [146] P. Siddarth, M. S. Gopinathan, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 96 (1988).

-
- [147] C. Kozumutza, E. Kapuy, M. A. Robb, R. Daudel, I. G. Csizmadia, *J. Comput. Chem.*, **3**, 14 (1982).
- [148] D. J. Swanton, G. B. Bacskay, N. S. Hush, *Chem. Phys.*, **107**, 25 (1986).
- [149] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 638 (1994).
- [150] R. Minkwitz, N. Hartfeld, C. Hirsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1479 (1999).
- [151] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.*, **37**, 4662 (1998).
- [152] R. Minkwitz, A. Kornath, R. Krause, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 632 (1994).
- [153] R. Minkwitz, A. Kornath, D. Lennhoff, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **33**, 1817 (1994).
- [154] H. Hartl, J. Nowicki, R. Minkwitz, *Angew. Chem.*, **103**, 311 (1991).
- [155] K. O. Christe, D. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russel, *Inorg. Chem.*, **23**, 3756 (1984).
- [156] J. E. Del Bene, I. Shavitt, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5514-5518 (1990).
- [157] A. Werner, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1988.
- [158] L. Bayerdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **392**, 137 (1972).
- [159] G. M. Sheldrick, *SHELXL 93*, Universität Göttingen (**1993**).
- [160] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Universität Göttingen (**1986**).

- [161] G. M. Sheldrick, *SHELXTL Plus Ver. 3.4*, An integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data., Universität Göttingen.
- [162] M. Nardelli, *Comput. Chem.*, **7**, 95 (1993).
- [163] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 264 (1987).
- [164] A. L. Spek, *The EUCLID Package*, Computational Crystallography, (Hrsg. D.Sayre), Clarendon Press, Oxford (1982).
- [165] *KappaCCD package* , NONIUS BV, Roentgenweg 1, Delft Netherlands.
- [166] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology*, **276**, 307 (1997).
- [167] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [168] R. Minkwitz, F. Neikes, in Vorbereitung .
- [169] R. Minkwitz, F. Neikes, D. Rüttershoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2203-2207 (2000).
- [170] G. O. Becker, *Organikum*, 16 Aufl., Berlin 1986.
- [171] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 643 (1992).
- [172] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2 Aufl., F. Enke, Stuttgart 1975.
- [173] K. O. Christe, D. A. Dixon, A. R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2696 (1993).

- [174] J. F. Hyde, O. K. Johannson, W. H. Daudt, R. F. Fleming, H. B. Laudenslager, M. P. Roche, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5615 (1953).
- [175] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2 Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995.

13 Lebenslauf

Geburtsdatum:	06. Dezember 1969	
Geburtsort:	Essen	
Schulbildung:	1976–1978	Gemeinschaftsgrundschule Ost in Bochum Wattenscheid
	1978–1980	Gemeinschaftsgrundschule Preins–Feld in Bochum Wattenscheid
	1980–1989	Hellweg Gymnasium in Bochum Wattenscheid
	27. Mai 1989	Allgemeine Hochschulreife
Studium:	1989–1996	Studium der Chemie an der Universität
	September 1996	Abschluss des Studiums mit Diplom
Zivildienst:	11/1996–12/1997	Zivildienst
Studium:	1998–2001	Anfertigung der Dissertation an der Universität Dortmund