

**(Perfluoroalkyl)(dimethylamino)sulfonium-hexafluoroarsenate**Markus Erhart<sup>a</sup>, Rüdiger Mews<sup>\*a</sup>, Frank Pauer<sup>b</sup>, Dietmar Stalke<sup>b</sup> und George M. Sheldrick<sup>b</sup>Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen<sup>a</sup>,  
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>b</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. Mai 1990

**Key Words:** Fluorosulfonium salts, reaction with nucleophiles / (Perfluoroalkyl)(dimethylamino)sulfonium salts, preparation and structures of / Methoxysulfinyl hexafluoroarsenate, alkylation with**(Perfluoroalkyl)(dimethylamino)sulfonium Hexafluoroarsenates**

MeN=S(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**5**) is alkylated by Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> to Me<sub>2</sub>N-S(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**4**). From **5** and MeOSO<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**6**) MeOS(O)-N(Me)S(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**7**) is formed as a relatively stable primary product. Decomposition of **7** gives the expected **4** only in poor yield. Nucleophilic substitution of the sulfur-bonded fluorine in CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**8**) by Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> yields CF<sub>3</sub>S(NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>

AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**9**). Similarly, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFSF<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**10**) reacts with dimethyl(trimethylsilyl)amine to give (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFS(NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**11**). The structures of **4** and **9** are elucidated by X-ray analyses, and the influence of the substituents on the bonding is discussed.

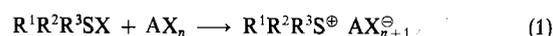
Sulfoniumsalze besitzen eine große Bedeutung in der organischen Synthese als Zwischenprodukte<sup>1</sup>. Über ihre Strukturen und die Bindungsverhältnisse in den Kationen ist jedoch relativ wenig bekannt. Von anorganischer Seite sind in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden<sup>2</sup>; Strukturbestimmungen der Halosulfonium-Kationen SF<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>3</sup>, CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>4</sup>, Me<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>4</sup>, SCI<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>5</sup>, CF<sub>3</sub>SCI<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>6a</sup>, CH<sub>3</sub>SCI<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>6b</sup> und SBr<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>7</sup>, haben gezeigt, daß die Strukturen dieser Kationen denen der isoelektronischen Phosphane entsprechen. Sulfoniumkationen können als Modellverbindungen der häufig schlecht in kristalliner Form erhältlichen neutralen Phosphorderivate dienen. Die positive Ladung am zentralen Schwefel bewirkt eine Kontraktion aller Valenzorbitale, Bindungslängen zu elektronegativen Elementen (>A-F, >A-Cl, >A-N) werden für Schwefelkationen (A = -S<sup>+</sup>) kürzer erwartet als für die neutralen Phosphorverbindungen (A = -P<sup><</sup>). Bei positiv polarisierten Substituenten ( $\overset{\delta+}{A}-\overset{\delta+}{B}$ ) könnte die Coulomb-Abstoßung diese Kontraktion überkompensieren, die A-B-Abstände werden für A = -S<sup>+</sup> länger erwartet als für A = -P<sup><</sup>.

Ziel unserer Untersuchungen ist es, allgemeine Synthesewege zu Sulfonium-Ionen zu entwickeln und die Chemie dieser Kationen mit der der isoelektronischen Phosphane zu vergleichen. Strukturuntersuchungen sollen zeigen, wie weit wechselseitige Rückschlüsse bzw. Vorhersagen zwischen diesen beiden isoelektronischen Systemen gemacht werden können. Zu diesem Zweck variieren wir in den Sulfonium-Salzen R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>S<sup>+</sup> systematisch die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = F, CF<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub> und NCO. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung und die Strukturen von Me<sub>2</sub>NS(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**4**) und (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SCF<sub>3</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**9**) sowie über die Synthesen von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFSF<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**10**) und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFS(NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**11**).

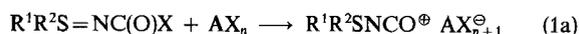
**Ergebnisse und Diskussion****A. Präparative Untersuchungen**

Für die Synthese von Sulfonium-Ionen bieten sich die folgenden Wege an:

1. Halogenid-Ionen-Abstraktion aus pseudo-pentakoordinierten Sulfuranen mit Halogen-Lewis-Säuren<sup>3,4,8</sup> gemäß



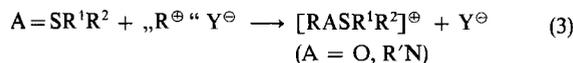
oder aus der Haloformylgruppe unter Ausbildung von Iso-cyanat-Derivaten<sup>9</sup>:



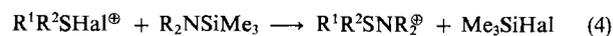
2. Oxidative Additionen an Schwefel(II)-Derivate<sup>5,6,7,10,11</sup>:



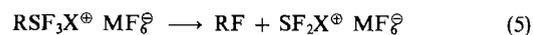
3. Alkylierung von A=S-Mehrfachbindungen<sup>12</sup>:



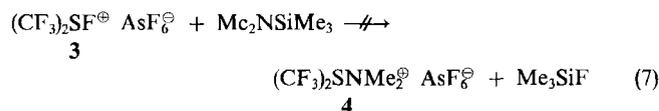
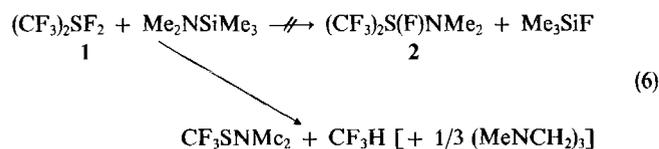
4. Nucleophile Substitution an Halogensulfoniumsalzen, z. B. mit Silylaminen<sup>13-15</sup>:



5. Zersetzung von Sulfuranoniumsalzen<sup>16</sup>:

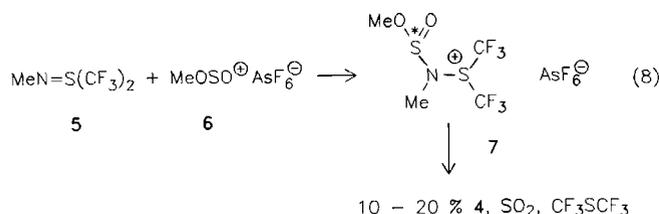
**a) Synthese von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (4)**

Die Darstellung der gewünschten Zielverbindung **4** gemäß Gl. (1) war nicht möglich, da alle Versuche fehlschlagen, das dem Kation in **4** zugrunde liegende Sulfuran **2** darzustellen:



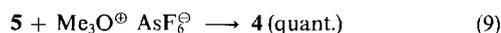
Ebenso wird **4** nicht aus dem Salz **3** durch nucleophile Substitution erhalten. Silylamine greifen zwar das Kation in **3** an, das gewünschte Produkt **4** wird auf diesem Wege jedoch nicht gebildet.

Als weiterer Weg zu **4** bot sich die Alkylierung von **5** nach Gl. (3) an. In der Vergangenheit haben wir in der Schwefel-Stickstoff-Chemie vielfach  $\text{MeOSO}^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  (**6**)<sup>17</sup> mit Erfolg als Methylierungagens eingesetzt, NS-Mehrfachbindungssysteme wurden in flüssigem  $\text{SO}_2$  als Solvens zumeist quantitativ alkyliert<sup>12,18</sup>. Bei  $\text{MeN}=\text{S}(\text{CF}_3)_2$  (**5**) versagt jedoch diese Methode, es bildet sich ein relativ stabiles Primärprodukt **7**, dessen Zerfall das gewünschte Zielmolekül **4** nur in geringer Ausbeute liefert, Gl. (8).



**7** wird bei  $-40^\circ\text{C}$  quantitativ gebildet. Den Beweis für die Struktur dieses Primärprodukts liefert die NMR-Spektroskopie. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum zeigt zwei nichtäquivalente Methylgruppen [ $\text{CH}_{3\text{A}} \delta = 3.50$  (s),  $\text{CH}_{3\text{B}} 3.85$  (s)], die beiden schwefelgebundenen  $\text{CF}_3$ -Gruppen am Sulfoniumzentrum sind wegen der Nachbarschaft zum anderen chiralen Schwefel ebenfalls nichtäquivalent [ $\text{CF}_{3\text{A}} \delta = -44.0$  (quart.),  $\text{CF}_{3\text{B}} -45.4$  (quart.),  $^4J_{\text{CF}_3, \text{CF}_3} = 8.7$  Hz].

