

# Synthese und Struktur des Tetrachwefel-pentastickstoff-hexafluoroarsenats

Synthesis and Structure of Tetrasulfurpentanitrogen-hexafluoroarsenate

Wilhelm Isenberg und Rüdiger Mews\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 1388–1392 (1982); eingegangen am 28. Juni 1982

Trithiazyldifluoride Hexafluoroarsenate(antimonate),  
Thiazyldifluoroarsenate(antimonate), Tetrasulfur-pentanitrogen-chloride

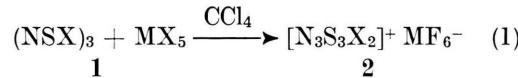
The preparation of  $S_4N_5^+MF_6^-$  (**5a, b** M = As, Sb) by decomposition of  $S_3N_3F_2^+MF_6^-$  and by  $Cl^-$ -exchange in  $S_4N_5Cl$  with  $AgAsF_6$  is described. The structure of **5a** was determined from single crystal X-ray data.

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe neuer Schwefel-Stickstoff-Kationen dargestellt [1]. Zu dem lange bekannten  $S_4N_3^+$  [2] kamen mit  $S_3N_2^+/S_6N_4^{2+}$  [3],  $S_4N_4^{2\oplus}$  [4],  $S_4N_5^+$  [5] und  $S_5N_5^+$  [6], sowohl cyclische als auch käfigartige Vertreter hinzu. Daneben sind als einfache SN-Kationen das  $SN^+$  [7] [6d, 6e] und das  $NS_2^+$  [8] beschrieben. In einigen Fällen sind diese Spezies durch gezielte Synthesen erhalten worden, häufig findet man in dieser Chemie jedoch unerwartete Reaktionsabläufe, die zu interessanten Ergebnissen führen. Für die Darstellung der oben genannten Verbindungen sind hauptsächlich verwendet worden: (a) Halogenabstraktion aus den entsprechenden mehr oder weniger kovalenten Halogeniden durch Lewis-Säuren und (b) der oxidative Elektronenentzug aus neutralen SN-Verbindungen.

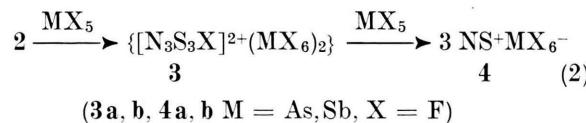
In der nachfolgenden Arbeit wird über die Synthese und Struktur des  $S_4N_5^+AsF_6^-$  berichtet, das etwas überraschend aus der Zersetzung des  $S_3N_3F_2^+AsF_6^-$  [9] resultiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, daß Trithiazyldihalogenide gegenüber Lewis-Säuren als Halogenid-Donoren wirken [9]



(**2a, b** M = As, Sb, X = F **2c**, M = Sb, X = Cl)

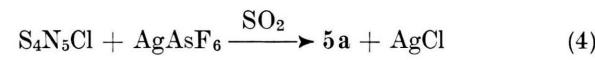
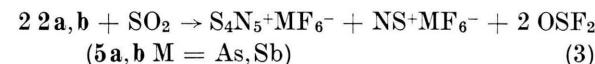


(**3a, b, 4a, b** M = As, Sb, X = F)

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mews.  
0340-5087/82/1100-1388/\$ 01.00/0

Nach neueren Untersuchungen hängt die Stabilität der Salze **2** sehr stark von der Wahl des Lösungsmittels ab. Unterschiedliche Produkte werden auch bei Variation des Verhältnisses Trithiazyldihalogenide : Lewis Säure beobachtet [10]. So konnten Gillespie et al. zeigen, daß in dem System  $N_3S_3Cl_3/SbCl_5$  die Verbindungen  $(S_4N_4)(SbCl_6)_2$ ,  $(S_5N_5)(SbCl_6)$  und  $S_4N_4 \cdot SbCl_5$  gebildet werden [10]. Mit überschüssiger Fluor-Lewis-Säure entstehen aus **1** die Thiazyldifluoride **4**. Das als Zwischenprodukt postulierte **3** konnte nicht nachgewiesen werden, Zersetzungprodukte der primär gebildeten **2a, b** wurden nicht identifiziert.

Läßt man **2a, b** längere Zeit in flüssigem  $SO_2$  stehen, so scheiden sich gelbe Kristalle ab, die als  $S_4N_5^+MF_6^-$  (**5**) identifiziert wurden; in der Lösung wird  $OSF_2$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Über welche Zwischenstufen diese Zersetzung erfolgt, konnte nicht ermittelt werden. Als Bruttogleichung läßt sich angeben:



Gezielt läßt sich z. B. **5a** aus dem entsprechenden Chlorid [6] und  $AgAsF_6$  in flüssigem  $SO_2$  darstellen.

