

Pentakoordinierte Schwefel(VI)-Salze

Thomas Meier* und Rüdiger Mews†

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, Leobener Strasse NW2, W-2800 Bremen 33 (Deutschland)

Abstract

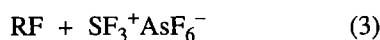
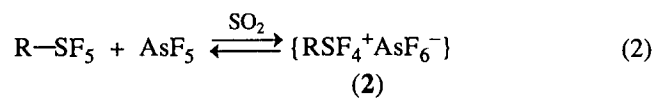
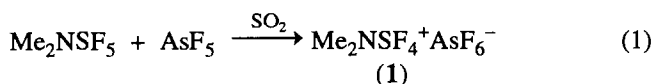
Pentafluorsulfanylamine, R_2NSF_5 ($R_2N=Et_2N$, piperidyl) react with AsF_5 to give stable persulfuranonium hexafluoroarsenates, $Et_2NSF_4^+AsF_6^-$ (**4**) and $Pip-SF_4^+AsF_6^-$ (**5**), respectively. At low temperatures, $SF_5NS(O)F_2$ forms an unstable adduct $SF_5NS(O)F_2 \cdot AsF_5$ (**12**), which dissociates reversibly into the starting materials on warming, while the corresponding $SF_5NSF_2 \cdot AsF_5$ (**14**) is readily decomposed in liquid SO_2 to give OSF_2 and $AsF_5 \cdot NSF_3$ (**15**). In the absence of solvent and in the presence of excess AsF_5 , slow decomposition to $SF_3^+AsF_6^-$ and **15** was observed. $[(Me_2N)_2SF_2]^{2+}(AsF_6^-)_2$ (**16**) adds HF with the formation of a salt containing a pentacoordinated sulfur(VI) dication, $[Me_2N-SF_3-NMe_2-H]^{2+}(AsF_6^-)_2$ (**17**).

Zusammenfassung

Pentafluorsulfanylamine, R_2NSF_5 ($R_2N=Et_2N$, Piperidyl) reagieren mit AsF_5 zu stabilen Persulfuranonium-Hexafluoroarsenaten, $Et_2NSF_4^+AsF_6^-$ (**4**) und $Pip-SF_4^+AsF_6^-$ (**5**). Bei tiefen Temperaturen, bildet $SF_5NS(O)F_2$ ein instabiles Addukt $SF_5NS(O)F_2 \cdot AsF_5$ (**12**), das beim Erwärmen reversibel in die Ausgangsverbindungen dissoziiert. Das korrespondierende $F_5SNSF_2 \cdot AsF_5$ (**14**) wird in flüssigem SO_2 rasch zu OSF_2 und $AsF_5 \cdot NSF_3$ (**15**) zersetzt. Ohne Lösungsmittel erfolgt in Gegenwart von überschüssigem AsF_5 langsame Zersetzung zu $SF_3^+AsF_6^-$ und **15**. $[(Me_2N)_2SF_2]^{2+}(AsF_6^-)_2$ (**16**) addiert HF unter Bildung eines Salzes mit einem pentakoordiniertem Schwefel (VI)-Dikation $[Me_2N-SF_3-NMe_2-H]^{2+}(AsF_6^-)_2$ (**17**).

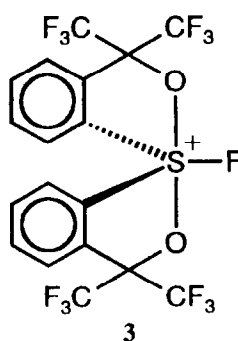
Einleitung

Durch Fluoridionenabstraktion aus dem hexakoordinierten *N,N*-Dimethyl-aminopentafluorsulfanylamin mit Hilfe von AsF_5 haben wir vor einiger Zeit das erste stabile Amino-Persulfuranonium-Ion darstellen können [1]:



($R = CH_3, C_2H_5, H_2C=CH, CH_3-CH=CH, HC \equiv C$)

Durch die Dialkylaminogruppe wird das kationische Zentrum stabilisiert, das Salz **1** schmilzt ohne Zersetzung bei 170 °C. Im Gegensatz dazu zerfallen die *S*-alkyl, *S*-alkenyl und *S*-alkinyl-derivate bereits in dem Temperaturintervall von -100 °C bis -40 °C [2]. Neben dem *N,N*-Dimethylamino- und den *S*-Alkyl-derivaten ist als weiterer Vertreter der Persulfuranoniumionen das *S,S*-Diaryl-*S,S*-dioxo-derivat **3** beschrieben [3]:



Dem Chelatliganden soll dabei für die Stabilität des Kations entscheidende Bedeutung zukommen [2b]. Die Zahl der bekannten stabilen pentakoordinierten Schwe-

*Neu Adresse: Phywe Systeme GmbH, Robert Bosch Breite 10, D-37079 Göttingen, Deutschland.

