

NOTIZEN

Die Kristallstruktur von $\text{AsF}_5 \cdot \text{O} \bar{\text{S}}\text{CF}_2\text{S(O}_2\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2$

The Crystal Structure of $\text{AsF}_5 \cdot \text{O} \bar{\text{S}}\text{CF}_2\text{S(O}_2\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2$

Enno Lork, Ulrich Behrens, Detlef Viets,
Rüdiger Mews*

Institut für Anorganische und Physikalische
Chemie der Universität Bremen, Postfach 330440,
D-28334 Bremen

Z. Naturforsch. **49b**, 422–424 (1994);
eingegangen am 21. Oktober 1993

Dithietanes, Sulfoxides, Adducts with
Lewis-Acids, Crystal Structure

The crystal structure of $\text{AsF}_5 \cdot \text{O} \bar{\text{S}}\text{CF}_2\text{S(O}_2\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2$
is reported. It crystallizes in the orthorhombic
space group Pnma with $a = 749.1(3)$ pm, $b =$
 $770.6(3)$ pm and $c = 1630.0(5)$ pm, $V =$
 $960.9(6) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$.

Einleitung

Intensiv ist in den letzten Jahren die Chemie der Dithietane $\text{F}_2\bar{\text{C}}\text{S(O}_x\text{)}\text{F}_y\text{CF}_2\text{S(O}_v\text{)}\text{F}_w$ im Arbeitskreis Sundermeyer [1] und von uns [2] untersucht worden. Ein Ziel unserer Arbeiten war es, das Donorverhalten dieser Systeme gegenüber Fluor-Lewis-Säuren (AsF_5 , SbF_5 , BF_3) zu untersuchen und die Grenzen zwischen Carbenium-, Sulfoniumsalz- und Addukt-Bildung zu erkennen. Durch Strukturuntersuchungen konnte belegt werden, daß AsF_5 aus $\text{F}_2\bar{\text{C}}\text{SCF}_2\bar{\text{S}}^- \text{F}^-$ abstrahiert unter Bildung des cyclischen Carbeniumions $\text{F} \bar{\text{C}}\text{SCF}_2\bar{\text{S}}^+$ [1b]; nach IR- und ¹⁹F-NMR-Untersuchungen führt die analoge Umsetzung von $\text{F}_2\bar{\text{S}}\text{CF}_2\text{S(O}_n\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2$ ($n = 0–2$) zu Sulfoniumsalzen $\text{F} \bar{\text{S}}\text{CF}_2\text{S(O}_n\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2^+$ [1c], während in Sulfoxid-Derivaten die Lewis-Säure an den Sauerstoff unter Bildung von $\text{F}_2\bar{\text{C}}\text{S(O}_n\text{)}\bar{\text{C}}\text{F}_2\bar{\text{S}}\text{O} \cdot \text{MF}_5$ ($n = 0–2$) addiert wird. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Struktur des Adduktes $\text{F}_2\bar{\text{C}}\text{SO}_2\text{CF}_2\bar{\text{S}}\text{O} \cdot \text{AsF}_5$ (**2a**).

Experimentelles

Die Darstellung von **2a** erfolgte nach der Literatur [1c]. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Sublimation im statischen Vakuum bei +35 °C erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Die Daten für die Strukturbestimmung wurden bei –100 °C auf einem Siemens-P4-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) gesammelt. Die Strukturlösung geschah mit Direkten Methoden. Alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert [3]. Einzelheiten zu der Strukturbestimmung von **2a** sind in Tab. I angegeben [4].

Tab. I. Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **2a**.

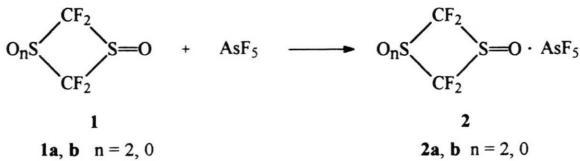
Summenformel	$\text{C}_2\text{AsF}_9\text{O}_3\text{S}_2$
Molare Masse (g mol ^{–1})	382,1
Datensammlung bei °C	–100
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zellparameter (pm)	
$a =$	749,1(3)
$b =$	770,6(3)
$c =$	1630,0(5)
Zellvolumen ($\times 10^6$ pm ³)	0,9409(6)
Formeleinheiten in der Elementarzelle, $Z =$	4
Dichte _{berechnet} (Mg/m ³)	2,697
μ (mm ^{–1})	4,195
$2\theta_{\max}$ (°)	55
Anzahl der Reflexe	
Gesammelte	8769
Unabhängige ($R_{\text{int.}} = 4,61\%$)	1169
Beobachtete	1069
$F > p\sigma(F), p =$	4
R	0,0316
R_w	0,0268
Goodness-of-Fit	2,01
Verfeinerte Parameter	88
Restelektronendichte (e nm ^{–3})	+670 und –970