In Tab. I sind die schwingungsspektroskopischen Daten von **5** denen des Chlorids und des Hexachloroantimonats [5] gegenübergestellt. Die Ähnlichkeit der Spektren – lediglich bei einigen schwachen Banden treten Abweichungen auf – weist darauf hin, daß in allen drei Fällen ein nahezu identisches Kation vorliegen sollte. Die Strukturbestimmung am Chlorid zeigte jedoch [5], daß die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation zu Abständen führten, die erheblich unter der Summe

Tab. I. IR-Daten einiger  $\text{S}_4\text{N}_5^+$ -Salze.

$\text{S}_4\text{N}_5^+\text{Cl}^-$ [6]	$\text{S}_4\text{N}_5^+\text{SbCl}_6^-$ [6]	$\text{S}_4\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ <b>5a</b>	$\text{S}_4\text{N}_5^+\text{SbF}_6^-$ <b>5b</b>
1140 w		1165 w	
1050 s	1059 s	1073 s	1083 s
1023 m	1012 m	1025 w	1021 w
966 s	971 s	980 s	995 s
800 w	810 w		
720 w	718 m	708 sh (690 vs ( $\nu_3\text{AsF}_6$ ))	721 vw
697 s	706 m		710 vw (660 vs ( $\nu_1\text{SbF}_6$ )))
628 m	621 m	629 m 602 w 587 sh 577 s	602 w 585 sh 570 s
584 s	588 s		
560 sh	558 w		
481 m	482 m	494 w	497 w
462 m	465 m	469 m	468 s
422 m	416 m	423 vw	420 vw
408 m	404 m	(395 vs ( $\nu_4\text{AsF}_6$ )))	395 m (377 s ( $\nu_4\text{SbF}_6$ )))

der van der Waals'schen Radien liegen. Die in Tab. I aufgeführten Daten für die Anionen in **5** (und in  $\text{S}_4\text{N}_5^+\text{SbCl}_6^-$ ) lassen jedoch den Schluß zu, daß keine (bzw. nur eine geringe) Verzerrung dieser Anionen vorliegt. Eine Strukturbestimmung an **5** erschien deshalb sinnvoll.

#### Strukturuntersuchungen an $\text{S}_4\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ (**5a**)

Bei der langsamen Zersetzung von **2a** scheiden sich gelbe Kristalle von **5** ab, die für Strukturuntersuchungen geeignet sind. Die Verbindung **5a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1192,7(4)$ ,  $b = 657,8(2)$ ,  $c = 1264,0(4)$  pm,  $\beta = 95,55(3)^\circ$ ,  $V = 987,03 \cdot 10^{-6}$  pm<sup>3</sup>.

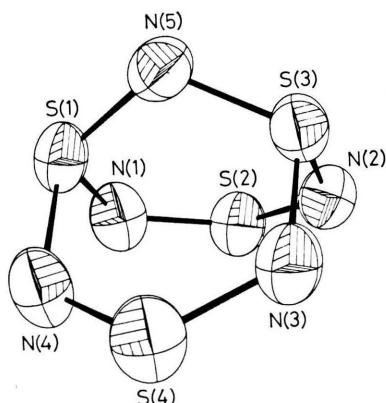


Abb. 1. Die Gestalt des  $\text{S}_4\text{N}_5^+$ -Kations in **5** mit Thermalellipsoiden (50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Atombezeichnung.

Mit 4 Formeleinheiten ergibt sich  $d_x = 2,605 \text{ g cm}^{-3}$ . In Tab. III sind Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben, Abb. 1 zeigt das Kation von **5**, Abb. 2 die Wechselwirkung der Kationen untereinander.

