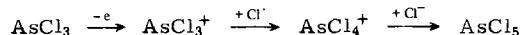


und neue Banden [437, 369 (p), 295 (p), 220, 213, 83 cm⁻¹] treten auf, die aufgrund ihrer Lage, Intensität und Polarisationsgrade nur AsCl₅ zugeordnet werden können, wie insbesondere der Vergleich mit den Spektren von PCl₅ und SbCl₅ verdeutlicht^[4] (siehe Abb. 1).

AsCl₅ ist ein vermutlich durch anhaftendes Chlor zartgelb gefärbter Festkörper, der bei etwa -50°C unter partieller Zersetzung schmilzt.

Das Raman-Spektrum ermöglicht nicht nur den Existenznachweis von AsCl₅, sondern auch Aussagen über die Struktur. Das Molekül hat in Lösung trigonal-bipyramidal Struktur, wie auch PCl₅ und SbCl₅ im flüssigen oder gelösten Zustand. Dieselbe Struktur bleibt jedoch auch im festen Zustand erhalten; es kommt nicht zur Ausbildung einer ionischen Struktur wie im festen PCl₅ (=PCl₄⁺PCl₆⁻)^[5] oder zur Dimerisierung wie im festen SbCl₅ (=Cl₄SbCl₂SbCl₄)^[6]. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß wegen der niedrigen Temperatur solche Umwandlungen sehr langsam ablaufen.

Aus dem Raman-Spektrum geht überschlagsmäßig auch hervor, daß die As—Cl-Bindungen nicht schwächer sind als die P—Cl- und Sb—Cl-Bindungen. Die Instabilität von AsCl₅ muß also andere Ursachen haben. Obwohl es sich bei der Bildungsreaktion sichtlich um eine radikalische Chlorierung handelt, läßt sie sich formal in folgende Schritte zerlegen:



Die Gesamtreaktionsenthalpie wird für PCl₅ (gasf.) zu -22.1 kcal/mol, für SbCl₅ (gasf.) zu -17.0 kcal/mol gefunden. Da die Bildung der beiden neuen Arsen-Chlor-Bindungen energetisch annähernd gleich sein sollte wie im Falle von Phosphor und Antimon, muß der Unterschied auf die verschiedene Ionisierungsenergie im ersten Schritt der Reaktion zurückzuführen sein. Tatsächlich ist die Ionisierungsenergie von AsCl₃ (11.7 eV) um 27.5 kcal/mol höher als die von PCl₃ (10.5 eV)^[7]; dieser Betrag reicht aus, um die Reaktion endotherm werden zu lassen.

Bindungstheoretisch bedeutet die große Ionisierungsenergie von AsCl₃ natürlich, daß die Promotionsenergie in einen angeregten Zustand ebenfalls entsprechend erhöht wird, also E_{4s-4p,d} > E_{3s-3p,d}. Diese unerwartete Reihenfolge beruht auf der *Übergangsmetallkontraktion*: Die geringe Abschirmung der größeren Kernladung von As(Se,Br) durch die 3d-Elektronen bewirkt eine Absenkung des 4s-Orbitals, wobei das nichtbindende Elektronenpaar in AsCl₃ hohen s-Charakter hat (Bindungswinkel 98°). Während bei Sb (Te, I, Xe) wieder normale Verhältnisse gegeben sind, tritt das gleiche Phänomen (*Lanthanoidenkontraktion*) noch einmal bei Bi auf. Dies erklärt, daß auch BiCl₅ noch nicht bekannt und vermutlich instabiler als SbCl₅ ist.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 422]

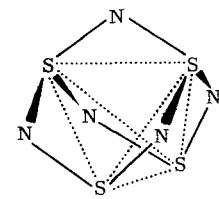
CAS-Registry-Nummern:
AsCl₅: 22441-45-8 / AsCl₃: 7784-34-1.

