

Hexakoordinierte Schwefel(VI)- und Ψ -hexakoordinierte Schwefel(IV)-Anionen

Werner Heilemann^a, Rüdiger Mews^{*a}, Siegfried Pohl^b und Wolfgang Saak^b

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, NW 2^a,
Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg^b,
Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 22. September 1988

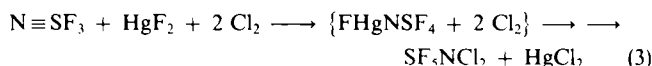
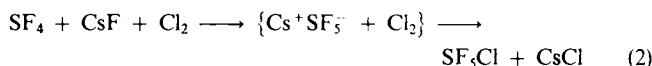
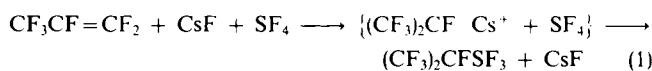
Keywords: Pentafluorooxosulfate ion / Sulfur anions, fluorine-containing / Sulfur tetrafluoride derivatives /
Tris(dimethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{OSF}_5^-$ (**3**) wurde aus OSF_4 und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+ \text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ („TAS-Fluorid“, **1**) dargestellt. Aus SF_4 , CF_3SF_3 , $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$ und **1** entstehen $\text{TAS}^+\text{SF}_5^-$ (**5a**), $\text{TAS}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ (**5b**) und $\text{TAS}^+(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_4^-$ (**5c**). Die spektroskopischen Daten dieser Salze und die Kristallstruktur von **3** werden mitgeteilt.

Hexacoordinated Sulfur(VI) and Ψ -Hexacoordinated Sulfur(IV) Anions

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{OSF}_5^-$ (**3**) was prepared from OSF_4 and $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+ \text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ („TAS fluoride“, **1**). From **1** and SF_4 , CF_3SF_3 , and $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$, $\text{TAS}^+\text{SF}_5^-$ (**5a**), $\text{TAS}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ (**5b**), and $\text{TAS}^+(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_4^-$ (**5c**) were obtained. Spectroscopic data of these salts and the crystal structure of **3** are reported.

Fluorid-Ionen-katalysierte Reaktionen spielen in der Fluor-Chemie eine große Rolle; anionische Zwischenstufen werden bei nucleophilen Substitutionen, oxidativen Additionen oder bei der Sättigung von Mehrfachbindungen postuliert¹⁻³ [Gl. (1)–(3)].



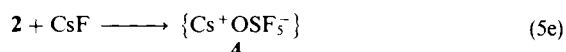
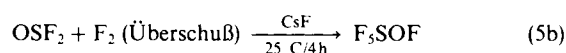
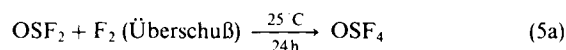
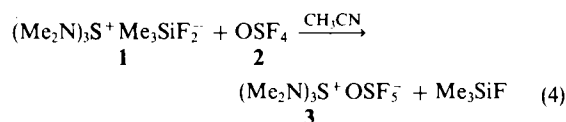
Als Fluorid-Ionen-Donator ist zumeist CsF eingesetzt worden; bei Verwendung von HgF_2 sollten die Zwischenprodukte mehr kovalenten Charakter besitzen.

Die geringere Gitterenergie des CsF im Vergleich zu den anderen Alkalimetallfluoriden und die schwächer polarisierende Wirkung des großen Kations, tragen zur Stabilisierung der ionischen Zwischenstufen bei. Noch besser geeignet für die Erzeugung fluorierter Anionen ist TAS-Fluorid [Tris(dialkylamino)sulfonium-difluorotrimethylsilicat, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+ \text{Me}_3\text{SiF}_2^-$]⁴. TAS-Salze lassen sich in homogener Phase erzeugen, sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und aus diesen umkristallisierbar⁵.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und Struktur von $\text{TAS}^+\text{OSF}_5^-$ (**3**) sowie über die Salze $\text{TAS}^+\text{SF}_5^-$ (**5a**), $\text{TAS}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ (**5b**) und $\text{TAS}^+(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_4^-$ (**5c**).

A. TAS-Pentafluorooxosulfat(VI), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{OSF}_5^-$ (**3**)

Durch Zugabe eines geringen Überschusses an OSF_4 zu einer homogenen Lösung von TAS-Fluorid in CH_3CN läßt sich $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{OSF}_5^-$ (**3**) erzeugen. Nach Zugabe von Diethylether fällt das gewünschte Produkt **3** als farbloser Festkörper quantitativ in analysenreiner Form an. Auf diesem Wege lassen sich auch Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten [Gl. (4)].



