

Strukturen und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Von Herbert W. Roesky^[*]

In diesem Aufsatz dient die Koordinationszahl des Schwefels als Einteilungsprinzip; besprochen werden cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit di-, tri- und tetrakoordiniertem Schwefel. Bei den Verbindungen mit Schwefel (und Stickstoff) der Koordinationszahl zwei handelt es sich um elektronenreiche Elementkombinationen, deren π -Elektronen weitgehend delokalisiert sind. Ein Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und der Bindungslänge besteht bei einigen Verbindungen, die tri- und tetrakoordinierten Schwefel enthalten.


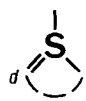
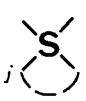

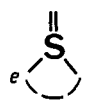
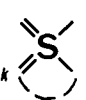

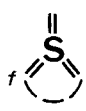

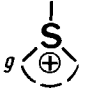

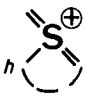

1. Einleitung

Für die Beschreibung von Schwefelverbindungen wird in der Regel die formale Oxidationszahl des Schwefelatoms verwendet^[1]. Dieser Formalismus spiegelt in vielen Fällen aber nicht die Realität wider; so erhält man für S_4N_4 eine mittlere Oxidationszahl des Schwefels von +3. Als Alternative für die nicht meßbare Oxidationszahl bietet sich die Koordinationszahl an, die eine observable Größe ist.

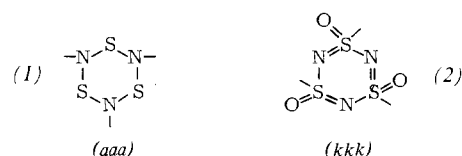
2. Konzeption für die Beschreibung cyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Allein unter Berücksichtigung der Koordinationszahlen zwei, drei und vier erhält man 13 mögliche Anordnungen des Schwefelatoms in Ringsystemen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Schwefelatome als Ringglieder mit den Koordinationszahlen zwei, drei und vier. Die 13 Möglichkeiten sind durch kleine Buchstaben bezeichnet.

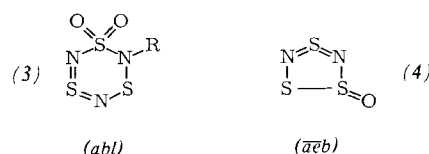
Koordinationszahl		
2	3	4
		
		
		
		
		
		

Um diese Vielfalt zu ordnen, kann man eine Graphen-Beschreibung wählen^[2]. So läßt sich beispielsweise der sechsgliedrige Ring (1), der drei Schwefelatome vom Typ *a* enthält, durch den Graphen (*aaa*) beschreiben. Entsprechend erhält



man für das Derivat (2) den Graphen (*kkk*). Der Graph (*abl*) entspricht sechsgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen (3) mit drei Typen von Schwefelatomen^[3]. Schwefel-Schwefel-Bindungen in den Ringen werden durch einen Strich über den Buchstabensymbolen angezeigt. Ein Beispiel ist der Graph (*āēb*) für das S_3N_2 -Derivat (4).

Die Variationsbreite der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen kommt dadurch zum Ausdruck, daß man ausgehend von den 13 Bausteinen über 100 chemisch sinnvolle sechsgliedrige Ringe konstruieren kann. Von diesen Möglichkeiten sind bisher nur wenige realisiert worden.



Es läßt sich schon jetzt absehen, daß eine brauchbare Nomenklatur der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen nur unter Einbeziehung der Koordinationszahl möglich sein wird.

Wenn die Einteilung der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen nach der Koordinationszahl sinnvoll erscheint, gibt es dann auch Zusammenhänge zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften, die von der Koordinationszahl abhängig sind? Bevor versucht wird, diese Beziehungen an Beispielen aufzuzeigen, werden repräsentative Synthesen für Verbindungen dieser Klasse angegeben.

3. Ausgewählte Verfahren zur Synthese von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Im allgemeinen werden Schwefel-Stickstoff-Verbindungen aus Schwefel-Halogen-Verbindungen und Ammoniak hergestellt. Dabei entsteht in der Regel eine Vielzahl von Produk-

[*] Prof. Dr. H. Roesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

bildet, erhält man mit Sulfamid ($\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$) den Acht-ring $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (vgl. Abb. 11)^[8]. Durch diese Reaktion ist $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ erstmalig leicht zugänglich geworden und kann wie S_4N_4 (vgl. Abb. 9) mit vielerlei Reagentien zu neuen Ringsystemen umgesetzt werden. $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ ist die Schlüsselverbindung für die Darstellung von SN-Ringen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der Schwefelatome^[3].

