Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide, 9 [1]

Trifluormethyldichlorsulfonium(IV)-hexafluoroarsenat(V)

Contributions to the Chemistry of Sulfur Halides, 9 [1]

Trifluoromethyldichlorosulfonium(IV) Hexafluoroarsenate(V)

Rolf Minkwitz*, Ulrike Naß, Armin Radünz und Hans Preut

Universität Dortmund, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **40b**, 1123–1129 (1985); eingegangen am 6. Mai 1985

Preparation, Crystal Structure, Bonding and Force Constants, Sulfur Halides

The synthesis of $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ is reported. The sulfonium salt is characterised by IR, Raman, ^{19}F and ^{13}C NMR spectroscopy. The vibrational assignment is based on a C_s model for the cation and assisted by a normal coordinate analysis. The crystal structure has been determined from three-dimensional diffractometer data at -133 K . The structural data for the cation are: $\text{C}-\text{F} = 128.8(5)\text{ pm}$, $\text{C}-\text{S} = 197.8(3)\text{ pm}$, $\text{S}-\text{Cl} = 195.9(1)\text{ pm}$ and $\text{F}-\text{C}-\text{F} = 111.8(3)^\circ$, $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl} = 104.22(5)^\circ$, $\text{C}-\text{S}-\text{Cl} = 99.8(1)^\circ$.

Einleitung

Während die Darstellung von $\text{CF}_3\text{SF}_2^+\text{AsF}_6^-$ aus CF_3SF_3 und AsF_5 bekannt ist [2], ist die Synthese des homologen $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ bisher nicht beschrieben worden.

In Analogie zur Darstellung von $\text{SBr}_3^+\text{AsF}_6^-$ [3] haben wir das neue Sulfoniumsalz $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ durch oxidative Chlorierung von CF_3SCl mit Cl_2/AsF_5 bzw. ClF/AsF_5 oder auch $\text{Cl}_2\text{F}^+/\text{AsF}_5$ erhalten (Gl. (1–3)).

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen AsF_5 und ClF werden aus den Elementen dargestellt [4], CF_3SCl wird aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ durch Umsetzung mit Chlor freigesetzt [5]. Die Trocknung von SO_2 erfolgt durch Aufbewahrung über CaH_2 bei R.T. Die IR-Spektren werden mit dem Gerät 580 B der Firma Perkin Elmer aufgenommen, die Ramanspektren mit dem Gerät T 800 der Firma Coderg und einem Ar^+ -Laser,

$\lambda = 514,5\text{ nm}$. Die ^{19}F -NMR-Spektren werden mit dem Gerät R 32 der Firma Varian, die ^{13}C -NMR-Spektren mit einem Bruker AM 300 aufgenommen.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ aus CF_3SCl , Cl_2 und AsF_5

10 mmol Cl_2 , 20 mmol CF_3SCl , 30 mmol AsF_5 und etwa 30 ml SO_2 werden nacheinander in ein Glasgefäß mit Young-Hahn einkondensiert. Die Reaktionslösung wird ca. 12 h bei -30°C gehalten. SO_2 und bei der Reaktion entstandenes AsF_3 werden bei -20°C abgepumpt. Reste von AsF_3 werden durch kurzfristiges Abpumpen bei R.T. entfernt. $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ bleibt als weißer extrem hydrolyseempfindlicher Feststoff zurück, der bei -10°C sublimierbar ist und sich bei R.T. zersetzt.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ aus CF_3SCl , ClF und AsF_5

Jeweils 2 mmol CF_3SCl , ClF und AsF_5 werden in ein FEP-Röhrchen, versehen mit Hoke-Edelstahlventil, nacheinander einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird sehr langsam auf -100°C erwärmt, wobei die Reaktion oft sehr heftig eintritt. $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ wird in dem Reaktionsröhrchen durch sein Ramanspektrum identifiziert.