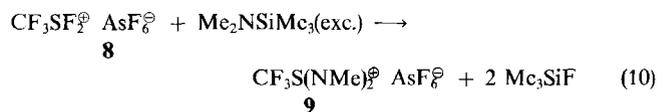
**7** zersetzt sich rasch bei Raumtemperatur, neben 10–20% **4** werden  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$  und weitere nicht identifizierte Produkte gebildet. Beim Stehenlassen an der Luft verbleibt **4** in geringen Mengen als Rückstand. In nahezu quantitativer Ausbeute läßt sich **4** jedoch aus **5** und dem Meerwein-Salz  $\text{Me}_3\text{O}^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  erhalten:



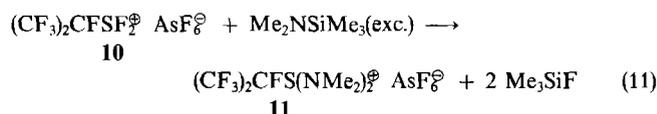
**4** ist ein farbloser, gegen Hydrolyse relativ stabiler Festkörper, Schmp.  $104^\circ\text{C}$ . Im  $^1\text{H}$ - ( $\delta_{\text{CH}_3} = 3.51$ ) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{CF}_3} = -47.28$ ) werden die erwarteten Septetts gefunden ( $^5J_{\text{H,F}} = 0.95$  Hz). Bis  $-70^\circ\text{C}$  zeigen die Spektren keine Temperaturabhängigkeit, aus der Strukturbestimmung (s. u.) werden jedoch nichtäquivalente Methylgruppen erwartet. In dem zu **4** analogen Difluorkation  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{\oplus}$ <sup>4,8,14</sup> setzt die Behinderung der Rotation um die SN-Bindung bereits bei etwa  $0^\circ\text{C}$  ein.

## b) Bis(dimethylamino)(perfluoralkyl)sulfonium-Salze

Die Darstellung des Salzes  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCF}_3^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  (**9**) durch  $\text{F}^{\ominus}$ -Abstraktion aus dem stabilen Sulfuran  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}(\text{CF}_3)$ <sup>19</sup> ist zwar möglich, wir erhielten **9** jedoch durch nucleophile Substitution der schwefelgebundenen Fluorsubstituenten in **8** mit Hilfe des Silylamins  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ .



**9** ist ein farbloser, nicht hydrolyseempfindlicher Festkörper, Schmp.  $187^\circ\text{C}$ . Das  $^1\text{H}$ - ( $\delta_{\text{CH}_3} = 3.30$ ) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{CF}_3} = -56.05$ ) zeigen die erwarteten Aufspaltungsmuster ( $^5J_{\text{H,F}} = 0.9$  Hz). Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zu den vergleichbaren NMR-Daten der Neutralverbindung  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}(\text{CF}_3)$  ( $\delta_{\text{CF}_3} = -56.3$  und  $^5J_{\text{H,F}} = 0.8$  Hz). Das zu **9** analoge Perfluorisopropylderivat **11** ist auf diesem Wege ebenfalls problemlos zugänglich:



Eindeutig charakterisieren läßt sich das farblose Salz **11** (Schmp.  $103^\circ\text{C}$ ) ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ( $\delta_{\text{CH}_3} = 3.36$ ,  $\delta_{\text{CF}_3} = -72.3$ ,  $\delta_{\text{CF}} = -170.2$ ;  $^5J_{\text{H,F}} = 0.9$ ,  $^3J_{\text{CF,CF}_3} = 8.7$  Hz). Bei den Salzen **9** und **11** konnte bis  $-70^\circ\text{C}$  keine Temperaturabhängigkeit der Spektren beobachtet werden.

Das bisher in der Literatur nicht beschriebene Salz **10** entsteht quantitativ aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}_3$  und  $\text{AsF}_5$ . Der farblose Festkörper besitzt bei Raumtemperatur einen Zersetzungsdruck von  $\approx 10$  Torr.

## B. Strukturuntersuchungen

### Struktur von (Dimethylamino)bis(trifluormethyl)sulfoniumhexafluoroarsenat (**4**) und Bis(dimethylamino)-(trifluormethyl)sulfoniumhexafluoroarsenat (**9**)

Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen, Atompositionen sowie Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1–5 aufgeführt. Abb. 1 zeigt die Struktur von **4**, Abb. 2 die von **9**.

Auf den ersten Blick liegen in beiden Fällen diskrete Anionen und Kationen vor, die Unterschiede in den gegenseitigen Wechselwirkungen erscheinen nur marginal. Bei **9** sind alle Abstände zwischen dem Sulfoniumzentrum S1 und den Fluorsubstituenten des  $\text{AsF}_6^{\ominus}$ -Ions größer als die Summe der van-der-Waals-Radien ( $330 \text{ pm}$ )<sup>20</sup>. Die geringe Wechselwirkung führt wahrscheinlich auch zu der angezeigten Fehlordnung des Anions. In **4** dagegen liegen die Abstände von S1 zu F3, F4 und F4a bei etwa  $310 \text{ pm}$ .

Unsere Strukturuntersuchungen an  $\text{CF}_3\text{SF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  (**8**) und  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  haben gezeigt, daß Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion eine Funktion der Akzeptorfähigkeit des Sulfoniumzentrums sind, daß die Art der Verknüpfung untereinander sehr unterschiedlich sein kann. In

$(CF_3SF_2^{\oplus} AsF_6^{\ominus})_2$  liegen durch die *cis*-Verbrückung der  $AsF_6^{\ominus}$ -Ionen achtgliedrige  $(S \cdots F - As - F)_2$ -Heterocyclen vor (ähnlich wie in  $CF_3SCl_2^{\oplus} AsF_6^{\ominus}$  <sup>6)</sup>, die  $S \cdots F$ -As-F-Abstände sind mit 249 pm äußerst kurz, sie sind sogar kürzer als die entsprechenden Abstände in  $SF_6^{\oplus}$ -Salzen <sup>3)</sup> (s. Tab. 6).

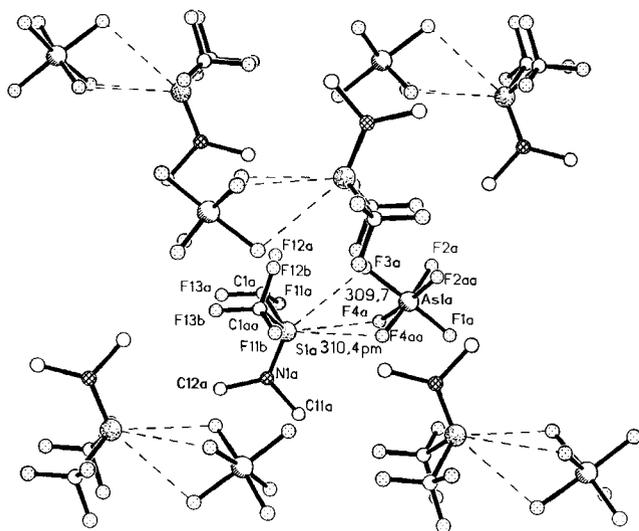


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall

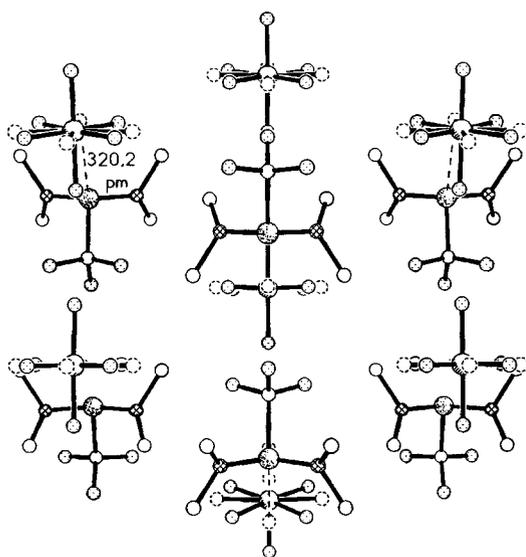


Abb. 2. Struktur von 9 im Kristall

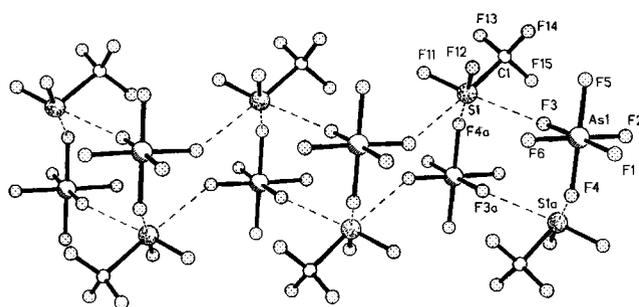


Abb. 3. Anionen-Kationen-Wechselwirkungen in  $CF_3SF_2^{\oplus} AsF_6^{\ominus}$  (8)