Erste sichere Hinweise auf die Existenz des OSF_5^- -Ions stammen von Ruff und Lustig⁶. Bei der Umsetzung von OSF_2 mit überschüssigem F_2 erhielten sie OSF_4 [Gl. (5a)], in Anwesenheit von CsF bildet sich quantitativ F_5SOF [Gl. (5b)]. ClF reagiert nicht mit **2** bei Raumtemperatur [Gl. (5c)]; in Gegenwart von CsF konnte F_5SOCl in 97proz. Ausbeute isoliert werden⁷ [Gl. (5d)]. Plausibel ist die Bildung der Pentafluorsulfanylhypohalogenite gemäß (5b) bzw. (5d), wenn das OSF_5^- -Anion als Zwischenprodukt angenommen wird. Der eindeutige Nachweis dieses Anions gelang über das ¹⁹F-NMR-Spektrum⁸. Ebenfalls eindeutig nachgewiesen wurde die Bildung von **4** mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie durch Christie et al.⁹ [Gl. (5e)]. Bei diesen Versuchen wurde jedoch auch gezeigt, daß die heterogene Reaktion von **2** mit CsF nicht zu reinem **4** führt. Das gewünschte Produkt ist auch bei Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen (90°C, 5d) zu mehr als zehn Prozent durch CsF verunreinigt⁹, mit KF wird keine Salzbildung beobachtet.

IR- und NMR-Spektren des OSF_5^- -Anions in **3** und **4** stimmen weitgehend überein (s. Tab. 1) – ein Zeichen für keine (oder ähnliche) Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation in den beiden genannten Fällen. Bestätigt wird dieses durch die Strukturbestimmung an **3** (s. u.), die kür-

zesten Abstände zwischen den Gegenionen liegen außerhalb der Summe der van der Waalschen Radien.

Tab. 1. IR- und NMR-spektroskopische Daten von $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^-$ (4) und $\text{TAS}^+\text{OSF}_5^-$ (3)

	ν, δ [cm^{-1}]		δ (ppm), J [Hz]		
	4 ⁹⁾	3	4 ⁸⁾	3	
$\nu(\text{SO})$	1154 (vs)	1152 s	138.8	133.8	$\delta(\text{F}_{\text{eq}})$
$\nu(\text{SF})$	735 (vs)	723 vs			
$\nu_s(\text{SF}_4)$	697 (m)	689 m	94.9	91.8	$\delta(\text{F}_{\text{ax}})$
$\delta_s(\text{SF}_4)$	506 (s)	a)			
$\nu_{\text{as}}(\text{SF}_4)$	785 (br. vs)	766 (sh)	161	162.5	$^2J(\text{F}_{\text{eq}}, \text{F}_{\text{ax}})$
$\delta(\text{FSF}_4)$	530 (sh)	a)			
$\delta_{\text{as}}(\text{SF}_4)$	325 (mw)	b)			

a) Überlagerung durch TAS^+ -Schwingung. — b) Außerhalb des Meßbereichs.

Strukturbestimmung an Tris(dimethylamino)sulfonium-pentafluorooxosulfat(VI) (3)

In Tab. 2 sind die wichtigsten Abstände und Winkel im Anion (A) und Kation (K) angegeben, in Tab. 3 die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren.

Tab. 2. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°] im Anion (A) und im Kation (K) von 3 mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

		unkorr.	corr. a)			
A	S1 - F1	154.2(5)	162.1	F2 - S1 - F3	86.1(4)	
	S1 - F2	159.7(5)	163.3	F2 - S1 - F4	90.8(4)	
	S1 - F3	158.5(6)	164.5	F2 - S1 - F5	85.8(4)	
	S1 - F4	154.1(7)	160.5	F2 - S1 - O1	90.8(4)	
	S1 - F5	156.8(7)	163.2	F3 - S1 - F4	88.1(5)	
	S1 - O1	153.0(7)	156.7	F3 - S1 - F5	88.3(3)	
	F1 - S1 - F2	174.7(4)		F3 - S1 - O1	176.9(5)	
	F1 - S1 - F3	88.9(4)		F4 - S1 - F5	175.2(5)	
	F1 - S1 - F4	90.9(5)		F4 - S1 - O1	91.5(4)	
	F1 - S1 - F5	92.2(4)		F5 - S1 - O1	91.9(5)	
	F1 - S1 - O1	94.2(5)				
	K	S2 - N1	169.7(5)		N1 - S2 - N2	99.4(4)
		S2 - N2	161.3(7)		N1 - S2 - N3	99.0(4)
		S2 - N3	160.4(7)		N2 - S2 - N3	115.0(3)
N1 - C1		147.3(10)		S2 - N1 - C1	110.7(5)	
N1 - C2		146.9(11)		S2 - N1 - C2	111.4(6)	
N2 - C5		143.6(11)		C1 - N1 - C2	111.4(5)	
N2 - C6		148.5(11)		S2 - N2 - C5	124.1(6)	
N3 - C3		147.2(11)		S2 - N2 - C6	113.8(6)	
N3 - C4		146.7(11)		C5 - N2 - C6	115.7(8)	
				S2 - N3 - C3	124.6(7)	
				S2 - N3 - C4	115.7(6)	
				C3 - N3 - C4	114.8(8)	

a) Bindungslängenkorrektur nach Lit.^{12a)}

Die Struktur von 3 (Abb. 1) enthält isolierte $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ -Kationen und SF_5O^- -Anionen. Die geometrischen Parameter des Sulfonium-Kations in 3 entsprechen denen in anderen TAS-Salzen. In allen bisher bekannten Beispielen^{4b,10,11)} liegen zwei nahezu identische Me_2N -Gruppen (mit fast planar koordiniertem Stickstoff und relativ kurzen S-N-Abständen) und eine senkrecht dazu stehende Me_2N -Gruppe vor (mit pyramidal koordiniertem Stickstoff und langer S-N-Bindung). Die Bindungsverhältnisse in diesen Kationen sind ausführlich diskutiert worden^{4b)}. Einen weiteren interessanten Aspekt dieses Kations zeigt die Stereo-

darstellung der Struktur in Abb. 2. Die Protonen der Methyl-Gruppen sind dem freien Elektronenpaar am Schwefel zugewendet.