Darstellung von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ aus $\text{Cl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$

$\text{Cl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ wird nach Literaturvorschrift in einem FEP-Röhrchen, versehen mit Hoke-Edelstahlventil, dargestellt [6]. AsF_5 und ein geringer Überschuß an CF_3SCl werden aufkondensiert, und die Reaktionslösung wird auf -30°C erwärmt. Nach Abpumpen des überschüssigen CF_3SCl bleibt $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ als weißer Feststoff zurück.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

Darstellung der Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse

$\text{CF}_3\text{SCl}_2^+ \text{AsF}_6^-$ wird aus CF_3SCl , Cl_2 und AsF_5 dargestellt. 400 mg des Salzes werden in einem KEL-F-Röhrchen, versehen mit Hoke-Edelstahlventil, in 900 mg wasserfreiem HF [7] gelöst. Bei langsamem

Tab. I. Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+ \text{AsF}_6^-$.

a (pm):	755,3(9)
b (pm):	938,1(9)
c (pm):	1209,1(9)
β (°):	100,97(9)
V (10^{-30} m^3):	841
Molekulargewicht:	360,9
Z :	4
Dichte (berechnet)	
(10^6 g m^{-3}):	2,85
Raumgruppe:	$P2_1/c$
Strahlung:	$\text{AgK}\alpha$
Monochromator:	Graphit
λ (pm):	56,087
$F(000)$:	680
μ (mm^{-1}):	2,8
Kristall-	
abmessungen (mm):	$0,3 \times 0,5 \times 0,3$
Temperatur (K):	133(2)
Diffraktometer:	CAD-4
Meßtechnik:	$2\theta/w$ -Scans
Verfeinerung der Zellmetrik anhand von 25 Reflexen bis $2\theta = 35,2^\circ$	
Meßbereich, (hkl):	$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 15$
Meßbereich, θ :	$1^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$
Meßgeschwindigkeit	
($^\circ \text{ min}^{-1}$):	$1,7^\circ \text{ min}^{-1}$ bis $5,0^\circ \text{ min}^{-1}$ in θ
4 Kontrollreflexe alle 2,5 h zeigen keinen Intensitätsabfall	
Zahl der vermessenen	
Reflexe	1950
Zahl der Reflexe	
mit $I > 3\sigma(I)$:	1376
Datenreduktion:	Lorentz-
	Polarisationskorrektur,
	keine Absorptionskorrektur
Strukturaufklärung:	direkte Methode
Atomstreu Faktoren:	International Tables for X-ray
	Crystallography [8]
Gewichtungsschema:	$w = 1/(\sigma^2(I) + (0,07 \cdot F_o^2)^2)^{1/2}$
$R = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o $:	0,022
$R(w) =$	
$(\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}$:	0,050
Zahl der verfeinerten	
Parameter:	127
Restelektronendichte in abschließender ΔF -Synthese	
(10^{30} e m^{-3}):	0,6(2)
Maximale Parameter-	
verschiebung über σ	
im letzten Zyklus:	0,05
S :	1,31
Programme:	MULTAN [9], ORTEP [10],
	POP 1 [11], SDP [12]

Tab. II. Atomparameter von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+ \text{AsF}_6^-$
($B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$) bei 133(1) K.

	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
As(1)	0,19505(5)	0,24467(4)	0,57068(3)	0,867(8)
Cl(1)	0,8155(1)	0,3693(1)	0,75395(8)	1,33(2)
Cl(2)	0,7338(1)	0,0605(1)	0,67038(8)	1,34(2)
S(1)	0,8294(1)	0,1712(1)	0,80601(7)	0,90(2)
F(1)	0,2362(3)	0,3108(3)	0,4462(2)	1,57(5)
F(2)	0,1476(3)	0,1796(3)	0,6945(2)	1,33(4)
F(3)	0,1081(3)	0,4080(3)	0,6003(2)	1,61(5)
F(4)	0,4044(4)	0,2979(3)	0,6389(2)	1,74(5)
F(5)	0,2795(4)	0,0813(3)	0,5425(2)	1,86(5)
F(6)	-0,0184(4)	0,1950(3)	0,5033(2)	1,75(5)
F(11)	0,6812(4)	0,1125(3)	0,9805(2)	2,06(5)
F(12)	0,4953(3)	0,0929(3)	0,8242(2)	1,83(5)
F(13)	0,5710(4)	0,2986(3)	0,8929(2)	2,24(5)
C(1)	0,6196(5)	0,1699(4)	0,8822(3)	0,89(7)

Abkühlen der Lösung fällt das Salz in Form durchsichtiger Nadeln aus. Nach Abdekantieren der HF und Trockenpumpen der Kristalle werden sie bei -133 K in Markröhrchen gefüllt, unter Schutzgas verschlossen und bei 133 K röntgenographisch untersucht.