Wie Abb. 1 und die Daten in Tab. II und III zeigen, ist die Struktur des Kations relativ unabhängig von der Art des Anions. Der durchschnittliche SN-Abstand in **5** ist mit 161,5 pm nur unwesentlich kürzer als im Chlorid (162,0 pm) [5]; selbst in

Tab. II. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
As(1)	0	1526(2)	2500	50(1)*
As(2)	5000	— 668(2)	2500	51(1)*
F(1)	299(5)	3392(9)	3426(5)	105(3)*
F(2)	1378(4)	1525(7)	2238(4)	74(2)*
F(3)	283(5)	— 279(10)	3446(5)	106(3)*
F(11)	5000	— 3280(10)	2500	96(4)*
F(12)	5000	1892(11)	2500	127(5)*
F(13)	4827(7)	— 700 (8)	3823(4)	107(3)*
F(14)	3596(6)	— 750(14)	2193(7)	149(4)*
S(1)	2730(2)	4101(3)	852(1)	54(1)*
S(2)	1920(2)	8088(3)	469(2)	58(1)*
S(3)	3643(2)	6443(3)	— 652(2)	53(1)*
S(4)	2133(2)	3293(3)	— 1325(2)	62(1)*
N(1)	1839(7)	6015(9)	1051(5)	62(2)*
N(2)	2707(6)	8273(8)	— 425(5)	57(2)*
N(3)	2863(6)	5107(9)	— 1601(5)	56(2)*
N(4)	1947(7)	2906(9)	— 138(5)	61(2)*
N(5)	3823(6)	4993(9)	387(5)	56(2)*

\* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

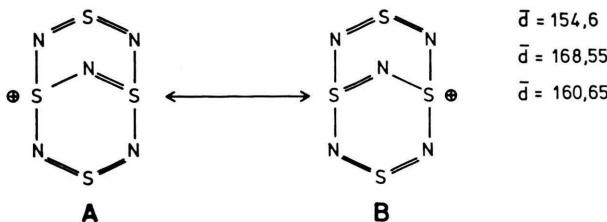
Tab. III. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ).

As(1) – F(1)	171,0(6)	As(1) – F(2)	170,8(5)
As(1) – F(3)	169,6(6)	As(1) – F(1a)	171,0(6)
As(1) – F(2a)	170,8(5)	As(1) – F(3a)	169,6(6)
As(2) – F(11)	171,8(6)	As(2) – F(12)	168,4(7)
As(2) – F(13)	170,5(5)	As(2) – F(14)	168,3(7)
As(2) – F(13a)	170,5(5)	As(2) – F(14a)	168,3(7)
S(1) – N(1)	168,2(7)	S(1) – N(4)	168,3(6)
S(1) – N(5)	159,3(7)	S(2) – N(1)	155,6(6)
S(2) – N(2)	154,2(7)	S(3) – N(2)	168,5(7)
S(3) – N(3)	169,2(6)	S(3) – N(5)	162,0(6)
S(4) – N(3)	153,7(7)	S(4) – N(4)	155,9(6)
F(1) – As(1) – F(2)	89,6(3)	F(1) – As(1) – F(3)	90,3(3)
F(2) – As(1) – F(3)	90,4(3)	F(1) – As(1) – F(1a)	88,2(4)
F(2) – As(1) – F(1a)	90,5(3)	F(3) – As(1) – F(1a)	178,3(3)
F(1) – As(1) – F(2a)	90,5(3)	F(2) – As(1) – F(2a)	180,0(4)
F(3) – As(1) – F(2a)	89,6(3)	F(1) – As(1) – F(3a)	178,3(3)
F(2) – As(1) – F(3a)	89,6(3)	F(3) – As(1) – F(3a)	91,1(4)
F(11) – As(2) – F(12)	180,0(1)	F(11) – As(2) – F(13)	89,3(2)
F(12) – As(2) – F(13)	90,7(2)	F(11) – As(2) – F(14)	88,2(3)
F(12) – As(2) – F(14)	91,8(3)	F(13) – As(2) – F(14)	90,8(4)
F(11) – As(2) – F(13a)	89,3(2)	F(12) – As(2) – F(13a)	90,7(2)
F(13) – As(2) – F(13a)	178,6(4)	F(14) – As(2) – F(13a)	89,2(4)
F(11) – As(2) – F(14a)	88,2(3)	F(12) – As(2) – F(14a)	91,8(3)
F(13) – As(2) – F(14a)	89,2(4)	F(14) – As(2) – F(14a)	176,3(6)
N(1) – S(1) – N(4)	98,5(3)	N(1) – S(1) – N(5)	109,3(3)
N(4) – S(1) – N(5)	108,2(3)	N(1) – S(2) – N(2)	119,0(4)
N(2) – S(3) – N(3)	99,4(3)	N(2) – S(3) – N(5)	108,7(3)
N(3) – S(3) – N(5)	106,8(3)	N(3) – S(4) – N(4)	118,8(3)
S(1) – N(1) – S(2)	121,1(5)	S(2) – N(2) – S(3)	121,9(4)
S(3) – N(3) – S(4)	121,8(4)	S(1) – N(4) – S(4)	121,3(4)
S(1) – N(5) – S(3)	117,9(4)		