Ergebnisse und Diskussion

Von Sulfoxiden, wie $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ist eine umfangreiche Koordinationschemie bekannt [5], zum Beispiel bilden sie mit Lewis-Säuren stabile Addukte des Typs $\text{R}_2\text{SO} \cdot \text{MX}_5$ [6]. Die Einführung von elektronenziehenden Gruppen, wie F oder CF_3 , bewirkt eine starke Verminderung der Donorfähigkeit. Lewis-Säure-Addukte mit diesen Derivaten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mews.

sind nur bei tiefen Temperaturen haltbar [7, 8]. Ist die S=O-Gruppe jedoch in das Dithietan-System eingebunden, so wird die Donorfähigkeit dieser Gruppe und die Stabilität der Addukte, wie an **2a** und **2b** gezeigt, stark erhöht [1c]:



In Abb. 1 ist die röntgenographisch bestimmte Struktur von **2a** wiedergegeben, in Tab. II und III

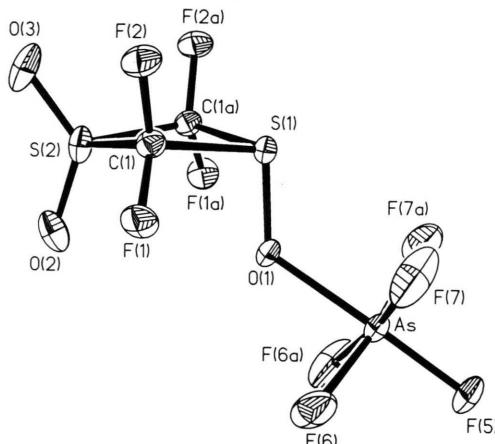


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2a**.

Atom	x	y	z	U(eq)*
S(1)	1859(1)	2500	4282(1)	16(1)
O(1)	2664(4)	2500	5155(1)	22(1)
S(2)	5246(2)	2500	3560(1)	21(1)
O(2)	6536(4)	2500	4192(2)	31(1)
O(3)	5627(5)	2500	2713(2)	35(1)
C(1)	3459(4)	864(4)	3798(1)	17(1)
F(1)	3920(2)	-325(2)	4329(1)	24(1)
F(2)	2781(2)	160(2)	3135(1)	25(1)
As	1293(1)	2500	6163(1)	16(1)
F(5)	145(3)	2500	7047(1)	32(1)
F(6)	2755(3)	967(3)	6479(1)	51(1)
F(7)	-18(3)	953(3)	5731(1)	59(1)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{U}_{ij} -Tensors.

sind die Atomkoordinaten und Bindungsabstände und -winkel für **2a** aufgeführt.

Wenig wahrscheinlich, aber nicht auszuschließen, war auf der Basis des ^{19}F -NMR-Spektrums die Addition des AsF_5 an ein Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe; die Röntgenstrukturanalyse bringt den eindeutigen Beweis für die erwartete Koordination über das Sulfoxid-Sauerstoffatom. Die Geometrie des viergliedrigen Ringsystems erfährt durch die Adduktbildung eine merkliche Veränderung: Während der Ring in der freien Verbindung **1a** planar ist (Winkelsumme 359,9°) [2c], wird in dem Addukt eine deutliche Faltung in

S(1)-O(1)	154,7(2)	S(1)-C(1)	190,9(3)
S(1)-C(1A)	191,0(3)	O(1)-As	193,8(2)
S(2)-O(2)	141,3(3)	S(2)-O(3)	140,9(3)
S(2)-C(1)	187,9(3)	S(2)-C(1A)	187,9(3)
C(1)-F(1)	130,7(3)	C(1)-F(2)	131,1(3)
As-F(5)	167,8(2)	As-F(6)	169,1(2)
As-F(7)	169,8(2)	As-F(6A)	169,1(2)
As-F(7A)	169,8(2)		
O(1)-S(1)-C(1)	97,8(1)	O(1)-S(1)-C(1A)	97,8(1)
C(1)-S(1)-C(1A)	82,6(2)	S(1)-O(1)-As	125,0(2)
O(2)-S(2)-O(3)	125,2(2)	O(2)-S(2)-C(1)	109,6(1)
O(3)-S(2)-C(1)	110,3(1)	O(2)-S(2)-C(1A)	109,6(1)
O(3)-S(2)-C(1A)	110,3(1)	C(1)-S(2)-C(1A)	84,2(2)
S(1)-C(1)-S(2)	95,2(1)	S(1)-C(1)-F(1)	110,8(1)
S(2)-C(1)-F(1)	114,8(2)	S(1)-C(1)-F(2)	111,7(2)
S(2)-C(1)-F(2)	112,5(2)	F(1)-C(1)-F(2)	110,9(2)
O(1)-As-F(5)	178,8(1)	O(1)-AS-F(6)	85,1(1)
F(5)-As-F(6)	94,0(1)	O(1)-AS-F(7)	87,4(1)
F(5)-As-F(7)	93,4(1)	F(6)-As-F(7)	90,6(1)
O(1)-As-F(6A)	85,1(1)	F(5)-AS-F(6A)	94,0(1)
F(6)-As-F(6A)	88,6(1)	F(7)-As-F(6A)	172,5(1)
O(1)-As-F(7A)	87,4(1)	F(5)-AS-F(7A)	93,4(1)
F(6)-As-F(7A)	172,5(1)	F(7)-As-F(7A)	89,2(2)
F(6A)-As-F(7A)	90,6(1)		

Tab. III. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für Verbindung **2a**.