Tab. 1. Daten zu den Strukturbestimmungen an den Verbindungen 4 und 9

|  | 4                  | 9                    |
|--|--------------------|----------------------|
| Summenformel   | $C_4H_6NF_{12}SAs$ | $C_5H_{12}N_2F_9SAs$ |
| Molmasse   | 403                | 378                  |
| Datensammlung bei T [°C]                                 | -85                | -85                  |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                         | 0.7 x 0.6 x 0.7    | 0.5 x 0.5 x 0.5      |
| Raumgruppe   | Pnma               | Pnma                 |
| a [pm]   | 1435.8(1)          | 1311.9(3)            |
| b [pm]   | 871.6(1)           | 1095.6(3)            |
| c [pm]   | 962.6(1)           | 867.9(2)             |
| Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]                           | 1.205              | 1.247                |
| Formeleinheiten pro Zelle Z                              | 4                  | 4                    |
| Berechn. Dichte [Mgm <sup>-3</sup> ]                     | 2.222              | 2.013                |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]               | 3.12               | 2.97                 |
| F(000)   | 776                | 744                  |
| Gemessener 2 $\theta$ -Bereich [°]                       | 8 - 55             | 8 - 45               |
| Anzahl der gemessenen Reflexe                            | 2501               | 1401                 |
| Anzahl der unabhängigen Reflexe                          | 1468               | 862                  |
| Anzahl der beobachteten Reflexe                          | 1250               | 862                  |
| Übereinstimmung äquivalenter Reflexe (R <sub>int</sub> ) | 0.0214             | 0.129                |
| F > p $\sigma$ (F): $\rho =$                             | 3                  | 0                    |
| R  | 0.0534             | 0.0341               |
| R <sub>w</sub>   | 0.0582             | 0.0318               |
| wR   | 0.0689             | 0.0348               |
| Goodness of Fit  | 2.25               | 2.11                 |
| Gewichtungsfaktor g                                      | 0.0005             | 0.0001               |
| Verfeinerte Parameter                                    | 108                | 131                  |
| Letzte Differenz-Fourier-Synthese                        |                    |                      |
| Größtes Maximum [e <sup>-</sup> nm <sup>-3</sup> ]       | $7.9 \times 10^2$  | $3.6 \times 10^2$    |
| Größtes Minimum [e <sup>-</sup> nm <sup>-3</sup> ]       | $9.3 \times 10^2$  | $4.3 \times 10^2$    |
| Absorptionskorrektur                                     | XEMP               | XEMP                 |
| Extinktionskorrektur                                     | ja                 | ja                   |

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $pm^2 \times 10^{-1}$ ) von 4. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x       | y       | z        | U(eq)  |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| As(1) | 3905(1) | 2500    | 7997(1)  | 34(1)  |
| F(1)  | 3181(5) | 2500    | 9328(6)  | 152(5) |
| F(2)  | 4573(4) | 1167(5) | 8774(5)  | 121(2) |
| F(3)  | 4623(5) | 2500    | 6598(7)  | 128(4) |
| F(4)  | 3308(4) | 1120(5) | 7140(4)  | 121(2) |
| S(1)  | 3209(1) | 2500    | 4170(2)  | 39(1)  |
| C(1)  | 3870(3) | 869(7)  | 3352(7)  | 54(2)  |
| F(11) | 3516(3) | -385(6) | 3861(6)  | 110(2) |
| F(12) | 4725(2) | 949(4)  | 3760(4)  | 78(1)  |
| F(13) | 3818(4) | 869(8)  | 2036(4)  | 145(3) |
| N(1)  | 2190(3) | 2500    | 3553(6)  | 41(2)  |
| C(11) | 1424(5) | 2500    | 4577(10) | 54(3)  |
| C(12) | 1949(5) | 2500    | 2088(8)  | 49(2)  |

Wird die Wechselwirkung zu den nichtgebundenen Fluor-Atomen als Maß für die Lewis-Acidität des Sulfoniumzentrums angesehen, sollte  $CF_3SF_2^{\oplus}$  die stärkste Säure in der Reihe der bisher untersuchten Sulfonium-Ionen sein. Wie Abb. 3 zeigt, sind die achtgliedrigen  $(CF_3SF_2^{\oplus} AsF_6^{\ominus})_2$ -Ringe über etwas längere exocyclische Fluorbrücken ( $S \cdots F$  269 pm) untereinander zu einem Doppelband verknüpft. Daraus resultiert, daß jedes Sulfoniumzentrum von drei gebundenen und drei verbrückenden Atomen umgeben ist, es liegt eine [3 + 3]-Koordinations vor.

Auch in  $Me_2NSF_2^{\oplus} AsF_6^{\ominus}$  ist das Sulfoniumzentrum [3 + 3]-koordiniert. Als Wechselwirkungsmuster hatten wir die Bildung unendlicher Ketten aufgrund der *trans*-Verknüpfung der kationischen Zentren durch  $AsF_6^{\ominus}$

angegeben<sup>4)</sup>. Wie Abb. 4 jedoch zeigt, sind diese Ketten untereinander zu einem zweidimensionalen Netz verbunden. Die Struktur läßt sich auch in der Weise beschreiben, daß jeweils drei Anionen und Kationen zu zwölfgliedrigen  $(\cdots \text{FAsF} \cdots \text{S})_3$ -Ringern zusammentreten, an die jeweils sechs weitere Ringe gleicher Größe anelliert sind. Sowohl in

$\text{CF}_3\text{SF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  als auch  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$  koordiniert jedes  $\text{AsF}_6^{\ominus}$  drei unterschiedliche Sulfoniumzentren; im ersten Falle liegt eine *fac*-, im zweiten eine *mer*-Verknüpfung vor.

Tab. 6. Nichtbindende Abstände [ $d(\text{S} \cdots \text{F})$ ], Anzahl der Fluorbrücken [ $n(\text{S} \cdots \text{F})$ ] und Anzahl an das Sulfoniumzentrum gebundener Anionen [ $n(\text{X}^-)$ ]

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 4

|            |            |                  |          |
|------------|------------|------------------|----------|
| As(1)-F(1) | 165.0 (6)  | F(1)-As(1)-F(2)  | 90.8(2)  |
| As(1)-F(2) | 168.3 (5)  | F(1)-As(1)-F(3)  | 178.5(3) |
| As(1)-F(3) | 169.6 (7)  | F(2)-As(1)-F(3)  | 90.3(2)  |
| As(1)-F(4) | 169.1 (5)  | F(1)-As(1)-F(4)  | 93.4(2)  |
| S(1)-C(1)  | 188.2 (6)  | F(2)-As(1)-F(4)  | 90.8(2)  |
| S(1)-N(1)  | 157.8 (5)  | F(3)-As(1)-F(4)  | 85.5(2)  |
| G(1)-F(11) | 130.2 (8)  | F(2)-As(1)-F(2A) | 87.3(3)  |
| C(1)-F(12) | 129.1 (6)  | F(4)-As(1)-F(2A) | 175.4(3) |
| G(1)-F(13) | 126.9 (8)  | F(4)-As(1)-F(4A) | 90.7(3)  |
| N(1)-C(11) | 147.8 (10) | C(1)-S(1)-N(1)   | 108.0(2) |
| N(1)-C(12) | 145.2 (9)  | C(1)-S(1)-C(1A)  | 98.1(4)  |
|            |            | S(1)-C(1)-F(11)  | 106.2(4) |
|            |            | S(1)-G(1)-F(12)  | 108.2(4) |
|            |            | F(11)-C(1)-F(12) | 107.6(5) |
|            |            | S(1)-C(1)-F(13)  | 112.9(5) |
|            |            | F(11)-C(1)-F(13) | 110.6(6) |
|            |            | F(12)-C(1)-F(13) | 111.1(5) |
|            |            | S(1)-N(1)-C(11)  | 116.0(5) |
|            |            | S(1)-N(1)-C(12)  | 125.9(5) |
|            |            | C(11)-N(1)-C(12) | 118.0(6) |