Nach wie vor hat jedoch S_4N_4 seine Bedeutung für die Synthese von SN-Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen der Ringatome. So führt die Umsetzung von S_4N_4 mit Tetraalkylammoniumaziden^[15] zu N_3S_3^- , während die Lewis-Säure SbF_5 das Kation $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ ergibt^[16]. Aus N_4S_4 und Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder AsF_5 ließ sich das Radikalkation N_2S_3^+ in Form von Salzen isolieren, so daß seine Kristallstruktur bestimmt werden konnte (vgl. Abb. 5c)^[17, 18]. Da die meisten Reaktionen mit SN-Verbindungen radikalischer Natur sind, kommt N_2S_3^+ große Bedeutung als Zwischenstufe zu.

4. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff der Koordinationszahl zwei

Schwefel und Stickstoff haben ein etwa gleich großes Verhältnis von Radius zu Ladung – unter der Voraussetzung, daß beide Elemente die Koordinationszahl zwei besitzen. Die Mullikan-Elektro negativität^[19] für Schwefel im Valenzzustand s^2p^4 beträgt 2,28, für Stickstoff im Valenzzustand s^2p^3 ebenfalls 2,28. Ein derartiges SN-Bindungssystem kann man als weitgehend unpolar betrachten. Die sechs Valenzelektronen des Schwefels in einer solchen SN-Einheit lassen sich formal wie folgt verteilen: zwei Elektronen beteiligen sich an den σ -Bindungen, zwei bilden das einsame Elektronenpaar und zwei verbleiben für π -Bindungen. Beim Stickstoff behält man ein π -Elektron übrig. Durch Hinzufügen weiterer Schwefel- und Stickstoffatome kann man so die π -Elektronenzahl des Moleküls systematisch erhöhen. Ist die Elektronendichte innerhalb eines SN-Ringes nicht zu hoch, so sind stets planare Ringe mit delokalisierten Elektronen zu erwarten. Eine Verringerung der Elektronendichte kann man durch Umwandlung des Neutramoleküls in das Kation erreichen. Im folgenden sollen diese Zusammenhänge an Ringen unterschiedlicher Größe aufgezeigt werden.

4.1. Viergliedrige Ringe

Der kleinste bisher untersuchte SN-Ring ist S_2N_2 (Abb. 3)^[20, 21], die Verbindung besitzt ein 6π -Elektronengerüst.

Das Molekül hat erwartungsgemäß annähernd gleich lange S—N-Bindungen und ist quadratisch-planar gebaut. Die Bindungsverhältnisse können durch eine Vierzentren- π -Elektro-

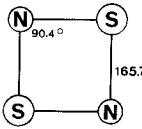


Abb. 3. Molekülstruktur von S_2N_2 . Bindungslänge in pm.

nenbindung beschrieben werden. Nach einer einfachen Hückel-MO-Betrachtung hat das Molekül ein Paar bindende π -Elektronen, vier Elektronen befinden sich in nichtbindenden π -Orbitalen, während das π^* -Orbital unbesetzt ist (Abb. 4). S_2N_2 ist isoelektronisch mit dem planaren Kation S_4^{2+} ^[22, 23].

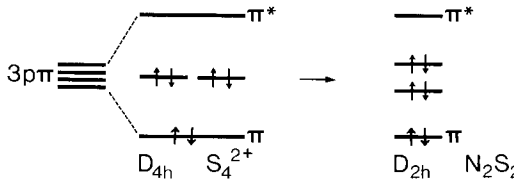


Abb. 4. Aufspaltung der vier $3p\pi$ -Atomorbitale in S_2N_2 ; zum Vergleich: S_4^{2+} .

Die quadratisch-planare D_{4h} -Symmetrie des S_4^{2+} -Ions wird auf die D_{2h} -Symmetrie des S_2N_2 erniedrigt. S_2N_2 bildet mit SbCl_5 ein 1:2-Addukt; dabei tritt Wechselwirkung mit den nichtbindenden π -Elektronen ein. Daraus läßt sich ableiten, daß die S—N-Bindungen im Addukt nicht aufgeweitet werden sollten. Die Molekülstrukturanalyse konnte diese Annahme bestätigen^[24].

Für das bisher unbekannte $\text{S}_2\text{N}_2^{2+}$, welches isoelektronisch mit dem P_4 -Molekül ist, kann man eine tetraedrische oder eine planare Struktur mit zwei lokalisierten Doppelbindungen voraussagen.