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von 3 mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	3794(3)	420(0)	7937(2)	59(1)
S(2)	812(3)	601(3)	3383(1)	43(1)
F(1)	1453(9)	298(9)	8214(7)	141(4)
F(2)	6259(7)	608(8)	7789(5)	100(3)
F(3)	4078(11)	1481(7)	9054(8)	120(4)
F(4)	3170(14)	1370(7)	6783(7)	120(4)
F(5)	4580(13)	-473(7)	9165(8)	126(4)
O(1)	3643(13)	-591(6)	6841(9)	91(4)
N(1)	-1589(8)	434(8)	3980(5)	49(3)
N(2)	979(12)	-688(7)	2626(9)	62(4)
N(3)	249(12)	1709(7)	2325(8)	54(4)
C(1)	-1589(16)	-633(8)	4897(10)	65(4)
C(2)	-2197(15)	1522(8)	4706(12)	67(4)
C(3)	-1554(15)	1733(10)	1191(10)	77(5)
C(4)	2048(14)	2484(8)	2083(9)	69(4)
C(5)	-636(17)	-1174(8)	1591(11)	81(5)
C(6)	3198(15)	-1062(10)	2489(11)	87(5)

Die Sauerstoff- und Fluor-Positionen im Anion können röntgenographisch nicht unterschieden werden. Die nach Lit.^{12a)} korrigierten Bindungslängen (s. Tab. 2) zeigen, daß einer der Abstände signifikant verkürzt ist. Die getroffene Zuordnung scheint daher sinnvoll. Eine teilweise Fehlordnung des Sauerstoff-Atoms über die sechs möglichen Positionen im Anion — eventuell mit unterschiedlichen Anteilen — kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Das Ergebnis ist jedoch vernünftig, wie der Vergleich mit den Strukturdaten des SF_5^- -Anions¹³⁾ und denen der isoelektronischen Verbindungen IOF_5 ¹⁴⁾ und IF_5 ¹⁵⁾ zeigt (s. Tab. 4).

In allen Fällen sind die equatorialen Fluor-Atome durch eine 3-Zentren-4-Elektronen(3z-4e)-(F-A-F)-Bindung an das Zentralatom A gebunden¹⁶⁾, für diese recht schwachen Bindungen wird ein großer A-F-Abstand erwartet. Die axiale A-F-Bindung im SF_5^- bzw. IF_5 ist als normale 2z-2e-Bindung erheblich kürzer als $d(\text{A}-\text{F}_{\text{eq}})$. Dieser Effekt

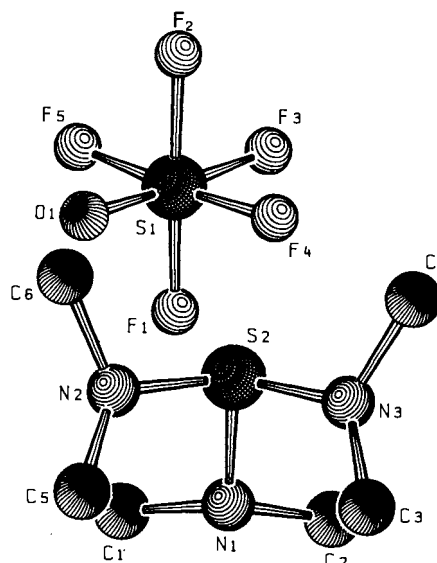
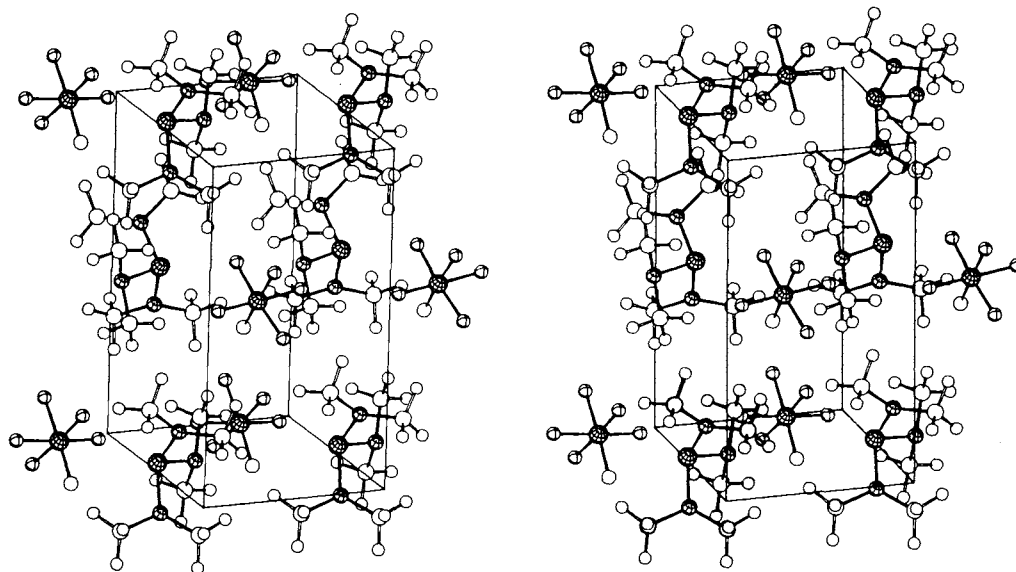