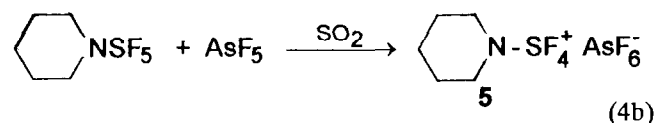
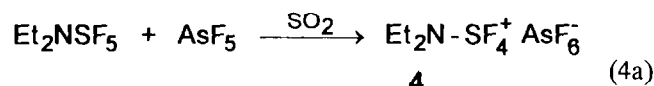
†Autor für Korrespondenz.

fel(VI)-Kationen ist also sehr klein. Im Gegensatz dazu sind die pentakoordinierten Phosphorane [4, 5], die zu diesen Ionen isoelektronisch und isostrukturell sind, seit langem bekannt und gut untersucht. Die Synthese weiterer Persulfuranonium-Kationen ist wegen ihrer ungewöhnlichen Struktur- und Bindungsverhältnisse sowohl aus theoretischer als auch aus präparativer Sicht sehr interessant.

Ergebnisse und Diskussion

N,N-Dialkylamino-tetrafluoro-persulfuranonium-hexafluorarsenate, $R_2NSF_4^+AsF_6^-$

Setzt man bei Raumtemperatur für die Synthese von *N,N*-Dialkylamino-sulfuranonium-kationen *N,N*-Diethylamino-schwefelpentafluorid und Piperidyl-schwefelpentafluorid mit AsF_5 in SO_2 als Solvens um, so erhält man nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten in quantitativer Ausbeute zwei weitere Salze mit pentakoordinierten Schwefel(VI)-Kationen, das *N,N*-Diethylamino- (4) und das Piperidyl-persulfuranonium-hexafluorarsenat (5):

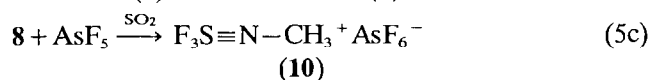
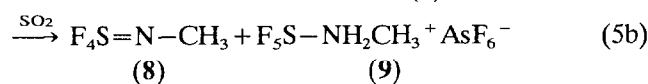
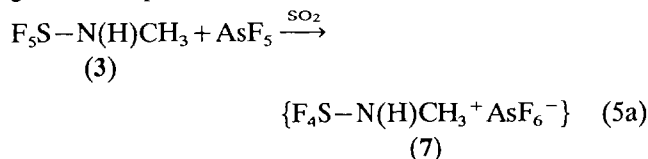


Die Salze 4 und 5 fallen als farblose Festkörper in analysenreiner Form an, unter Ausschluss von Feuchtigkeit sind sie bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar. Im dynamischen Vakuum sind sie bei 0,2 Pa unzersetzt sublimierbar. Die Schmelzpunkte von 1 (170 °C, Subl.), 4 (161 °C, Zers.) und 5 (114 °C, Zers.) nehmen mit zunehmender Grösse der Alkylsubstituenten ab. 1 sublimiert bei der Bestimmung des Schmelzpunktes, wohingegen 4 und 5 sich zersetzen.

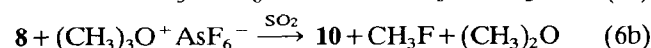
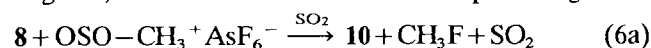
Die Dialkylaminogruppen der Kationen in 4 und 5 sollten ebenso eine äquatoriale Position am trigonalbipyramidal koordinierten Zentralatom besetzen, wie die in dem isoelektronischen Phosphoran $(CH_3)_2NPF_4$ [6] und im Dimethylaminoschwefeltrifluorid $[(CH_3)_2NSF_3]$ [7]. Sie sollten ebenfalls, wie in diesen beiden Molekülen, sowohl planar (sp^2 hybridisierter Stickstoff) sein als auch eine axiale Orientierung einnehmen. Das heisst, die beiden Kohlenstoffatome sollten mit den beiden axial am Schwefel gebundenen Fluoratomen in einer Ebene liegen. In dieser Anordnung könnte das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit einem unbesetzten d-Orbital des Schwefelkations in Wechselwirkung treten. Ein daraus resultierender

π -Bindungsanteil zwischen der Dimethylamino- und der Schwefeltetrafluorid-gruppe wäre eine mögliche Erklärung für die Stabilität dieser Verbindungen. Im Vergleich zur Dimethylaminogruppe ist bei der Diethylamino- und der Piperidinogruppe eine entsprechende Anordnung weniger gut möglich, was zu einer Abnahme der Stabilität führt.