4.2. Fünfgliedrige Ringe

Welche Änderung in den Bindungsverhältnissen ist zu erwarten, wenn man von viergliedrigen zu fünfgliedrigen SN-Ringen übergeht? Hierbei muß man berücksichtigen, ob das fünfte Ringglied sich an der π -Bindung beteiligt oder nicht. Betrachtet man Bindungslängen und -winkel in einer Reihe von Fünfringen mit verschiedenen Atomen oder Gruppen X, so stellt man zunächst beim Vergleich der Zahlenwerte (Tabelle 2) keinen Zusammenhang fest. Die Atome oder Grup-

Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in fünfgliedrigen SN-Ringen mit $\text{S}_2\text{N}_2\text{X}$ -Gerüst.

Verb.	>X	S1N1	S1N2	S2N2	SN	∠N1	∠N2	∠S1	∠S2	Lit.
(5) [a]	>Sn(CH ₃) ₂	155.2	160.2	167.3	160.9	121.0	118.1	116.8	103.2	[25]
(8d) [b]	>S=NR	157.3	154.0	162.8	158.0	119.7	117.6	109.7	97.8	[25]
	>SCl	161.7	154.3	161.5	159.1	118.0	120.7	106.3	95.5	[26]
(7) [c]	>C=O	158.3	157.2	162.9	159.4	114.1	111.5	106.3	98.1	[27]
[d]	>S ⁺	155.5	157.5	161.7	158.2	119.8	119.9	107.2	96.4	[18, 25]

[a] Dimer, vgl. Abb. 1. [b] Vgl. Abb. 5b. [c] Vgl. Abb. 2. [d] Vgl. Abb. 5c.

pen X haben keinen signifikanten Einfluß auf die S—N-Bindungslängen. Die Durchschnittswerte der Bindungslängen (\overline{SN}) von jeweils drei Schwefel-Stickstoff-Bindungen sind annähernd konstant. Offensichtlich findet im S_2N_2 -Teil eine Elektronendichteverteilung statt, die an ein „Elektronenbillard“ erinnert, das durch geringe Energieunterschiede bewirkt wird. Selbst die Kationen $N_2S_3^+$ (Abb. 5c) und $N_2S_3Cl^+$, bei denen die Elektronendichte merklich verringert ist, ergeben \overline{SN} -Werte, die von denen der neutralen Moleküle kaum abweichen. Weitere Zahlenwerte sind Abbildung 5a zu entnehmen.

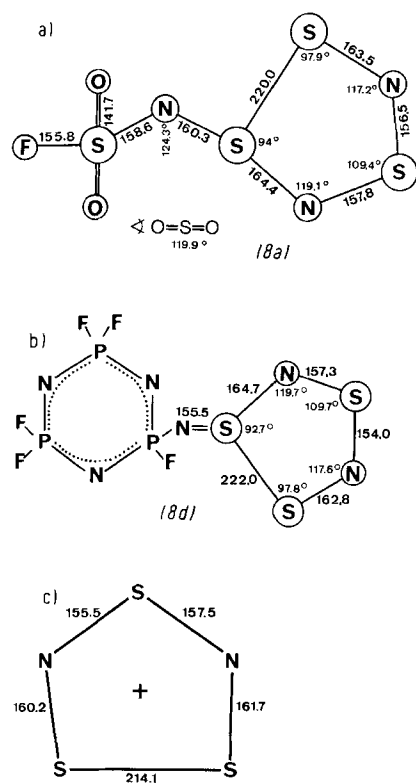


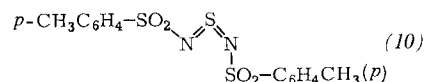
Abb. 5. Molekülstruktur von a) $S_3N_3SO_2F$ (8a), b) $S_3N_3P_3N_3F_5$ (8d), aus dem PN-Ring mit $N[Sn(CH_3)_3]_2$ -Substituenten und $S_3N_2Cl^+Cl^-$ erhalten, c) $S_3N_2^+$ [18, 25]. Bindungslängen in pm.

Alle oben aufgeführten fünfgliedrigen Ringe können als 6 π -Elektronen-Systeme beschrieben werden^[28, 29]; sie sind nahezu planar.

4.3. Sechsgliedrige Ringe

Von den sechsgliedrigen Ringen, die Schwefel und Stickstoff mit den Koordinationszahlen zwei enthalten, eignen sich Schwefeldiimidderivate sehr gut für einen Vergleich, weil es mehrere gut untersuchte Beispiele gibt.

Nach quantenmechanischen Rechnungen ist im Bis(*p*-tolylsulfonyl)schwefeldiimid die *cis,trans*-Form (10) begünstigt^[30]. Sowohl *cis,trans*-^[31] als auch *trans,trans*-Konfiguration^[32]



sind in Komplexen bekannt. Neben den N-Atomen kann aber auch das Schwefelatom des Schwefeldiimids als Koordinationsstelle fungieren; Beispiele hierfür sind die Pentacarbonylkomplexe des Chroms und Wolframs^[33]. Die *cis,cis*-Anord-

nung läßt sich in Schwefeldiimiden durch Cyclisierung erreichen^[34–42].