Abb. 1. Anion und Kation von 3 mit Atombezeichnungen (ohne H-Atome, SCHAKAL-Plot³²⁾)

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 3 (SCHAKAL-Plot³²⁾)

scheint bei den leichteren Atomen wesentlich stärker ausgeprägt zu sein¹³⁾.

Tab. 4. Gemittelte Abstände [pm] in den Anionen SF_5^- bzw. OSF_5^- und den isoelektronischen Spezies IF_5 bzw. OIF_5

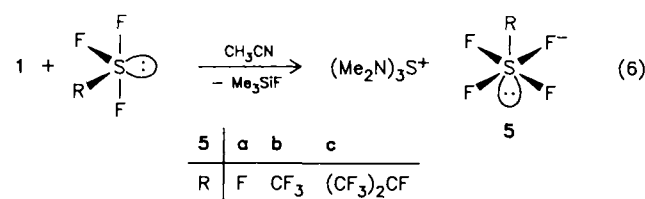
	$d(A-F_{ax})$	$d(A-F_{eq})$	$d(A-O)$	Lit.
SF_5^-	155.9	171.8		13)
OSF_5^-	164.5	162.3 ± 0.6	156.7	diese Arbeit
IF_5	186.4	186.9		15)
OIF_5	186.3	181.7	171.5	14)

In den OAF_5 -Derivaten ist auch die axiale Bindung Teil eines 3z-4e-Bindungssystems. Der *trans*-gebundene Sauerstoff bewirkt, daß $d(A-F_{ax})$ den Abstand $d(A-F_{eq})$ übertrifft. Der hier vorliegenden Strukturuntersuchung nach ist diese Differenz im OSF_5^- -Anion nur gering (für kovalente $ROSF_5$ -Derivate trifft dieses ebenfalls zu¹⁷⁾). Die aus den Schwingungsspektren errechneten Kraftkonstanten stehen mit den ermittelten Strukturdaten in Einklang [$f(S-F_{ax}) = 360$ N/m, $f(S-F_{eq}) = 375$ N/m⁹⁾ im OSF_5^- -Anion]. Diese Kraftkonstanten reflektieren auch die relativ geringe S-F-Bindungsstärke [$f(S-F) = 544.5$ N/m¹⁸⁾, $d(S-F) = 156.4$ pm¹⁹⁾ in SF_6]. Im Vergleich zum SF_5^- tritt im OSF_5^- , also beim Übergang von S(IV) zu S(VI), die erwartete Verkürzung der miteinander vergleichbaren equatorialen Bindungsabstände ein.

Der S-O-Abstand wird beim Übergang von dem neutralen OSF_4 zu OSF_5^- von 140.3 pm²⁰⁾ auf 156 pm aufgeweitet. Neben der negativen Ladung trägt die Veränderung der Bindungsverhältnisse (2z-2e- \rightarrow 3z-4e-Bindung) zu dieser Verlängerung bei. Die für die S-O-Bindung im OSF_5^- berechnete, relativ kleine Kraftkonstante [$f(S-O) = 646$ N/m] steht in Übereinstimmung mit diesen Befunden.

B. TAS-Pentafluorosulfat(IV), $(Me_2N)_3S^+SF_5^-$ und TAS-S-Perfluoralkyltetrafluorosulfate $(Me_2N)_3S^+R_fSF_4^-$ [$R_f = CF_3, (CF_3)_2CF$]

Analog zur Umsetzung nach Gl. (4) lassen sich aus Ψ -pentakoordinierten Schwefel(IV)-Verbindungen die entsprechenden hexakoordinierten Anionen darstellen²¹⁾ [Gl. (6)].



Das Pentafluorosulfat(IV)-Anion SF_5^- ist seit längerer Zeit als Zwischenprodukt bekannt²²⁾ und es liegen schwingungsspektroskopische Untersuchungen vor²³⁾. In analysereiner Form sind SF_5^- -Salze jedoch nicht durch Umsetzung von Metallfluoriden mit SF_4 erhältlich. Geeignete Einkristalle von $Rb^+SF_5^-$ für eine Röntgenstrukturanalyse wurden etwas unerwartet aus der Zersetzung des Carbenium-Salzes $Rb^+SF_5-C(CF_3)_2^-$ erhalten¹³⁾.

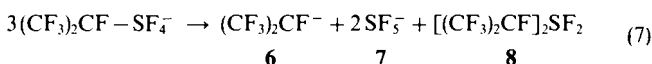
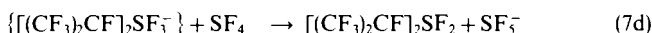
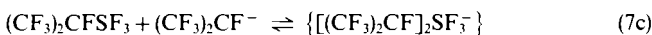
Die Struktur der Salze 5 geht eindeutig aus den NMR-Spektren hervor (Tab. 5). Erstmals wird bei $TAS^+SF_5^-$ im ¹⁹F-NMR-Spektrum das AX_4 -Aufspaltungsmuster für die Schwefel-gebundenen Fluor-Atome gefunden.