N-Alkyl-aminopersulfuranoniumionen lassen sich nicht isolieren, bei der Umsetzung von RNH_2SF_5 mit AsF_5 tritt Koordinationsdisproportionierung des primär gebildeten pentakoordinierten Kations ein [1, 8], z.B.

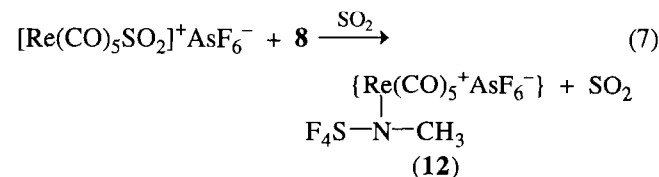


Versucht man *N,N*-Dialkylamino-sulfuranoniumkationen durch Methylieren des Stickstoffatoms einer geeigneten pentakoordinierten Ausgangsverbindung wie dem *N*-Methyl-schwefeltetrafluorid-imid darzustellen, so wird dabei kein pentakoordiniertes Schwefel(VI)-Kation gebildet. Stattdessen erhält man ebenfalls wieder das tetrakoordinierte Kation $CH_3N\equiv SF_3^+$ (10), da die Methylgruppe bei der Reaktion nicht den Stickstoff angreift, sondern als Fluoridionenakzeptor reagiert:



Unabhängig davon, ob das Methylsulfonyl-kation [8] oder das Meerweinsalz $(CH_3)_3O^+AsF_6^-$ als Methylierungsmittel eingesetzt wird, lassen sich bei den Reaktionen (6a) und (6b) als stabile Endprodukte stets nur Methylfluorid und *N*-Methyl-schwefeltrifluorid-imidhexafluorarsenat (10) [9] isolieren und spektroskopisch eindeutig nachweisen.

Setzt man die weichere Lewisäure $[Re(CO)_5SO_2]^+AsF_6^-$ [10] ein, so greift diese das weichere Stickstoffzentrum unter Bildung eines fünffach koordinierten Kations an, wie Vorversuche zeigten:



Das sich bei dieser Reaktion bildende Salz ist nur begrenzt stabil und gibt im Vakuum wieder *N*-Methyl-schwefeltetrafluorimid ab [11].

Diskussion der NMR-Spektren

Die ^{19}F -NMR-Spektren der drei Salze zeigen bei $+35\text{ }^\circ\text{C}$ je ein breites Singulett im Tieffeldbereich für die schwefelgebundenen Fluoratome der SF_4 -Gruppe und ein breites Singulett bzw. 1:1:1:1 Quartett, im Hochfeldbereich für das Hexafluorarsenat (vergl. Tabelle 1). Die Werte für die chemischen Verschiebungen der arsen- und schwefelgebundenen Fluoratome unterscheiden sich in den drei Salzen kaum. Das theoretisch zu erwartende Aufspalten des AsF_6^- -Signals zu einem 1:1:1:1 Quartett in den ^{19}F -NMR-Spektren ist von vielen Faktoren bei der Messung abhängig. Statt eines Quartetts findet man oft nur ein breites Singulett, wie es auch hier bei Verbindung **5** der Fall ist.

Kühlt man die Proben im NMR-Gerät bei der Messung langsam ab, so werden die Singulets der SF_4 -Gruppen immer breiter, bis sie ab $+30\text{ }^\circ\text{C}$ für **1**, $+20\text{ }^\circ\text{C}$ für **4** und $-15\text{ }^\circ\text{C}$ für **5** langsam weiter aufspalten, um unterhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ das typische Erscheinungsbild von A_2B_2 -Spektren zu zeigen; die Pseudorotation am pentakoordinierten Schwefelzentrum wird eingefroren.