Kraftkonstantenberechnung

Die Berechnung der Kraftkonstanten (GVFF) erfolgte mit Hilfe des Rechnerprogramms NORCOR [13]. Zur Berechnung werden die gemessenen Frequenzen (Tab. IV) und die röntgenographisch bestimmten Strukturparameter des Kations (Tab. III) herangezogen*.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung

Der auf verschiedenen Wegen erfolgenden Bildung von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+ \text{AsF}_6^-$ liegt ein gemeinsamer Reaktionsschritt zugrunde. In allen Fällen ist primär eine oxidative Addition von ClF am CF_3SCl anzunehmen, die zur intermediären Bildung des Sulfurans $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$ führt. Dieses reagiert unter Fluoridionenabstraktion mit AsF_5 zum $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+ \text{AsF}_6^-$ (Gl. (4)).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51357, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

As(1)–F(1)	171,0(2)	S(1)–Cl(2)	195,9(1)
As(1)–F(2)	171,7(2)	S(1)··F(3')	272,0(3)
As(1)–F(3)	173,1(2)	S(1)··F(6')	274,7(3)
As(1)–F(4)	171,3(2)	S(1)··F(2''')	297,2(2)
As(1)–F(5)	171,9(2)	C(1)–F(11)	130,7(4)
As(1)–F(6)	172,6(2)	C(1)–F(12)	128,2(4)
S(1)–C(1)	197,8(3)	C(1)–F(13)	127,6(5)
S(1)–Cl(1)	195,9(1)		
F(1)–As(1)–F(2)	178,4(1)	C(1)–S(1)··F(6')	80,7(1)
F(1)–As(1)–F(3)	90,0(1)	C(1)–S(1)··F(2''')	178,6(1)
F(1)–As(1)–F(4)	90,7(1)	Cl(1)–S(1)–Cl(2)	104,22(5)
F(1)–As(1)–F(5)	90,7(1)	Cl(1)–S(1)··F(3')	171,72(7)
F(1)–As(1)–F(6)	89,6(1)	Cl(1)–S(1)··F(6')	80,41(7)
F(2)–As(1)–F(3)	89,1(1)	Cl(1)–S(1)··F(2''')	80,06(6)
F(2)–As(1)–F(4)	90,6(1)	Cl(2)–S(1)··F(3')	82,78(6)
F(2)–As(1)–F(5)	90,2(1)	Cl(2)–S(1)··F(6')	174,78(7)
F(2)–As(1)–F(6)	89,1(1)	Cl(2)–S(1)··F(2''')	80,52(5)
F(3)–As(1)–F(4)	89,7(1)	F(3')··S(1)··F(6')	92,42(7)
F(3)–As(1)–F(5)	180,0(2)	F(3')··S(1)··F(2''')	96,99(7)
F(3)–As(1)–F(6)	88,8(1)	F(6')··S(1)··F(2''')	98,09(7)
F(4)–As(1)–F(5)	90,7(1)	S(1)–C(1)–F(11)	104,4(2)
F(4)–As(1)–F(6)	178,5(1)	S(1)–C(1)–F(12)	108,5(2)
F(5)–As(1)–F(6)	90,8(1)	S(1)–C(1)–F(13)	108,3(2)
C(1)–S(1)–Cl(1)	99,0(1)	F(11)–C(1)–F(12)	111,2(3)
C(1)–S(1)–Cl(2)	100,7(1)	F(11)–C(1)–F(13)	110,9(3)
C(1)–S(1)··F(3')	83,8(1)	F(12)–C(1)–F(13)	113,2(3)

Symmetrieoperationen:

': 1–x, –1/2+y, 1/2–z; '': 1+x, y, z; '': 1+x, 1/2–y, 1/2+z

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) im $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ bei 133(2) K.

Struktur

In Abb. 1 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur in stereoskopischer Darstellung wiedergegeben. Die Atombezeichnungen können aus Abb. 2 entnommen werden, und Abb. 3 gibt den Inhalt der Elementarzelle stereoskopisch wieder.

