

Chemie des Thiazylfluorids (NSF) und Thiazyltrifluorids (NSF₃): Ein Vierteljahrhundert Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie

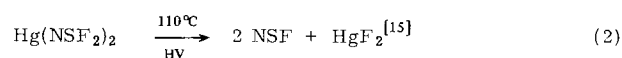
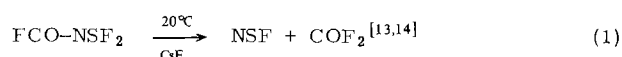
Von Oskar Glemser und Rüdiger Mews^[*]

Zum Gedenken an Hans von Wartenberg anlässlich seines 100. Geburtstages^[1]

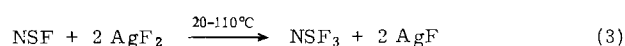
Seit die ersten Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen vor 25 Jahren synthetisiert wurden^[2], sind beim Studium dieser Spezies mit kovalent gebundenem Fluor große Fortschritte erzielt worden^[3-9]. Zwei kleine Moleküle – Thiazylfluorid (NSF) und Thiazyltrifluorid (NSF₃) – sind Schlüsselsubstanzen des Gebiets: Fast alle Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen lassen sich von ihnen ableiten.

1. Synthese von NSF und NSF₃

NSF und NSF₃ können nach vielen Methoden synthetisiert werden, z. B. durch Fluorierung von S₄N₄ mit AgF₂ oder HgF₂ in Tetrachlormethan^[2,10,11]. Bei diesen Reaktionen bilden sich aber zahlreiche Nebenprodukte, die oft schwer abzutrennen sind. Günstiger ist die Umsetzung von Imino(triphenyl)phosphoranen Ph₃P=NR (R=H, SiMe₃) mit SF₄^[12]. Für die Herstellung im präparativen Maßstab ziehen wir die Zersetzung von Verbindungen vor, die bereits die N—S—F-Gruppe enthalten^[**]:



NSF₃ kann sowohl aus NSF als auch direkt aus OCF—NSF₂ mit AgF₂ gewonnen werden:



NSF (Fp = −89 °C, Kp = +0.4 °C) ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas und <0.4 °C eine blaßgelbe Flüssigkeit. Es ist extrem hygroskopisch und kann bei Raumtemperatur nicht ohne Zersetzung aufbewahrt werden. NSF₃ (Fp = −72.6 °C, Kp = −27.1 °C) hingegen, als Gas und als Flüssigkeit farblos, ist kinetisch sehr stabil; es reagiert mit metallischem Natrium erst bei ca. 200 °C^[10].

2. Eigenschaften von NSF

NSF, isoelektronisch mit SO₂, hat erwartungsgemäß wie dieses eine gewinkelte Struktur (Abb. 1)^[16]. Bei beiden Mole-

külen wird aus den PE-Spektren^[17-19] auf eine ähnliche Sequenz der Orbitale geschlossen.

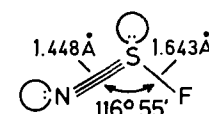
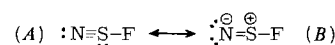


Abb. 1. Struktur von NSF (nicht maßstäblich). $f_{\text{NS}} = 10.94 \text{ mdyne/\AA}$ [20-22]; Dipolmoment $\mu = 1.902 \text{ D}$ [20]; $\Delta H_f^\circ(\text{NSF}_{\text{lg}}) = -20.92 \text{ kJ/mol}$ [23]; $\delta(^{19}\text{F}) = -234 \text{ (CFCl}_3\text{)}$ [22, 12].

Aus der Elektronen- und Molekülstruktur von NSF leiten wir drei primäre Reaktionsmöglichkeiten ab:

1. Reaktionen über das π -System (siehe Abschnitt 2.1): Der für eine SN-Bindung relativ kurze SN-Abstand weist auf eine Mehrfachbindung hin, repräsentiert durch die beiden Grenzstrukturen (A) und (B). Wir erwarten Polymerisations- und Additionsreaktionen.

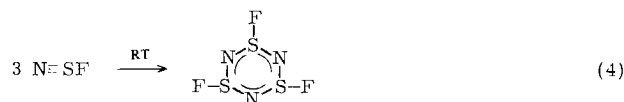


2. Reaktionen mit Elektrophilen (siehe Abschnitt 2.2): Elektrophile sollten wegen der nichtbindenden Elektronenpaare am N- und am S-Atom angreifen können; die verhältnismäßig lange und daher stark polare S—F-Bindung müßte starken Fluor-Lewis-Säuren die Addition ermöglichen.

3. Reaktionen mit Nucleophilen (siehe Abschnitt 2.3): Am koordinativ ungesättigten S-Atom werden nucleophile Additionen begünstigt.

2.1. Reaktionen über das π -System

NSF bildet bei Raumtemperatur ein cyclisches Trimer^[11].

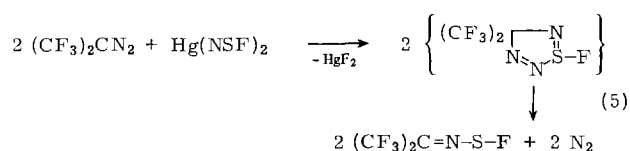


Eine bemerkenswerte Umsetzung der NSF-Vorstufe Hg(NSF₂)₂ [vgl. Reaktion (2)] mit (CF₃)₂CN₂ läßt sich im

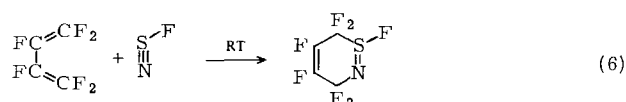
[*] Prof. Dr. O. Glemser, Doz. Dr. R. Mews
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Abkürzungen: HV = Hochvakuum, RT = Raumtemperatur, exc. = Überschuß.

Primärschritt auch als dipolare Addition der Diazoverbindung an die SN-Bindung von NSF auffassen; das stabile Produkt von Reaktion (5) enthält Schwefel der Oxidations-



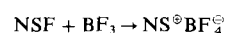
zahl + 2^[24]. Bis jetzt sind auf keinem anderen Wege stabile R—NSF-Spezies erhalten worden^[25]. HgF₂ fluoridiert (CF₃)₂C=N—S—F zum Schwefeldifluorimid (CF₃)₂CF—N—SF₂. Statt als 1,3-Dipol kann (CF₃)₂CN₂ auch als Heterodien angesehen werden. Echte Diene wie Hexafluor-1,3-butadien reagieren ebenfalls exotherm unter Cycloaddition^[26] (Alkylbutadiene setzen sich unkontrollierbar unter Feuererscheinung um) [Reaktion (6)].



Ob diese [4+2]-Cycloaddition pericyclisch nach den Woodward-Hoffmann-Regeln abläuft oder ob polare oder nitrenartige Additionen der Primärschritt sind, muß noch geklärt werden. Bemerkenswert ist, daß sich das isoelektronische SO₂ beim Erhitzen cheletrop an den Schwefel unter Bildung viergliedriger Ringe addiert^[27].

2.2. Reaktionen mit Elektrophilen

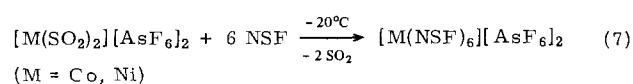
Der Ort des elektrophilen Angriffs hängt vom Elektrophil ab. Die starken (harten) Fluor-Lewis-Säuren greifen am Fluor unter Bildung von Thiazylsalzen an, beispielsweise



Übergangsmetall-Ionen M²⁺ sind nach Pearson als mittelharte Säuren einzuordnen. Auch hier wird noch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem zweifach positiv geladenen Kation und dem Dipol NSF dominieren; diese Kationen greifen am Stickstoff an. Nur bei weichen Säuren, also in Komplexen von NSF mit niedervalenten Metallen, könnte die HOMO/LUMO-Wechselwirkung ausschlaggebend sein; hier wäre ein elektrophiler Angriff am Schwefel zu erwarten. Einen exakten Beweis für diesen Reaktionstyp haben wir jedoch noch nicht.

2.2.1. NSF als Komplexligand

Übergangsmetall-Ionen greifen Thiazylfluorid elektrophil am Stickstoff an^[28, 29]:



Eine Komplexchemie dieser Art mit sehr schwach basischen und hydrolytisch empfindlichen Liganden läßt sich nur in flüssigem SO₂ betreiben. Das Solvens ist – wahrscheinlich über S – durch schwache σ-Bindungen an die Zentralatome gebunden; aus den IR-Daten ist zu schließen, daß kaum π-Rückbindung existiert. Wegen dieser schwachen

Bindungen läßt sich SO₂ leicht – in Reaktion (7) gegen NSF – austauschen.

Tabelle 1. SN- und SF-Frequenzen [cm⁻¹] sowie SN- und SF-Abstände [Å] von NSF und seinen Co- und Ni-Komplexen.

	NSF (g)	[Co(NSF) ₆] ²⁺	[Ni(NSF) ₆] ²⁺
ν_{SN}	1361	1429	1438
ν_{SF}	641	655	655
d_{SN}	1.448	1.399(12)	1.404(5)
d_{SF}	1.643	1.569(12)	1.581(13)
$\angle \text{NSF} [^\circ]$	116.5	115.0(7)	116.0(8)

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind in den Co- und Ni-Komplexen sowohl die SN- als auch die SF-Valenzfrequenzen höher als in NSF. Da dieser Effekt nicht auf mechanischen Kopplungen beruht, deutet er auf eine Verstärkung der SN- und SF-Bindungen hin. Diese Annahme wird durch Röntgen-Strukturanalyse an den Kationen [M(NSF)₆]²⁺ (M = Co, Ni) bestätigt (Abb. 2). Das Zentralatom M ist okta-

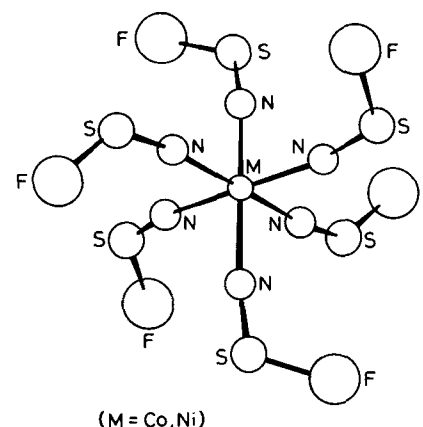
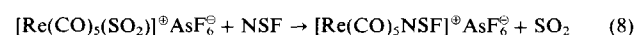


Abb. 2. Struktur der Kationen [M(NSF)₆]²⁺ (M = Co, Ni) [28, 29]. Siehe Tabelle 1. Co—N = 2.093(11) Å, \angle Co—N—S = 170.8(10)°; Ni—N = 2.054(3) Å, \angle Ni—N—S = 168.6(2.5)°.

edrisch mit sechs NSF-Molekülen über deren N-Atome koordiniert. Die Abnahme des M—N-Abstandes vom Co zum Ni entspricht der Differenz der high-spin-Ionenradien. Die M—N-Bindungslänge ist der in entsprechenden NH₃-Komplexen ähnlich. Der NSF-Winkel ändert sich bei der Komplexierung wenig, hingegen werden die SN- und SF-Bindungen stark verkürzt. In Abschnitt 3.1.1 wird dieses ungewöhnliche Verhalten zusammenfassend für einige N—S—F-Verbindungen in verschiedenen Addukten erklärt.

Die Einführung des NSF als Ligand in kationische Carbonylmetallverbindungen^[30] gelingt ebenfalls über SO₂-Komplexe:

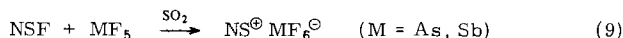


Die Farbe des tiefroten Kations [Re(CO)₅NSF]⁺ rührt von einem starken bathochromen Effekt des NSF-Liganden her – ein Effekt, der bei den N-gebundenen Komplexen (vgl. Abb. 2) nicht gefunden wird. Im gelben Edukt [Re(CO)₅(SO₂)]⁺AsF₆⁻ ist ein ähnlicher Effekt durch den – vermutlich S-gebundenen – SO₂-Liganden eingetreten. Ob dieses ähnliche Verhalten ein Hinweis auf das gleiche koordinierende Atom ist, kann nur durch Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden.

NSF wird durch die Komplexbildung bemerkenswert stabilisiert. Seine Reaktivität ist jedoch noch so groß, daß es sich sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen umsetzt^[31].

2.2.2. Bildung und Reaktionen des Kations NS⁺

Starke Fluor-Lewis-Säuren wie MF₅ (M = As, Sb) spalten aus NSF ein Fluorid-Ion unter Bildung des Thiazyl-Kations ab^[32,33]; vorteilhaft ist das Arbeiten in flüssigem SO₂^[34]:



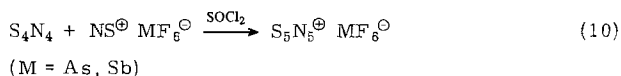
Die SN-Frequenz ist in NS⁺ höher als in NSF und erwartungsgemäß auch höher als im Radikal NS[•] (Tabelle 2). Bei NO⁺/NO[•] findet man ähnliche Verhältnisse. – Kürzlich ist die Erzeugung des Kations NS₂⁺ gelungen^[37].

Tabelle 2. SN-Frequenzen [cm⁻¹] und SN-Abstände [Å] von NSF, NS⁺ und NS[•].

	NSF	NS ⁺	NS [•]
ν_{SN}	1361	1437	1205
d_{SN}	1.448 [22, 16]	1.42(1) [35] 1.44 [38–40]	1.4955 [36]

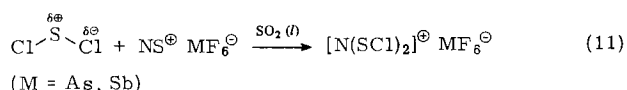
Das Radikal Thiazyl NS[•](X²π) hat die Elektronenkonfiguration 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²7σ²2π⁴3π¹. Das einsame Elektron befindet sich in einem antibindenden Orbital, bei Ionisierung tritt die erwartete Bindungsverstärkung ein. Aus PE-Spektren^[38] wurde – ebenso wie aus ab-initio-Rechnungen^[39,40] – für NS[•](X¹Σ⁺) eine Bindungslänge von 1.44 Å bestimmt. Die Röntgen-Strukturanalyse an NS[•]SbF₆⁺ bei –151.5 °C ergab einen NS-Abstand von 1.42 Å^[35].

Das Kation NS⁺ ist ein interessantes Synthesereagens^[34]. Mit S₄N₄ in SOCl₂ als Solvens entstehen durch Reaktion



(10) unter Einschiebung einer NS⁺-Einheit in die SN-Bindung des Edukts die gelben Thiazylsalze in guter Ausbeute. In flüssigem SO₂ als Medium bildet sich u. a. schwarzes polymeres (S₅N₅⁺AsF₆⁻)_n. Das in den gelben Salzen enthaltene Kation S₅N₅⁺ wurde zuerst auf anderem Wege erhalten^[41]. Es besteht aus einem planaren zehngliedrigen Ring, der als 14π-Elektronensystem betrachtet werden kann. Eine azulenähnliche Molekülstruktur ist durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt worden^[42].