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 9. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x       | y       | z        | U(eq)   |
|-------|---------|---------|----------|---------|
| As(1) | 4408(1) | 7500    | 2024(1)  | 35(1)   |
| F(1)  | 4561(3) | 6458(5) | 590(6)   | 85(2)   |
| F(2)  | 3119(2) | 7500    | 1729(4)  | 74(1)   |
| F(3)  | 4287(4) | 6370(8) | 3267(9)  | 133(3)  |
| F(4)  | 5697(2) | 7500    | 2316(3)  | 52(1)   |
| F(1') | 4391(6) | 5996(6) | 2107(29) | 155(10) |
| F(3') | 4205(6) | 7500    | 3997(9)  | 98(7)   |
| F(5') | 4595(6) | 7500    | 166(9)   | 220(18) |
| N(1)  | 7222(2) | 3771(3) | 3177(3)  | 37(1)   |
| C(11) | 6273(3) | 4483(3) | 3027(4)  | 40(1)   |
| C(12) | 7858(3) | 4069(3) | 4544(4)  | 46(1)   |
| S(1)  | 7247(1) | 2500    | 2257(1)  | 27(1)   |
| G(1)  | 8585(3) | 2500    | 1539(5)  | 36(2)   |
| F(11) | 9287(2) | 2500    | 2601(4)  | 57(1)   |
| F(12) | 8698(2) | 3475(2) | 684(3)   | 60(1)   |

Tab. 5. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 9

|            |           |                   |          |
|------------|-----------|-------------------|----------|
| As(1)-F(1) | 170.1 (6) | F(1)-As(1)-F(2)   | 90.4(2)  |
| As(1)-F(2) | 171.0 (3) | F(1)-As(1)-F(3)   | 89.2(3)  |
| As(1)-F(3) | 165.0 (8) | F(2)-As(1)-F(3)   | 90.1(2)  |
| As(1)-F(4) | 171.0 (3) | F(1)-As(1)-F(4)   | 89.5(2)  |
| N(1)-C(11) | 147.5 (4) | F(2)-As(1)-F(4)   | 180.0(3) |
| N(1)-C(12) | 148.7 (4) | F(3)-As(1)-F(4)   | 89.9(2)  |
| N(1)-S(1)  | 160.5 (3) | F(1)-As(1)-F(1A)  | 84.3(4)  |
| S(1)-C(1)  | 186.4 (5) | F(2)-As(1)-F(1A)  | 90.4(2)  |
| G(1)-F(11) | 130.3 (5) | F(3)-As(1)-F(1A)  | 173.5(3) |
| C(1)-F(12) | 130.9 (3) | F(1)-As(1)-F(3A)  | 173.5(3) |
|            |           | F(3)-As(1)-F(3A)  | 97.2(5)  |
|            |           | C(11)-N(1)-C(12)  | 115.4(3) |
|            |           | C(11)-N(1)-S(1)   | 115.6(2) |
|            |           | C(12)-N(1)-S(1)   | 125.1(2) |
|            |           | N(1)-S(1)-C(1)    | 100.7(1) |
|            |           | N(1)-S(1)-N(1A)   | 120.3(2) |
|            |           | S(1)-C(1)-F(11)   | 115.4(3) |
|            |           | S(1)-C(1)-F(12)   | 107.2(2) |
|            |           | F(11)-C(1)-F(12)  | 108.8(3) |
|            |           | F(12)-C(1)-F(12A) | 109.3(4) |

|   | $d(\text{S} \cdots \text{F})$ [pm] | $n(\text{S} \cdots \text{F})$ | $n(\text{X}^-)$ |
|---|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| $\text{CF}_3\text{SCl}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$ <sup>6)</sup>         | 272.0                              |                               |                 |
|   | 274.7                              | 3                             | 3               |
|   | 297.2                              |                               |                 |
| $\text{CF}_3\text{SF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$ <sup>4)</sup>          | 249.9                              |                               |                 |
|   | 244.7                              | 3                             | 3               |
|   | 269.3                              |                               |                 |
| $\text{SF}_3^{\oplus} \text{BF}_4^{\ominus}$ <sup>3a)</sup>                     | 259.3                              |                               |                 |
|   | 262.4                              | 3                             | 3               |
|   | 262.4                              |                               |                 |
| $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$ <sup>4)</sup>         | 282.5                              |                               |                 |
|   | 283.6                              | 3                             | 3               |
|   | 290.3                              |                               |                 |
| $\text{Me}_2\text{NS}(\text{CF}_3)_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$           | 309.7                              |                               |                 |
|   | 310.4                              | 3                             | 1               |
|   | 310.4                              |                               |                 |
| $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCF}_3^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$           | 320.5                              | 1                             | 1               |
| $(\text{Me}_3\text{N})_3\text{S}^{\oplus} \text{HF}_2^{\ominus}$ <sup>30)</sup> | 350                                | —                             | —               |

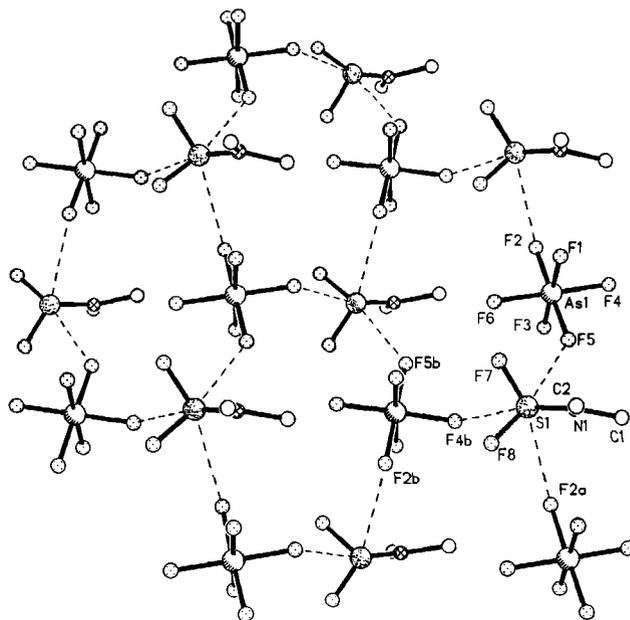


Abb. 4. Anionen-Kationen-Wechselwirkungen in  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{\oplus} \text{AsF}_6^{\ominus}$

Eine weitere Möglichkeit der Anionen-Kationen-Wechselwirkung in Sulfonium-hexafluoroarsenaten zeigt 4, siehe Abb. 5. Auch hier wird für den Schwefel eine  $[3 + 3]$ -Koordination gefunden, jedoch stammen hier die drei Fluorbrücken von nur einem Anion, es werden diskrete Ionenpaare gebildet {als Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ionenpaaren könnten schwache  $\text{H} \cdots \text{F}$ -Bindungen [ $d(\text{HF})$  225.5/234.2 pm] diskutiert werden}. In  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCF}_3^{\oplus}$

$\text{AsF}_6^-$  (**9**) liegen diskrete Anionen und Kationen vor (Abb. 6). Der kürzeste SF-Abstand entspricht mit 320.2 pm fast der Summe der van-der-Waals-Radien.