Das Anion AsF_6^- bildet einen leicht verzerrten Oktaeder, und die maximale Abweichung von den idealen Winkeln 90 bzw. 180° beträgt 1,6(1)°. Die As–F-Bindungsabstände liegen im Bereich von 171,0(2) bis 173,1(2) pm und weichen deutlich von

den entsprechenden Abständen im $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$, die zwischen 163,0 und 173,9 pm liegen, ab [14]. Hier ist auch die Verzerrung im Anion stärker, und die Abweichungen von den idealen Winkeln betragen bis zu 6,91°.

Die im Anion des $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ gefundenen As–F-Abstände (Mittelwert: 171,9(2) pm) liegen im oberen Bereich der As–F-Abstände, wenn man zum Vergleich die Verbindungen $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ (168,6 pm) [14], $\text{S}_8^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$ (167(2) pm) [15], $\text{OSClF}_2^+\text{AsF}_6^-$ (168(2) pm) [16] und $\text{OSF}_3^+\text{AsF}_6^-$ (168(1) pm) [17] heranzieht.

Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Verknüpfung der Kationen und Anionen über Schwefel-Fluor-Brücken im $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$. Der abgebildete Strukturausschnitt ist zentrosymmetrisch.

Abb. 4. IR- und Ramanspektrum des $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$; x: Lsgsm. SO_2 ; o: AsF_6^- .

Tab. IV. IR- und Raman-Frequenzen von $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$, CF_3PCl_2 und $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ in cm^{-1} .

$\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ [22]			CF_3PCl_2 [23, 24]		$\text{CH}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ [25]		Zuordnung
IR	Raman	Lösung	IR	Raman	IR	Raman	
Feststoff	Feststoff		Gas	Flüssigkeit	Feststoff	Feststoff	
	160 s	n. b.	–	135 m		270 w	δCXCl
	190 s	180 p	–	160 s		305 w	δCXCl
	225 s	224 p	–	203 s, p		221 m	δXCl_2
	308 vss	308 p	–	295 vs, p	1163 w	1170 w, 1145 m	δCY_3
420 w	420 m-s	420 p	428 s	424 m, p		670 m	νXC
540 m-w	545 vs	544 p	517 sh	515 s-vs, p	523 m	523 m	$\nu_s\text{XCl}$
551 m	555 sh	555 dp	527 s	524 sh	541 s	545 w	$\nu_{as}\text{XCl}$
572 sh	570 m-s	570 p	545	548 s, p	1395 s	1400 m-w	$\delta_{as}\text{CY}_3$
584 m	585 sh	585 dp	545	548 s			$\delta_{as}\text{CY}_3$
756 m	763 m	764 dp	745 w	742 s, p	1329 m	n. b.	$\delta_s\text{CY}_3$
1040 s	1030 w	n. b.	1151 vs	1143 w	2918 s	n. b.	$\nu_s\text{CY}_3$
1265 m	n. b.	n. b.	1175 m	1165 sh	3024 s	n. b.	$\nu_{as}\text{CY}_3$
1282 s	n. b.	n. b.	1200 vs	1195 w			$\nu_{as}\text{CY}_3$
	373 m	372 dp				372 m	δAsF_6^- (ν_5)
395 s					400 s		δAsF_6^- (ν_4)
	685 s					683 m	$\nu_s\text{AsF}_6^-$ (ν_1)
695 s					700 s		$\nu_{as}\text{AsF}_6^-$ (ν_3)
	n. b.					580 vw	νAsF_6^- (ν_2)

n. b.: nicht beobachtet; p: polarisiert; dp: depolarisiert.

Tab. V. Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} sowie Kraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ des $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+$.