Bei Sulfonylhalogeniden RSCl (R = CF₃, (CF₃)₂C=N–, Cl) finden Insertionen in die polare S–Cl-Bindungen statt^[34], z. B. nach Reaktion (11).



Das bemerkenswerte Kation [N(SCl)₂]⁺ ist auch aus NSF₃ und BCl₃ zu gewinnen [siehe Reaktion (48)]^[43]. In den gelben hygroskopischen Salzen hat es eine planare *cis*-Struktur,

d. h. die nichtbindenden Elektronenpaare am N-Atom und an den S-Atomen befinden sich in *cis*-Stellung (Abb. 3).

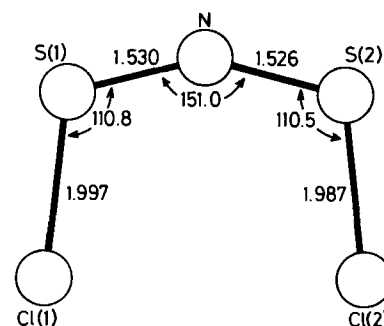


Abb. 3. Struktur des Kations [N(SCl)₂]⁺.

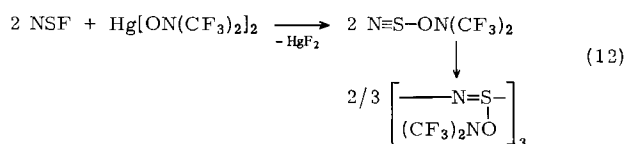
Der große SNS-Winkel könnte darauf hinweisen, daß das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff an der SN-Bindung beteiligt ist^[44].

2.3. Reaktionen mit Nucleophilen

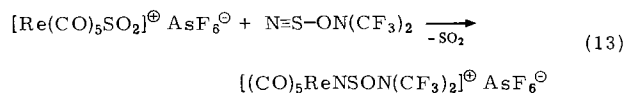
Nucleophile greifen am S-Atom an, wobei entweder Fluor ausgetauscht oder die Koordinationszahl erhöht wird.

2.3.1. Substitutionsreaktionen unter Erhaltung der formalen SN-Dreifachbindung

Die formale SN-Dreifachbindung bleibt nur bei sehr wenigen Substitutionsreaktionen erhalten. Bis jetzt gibt es nur drei Verbindungen des Typs N≡S–R (R = F, Cl, ON(CF₃)₂); sie alle trimerisieren bei Raumtemperatur [siehe auch Reaktion (4)]. N≡S–ON(CF₃)₂ bildet sich^[45] nach



Reaktion (12) und läßt sich wie NSF durch Einbau^[46] in Übergangsmetallkomplexe stabilisieren [siehe z. B. Reaktion (13)]. Das orangefarbene Salz ist bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil.

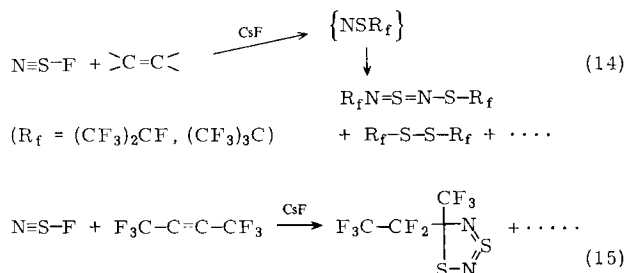


2.3.2. Nucleophile Substitutionen mit anschließender Umlagerung

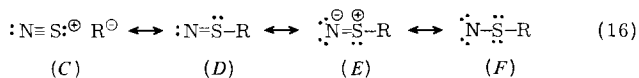
Setzt man NSF mit Perfluoralkenen^[47,48] in Gegenwart von CsF um, versucht man also das Fluor nucleophil durch Perfluorcarbanionen auszutauschen, so bilden sich Disulfide und lineare Sulfonylschwefeldiimide [Reaktion (14)].

Bei Verwendung von Alkinen^[49] ist diese –S–N≡S–N–Kette analog dazu an nur ein C-Atom gebunden. Cyclische Sulfonylschwefeldiimide sind isoliert worden [Reaktion (15)].

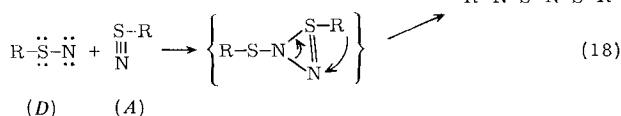
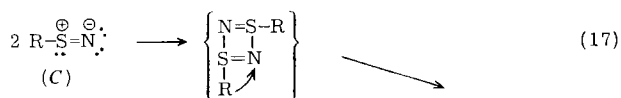
Die Elektronegativität von R in Thiazylverbindungen RS≡N muß offenbar groß sein, um eine gute Überlappung der Orbitale zwischen N und S und den relativ kurzen SN-



Abstand für die formale Dreifachbindung zu ermöglichen. Die Bindungsverhältnisse sind auch durch die Grenzstrukturen (C)-(F) zu verdeutlichen.

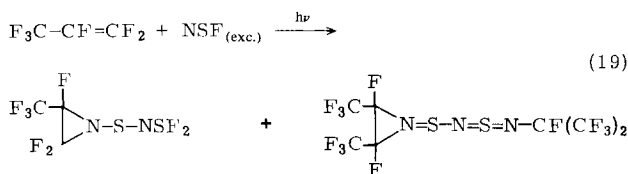


Mit abnehmender Elektronegativität von R werden polare Strukturen wie (E) und die Nitrenstruktur (F) wichtig^[50]. Selbst perfluorierte Alkylgruppen sind nicht in der Lage, die formale Dreifachbindung zu stabilisieren. Die Folgeprodukte von $\{R_4SN\}$ lassen sich durch Dimerisierung polarer bzw. nitrenartiger Zwischenstufen erklären [Reaktion (17) und (18)].

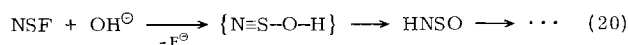


Die Bildung von Disulfiden spricht ebenfalls für nitrenartige Zwischenstufen.

Eindeutige Hinweise für Nitrenreaktionen von NSF liegen nicht vor. Bei der Bestrahlung von überschüssigem Thiazylfluorid in Gegenwart von Hexafluorpropen^[51] entstehen Sulfenylaziridine [Reaktion (19)].



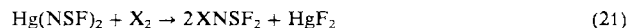
Eine andere Art der Umlagerung findet man bei der Hydrolyse. NSF ist extrem hygroskopisch und daher etwas schwierig zu handhaben. Das koordinativ ungesättigte Schwefelatom läßt einen leichten Angriff auch durch das klassische Nucleophil Wasser erwarten^[52]; F^{\ominus} wird gegen OH^{\ominus} ausgetauscht. Zuerst entsteht gemäß



Thionylimid $\text{HSNO}^{[10,53]}$, das hydrolytisch gespalten wird. Es zersetzt sich über $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in HSO_3^- und Schwefel. Die HSO_3^- -Ionen reagieren dann mit noch vorhandener Sulfoxylsäure zu Trithionat $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ und Hexathionat $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$, die beide als Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert wurden.

2.3.3. Nucleophile Additionen unter Erhöhung der Koordinationszahl

Der nucleophile Angriff von F^\ominus erzeugt aus NSF in Anwesenheit von CsF das Salz $Cs^\oplus NSF_2^\ominus$ ^[54]. In Gegenwart von elementarem Chlor entsteht $CINSF_2$ ^[14], ein Derivat der Schwefeldifluorimidide $RNSF_2$, von denen viele Beispiele bekannt sind^[8]. Die Halogen-Derivate $XNSF_2$ ($X = F, Cl, Br, I$) sind besser^[15] nach



zu synthetisieren. ClNSF_2 ($K_p = 23.7^\circ \text{C}$) ist in dieser Reihe die stabilste Verbindung, $\text{FNSF}_2^{[55]}$ ist ein Isomer von NSF_3 . Die Struktur von ClNSF_2 wurde durch Elektronenbeugung bestimmt (Abb. 4)^[56]. Das Cl-Atom ist in *cis*-Position zur SF_2 -Gruppe angeordnet. Anders gesagt: Die *cis*-Position der nichtbindenden Elektronenpaare am N- und S-Atom ist sterisch günstiger als eine *trans*-Stellung. Dieses Verhalten wird auch bei $\text{F}_3\text{C}-\text{NSF}_2^{[57]}$ und anderen $\text{S}-\text{N}-\text{X}$ -Verbindungen beobachtet, z. B. $[\text{N}(\text{SCl})_2]^+$, $\text{XNSO}^{[53]}$, $(\text{NSX})_3$, $\text{X} = \text{F}$, Cl (vgl. Abschnitt 4).

Durch Addition von ClNSF_2 oder BrNSF_2 an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen sind zahlreiche organische Schwefeldifluoridimide zugänglich^[8]. Das bei diesen Reaktionen postulierte Radikal $^{\ominus}\text{NSF}_2$ ist in der Matrix nachgewiesen worden^[58]. Organische Schwefeldifluoridimide können auch durch Reaktion von SF_4 mit z. B. primären Aminen, silylierten primären Aminen, Cyaniden, Cyanaten oder Thiocyanaten erhalten werden^[8].

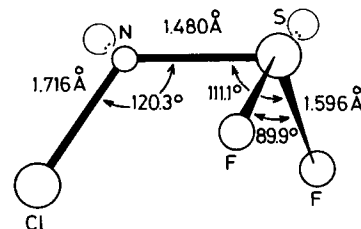
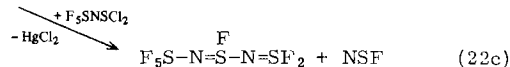
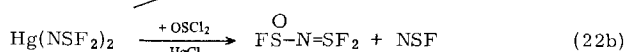
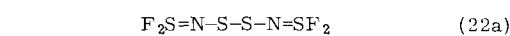
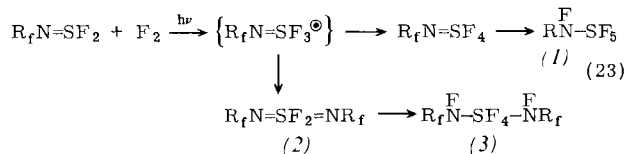


Abb. 4. Struktur von ClNSF_2 .

Die NSF₂-Gruppe kann auch direkt mit Hg(NSF₂)₂ übertragen werden^[59] [Reaktion (22)].

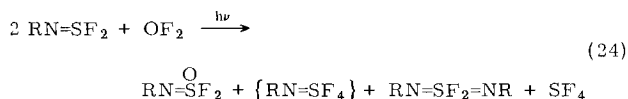


In den Verbindungen vom Typ $RN \cdots SF_2$ sind N und S noch koordinativ ungesättigt. Daher sollte durch Fluorierung die Bildung höher koordinierter Spezies erreicht werden. Wir haben kürzlich^[60] die photochemische Reaktion von $RN-SF_2$ ($R = C_2F_5, SF_5$) mit Fluor in der Gasphase studiert, wobei wir den Radikalmechanismus (23) postulieren.



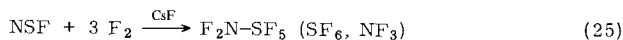
Schon früher ist (1) ($R_f = CF_3$, C_2F_5 ^[61], FSO_2 ^[62]) bei der Fluorierung von $RN=SF_2$ in Gegenwart von CsF hergestellt worden. (2) entstand bei der unkatalysierten Fluorierung ($R_f = CF_3$, C_2F_5 ^[61], SF_5 ^[63]). Verbindungen mit fünffach koordiniertem Schwefel wie R_fN-SF_4 sind selten; es gelang uns aber, $C_2F_5N-SF_4$ ($K_p = 25^\circ C$) zu isolieren und F_3SN-SF_4 ^[64] in Spuren nachzuweisen. (3), $R_f = C_2F_5$ ($K_p = 111^\circ C$), entsteht stereospezifisch nur in der *trans*-Form.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt die photochemische Reaktion von $RN-SF_2$ ($R = CF_3$, C_2F_5 , iC_3F_7 , CF_2Cl-CF_2 , CF_2Br-CF_2 , OCF) mit OF_2 ^[65]. Die $-N-SF_2$ -Gruppe ist isoelektronisch mit OSF_2 , das mit OF_2 quantitativ O_2SF_2 und OSF_4 gibt^[66]. Analog bilden sich durch Reaktion (24) Schwefeloxiddifluoridimide und Schwefeldifluoridimide.



Das mit OSF_4 isoelektronische $RN-SF_4$ wurde nur in einem Falle beobachtet^[65].

Verbindungen des Typs (1) [Reaktion (23)] sind auch nach Reaktion (25) durch Tieftemperaturfluorierung von NSF herstellbar^[14].



In F_2N-SF_5 erreicht S die Koordinationszahl 6 und N die Koordinationszahl 3. Die SN-Bindung dieser Spezies ist schwach; dies wird durch den relativ langen SN-Abstand von 1.696 \AA ^[67] bestätigt, so daß die leichte Spaltung des Moleküls in SF_6 und NF_3 bei weiterer Fluorierung verständlich wird. Schließlich sei noch vermerkt: Die Produkte und Zwischenprodukte der Reaktionen (23)–(25) können auch als NSF_3 -Derivate aufgefaßt werden (vgl. Abschnitt 3).

Abkömmlinge des $RN-SF_2$ -Typs durch Austausch von einem oder zwei F-Atomen sind problemlos zu gewinnen^[68].

3. Eigenschaften von NSF_3

NSF_3 , isoelektronisch mit O_2SF_2 , hat wie dieses eine verzerrt tetraedrische Struktur (Abb. 5), die durch IR^{-,}[22, 69], NMR^{-,}[22], Raman^{-,}[70] und Mikrowellen-Spektroskopie^[71] bestimmt wurde.

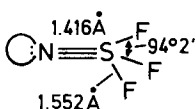


Abb. 5. Struktur von NSF_3 (nicht maßstablich). $f_{NS} = 12.4 \text{ mdyn/\AA}$ [22, 70, 72]; Dipolmoment $\mu = 1.91 \text{ D}$ [71]; $\Delta H_f^\circ(NSF_{3(g)}) = -410 \text{ kJ/mol}$ [73]; $\delta(^{19}F)(CFCl_3) = 70.0$ [22, 74]; $\delta(^{14}N/^15N)(CH_3NO_2) = -243.4$ [74]; $J(F-^{14}N) = 26.4 \text{ Hz}$; $J(F-^{15}N) = 37.5 \text{ Hz}$.