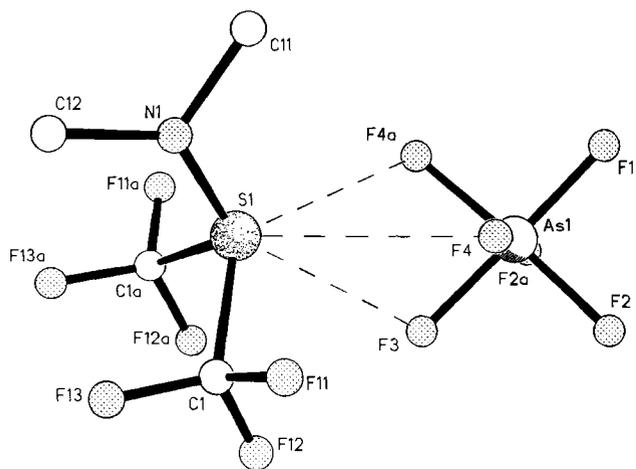


Abb. 5. Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation in **4**

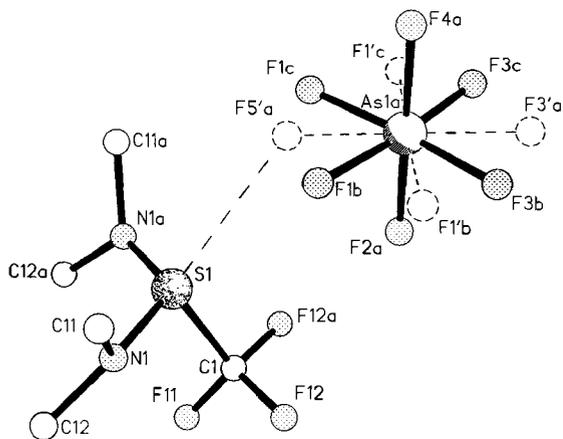


Abb. 6. Mögliche Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in **9**

Aus unseren Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Fluorsulfoniumkationen und N-Donatoren wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NSF}_3^{21}$  etc. geht hervor, daß der Ersatz von Fluor durch Trifluormethylsubstituenten die Akzeptorfähigkeit des Sulfoniumzentrums erhöht. In scheinbarem Widerspruch dazu steht die Struktur von **4**, die kürzesten Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation liegen hier bei 310 pm. Im Gegensatz zu  $\text{CF}_3\text{SF}_2^+ \text{AsF}_6^-$  (**8**) und  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^+ \text{AsF}_6^-$ , wo jeweils nur eine Fluorid-Brücke zwischen einem Anion und einem Kation beobachtet wird und durch Ring- bzw. Kettenbildung eine optimale Annäherung der Gegenseiten möglich ist, sind in **4** Anion und Kation über drei Fluorbrücken miteinander verbunden.

In Abb. 7 ist aufgezeigt, wie sich die verbrückenden Fluoratome den Sulfoniumzentren nähern. Nimmt man an, daß an den Schwefel(IV)-Zentren noch, wie angedeutet, ein sterisch aktives, nichtbindendes Elektronenpaar vorhanden ist, so werden sich die verbrückenden F-Atome dem  $\text{S}^+$ -Zentrum

unter Meidung dieses Elektronenpaares nähern. Der Öffnungswinkel  $\text{SF}'\text{F}''\text{F}'''$  wird einerseits durch die Größe der gebundenen Substituenten beeinflusst werden (sterisch anspruchsvolle Substituenten werden zu einer Verkleinerung dieses Kegels führen), andererseits sollte auch bei hoher Akzeptorfähigkeit des Sulfoniumzentrums das nichtbindende Elektronenpaar stärker am Zentralatom lokalisiert sein und damit zu einer Aufweitung führen: Beide Effekte sind zumeist einander parallel, lediglich bei **4** treten Diskrepanzen auf. Erklärt werden kann der unerwartet lange Abstand vom Sulfoniumzentrum zu den Fluorbrücken damit, daß aus sterischen Gründen nur ein  $\text{AsF}_6^-$  sich dem  $\text{S}^+$  nähern kann, und dieses nur aus der Richtung erfolgen kann, in der wir das nichtbindende Elektronenpaar annehmen. Diese Überlegungen zeigen, daß der Abstand zwischen dem Sulfoniumzentrum und den Fluorbrücken nicht unbedingt ein Maß für dessen Lewis-Acidität ist.

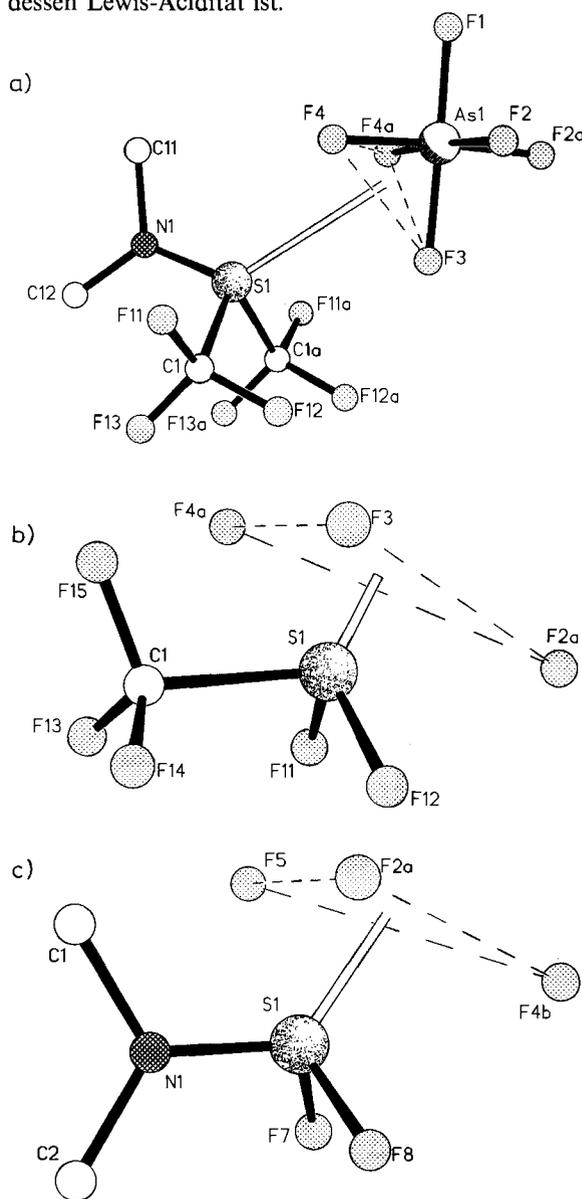
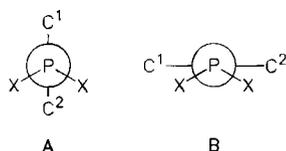


Abb. 7. Anordnung des „freien Elektronenpaares“ am Schwefel a) in **4**, b) in  $\text{CF}_3\text{SF}_2^+ \text{AsF}_6^-$  (**8**), c) in  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^+ \text{AsF}_6^-$  (**9**)

Ein Ziel unserer Untersuchungen sollte der Vergleich der Strukturen der Sulfoniumkationen mit denen der isoelektronischen Phosphane sein, es sollte aufgezeigt werden, welche Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede bestehen. In der Phosphorchemie findet man für alle bisher untersuchten Phosphane des Typs  $PX_3$  (z. B.  $X = F^{22}, Cl^{23}, NMe_2^{24}$ ) einen symmetrisch  $\psi$ -tetraedrisch koordinierten Phosphor mit drei äquivalent gebundenen Substituenten<sup>25</sup>. Der XPX-Winkel ist entsprechend den VSEPR-Regeln<sup>26</sup> kleiner als der ideale Tetraederwinkel und liegt in den genannten Beispielen bei  $96-100^\circ$ . Sind die Substituenten jedoch unterschiedlich, wie z. B. in  $Me_2NPF_2^{27}$ ,  $Me_2NPCl_2^{28}$  oder  $(Me_2N)_2PCI^{29}$ , so treten Verzerrungen auf. In den Aminophosphanen wird die Konfiguration am Stickstoff in fast allen Fällen als planar beschrieben<sup>25</sup>, für Verbindungen des Typs  $R_2NPX_2$  werden zwei grundsätzlich unterschiedliche Strukturtypen **A** und **B** angegeben.