Die Aufspaltung der Signale in den ^{19}F -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen zu A_2B_2 -Systemen zeigt eindeutig, dass die Kationen am zentralen Schwefelatom trigonal-bipyramidal koordiniert sein müssen. Durch Kopplung mit den Protonen der Alkylgruppen werden die vierzehn Linien der A_2B_2 -Systeme noch zusätzlich aufgespalten. Beim *N,N*-Diethylamino-Derivat **4** beobachtet man durch Kopplung mit den zwei Methylgruppen Quintetts, die bei den Signalen der äquatorialen Fluoratome so stark verbreitert sind, dass sie teilweise nicht mehr aufgelöst werden. Die Zuordnung der Hochfeldsignale zu den äquatorialen (F_e) und der Tieffeldsignale zu den axialen Fluoratome (F_a) erfolgt in Analogie zu den entsprechenden Phosphoranen [12, 13]. Eine exakte Auswertung des Spektrums des Piperidino-Kations **5** war nicht möglich. Es ist lediglich das Erscheinungsbild eines A_2B_2 -Spektrums mit breiten Linien zu erkennen, wobei intensitätsschwächere Banden im Grundrauschen des Spektrums verschwinden.

Die Kopplung [$^4J(\text{CH}_3-\text{SF})$] zwischen den axialen Fluoratomen (F_a) und den äquatorialen (F_e) mit den Protonen der Methylgruppen sind in Verbindung **1** gleich gross. Bei Verbindung **4** dagegen unterscheidet sich die Kopplungskonstante zu den axialen Fluoratomen [$^4J(\text{CH}_2-\text{F}_a)$] von der zu den äquatorialen [$^4J(\text{CH}_2-\text{F}_e)$] (vergl. Tabelle 2).


Vergleicht man die ^{19}F -NMR-Spektren der Kationen mit denen der entsprechenden isoelektronischen neutralen Phosphorane, so fällt auf, dass letztere eine wesentlich geringere Aktivierungsbarriere (Koaleszenztemperaturen unterhalb von $-80\text{ }^\circ\text{C}$) für die Pseudorotation am pentakoordinierten Zentralatom besitzen. Der allgemeine Gang beim Vergleich der relativen chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten zeigt dagegen eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen diesen isoelektronischen Spezies.

Bei den zu den *N,N*-Dialkylamino-sulfuranonium-Kationen und Phosphoranen isostrukturellen *S*-Alkylsulfuranonium-Kationen gelingt es selbst bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht, den intramolekularen Austauschprozess einzufrieren [2]. So findet man bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für das *S*-Methylsulfuranonium-Kation für die Fluoratome ein Quartett im ^{19}F -NMR ($\delta = +80,7\text{ ppm}$) und ein Quintett im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = +5,28\text{ ppm}$) mit einer Kopplungskonstanten von $8,6\text{ Hz}$ [2a].

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **4** und **5** zeigen im Gegensatz zu den ^{19}F -NMR-Spektren keine Temperaturabhängigkeit im Bereich von $+35\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Die Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Beim *N,N*-Dimethylamino-sulfuranonium-hexafluorarsenat (**1**) spaltet das Signal der Methylgruppen durch Kopplung mit den Fluoratomen zu einem Quintett auf. Die Methylgruppen in Verbindung **4** koppeln sowohl mit den Fluoratomen als auch mit den Protonen der Methylengruppen, so dass ihr Signal zu einem Triplet von Quintetts aufspaltet. Entsprechend findet man für die Methylengruppen ein Quartett von Quintetts (vergl. Tabelle 3). Das komplexe Protonenspektrum von **15** war nicht lösbar.

TABELLE 1. ^{19}F -NMR-Daten der *N,N*-Dialkylamino-sulfuranonium-hexafluorarsenate ($\text{R}_2\text{N}-\text{SF}_4^+\text{AsF}_6^-$) **1**, **4** und **5** bei $+35\text{ }^\circ\text{C}$

^{19}F -NMR-Daten	$\text{R}_2\text{N}-$		
	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ (1)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ (4)	
			(5)
$\delta(\text{SF}_4)$ (ppm)	+ 62,7(s)	+ 63,9(s)	+ 61,6(s)
$\delta(\text{AsF}_6^-)$ (ppm)	- 60,3(q)	- 59,8(q)	- 59,5(s)
$^1J(\text{As}-\text{F})$ (Hz)	905	932	-
Literatur	1		


Untersuchungen zur Fluorid-Ionen Donorfähigkeit von Imidopentafluorsulfanylverbindungen