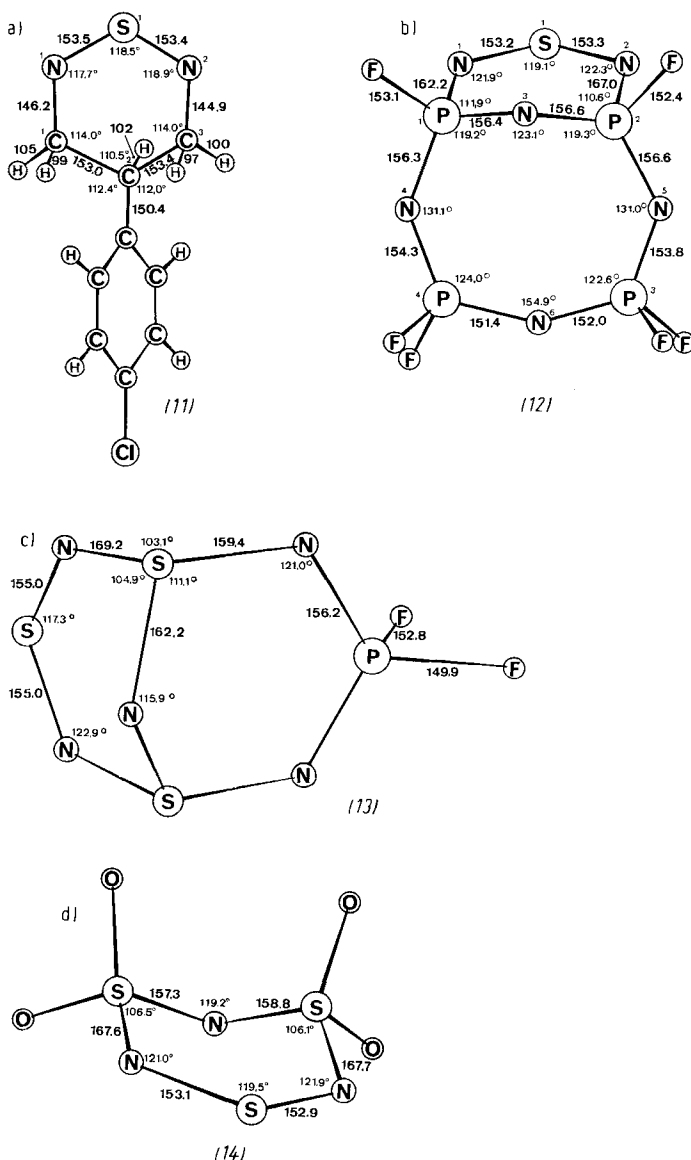


Abb. 6. Molekülstrukturen von a) 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin (11) [34], b) $SN_2N_4P_4F_6$ (12) [35, 38], c) $S_3N_3PF_2$ (13) [37], d) $S_3N_3O_4^-$ (14) [36]. Bindungslängen in pm.

Als repräsentative Beispiele wurden die Verbindungen (11)–(14) ausgewählt, bei denen die Schwefeldiimidgruppe an tetrakoordinierten Kohlenstoff^[34], tetrakoordinierten Phosphor^[35, 38] sowie tri- oder tetrakoordinierten Schwefel^[36, 37] gebunden ist (Abb. 6). (Die beiden letzten Verbindungen gehören streng genommen nicht in diesen Abschnitt.)

Alle in (11)–(14) vorkommenden Substituenten an den Stickstoffatomen des SN_2 -Systems haben gemeinsam, daß sie keine π -Wechselwirkung mit diesem System eingehen können. Die Substituenten wirken als Barriere für eine volle Konjugation mit dem 4 π -Elektronengerüst; lediglich eine Hyperkonjugation wäre denkbar. Daraus ergeben sich nahezu übereinstimmende S—N-Bindungslängen und -winkel, die selbst durch eine negative Ladung wie in $S_3N_3O_4^-$ (Abb. 6d)^[36] oder durch die elektronenziehende Wirkung von Fluoratomen (Abb. 6b und 6c) nicht beeinflusst werden. Weiterhin kann gefolgert werden, daß die S—N-Bindungslängen unabhängig von den

Substituenten sind, solange keine π -Wechselwirkungen auftreten. Die Schwefeldiimidgruppe einschließlich der Nachbaratome ist planar. Die Stickstoffatome der SN_2 -Gruppe haben in allen Verbindungen annähernd einen Bindungswinkel von 120° . Aufgrund dieser Ergebnisse sollte man erwarten, daß die S—N-Bindung kürzer wird, wenn die Elektronendichte zwischen S und N durch Vergrößerung des Winkels an den Stickstoffatomen oder am Schwefelatom zunimmt. In der Tat findet man, daß in den beiden siliciumverbrückten SN_2 -Derivaten (15) und (16)^[2,5, 43–45] die S—N-Bindungen auf 150 pm verkürzt sind (Abb. 7).

