

Über die Umsetzung von Metall-hexafluoroarsenaten mit Silylaminen, I

Synthese von Imidodifluorosulfaten

Reinhard Hoppenheit, Rüdiger Mews*, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

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

Eingegangen am 21. Juni 1982

Durch Umsetzung von $[M(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ (**1a–c**, $M = \text{Co, Ni, Cu}$) mit $\text{R}_3\text{SiNSOF}_2$ in flüssigem SO_2 konnten die Bis(imidodifluorosulfate) $M(\text{NSOF}_2)_2$ (**5**) dargestellt werden. Als Zwischenprodukt ließen sich $[\text{Ni}(\text{SO}_2)_2\{\text{AsF}_4(\text{NSOF}_2)_2\}_2]$ (**4**) und $[\text{Cu}(\text{NSOF}_2)(\text{AsF}_5\text{NSOF}_2)]$ (**6**) isolieren. Die Struktur von **4** wurde aus Einkristall-Röntgendaten bestimmt.

The Reaction of Metal Hexafluoroarsenates with Silylamines, I

Synthesis of Imidodifluorosulfates

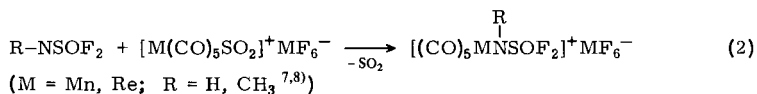
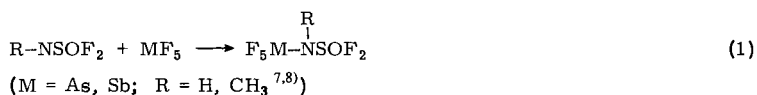
The reaction of $[M(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ (**1a–c**, $M = \text{Co, Ni, Cu}$) with $\text{R}_3\text{SiNSOF}_2$ in liquid SO_2 yields bis(imidodifluorosulfates) $M(\text{NSOF}_2)_2$ (**5**). As intermediates $[\text{Ni}(\text{SO}_2)_2\{\text{AsF}_4(\text{NSOF}_2)_2\}_2]$ (**4**) and $[\text{Cu}(\text{NSOF}_2)(\text{AsF}_5\text{NSOF}_2)]$ (**6**) were isolated. The structure of **4** was determined from single crystal X-ray data.

In flüssigem SO_2 ist eine Komplexchemie mit Übergangsmetall-hexafluoroarsenaten und -antimonaten^{1,2)} möglich, bei der sich auch nur schwach basische, hydrolytisch empfindliche Donoren als Liganden einführen lassen³⁾. Auf diesem Wege gelang uns die Darstellung einer ganzen Reihe von Komplexen des Typs $(\text{ML}_4)(\text{AsF}_6)_2$ bzw. $(\text{ML}_6)(\text{AsF}_6)_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$). Als Liganden L benutzten wir N- und O-Donoren, wie z. B. $\text{NSF}^4)$, $\text{NSF}_3^5)$, $\text{OP}(\text{NCO})_3^3)$, $\text{OPF}_3^3)$, $\text{OPCl}_3^3)$ etc. Diese Chemie ist nicht auf die oben angegebenen Übergangsmetalle beschränkt, ähnliche Reaktionen sind durchführbar mit den Hexafluoroarsenaten von Zn und Mg⁶⁾, aber auch von Silber³⁾. Bei allen diesen Umsetzungen erwies sich die AsF_6^- -Gruppe als stabil, Reaktionen mit den Liganden wurden nicht beobachtet. In den Komplexen des Typs $(\text{ML}_2)(\text{AsF}_6)_2^6)$ und $(\text{ML}_4)(\text{AsF}_6)_2^5)$, in denen die Übergangsmetallatome hexakoordiniert vorliegen, sind die AsF_6^- -Einheiten verbrückend (als $\text{cis-F-AsF}_4\text{-F}$)⁶⁾ oder endständig (als F-AsF_5)⁵⁾ angeordnet. Strukturen, bei denen das Hexafluoroarsenat als Chelatligand gegenüber einem Übergangsmetallzentrum auftritt, sind bisher unbekannt.