Imidopentafluorsulfanylverbindungen wie SF_5NCO , $\text{SF}_5\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ und SF_5NSF_2 ergeben keine stabilen pentakoordinierten Persulfuranoniumionen. Tieftemperaturuntersuchungen an dem System $\text{SF}_5\text{NS}(\text{O})\text{F}_2/\text{AsF}_5$ zeigen, dass ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ neben den Signalen der reinen Substanz hochfeldverschoben die eines Adduktes auftauchen. Die Intensität dieser Signale nimmt mit sinkender Temperatur zu, bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ liegen Addukt und Ausgangssubstanz in gleichen Mengen vor; auch bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Signale der Ausgangsverbindung nicht völlig verschwunden. Setzt man die stärkere Lewis-

TABELLE 2. Tieftemperatur ^{19}F -NMR-Daten der N,N -Dialkylamino-sulfuranonium-hexafluorarsenate $\text{R}_2\text{N}-\text{SF}_4^+\text{AsF}_6^-$ und der dazu isoelektronischen Tetrafluorphosphorane $\text{R}_2\text{N}-\text{PF}_4$

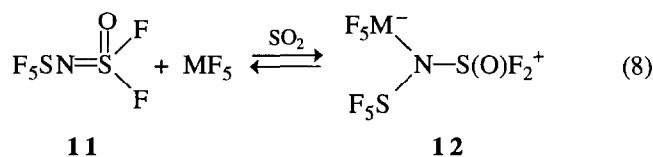
^{19}F -NMR-Daten	$\text{Me}_2\text{NSF}_4^+$ (1)	$\text{Me}_2\text{N}-\text{PF}_4$	$\text{Et}_2\text{NSF}_4^+$ (4)	$\text{Et}_2\text{N}-\text{PF}_4$	$\text{Pip}-\text{SF}_4^+$ (5)	$\text{Pip}-\text{PF}_4$
$\delta(\text{F}_a)$ (ppm)	+63,77	-59,0	+64,48	-60,2	+62,25	-66,9
$\delta(\text{F}_e)$ (ppm)	+61,60	-75,9	+61,39	-71,3	+59,5	-66,9
T_c ($^\circ\text{C}$)	+30	-85	+20	-80	-15	-90
$^2J(\text{F}_a-\text{F}_e)$ (Hz)	220,6	72	218,4	-	~ 220	-
$^4J(\text{F}_a-\text{CH}_3)$ (Hz)	4,0	2,05	-	-	-	-
$^4J(\text{F}_e-\text{CH}_3)$ (Hz)	4,0	2,05	-	-	-	-
$^4J(\text{F}_a-\text{CH}_2)$ (Hz)	-	-	2,07	n.b.	n.b.	n.b.
$^4J(\text{F}_e-\text{CH}_2)$ (Hz)	-	-	3,44	n.b.	n.b.	n.b.
Literatur	1	13		12		14

TABELLE 3. ^1H -NMR-Daten der N,N -Dialkylamino-sulfuranonium-hexafluorarsenate $\text{R}_2\text{N}-\text{SF}_4^+\text{AsF}_6^-$

^{19}F -NMR-Daten	$\text{R}_2\text{N}-$		
	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ (1)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ (4)	
$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	3,76 (quint)	2,68 (t von quint)	-
$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	-	5,25 (q von quint)	3,92(m) 1,79(m) 1,59(m)
$^3J(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ (Hz)	-	7,20	-
$^4J(\text{CH}_3-\text{SF}_4)$ (Hz)	4,0	-	-
$^4J(\text{CH}_2-\text{SF}_4)$ (Hz)	-	2,72	-
$^4J(\text{CH}_3-\text{SF}_4)$ (Hz)	-	0,72	-
Literatur	1		