- [1] E. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc. 90, 1900 (1968); Inorg. Chem. 8, 223 (1969).
- [2] H. Rose, Poggendorfs Ann. 52, 62 (1841).
- [3] F. J. J. Brinkmann, H. Gerding u. K. Olie, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1358 (1969); I. R. Beattie u. K. M. Livingston, J. Chem. Soc. A 1969, 859.
- [4] I. R. Beattie, T. Gilson, K. M. Livingston, V. Fawcett u. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1967, 712; I. R. Beattie u. G. A. Ozin, ibid. A 1969, 1691.
- [5] H. Preiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 380, 51 (1971).
- [6] W. Bues, F. Demiray u. W. Brochner, Spectrochim. Acta 30 A, 1709 (1974); W. Brochner, S. J. Cyvin u. H. Hovdan, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 171 (1975).
- [7] A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano u. G. Innorta, J. Organomet. Chem. 7, 473 (1967); W. R. Cullen u. D. C. Frost, Can. J. Chem. 40, 390 (1962).

Kristall- und Molekülstruktur des Tetraschwefelpentanitrid-Anions

Von Wolfgang Flues, Otto J. Scherer, Johannes Weiß und Gottfried Wolmershäuser^[*]

Für das kürzlich entdeckte [S₄N₅]⁻ wurde als wahrscheinlichster Strukturtyp ein S₄N₄-Moleköl mit zusätzlicher N-Brücke vorgeschlagen^[1]:



Die Richtigkeit dieser Annahme konnte jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse an [R₄N]⁺[S₄N₅]⁻ (2), R=n-C₄H₉, bestätigt werden.

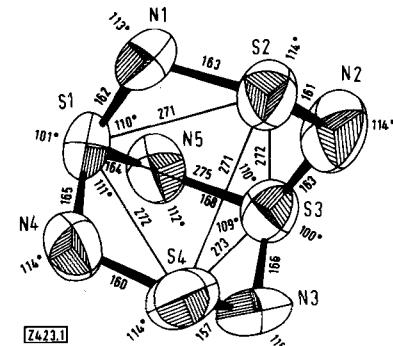


Abb. 1. Struktur von [S₄N₅]⁻ (Abstände in pm; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %).

(2) kristallisiert monoklin mit a = 1112.5(5), b = 1558.8(6), c = 1348.5(5)pm; β = 90.26(6)°; Raumgruppe P2₁/n; Z = 4.

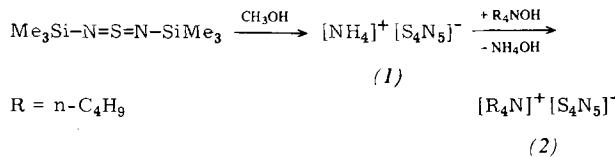
Aus Diffraktometeraufnahmen wurden mit Mo-K_α-Strahlung bis 2θ = 44° insgesamt 1307 unabhängige Reflexe der Intensität I > 2.58 δ(I) erhalten; da sich der Kristall während der Messung zersetzte, mußten die Intensitäten anhand eines Referenzreflexes rechnerisch auf gleiches Niveau gebracht werden. Die Daten wurden in der üblichen Weise korrigiert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperatursfaktoren bis zum R-Wert 11.1 % verfeinert. Unbestimmt blieben die Positionen der Wasserstoffatome.

Abbildung 1 zeigt das S₄N₅-Anion mit Bindungslängen, Bindungswinkeln sowie zusätzlich den S···S-Abständen (Standardabweichungen: S—N 2 pm, S···S 1 pm, Winkel 1°). Seine Struktur ist der von [S₄N₅O]^{-[2]} sehr ähnlich. Der Mittelwert der S—N-Bindungsabstände von 163 pm entspricht dem bei S₄N₄ (162 pm)^[3] sowie [S₄N₅O]⁻ (162 pm)^[2]. Deutlich unterscheidet sich hingegen der maximale Unterschied zwischen den S···S-Abständen: Beim Anion von (2) werden durch das Überbrücken der fünften Tetraederkante durch ein negativ geladenes N-Atom die S···S-Abstände weitgehend nivelliert (nahezu unverzerrtes S-Tetraeder), so daß fast gleich starke Wechselwirkungen zwischen allen S-Atomen zu postulieren sind.