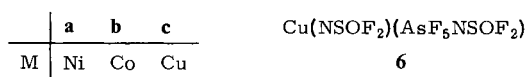
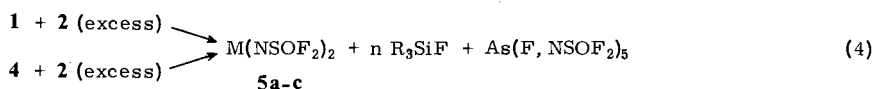
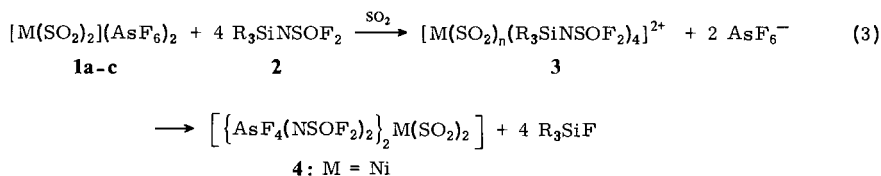
Silylamine (z. B. R_3SiNSO , $\text{R}_3\text{SiNSNSiR}_3$, $\text{R}_3\text{SiNSF}_2\text{NSiR}_3$, $\text{R}_3\text{SiNSOF}_2$) besitzen nur schwache Donoreigenschaften, jedoch wurde aufgrund der oben aufgeführten Beispiele erwartet, daß auch sie sich als Liganden einführen lassen. Bei Versuchen mit $[M(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) zeigte es sich jedoch, daß das AsF_6^- -Ion in die Reaktion eingreift. Nachfolgend wird über die Umsetzung von $\text{R}_3\text{SiNSOF}_2$ mit $[M(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ ($M = \text{Co, Ni, Cu}$) berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß Schwefeloxiddifluoridimide wie HNSOF_2 ⁷⁾ oder CH_3NSOF_2 ⁸⁾ gegenüber Fluor- und Übergangsmetall-Lewis-Säuren als Donoren fungieren und Stickstoff-gebundene Komplexe bilden:



Aus der Umsetzung von $\text{R}_3\text{SiNSOF}_2$ ^{9,10)} mit kationischen Übergangsmetall-SO₂-Komplexen erhofften wir uns die Fixierung dieses Liganden mit einer reaktiven Si-N-Bindung an Metallzentren. Aus solchen sterisch fixierten Positionen sollte durch anschließende Si-N-Spaltung Zugang zu viergliedrigen Metall-Stickstoff-Heterocyclen gewonnen werden.



Es zeigte sich jedoch, daß bereits bei der Umsetzung des Silylamins mit den entsprechenden Hexafluoroarsenaten die Si-N-Bindung gespalten wird, das AsF_6^{-} -Ion greift in die Reaktion ein.

Kondensiert man zu den Komplexsalzen **1** in SO₂ bei -196°C den Liganden **2**, so beobachtet man beim Erwärmen eine Farbänderung, die auf eine Komplexierung der Salze **1** mit **2** hinweist. Setzt man im Falle **1a** einen Unterschub an **2** ein (maximales Verhältnis 1:4), so bildet sich **4** in guten Ausbeuten. Bei **1b** und **c**, langsam auch bei **1a** in Gegenwart eines Überschusses an **2**, scheiden sich die Komplexe **5** als in SO₂ unlöslicher Niederschlag ab.

Die beobachteten Phänomene und die gefundenen Ergebnisse lassen sich so deuten, daß im ersten Schritt aus **1** und **2** stickstoffgebundene Komplexe entstehen, wie sie nach (1) bzw. (2) isoliert worden sind. Durch Koordination an ein positives Zentrum wird der nucleophile Angriff auf die Si-Atome erleichtert, die AsF_6^{-} -Anionen sind bereits in der Lage, die Si-N-Bindung zu spalten. Im Falle von Ni ließ sich **4** als Primärprodukt

isolieren. Der Reaktionsablauf scheint jedoch wesentlich komplizierter zu sein als in (3) und (4) formuliert. So konnten wir im Falle von Cu ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NSOF}_2)(\text{AsF}_5\text{NSOF}_2)$ (**6**) abfangen. Aus dem IR-Spektrum ist zu schließen, daß in **6** unterschiedliche NSOF_2 -Gruppen vorliegen; Einkristalle von **6** für eine Strukturbestimmung konnten nicht erhalten werden.

In den Verbindungen **5a–c** sowie in **4** läßt sich die Imidodifluorosulfat-Gruppe NSOF_2^- leicht mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen, $\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$ ($1394–1410\text{ cm}^{-1}$) und $\nu_{\text{sym}}(\text{NSO})$ ($1190–1208\text{ cm}^{-1}$) sind als starke Banden zu erkennen¹¹). Die größere Zahl der Banden in **6** in diesem Bereich weist auf einen komplizierten Aufbau hin. Wie aus der Strukturbestimmung von **4** ersichtlich (s. u.), neigt das Imidofluorosulfat-Ion zur Verbrückung positiver Zentren. Den Verbindungen **5** kommt wahrscheinlich polymere Struktur zu.