In beiden Fällen liegen die Atome  $PNC^1C^2$  in einer Ebene, bei **A** halbiert diese Ebene den Winkel XPX, bei **B** steht sie orthogonal dazu. Die meisten Moleküle besitzen Struktur **A**, für  $Me_2NPCl_2$  wird **B** gefunden.

Die bisherigen Untersuchungen an Trihalogensulfonium-Ionen zeigen, daß ihre Strukturen denen der isoelektronischen Phosphane entsprechen. In  $Me_2NSF_2^{\oplus}$  liegt – wie im isoelektronischen  $Me_2NPF_2$  – die Struktur **A** vor<sup>4</sup>. Für das Phosphan ergaben allerdings nur Röntgenstrukturanalyse<sup>27a)</sup> und Mikrowellenspektrum<sup>27b,27c)</sup>, daß der Stickstoff trigonal-planar koordiniert ist, aus der Elektronenbeugung wurde auf einen pyramidalen Stickstoff (Winkelsumme  $348.8^\circ$ ) geschlossen<sup>27d)</sup>.

Der Strukturtyp **A** wird auch für **4** gefunden. Im Vergleich zu  $Me_2NSF_2^{\oplus}$  tritt aufgrund des sterischen Einflusses der  $CF_3$ -Gruppen eine Aufweitung aller Winkel ein (Winkel  $CSC = 98.1^\circ$  im Vergleich zu  $FSF = 91.1^\circ$ ;  $CSN = 108.0^\circ$  im Vergleich zu  $FSN = 104.3^\circ$ ).

Bei den Sulfoniumsalzen verändert sich bei Einführung einer zweiten  $Me_2N$ -Gruppe der Strukturtyp sehr stark in einer Weise, die in der Phosphorchemie nicht beobachtet wird. Im  $(Me_2N)_2SCF_3^{\oplus}$ -Ion von **9** bilden die beiden nahezu planaren  $Me_2N$ -Gruppen (Winkelsumme an N  $356.1^\circ$ ) miteinander einen Winkel von  $120^\circ$ , etwa senkrecht dazu ist die  $CF_3$ -Gruppe angeordnet (Winkel  $NSC = 100.7^\circ$ ). Dieser Strukturtyp entspricht dem des TAS-Kations<sup>30</sup> [Tris(dimethylamino)sulfonium]  $(Me_2N)_3S^{\oplus}$ , in dem zwei nahezu planare (Winkelsumme  $354^\circ$ ), äquivalente Dimethylaminogruppen (Winkel  $NSN = 115-120^\circ$ ) vorliegen. Mit diesen bildet die dritte, wesentlich stärker pyramidale Dimethylaminogruppe (Winkelsumme  $\approx 334^\circ$ ) einen Winkel von  $99-100^\circ$ <sup>30,31</sup>. Für das isoelektronische Phosphan  $(Me_2N)_3P$  werden drei äquivalent gebundene, nur schwach pyramidale  $Me_2N$ -Gruppen (Winkelsumme  $352.5^\circ$ ) mit ä-

berst kleinen NPN-Winkel ( $96.5^\circ$ ) gefunden<sup>24</sup>. Geklärt werden müßte, ob die Unterschiede zwischen diesen beiden isoelektronischen Spezies auf den Untersuchungen in unterschiedlichen Phasen beruhen oder – wie das vorher erwähnte Beispiel  $Me_2NPF_2$  beim Vergleich der Ergebnisse der Mikrowellenspektroskopie<sup>27b,27c)</sup> und Elektronenbeugung<sup>27d)</sup> zeigt – von der Verlässlichkeit der angewendeten Methoden abhängt. Möglich ist aber auch, daß sich hier die beiden isoelektronischen Systeme unterscheiden.

Die für  $(H_2N)_3S^{\oplus}$  durchgeführten Ab-initio-Rechnungen zeigen zwar eine gute Übereinstimmung mit der experimentell für  $(Me_2N)_3S^{\oplus}$  gefundenen Struktur, andererseits ist das Konformere mit äquivalenten, pyramidalen  $Me_2N$ -Gruppen ( $C_3$ -Symmetrie) nicht wesentlich instabiler ( $2.8 \text{ kcal/mol}$ )<sup>30</sup>.

Die Struktur der Aminosulfoniumsalze  $Me_2NSR_2^{\oplus}$  ( $R = F, CF_3$ ) läßt sich über die Maximierung der bindenden, stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Aminogruppen und dem Sulfoniumzentrum (Ausbildung einer  $p\pi_N-d\pi_S$ -Bindung erklärt die kurze SN-Bindung, die Planarität des Stickstoffs) oder über die Minimierung der destabilisierenden Wechselwirkungen erklären. Wie vorher diskutiert (Abb. 7), läßt sich aus der Anordnung der verbrückenden Fluoratome zwischen Sulfoniumzentrum und Anionen auf die „Lage“ des nichtbindenden Elektronenpaars am Schwefel schließen. Die geringste destabilisierende Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren an Stickstoff und Schwefel wird bei deren orthogonaler Stellung erwartet, bei einem planaren Stickstoff mit einem nichtbindenden p-Orbital.

Experimentell – aus der Wechselwirkung zu Brückenfluoratomen – konnte in dem Bis(dimethylamino)sulfonium-Kation  $(Me_2N)_2SCF_3^{\oplus}$  nicht auf die Lage des freien Elektronenpaars geschlossen werden. Da die Struktur dieses Kations zum „TAS-Typ“<sup>30</sup> gehört und der Austausch der dritten  $Me_2N$ -Gruppe gegen  $CF_3$  kaum strukturelle Veränderungen bringt, sollte sich die Wechselwirkung der beiden nahezu planaren Dimethylaminogruppen mit dem Sulfoniumzentrum in beiden Fällen ähnlich erklären lassen. Wie für das TAS-Kation eingehend diskutiert<sup>30</sup>, stehen die nichtbindenden Elektronenpaare dieser beiden Aminogruppen orthogonal zu dem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel, in der Anordnung geringster destabilisierender Wechselwirkung. In den Substituenten F oder  $CF_3$  liegt keine Vorzugsrichtung nichtbindender Elektronenpaare vor, so daß hier keine – durch Wechselwirkung mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel hervorgerufene – spezielle Anordnung der Substituenten erwartet wird. Sind nur diese Substituenten vorhanden, wird die Struktur durch die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten untereinander und mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel entsprechend den VSEPR-Regeln<sup>26</sup> bestimmt.

In Tab. 7 sind die Bindungsabstände in den bisher von uns untersuchten Sulfonium-Ionen angegeben, zusätzlich sind die Daten für  $SF_3^{\oplus}$  aufgeführt<sup>3)</sup>. Im Vergleich zu den bisher untersuchten isoelektronischen Phosphanen sind die Bindungen zu elektronegativen Elementen (F, N) verkürzt, zum Kohlenstoff bleiben sie in der gleichen Größenordnung.

Erklärt werden kann dieser Trend damit, daß in den Sulfoniumsalzen durch die positive Ladung eine Kontraktion der Orbitale eintritt, verglichen mit dem isoelektronischen neutralen Phosphor<sup>3)</sup>. Je größer die substituentenbedingte positive Partialladung an dem zentralen Schwefel ist, desto stärker ist auch die Coulomb-Wechselwirkung mit den elektronegativen Substituenten N bzw. F (z. B.  $\overset{\delta+}{S} - \overset{\delta-}{N}$ ), die zu einer Bindungsverkürzung führt. Umgekehrt ist der Trend für die CF<sub>3</sub>-Gruppe, hier hebt die Coulomb-Abstoßung ( $\overset{\delta+}{S} - \overset{\delta+}{C}F_3$ ) die erwartete Verkürzung durch Orbitalkontraktion auf und führt zu überaus langen S–C-Abständen.