Aus der Elektronen- und Molekülstruktur von NSF_3 sagen wir folgende Reaktionsmöglichkeiten voraus:

1. Reaktionen mit Elektrophilen (siehe Abschnitt 3.1): Das nichtbindende Elektronenpaar am N-Atom begünstigt elektrophile Angriffe; Addukte sind zu erwarten. Der sehr kurze SF-Abstand, durch π -Rückbindung von besetzten F(p)- mit

leeren S(d)-Orbitalen zu erklären, wird kaum eine Abspaltung von F^\ominus -Ionen mit starken Fluor-Lewis-Säuren ermöglichen, wie sie bei NSF beobachtet wurde. Bei NSF_3 sollten gegebenenfalls Addukte entstehen.

2. Reaktionen über das π -System (siehe Abschnitt 3.2): Der sehr kurze SN-Abstand entspricht nahezu einer formalen SN-Dreifachbindung. Polymerisation des Moleküls und Addition an die SN-Dreifachbindung sollten beobachtet werden. – Während NSF zu $(NSF)_3$ cyclotrimerisiert, ist bei NSF_3 keine gleiche oder ähnliche Reaktion beobachtet worden, d. h. die SN-Bindung, die in beiden Fällen durch eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen beschrieben wird, verhält sich in NSF anders als in NSF_3 . Das Photoelektronenspektrum von NSF ^[17, 18] und NSF_3 ^[19] läßt uns diesen Befund verstehen (Abb. 6).

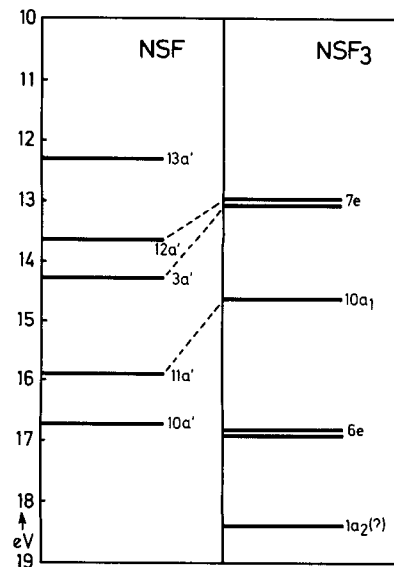


Abb. 6. Photoelektronenspektrum von NSF und NSF_3 .

Die Spektren wurden in der Literatur nicht übereinstimmend interpretiert; plausibel scheint folgende Zuordnung zu sein: In NSF ist das HOMO das σ -Orbital vom nichtbindenden Elektronenpaar des Schwefels, dann folgen die beiden π -Orbitale. NSF_3 hat eine andere Folge der Orbitale: Es gibt zwei entartete π -Orbitale als HOMOs und dann ein σ -Orbital, das dem nichtbindenden Elektronenpaar am N-Atom zugeordnet wird. Weiterhin wurde aus den Messungen geschlossen, daß die Orbitale, die zur formalen Dreifachbindung beitragen, in NSF am N- und am S-Atom, in NSF_3 aber stärker am N-Atom konzentriert sind^[19] (vgl. auch^[75]). Dieser Unterschied in Sequenz und Konzentration der Orbitale in beiden Verbindungen ist wahrscheinlich für das verschiedene chemische Verhalten ausschlaggebend.

3. Reaktionen mit Nucleophilen (siehe Abschnitt 3.3): Durch die π -Rückbindung wird die positive Partialladung am S-Atom erniedrigt, so daß nucleophile Angriffe an diesem noch koordinativ ungesättigten Atom erschwert sind.

3.1. Reaktionen mit Elektrophilen

Als Elektrophile lassen sich, wie bei NSF, Fluor-Lewis-Säuren, kationische Organometallkomplexe und Übergangsmetallkationen verwenden. Aber auch das klassische Elektrophil, das Proton, sowie „Alkylsäuren“ (R^\oplus) kommen in

Frage. Für alle diese Umsetzungen ist SO₂ als Solvens vorteilhaft, weil es die Säuren stabilisiert. NSF₃ als stärkeres Nucleophil verdrängt SO₂ aus diesen Verbindungen. Die genannten Reaktionen sind auch auf NSF₃-Derivate vom Typ NSF₂R übertragbar.

3.1.1. Addukt- und Komplexbildung

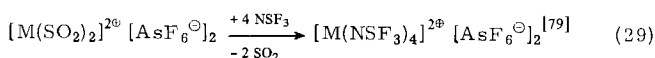
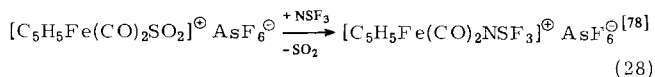
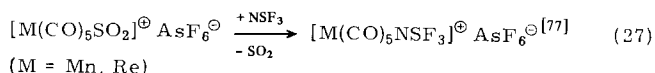
Fluor-Lewis-Säuren bilden, gemäß unserer Voraussage, mit NSF₃ nur Addukte:



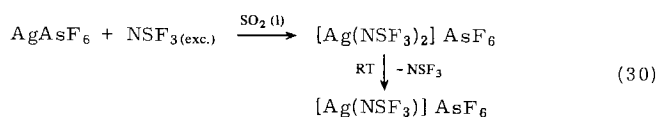
(A = BF₃^[76], AsF₅, SbF₅^[33])

Die Stabilität dieser Addukte hängt von der Stärke der verwendeten Lewis-Säure ab. Während das flüssige F₃B—NSF₃ schon bei Raumtemperatur vollständig in die Komponenten dissoziiert, ist F₅Sb—NSF₃ in der Gasphase noch unzerlegt.

NSF₃ ist thermisch beständiger als NSF und läßt sich deshalb wesentlich leichter als Ligand in Übergangsmetallverbindungen einführen [Gl. (27)–(30)].



(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)



Die M²⁺-Ionen binden maximal nur vier NSF₃-Liganden (aber sechs NSF-Liganden). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß NSF₃ ein stärkerer σ-Donor als NSF ist, wenn das Paulingsche Elektroneutralitätsprinzip berücksichtigt wird.

In allen Addukten und Komplexen wird eine starke Erhöhung der SN- und SF-Frequenzen festgestellt – ein Effekt, den wir schon bei den NSF-Komplexen gefunden haben (wenn er dort auch schwächer ist) und der nicht direkt mit der Stärke der Lewis-Säuren zusammenhängt (Tabelle 3).

Tabelle 3. SN- und SF-Frequenzen [cm⁻¹] sowie SN- und SF-Abstände [Å] von NSF₃ und einigen seiner Komplexe.

	NSF ₃	[Mn(NSF ₃) ₄] ²⁺	[Re(CO) ₅ NSF ₃] ⁺	F ₅ As—NSF ₃
<i>ν</i> _{SN}	1515	1579	1643	1610
<i>ν</i> _{SF}	811, 775	880, 836	890, 847	888
<i>d</i> _{SN}	1.416	1.365(11)	—	1.383
<i>d</i> _{SF}	1.552	1.506(5)	—	1.439

Dieser ungewöhnliche Effekt weist, da er nicht mit Kopplungsbeiträgen begründet werden kann^[80], auf eine Verstärkung *beider* Bindungen und somit Verkleinerung *beider* Bindungslängen im Addukt hin. Wir fanden darüber hinaus, daß die NS-Bindung umso stärker wird, je stärker die Bin-

dung zwischen dem Zentralatom des Edukts und dem N-Atom von NSF₃ ist^[81]. Die Röntgen-Strukturanalyse von F₅As—NSF₃ (Abb. 7)^[82] und [Mn(NSF₃)₄][AsF₆]₂ (Abb. 8)^[83] bestätigt die angenommene Verkürzung der SN- und SF-Bindungen.

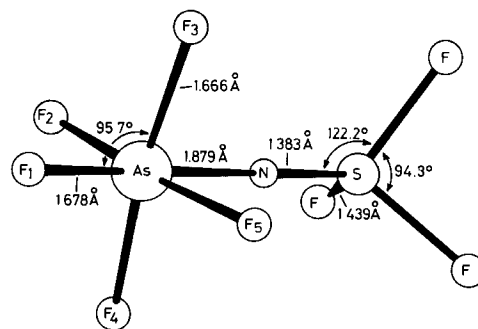


Abb. 7. Struktur von F₅As—NSF₃.

Nach den vorläufigen Ergebnissen existiert in F₅As—NSF₃ eine exakt lineare Anordnung von F_{ax}—As—N—S mit kürzeren SN- und SF-Abständen als in NSF₃^[84]. Im oktaedrischen Komplex [Mn(NSF₃)₄][AsF₆]₂ liegt das Mn-Atom inmitten eines Quadrats, das von den N-Atomen der vier NSF₃-Liganden gebildet wird. Die fünfte und sechste Koordinationsstelle wird von je einem F-Atom der beiden AsF₆-Gruppen eingenommen. Die SN- und SF-Abstände sind stark verkürzt. Der Winkel Mn—N—S weicht ähnlich wie der Winkel Co—N—S (Abb. 2) von 180° ab; ob dies sterische Gründe hat, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Die AsF-Bindungslängen zeigen, daß in der festen Verbindung kovalente Wechselwirkungen vorhanden sind.

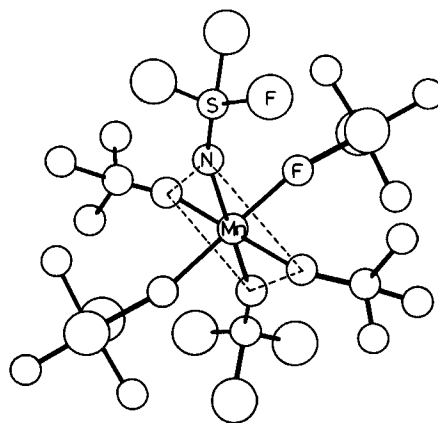


Abb. 8. Struktur von [Mn(NSF₃)₄][AsF₆]₂. SN = 1.365(11), SF = 1.506(5), Mn—N = 2.187(8), Mn—F = 2.193(4), As—F_{ax} = 1.721(28), As—F_{eq} = 1.666(12) Å; ∠ N—Mn—S = 121.4(1.3)°.

Die Verkürzung der SN- und SF-Bindung bei den NSF₃-Addukten erklären wir wie folgt: Das nichtbindende Elektronenpaar am N-Atom von NSF₃ hat überwiegend s-Charakter. Wird das Addukt gebildet, dann – so nehmen wir an – erfolgt am N-Atom eine sp-Hybridisierung der Orbitale, die zu einer Verstärkung der σ-Bindung und zu einer linearen oder annähernd linearen Zentralatom-S—N-Bindung führt. Dadurch wird auch Ladungsdichte vom S-Atom abgezogen, wodurch sich die SF-Bindung beispielsweise durch weitere π-Rückbindung verkürzt. Diese Überlegungen gelten analog für die NSF-Komplexe (Abschnitt 2.2.1).

3.1.2. Addukte und Komplexe von NSF₃-Derivaten

Zwei Typen von NSF₃-Derivaten (L), die Spezies N≡SF₂R (R = NMe₂, (CF₃)₂CF, OC₆H₅^[85]) und RNSOF₂ (HNSOF₂^[86], H₃C—NSOF₂^[87], NC—NSOF₂^[88], NSF₂—NSOF₂^[85]), geben die Addukte F₅M·L (M = As, Sb) und [M(CO)₅L]⁺AsF₆[−] (M = Mn, Re).

In ihrer Donorfähigkeit ähnelt die N≡SF₂R-Gruppe der Nitrilgruppe. Bei Umsetzungen mit den difunktionellen Liganden N≡SF₂—NSOF₂ bzw. N≡C—NSOF₂ kommt die Koordination ausschließlich über den Stickstoff der N≡S- bzw. N≡C-Dreifachbindung zustande.

In den Carbonylübergangsmetall-Komplexen von N≡SF₂R ist die SN- und SF-Frequenz wie in den NSF₃-Komplexen höher als in den unkomplexierten Molekülen; diese Eigenschaft läßt auf eine lineare oder annähernd lineare M—N—S-Anordnung mit verkürzten SN- bzw. SF-Abständen schließen. Mit Fluor-Lewis-Säuren wie AsF₅ oder SbF₅ steigt jedoch nur die SF-Frequenz, während die SN-Frequenz im gleichen Bereich bleibt (Tabelle 4).

Tabelle 4. SN- und SF-Frequenzen [cm^{−1}] sowie δ(¹⁹F) von NSF₂—CF(CF₃)₂ (L) und einigen seiner Addukte.

	L	[Re(CO) ₅ L] ⁺	F ₅ As·L	F ₅ Sb·L
ν _{SN}	1502, 1475	1610, 1596	1496	1503
ν _{SF}	748, 722	832, 803	848, 819	863, 824
δ(¹⁹ F)	−101.97	−92.00	−82.17	−79.3

Wir deuten dies wie folgt: In NSF₃-Komplexen kann das S-Atom keine positive Ladung übernehmen. In allen Fällen resultieren Spezies M—N≡SF₃ mit linearer oder nahezu linearer M—N—S-Anordnung. Andere Substituenten als Fluor erniedrigen aber die Elektronegativität der SF₂R-Gruppe; das S-Atom ist nun imstande, eine positive Partialladung zu übernehmen. Abbildung 9 zeigt Strukturvorschläge für Verbindungen von NSF₂—NMe₂ mit den starken Säuren SbF₅ und CH₃⁺.

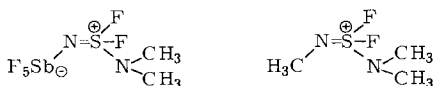
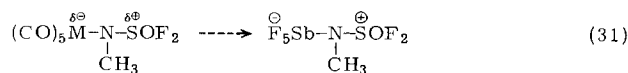


Abb. 9. Strukturvorschläge für Verbindungen mit —N≡SF₂N(CH₃)₂-Gruppe.

Nun ist in N≡SF₂R die Elektronendichte am S-Atom sicherlich größer und daher die positive Partialladung kleiner als in N≡SF₃. Schwächere Lewis-Säuren, z. B. [Re(CO)₅]⁺-Ionen, bewirken in N≡SF₂R wie in NSF₃ eine sp-Hybridisierung der Orbitale des N-Atoms; der Einfluß auf die Bindungsverhältnisse ist gleich. Stärkere Lewis-Säuren vom Typ MF₅ (M = As, Sb) können aber bei N≡SF₂R mehr Elektronendichte aus dem Bindungssystem abziehen als bei NSF₃; das Resultat ist eine sp²-Hybridisierung der Orbitale des N-Atoms (Abb. 9). Es entsteht ein Zwitterion mit der positiven Ladung am S-Atom und nichtlinearer M—N—S-Anordnung. Mit steigender positiver Partialladung wird ν_{SF} entsprechend der Stärke der Lewis-Säure erhöht, und die SF-Bindung wird kürzer. Bezüglich der SN-Bindungslänge gibt es zwei entgegengesetzte Effekte: Bei der Adduktbildung wird die Bindung aus den in Abschnitt 3.1.1. diskutierten Gründen stärker und kürzer. Durch die veränderte Hybridisierung der Orbitale des N-Atoms wird die M—N—S-An-

ordnung gewinkelt und die SN-Bindung länger. Die SN-Bindungslänge und -stärke wird sich also kaum ändern.

