

## Notizen

### Kristallstruktur von 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroarsenat

Jochen Antel, Klaus Harms, Peter G. Jones, Rüdiger Mews,  
George M. Sheldrick\* und Alfred Waterfeld

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

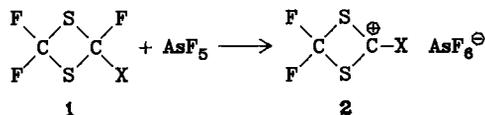
Eingegangen am 20. Mai 1985

#### Crystal Structure of 2,4,4-Trifluoro-1,3-dithietan-2-ylum Hexafluoroarsenate

Crystals of  $[\text{F}_2\text{CS}_2\text{CF}]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  are orthorhombic, space group  $Pm\bar{m}n$ , with  $a = 764.9(1)$ ,  $b = 831.7(1)$ ,  $c = 690.3(1)$  pm. The cation possesses  $mm$  symmetry and does not show any short intermolecular interactions. The C–F and C–S bonds to the cationic carbon are significantly shorter than the other C–F and C–S bonds. The anion exhibits twofold disorder.

Carbokationen besitzen für die präparative organische Chemie eine große Bedeutung<sup>1</sup>, der Nachweis dieser häufig nur als Zwischenstufe auftretenden Spezies erfolgte hauptsächlich durch NMR-Spektroskopie. Wegen der Instabilität vieler Vertreter dieser Substanzklasse liegen bisher kaum Strukturuntersuchungen vor. Eine Stabilisierung des Carbeniumzentrums wird durch Heterosubstituenten mit +M-Effekt erreicht, bei den Halogenen übertrifft dieser lediglich beim Fluor den destabilisierenden –I-Effekt<sup>2</sup>.

Aus der Umsetzung der fluorierten Dithietane **1** mit  $\text{AsF}_5$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  konnten wir stabile Halogen-1,3-dithietan-Salze isolieren<sup>3</sup>; in dem System **1b** oder **1c** und  $\text{AsF}_5$  sind die Chlor- (**2b**) bzw. Brom-Carbenium-Salze (**2c**) die stabilen Endprodukte.



**1a–c, 2a–c:** X = F, Cl, Br

Strukturuntersuchungen an diesen Salzen sollten den Einfluß der Substituenten auf das Carbeniumzentrum erkennen lassen. Interessant erschien auch die Frage, ob und wie weit Anionen-Kationen-Wechselwirkungen im Festkörper zu beobachten sind. Hier wird über die Struktur von **2a** berichtet.

Röntgenstrukturanalyse<sup>4</sup>: **2a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pm\bar{m}n$  mit  $a = 764.9(1)$ ,  $b = 831.7(1)$ ,  $c = 690.3(1)$  pm,  $V = 0.4391 \text{ nm}^3$ ,  $D_{\text{ber}} = 2.526 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\mu = 44.2 \text{ cm}^{-1}$  für zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Von einem Kristall ( $0.19 \times 0.85 \times 0.23$  mm) wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung im Profil-Fitting-Verfahren<sup>5)</sup> 5809 Reflexe bis  $2\Theta = 50^\circ$  vermessen (halbe Ewaldkugel); empirische Absorptionskorrektur, nach Datenreduktion ergab einen Datensatz von 445 unabhängigen Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Die Struktur wurde mit Hilfe einer automatischen Patterson-Interpretation gelöst und anisotrop auf  $R = 0.045$  ( $R_w = 0.048$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2$ ) verfeinert. In Tab. 1 sind die Atomparameter aufgeführt; Abb. 1 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsellipsoide. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in der Legende zu Abb. 1 eingetragen.

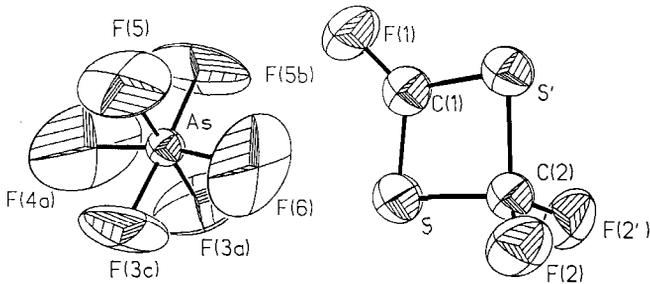


Abb. 1. Die Formeleinheit von **2a** mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsellipsoiden. Eine Komponente des zweifach ungeordneten Anions wird nicht gezeigt.