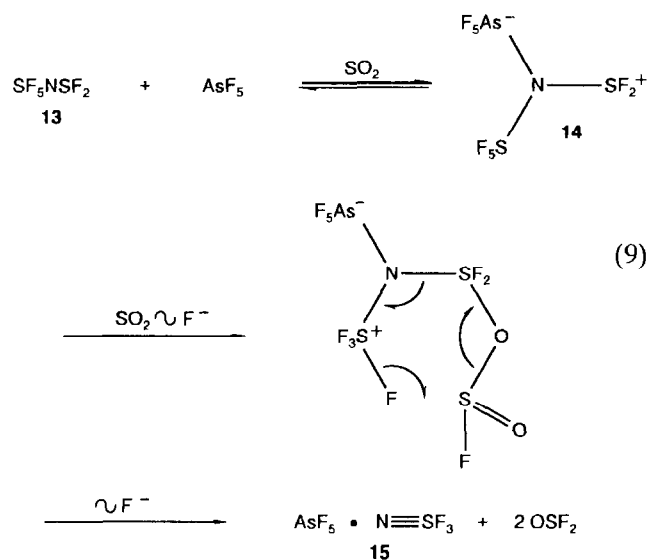
Säure SbF_5 ein, so wird die Signalaufspaltung bereits bei 0°C beobachtet, jedoch erfolgt auch hier selbst bei -90°C keine quantitative Umwandlung in das Addukt. Die Signale im $\text{Sb}-\text{F}$ -Bereich spalten ab -40°C in ein Dublett ($-116,2$ ppm) und Quintett ($-149,2$ ppm) mit $^2J(\text{FF})=98$ Hz auf, ein Beweis für die Adduktbildung (Die Aufspaltung für das Addukt $\text{F}_5\text{Sb}\cdot\text{OSO}$ wird unter diesen Bedingungen erst bei tieferer Temperatur mit $^2J(\text{FF})=60$ Hz beobachtet).

Wie frühere Untersuchungen von uns gezeigt haben [15, 16], reagieren Schwefel-oxiddifluoridimide als N -Donatoren. Analog dazu sollten auch hier stickstoffgebundene Addukte bzw. Zwitterionen im Gleichgewicht vorliegen:

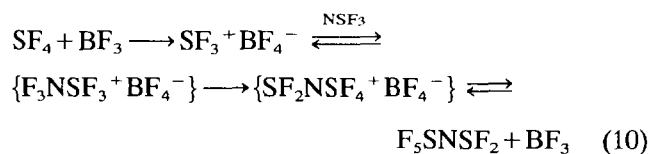


Die beobachtete Hochfeldverschiebung der SF -Signale steht in Einklang mit dieser Formulierung. Wird statt **11**, SF_5-NSF_2 (**13**) in Reaktion (8) eingesetzt,

wird rasch die Bildung von OSF_2 und $\text{AsF}_5\cdot\text{NSF}_3$ beobachtet. Ohne Lösungsmittel erfolgt mit überschüssigem AsF_5 langsam Zersetzung zu $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{NSF}_3\cdot\text{AsF}_5$ (8 Tage Raumtemp., 8% Zersetzung). Den Reaktionsablauf in SO_2 erklären wir ebenfalls durch Adduktbildung:



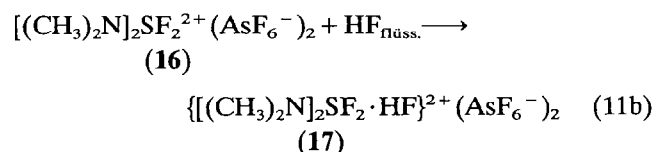
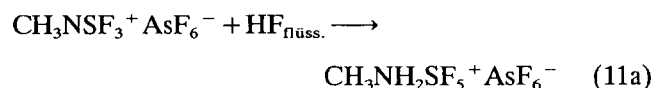
Clifford und Thomson beobachteten die Bildung von **13** in 3% Ausbeute bei der Umsetzung von SF_4/NSF_3 in Gegenwart von BF_3 [17]. Ein denkbarer Reaktionsablauf ist:



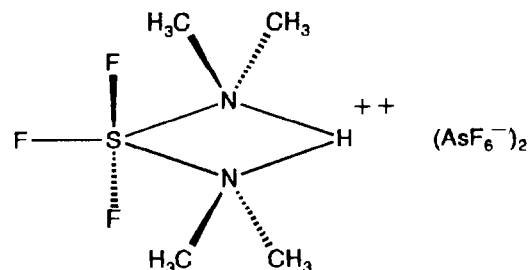
Im unserem Versuch sind wir den umgekehrten Weg gegangen und haben, von den Produkten ausgehend, die Zersetzung beobachtet.

Addition von HF an $(Me_2N)_2SF_2^{2+}$: Synthese eines pentakoordinierten Schwefel(VI)-Dikations

Wir haben vor kurzem gezeigt, dass tetrakoordinierte Schwefel(VI)-monokationen mit $HF_{flüss.}$ zu Pentafluor-sulfanylammmonium-Ionen mit hexakoordiniertem Schwefel reagieren [18]:



Löst man **16** in HF, so verbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels quantitativ ein farblos Rückstand der Zusammensetzung **17**. Aufgrund von NMR-Spektren ordnen wir dem Produkt **17** die folgende Struktur zu:



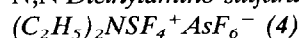
Bereits bei +20 °C wird für die Schwefel-gebundenen Fluoratome ein AB_2 -Spinsystem gefunden mit $\delta_A = 66,35$ und $\delta_B = 51,59$ ppm, $^2J(FF)$ liegt mit 152,9 Hz in einem an S(VI)-gebundenes Fluor charakteristischen Bereich. Durch Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen sind die Fluorsignale in Tredezettis aufgespalten. Das Protonenspektrum zeigt für die Methylgruppen ein Dublett von Triplets bei 3,35 ppm [$^4J(CH_3-B_2) = 4,7$ Hz, $^4J(CH_3-A) = 3,1$ Hz] sowie ein Singulett für die stark acide NH-Gruppe bei 9,14 ppm. Die Substanz ist äusserst empfindlich, entsprechend der Elementaranalyse liegt eine analysenreine Substanz vor. Die in den NMR-Spektren beobachteten geringen Mengen an Verunreinigungen können bei der Manipulation der Substanz erzeugt worden sein.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen Me_2NSF_5 [19], Et_2NSF_5 [18], $Pip-SF_5$ [18], AsF_5 [20], $MeOSO^+AsF_6^-$ [8] $SF_5NS(O)F_2$ [19], SF_5NSF_2 [17, 21] und $(Me_2N)_2SF_2^{2+} (AsF_6^-)_2$ [22] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle Umsetzungen erfolgten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit. Die NMR-Spektren wurden

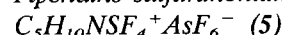
mit einem Bruker WP80SY- (^{19}F : 75,39 MHz; 1H : 80,13 MHz) und einem Bruker WH-360-Spektrometer (^{13}C : 90,54 MHz) vermessen, als Standards dienten für ^{19}F : $CFCl_3$ (intern.), 1H : TMS (extern.), ^{13}C : TMS (extern.), positive Vorzeichen der chemischen Verschiebungen bedeuten Tieffeldverschiebungen gegenüber den jeweiligen Standards. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Nicolet-DX-50-FT-Spektrometer, die der Massenspektren mit einem Finnigan MAT 8200 System. Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen, durch.

N,N-Diethylamino-sulfuranonium-hexafluorarsenat,



In eine 150 ml fassende Glasbombe mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 2,50 g (12,55 mmol) $(C_2H_5)_2NSF_5$, 2,20 g (12,95 mmol) AsF_5 und etwa 10 ml SO_2 bei -196 °C in Vak. einkondensiert. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 Std. auf Raumtemp. erwärmt und weitere 3 Std. bei dieser Temp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Produkte verbleiben 4,64 g reines **4** in der Glasbombe. Ausbeute: quantitativ, Smp. 161 °C (Zers.). IR (Kel F/Nujol) (cm^{-1}): 3012(s); 2958(m); 2889(w); 2851(w); 1538(w); 1506(s); 1480(vs); 1457(vs); 1401(s); 1373(s); 1344(s); 1334(vs); 1295(s); 1202(vs); 1176(vs); 1141(sh); 1097(vs); 1078(vs, br); 1029(vs); 939(vs, br); 859(vs); 820(vw); 803(w); 700(vs, br); 618(w); 606(vw); 578(vw); 553(sh); 546(s); 515(s); 507(vw); 463(w). ^{13}C -NMR ($SO_2/CFCl_3$; 90 MHz; 20 °C, $\{^1H\}$) δ : 60,67 (quint, CH_2); 12,89 (quint, CH_3) ppm; [$^3J(SF_4-CH_2) = 3,08$, $^4J(SF_4-CH_3) = 1,70$ Hz]. $C_4H_{10}AsF_{10}NS$ (369,10): Ber.: C, 13,02; H, 2,73; F, 51,5; S, 8,69%. Gef.: C, 13,2; H, 2,93; F, 51,0; S, 8,82%.