Die Addukte mit RNSOF₂ haben alle annähernd gleiche IR-Spektren. In Tabelle 5 ist H₃C—NSOF₂ als Beispiel ausgewählt. Aus den IR-Daten läßt sich die Koordination über das N-Atom ableiten. Wir sehen weiter, daß durch die Adduktbildung die Bindungsverhältnisse verändert werden: Die SN-Bindung erhält mehr Einfachbindungscharakter, ν_{NSO} wird mehr oder weniger entkoppelt, ν_{SN} verschiebt sich nach niedrigeren Wellenzahlen, ν_{as(NSO)} wird mehr zu einer reinen SO-Schwingung. Dies führt, der Säurestärke entsprechend, von Verbindungen mit Partialladungen zu solchen mit stärker zwitterionischem Charakter [Pfeil in (31)].



Wieder wird, wie oben dargelegt, das S-Atom mit wachsender Säurestärke positiver; damit wird auch die SF-Bindung stärker, wie der Gang von ν_{SF} zeigt^[86].

Tabelle 5. IR-Daten von H₃C—NSOF₂ (L) und einigen seiner Komplexe [cm^{−1}].

	L	[Mn(CO) ₅ L] ⁺	F ₅ As·L	F ₅ Sb·L
ν _{as(NSO)}	1410, 1385	1390	1450	1450
ν _{sym(NSO)}	1280	1215	1085	1092
ν _{as(SF)}	920	940	948	950
ν _{sym(SF)}	792	870	870	900

Die hier entwickelten Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse der Addukte von H₃C—NSOF₂ wurden durch Röntgen-Strukturanalyse^[89] von F₅As—N(CH₃)SOF₂ bestätigt (Abb. 10). Der Ligand wird über das N-Atom gebunden, die SN-Bindung wird im Addukt länger, die SF-Bindung kürzer.

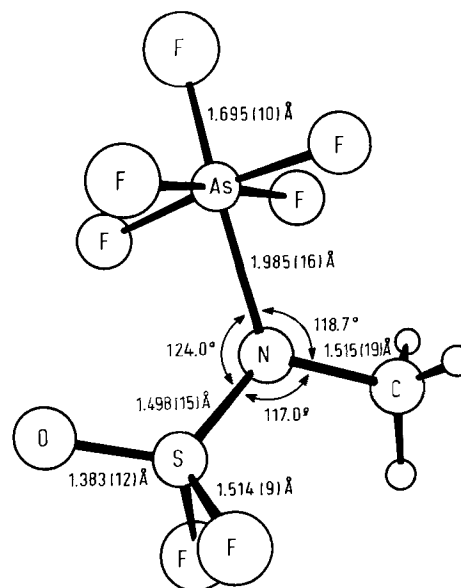
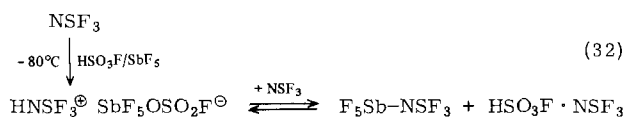


Abb. 10. Struktur von F₅As—N(CH₃)SOF₂.

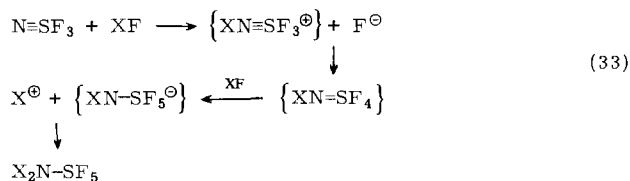
3.1.3. Bildung von Kationen aus Thiazyltrifluorid

Die Protonierung von NSF₃ gelingt im supersauren System HSO₃F/SbF₅ nach Reaktion (32).

Das Kation HNSF_3^+ ist nur bis -80°C NMR-spektroskopisch nachzuweisen, das Gleichgewicht (32) stellt sich rasch ein^[90].

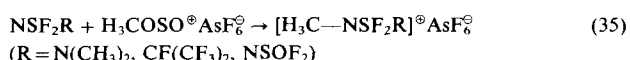
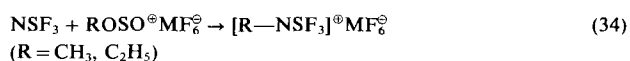


Kationen vom Typ XNSF_3^+ sind vermutlich die Primärprodukte bei der Addition polarer Reagentien XF ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) an die SN-Dreifachbindung^[91, 102] in NSF_3 [Reaktion (33)].



Keines der postulierten Zwischenprodukte konnte bei dieser Reaktion isoliert werden; z. B. würde das Kation XNSF_3^+ sofort von den F^- -Ionen nucleophil unter Bildung von $\text{XN}=\text{SF}_4$ angegriffen. Als stabile Endprodukte entstehen Pentafluorschwefelamine (siehe Abschnitt 3.2).

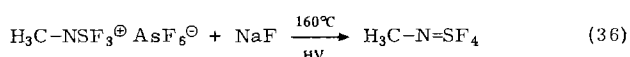
Erniedrigt man die Elektrophilie der Kationen durch Einführung von $\text{X} = \text{Alkyl}$ und wählt man große, nur schwach nucleophile Anionen, so ist es möglich, Salze dieser Kationen zu isolieren^[92, 93].



Besonders bemerkenswert ist das Kation $\text{H}_3\text{C-NSF}_3^+$, das die höchste bis jetzt bekannte SN-Frequenz aufweist (1788 cm^{-1}). Ob es entsprechend auch den kürzesten SN-Abstand enthält, wird die Röntgen-Strukturanalyse zeigen^[94].

3.1.4. Schwefeltetrafluoridimide

Das nach Reaktion (34) gewonnene $\text{H}_3\text{C-NSF}_3^+$ -Ion reagiert mit F^- -Ionen zum Tetrafluorid^[92] ($K_p = 21.8^\circ\text{C}$):



Die NSF_4 -Gruppe ist mit OSF_4 isoelektronisch; die erwartete trigonal-bipyramidale Struktur wurde durch Elektronenbeugung^[95] bestätigt (Abb. 11).

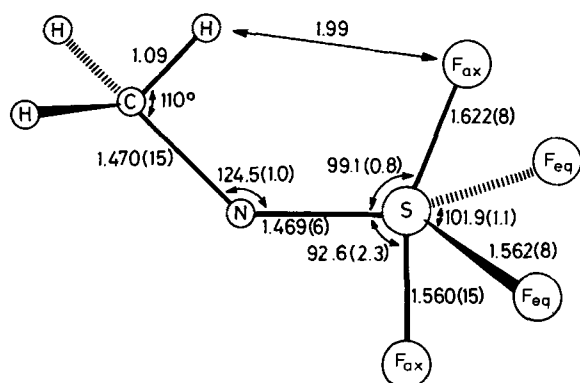


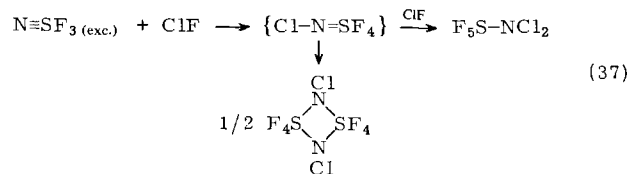
Abb. 11. Struktur von $\text{H}_3\text{C-N}=\text{SF}_4$.

Die CH_3 -Gruppe liegt in der Ebene, die vom S- und N-Atom sowie von den beiden axialen F-Atomen gebildet wird^[96].

N-(Perfluoralkyl)schwefeltetrafluoridimide $\text{R}_f\text{N}=\text{SF}_4$ sind durch Fluorierung der entsprechenden Schwefeldifluoridimide $\text{R}_f\text{N}=\text{SF}_2$ [Reaktion (23)] oder durch Dehydrofluorierung von *N*-(Perfluoralkyl)pentafluorschwefelaminen $\text{R}_f\text{NH-SF}_5$ ^[97] zugänglich. Nach diesem Prinzip konnte kürzlich aus $\text{F}_5\text{S-NHF}$ das perfluorierte Schwefeltetrafluoridimid $\text{FN}=\text{SF}_4$ gewonnen werden^[97a].

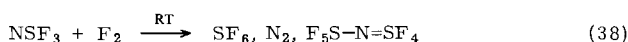
3.2. Reaktionen über das π -System; Addition an die SN-Dreifachbindung

Polare Spezies wie XF ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$)^[102, 91] addieren sich nach Reaktion (33) an die SN-Dreifachbindung, wobei auch im Falle von $\text{X} = \text{Cl}$ nach Literaturangaben^[102] nur Pentafluorschwefelamine, aber keine Zwischenprodukte wie Schwefeltetrafluoride gefunden wurden. Arbeitet man jedoch mit NSF_3 im Überschuß, dann bildet sich in kleineren Mengen



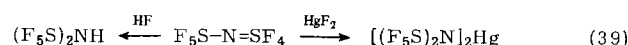
durch Reaktion (37) das cyclische $(\text{ClNSF}_4)_2$, das möglicherweise durch Dimerisierung des monomeren Tetrafluorids entstanden ist^[98]. Bemerkenswert ist, daß Schwefel im viergliedrigen Ring die in einem solchen System noch nicht beobachtete Koordinationszahl 6 hat. Die vorgeschlagene Ringstruktur wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum gestützt, das bei Raumtemperatur angenähert zwei Triplets – von den axialen und den äquatorialen F-Atomen herrührend – aufweist. Es findet eine Kopplung der F-Atome über die N-Atome statt.

F_2 wird nicht in gleicher Weise addiert. Überraschenderweise kann nach



bei der Fluorierung von NSF_3 neben SF_6 und N_2 auch $\text{F}_5\text{S-N}=\text{SF}_4$ isoliert werden^[64], das auch bei der photochemischen Reaktion (23) von $\text{F}_5\text{S-N}=\text{SF}_2$ mit F_2 in Spuren nachgewiesen wurde. Dies läßt auf einen radikalischen Mechanismus der Umsetzung (38) schließen^[99].

Über $\text{F}_5\text{S-N}=\text{SF}_4$ wird die Klasse der Bis(pentafluorschwefel)amine zugänglich^[100]:

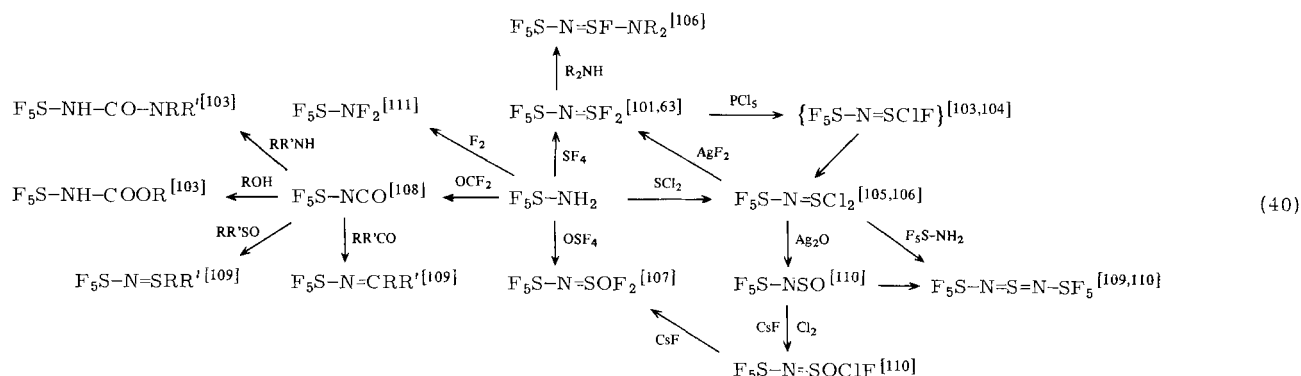


Das aus dem aciden $(\text{F}_5\text{S})_2\text{NH}$ herstellbare $(\text{F}_5\text{S})_2\text{N}^-$ -Ion ist isoelektronisch mit dem Oxid $(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$.

3.2.1. Weitere Pentafluorschwefelamine

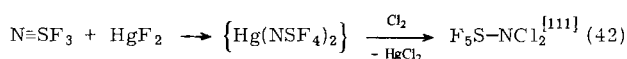
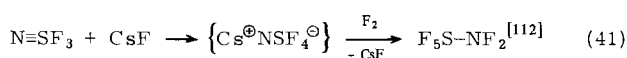
Das durch Addition von HF an die SN-Dreifachbindung von NSF_3 nach Reaktion (33) gewonnene Pentafluorschwefelamin $\text{F}_5\text{S-NH}_2$ ist das Edukt für viele weitere Pentafluorschwefelamine, die in (40) kurz zusammengefaßt sind.

$\text{F}_5\text{S-N}=\text{SF}_2$ ^[101], $\text{F}_5\text{S-N}=\text{SOF}_2$ ^[107] und $\text{F}_5\text{S-NCO}$ ^[108] sind direkt aus NSF_3 in Gegenwart von HF zu synthetisieren; die Reaktion verläuft über $\text{F}_5\text{S-NH}_2$.



3.3. Reaktionen mit Nucleophilen

F^\ominus -Ionen lassen sich zwar an NSF zu NSF_2^\ominus addieren (Abschnitt 2.3.3), können aber nicht nucleophil an NSF_3 unter Bildung stabiler NSF_4^\ominus -Salze addiert werden. NSF_3 reagiert aber mit F_2 in Gegenwart von CsF sowie mit Cl_2 und HgF_2 :

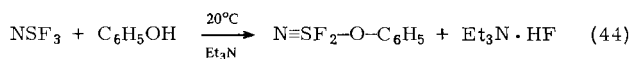
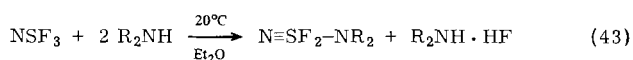


Die Bildung von $\text{F}_5\text{S}-\text{NF}_2$ durch Reaktion (41) und besonders die einfache Synthese von $\text{F}_5\text{S}-\text{NCl}_2$ sprechen für das intermediäre Auftreten dieses Anions.

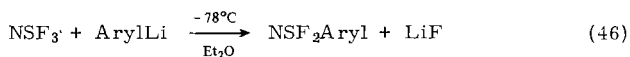
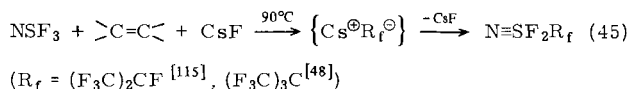
Bei nucleophilen Substitutionen an NSF_3 unter Austausch der Fluoratome kann die SN-Dreifachbindung erhalten bleiben (Abschnitt 3.3.1), oder das Primärprodukt kann sich umlagern (Abschnitt 3.3.2).