Tab. 5. NMR-Daten Ψ -hexakoordinierter Schwefel-Fluor-Anionen in 5

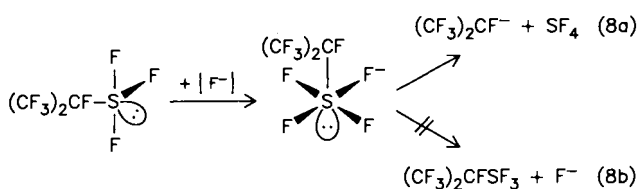
R	$\delta(R)$ (ppm)	$\delta(SF_4)$ (ppm)	$J(R,SF_4)$ [Hz]
F	90.7	59.8	44.8
CF_3	-67.8	15.7	20.0
$CF(CF_3)_2$	-143.5 (CF)	32.4	12.0 (CF, SF_4)
	-66.2 (CF_3)		12.2 (CF_3,SF_4)

Die Kopplungskonstante $^2J(\text{F},\text{F})$ ist mit 44.8 Hz recht klein, jedoch liegt $^2J(\text{F},\text{F})$ in neutralen – allerdings Ψ -pentakoordinierten – S(IV)-Derivaten nicht wesentlich höher (50–70 Hz)²⁴. Sowohl für **5b** als auch **5c** wird nur ein SF-Signal gefunden; nur das Isomere mit axialer R_f -Gruppe ist nachweisbar.

Während **5a** und **5b** auch bei Raumtemperatur in Lösung stabil sind, zersetzt sich **5c** sogar im Festkörper rasch. Aus den NMR-Untersuchungen ergibt sich ein Zerfallsmechanismus entsprechend Gl. (7a)–(7d).



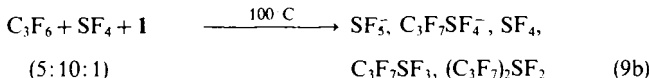
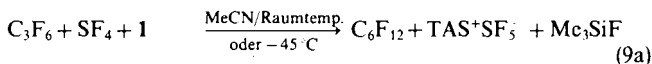
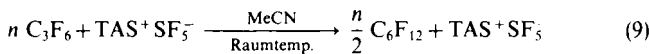
Als Endprodukte lassen sich **7** und **8** nachweisen; ein Dublett bei $\delta = -78.3$ und ein Septett bei $\delta = -140.6$ [$J(\text{F},\text{F}) = 6.7$ Hz] ordnen wir dem Anion **6** zu. Als stabil sind bisher nur tertiäre Perfluorcarbanionen bekannt; das bei dem obigen Zerfall auch beobachtete C_6F_{13} [$(\text{CF}_3)_2\text{CCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3^-$] entsteht aus **6** und $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ (bei der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ mit TAS-Fluorid wurde ausschließlich C_6F_{13} beobachtet, kein **6**)²⁵. Die Zerfallsreaktion nach Gl. (7) zeigt einerseits, daß nicht nur F^- , sondern auch Perfluorcarbanionen als Abgangsgruppen fungieren können, andererseits zeigt das Auftreten von **8** bei der Zersetzung bereits wenig oberhalb 0°C die hohe Reaktivität von **6**. Fluoro-Anionen wie $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{SF}_4^-$ lassen sich als stabilisierte Übergangszustände der $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution auffassen [Gl. (8a), (8b)].



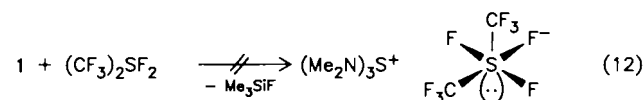
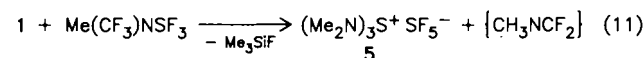
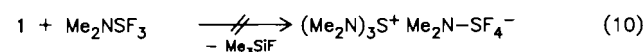
Dargestellt wird $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$ in Umkehrung der Reaktion nach Gl. (8) aus SF_4 und $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ unter CsF-Katalyse¹¹. Auch hier ist $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_4^-$ als Zwischenprodukt anzunehmen. In diesem Fall kann jedoch Zerfall zu $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$ und F^- erfolgen, da das Fluorid-Ion im CsF-Gitter stabilisiert wird. Bei einem analogen Zerfall von $\text{TAS}^+(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_4^-$ in Lösung müßte freies F^- [als $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{F}^-$] entstehen, das als solches nicht existenzfähig zu sein scheint. Äußerst schwache Fluorid-Ionen-Akzeptoren – wie das Me_3SiF im TAS-Fluorid – nehmen dieses Fluorid-Ion auf.

Die in Gl. (7) als stabil beschriebenen Endprodukte **6–8** sind deshalb stabil, weil **6** und **7** ohne die Gegenwart von Akzeptoren nicht zerfallen können und **8** keine F^- -Akzeptoreigenschaften zeigt (s.u.). Das komplexe Zusam-

enspiel von Anionenbildung und Reaktivität der SF- und CF-Verbindungen in dem System TAS-Fluorid/ $\text{SF}_4/\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ zeigen Gl. (9), (9a) und (9b).