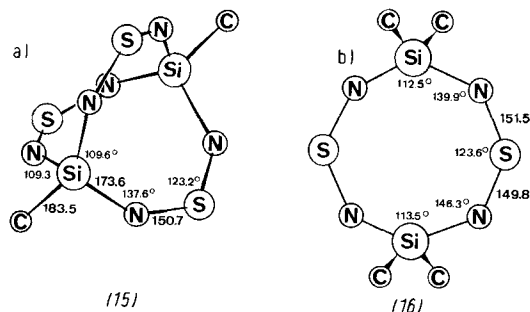


Abb. 7. Molekülstruktur von a) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{N}_6\text{S}_3$ (15), b) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (16). Bindungslängen in pm.

(16) enthält die bisher kürzeste Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff der Koordinationszahl 2 (149.8 pm). Die Ursache für die Verkürzung könnte eine Änderung der Elektronendichte im σ -Gerüst sein; dieser Effekt ist bei Siliciumatomen bekannt^[46]. Erwartungsgemäß ist das Si—NSN—Si-Gerüst in (15) und (16) planar. Die Bindungsverhältnisse in cyclischen SN_2 -Verbindungen lassen sich am besten beschreiben, wenn man neben den Schwefel-Stickstoff- σ -Bindungen eine 3-Zentren-4-Elektronen- π -Bindung annimmt. Von den 16 Valenzelektronen liegen dann 6 als σ -Elektronen, 4 als π -Elektronen und 6 als nichtbindende Elektronenpaare vor.

4.4. Höhergliedrige Ringe

Gleiter^[47] untersuchte das Symmetrieverhalten für einen ebenen achthgliedrigen Ring mit D_{4h} -Konfiguration. Danach ergibt sich für planares S_4N_4 das in Abbildung 8 gezeigte HMO-Diagramm.

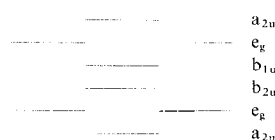


Abb. 8. HMO-Diagramm für ein planares S_4N_4 .

Unter der Annahme, daß jedes Stickstoff- und jedes Schwefelatom in S_4N_4 ein einsames Elektronenpaar hat und die SN-Einheiten durch σ -Bindungen miteinander verknüpft sind, verbleiben 12π -Elektronen. Dabei werden die fünf niedrigsten Orbitale (a_{2u} , e_g , b_{2u} , b_{1u}) doppelt und die e_g -Orbitale nach der Hundschen Regel je mit einem Elektron parallelen Spins besetzt. Daraus resultiert ein Triplett-Grundzustand für ein Molekül mit D_{4h} -Konfiguration. Nach dem Jahn-Teller-Theorem wird die Entartung der beiden höchsten besetzten Orbitale

durch Verringerung der Symmetrie aufgehoben. Man erreicht die gewünschte Aufspaltung, wenn Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden Schwefelatomen berücksichtigt werden; auf diese Art kommt die Käfigstruktur von S_4N_4 zustande (Abb. 9). D_{2d} -Struktur mit zwei S—S- σ -Bindungen ist dabei am günstigsten, weil sie nach den Rechnungen die niedrigste Gesamtelektronenenergie für den Singulett-Grundzustand von S_4N_4 liefert^[48].

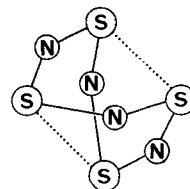


Abb. 9. Molekülstruktur von S_4N_4 .

Ausgehend vom MO-Schema für planares S_4N_4 zeigt Gleiter am Beispiel $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$, daß Lewis-Säuren einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur von S_4N_4 haben können. In erster Näherung kann man annehmen, daß sich der elektronenziehende Effekt der Lewis-Säure nur auf ein einziges Atom auswirkt. Dadurch wird die Entartung der beiden höchsten besetzten Orbitale aufgehoben. Um einen Singulett-Grundzustand zu erreichen, sind keine Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden Atomen nötig. Das 10π -Elektronensystem $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ hat tatsächlich eine planare Anordnung^[16]. Jedoch kann die Resonanzstabilisierung für die planare Anordnung nicht bedeutend sein, da man bei anderen S_4N_4 -Derivaten, z. B. $[\text{S}_4\text{N}_4][\text{SbCl}_6]_2$, noch eine verzerrte, nicht planare Form gefunden hat.