dem ähnlich gebauten  $\text{S}_4\text{N}_5^-$ -Anion [11] liegt die durchschnittliche SN-Bindungslänge bei 163 pm. Beim Übergang vom Anion zum Kation beobachtet man eine Einebnung des Käfigs. Der Elektronenentzug führt zur Spaltung der trans-annularen S(2)–S(4)-Bindung. Alle Ring-S-Atome in **5a** treten in Wechselwirkung mit den F-Atomen der  $\text{AsF}_6^-$ -Anionen, die Abstände liegen im Bereich 291,3–316,4 pm, die Verkürzung gegenüber der Summe der van der Waals'schen Radien (320 pm) ist nur gering. Im **5a** liegt also ein nahezu nacktes Kation vor, das sich aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen durch die Grenzstrukturen **A** und **B** beschreiben lässt.

Danach sind die NS-Bindungen in der NSN-Brücke als formale Doppel- ( $d = 154,6$  pm), in der

SNS-Brücke als „1 $^{1/2}$ -fach-“ ( $d = 160,65$  pm) und die Bindungen zu dem dreifach koordinierten Schwefel ( $d = 168,55$  pm) als formale Einfachbindungen anzusehen. Diese Abstufung der Bindungslängen von Anion zu Kation und innerhalb des Kations deckt sich mit den Vorstellungen, die aus *ab initio* Hartree-Fock-Slater-SCF Rechnungen abgeleitet werden [5]. Für das  $\text{S}_4\text{N}_5^+$ -Kation sind Atomladungen berechnet worden; danach kommt allen S-Atomen des Käfigs die gleiche positive Ladung zu (+0,60), dem Stickstoffatom N(5) der SNS-Brücke mit –0,36 eine höhere negative Ladung als N(1)–N(4) (–0,26). In diesem Kation sollte N(5) die stärksten Donor-Eigenschaften besitzen: Abb. 2 zeigt, daß Wechselwirkungen zwischen den Kationen bestehen. Die intermolekularen SN-Abstände (315–333 pm) sind zwar nur wenig verkürzt gegenüber der Summe der van der Waals'schen Radien (335 pm), aber die Lage der Kationen zueinander spricht für eine wechselseitige Beziehung der positiven und negativen Zentren unter Ausbildung von „ $\text{N}_2\text{S}_2$ -Ringen“. Die stärkste Wechselwirkung zwischen zwei Kationen erfolgt über N(5) und S(3). (Grenzstrukturen **A** bzw. **B**). Die Wechselwirkungen



lassen die unterschiedlichen Abstände  $S_1N_5/S_3N_5$  mit  $d(S_3N_5) > d(S_1N_5)$  verstehen.

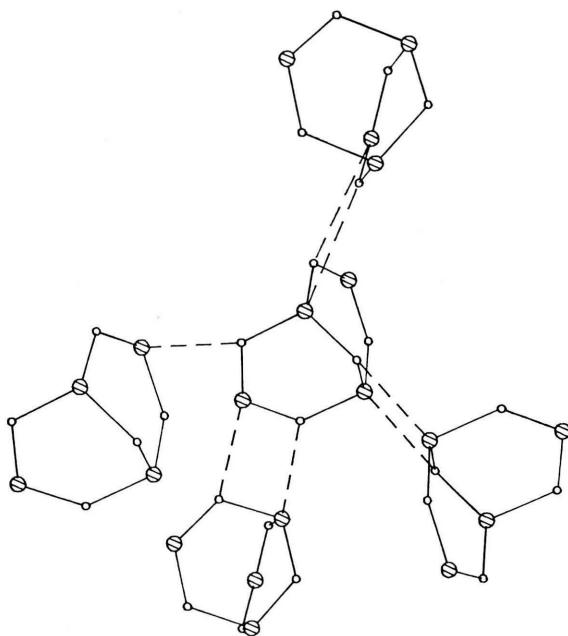


Abb. 2. Kation-Kation-Wechselwirkung in **5**; ● = S, ○ = N.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Alle Manipulationen mit Festkörpern erfolgten in einer Trockenbox.