In **4** kann man auch aus den IR-Spektren auf komplex-gebundenes SO_2 schließen ($\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ $1334\text{ m}/1322\text{ m}$; $\nu_{\text{sym}}(\text{SO})$ $1153\text{ m}, 1144\text{ m}$). Aufgrund des in der Literatur formulierten „ Δ -Kriteriums“¹²) sollten die Liganden S-gebunden sein. Unseren Strukturuntersuchungen an SO_2 -Komplexen von Organometall-Kationen¹³) und Metall-Kationen⁶) nach und den auch daraus abgeleiteten Vorstellungen über die Metall-Schwefelbindung ließ sich O-Koordination erwarten.

Struktur von Bis(schwefeldioxid)bis[tetrafluorobis(imidodifluorosulfato)-arsenato]nickel(II) (**4**)

Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisation aus flüssigem SO_2 erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 962.4(4)$, $b = 1622.2(3)$, $c = 1522.4(4)$ pm, $\beta = 106.1(1)^\circ$, $V = 2.283 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Mit $Z = 4$ (Formeleinheiten/Elementarzelle) ergibt sich die berechnete Dichte $d_x = 2.586\text{ g cm}^{-3}$.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt. Die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur zeigt, daß das zentrale Ni-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei O-gebundenen SO_2 und zwei N-gebundenen $\{\text{AsF}_4(\text{NSOF}_2)_2\}$ -Chelatliganden umgeben ist. Durch die Zweizähnigkeit der $\{\text{AsF}_4(\text{NSOF}_2)_2\}$ -Ionen kommt es zur Ausbildung zweier Diaza-dimetalla-Ringe, die über das Ni spirocyclisch verknüpft sind. Die beiden Vierringe sind nahezu planar (von der NNiN-Ebene weichen die As-Atome lediglich um 15.4 bzw. 16.1 pm ab), ihre Normalen stehen fast senkrecht zueinander (der Winkel beträgt etwa 99°). Ein ähnliches Ringsystem ist mit $[(\text{OC})_4\text{M}(\text{NSOF}_2)_2]_2$ ¹⁴), $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$, aus der metallorganischen Chemie bekannt, in dem zwei Metalltetracarbonyl-Gruppen durch Imidodifluorosulfat-Anionen verbrückt sind (s. Abb. 2). Die Geometrie der NSOF_2 -Gruppe ist in diesen beiden elektronisch recht unterschiedlichen Ringsystemen ähnlich. Der Mangankomplex zeigt im Vergleich zu **4** einen etwas verkürzten SN- und verlängerte SO- und SF-Abstände, die NSOF_2 -Gruppe in **4** ist der kovalenter Schwefeloxiddifluorimidide wie ClNSOF_2 ¹⁵) oder $(\text{NCNSOF}_2)_3$ ¹⁶) ähnlicher. In beiden Fällen ist jedoch der SN-Abstand extrem kurz. Aus dem Abstand wurde ein Bindungsgrad von 2.5 abgeleitet^{17,14}). Strukturuntersuchungen an dem freien Imidodifluorosulfat-Anion (**7**) liegen bisher nicht vor. Für dieses Ion wird nach den oben beschriebenen Abhängigkeiten ein sehr kurzer SN-Abstand

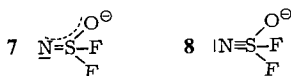
Tab. 1. Bindungslängen von **4** (pm)

As (1) - F (11)	172,2 (3)	As (1) - F (12)	170,8 (3)	As (1) - F (13)	172,5 (3)	As (1) - F (14)	171,0 (4)
As (1) - N (1)	190,5 (4)	As (1) - N (1a)	188,7 (3)	As (2) - F (21)	172,3 (3)	As (2) - F (22)	171,6 (4)
As (2) - F (23)	172,7 (3)	As (2) - F (24)	171,8 (2)	As (2) - N (2)	189,0 (4)	As (2) - N (2a)	190,6 (3)
Ni-N (1)	209,0 (3)	Ni-N (1a)	209,2 (4)	Ni-N (2)	209,3 (3)	Ni-N (2a)	208,5 (4)
Ni-O (3a)	210,8 (3)	Ni-O (4a)	211,7 (3)				
S (1)-F (1a)	152,7 (3)	S (1)-F (1b)	151,6 (3)	S (1)-N (1)	147,7 (3)	S (1)-O (1)	138,9 (5)
S (1a)-F (1c)	152,8 (5)	S (1a)-F (1d)	152,5 (5)	S (1a)-N (1a)	148,3 (4)	S (1a)-O (1a)	137,2 (4)
S (2) - F (2c)	151,2 (4)	S (2)-F (2d)	150,9 (4)	S (2)-N (2)	147,6 (4)	S (2)-O (2)	139,4 (5)
S (2a)-F (2a)	152,5 (3)	S (2a)-F (2b)	151,6 (3)	S (2a)-N (2a)	148,3 (4)	S (2a)-O (2a)	138,9 (3)
S (3)-O (3a)	142,0 (3)	S (3)-O (3b)	139,4 (8)	S (4)-O (4a)	141,9 (3)	S (4)-O (4b)	138,6 (5)