Diese Beispiele zeigen, daß geringe Änderungen der Elektronendichte des Ringes die Struktur drastisch beeinflussen können. Die Strukturen von $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ oder $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SO}_3$ können als Übergänge zwischen dem $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ -Ring und dem S_4N_4 -Käfig betrachtet werden.

Die Kationen S_4N_3^+ und S_5N_5^+ haben ebenfalls planare Strukturen (Abb. 10).

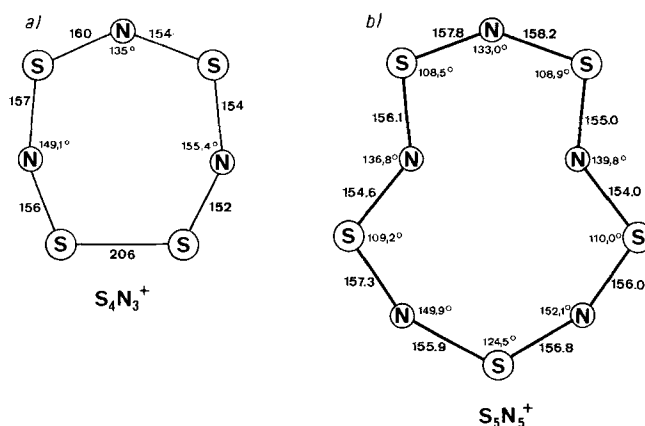


Abb. 10. Molekülstrukturen von a) S_4N_3^+ und b) S_5N_5^+ . Bindungslängen in pm.

S_4N_3^+ kann man als 10π - und S_5N_5^+ als 14π -Elektronensystem beschreiben. Bei S_5N_5^+ ist außer der azulenähnlichen Struktur (Abb. 10b) eine herzförmige Struktur bekannt. Ein Vergleich von sechs möglichen S_5N_5^+ -Strukturen anhand einer

MO-Betrachtung ergibt, daß die Azulenstruktur begünstigt sein sollte^[49].

Als charakteristisch für die besprochenen cyclisch delokalisierten π -Elektronensysteme kann die Abweichung des Winkels am Stickstoff vom Winkel im entsprechenden regulären Polygon angesehen werden. So haben die Winkel am Stickstoff folgende Durchschnittswerte: in $S_3N_2^+$ (Abb. 5c, Tabelle 2) 120° (statt 108°), in $S_4N_3^+$ (Abb. 10a) 146.5° (statt 129°) und in $S_5N_4^+$ (Abb. 10b) 142.5° (statt 144°). Die Größe der Winkel am Schwefel wird hier nicht weiter diskutiert, denn man weiß, daß bei Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen eine Vergrößerung des Winkels am zweifach koordinierten Schwefel von 65.8 auf 113° keine Änderung der Bindungslänge bewirkt^[50, 51].

Die wesentlichen Erkenntnisse aus dieser Verbindungsklasse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Ringe aus Schwefel und Stickstoff, in denen beide Elemente die Koordinationszahl zwei haben, gehören zu den cyclisch delokalisierten π -Elektronensystemen; sie sind in der Regel planar, wenn sie sechs, zehn oder vierzehn π -Elektronen enthalten und damit der Hückel-Regel gehorchen. Die Zahl der Ringglieder und die Größe der Winkel haben auf die S—N-Abstände keinen merklichen Einfluß. Der Zustand geringster Energie wird durch optimale Elektronenverteilung erreicht. Planare Strukturen können auch bei Verbindungen auftreten, die nicht der Hückel-Regel gehorchen, z. B. im 8π -Elektronensystem $S_4N_4O_2Sn_2(CH_3)_6$.

5. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit höheren Koordinationszahlen des Schwefels

Am Beispiel von $S_3N_3O_4^-$ (14) (Abb. 6d) konnten wir bereits feststellen, daß höhere Koordinationszahlen der Schwefelatome die Delokalisation der Elektronen erschweren. Dies wird ebenfalls deutlich bei $S_4N_4O_2$ (17) (Abb. 11).

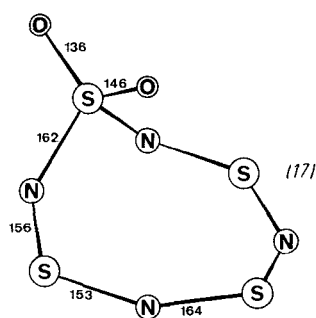


Abb. 11. Molekülstruktur von $S_4N_4O_2$ (17). Bindungslängen in pm.