3.3.1. Substitutionen unter Erhaltung der SN-Dreifachbindung

Durch Reaktion von NSF_3 mit Aminen^[113,114] oder mit Alkoholen^[114] entstehen z. B. nach Reaktion (43) und (44) Verbindungen, die noch die formale SN-Dreifachbindung enthalten.

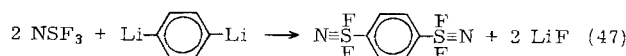


S-Perfluoralkyl-Derivate werden durch Umsetzung mit Alkenen in Gegenwart von CsF^[115,48], S-Aryl-Derivate über Aryllithiumverbindungen synthetisiert^[116].



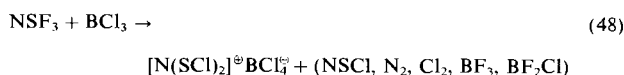
Die beiden Alkyl-Derivate lagern sich bei etwa 100°C zu Schwefeldifluorimididen $\text{R}_f\text{N}=\text{SF}_2$ um. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der S-Arylverbindungen

ist nur sehr wenig bekannt. Die Umsetzung mit Aryllithiumverbindungen und Lithiumamiden führt auch zu di-substituierten Derivaten des Typs NSFR_2 ($\text{R} = \text{Aryl}, \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) sowie nach Reaktion (47) zu einer Bis(difluoräthyl)-Verbindung^[116].



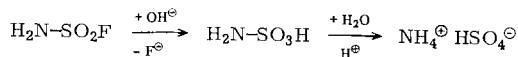
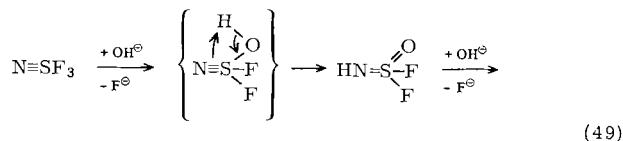
3.3.2. Substitutionen mit Umwandlung des Primärproduktes

Stabilität von NSF_3 : Im Gegensatz zu NSF ist NSF_3 kinetisch sehr stabil; es widersteht der Hydrolyse durch verdünnte Säuren und reagiert mit metallischem Natrium erst bei ca. 200°C ^[10]. NSF_3 ähnelt in seinem Verhalten sehr dem SF_6 . In beiden Fluoriden ist am S-Atom wegen der π -Rückbindung der F-Atome eine gewisse Elektronendichte lokalisiert, die nucleophile Angriffe an diesem Atom erschwert. Angriffe mit Elektrophilen laufen aber rasch ab. So reagiert SF_6 schnell mit AlCl_3 ^[117], und NSF_3 setzt sich schnell mit BCl_3 [Reaktion (48)] zum Kation $[\text{N}(\text{SCl})_2]^\oplus$ um^[43] [vgl. Reaktion (11)].



NSCl_3 scheint nicht existenzfähig zu sein; vermutlich reichen die S-Cl-Bindungsenergien nicht aus, um alle sechs Valenzelektronen des Schwefels in Bindungen einzubeziehen.

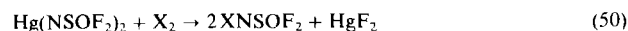
Hydrolyse: Ein nucleophiler Angriff von OH^\ominus -Ionen am S-Atom von NSF_3 ist durch heiße Alkalilauge möglich^[118] [Reaktion (49)].



Das erste Hydrolyseprodukt ist Schwefeloxiddifluorimidid HNSOF_2 ; sein Auftreten ist durch Fällung als Tetraphenylphosphoniumsalz bewiesen^[119]. Das zweite Hydrolyseprodukt, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$, ist mit $\text{NSF}_2-\text{NHSO}_2\text{F}$ [siehe Reaktion (61)] verwandt.

HNSOF_2 (Abb. 12a), das wir als Komplexlignand besprochen haben (Abschnitt 3.1.2), ist die Muttersubstanz der

RNSOF₂-Verbindungen; R kann sowohl eine anorganische als auch eine organische Gruppe sein. Als Säure bildet HNSOF₂ Salze; bemerkenswert sind die Cs-^[14], Ag-^[120] oder Hg-Salze^[121–123], da diese mit elementarem Halogen zu den N-Halogen-Derivaten XNSOF₂ (X = F, Cl, Br, I) reagieren^[14, 121, 124], z. B.



Die Halogenide XNSOF₂ und XNSF₂ haben sehr ähnliche Eigenschaften. So sind die Strukturen von CINSOF₂ (Abb. 12b) und CINSF₂ (Abb. 4) eng miteinander verwandt, und die Strukturen von HNSOF₂ (Abb. 12a) und CINSOF₂ (Abb. 12b) stimmen fast überein. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Strukturen der isoelektronischen Spezies HNSOF₂, OSOF₂ und NSF₃ kaum voneinander unterscheiden.

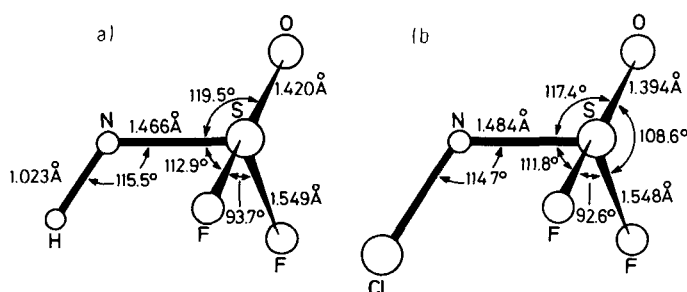


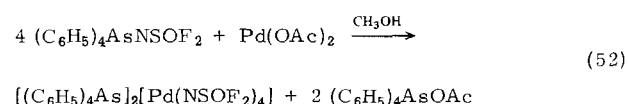
Abb. 12. Struktur von a) HNSOF₂ (durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt [127]) und b) CINSOF₂ (durch Elektronenbeugung bestimmt [126]).

Wie in CINSF₂ ist auch in HNSOF₂ und CINSOF₂ die NH- bzw. CIN-Gruppe cis-ständig zur SF₂-Gruppe, oder: Das nichtbindende Elektronenpaar am N-Atom und die S=O-Doppelbindung bevorzugen die sterisch günstige cis-Position.

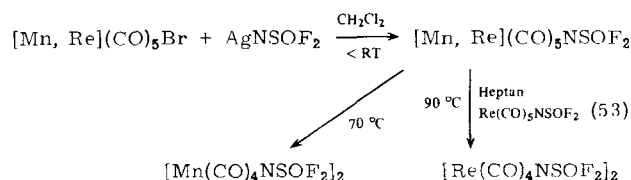
Durch Addition von CINSOF₂ an C=C-Doppelbindungen lassen sich viele organische Derivate der Schwefeloxiddifluoridimide gewinnen^[128–130]. Wie bei den Spezies vom Typ RNSF₂ sind organische Schwefeloxiddifluoridimide auch durch Umsetzung von OSF₄ mit z. B. primären Aminen, silylierten Aminen, Cyanaten und Cyaniden erhältlich^[8]. Es sei weiterhin an die Umsetzung von RN—SF₂ mit OF₂ [Reaktion (24)] erinnert.

Über Hg(NSOF₂)₂ – manchmal besser über AgNSOF₂ – können durch Reaktionen mit den entsprechenden Chloriden viele anorganische Schwefeloxiddifluoridimide synthetisiert werden^[125, 131–139], z. B. B(NSOF₂)₃, [B(NSOF₂)₄][−], Sb(NSOF₂)₃, Si(NSOF₂)₄, OP(NSOF₂)₃ und SP(NSOF₂)₃.

Die NSOF₂-Gruppe kann auch als Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren. So setzt sich ihr Tetraphenylarsonium-Derivat mit Palladiumacetat^[140] um:



Mit dem Silbersalz AgNSOF₂ wird die NSOF₂-Gruppe in Carbonylübergangsmetall-Komplexe gebracht^[141] [Reaktion



(53)]. Unterhalb Raumtemperatur erhält man M(CO)₅NSOF₂ (M = Mn, Re). Die Mn-Verbindung dimerisiert bei Raumtemperatur unter CO-Abspaltung zu [Mn(CO)₄NSOF₂]₂, dessen Struktur röntgenographisch^[142, 143] bestimmt wurde (Abb. 13). [Re(CO)₄NSOF₂]₂,

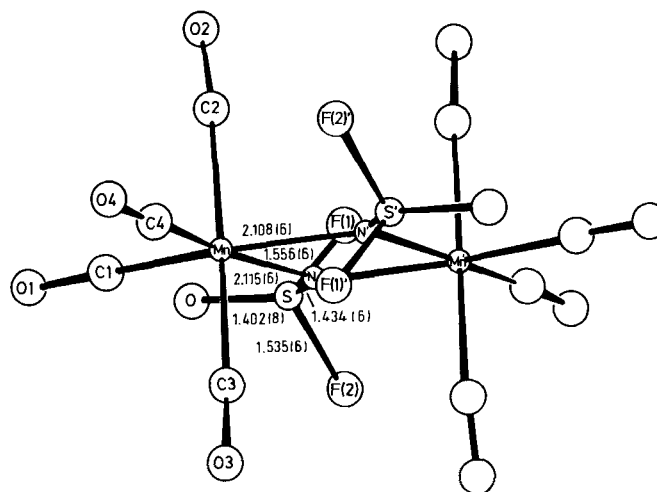


Abb. 13. Struktur von [Mn(CO)₄NSOF₂]₂ (Fp = 130 °C. Zers.).

Fp = 150 °C (Zers.), entsteht analog bei 90 °C. In den NSOF₂-Brücken der Mn-Verbindung (Abb. 13) sind die SO- und SF-Abstände sehr kurz und denen in HNSOF₂ und CINSOF₂ (Abb. 12) sowie in Re(CO)₅NSOF₂^[144] (Abb. 14) weitgehend ähnlich. Der SN-Abstand ist kürzer als in NSF₃ und weist auf starke (d-p)π-Bindungen zwischen Schwefel

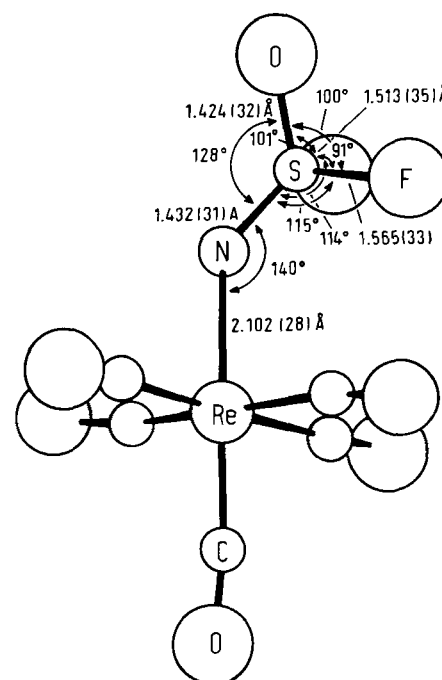
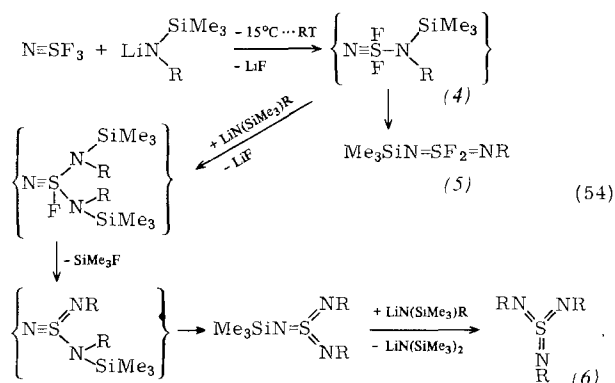


Abb. 14. Struktur von Re(CO)₅NSOF₂ (Fp = 70 °C).

und Stickstoff hin. Der zentrale Teil der Struktur mit den Mn-, N- und S-Atomen ist nahezu, der Mn_2N_2 -Ring exakt planar. Alle Mn—N-Abstände sind gleich und etwas länger als die Summe der Kovalenzradien. Eine Mn—Mn-Bindung ist auszuschließen; der kleine NMnN' -Winkel von 76° deutet eher auf eine abstoßende Wechselwirkung hin. Bei $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NSOF}_2$ überrascht die *cis*-Position von $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe und F-Atomen. Die Verbindung verhält sich in dieser Beziehung wie alle RNSOF_2 - und RNSF_2 -Spezies^[145]. Reaktionen mit $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$ unter Erhaltung oder Öffnung des viergliedrigen Mn_2N_2 -Rings sind bekannt^[146].

Weitere ähnliche Spezies wie beispielsweise $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NSOF}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NSOF}_2$ werden aus den Iodiden oder Chloriden gemäß Reaktion (53) erhalten^[147].

Reaktion mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$, CMe_3 ^[148–150]. Bei der Umsetzung von NSF_3 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ entstehen je nach Wahl von R und Wahl der Reaktionsbedingungen $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_3$ ($\text{Kp} = 204^\circ\text{C}$), $\text{S}(\text{NCMe}_3)_3$ ($\text{Fp} = 52.5^\circ\text{C}$), $\text{S}(\text{NSiMe}_3)(\text{NCMe}_3)_2$ ($\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$) sowie $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{SF}_2=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{Kp} = 158^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{CMe}_3$, $\text{Fp} = 11^\circ\text{C}$). Bei dieser Reaktion wird das NSF_3 -Molekül elektrophil durch Li am F-Atom und nucleophil durch das nichtbindende Elektronenpaar des N-Atoms am S-Atom angegriffen, d. h. das silylierte Amid wirkt sowohl als Säure als auch als Base. Wir nehmen an, daß unter Abspaltung von LiF eine Zwischenstufe (4) entsteht, die durch Wanderung einer SiMe_3 -Gruppe das sehr stabile (5) bildet.



Mit weiterem silylierten Lithiumamid reagiert, wie wir fanden, nicht das Diimid (5), sondern die Zwischenstufe (4). Endprodukt ist das Sulfonylimid (6), ein Derivat des unbekannten Schwefeltriimids, das seinerseits isoelektronisch mit SO_3 ist.

Eine Mittelstellung zwischen SO_3 und den Schwefeltriimiden nimmt $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{SO}$ ein^[151], das aus OSF_4 und $\text{LiN}(\text{SiR}_3)_2$ erhalten wird. Interessant sind noch die Azaanaloge des Typs $(\text{R}_3\text{CN})_2\text{S}=\text{NX}$ ($\text{X} = \text{R}'\text{SO}_2$, F_5S , R_f ^[152], POF_2 ^[153]) [Reaktion (55)]. Alle diese Verbindungen enthalten dreifach koordinierten Schwefel der Oxidationszahl +6 und haben die „Ypsilon-trien-Struktur“^[154]. Die sperrige SiMe_3 -Gruppe sowie CR_3 -Gruppen stabilisieren niedrige Koordinationszahlen; Verbindungen $(\text{RN})_3\text{S}$ mit z. B. $\text{R} = \text{CH}_3$ oder $i\text{C}_3\text{H}_7$ polymerisieren^[150].