Richtung des axialen Sulfoxid-Sauerstoffatoms beobachtet (Winkelsumme 357,2°). Bei der Änderung der Bindungslängen ist die koordinierende SO-Bindung am stärksten betroffen. Die Verlängerung von 147 auf 154 pm spricht für die Beschreibung des Addukts als Zwitterion ($\text{S}=\text{O}-\text{AsF}_5$), auch wenn der As–O-Abstand mit 194 pm relativ lang ist (vergl. [9]). Die Änderung der Bindungslängen lässt sich anschaulich über den Abzug von Elektronendichte aus dem Ringsystem erklären. Alle C–S-Bindungen werden verlängert aufgrund der erhöhten Abstoßung zwischen den positiv polarisierten Atomen C und S; die erhöhte polare Wechselwirkung zwischen S und O in der SO_2 -Gruppe führt zu einer geringen Bindungsverkürzung [10]. Für die C–F-Bindung liegen keine Vergleichsdaten vor. Sowohl Bindungslängen als auch Bindungswinkel an dem koordinierenden AsF_5 lassen sich anschaulich erklären. Ähnlich der Struktur des $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3 \cdot \text{AsF}_5$ [11] lässt sich die Bildung von **2a** als Angriff des schwachen Nukleophils $\text{F}_2\text{CS}(\text{O}_2)\text{CF}_2\text{S}=\text{O}$ auf das Elektrophil AsF_5

im quadratisch pyramidal angeregten Zustand auffassen. Die Bindung des As zum angreifenden O(1) ist wesentlich schwächer als zu F(5), die basalen Fluoratome sind zu O(1) geneigt, die Winkel O(1)–As–F_{bas} liegen bei 86,3°.

Bei quadratisch pyramidaler Koordination des Arsens wird erwartet, daß die basalen 3-Zentren, 4-Elektronen-Bindungen F(6)–As–F(7a) und F(7)–As–F(6a) wesentlich länger sind als die 2-Zentren, 2-Elektronen-Bindung As–F(5). Durch Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar von O(1) wird die Bindung As–F(5) zwar auch in ein 3z,4e-System eingebunden, da diese Wechselwirkung jedoch nur schwach ist, bleibt der Abstand As–F(5) mit 167,8(2) pm signifikant kürzer als As–F_{bas} mit 169,8(2) pm.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Solvay AG für die Spende von elementarem Fluor.

-
- [1] a) W. Sundermeyer, M. Witz, J. Fluor. Chem. **26**, 359 (1984);
b) M. Eschwey, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983);
c) R. Henn, W. Sundermeyer, M. Witz, H. Pritz-kow, J. Fluor. Chem. **45**, 225 (1989).
 - [2] a) A. Waterfeld, R. Mews, Chem. Ber. **118**, 4997 (1985);
b) J. Antel, K. Harms, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, A. Waterfeld, Chem. Ber. **118**, 5006 (1985);
c) D. Viets, A. Waterfeld, R. Mews, I. Weiss, H. Oberhammer, Chem. Ber. **125**, 535 (1992).
 - [3] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.0, 1990, SAXII, Madison, WI.
 - [4] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationsdienst Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-57878, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [5] z. B. J. A. Davis, Adv. Inorg. Radiochem. **24**, 116 (1981).
 - [6] J. Yamamoto, S. Ito, Ta. Tsuboi, To. Tsuboi, K. Tsukihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, 470 (1985).
 - [7] G. S. H. Chen, J. Passmore, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1979**, 1257.
 - [8] R. Minkwitz, W. Molsbeck, Z. Naturforsch. **46b**, 1733 (1991).
 - [9] Der $\text{F}_5\text{As}-\text{O}$ -Abstand in $(\text{F}_5\text{S}-\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{F})\text{O}\cdot\text{AsF}_5$ z. B. beträgt 184,0(5) pm; R. Kuschel, K. Seppelt, J. Fluor. Chem. **61**, 23 (1993).
 - [10] H. Oberhammer, J. Fluor. Chem. **23**, 147 (1883).
 - [11] S.-J. Chen, U. Behrens, F. Olbrich, R. Mews, Z. An-org. Allg. Chem. **619**, 1725 (1993).