Während der S_3N_2 -Teil planar ist, nimmt die NSO_2N -Gruppe eine Tetraederkonfiguration ein. Das tetrakoordinierte Schwefelatome und die benachbarten Stickstoffatome werden aus der Ringebene gezogen. Dieses Schwefelatome ist nicht mehr an der Elektronendelokalisation beteiligt.

Bei Verbindung (18) – einem nichtcyclischen Derivat – besteht offensichtlich eine Korrelation zwischen den Bindungslängen und den Koordinationszahlen der beteiligten Atome (Abb. 12)^[52]. Beim kürzesten S—N-Abstand (S_2 — N_2 : 155 pm) hat Schwefel die Koordinationszahl 4 und Stickstoff die Koordinationszahl 2. Dies ist nicht überraschend, denn die Erhöhung der Koordinationszahl bewirkt eine Kontraktion der

Orbitale; damit ist eine bessere Überlappung gegeben, und daraus resultiert eine Bindungsverstärkung. Folgerichtig führt die Erhöhung der Koordinationszahl (KZ) an N1 zur Verlän-

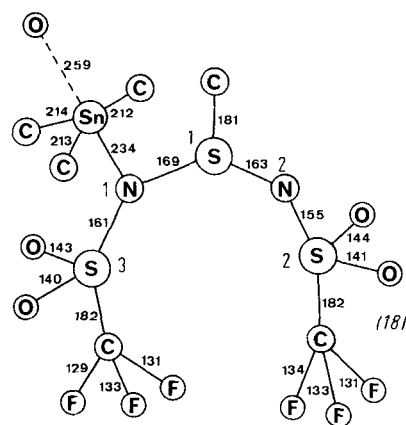
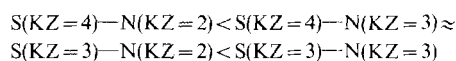


Abb. 12. Molekülstruktur von $(CF_3SO_2N)_2Sn(CH_3)_3SCH_3$ (18). Bindungslängen in pm.

gerung des Abstandes S_3 — N_1 auf 161 pm. In Analogie dazu findet man, daß S_1 — N_2 kürzer ist als S_1 — N_1 , so daß man folgende Reihe mit steigenden Bindungslängen erhält:



Für einen Vergleich der S—N-Bindungslänge in Abhängigkeit von den Koordinationszahlen wurden die cyclischen Verbindungen $N_3S_3Cl_3$ (19) und $N_3S_3O_3Cl_3$ (20) herangezogen (Abb. 13).

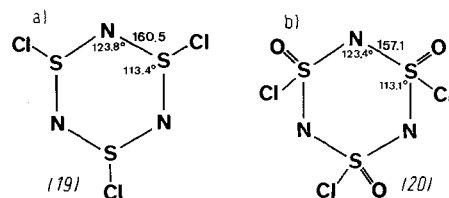


Abb. 13. Molekülstruktur von a) $N_3S_3Cl_3$ (19) und b) $N_3S_3O_3Cl_3$ (20). Bindungslängen in pm.

Die S—N-Bindung ist wie nach dem Gesagten zu erwarten in (20) [$S(KZ=4)-N(KZ=2)$] mit 157.1 pm kürzer als in (19) [$S(KZ=3)-N(KZ=2)$] mit 160.5 pm.

Die Alternanz der S—N-Bindungslängen (154 und 166 pm) in $N_4S_4F_4$ paßt durchaus in diese Betrachtung, denn der Mittelwert ist ebenso groß wie die S—N-Abstände in $N_3S_3F_3$ ^[1, 5, 53]. Auch auf die Moleküle NSF und NSF₃ läßt sich die Regel anwenden. Der S—N-Abstand in NSF (144.6 pm) ist – wie zu erwarten – länger als in NSF₃ (141.6 pm).

Die Regel ist nicht mehr anwendbar, wenn ein Stickstoffatom mit einem konjugationsfähigen System substituiert ist, weil sich in diesem Fall die Elektronendichteverteilung und damit der Abstand ändert.

Diese Ausführungen machen deutlich, daß es „Einfach“- oder „Doppelbindungen“ nicht gibt und daß es wenig sinnvoll ist, Bindungslängen in Schwefel-Stickstoff-Verbindungen zu vergleichen, wenn die Koordinationszahl nicht berücksichtigt wird^[54]. Diese Phänomene dürften auch bei Kombinationen anderer Elemente auftreten.