Die Molekülstruktur von $(t\text{BuN})_3\text{S}$ wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bei -130°C bestimmt (Abb. 15)^[149]. Schwefel hat wie im isoelektronischen SO_3 trigonal-planare Koordination^[155]. Die σ -Bindungen zwischen dem S-Atom und

den N-Atomen liegen nahezu in einer Ebene. Damit ergibt sich die sterisch günstige Anordnung für die Bildung von $3p\pi(\text{S})-2p\pi(\text{N})$ -Bindungen. Die SN-Bindungslängen variieren zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

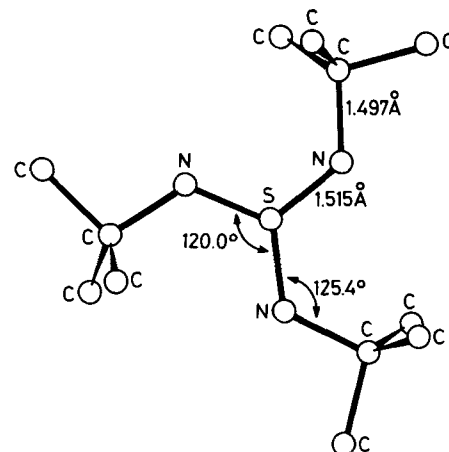
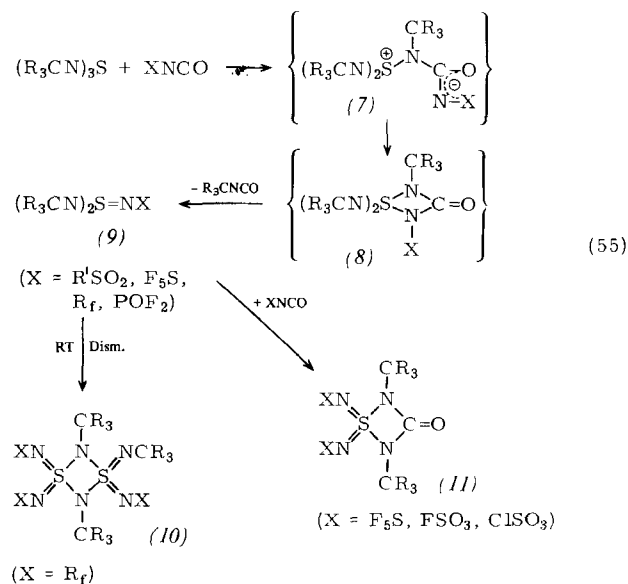
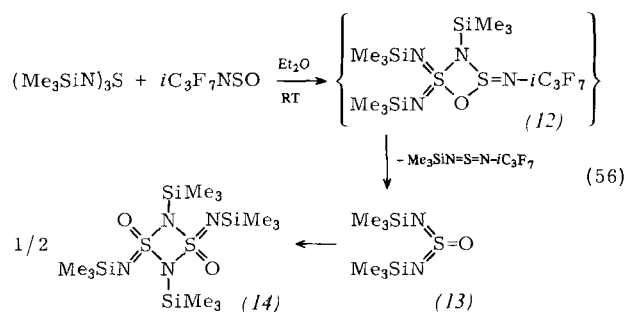


Abb. 15. „Ypsilon-trien-Struktur“ von $[(\text{CH}_3)_3\text{CN}]_3\text{S}$.

Reaktionen von $(\text{Me}_3\text{SiN})_3\text{S}$ und $(\text{R}_3\text{CN})_3\text{S}$: In den beiden Typen von „Ypsilon-trien“ ist das S-Atom durch die sperrigen Me_3Si - bzw. R_3C -Gruppen abgeschirmt, so daß sein elektrophiler Charakter nicht wirksam wird. Die charakteristische Reaktion der dreifach koordinierten Verbindungen sollte – wie von SO_3 her bekannt – die Erhöhung der Koordinationszahl sein. Dieser Effekt tritt aber nur ein, wenn primär eines der N-Atome elektrophil angegriffen wird. Von Interesse sind die Umsetzungen mit Isocyanaten und N-Sulfinylaminen, die über Verbindungen mit dreifach koordiniertem Schwefel zu neuen viergliedrigen SN-^[156, 157] oder SNC-Ringsystemen^[152] führen, z. B. nach Reaktion (55) und (56).

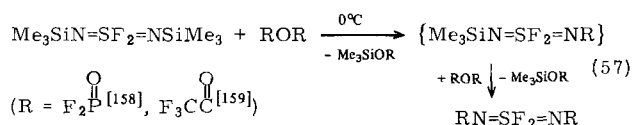


Über die Betaine (7) und die instabilen Thiadiazetidinone (8) bilden sich Ypsilon-triene (9), die sich mit überschüssigem XNCO zu den stabilen Spezies (11) umsetzen. Ohne geeigneten Reaktionspartner entstehen aus (9) die Cyclodiazazetidine (10).



Über ähnliche Zwischenstufen verlaufen die Umsetzungen mit *N*-Sulfinylaminen. Vermutlich über (12) entsteht als Zwischenprodukt (13), das zu (14) dimerisiert. Die röntgenographisch bei -120°C ermittelte Struktur von (14) (Abb. 16)^[157] ist zentrosymmetrisch und enthält einen planaren S_2N_2 -Ring mit transanularen S...S- und N...N-Abständen von nur 2.477 bzw. 2.257 Å. Die Ring-N-Atome haben pyramidale Konfiguration. Die Geometrie des Rings hängt von der Natur der Liganden ab; so ist der viergliedrige Ring des Derivats (10) nicht planar^[157].

Reaktionen von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{SF}_2=\text{NSiMe}_3$: Die Spaltung der Si—N-Bindung in $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{SF}_2=\text{NSiMe}_3$ durch Fluoride und Säureanhydride führt in der Regel zu Schwefeldifluoridimididen. Beispielsweise setzen sich $(\text{F}_2\text{PO})_2\text{O}$ oder



$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ gemäß Reaktion (57) um. Die Monosubstitutionsprodukte lassen sich NMR-spektroskopisch nachweisen.

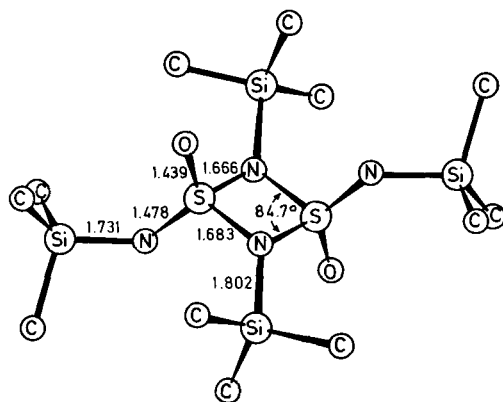
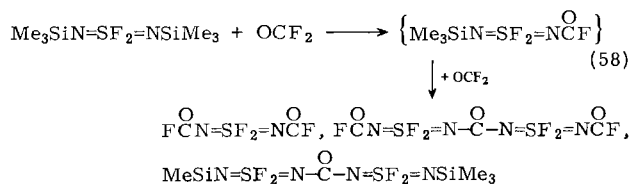


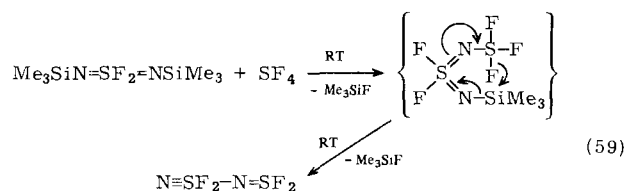
Abb. 16. Struktur des Cyclodiazazapenta-thians (14).

Mit COF_2 wird ein wesentlich komplizierterer Ablauf beobachtet^[159], da die reaktive OCF -Gruppe zu Folgereaktionen neigt [Reaktion (58)].

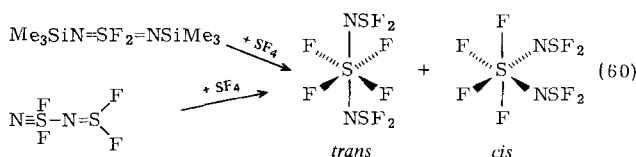
Mit SF_4 gibt das Difluoridimid nicht das erwartete SF_3 -Derivat, sondern *N*-(Nitridodifluorschwefel)schwefeloxid-



difluorid^[160], die erste Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit SN-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen. Diese entsteht wahrscheinlich nach Reaktion (59), deren Mechanismus als Umkehrung des Mechanismus von Reaktion (54) betrachtet werden kann.



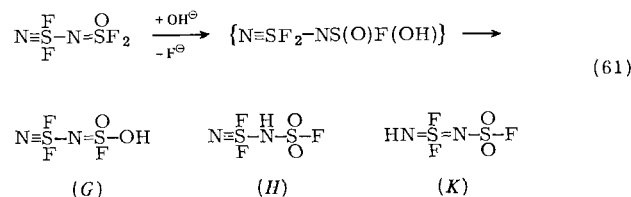
Aus der Geometrie des Zwischenproduktes ist die Bildung des Endproduktes leicht zu verstehen. Ein Überschuß an SF_4 gibt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Bis(difluorsulfinylimino)schwefeltetrafluorid $\text{F}_2\text{SN}-\text{SF}_4-\text{NSF}_2$ [Reaktion (60)]^[161]. Diese Verbindungen mit hexakoordiniertem



Schwefel sowie $\text{N}=\text{SF}_2-\text{N}=\text{SF}_2$ polymerisieren bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit und reagieren explosionsartig mit Wasser.

OSF_4 bildet mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{SF}_2=\text{NSiMe}_3$ das Analogon $\text{N}=\text{SF}_2-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ ($\text{Kp} = 93^\circ\text{C}$), das Gummi angreift und sich an feuchtem Zellstoff entzündet^[162]. Es wandelt sich mit SF_4 bei 120°C (CsF) in ein Gemisch von *cis*- und *trans*- $\text{F}_2\text{SN}-\text{SF}_4-\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ um, das bei Raumtemperatur tagelang in Glasgefäßen unzersetzt haltbar ist^[161].

Hydrolyse von $\text{NSF}_2\text{NSOF}_2$: Umsetzungen von $\text{NSF}_2-\text{NSOF}_2$ ermöglichen einen interessanten Vergleich zwischen der Reaktivität der $\text{N}=\text{SF}_2$ - und der $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Gruppe. So wird bei der Hydrolyse^[162] die $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Gruppe



angegriffen [Reaktion (61)]; das Hydrolyseprodukt kann als Tetraphenylarsoniumsalz abgefangen werden. Für die bisher nicht isolierte freie Säure lassen sich drei tautomere Formen (G), (H) und (K) formulieren. Nach den röntgenographisch ermittelten^[163] Bindungslängen im Anion (Abb. 17) kommt (H) das größte Gewicht zu [$d(\text{N}_1\text{S}_1) < d(\text{N}_2\text{S}_2) < d(\text{N}_2\text{S}_1)$]. Die beiden isoelektronischen Gruppen $\text{N}=\text{SF}_2$ - und $-\text{SO}_2\text{F}$ bilden über das gemeinsame N-Atom verknüpfte Tetraeder, den anorganischen μ -Oxoanionen $\text{X}_2\text{O}_3^\ominus$ sehr ähnlich.

In diesem Zusammenhang sei an die Hydrolyse von NSF_3 erinnert, die über das nicht isolierte $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{F}$ führt [Reaktion (49)]. Die durch Hydrolyse von $\text{NSF}_2-\text{NSOF}_2$ erzeugte Säure [Reaktion (61)] läßt sich als $\text{HNR}-\text{SO}_2\text{F}$ mit $\text{R} = \text{NSF}_2$ formulieren; die Struktur ihres Anions (Abb. 17) kann als Beweis für das Auftreten von $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{F}$ angesehen werden.

Wie vielseitig die Chemie von Schwefel-Stickstoff-Fluor-Säuren wie $\text{NSF}_2\text{—NH—SO}_2\text{F}$ sein kann, zeigt das Beispiel des besser untersuchten isoelektronischen $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ^[164],

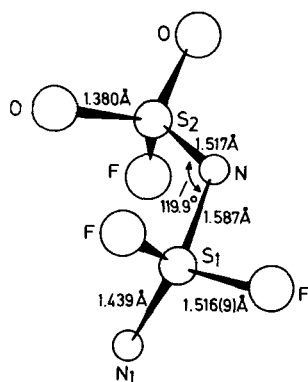
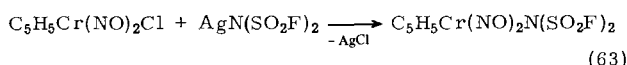
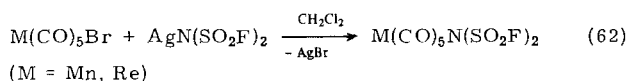
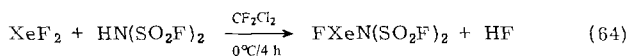


Abb. 17. Struktur des $\text{NSF}_2\text{—NSO}_2\text{F}_9$ -Ions.

das auch durch Hydrolyse von $\text{FSO}_2\text{—N=SOF}_2$ – aus $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ und OSF_4 gewonnen – entsteht. Das Anwendungsgebiet reicht von der Organometall- bis zur Edelmetallchemie. Über das Silbersalz kann die $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ -Gruppe als Ligand in Übergangsmetallkomplexe eingeführt werden^[165, 166]. Mit den nach Reaktion (62) und (63) erhaltenen



Komplexen sind auch Substitutionsreaktionen mit Liganden wie CH_3CN , Ph_3P und Ph_3As durchgeführt worden^[166]. Die Umsetzung mit XeF_2 nach



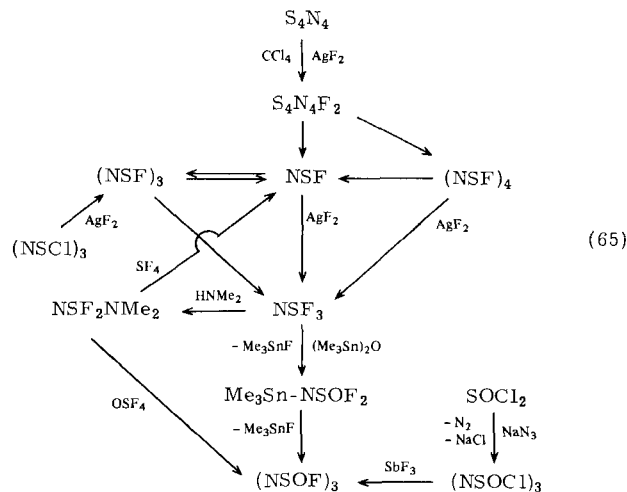
ergibt das sehr bemerkenswerte $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, die erste Xenonspezies mit einer Xe—N-Bindung^[167].