Piperidino-sulfuranonium-hexafluorarsenat,



Analog **4** erhält man aus 1,09 g (5,16 mmol) $C_5H_{10}NSF_5$ und 0,90 g (5,30 mmol) AsF_5 1,94 g **5**, Ausbeute: 98,6 %, Smp. 114 °C (Zers.). IR (Nujol/Kel-F) (cm^{-1}): 3314(vw); 3109(vs); 2965(m); 2952(m); 2883(m); 2825(w); 2775(w); 2744(w); 2728(w); 2676(vw); 2513(vw); 1636(m); 1593(w); 1560(w); 1541(vw); 1506(vw); 1477(m); 1463(s); 1456(s); 1452(sh); 1419(m); 1385(sh); 1373(s); 1334(m); 1313(w); 1299(w); 1264(vw); 1230(vw); 1208(sh); 1201(m); 1165(m); 1130(m); 1106(m); 1080(vw); 1054(w); 1029(m); 1024(m); 985(s); 931(vs); 918(vs); 903(vs); 894(vs); 873(vs); 853(vs); 844(sh); 808(vw); 784(w); 721(vs); 706(vs, br); 676(vs); 670(vs); 648(sh); 604(vs); 586(s); 559(m); 515(m); 477(m). ^{13}C -NMR ($SO_2/CFCl_3$; 90 MHz, 20 °C, $\{^1H\}$) δ : 61,66 (quint., $CH_2(\alpha)$); 28,52 (s, $CH_2(\beta)$); 23,47 (s, $CH_2(\gamma)$) ppm; [$^3J(CH_2(\alpha)-SF_4) = 3,76$ Hz]. $C_5H_{10}AsF_{10}NS$ (381,11): Ber.: C, 15,76; H, 2,64; F,

49,85; S, 8,41%. Gef.: C, 15,90; H, 2,78; F, 47,3; S, 8,00%.

*Addition von HF an $[(CH_3)_2N]_2SF_2^{2+}(AsF_6^-)_2$ (16);
Bildung von $[(CH_3)_2N-SF_3-N(CH_3)_2-H]^2+(AsF_6^-)_2$ (17)*

In ein Kel-F-Gefäß mit Magnetrührstab kondensiert man bei -196 °C im Vakuum zu 1,02 g (1,9 mmol) **16** und 0,24 g (12,0 mmol) trockenes HF. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch 5 Std. bei Raumtemp. rühren. Nach Absaugen der flüchtigen Bestandteile verbleibt **17** in quantitativer Ausbeute im Reaktionsgefäß. $C_4H_{13}As_2F_{15}N_2S$ (556,05): Ber.: C, 8,64; H, 2,36; F, 51,25; N, 5,04; S, 5,77%. Gef.: C, 8,78; H, 2,41; F, 50,8; N, 5,11; S, 5,71%.

Dank

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

Literatur

- 1 Th. Meier und R. Mews, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 349; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 384.
- 2 (a) G. Kleemann und K. Seppelt, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1096; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1037; (b) J. Wessel, G. Kleemann und K. Seppelt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2399.
- 3 R.S. Michalak und J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5921; *ibid.*, 104 (1982) 1683.
- 4 R. Schmutzler, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Academic Press, New York, 1987, Vol. II, p. 31.
- 5 R.R. Holmes, *Pentacoordinated Phosphorus*, Vols. I und II, *ACS Monographs 175 und 176*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1980.
- 6 L.V. Vilkov, V.S. Mastryukov und N.T. Sadova, in *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir, Moscow, 1983, p. 216.
- 7 W. Heilemann, R. Mews und H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.*, 39 (1988) 261.
- 8 P.E. Petersen, R. Brockington und D.W. Vidrine, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2660; G.A. Olah, D.J. Donovan und H.C. Liu, *ibid.*, 98 (1976) 2661; R.J. Gillespie, F.G. Riddell und D.R. Slim, *ibid.*, 98 (1976) 8069.
- 9 R. Mews, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 561; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 530.
- 10 R. Mews, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 669; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 640.
- 11 R. Mews, unveröffentlicht.
- 12 E.L. Muetterties, W. Mahler, K.J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1298.
- 13 R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2687.
- 14 G.I. Drozd, M.A. Sokal'skii, O.G. Strukov und S.Z. Ivin, *Zh. Obsch. Khim.*, 40 (1970) 2396.
- 15 R. Mews und H.C. Braeuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 447 (1978) 126.
- 16 H.C. Braeuer, *Diplomarbeit*, Göttingen, 1977; vgl. S. Bellard, A.V. Rivera und G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, B34 (1978) 1034.
- 17 A.F. Clifford und J.W. Thomson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1424.
- 18 Th. Meier, R. Hoppenheit und R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1241.
- 19 R. Höfer und O. Glemser, *Z. Naturforsch.*, 30b (1975) 458.
- 20 O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider, M. Menzel und H. Plant, *A. Anorg. Allg. Chem.*, 206 (1932) 59.
- 21 A.F. Clifford und G.R. Zeilenga, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1789.
- 22 H. Henle, R. Hoppenheit und R. Mews, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 509; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 507.