Mein Dank gilt zuerst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren, sowie den Kollegen Prof. B. Krebs, Doz. Dr. A. Gieren und Prof. A. Simon, die mir unveröffentlichte Ergebnisse mitgeteilt haben. Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die großzügige Unterstützung. Dadurch sind diese Untersuchungen erst möglich geworden.

Eingegangen am 31. August 1977,
in veränderter Form am 21. Juni 1978 [A 255]

- [1] O. Glemser, *Angew. Chem.* 75, 697 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 530 (1963).
- [2] I. Haiduc, *Chemistry of Inorganic Heteroatom Ring Systems*, Madrid, 22. 26. Juni 1977.
- [3] H. W. Roesky, M. Witt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] M. Goehring: *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen*. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
- [5] O. Glemser, R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14, 333 (1972).
- [6] H. W. Roesky, *Chem.-Ztg.* 98, 121 (1974).
- [7] W. L. Jolly, K. D. Maguire, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* 2, 1304 (1963).
- [8] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110, 2695 (1977).
- [9] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Angew. Chem.* 85, 722 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 674 (1973).
- [10] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* 107, 3186 (1974).
- [11] H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B31*, 680 (1976).
- [12] H. W. Roesky, E. Janßen, *Chem.-Ztg.* 98, 260 (1974).
- [13] H. W. Roesky, E. Janßen, *Chem. Ber.* 108, 2531 (1975).
- [14] M. Montenarh, R. Appel, *Z. Naturforsch. B31*, 902 (1976).
- [15] J. Bojes, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 453.
- [16] R. J. Gillespie, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 253.
- [17] H. W. Roesky, A. Hamza, *Angew. Chem.* 88, 226 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 226 (1976).
- [18] R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* 53, 3147 (1975).
- [19] J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 540 (1962).
- [20] M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3844 (1976).
- [21] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6358 (1975).
- [22] R. J. Gillespie, J. Passmore, P. K. Ummat, O. C. Vaidya, *Inorg. Chem.* 10, 1327 (1971).
- [23] R. Steudel, *Angew. Chem.* 87, 683 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 655 (1975).
- [24] R. L. Patton, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 8, 2426 (1969).
- [25] B. Krebs et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 5, 1767 (1966).
- [27] H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H. J. Deiseroth, A. Simon, *Chem. Ber.* 111, 1670 (1978).
- [28] A. W. Cordes, R. F. Krul, E. K. Gordon, *Inorg. Chem.* 4, 681 (1965).
- [29] A. J. Banister, *Nature Phys. Sci.* 237, 92 (1972); 239, 69 (1972).
- [30] A. Kalman, B. Duffin, A. Kucsmán, *Acta Crystallogr. B27*, 586 (1971).
- [31] R. T. Kops, E. van Aken, H. Schenk, *Acta Crystallogr. B29*, 913 (1973).
- [32] J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 64.
- [33] R. Meij, J. Kuyper, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 110, 219 (1976).
- [34] A. Gieren, F. Pertlik, *Angew. Chem.* 88, 852 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 782 (1976).
- [35] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, E. Janßen, *Angew. Chem.* 88, 853 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 783 (1976).
- [36] H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.
- [37] J. Weiss, I. Ruppert, R. Appel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 329 (1974).
- [38] H. W. Roesky, E. Janßen, *Angew. Chem.* 88, 24 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 39 (1976).
- [39] I. Rayment, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr. A31*, 62 (1975).
- [40] O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch. B25*, 1486 (1970).
- [41] O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* 84, 585 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 529 (1972).
- [42] R. Steudel, F. Rose, R. Reinhardt, H. Bradaczek, *Z. Naturforsch. B32*, 488 (1977).
- [43] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem.-Ztg.* 97, 661 (1973).
- [44] G. Ertl, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B29*, 803 (1974).
- [45] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Angew. Chem.* 86, 130 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 146 (1974).
- [46] H. Bock, W. Enßlin, *Angew. Chem.* 83, 435 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 404 (1971).
- [47] R. Gleiter, *J. Chem. Soc. A* 1970, 3174.
- [48] P. Cassoux, J.-F. Labarre, O. Glemser, W. Koch, *J. Mol. Struct.* 13, 405 (1972).
- [49] R. Bartetzko, R. Gleiter, *Inorg. Chem.* 17, 995 (1978).
- [50] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, London 1967.
- [51] M. Rouault, G. Gallagher, *Phys. Rev.* 75, 1319 (1949).
- [52] H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 90, 73 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 58 (1978).
- [53] B. Krebs, S. Pohl, *Chem. Ber.* 106, 1069 (1973).
- [54] Die Einfach- und Doppelbindungen in den Strukturen sind zum Vergleich eingezeichnet.