[*] Prof. Dr. J. Weiß und Dr. W. Flues
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1
Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. G. Wolmershäuser
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, 6750 Kaiserslautern

$[S_4N_5]^-$ – das erste binäre Schwefel-Stickstoff-Anion, dessen Struktur aufgeklärt ist – nimmt möglicherweise bei den SN-Anionen eine ähnliche Schlüsselstellung ein wie $[S_4N_3]^+$ bei den SN-Kationen oder S_4N_4 bei den neutralen Spezies. So wie S_4N_4 formal mit As_4S_4 strukturinvers ist, gilt dies auch für $[S_4N_5]^-$ und $As_4S_5^{[4]}$ oder $\beta\text{-P}_4S_5^{[5]}$.

In Analogie zu $[(CH_3)_3CNH_3]^+[S_4N_5]^-$ ^[1] führt die Methanolysierung^[6] von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu $[NH_4]^+[S_4N_5]^-$ (1), das sich mit R_4NOH in $[R_4N]^+[S_4N_5]^-$ (2) umwandeln lässt:



(2), das wie (1) durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum charakterisiert wurde, ist aufgrund seiner im Vergleich zu $[(CH_3)_3CNH_3]^+[S_4N_5]^-$ größeren Stabilität in Methanol gut UV-spektroskopisch untersuchbar: $\lambda_{\max}=480$ ($\log \epsilon=1.25$), 343 (Sch. 3.37), 285 nm (3.75).

Arbeitsvorschrift:

(1): 5.16 g (0.025 mol) $[(CH_3)_3SiN]_2S$ ^[7] und 12 ml (0.3 mol) Methanol werden bei Raumtemperatur ca. 0.5 h gerührt (Gasentwicklung!). Das mit Benzol ausgefällte Umsetzungprodukt wird filtriert (G3-Fritte), mit Benzol gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Aus dem Filtrat fällt nach einigen Tagen weiteres (1) aus. Ausbeute 1.1 g (80 %, bezogen auf die in^[6] angegebene Stöchiometrie).

(2): Aus 0.8 g (3.7 mmol) (1) und 2.0 g (7.7 mmol) (*n*-C₄H₉)₄NOH in wässriger Lösung bildet sich (2) als gelber Niederschlag. Ausbeute 1.3 g (80 %). Umkristallisation aus Aceton/Essigester (1:1) ergibt gelbe Nadeln.

Eingegangen am 17. Februar 1976 [Z 423]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58904-51-1 / (2): 58894-68-1 / $[(CH_3)_3SiN]_2S$: 18156-25-7.

- [1] O. J. Scherer u. G. Wölmershäuser, Angew. Chem. 87, 485 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 485 (1975).
- [2] R. Steudel, P. Luger u. H. Bradaczek, Angew. Chem. 85, 307 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 316 (1973).
- [3] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963).
- [4] H. J. Whitfield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1740.
- [5] A. M. Griffin u. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. B31, 2738 (1975).
- [6] Die Stoffbilanz weist auf folgende Gesamtgleichung hin:

$$12[(CH_3)_3SiN]_2S + 24CH_3OH \rightarrow 3[NH_4]^+[S_4N_5]^- + 4NH_3 + N_2 + 24(CH_3)_3SiOCH_3$$
- [7] O. J. Scherer u. R. Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

[2+2]-Cycloaddition von Alkinen an Alkene^{**}

Von Joachim H. Lukas, Frank Baardman und Arjan P. Kouwenhoven^{[*}

[2+2]-Cycloadditionen von Allenen an Alkene sind unter dem katalytischen Einfluß von Lewis-Säuren möglich^[1]. Wir vermuten, daß dabei ein Komplex des Allens mit der Lewis-

[*] Dr. J. H. Lukas, F. Baardman und A. P. Kouwenhoven
Koninklijke/Shell-Laboratorium Amsterdam (Shell Research B.V.)
Badhuisweg 3, Amsterdam (Niederlande)

[**] [2+2]-Cycloadditionen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

Säure auftritt, der in Richtung auf ein Vinylkation polarisiert ist.