	Gemessene Frequenz	Berechnete Frequenz	Zuordnung
ν_{14} (A'')	160	160,5	$\delta(\text{CSCl})$
ν_9 (A')	190	187,5	$\delta(\text{CSCl})$
ν_8 (A')	225	225	$\delta(\text{SCl}_2)$
ν_7 (A')	308	306,1	$\delta(\text{CF}_3)$
ν_{13} (A'')	300*	301,5	$\delta(\text{CF}_3)$
ν_6 (A')	420	419,7	$\nu(\text{S}-\text{C})$
ν_5 (A')	545	543,7	$\nu_s(\text{S}-\text{Cl})$
ν_{12} (A'')	555	552	$\nu_{as}(\text{S}-\text{Cl})$
ν_4 (A')	570	565	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$
ν_{11} (A'')	585	593,5	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$
ν_3 (A')	763	763,1	$\delta_s(\text{CF}_3)$
ν_2 (A')	1030	1030,1	$\nu_s(\text{CF}_3)$
ν_{10} (A'')	1262	1256,3	$\nu_{as}\text{CF}_3$
ν_1 (A')	1282	1287,3	$\nu_{as}\text{CF}_3$
$f_{\text{C}-\text{F}}$	5,98	$f_{\text{F}-\text{CF}1}$ 1,75	$f_{\text{C}-\text{S}-\text{Cl}}$ 1,66
$f_{\text{C}-\text{S}}$	2,24	$f_{\text{FCF}2}$ 1,97	$f_{\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}}$ 1,45
$f_{\text{S}-\text{Cl}}$	2,60	$f_{\text{F}-\text{C}-\text{S}}$ 1,08	

* Abgeschätzt.

In den Schwingungsspektren von festem und gelöstem $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ ist die Lage von $\nu(\text{S}-\text{C})$ und $\nu(\text{S}-\text{Cl})$ besonders beachtenswert. Die $\text{S}-\text{C}$ -Valenzschwingung wird mit 420 cm^{-1} bei extrem niedriger Wellenzahl gemessen, während für die beiden $\text{S}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachtet wird, die deutlich über den bekannten Werten für SCl_3^+X^- -Salze liegt [14]. Die extreme Lage dieser Valenzschwingungen ist mit Sicherheit nicht auf Festkörpereinflüsse zurückzuführen, da nur sehr geringe Frequenzänderungen nach dem Lösen in SO_2 auftreten. Die Ursache liegt vielmehr bei der am Schwefel lokalisierten positiven Ladung des Kations.

Hierdurch kommt es in Verbindung mit dem elektronenziehenden Effekt der CF_3 -Gruppe zu einer Verkürzung der $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung, die sich in der hohen Lage der $\text{S}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei 545 und 555 cm^{-1} äußert. Betrachtet man $\nu(\text{S}-\text{Cl})$ in den Salzen $\text{XSCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{CF}_3$), so verschiebt sich die Schwingung mit zunehmendem elektronenziehenden Effekt von X zu höheren Wellenzahlen (Tab. VI). Entsprechend dieser Frequenzerhöhung wird auch ein Anstieg der $\text{S}-\text{Cl}$ -Kraftkonstanten von $2,52\text{ mdyn}/\text{\AA}$ in $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ [14] auf $2,60\text{ mdyn}/\text{\AA}$ in $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ [22] berechnet.

Tab. VI. $\nu_{\text{S}-\text{Cl}}$ der Verbindungen $[\text{XSCl}_2^+][\text{Y}^-]$.

$[\text{CF}_3\text{SCl}_2^+][\text{AsF}_6^-]$ [22]	$[\text{ClSCl}_2^+][\text{AsF}_6^-]$ [26]	$[\text{CH}_3\text{SCl}_2^+][\text{AsF}_6^-]$ [25]	
545	520	523	$\nu_s\text{S}-\text{Cl}$
555	531/547	541	$\nu_{as}\text{S}-\text{Cl}$

Der sehr lange $\text{C}-\text{S}$ -Abstand kann ebenfalls durch Betrachtung der Ladungsverteilung an diesen beiden Atomen erklärt werden. Im CF_3SCF_3 haben die C -Atome nach einer CNDO/2-Rechnung eine Ladung von $+0,59$ a.u. [27]. Sie sollte im $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+$ -Kation ähnlich hoch sein, während am Schwefel mindestens eine volle positive Ladung zu erwarten ist. Dadurch kommt es zu einer erheblichen Abstoßung zwischen beiden Atomen, die zu einer *ca.* 10-proz. Bindungsverlängerung gegenüber der Summe der Kovalenzradien führt. Entsprechend niedrig mit 420 cm^{-1} liegt dann auch die $\nu(\text{S}-\text{C})$ -Schwingung. Einschränkend sei jedoch bemerkt, daß $\nu(\text{S}-\text{C})$ durch eine Mischung mit $\delta(\text{C}-\text{S}-\text{Cl})$ beeinflusst wird und keine reine Schwingung vorliegt. In Übereinstimmung mit dem langen $\text{S}-\text{C}$ -Abstand wird für die $\text{S}-\text{C}$ -Kraftkonstante ein ungewöhnlich kleiner Wert ermittelt. Mit $2,24\text{ mdyn}/\text{\AA}$ liegt $f(\text{S}-\text{C})$ deutlich niedriger als bisher bekannte $\text{S}-\text{C}$ -Kraftkonstanten ($f(\text{S}-\text{C})(\text{CF}_3\text{SCl}) = 3,21\text{ mdyn}/\text{\AA}$ [28], $f(\text{S}-\text{C})(\text{CF}_3\text{SBr}) = 3,44\text{ mdyn}/\text{\AA}$ [1]).