Die Bildung Ψ -hexakoordinierter Schwefel(IV)-Anionen scheint auf die in Gl. (6) angegebenen Verbindungssysteme beschränkt zu sein. Dialkylamino-Gruppen vermindern die F^- -Akzeptorfähigkeit des zentralen Schwefels so stark, daß keine Anionenbildung beobachtet wird [Gl. (10)].



Bei der Umsetzung von TAS-Fluorid mit $\text{Me}(\text{CF}_3)\text{NSF}_3$ wird $\text{TAS}^+\text{SF}_5^-$ isoliert [evtl. aus intermediär gebildetem $\text{Me}(\text{CF}_3)\text{NSF}_4^-$ durch β -Fluorid-Ionen-Übertragung, Gl. (11)].

Die F^- -Akzeptorfähigkeit des zentralen Schwefels wird durch Einführung einer CF_3 -Gruppe erhöht²¹, eine zweite – wie im $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ – sollte diesen Effekt noch verstärken. Wir konnten jedoch keine Wechselwirkung zwischen **1** und $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ beobachten [Gl. (12)]. Im $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_3^-$ -Ion wäre die axiale CF_3 -Gruppe (*trans*-ständig zum freien Elektronenpaar) durch eine normale 2z-2e-Bindung an das Zentralatom gebunden, die equatoriale CF_3 -Gruppe wäre über eine 3z-4e-(C–S–F)-Bindung mit dem zentralen Schwefel verknüpft. Aufgrund der geringen Elektronegativität des Kohlenstoffs scheint diese Art der Bindung in Anionen nicht möglich zu sein¹⁶. Die geringe Reaktivität von $(\text{R})_2\text{SF}_2$ gegenüber Nucleophilen, deren Angriff auf den zentralen Schwefel der Primärschritt einer $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution wäre, bestätigt die obigen Befunde.

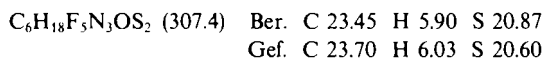
Dem Land Bremen (Förderung durch die FNK) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ebenso danken wir Herrn W. Zolke (Universität Göttingen) für die Aufnahme der NMR-Spektren von **3** und **5b**.

Experimenteller Teil

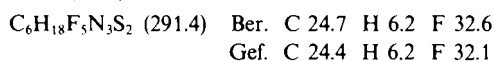
Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Feststoffen und Herstellen von IR-Verreibungen erfolgte in einer Trockenbox mit Stickstoff-Atmosphäre. Für die Umsetzungen bzw. Umkristallisationen wurden druckfeste Schlenk-Apparaturen²⁶ benutzt. Die Darstellung der

Ausgangsverbindungen $\text{OSF}_4^{27)}$, $\text{SF}_4^{28)}$, $\text{CF}_3\text{SF}_3^{29)}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3^{1)}$ und TAS-Fluorid^{4,5)} erfolgte nach Literaturvorschriften. — NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$): Bruker WP 80SY bzw. AM 250. — IR-Spektren: Nicolet-DX-55-FT Spektrometer (Nujol- bzw. Kell-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten). Die Banden für das TAS^- -Ion ($\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ sh, 2985 sh, 2945 sh, 2923 m, 2895 m, 2855, 2821 w, 2812 sh, 1486 sh, 1472 m, 1452 m, 1417 m, 1378 m, 1267 s, 1206 vs, 1155 sh, 1092 sh, 1064 s, 1037 s, 967 sh, 953 vs, 906 vs, 720 vs, 688 w, 665 sh, 628 sh, 518 w, 443 sh, 436 w) sind bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen fortgelassen. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

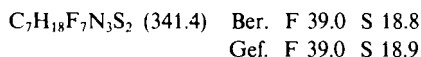
Tris(dimethylamino)sulfonium-pentafluorooxosulfat (3): In einer Schlenk-Apparatur wurden 1.78 g (6.47 mmol) TAS-Fluorid in 5 ml CH_3CN gelöst und bei -196°C 1.10 g (8.87 mmol) OSF_4 hinzukondensiert, worauf die Reaktionsmischung 10 min bei -30°C gerührt wurde. Bei dieser Temp. wurden 20 ml Diethylether hinzukondensiert; **3** fiel als farblosener Festkörper in quantitativer Ausbeute (1.99 g) an, Zers.-P. 240°C . — IR (OSF_5^-): $\nu = 1152 \text{ cm}^{-1}$ s, 766 s, 723 vw, 689 m, 602 mw, 494 w. — NMR ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$): ^{19}F : $\delta(\text{SF}_{\text{eq}}) = 133.8$, $\delta(\text{SF}_{\text{ax}}) = 91.8$, $^2J(\text{F},\text{F}) = 162.5 \text{ Hz}$; ^1H : $\delta(\text{CH}) = 2.94$.