Tab. 7. Bindungsabstände in Sulfonium-Ionen [pm]

|  | $d_{S-F}$ | $d_{S-N}$  | $d_{S-C}$ |
|--|-----------|------------|-----------|
| SF <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> 3b)   | 151.7(2)  | —          | —         |
| CF <sub>3</sub> SF <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup> 4)                | 152.5(2)  | —          | 193.2(4)  |
| Me <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup> 4)               | 155.2(3)  | 153.5(4)   | —         |
| Me <sub>2</sub> NS(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup> | —         | 157.8(5)   | 188.2(6)  |
| [Me <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> SCF <sub>3</sub> <sup>⊕</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup> | —         | 160.5(3)   | 186.4(5)  |
| [Me <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> S <sup>⊕</sup> 31)  | —         | 160.9(7)   | —         |
|  |           | [169.7(5)] |           |

In der Reihe SF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> – CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub><sup>⊕</sup> – Me<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>⊕</sup> wächst mit sinkender Akzeptorfähigkeit des zentralen Schwefels der SF-Abstand. Die Daten für SF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> sind nicht direkt vergleichbar, da Röntgenstrukturbestimmungen für SF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> 3a) und (SF<sub>3</sub><sup>⊕</sup>)<sub>2</sub> GeF<sub>6</sub><sup>2⊖</sup> 3b) nur bei Raumtemperatur vorliegen, eine Tieftemperaturbestimmung für SF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> wäre notwendig. In der Reihe Me<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>⊕</sup> – Me<sub>2</sub>NS(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> – (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SCF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> – (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>⊕</sup> steigt der S–N-Abstand kontinuierlich an. Diese Daten lassen erwarten, daß Fluor im Vergleich zur CF<sub>3</sub>-Gruppe die Akzeptorfähigkeit des Sulfoniumzentrums erhöht, jedoch kann man für die Dehnung der SN-Bindung auch sterische Gründe anführen. Beim Übergang von Me<sub>2</sub>NS(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> zu (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SCF<sub>3</sub><sup>⊕</sup> wächst der SN-Abstand um 2.5 pm. Der Austausch der verbliebenen CF<sub>3</sub>- durch die Me<sub>2</sub>N-Gruppe [im (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>⊕</sup> sind die Bindungslängen von 160.5 auf 161.1 pm gedehnt] hat auf die SN-Bindungslänge kaum einen Einfluß. Die etwa orthogonal zu den beiden äquivalenten, nahezu planaren Me<sub>2</sub>N-Gruppen stehende pyramidale Me<sub>2</sub>N-Gruppe besitzt mit 168–170 pm einen wesentlich längeren S–N-Abstand<sup>30,31)</sup>. Durch den in orthogonaler Position stehenden Substituenten scheinen die dazu senkrecht stehenden Bindungen nur wenig beeinflusst zu werden. Die S–C-Bindung verkürzt sich von CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub><sup>⊕</sup> über Me<sub>2</sub>NS(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> zu (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SCF<sub>3</sub><sup>⊕</sup>. Mit sinkender positiver Polarisierung des zentralen Schwefels sinkt die Coulomb-Abstoßung zwischen Schwefel und Kohlenstoff; dieses führt zu einer Abnahme der S–C-Bindungs-längen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Fa. Kali-Chemie, Hannover, für die kostenlose Überlassung von Fluor.

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen CF<sub>3</sub>SF<sub>3</sub><sup>32)</sup> sowie CF<sub>3</sub>SF<sub>2</sub><sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> (8)<sup>4,33)</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFSF<sub>3</sub><sup>34)</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SNMe (5)<sup>35)</sup>, Me<sub>3</sub>O<sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 36), MeOSO<sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 17) und Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub><sup>37)</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Edukte wurden entweder direkt oder in flüssigem SO<sub>2</sub> umgesetzt, das durch Aufbewahren über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Als Reaktionsgefäß diente ein druckfeste Schlenk-Apparatur<sup>38)</sup>. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt, das Umfüllen von Festkörpern, die Anfertigung von Nujol-Verreibungen etc. erfolgten in einer mit trockenem N<sub>2</sub> oder Ar gefüllten Trockenbox der Fa. Braun, Garching. – IR: Nicolet 50 DX FT-IR, Nujol oder Kel-F-Verreibungen zwischen KBr- bzw. NaCl-Platten. – <sup>19</sup>F-NMR: Bruker AW80, 10–30proz. Lösungen in SO<sub>2</sub>, Standard CFCl<sub>3</sub>. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

(Dimethylamino)bis(trifluormethyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (4): Eine Lösung von 1.33 g (5.36 mmol) Me<sub>3</sub>O<sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> in 10 ml SO<sub>2</sub> wird mit 1.20 g (6.0 mmol) MeNS(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) versetzt und innerhalb von 4 h von –80°C auf Raumtemp. erwärmt. Danach werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte im Ölpumpenvak. entfernt, zurück bleiben 2.08 g (5.16 mmol) 4 als farbloser Festkörper (Ausb. 96%), Schmp. 104°C. Das Produkt ist kaum hydrolyseempfindlich. Die Reinigung und die Herstellung von Einkristallen erfolgten durch Umkristallisation aus Dichlormethan. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3057 cm<sup>-1</sup> w, 3035 w, 2968 m, 2933 m, 2873 m, 1298 s, 1255 s, 1231 sh, 1173 w, 1127 m, 1047 m, 1025 sh, 986 m, 822 sh, 757 s, 703 vs, 677 s, 608 m, 461 m, 452 m. – <sup>1</sup>H-NMR (309 K):  $\delta$  = 3.51 (sept., CH<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (309 K):  $\delta$  = –47.28 (sept., CF<sub>3</sub>, <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 0.95 Hz), –61.5 (1:1:1:1 quart., AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>, <sup>1</sup>J<sub>As,F</sub> = 935 Hz). C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>AsF<sub>12</sub>NS (403.1) Ber. C 11.9 H 1.50 S 7.59 Gef. C 10.1 H 1.77 S 7.64

[(Methoxysulfinyl)methylamino]bis(trifluormethyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (7): Zu 0.27 g (1.00 mmol) CH<sub>3</sub>OSO<sup>⊕</sup> AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> (6), dargestellt aus AsF<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub>F in flüssigem SO<sub>2</sub> bei Temperaturen unter –40°C, werden 5 ml SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel und 0.20 g (1.00 mmol) 5 bei –196°C kondensiert. Das Reaktionsgemisch läßt man innerhalb 1 h von –90 auf –40°C erwärmen, danach werden alle flüchtigen Produkte bei dieser Temperatur im Ölpumpenvak. entfernt. Zurück bleiben 0.45 g 7 (96%) als farbloser Festkörper, der sich beim Erwärmen auf oberhalb –40°C gelb verfärbt und aufschäumt. Als Zersetzungsprodukt werden SO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> und 0.06 g 4 (15%) nachgewiesen. Wird die Umsetzung im NMR-Rohr durchgeführt, und nach Entfernen der flüchtigen Produkte bei –40°C der verbleibende Festkörper in SO<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub> gelöst, zeigt das NMR-Spektrum ausschließlich 7. – <sup>1</sup>H-NMR (230 K):  $\delta$  = 3.48 (s, br, NCH<sub>3</sub>), 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (230 K):  $\delta$  = –44.0 (q, CF<sub>3a</sub>), –45.5 (q, CF<sub>3b</sub>); <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 8.65 Hz.

Bis(dimethylamino)(trifluormethyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (9): In einer druckfesten Glasbombe werden 0.47 g (1.4 mmol) 8 in 0.50 g (40 mmol) Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> langsam von –80°C auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. verbleiben 0.56 g 9 (quant.) als farbloser, luftstabiler, wasserunlöslicher Festkörper, Schmp. 187°C. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Umkristallisation aus einem Wasser/Aceton-Gemisch erhalten. – IR (Kel-F/Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2954 cm<sup>-1</sup> w, 2950 w, 2909 w, 1438 m, 1397 w, 1362 m, 1278 m, 1225 s, 1210 s, 1180 m, 1124 vs, 1049 s, 955 vs, 760 s, 700 vs, 663 s, 573 s. – <sup>1</sup>H-NMR (309 K):  $\delta$  = 3.30 (q). – <sup>19</sup>F-NMR (309 K):  $\delta$  = –56.05 (mult., <sup>5</sup>J<sub>H,F</sub> = 0.9 Hz), –61.5 (1:1:1:1 quart., <sup>1</sup>J<sub>As,F</sub> = 936 Hz).