Tab. 2. Bindungswinkel von **4** (°)

F(11)-As(1)-F(12)	178,3(1)	F(11)-As(1)-F(13)	89,4(2)	F(12)-As(1)-F(13)	89,0(2)	F(11)-As(1)-F(14)	89,7(2)
F(12)-As(1)-F(14)	91,0(2)	F(13)-As(1)-F(14)	91,4(1)	F(11)-As(1)-N(1)	89,5(2)	F(12)-As(1)-N(1)	89,9(2)
F(13)-As(1)-N(1)	99,5(1)	F(14)-As(1)-N(1)	175,1(1)	F(11)-As(1)-N(1a)	90,7(1)	F(12)-As(1)-N(1a)	90,8(1)
F(13)-As(1)-N(1a)	175,6(2)	F(14)-As(1)-N(1a)	93,6(2)	N(1)-As(1)-N(1a)	81,5(1)		
F(21)-As(2)-F(22)	88,9(2)	F(21)-As(2)-F(23)	89,5(1)	F(22)-As(2)-F(23)	90,7(2)	F(21)-As(2)-F(24)	178,3(1)
F(22)-As(2)-F(24)	89,7(1)	F(23)-As(2)-F(24)	89,4(1)	F(21)-As(2)-N(2)	91,0(1)	F(22)-As(2)-N(2)	175,6(1)
F(23)-As(2)-N(2)	93,7(2)	F(24)-As(2)-N(2)	90,4(1)	F(21)-As(2)-N(2a)	90,9(1)	F(22)-As(2)-N(2a)	93,7(2)
F(23)-As(2)-N(2a)	175,6(2)	F(24)-As(2)-N(2a)	90,3(1)	N(2)-As(2)-N(2a)	81,9(2)		
N(1)-Ni-N(1a)	72,6(1)	N(1)-Ni-N(2)	98,1(1)	N(1a)-Ni-N(2)	99,3(1)	N(1)-Ni-N(2a)	98,9(1)
N(1a)-Ni-N(2a)	168,0(1)	N(2)-Ni-N(2a)	73,1(1)	N(1)-Ni-O(3a)	88,6(1)	N(1a)-Ni-O(3a)	91,5(1)
N(2)-Ni-O(3a)	168,6(2)	N(2a)-Ni-O(3a)	96,9(1)	N(1)-Ni-O(4a)	169,5(1)	N(1a)-Ni-O(4a)	101,1(1)
N(2)-Ni-O(4a)	91,1(1)	N(2a)-Ni-O(4a)	88,5(1)	O(3a)-Ni-O(4a)	83,2(1)		
F(1a)-S(1)-F(1b)	94,7(2)	F(1a)-S(1)-N(1)	111,1(2)	F(1b)-S(1)-N(1)	111,0(2)	F(1a)-S(1)-O(1)	108,4(2)
F(1b)-S(1)-O(1)	107,7(2)	N(1)-S(1)-O(1)	120,7(2)				
F(1c)-S(1a)-F(1d)	94,3(3)	F(1c)-S(1a)-N(1a)	110,9(2)	F(1d)-S(1a)-N(1a)	111,1(2)	F(1c)-S(1a)-O(1a)	109,3(3)
F(1d)-S(1a)-O(1a)	107,5(3)	N(1a)-S(1a)-O(1a)	120,5(3)				
F(2c)-S(2)-F(2d)	95,3(2)	F(2c)-S(2)-N(2)	110,0(3)	F(2d)-S(2)-N(2)	110,2(2)	F(2c)-S(2)-O(2)	109,0(3)
F(2d)-S(2)-O(2)	108,8(3)	N(2)-S(2)-O(2)	120,7(2)				
F(2a)-S(2a)-F(2b)	94,2(2)	F(2a)-S(2a)-N(2a)	110,3(2)	F(2b)-S(2a)-N(2a)	111,5(2)	F(2a)-S(2a)-O(2a)	108,0(2)
F(2b)-S(2a)-O(2a)	109,4(2)	N(2a)-S(2a)-O(2a)	120,2(3)				
O(3a)-S(3)-O(3b)	116,2(4)	O(4a)-S(4)-O(4b)	117,3(3)				
As(1)-N(1)-N(1)	102,5(1)	As(1)-N(1)-S(1)	126,5(2)	Ni-N(1)-S(1)	131,0(2)		
As(1)-N(1a)-N(1)	103,0(2)	As(1)-N(1a)-S(1a)	127,2(2)	Ni-N(1a)-S(1a)	129,8(2)		
As(2)-N(2)-N(1)	102,4(2)	As(2)-N(2)-S(2)	127,7(2)	Ni-N(2)-S(2)	129,8(2)		
As(2)-N(2a)-N(1)	102,2(2)	As(2)-N(2a)-S(2a)	126,9(2)	Ni-N(2a)-S(2a)	130,9(2)		
Ni-O(3a)-S(3)	149,0(2)						
Ni-O(4a)-S(4)	150,3(2)						