Wir haben nun gefunden, daß sich – unter ähnlichen Reaktionsbedingungen – das Allen durch ein 1-Alkin (2) ersetzen läßt; mit Alkenen (1) entstehen Cyclobutene (3) (Tabelle 1). Dialkylsubstituierte Alkine ergeben polymere Produkte oder trimerisieren zu Hexaalkylbenzolen oder -Dewarbenzo-

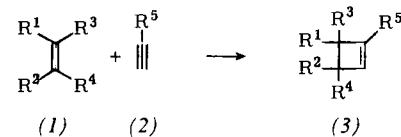
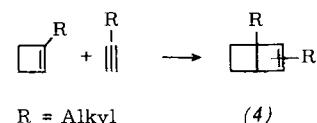


Tabelle 1. Beispiele für die [2+2]-Cycloaddition von 1-Alkinen (2) an Alkene (1) zu Cyclobutenen (3).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%]
cis-(3a)	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	5
(3b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	27
(3c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	35
(3d)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	50
(3e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	60
(3f)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	50
(3g)	—CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂	H	H	H	C ₂ H ₅	40
(3h)	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	30

len. Mit 1-Alkinen tritt die Trimerisierung zum 1,3,5-Trialkylbenzol als Nebenreaktion auf. Im allgemeinen wird das Verhältnis Trialkylbenzol/Cyclobuten mit zunehmender Größe des Alkylrests im Alkin kleiner^[2].

Weitere Cycloadditionen führen als Folgereaktionen zu Bicyclo[2.2.0]hexenen (4). Die Stellung des Alkylrests an der Doppelbindung von (4) ist noch nicht bekannt.



1,3,3,4,4-Pentamethyl-1-cyclobuten (3b)

Zu 20 ml mit Propin gesättigtem Chlorbenzol, das während der Reaktionsdauer weiter von Propin durchströmt wird, gibt man nacheinander 2.5 g 2,3-Dimethyl-2-butene und 0.5 ml einer 4 M Ethylaluminiumdichlorid-Lösung in Hexan. Unter Rotbis Braunsfärbung tritt eine exotherme Reaktion ein. Sobald das Dimethylbuten aus der Lösung verschwunden ist (GLC), wird sie mit etwas Wasser geschüttelt, um den Katalysator zu zerstören, und über Magnesiumsulfat getrocknet. (3b) wird durch fraktionierende Destillation isoliert; $K_p=116^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.0 g (27 %).

Eingegangen am 1. März 1976 [Z 426]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 107-01-7 / (1b): 563-79-1 / (1g): 628-41-1 / (1h): 115-11-7 /
- (2a): 107-00-6 / (2b): 74-99-7 / (2d): 627-19-0 / (2e): 7154-75-8 /
- (2f): 628-71-7 / cis-(3a): 58784-36-4 / (3b): 54562-59-3 /
- (3c): 54562-60-6 / (3d): 54562-61-7 / (3e): 54562-62-8 /
- (3f): 54562-63-9 / (3g): 54562-65-1 / (3h): 58784-37-5.

[1] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven u. F. Baardman, Angew. Chem. 87, 740 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 709 (1975).

[2] [2+2]-Cyclodi- und -trimerisierungen von Alkinen unter dem Einfluß von Säuren sind bekannt; siehe [1], dort Zitate [2, 3, 5].