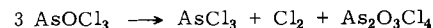


zunimmt [2.04→2.59 mdyn/Å], genau so wie im System $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{POCl}_3$ [2.34→2.98 mdyn/Å]. Die Moleküle sind also auch in den Feinheiten ihres Bindungsverhaltens miteinander verwandt.

Bei etwa 0°C, langsam schon bei -25°C, zerfällt AsOCl_3 unter Bildung von $\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.



Diese Verbindung ist bis 150°C stabil. Ihre Schwingungsspektren zeigen das Verschwinden der $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung an, so daß sie nicht die Struktur des $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ [$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{PCl}_2$] haben kann. Sie ist auch nicht flüchtig, sondern zersetzt sich oberhalb 200°C unter Abgabe von $\text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2$ zu „ As_2O_5 “, was im Massenspektrum gut verfolgt werden kann.

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist offenbar ein Polymer. Es kann analytisch rein erhalten werden, ist aber röntgenamorph. Selbst bei 50 h Tempern bei 120°C tritt keine Kristallisation ein. Arsen dürfte hier fünffach oder über Chlorbrücken sechsfach koordiniert sein.

Eingegangen am 14. September 1976 [Z 559]

CAS-Registry-Nummern:

AsOCl_3 : 60646-36-8 / AsCl_3 : 7784-34-1 / O_3 : 10028-15-6 /

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$: 60646-37-9.

[1] W. Dehnicke u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 225 (1966).

[2] K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 410 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 377 (1976).

[3] Rechnung nach der Methode von J. Becher u. R. Mattes, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 2449 (1967).

S_4N_4 als Brückenligand: Struktur von $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ [**]

Von Ulf Thewalt [1]

Additionsverbindungen zwischen S_4N_4 und Lewis-Säuren sind seit längerem bekannt^[1]. In den röntgenographisch untersuchten Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ^[2] und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ^[3] fungiert S_4N_4 als einzähniger Ligand, der über ein N-Atom an das Zentralatom der Lewis-Säure gebunden ist. In beiden Verbindungen liegen diskrete Baueinheiten $\text{MX}_n \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ vor.

Da die Bruttoformeln der neuartigen Verbindungen $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{CuBr} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{CuCl}_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ keinen Schluß auf den Bau der Komplexe zulassen, wurde an $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (1) eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] durchgeführt. Die Verbindung (1) entsteht innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in einer Benzol/Ethanol-Lösung, die S_4N_4 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält. Die gut ausgebildeten, anthrazitschwarzen, glänzenden Kristalle sind gegen Luft und Wasser stabil, lösen sich in keinem der gängigen Lösungsmittel und zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Im Kristall liegen Zickzackketten $[\text{Cu}-\text{Cl}]_\infty$ vor, die alle parallel zur z-Achse (Längsachse der Kristalle) orientiert sind (vgl. Abb. 1). Cu-Atome, die in benachbarten Ketten liegen, sind durch je zwei S_4N_4 -Ringe verbrückt. Die resultierende Schicht und die ihr benachbarten gleichartigen Schichten werden untereinander durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Wie in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ist S_4N_4 in (1) über Stickstoff an das Metallatom gebunden, doch geht ein S_4N_4 -Ring in (1) zwei koordinative Bindungen ein. Für das

[*] Prof. Dr. U. Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

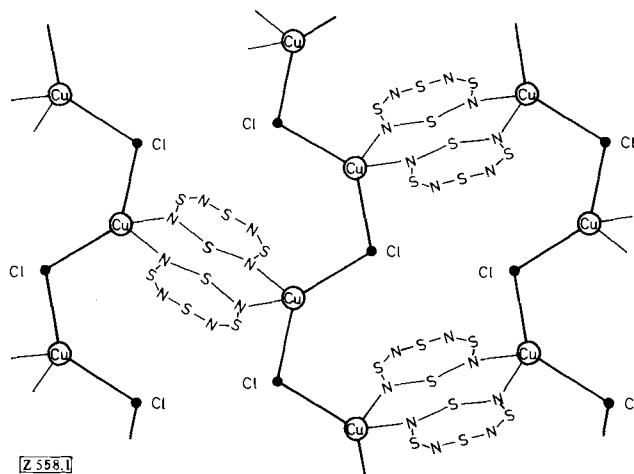


Abb. 1. Schema des Aufbaus einer $[\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4]_\infty$ -Schicht.

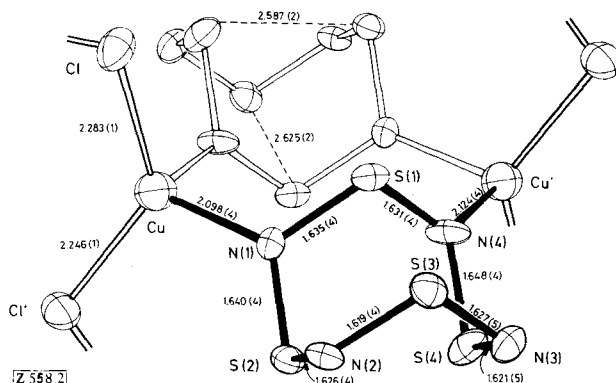


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (1) mit Abständen in Å. Die Ringinnenwinkel in der S_4N_4 -Einheit sind an S(1) 103.6(2)°, S(2) 104.4(2)°, S(3) 104.8(2)°, S(4) 103.9(2)°, N(1) 112.8(2)°, N(2) 113.6(2)°, N(3) 113.7(2)°, N(4) 112.6(2)°; weitere Bindungswinkel: Cl—Cu—Cl' 129.1(1)°, N(1)—Cu—N(4') 103.9(2)°, Cu—Cl—Cu'' 110.0(1)°, S(1)—N(1)—Cu 120.6(2)°, S(2)—N(1)—Cu 125.3(2)°, S(1)—N(4)—Cu' 126.9(2)°, S(4)—N(4)—Cu' 119.9(2)°.

Cu-Atom ergibt sich eine tetraedrische Koordination. Überraschend ist, daß sich die S_4N_4 -Gruppe in (1) in ihren Abmessungen nur wenig und in ihrer Konformation gar nicht von freiem S_4N_4 ^[6] unterscheidet: Die N-Atome liegen an den Ecken eines Quadrates (exakt in einer Ebene), die S-Atome befinden sich abwechselnd über und unter diesem Quadrat, und es treten zwei kurze transannuläre $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände auf. Die S_4N_4 -Gruppe in den Komplexen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ besitzt eine hierzu inverse Konformation, wobei die S-Atome die Ecken eines Quadrates bilden^[2,3].

Eingegangen am 13. September 1976 [Z 558]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60788-82-1.

[1] J. Weiss, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 635 (1966); K. J. Wynne u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 6, 107 (1967).

[2] D. Neubauer u. J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 303, 28 (1960).

[3] M. G. B. Drew, D. H. Templeton, u. A. Zalkin, Inorg. Chem. 6, 1906 (1967).

[4] Kristalldaten: monoklin-prismatisch-c; Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$; $a = 9.053(2)$, $b = 11.755(4)$, $c = 6.749(2)$ Å, $\beta = 104.48(2)^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{rö}} = 2.705$, $d_{\text{exp}} = 2.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. - Die Strukturbestimmung und -verfeinerung basiert auf 1636 unabhängigen für $\theta \leq 28^\circ$ auf einer Siemens-AED-Anlage mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.69071$ Å) vermessenen Reflexen; $R = 0.057$, $R_w = 0.059$. Zu den Rechnungen wurden Programme von Sheldrick [5] benutzt.