erwartet. Isoelektronisch ist $\text{N} \equiv \text{SF}_3$, aufgrund der Bindungslängen ließe sich das NSOF_2^- -Ion analog dazu als Nitridodifluorosulfat **8** betrachten.



Neben den Koordinationsmöglichkeiten von NSOF_2^- ist in **4** besonders interessant die Bindung zwischen dem zentralen Ni und den SO_2 -Liganden. In **3** wird erstmalig O-Koordination des Schwefeldioxids an ein Übergangsmetall durch Strukturbestimmung nachgewiesen, entgegen den vorher erwähnten Erwartungen aus dem IR-Spektrum¹². Bei S-Koordination ist für die Ausbildung stabiler Metall-Schwefel-Bindungen π -Rückbindung vom Übergangsmetall in das unbesetzte b_1 -Orbital des SO_2 notwendig¹⁸. M^{2+} -Ionen, besonders wenn sie nicht von starken σ -Donorliganden umgeben sind, können diese Rückbindung nicht eingehen, die freien Koordinationsstellen werden durch O-gebundenes SO_2 besetzt⁶.

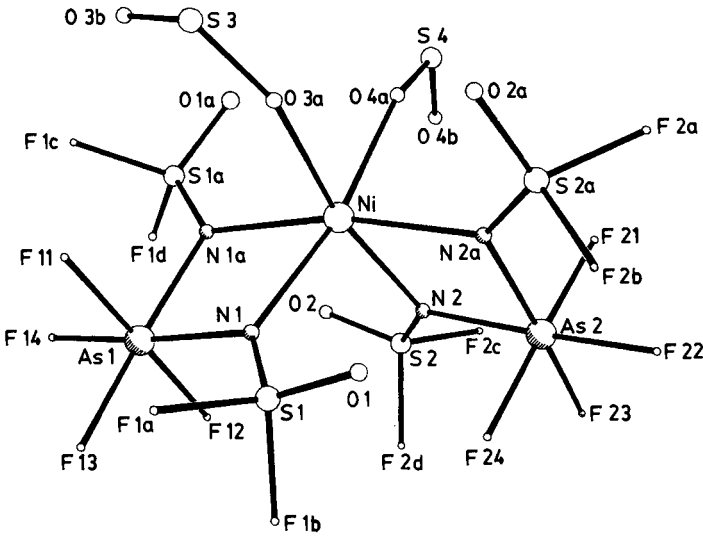
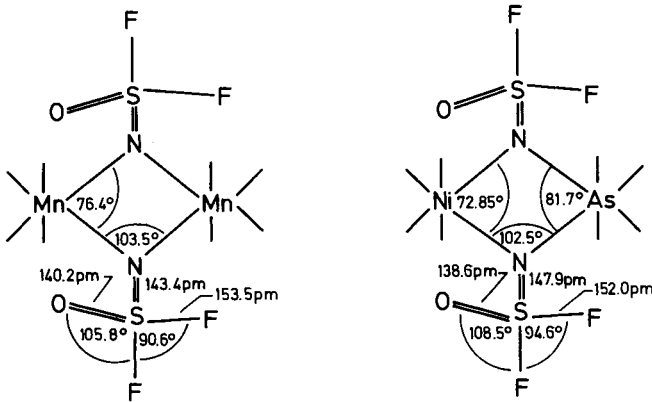