C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>AsF<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S (378.2) Ber. C 15.9 H 3.21 S 8.48 Gef. C 15.8 H 3.25 S 8.46

(Heptafluorisopropyl)difluorsulfonium-hexafluoroarsenat (**10**): In einer Glasbombe mit Teflonventil werden zu 0.59 g (1.98 mmol)  $C_3F_7SF_3$  10 ml  $SO_2$  und 0.35 g (2.05 mmol)  $AsF_5$  bei  $-196^\circ C$  kondensiert, danach wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte und des Lösungsmittels i. Vak. bei  $-40^\circ C$  verbleiben 0.80 g **10** als farblosere Festkörper (94%). **10** weist bei Raumtemp. einen Zersetzungsdruck von  $\approx 10$  Torr auf, das Gas-IR-Spektrum zeigt die Banden der Edukte. —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -54.0$  (s, br., SF),  $-67.0$  (d,  $CF_3$ ,  $^3J_{CF_3,CF} = 8.7$  Hz),  $-152.9$  (sept., CF),  $-54.0$  (s, br.,  $AsF_6^-$ ).

Bis(dimethylamino)(heptafluorisopropyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (**11**): Wie für **9** beschrieben, werden 0.33 g (0.8 mmol) **10** mit 0.50 g (4.0 mmol)  $Me_3SiNMe_2$  umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. verbleiben 0.29 g **11** (76%) als farblosere Festkörper, Schmp.  $103^\circ C$ . — IR (Nujol/Kel-F):  $\tilde{\nu} = 2956$   $cm^{-1}$  w, 2928 w, 1600 vw, 1484 sh, 1470 m, 1456 m, 1424 vw, 1291 s, 1270 s, 1235 s, 1182 vw, 1144 m, 1056 w, 977 s, 913 w, 848 w, 757 m, 707 vs, 675 sh, 546 vw. —  $^1H$ -NMR (309 K):  $\delta = 3.36$  (d,  $CH_3$ ). —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = -72.3$  (d,  $CF_3$ ,  $^3J_{CF,CF_3} = 8.7$  Hz),  $-170.2$  (mult. v. sept., CF,  $^5J_{CF,H} = 0.9$  Hz),  $-62.0$  (1:1:1:1, quart.,  $AsF_6^-$ ,  $^1J_{As,F} \approx 950$  Hz).

$C_7H_{12}AsF_{13}N_2S$  (474.2) Ber. C 17.7 H 2.56 S 6.76  
Gef. C 17.3 H 2.70 S 6.57

Röntgenstrukturanalysen: Die Daten beider Strukturen wurden bei  $-85^\circ C$  auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.07$  pm) gesammelt. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS 86)<sup>39</sup> gelöst und nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (SHELX 76)<sup>39</sup>. Bei beiden wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit Bindungslängenrestraints isotrop verfeinert. Bei **9** wurden die fehlgeordneten Fluoratome des Anions ebenfalls durch Fluor-Fluor-Abstandsrestraints äquivalenter Gruppen mit identischem Besetzungsfaktor verfeinert. Eine Extinktionskorrektur und eine semiempirische Absorptionskorrektur wurden in beiden Fällen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-54494, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

4: 129813-12-3 / 5: 60646-41-5 / 6: 91191-24-1 / 7: 129813-14-5 / 8: 31842-51-0 / 9: 129813-16-7 / 10: 129833-15-4 / 11: 129813-18-9 /  $C_3F_7SF_3$ : 662-25-9 /  $AsF_5$ : 7784-36-3 /  $Me_3O^+ AsF_6^-$ : 129813-19-0

<sup>1)</sup> *The Chemistry of the Sulfonium Group* (C. J. M. Stirling, S. Patai, Hrsg.), Wiley, New York 1981.

<sup>2)</sup> R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19** (1976) 185.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2325. — <sup>3b)</sup> T. E. Mallouk, G. L. Rosen-

- thal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3167.
- <sup>4)</sup> M. Erhart, R. Mews, F. Pauer, D. Stalke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 271.
- <sup>5)</sup> R. Minkwitz, K. Jänichen, H. Prenzel, V. Wölfel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 53, und dort zitierte Literatur.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. Minkwitz, U. Naß, A. Radünz, H. Preut, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1123. — <sup>6b)</sup> R. Minkwitz, V. Gerhard, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **580** (1990) 115.
- <sup>7)</sup> R. Minkwitz, R. Lekies, H. Preut, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1227.
- <sup>8)</sup> R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **14** (1979) 495.
- <sup>9)</sup> R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **28** (1973) 99.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> R. Minkwitz, H. Prenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548** (1987) 97. — <sup>10b)</sup> R. Minkwitz, R. Lekies, A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559** (1988) 163. — <sup>10c)</sup> R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573** (1989) 185.
- <sup>11)</sup> R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* **39** (1988) 141.
- <sup>12)</sup> H. Henle, R. Mews, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2935.
- <sup>13)</sup> H. Henle, M. Erhart, R. Mews, unveröffentlicht, vgl. Lit.<sup>14)</sup>
- <sup>14)</sup> A. H. Cowley, D. J. Pagel, M. L. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7065.
- <sup>15)</sup> L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik, E. P. Saenko, *Zh. Org. Khim.* **13** (1977) 1116.
- <sup>16)</sup> K. Alan, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1374.
- <sup>17)</sup> R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8069; P. E. Peterson, R. Brockington, D. W. Vidrine, *ibid.* **98** (1976) 8069; G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Lin, *ibid.* **98** (1976) 2661.
- <sup>18)</sup> R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, *Chem. Ber.* **121** (1988) 451, und dort zitierte Literatur.
- <sup>19)</sup> W. Heilemann, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- <sup>20)</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- <sup>21)</sup> M. Erhart, R. Mews, Veröff. in Vorbereitung.
- <sup>22)</sup> Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Moritani, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 867.
- <sup>23)</sup> K. Hedberg, M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 589.
- <sup>24)</sup> L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, V. V. Evdokimov, *Zh. Strukt. Khim.* **13** (1972) 7.
- <sup>25)</sup> L. V. Vilkov, N. I. Sadova in *Stereochemical Applications of Gas Phase Electron Diffraction* (I. Hargittai, M. Hargittai, Hrsg.), Teil B, S. 62 ff, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- <sup>26)</sup> R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London 1972.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> E. D. Morris, C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1673. — <sup>27b)</sup> P. Forti, D. Damiani, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 756. — <sup>27c)</sup> J. R. Durig, R. J. Harlan, P. Groner, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3041. — <sup>27d)</sup> G. C. Holywell, D. W. H. Rankin, B. Beagley, J. M. Freeman, *J. Chem. Soc. A* **1981**, 785.
- <sup>28)</sup> L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **168** (1966) 810.
- <sup>29)</sup> N. M. Zapirova, V. A. Naumov, L. L. Turova, *Phosphorus* **4** (1974) 79.
- <sup>30)</sup> 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. Am. Chem. Soc.* **109** (1986) 476.
- <sup>31)</sup> W. Heilemann, R. Mews, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **122** (1989) 427.
- <sup>32)</sup> C. T. Ratcliffe, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **20** (1968) 5404.
- <sup>33)</sup> M. Kramar, L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 647.
- <sup>34)</sup> R. M. Rosenberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 756.
- <sup>35)</sup> S. D. Morse, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 33.
- <sup>36)</sup> Aus käuflichem  $Me_3O^+ BF_4^-$  in  $SO_2$  mit überschüssigem  $AsF_5$ , Vorschläge für diese Darstellung: G. A. Olah, J. R. DeMembers, R. H. Schlosberg, Y. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 156.
- <sup>37)</sup> O. Mjörne, *Svensk. Kem. Tidskr.* **62** (1959) 120.
- <sup>38)</sup> G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.
- <sup>39)</sup> SHELXS 86 und 76, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1986 bzw. 1976.

[170/90]