4. Cyclische Verbindungen^[3, 5, 8, 9, 168–171]

Aus der Fülle der Schwefel, Stickstoff und Fluor enthaltenden Verbindungen wollen wir nur $(\text{NSF})_4$, $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSOF})_3$ auswählen, da die Chemie dieser drei Verbindungen eng mit NSF und NSF_3 verknüpft ist, wie das Reaktionsschema (65) zeigt.

Durch Fluorierung von S_4N_4 mit AgF_2 in CCl_4 entsteht das achtegliedrige $(\text{NSF})_4$ ^[12], vermutlich, wie neue Versuche zeigen, über $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_2$ als Zwischenprodukt^[172]. $(\text{NSF})_4$ konnte bisher nur aus N_4S_4 synthetisiert werden, das ebenfalls einen achtegliedrigen Ring enthält. Bei 300°C im Vakuum oder beim Erhitzen in CCl_4 dissoziiert $(\text{NSF})_4$ zu NSF , dessen Trimerisierung zum sechsgliedrigen $(\text{NSF})_3$ ^[173] wir schon kennengelernt haben. Die Bildung durch Zerfall von $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_2$ ist ebenfalls denkbar. Präparativ günstiger ist der $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ -Austausch in $(\text{NSCl})_3$ mit AgF_2 ^[174].

Die Fluorierung von NSF und seinen cyclischen Derivaten ergibt NSF_3 , das mit Hexamethylstannoxan



$\text{Me}_3\text{Sn—NSOF}_2$ liefert. Der Zerfall dieses Schwefeloxiddifluoridimids führt bei Raumtemperatur quantitativ zu $(\text{NSOF})_3$ ^[132]. Andere Schwefeloxiddifluoride zerfallen ebenfalls unter entsprechenden Reaktionsbedingungen in $(\text{NSOF})_3$ neben polymerem gummiartigem $(\text{NSOF})_x$, das isoelektronisch mit $(\text{PNF}_2)_x$ ist^[171].

$(\text{NSOF})_3$ wird durch Fluorierung von $(\text{NSOCl})_3$ mit SbF_3 gewonnen. Weiterhin ist es möglich, ausgehend von NSF_3 über das Amin $\text{NSF}_2(\text{NMe}_2)$ zu $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSOF})_3$ zu kommen. Mit SF_4 sowie mit OSF_4 setzt sich das Amin zu $\text{F}_3\text{S—NMe}_2$ um; daneben entsteht im ersten Fall NSF , im zweiten Fall $(\text{NSOF})_3$ ^[107].

Abbildung 18 zeigt die röntgenographisch ermittelten Strukturen von $(\text{NSF})_4$ ^[175], $(\text{NSF})_3$ ^[176] und $\alpha\text{-(NSOCl)}_3$ ^[177]. Die Struktur von $\alpha\text{-(NSOF)}_3$ (*cis*) ist noch nicht bekannt, dürfte aber der Struktur von $\alpha\text{-(NSOCl)}_3$ entsprechen^[178].

Das $(\text{NSF})_4$ -Molekül bildet einen gewellten achtegliedrigen Ring mit abwechselnden SN-Abständen von 1.66 und 1.54 Å; zwei F-Atome haben axiale, zwei äquatoriale Positionen. Die Strukturen von $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSOCl})_3$ sind einander sehr ähnlich; der sechsgliedrige Ring ist sesselförmig mit der einheitlichen SN-Bindungslänge von 1.593 bzw. 1.571 Å. Die Halogenatome sind axial (*cis*) angeordnet, die nichtbindenden Elektronenpaare an den N- und S-Atomen von $(\text{NSF})_3$ haben wie die O-Atome und die nichtbindenden Elektronenpaare an den N-Atomen von $(\text{NSOCl})_3$ äquatoriale Position (*trans*).

Die Winkel sowohl an den N- als auch an den S-Atomen sind in allen drei Ringsystemen nahezu gleich (ähnliche Hybridisierung der Orbitale). Daher wird aus der Sesselstruktur des sechsgliedrigen $(\text{NSF})_3$ -Ringes die gewellte kompakte Struktur des achtegliedrigen $(\text{NSF})_4$ -Ringes, mit aus sterischen Gründen axialen und äquatorialen F-Atomen. Diese sind, wahrscheinlich wegen der abstoßenden Wirkung ihrer nichtbindenden Elektronenpaare, etwas gegeneinander versetzt (Abb. 18a), so daß NSF-Winkel von 91.8° (F—S1—N1) und 106.2° (F—S2—N2) alternieren. Auf die gleiche abstoßende Wirkung wird auch die Verlängerung von vier der acht SN-Bindungen zurückgeführt^[179].

Die einheitlichen SN-Bindungslängen in $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSOCl})_3$ könnten nach Dewar et al.^[180] durch drei Inseln delokalisierten SNS- π -Bindungen $[(d-p)\pi]$ verursacht sein^[171], die von Dreizentren-Zweielektronen- π -Bindungen zwischen einem N-Atom und zwei S-Atomen herrühren. Wahrscheinlich treten in den Ringen (Abb. 18) zwischen den S-Atomen transannuläre Wechselwirkungen auf^[181].

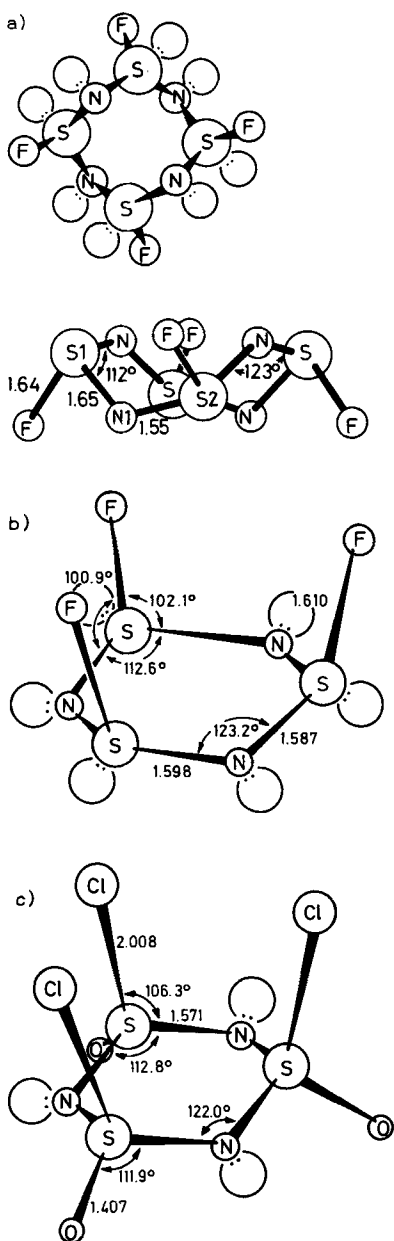


Abb. 18. Struktur von a) $(\text{NSF})_4$, b) $(\text{NSF})_3$ und c) $\alpha\text{-(NSOCl)}_3$.

Die abstoßende Wirkung der nichtbindenden Elektronenpaare besonders auf die π -Bindungen der Ringe erreicht bei der gefundenen *cis*-Struktur für $(\text{NSF})_3$ ein Minimum. Bei $(\text{NSOCl})_3$ ist jedoch die abstoßende Wirkung der $\text{S}=\text{O}$ -Doppelbindungselektronen sicher schwächer als diejenige der nichtbindenden Elektronenpaare an den S-Atomen; d. h. $(\text{NSOCl})_3$ kann andere Isomere als die *cis*-Form bilden. In Einklang mit diesen Überlegungen findet man bei $(\text{NSF})_3$ nur die *cis*-Form, während bei $(\text{NSOCl})_3$ und $(\text{NSOF})_3$ *cis*- und *trans*-Isomere beobachtet werden. Das *cis*-Isomer sollte aber auch hier die energetisch begünstigte Form sein. Dies konnten wir durch eine Isomerisierungsreaktion beweisen: Reines *cis*- oder reines *trans*- $(\text{NSOF})_3$ geben in Gegenwart von F^\ominus -Ionen (NH_4F , KF) bei Raumtemperatur in Acetonitril in einer $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion mit Inversion am Schwefel (Abb. 19) eine Gleichgewichtsmischung von 75% *cis*- und 25% *trans*- $(\text{NSOF})_3$ ^[182]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ergibt sich die Umwandlungsenthalpie $\Delta H_u = 5.5 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$ ^[182].

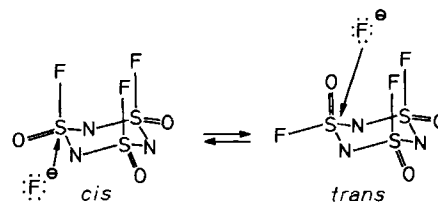
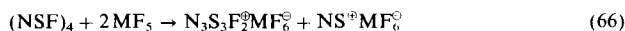


Abb. 19. Durch Isomerisierung von *cis*- oder *trans*- $(\text{NSOF})_3$ erhaltene Gleichgewichtsmischung.

$(\text{NSF})_3$ sollte wegen der delokalisierten π -Bindungen stabiler als $(\text{NSF})_4$ sein. Dies wird durch das chemische Verhalten bestätigt [siehe z. B. Reaktion (66) und (67)].



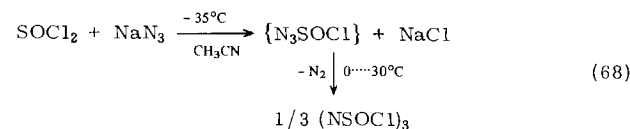
(M = As, Sb)

Das Kation $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_3^{\oplus}$ ist nicht stabil, der achteckige Ring verliert eine NS-Einheit unter Bildung des stabileren Kations $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_2^{\oplus}$; bei der Reaktion von $(\text{NSF})_3$ mit den Lewis-Säuren MF_5 entstehen nur MF_6^{\ominus} -Salze dieses Kations^[183]. $(\text{NSF})_4$ ist hingegen weniger gegen Hydrolyse empfindlich als $(\text{NSF})_3$. Nucleophile Angriffe am S-Atom sind beim Tetramer wegen der kompakten Struktur etwas schwieriger als beim Trimer, das wie sein Edukt NSF stark hygroskopisch ist.

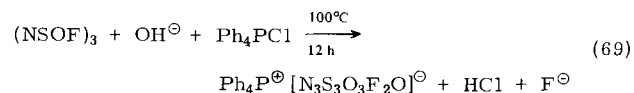
Unsere bis jetzt durchgeführten Experimente zeigen, daß von den drei Ringsystemen $(\text{NSF})_4$, $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSOF})_3$ allein letzteres für Substitutionen unter Erhaltung der Ringstruktur geeignet ist^[184]. Die delokalisierte π -Bindung stabilisiert den SN-Ring, die $\text{S}=\text{O}$ -Doppelbindung und eventuell auftretende Rückbindungen bei den F-Atomen erzeugen eine gewisse Elektronendichte am S-Atom, die ähnlich wie bei NSF_3 nucleophile Angriffe an diesem Atom erschwert. Außerdem hat das S-Atom in $(\text{NSOF})_3$ eine höhere Koordinationszahl als in $(\text{NSF})_4$ und $(\text{NSF})_3$.

4.1. Einige Reaktionen von $(\text{NSOF})_3$ ^[171]

$(\text{NSOF})_3$ wird durch Fluorierung von $(\text{NSOCl})_3$ mit SbF_3 als Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomer neben wenig $(\text{NSOF})_2(\text{NSOCl})$ und $(\text{NSOF})(\text{NSOCl})_2$ hergestellt, die je drei Isomere bilden^[185]. Eine Mischung von *cis*- und *trans*- $(\text{NSOCl})_3$ wird am besten nach Reaktion (68) synthetisiert^[186].

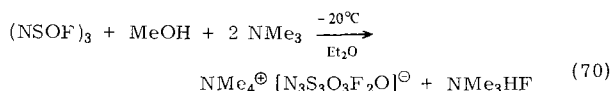


Wie erwartet, ist $(\text{NSOF})_3$ ziemlich resistent gegen Wasser. Erst kochende Natriumhydroxidlösung hydrolysiert es zu Amidoschwefelsäure und Ammoniak^[187]; ein Zwischenprodukt konnte als Tetraphenylphosphoniumsalz (*cis*- und *trans*-Form) gemäß

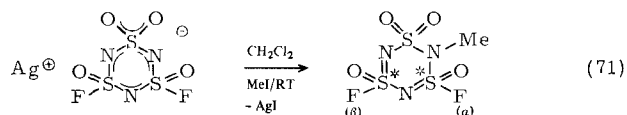


gefällt werden^[188, 189].

Das bemerkenswerte ringförmige Anion $[\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{O}]^\ominus$ ist auch durch Alkoholyse von $(\text{NSOF})_3$ in Gegenwart von NMe_3 zugänglich:

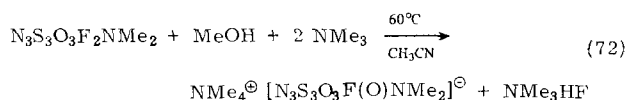


Die freie Säure kann durch Ionenaustausch und anschließendes Eindampfen der wäßrigen Lösung als Oxoniumsalz $\text{H}_3\text{O}^\oplus[\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{O}]^\ominus$ isoliert werden^[188]. Mit Ag_2CO_3 erhält man das Silbersalz, das sich mit Alkyljodiden^[190] nach Reaktion (71) umsetzt.

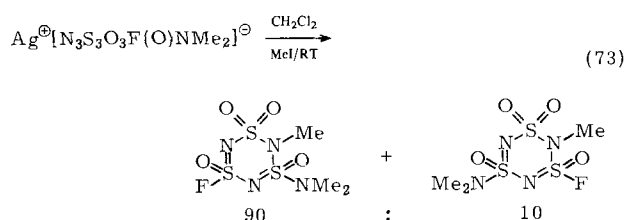


Der obige Strukturvorschlag basiert auf dem ^{19}F -NMR-Spektrum^[191]. Die Verbindung hat zwei asymmetrische S-Atome; ihre Chiralität wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch mit der chiralen Hilfsverbindung 2-Butanol erkannt^[192].

Eine analoge Reaktion^[193] wie (70) wird mit dem Amino-Derivat $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{NMe}_2$ beobachtet:

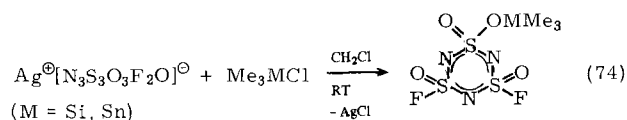


Nach Herstellung der freien Säure und deren Umwandlung in das Silbersalz gibt MeI gemäß Reaktion (73) zwei Isomere im Verhältnis 9:1. Das Hauptisomer zeigt im ^{19}F -



NMR-Spektrum keine Kopplung; demnach befinden sich die Methylgruppe am Ring und die SOF-Gruppe in 1,4-Stellung.