Abb. 1. Molekülgestalt der Verbindung 4

Abb. 2. Vergleich der verbrückenden Imidodifluorosulfat-Gruppe in 4 und in $[(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{NSO}_2\text{F})_2]_2$ ¹⁴⁾

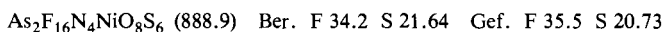
Durch Koordination an das Übergangsmetallzentrum wird der SO_2 -Ligand verzerrt, der SO -Abstand zu dem koordinierten Sauerstoff ($d_K = 142$ pm) in 4 ist länger („mehr Einfachbindungscharakter“), während die Bindung zu dem nicht koordinierten Sauerstoff ($d = 139$ pm) verstärkt wird. In den Literaturbeispielen F_5SbOSO ($d_K = 145$, $d = 138$ pm)¹⁹⁾ und $\text{CH}_3\text{-O-SO}^+$ ($d_K = 149.1$, $d = 137.9$ pm)²⁰⁾ ist diese Unsymmetrie erwartungsgemäß wesentlich größer, d_K ist bedeutend länger, d wesentlich kürzer als im freien SO_2 ($d(\text{SO}) = 143.2$ pm)²¹⁾. In 4 ist sogar d_K gegenüber $d(\text{SO})$ etwas verkürzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

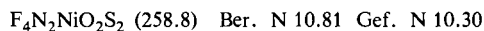
Alle Reaktionen wurden in den von uns beschriebenen druckfesten Glasgefäßen^{13,22)} in SO₂ als Lösungsmittel durchgeführt, die Handhabung aller Festkörper erfolgte in einer Trockenbox. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 (Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Die Ausgangsverbindungen **1a**–**c**^{1,2)} und **2** (R = CH₃)^{9,10)} wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Bis(schwefeldioxid)bis[tetrafluorobis(imidodifluorosulfato)arsenato]nickel(II) (**4**): Zu 0.6037 g (1.07 mmol) **1a** werden ca. 15 ml SO₂ und 0.4459 g (2.57 mmol) **2** kondensiert. Nach dem Auftauen rührt man 24 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgedampft. Beim Evakuieren i. Ölpumpenvak. schäumt das polymere As(F,NSOF₂)₅ auf und erstarrt glasartig am Gefäßrand. Dadurch läßt sich **4** mechanisch abtrennen. Das dunkelgrüne Produkt wird aus flüssigem SO₂ umkristallisiert. Zers.-P. 73°C, Ausb. 0.333 g (35%). – IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 1409 st, 1334 m, 1322 m, 1248 m, 1234 m, 1190 sst, 1153 m, 1144 m, 878 st, 869 st, 849 st, 720 m, 700 st, 678 m, 653 m, 583 m, 522 m, 385 m, 337 cm⁻¹ m.

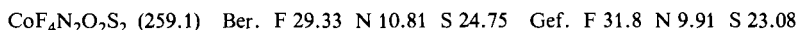


Nickel(II)-bis(imidodifluorosulfat) (**5a**) und *Cobalt(II)-bis(imidodifluorosulfat)* (**5b**) werden analog **4** dargestellt, es muß jedoch mindestens ein 6facher Überschuß an **2** eingesetzt werden. **5a** und **b** sind in SO₂ unlöslich, die Reinigung erfolgt durch Waschen mit SO₂.

5a (olivgrünes Pulver): Aus 0.2013 g (0.36 mmol) **1a** und 0.5971 g (3.45 mmol) **2** erhält man 0.0716 g (77%) **5a**. Zers.-P. 280°C. – IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 1398 sst, 1222 Sch, 1188 st, 1065 s, 813 st, 723 s, 602 m, 571 m, 548 s, 503 cm⁻¹ m.

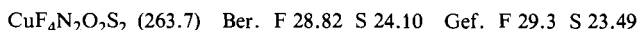


5b (lila Pulver): Aus 0.2981 g (0.53 mmol) **1b** und 0.5325 g (3.07 mmol) **2** erhält man 0.0471 g (34%) **5b**. Zers.-P. 245°C. – IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 1461 s, 1430 st, 1404 sst, 1207 Sch, 1191 st, 822 s, 801 st, 788 st, 722 s, 600 m, 579 m, 564 m, 501 cm⁻¹ m.