Tris(dimethylamino)sulfonium-pentafluorosulfat (IV) (5a): Analog zur Darstellung von **3** wurden aus 0.68 g (2.47 mmol) **1** und 0.42 g (3.90 mmol) SF_4 0.72 g **5a** in quant. Ausb. gebildet (bez. auf **1**), Schmp. 180°C . — IR (SF_5^-): $\nu = 790 \text{ cm}^{-1}$ m, 576 s, 455 m, 430 m. — ^{19}F -NMR ($\text{CD}_3\text{CN}/30\% \text{ TAS-Fluorid}$, -45°C): $\delta(\text{F}_{\text{ax}}) = 90.7$ (quint), $\delta(\text{F}_{\text{eq}}) = 59.8$ (d), $^2J(\text{F},\text{F}) = 44.8 \text{ Hz}$, (Raumtemp.): $\delta(\text{SF}_3) = 61.1$ (br. s).



Tris(dimethylamino)sulfonium-trifluormethyltetrafluorosulfat (IV) (5b): Analog **3** wurden aus 0.89 g (3.2 mmol) **1** und 0.82 g (5.2 mmol) CF_3SF_3 1.09 g **5b** in quant. Ausb. gebildet. Die Reaktionszeit betrug 15 min bei -10°C , Schmp. 138°C . — IR (CF_3SF_4^-): $\nu = 1140 \text{ cm}^{-1}$ vs, 764 w, 630 m, 570 sh, 535 vs, 453 s. — ^{19}F -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$, -90°C): $\delta(\text{SF}) = 14.9$ (s), $\delta(\text{CF}) = -67.8$ (s) (völlig reine Probe ohne F^- -Zusatz), $\delta(\text{SF}) = 15.7$ (quart), $\delta(\text{CF}) = -67.8$ (quint), $^3J(\text{F},\text{F}) = 20.0 \text{ Hz}$. ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta(\text{CH}) = 2.85$.



Tris(dimethylamino)sulfonium-perfluorisorpropyltetrafluorosulfat (IV) (5c): Analog **3** wurden aus 2.12 g (7.71 mmol) **1** und 2.50 g (10.0 mmol) $\text{C}_3\text{F}_7\text{SF}_3$ 3.13 g (92%) **5c** dargestellt. Die Reaktionszeit betrug 5 min bei Raumtemp. **5c** zersetzt sich langsam in isoliertem Zustand, rasch in CH_3CN -Lösung bei Raumtemp. Die eindeutige Charakterisierung erfolgte durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie. — ^{19}F -NMR: Frisch synthetisiertes **5c** wird rasch mit **1** (ca. 20%) versetzt, CD_3CN und CFCl_3 werden i. Vak. bei -196°C hinzukondensiert, und die Probe wird bei -40°C vermessen. Neben dem Signal des $\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ -Ions [$\delta(\text{SiF}) = -61$ (br. s)] werden nur die dem $\text{C}_3\text{F}_7\text{SF}_4^-$ -Ion zuzuordnenden Signale beobachtet: $\delta(\text{SF}) = 32.4$ (dsept, 8 Linien), $\delta(\text{CF}_3) = -66.2$ (quint), $\delta(\text{CF}) = -143.5$ (nicht aufgelöst), $^3J(\text{SF},\text{CF}) = 12.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{SF},\text{CF}_3) = 12.2 \text{ Hz}$. Beim Erwärmen auf Raumtemp. zersetzte sich das Salz langsam zu SF_5^- , $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{SF}_2$ und C_6F_{13} . Daneben werden Signale bei $\delta = -78.3$ (d) und $\delta = -140.6$ (sept) mit $J = 6.7 \text{ Hz}$ beobachtet, die wir der CF_3^- - bzw. CF -Gruppe des $(\text{CF}_3)_2\text{CF}^-$ -Ions zuordnen.

Umsetzungen von 1 mit Me_2NSF_3 bzw. $(\text{CF}_2)_2\text{SF}_2$: Die NMR-Spektren der Reaktionsgemische zeigten weder bei Raum- noch bei tieferer Temp. Wechselwirkungen zwischen den Komponenten.

Umsetzungen von 1 mit $\text{Me}(\text{CF}_3)\text{NSF}_3$: 1.48 g (5.38 mmol) **1** und 1.43 g (7.65 mmol) $\text{Me}(\text{CF}_3)\text{NSF}_3$ wurden 45 min bei Raumtemp. gerührt; nach Zugabe von Et_2O bei -10°C ließen sich 1.52 g (97% bez. auf **1**) reines **5a** isolieren.

Strukturbestimmung von 3: Einkristalle von **3** wurden durch langsames Kristallisieren aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ bei 0°C erhalten. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer (ω -2 θ -Scan-Methode, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler). Kristalldaten, Meßdaten und abschließende R -Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**^{a)}

Formel: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_3\text{OS}_2$, Molmasse: 307.4
Kristallgröße: $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$, Form: Prismen (farblos)
Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1$
 $a = 632.5(1)$, $b = 1111.7(1)$, $c = 953.7(1) \text{ pm}$, $\beta = 97.09(1)^\circ$,
 $V = 665.44 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_x = 1.534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 5.722 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$, unabhängige Reflexe: 1011,
beobachtete Reflexe [$I > 2.0 \cdot \sigma(I)$]: 837, Variable: 153
 $R_1 = 0.049$, $R_2 = 0.045$ ^{b)}

