

NOTIZEN

Die Kristallstruktur von AsF₅ · O⁺SCF₂S(O₂)CF₂

The Crystal Structure of
AsF₅ · O⁺SCF₂S(O₂)CF₂

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 AsF₅ · O⁺SCF₂S(O₂)CF₂
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 F₂C⁺S(O_n)F₂CF₂S(O_n)F₂ im Arbeitskreis
Sundermeyer [1] und von uns [2] untersucht wor-
den. Ein Ziel unserer Arbeiten war es, das Donor-
verhalten dieser Systeme gegenüber Fluor-Lewis-
Säuren (AsF₅, SbF₅, BF₃) zu untersuchen und die
Grenzen zwischen Carbenium-, Sulfoniumsalz- und
Addukt-Bildung zu erkennen. Durch Strukturun-
tersuchungen konnte belegt werden, daß AsF₅ aus
F₂C⁺SCF₂S⁺ F⁻ abstrahiert unter Bildung des cycli-
schen Carbeniumions F⁺CSCF₂S⁺ [1b]; nach IR-
und ¹⁹F-NMR-Untersuchungen führt die analoge
Umsetzung von F₂SCF₂S(O_n)CF₂ ($n = 0-2$) zu Sul-
foniumsalzen F⁺SCF₂S(O_n)CF₂⁺ [1c], während in
Sulfoxid-Derivaten die Lewis-Säure an den Sauer-
stoff unter Bildung von F₂C⁺S(O_n)CF₂SO · MF₅ ($n =$
 $0-2$) addiert wird. In der vorliegenden Arbeit be-
richten wir über die Struktur des Adduktes
F₂C⁺SO₂CF₂SO · AsF₅ (**2a**).

Experimentelles

Die Darstellung von **2a** erfolgte nach der Litera-
tur [1c]. Geeignete Einkristalle für die Röntgen-
strukturanalyse wurden durch langsame Sublima-
tion im statischen Vakuum bei +35 °C erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von 2a

Die Daten für die Strukturbestimmung wurden
bei -100 °C auf einem Siemens-P4-Einkristalldif-
fraktometer mit monochromatisierter Mo-K_α-
Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) gesammelt. Die Struk-
turlösung geschah mit Direkten Methoden. Alle
Atome wurden mit anisotropen Auslenkungspara-
metern verfeinert [3]. Einzelheiten zu der Struktur-
bestimmung von **2a** sind in Tab. I angegeben [4].

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

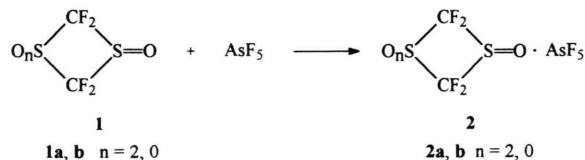
Summenformel	C ₂ AsF ₉ O ₃ S ₂
Molare Masse (g mol ⁻¹)	382,1
Datensammlung bei °C	-100
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zellparameter (pm)	
$a =$	749,1(3)
$b =$	770,6(3)
$c =$	1630,0(5)
Zellvolumen ($\times 10^6$ pm ³)	0,9409(6)
Formeleinheiten in der Elementarzelle, $Z =$	4
Dichte _{berechnet} (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 (CH₃)₂SO ist eine umfang-
reiche Koordinationschemie bekannt [5], zum Bei-
spiel bilden sie mit Lewis-Säuren stabile Addukte
des Typs R₂SO · MX₅ [6]. Die Einführung von elek-
tronenziehenden Gruppen, wie F oder CF₃, be-
wirkt eine starke Verminderung der Donorfähig-
keit. 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 [1 c]:



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

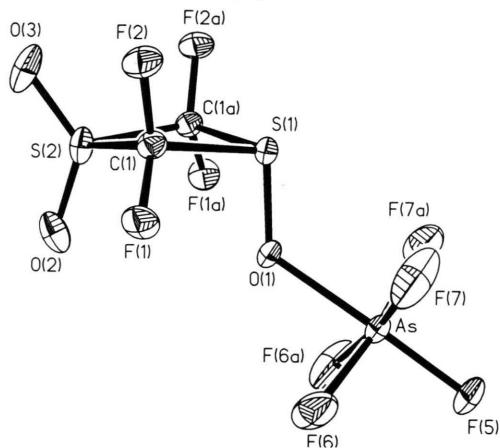


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**.

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)–F(1)	95,2(1)	S(1)–C(1)–F(2)	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. 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 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 $359,9^\circ$) [2c], wird in dem Addukt eine deutliche Faltung in

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

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)–F(1)	95,2(1)	S(1)–C(1)–F(2)	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)		

Richtung des axialen Sulfoxid-Sauerstoffatoms beobachtet (Winkelsumme $357,2^\circ$). 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 ($\text{>}\ddot{\text{S}}-\text{O}-\ddot{\text{As}}\text{F}_5$), 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 $\text{F}_2\ddot{\text{C}}\text{S}(\text{O}_2)\text{CF}_2\ddot{\text{S}}=\text{O}$ 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 Fluoratomme sind zu O(1) geneigt, die Winkel $\text{O}(1)-\text{As}-\text{F}_{\text{bas}}$ liegen bei $86,3^\circ$.

Bei quadratisch pyramidalen 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 $\text{As}-\text{F}_{\text{bas}}$ 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. Pritzkow, 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 (1983).
- [11] S.-J. Chen, U. Behrens, F. Olbrich, R. Mews, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1725 (1993).