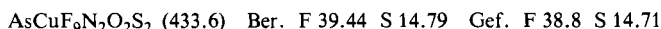


Kupfer-bis(imidodifluorosulfat) (**5c**): Zu 0.585 g (1.03 mmol) **1c** werden in ein zweiseitenkliges Reaktionsgefäß ca. 15 ml SO₂ und 0.7129 g (4.11 mmol) **2** kondensiert. Nach dem Auftauen rührt man 24 h bei Raumtemperatur. Vom abgesetzten Niederschlag wird in den anderen Schenkel des Reaktionsgefäßes dekantiert und der Niederschlag solange mit zurückkondensiertem SO₂ gewaschen, bis die überstehende Waschflüssigkeit farblos ist. Das Lösungsmittel wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgedampft. Man erhält 0.1181 g (44%) **5c**, das in SO₂ unlöslich ist. Das lösliche Reaktionsprodukt wird in ca. 15 ml SO₂ aufgenommen und die Lösung durch langsames Überkondensieren in den anderen Schenkel nahezu völlig eingeengt. Dabei fällt ein glasartig an der Wand des Reaktionsgefäßes haftender Niederschlag der Zusammensetzung Cu(NSOF₂)-(AsF₃NSOF₂) (**6**) aus, der schnell mit kaltem SO₂ gewaschen wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 0.0722 g (16%) analysenreines **6**.

5c (türkisfarbenes Pulver): Zers.-P. 165°C. – IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 1394 sst, 1208 st, 825 st, 721 s, 653 m, 617 m, 580 m, 505 cm⁻¹ m.



6 (hellblaugrüner Festkörper): Zers.-P. 87°C. – IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 1410 sst, 1398 sst, 1235 sst, 1198 sst, 1173 sst, 901 sst, 885 st, 873 sst, 858 sst, 717 st, 701 sst, 690 sst, 679 sst, 602 st, 596 m, 580 m, 520 st, 512 m, 444 s, 417 m, 378 m, 367 st, 357 st, 345 cm⁻¹ st.



Röntgenstrukturanalyse von 4*): Mit einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer ($\text{Mo-K}\alpha = 71.069$ pm) wurden zwischen 7 und 60° nach einem „Profile-Fitting“-Verfahren²³⁾ 9302 Reflexe gemessen, von denen 6658 symmetrieunabhängig waren. Der hohe lineare Absorptionskoeffizient $\mu = 44.17 \text{ cm}^{-1}$ und die Prismenform der Kristalle ($0.7 \times 0.36 \times 0.58 \text{ mm}$) machten eine empirische anisotrope Absorptionskorrektur erforderlich. Sie verbesserte den R -Faktor zwischen den symmetrieäquivalenten Reflexen von 0.069 auf 0.022 .

Direkte Methoden ergaben die Arsenpositionen; die Lagen der anderen Atome wurden mit anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und nach dem „Kleinste-Quadrate-Verfahren“ mit 5635 beobachteten Reflexen $F > 3\sigma(F)$ verfeinert (Tab. 3). Die endgültigen R -Werte waren $R = 0.0567$ und $R_w = 0.0565$; das Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0006(F_o)^2$ lieferte eine ebene Varianzanalyse.

Die Rechnungen wurden auf einem DG-Eclipse-Minicomputer durchgeführt, alle Programme von G. M. Sh. und W. Clegg, Göttingen, geschrieben.

