NOTIZEN

Die Kristallstruktur von $AsF_5 \cdot OSCF_2S(O_2)CF_2$

The Crystal Structure of $AsF_5 \cdot OSCF_2S(O_2)CF_2$

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 $AsF_5 \cdot OSCF_2S(O_2)CF_2$ 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 Jahen die Chemie der Dithietane $F_2CS(O_x)F_yCF_2S(O_y)F_w$ im Arbeitskreis Sundermeyer [1] und von uns [2] untersucht worden. Ein Ziel unserer Arbeiten war es, das Donorverhalten dieser Systeme gegenüber Fluor-Lewis-Säuren (AsF₅, SbF₅, BF₃) zu untersuchen und die Grenzen zwischen Carbenium-, Sulfoniumsalz- und Addukt-Bildung zu erkennen. Durch Strukturuntersuchungen konnte belegt werden, daß AsF₅ aus F₂CSCF₂S F⁻ abstrahiert unter Bildung des cyclischen Carbeniumions FCSCF2S+ [1b]; nach IRund ¹⁹F-NMR-Untersuchungen führt die analoge Umsetzung von $F_2SCF_2S(O_n)CF_2$ (n = 0-2) zu Sulfoniumsalzen FSCF₂S(O_n)CF₂⁺ [1c], während in Sulfoxid-Derivaten die Lewis-Säure an den Sauerstoff unter Bildung von $F_2CS(O_n)CF_2SO \cdot MF_5$ (n = 0-2) addiert wird. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Struktur des Adduktes $F_2CSO_2CF_2SO \cdot AsF_5(2a).$

 * Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mews.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0300-0422/\$ 01.00/0

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	C ₂ AsF ₀ O ₂ S ₂
Molare Masse (g mol ⁻¹)	382,1
Datensammlung bei °C	-100
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zellparameter (pm)	
<i>a</i> =	749,1(3)
<i>b</i> =	770,6(3)
c =	1630,0(5)
Zellvolumen ($\times 10^6 \text{ pm}^3$)	0,9409(6)
Formeleinheiten in der	
Elementarzelle, $Z =$	4
Dichte _{berechnet} (Mg/m ³)	2,697
$\mu (\text{mm}^{-1})$	4,195
$2\theta_{\rm max}$ (°)	55
Anzahl der Reflexe	
Gesammelte	8769
Unabhängige ($R_{int} = 4.61\%$)	1169
Beobachtete	1069
$F > p\sigma(F), p =$	4
R	0,0316
Rw	0,0268
Goodness-of-Fit	2,01
Verfeinerte Parameter	88
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	+670 und -970

Ergebnisse und Diskussion

Von Sulfoxiden, wie $(CH_3)_2SO$ ist eine umfangreiche Koordinationschemie bekannt [5], zum Beispiel bilden sie mit Lewis-Säuren stabile Addukte des Typs $R_2SO \cdot MX_5$ [6]. Die Einführung von elektronenziehenden Gruppen, wie F oder CF₃, bewirkt eine starke Verminderung der Donorfähigkeit. Lewis-Säure-Addukte mit diesen Derivaten



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage. 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) - 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. II. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **2 a.**

Atom	X	У	Ζ	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 auszuschlie-Ben, war auf der Basis des ¹⁹F-NMR-Spektrums die Addition des AsF₅ 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

> Tab. III. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] 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 ($S - O - \overline{A}sF_{s}$), 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 SO₂-Gruppe führt zu einer geringen Bindungsverkürzung [10]. Für die C-F-Bindung liegen keine Vergleichsdaten vor. Sowohl Bindungslängen als auch Bindungswinkel an dem koordinierenden AsF5 lassen sich anschaulich erklären. Ähnlich der Struktur des C3N3F3 · AsF5 [11] läßt sich die Bildung von 2a als Angriff des schwachen Nukleophils $F_2CS(O_2)CF_2S=O$ auf das Elektrophil As F_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.

 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, SAX II, 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 $F_5As-O-Abstand in (F_5S-CH_2)_2As(F)O\cdot AsF_5$ 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. Anorg. Allg. Chem. 619, 1725 (1993).