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53422, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — ^{b)} R_1, R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert, Def. von R_1, R_2 und σ siehe Lit.³¹⁾

Die Struktur wurde nach direkten Methoden mit dem SHELX-Programmsystem gelöst und verfeinert¹²⁾. Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren die Parameterverschiebungen kleiner als $0.1 \cdot \sigma$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen³⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 59218-87-0 / **2**: 13709-54-1 / **3**: 118018-08-9 / **5a**: 118018-09-0 / **5b**: 118041-59-1 / **5c**: 118018-11-4 / F_4S : 7783-60-0 / $\text{F}_3\text{S}(\text{CF}_3)_2$: 374-10-7 / $\text{F}_3\text{S}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2]$: 662-25-9 / $\text{F}_3\text{SN}(\text{CF}_3)\text{Me}$: 84159-20-6

- ¹⁾ R. M. Rosenberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 756.
- ²⁾ C. W. Tullock, D. D. Coffmann, E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 357.
- ³⁾ A. Waterfeld, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 839.
- ⁴⁾ ^{4a)} W. J. Middleton, U. S. Pat. 3940402 (1976) [Chem. Abstr. **85** (1976) 6388]; *Org. Synth.* **64** (1985) 221. — ^{4b)} Überblick über TAS-Salze: W. B. Farnham, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. F. Whithney, G. A. Jones, L. J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **109** (1986) 476.
- ⁵⁾ W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **121** (1988) 461.
- ⁶⁾ J. K. Ruff, M. Lustig, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1422; über die Bildung des Addukts $\text{CsF} \cdot \text{OSF}_4$ berichteten: W. C. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 3838.
- ⁷⁾ C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead, S. N. Cozh, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 2907.
- ⁸⁾ M. Lustig, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2115.
- ⁹⁾ K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 620.
- ¹⁰⁾ W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 4565.
- ¹¹⁾ Struktur von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}^+ \text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ (**I**): W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, W. B. Farnham, Publikation in Vorbereitung.
- ¹²⁾ ^{12a)} Aus: C. K. Johnson, „ORTEP II“, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976. — ^{12b)} G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, England, 1976; G. M. Shel-

- drick, SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. Göttingen, 1986.
- ¹³⁾ J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **557** (1988) 182.
- ¹⁴⁾ L. S. Bartell, F. B. Clippard, E. J. Jacob, *Inorg. Chem.* **15** (1979) 3009.
- ¹⁵⁾ A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971** 1567.
- ¹⁶⁾ Zur Diskussion der Bindungsverhältnisse hypervalenter Moleküle: ^{16a)} R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 112. — ^{16b)} R. A. Hayes, J. C. Martin in *Organic Sulfur Chemistry* (F. Bernardi, I. G. Csizmadá, A. Mangini, Hrsg.) Bd. 19, S. 408, Elsevier, Amsterdam 1985. — ^{16c)} W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96** (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 272.
- ¹⁷⁾ H. Oberhammer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **90** (1978) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 69.
- ¹⁸⁾ R. S. McDowell, J. P. Aldridge, R. F. Holland, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 1203.
- ¹⁹⁾ V. C. Ewing, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1247.
- ²⁰⁾ G. Gundersen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2500; G. I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **56** (1979) 301.
- ²¹⁾ ^{21a)} Über einen Teil dieser Ergebnisse haben wir berichtet: W. Heilemann, T. Meier, R. Mews, *Centenary of the Discovery of Fluorine*, Internat. Sympos., Paris, August 1986, Abstr. I62; vgl. auch W. Heilemann, T. Meier, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **35** (1987) 143. — ^{21b)} In der Zwischenzeit ist $\text{Cs}^+\text{CF}_3\text{SF}_4^-$ beschrieben worden: R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* **37** (1987) 397.
- ²²⁾ C. W. Tullock, D. D. Coffmann, E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 357.
- ²³⁾ K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1679; L. F. Drullinger, J. F. Griffiths, *Spectrochim. Acta, Part A*, **27** (1971) 1679; R. Tunder, B. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1963) 1097.
- ²⁴⁾ R. W. Braun, A. H. Cowley, M. C. Cushner, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1679 [die für das $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$ angegebenen Kopplungskonstanten sind — wie in der Originalliteratur¹⁾ — etwa um den Faktor 10 zu klein, $^2J(\text{F},\text{F}) = 52 \text{ Hz}$].
- ²⁵⁾ B. E. Smart, W. J. Middleton, W. B. Farnham, *J. Amer. Chem. Soc.* **108** (1986) 4905; vgl. A. E. Baylitt, M. R. Brice, R. D. Chambers, R. S. Matthews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1019.
- ²⁶⁾ G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.
- ²⁷⁾ H. Jonas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265** (1951) 273.
- ²⁸⁾ C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 539.
- ²⁹⁾ E. W. Lawless, L. D. Harman, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 391.
- ³⁰⁾ *International Tables for X-ray Crystallography* (J. A. Ibers, W. C. Hamilton, Hrsg.) Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1984.
- ³¹⁾ S. Pohl, *Z. Kristallogr.* **159** (1982) 211.
- ³²⁾ E. Keller, SCHAKAL 86, *Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, 1986.

[257/88]