Tab. 3. Atomkoordinaten von 4 ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
As(1)	4023 (1)	1839 (1)	526 (1)	As(2)	2709 (1)	50 (1)	3142 (1)
Ni	4495 (1)	1458 (1)	2595 (1)				
S (1)	1417 (1)	2070 (1)	1246 (1)	S (1a)	7115 (1)	1552 (1)	1638 (1)
S (2)	4730 (1)	-453 (1)	2026 (1)	S (2a)	2597 (1)	1709 (1)	4043 (1)
S (3)	5604 (2)	3453 (1)	2953 (1)	S (4)	7455 (2)	785 (1)	4260 (1)
F(11)	4324 (3)	2880 (2)	708 (2)	F (12)	3672 (3)	813 (2)	329 (2)
F(13)	2526 (3)	2060 (2)	-371 (2)	F (14)	5119 (4)	1842 (2)	-186 (2)
F(1a)	1062 (3)	2843 (2)	654 (2)	F (1b)	433 (3)	1510 (2)	545 (3)
F(1c)	7597 (3)	2311 (3)	1205 (3)	F (1d)	7399 (4)	954 (3)	934 (3)
F(21)	4048 (3)	-229 (2)	4106 (2)	F(22)	1480 (4)	2 (2)	3769 (2)
F(23)	2425 (3)	-978 (2)	2854 (2)	F (24)	1340 (3)	307 (2)	2189 (2)
F(2a)	2936 (4)	1299 (2)	4981 (2)	F (2b)	972 (3)	1643 (2)	3869 (3)
F(2c)	5135 (4)	-1197 (2)	2644 (4)	F (2d)	3563 (4)	-887 (3)	1305 (3)
N(1)	2949 (3)	1833 (2)	1405 (2)	N (1a)	5552 (3)	1596 (2)	1574 (2)
N(2)	4087 (4)	189 (2)	2478 (3)	N (2a)	3118 (4)	1188 (2)	3399 (2)
O(1)	819 (4)	2155 (3)	1973 (3)	O (1a)	8110 (4)	1388 (4)	2459 (4)
O(2)	5872 (4)	-266 (2)	1663 (3)	O (2a)	3009 (4)	2531 (2)	4170 (3)
O(3a)	4837 (3)	2708 (2)	2970 (2)	O (3b)	6718 (8)	3415 (5)	2533 (4)
O(4a)	6272 (3)	1271 (2)	3761 (2)	O (4b)	7665 (6)	32 (3)	3887 (4)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50261, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) C. D. Desjardins und J. Passmore, J. Fluorine Chem. **6**, 379 (1975).

2) P. A. W. Dean, J. Fluorine Chem. **5**, 499 (1975).

3) R. Mews, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 278.

4) B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **91**, 253 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 235 (1979); Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 1191 (1980); G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1191 (1980).

5) B. Buß, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 61.

6) R. Hoppenheit, W. Isenberg und R. Mews, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1116 (1982).

7) R. Mews und H. C. Brauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 126 (1978).

- 8) *H. C. Braeuer* und *R. Mews*, nicht veröffentlichte Ergebnisse. Die Struktur von $F_5AsN(CH_3)SOF_2$ wurde bestimmt: *S. Bellard*, *A. V. Rivera* und *G. M. Sheldrick*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **34**, 1034 (1978).
- 9) *K. Seppelt* und *W. Sundermeyer*, *Angew. Chem.* **82**, 931 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **10**, 419 (1971).
- 10) *O. Glemser*, *H. Saran* und *R. Mews*, *Chem. Ber.* **104**, 696 (1971).
- 11) Die angegebenen Frequenzbereiche gelten für verbrückende $NSOF_2$ -Gruppen, in rein ionischen Imidodifluorosulfaten findet man $\nu_{as}(NSO)$ 1450 – 1470, $\nu_{sym}(NSO)$ 1120 – 1130 cm^{-1} : *M. Feser*, *R. Höfer* und *O. Glemser*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **29**, 716 (1974).
- 12) *D. M. Byler* und *D. F. Shriver*, *Inorg. Chem.* **15**, 32 (1976).
- 13) *G. Hartmann*, *R. Froböse*, *R. Mews* und *G. M. Sheldrick*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1234 (1982).
- 14) *R. Mews* und *O. Glemser*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1973**, 823; *B. Buß*, *D. Altena*, *R. Mews* und *O. Glemser*, *Angew. Chem.* **90**, 287 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 280 (1978); *B. Buß* und *D. Altena*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 65 (1978).
- 15) *H. Oberhammer*, *O. Glemser* und *H. Klüver*, *Z. Naturforsch.*, Teil A **29**, 901 (1974).
- 16) *G. Henkel*, *H.-U. Höfs*, *B. Krebs*, *R. Mews*, *M. Schmidt* und *G. M. Sheldrick*, in Vorbereitung.
- 17) *O. Glemser*, *A. Müller*, *D. Böhler* und *B. Krebs*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 184 (1968).
- 18) *B. E. R. Schilling*, *R. Hoffmann* und *D. C. Lichtenberger*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 585 (1979).
- 19) *J. W. Moore*, *H. W. Baird* und *H. B. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1359 (1968).
- 20) *R. J. Gillespie*, *F. G. Riddell* und *D. R. Slim*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8069 (1976).
- 21) *A. H. Clark* und *B. Beagley*, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2216 (1971); *J. Haase* und *M. Winnewisser*, *Z. Naturforsch.*, Teil A **23**, 61 (1968); *J. K. G. Watson*, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 479 (1973).
- 22) *Fa. Rettberg* oHG, Göttingen, Rudolf-Diesel-Straße.
- 23) *W. Clegg*, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **37**, 22 (1981).

[195/82]