Die starke positive Polarisierung des C -Atoms im $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+$ -Kation bewirkt außerdem eine Bindungsverkürzung der $\text{C}-\text{F}$ -Bindungen und eine hohe $\text{C}-\text{F}$ -Kraftkonstante von $5,98\text{ mdyn}/\text{\AA}$.

NMR-Spektren

Die in SO_2 gelöste Verbindung $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett für die CF_3 -Gruppe bei $-55,5\text{ ppm}$ gegenüber CFCl_3 als internem Standard und stimmt somit in der Lage mit bekannten $\text{CF}_3\text{S(IV)}$ -Verbindungen überein [29]. Die Hochfeldverschiebung gegenüber CF_3SCl ($-49,9\text{ ppm}$ [30]) ist beim Übergang von S(II) - zu S(IV) -Verbindungen zu erwarten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein Quartett bei $123,59\text{ ppm}$ ($J(^{13}\text{CF})\ 342,05\text{ Hz}$) gegenüber TMS als externem Standard gemessen.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung und der Bayer AG, Leverkusen, für die Chemikalienspenden.

- [1] 8. Mitteilung: R. Minkwitz, R. Lekies, A. Radünz und H. Oberhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Kramar und L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **10**, 647 (1971).
- [3] J. Passmore, E. K. Richardson und P. Taylor, *Inorg. Chem.* **17**, 1681 (1978).
- [4] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Band 1, F. Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- [5] R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3219.
- [6] K. O. Christe und W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **8**, 212 (1969).
- [7] K. O. Christe, C. J. Schack und R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **14**, 2224 (1975).
- [8] International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol. IV, Tables 2.2B and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
- [9] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson (1982), MULTAN 82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- [10] C. K. Johnson (1976), ORTEP II, Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- [11] B. W. van de Waal (1976), POP 1, Plot of Packing Program, Twente Univ. of Technology, The Netherlands.
- [12] B. A. Frenz (1981), Enraf-Nonius Structure Determination Package, 4th ed. Version 18.
- [13] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **48**, 101 (1978).
- [14] R. Minkwitz, K. Jänichen, H. Prenzel und V. Wölfel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 53 (1985).
- [15] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park und J. Passmore, *Inorg. Chem.* **10**, 2781 (1971).
- [16] R. F. Dunphy, C. Lau, H. Lynton und J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2533.
- [17] C. Lau, H. Lynton, J. Passmore und P.-Y. Siew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2535.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [19] L. Pauling, *General Chemistry*, Third Edition, W. H. Freeman and Company, San Francisco 1974.
- [20] H. Oberhammer, R. C. Kumar, G. D. Knerr und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **20**, 3871 (1981).
- [21] H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **70**, 273 (1981).
- [22] Diese Arbeit.
- [23] J. D. Brown, R. C. Dobbie und B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1691.
- [24] H. Bürger, R. Eujen und R. Demuth, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1955 (1975).
- [25] R. Minkwitz, A. Otto und H. Prenzel, Publikation in Vorbereitung.
- [26] F. Claus und R. Minkwitz, *Chem. Ber.* **114**, 3737 (1981).
- [27] H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **28**, 349 (1975).
- [28] D. Bielefeld und H. Willner, *Spectrochim. Acta* **36A**, 989 (1980).
- [29] Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk 9 und 12, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [30] F. Seel und W. Gombler, *Angew. Chem.* **81**, 789 (1969).