**Bindungslängen:** F(2)–C(2): 129.4(7) pm, C(2)–S: 184.8(6) pm, C(1)–S: 168.1(6) pm, C(1)–F(1): 124.8(12) pm

**Bindungswinkel:** F(2)–C(2)–F(2'): 110.7(8)°, F(2)–C(2)–S: 112.6(2), C(2)–S–C(1): 78.4(4)°, S'–C(2)–S: 95.0(4)°, S'–C(1)–S: 108.3(6)°

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) sowie anisotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **2a**

Der Temperaturfaktorenexponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{13})$

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As	7500	2500	6564(1)	43(1)	57(1)	45(1)	0	0	0
S	4281(3)	2500	1513(2)	56(1)	97(1)	67(1)	0	-3(1)	0
C(1)	2500	2500	2940(15)	70(5)	61(5)	53(5)	0	0	0
F(1)	2500	2500	4747(9)	105(5)	150(6)	51(3)	0	0	0
C(2)	2500	2500	-297(13)	64(5)	70(5)	48(4)	0	0	0
F(2)	2500	3781(7)	-1362(6)	116(4)	105(4)	67(3)	28(2)	0	0
F(3)	6219(19)	3852(15)	5567(22)	203(12)	165(10)	179(13)	48(9)	-73(10)	81(10)
F(4)	6073(143)	2500	8257(42)	184(21)	730(61)	147(18)	0	126(17)	0
F(5)	6298(21)	3821(14)	7689(29)	198(12)	117(7)	226(14)	-60(9)	86(11)	55(8)
F(6)	6235(36)	2500	4688(37)	189(19)	467(44)	161(19)	0	-139(18)	0

## Diskussion

Sowohl das Kation als auch das Anion von **2a** weisen kristallographische  $mm$ -Symmetrie auf, wobei das Anion ungeordnet ist. Berechnungen mit verschiedenen Librationsmodellen ergaben Schwingungskorrekturen von etwa +3 pm für (C–S), +5 pm für (C–F) und +20 pm für (As–F), die aber in der Tabelle nicht aufgeführt sind. Der  $C(sp^2)$ –S-Abstand ist 17 pm kürzer als die  $C(sp^3)$ –S-Bindung, und auch der  $S$ – $C(sp^2)$ – $S$ -Winkel ist gegenüber dem  $S$ – $C(sp^3)$ – $S$ -Winkel um  $13.3^\circ$  aufgeweitet. Zusammen mit der ebenfalls kürzeren (5 pm) kationischen C–F-Bindung deuten diese Befunde auf  $\pi\pi \rightarrow \pi\pi$ -Rückbindungen im Kation hin. Verkürzte C–S- und C–F-Bindungen wurden auch im  $[(Ph_3P)_2PtS_2CF]^{\oplus 6}$

und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{SCH}_3)_2]^{\oplus 7)}$  gefunden und als Indikator für eine Delokalisation der nichtbindenden Elektronenpaare des Schwefels im Kation angesehen<sup>7)</sup>. Ein Vergleich mit Elektronenbeugungsdaten<sup>8)</sup> der Ausgangssubstanz  $\text{F}_2\text{CS}_2\text{CF}_2$  zeigt, daß der C—S—C-Winkel gegenüber dem entsprechenden Winkel im Kation  $4.3^\circ$  größer ist. Außerdem findet man einen etwa  $4^\circ$  größeren F—C(sp<sup>3</sup>)—F-Winkel als in **2a**.

- 
- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Carbonium Ions (Edit. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. 1—5, Wiley Interscience, New York—London 1968—1976. — <sup>1b)</sup> G. A. Olah, Chem. Scr. **18**, 97 (1981).
- <sup>2)</sup> T. T. Tidwell, Angew. Chem. **96**, 16 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 20 (1984).
- <sup>3)</sup> A. Waterfeld und R. Mews, Chem. Ber. **118**, 4997 (1985), vorstehend.
- <sup>4)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 517, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>5)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).
- <sup>6)</sup> J. A. Evans, M. J. Hacker, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell und J. Stocks, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 72.
- <sup>7)</sup> L. Hevesi, S. Desauvage, B. Georges, G. Evrard, A. Michel, S. Harkema und G. J. van Hummel, J. Am. Chem. Soc. **106**, 3784 (1984).
- <sup>8)</sup> J. F. Chang und K. C. Lu, J. Phys. Chem. **81**, 1682 (1977).

[107/85]