Die Ausgangsverbindungen **2a**, **2b** [9], **6** [5] und  $AgAsF_6$  [12] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

## Tetrachwefel-pentastickstoff-hexafluoroarsenat (**5a**)

### a) aus der Zersetzung von **2a**

Läßt man eine gesättigte Lösung von **2a** in  $SO_2$  mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen, so scheidet sich **5a** in Form gelber Kristalle ab. Die überstehende Lösung wird durch Dekantieren abgetrennt, eine Bestimmung der Ausbeute erfolgte nicht. Die Synthese von **5b** erfolgte analog.

### b) aus der Umsetzung von **6** mit $AgAsF_6$

In der von uns beschriebenen Spezialapparatur [13] werden in flüssigem  $SO_2$  bei Raumtemperatur 0,608 g  $AgAsF_6$  (2,0 mmol) mit 0,48 g **6** (2,0 mmol) 12 h gerührt. Ausgefallenes  $AgCl$  wird abfiltriert und mehrere Male mit dem Lösungsmittel gewaschen. **5a** scheidet sich beim Abdampfen des Lösungsmittels als gelbes Pulver ab, die Ausbeute (0,72 g) ist quantitativ. Smp. 80 °C (dec.).

## Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Mit einem Stoe-Siemens AED-Diffraktometer mit Mo-Strahlung ( $K\alpha = 71,069$  pm) wurden 1982 Intensitäten nach einem „profile-fitting“-Verfahren [14] gemessen; eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinsten Quadrate-Verfahren bis  $R = 5,69\%$  und  $R_w = 5,72\%$  für 1557 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  verfeinert; das Wichtungsschema war  $W^{-1} = \sigma^2 [F_0] + 0,0001 / F_0^{1/2}$ . Für alle Atome wurden dabei anisotrope Thermalparameter verwendet, die Koordinaten der speziellen Lagen von As(1), As(2), F(11) und F(12) festgehalten. Die Rechnungen wurden auf einem DG-Eclipse Minicomputer durchgeführt, alle verwendeten Programme von G. M. Sheldrick, Göttingen, geschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. G. M. Sheldrick, Göttingen, für die Bereitstellung der Geräte zur Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

- [1] Übersicht z. B. H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 239 (1979).
- [2] a) Ref. [1], S. 280/1;  
b) T. N. Guru Row und P. Coppens, *Inorg. Chem.* **17**, 1670 (1978);  
c) J. J. Mayerle, G. Wolmershäuser und G. B. Street, *Inorg. Chem.* **18**, 1161 (1979).
- [3] a) A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 647 (1974);  
b) R. C. Paul, R. P. Sharma und R. D. Verma, *Ind. J. Chem.* **12**, 418 (1974);  
c) R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **53**, 3147 (1975);  
d) H. W. Roesky und A. Hamza, *Angew. Chem.* **88**, 226 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 226 (1976); B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl und H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **113**, 226 (1980);  
e) R. J. Gillespie, J. P. Kent und J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **20**, 3784 (1981).
- [4] a) R. J. Gillespie, D. R. Slim und J. D. Tyrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 253;  
b) R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim und J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **20**, 3799 (1981).
- [5] a) T. Chivers, L. Fielding, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 212; T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw und M. Trsic, *Inorg. Chem.* **18**, 3379 (1979);  
b) T. Chivers und J. Proctor, *Can. J. Chem.* **57**, 1286 (1979).

- [6] a) A. J. Banister, P. J. Dainty, A. C. Hazell, R. G. Hazell und J. G. Lomboy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1189;  
b) H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 735;  
c) A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 928;  
d) R. Mews, *Angew. Chem.* **88**, 757 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 691 (1976);  
e) L. Zborilova und P. Gebauer, *Z. Chem.* **19**, 32 (1979); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **483**, 44 (1981).
- [7] a) O. Glemser und W. Koch, *An. Asoc. Quim. Argentina* **59**, 143 (1971); *Angew. Chem.* **83**, 145 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 127 (1971);  
b) W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **37**, 548 (1981).
- [8] a) R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. Lock und J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **17**, 2975 (1978);  
b) U. Thewalt, K. Berhalter und P. Müller, *Acta Crystallogr. B* **38**, 1280 (1982).
- [9] R. Mews, D. L. Wagner und O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412**, 148 (1975).
- [10] R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, D. R. Slim und J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **21**, 1296 (1982).
- [11] a) W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiß und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **88**, 411 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 379 (1976); O. J. Scherer und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **87**, 485 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 485 (1975);  
b) J. Bojes, P. M. Boorman und T. Chivers, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 551 (1976).
- [12] A. A. Woolf und H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865.
- [13] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1234 (1982).
- [14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. A* **37**, 22 (1981).