Ganz anders reagiert das Silbersalz mit Organometallhalogeniden^[193]; nach Reaktion (74) wird das Kation $\text{Me}_3\text{M}^\oplus$ an

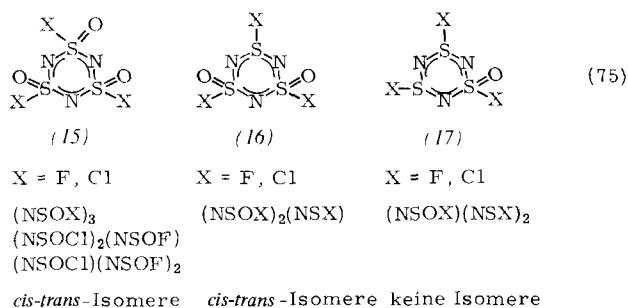


ein O-Atom des Anions gebunden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die beiden F-Atome äquivalent (*cis*-Form), und im ^{29}Si -NMR-Spektrum tritt keine Kopplung mit Fluor auf. Außerdem liegt die chemische Verschiebung im Bereich für Si—O-Bindungen. Die O—M-Bindung ist hier energetisch begünstigt.

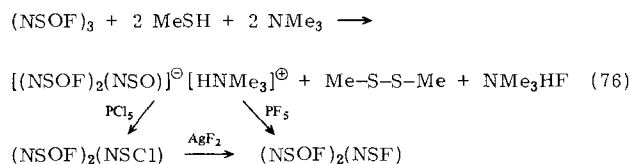
Ammoniak in Ether setzt sich mit $(\text{NSOF})_3$ zu $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{NH}_2$ um, von dem sich einige Derivate $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{R}$ mit z. B. $\text{R} = \text{NSF}_2, \text{NSOF}_2, \text{NSCl}_2, \text{NPCL}_3, \text{N}=\text{CHPh}$ ^[194, 195] ableiten.

Mit sekundären Aminen bildet $(\text{NSOF})_3$ je nach den experimentellen Bedingungen Tri-, Di- und Monosubstitutionsprodukte^[196, 197]; primäre Amine führen meist nur zu Mono-, seltener zu Trisubstitutionsprodukten. Primäre Amine bilden Addukte mit dem Substitutionsprodukt; das freie Amin ist aus den Addukten durch Spaltung in etherischer Suspension mit Chlorwasserstoff zu gewinnen^[197].

Aus $(\text{NSOF})_3$ sind Ringsysteme zu präparieren, die Schwefel der Koordinationszahl 3 und 4 und der entsprechenden Oxidationszahl +4 und +6 enthalten.



Ringsysteme (15) wurden in Reaktion (68) kurz erwähnt. Die Spezies (16) entstehen in guter Ausbeute^[188] nach Reaktion (76).



Ein alternativer Weg ist die Reaktion von $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{NH}_2$ mit SOCl_2 ^[195]. Die weiteren Verbindungen vom Typ (16) und (17) werden durch Reaktion von $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ mit flüssigem Chlor^[198, 199] und anschließende selektive Fluorierung mit SbF_3 erhalten.

In Übereinstimmung mit unseren Überlegungen über das Auftreten bzw. Nichtauftreten von Isomeren bei $(\text{NSOF})_3$ bzw. $(\text{NSF})_3$ finden wir *cis-trans*-Isomere bei (15), das drei, und bei (16), das zwei S(O)F-Gruppen enthält; (17), das nur eine S(O)F-Gruppe hat, bildet keine Isomere.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der vorliegende Fortschrittsbericht weist die beiden Moleküle NSF und NSF₃ als Schlüsselverbindungen der Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie aus. Durch Additionsreaktionen an der formalen SN-Dreifachbindung sowie durch Substitutions- und Umlagerungsreaktionen lassen sich aus ihnen nicht nur nahezu alle bekannten linearen fluorierten „Thiazene“ (Azathiene) ableiten, sondern auch cyclische Oligomere und Polymere. Sehr vielfältig ist die Art der Derivate: Sie umfaßt rein „anorganische“ bis fast „organische“ Spezies, Organometall-Verbindungen, Komplexe und Salze.

Die beobachteten zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten sowie die neuartigen Verbindungstypen zeigen, wie ausbaufähig dieses Gebiet ist, sowohl im Hinblick auf die Hauptgruppenelementchemie – zu deren neuerlicher Wiederbelebung von hier starke Impulse ausgehen – als auch durch Verwen-

dung von Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen als ungewöhnliche Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Die Möglichkeit, dabei Reaktionen am komplexierten Liganden ablaufen zu lassen, ist besonders erwähnenswert^[31].

Aus den röntgenographisch bestimmten Strukturen und den spektroskopischen Daten lassen sich Aussagen über den Charakter der Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff machen. Wir haben relativ lange und sehr kurze SN-Bindungen gefunden; wir beabsichtigen zu prüfen, welche Faktoren die SN-Bindungslänge beeinflussen und wovon die Geometrie des R—SN-Gerüsts abhängt^[200]. Schließlich sind auch die physiologischen Eigenschaften der hier besprochenen Spezies noch kaum untersucht^[201].

Wir danken den in den eigenen Beiträgen zitierten Mitarbeitern, die durch ihre Untersuchungen zur Entwicklung des vorliegenden Gebietes beigetragen haben. Die Arbeiten unserer Forschungsgruppe wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk, den Fonds der Chemischen Industrie und die Akademie der Wissenschaften in Göttingen sowie durch Mittel des Niedersächsischen Zahlenlotos.

Eingegangen am 11. Juni 1980 [A 340]

- [1] Prof. Dr. H. von Wartenberg (1880–1960); vgl. *Angew. Chem.* 72, 179 (1960).
- [2] O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* 42, 44 (1955); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 279, 28 (1955); O. Glemser, H. Schröder, *ibid.* 284, 97 (1956).
- [3] O. Glemser, *Angew. Chem.* 75, 697 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 530 (1963); *Prep. Inorg. React.* 1, 227 (1964); *Endeavour* 28, 86 (1969); *J. Sulfur Chem.* C6, 35 (1971).
- [4] O. Glemser, U. Biermann, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. II*, Nr. 5, S. 65 (1968).
- [5] O. Glemser, M. Fild in V. Gutmann: *Halogen Chemistry*. Vol. 2. Academic Press, London 1967, S. 1.
- [6] S. P. von Halasz, O. Glemser in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1971, S. 209.
- [7] H. W. Roesky in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1971, S. 13.
- [8] O. Glemser, R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14, 333 (1972).
- [9] R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 185 (1976).
- [10] O. Glemser, H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307, 313 (1961).
- [11] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 97, 1704 (1964).
- [12] R. Appel, E. Lalmann, *Chem. Ber.* 104, 2246 (1971).
- [13] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, *Inorg. Chem.* 4, 571 (1965).
- [14] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 5, 1787 (1966).
- [15] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 102, 1523 (1969).
- [16] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1726 (1963).
- [17] D. O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser, O. Heilbronner, J. Schaublin, *Helv. Chim. Acta* 54, 1559 (1971).
- [18] R. N. Dixon, G. Duxbury, G. R. Fleming, J. M. V. Hugo, *Chem. Phys. Lett.* 14, 60 (1972); P. Rosmus, P. D. Dacre, B. Solouki, H. Bock, *Theor. Chim. Acta* 35, 129 (1974).
- [19] D. O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 55, 2418 (1972).
- [20] R. L. Cook, W. H. Kirchhoff, *J. Chem. Phys.* 47, 4521 (1967); A. M. Mirri, A. Guarnieri, *Spectrochim. Acta A* 23, 2159 (1967).
- [21] A. Müller, N. Mohan, S. J. Cyvin, N. Weinstock, O. Glemser, *J. Mol. Spectrosc.* 59, 161 (1976).
- [22] H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307, 328 (1961).
- [23] J. W. Larson, G. K. Johnson, P. A. G. O'Hare, N. N. Hubbard, O. Glemser, *J. Chem. Thermodyn.* 5, 689 (1973).
- [24] J. Varwig, H. Steinbeisser, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* 29, 813 (1974).
- [25] F. Seel, W. Gombler, R. Budenz, *Z. Naturforsch. B* 27, 78 (1972). Durch sterische Abschirmung lassen sich Amidosulfoxylsäurefluoride (R₂N—S—F) etwas stabilisieren: G. V. Rösenthaler, R. Starke, *ibid.* B 32, 721 (1977).
- [26] W. Bludbus, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 35.
- [27] W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2857 (1966); S. D. McGregor, D. M. Lemal, *ibid.* 88, 2858 (1966).
- [28] B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 91, 253 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 231 (1979); *Acta Crystallogr. B* 36, 141 (1980).
- [29] G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., im Druck*.
- [30] R. Mews, *Angew. Chem.* 87, 669 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 640 (1975).
- [31] Aus dem durch Reaktion (8) erhaltenen Komplex läßt sich wie aus freiem NSF bei –30 °C in flüssigem SO₂ mit Fluor-Lewis-Säuren ein Fluorid-Ion abspalten (R. Mews, C. S. Liu, noch unveröffentlicht):

$$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NSF}]^+ \text{AsF}_6^- + \text{AsF}_5 \rightarrow [\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NS})]^{2+} [\text{AsF}_6]^-$$

Mit Silylaminen oder -halogeniden kann das Fluor ausgetauscht werden, z. B. unter Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NSN}(\text{CH}_3)_2]^+$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NSCl}]^+$ (R. Mews, noch unveröffentlicht).
- [32] O. Glemser, W. Koch, *Angew. Chem.* 83, 145 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 127 (1971).
- [33] O. Glemser, W. Koch, *An. Asoc. Quim. Argentina* 59, 143 (1971).
- [34] R. Mews, *Angew. Chem.* 88, 757 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 691 (1976).
- [35] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [36] A. Jenouvier, B. Pascat, *Can. J. Phys.* 51, 2143 (1973).
- [37] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* 17, 2975 (1978).
- [38] J. M. Dyke, A. Morris, I. R. Trickle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 73, 147 (1977).
- [39] A. Karpfen, P. Schuster, J. Petkov, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* 68, 3884 (1978).
- [40] C. Zirr, R. Ahlrichs, persönliche Mitteilung.
- [41] A. J. Banister, H. G. Clarke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2661.
- [42] H. W. Roesky, W. Grosse-Bowling, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735; A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 928. Die zuerst für S₂N₂⁰ angegebene herzförmige Struktur ist vermutlich durch Fehlordnung der Azulenstruktur im festen Zustand zu erklären; A. J. Banister, J. A. Durrant, *J. Chem. Res. (M)* 1978, 1931.
- [43] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener, E. Kindler, *Angew. Chem.* 81, 568 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 598 (1969). Weitere Synthesen aus SCl₂, (NSCl)₂ und MCl₃ (M=Fe, Al): O. Glemser, J. Wegener, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 623 (1971); G. G. Alange, A. J. Banister, P. J. Dainty, *ibid.* 15, 175 (1979).
- [44] In Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sollen SN-Abstand und SNS-Winkel einer linearen Funktion folgen (A. J. Banister, J. A. Durrant, *J. Chem. Res. (M)* 1978, 1912). Die für das Kation $[\text{N}(\text{SCl}_2)]^+$ gefundenen Werte erfüllen die lineare Beziehung aber nicht. Daraus wie Banister et al. auf eine fehlerhafte Strukturbestimmung zu schließen, ist nicht gerechtfertigt, da einerseits eine sehr starke Abweichung von der Linearität auch bei anderen Spezies, insbesondere Kationen, beobachtet wird und andererseits eine Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{N}(\text{SCl}_2)]^+ \text{AlCl}_4^-$ (O. Glemser, E. Kindler, B. Krebs, R. Mews, F. M. Schnepel, J. Wegener, *Z. Naturforsch., B* 35, 657 (1980) die früher [43] angegebene Struktur bestätigt hat; vgl. auch F. M. Schnepel, *Spectrochim. Acta*, im Druck).
- [45] H. J. Emeléus, R. J. Poulet, *J. Fluorine Chem.* 1, 13 (1971/72).
- [46] R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [47] W. Bludbus, R. Mews, O. Glemser, G. G. Alange, *Isr. J. Chem.* 17, 137 (1978).
- [48] A. Waterfeld, W. Bludbus, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464, 268 (1980).
- [49] W. Bludbus, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [50] R. S. Atkinson, B. D. Judkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 832, 833.
- [51] W. Bludbus, R. Mews, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [52] H. W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff, *Chem. Ber.* 101, 1215 (1968).
- [53] Von HNSO leiten sich zahlreiche organische N-Sulfinylamine RNSO sowie die Halogenide XNSO (X=F, Cl, Br, I) ab, die wie HNSO (P. Cas-soux, A. Serafini, G. Fong, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* 17, 1204 (1978)) cis-Form haben (H. H. Eysel, *J. Mol. Struct.* 5, 275 (1970)).
- [54] O. Glemser, S. Gruhl, unveröffentlichte Versuche (1966).
- [55] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* 1969, 914.
- [56] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch. A* 25, 153 (1970).
- [57] R. R. Karl, Jr., S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* 14, 1859 (1975).
- [58] A. R. Boate, K. F. Preston, *Inorg. Chem.* 17, 1669 (1978).
- [59] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Chem. Ber.* 113, 2430 (1980).
- [60] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* 92, 393 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 408 (1980).
- [61] M. Lustig, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 4, 1444 (1965).
- [62] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 80, 626 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 630 (1968).
- [63] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *Inorg. Chem.* 8, 1789 (1969).
- [64] A. Waterfeld, I. Stahl, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [65] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* 7, 55 (1976); $i\text{C}_7\text{F}_7\text{NSF}_4$ konnte nur einmal, d. h. nicht reproduzierbar synthetisiert werden. Mit R=OCF bilden sich neben den Produkten von Reaktion (24) u. a.

- F₃SNCO, F₃SOC(O)F und F₃SOOC(O)F (*I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, Chem. Ber.* 110, 2398 (1977)).
- [66] E. Castellano, H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 40, 51 (1964).
- [67] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, R. Mews, *Z. Naturforsch.* A 26, 1333 (1971).
- [68] I. Stahl, C. Lensch, R. Mews, O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [69] F. Königer, A. Müller, O. Glemser, *J. Mol. Struct.* 46, 29 (1978).
- [70] A. Müller, A. Ruoff, B. Krebs, O. Glemser, W. Koch, *Spectrochim. Acta A* 25, 199 (1969).
- [71] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 334 (1962).
- [72] K. Ramaswamy, K. Sathianandan, F. F. Cleveland, *J. Mol. Spectrosc.* 9, 107 (1962).
- [73] P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, O. Glemser, J. Wegener, *J. Chem. Thermodyn.* 2, 71 (1970).
- [74] I. Stahl, O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [75] W. L. Jolly, M. S. Lazarus, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 209 (1974).
- [76] A. Müller, O. Glemser, K. Scherf, *Chem. Ber.* 99, 3568 (1966).
- [77] R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* 87, 208 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 186 (1975).
- [78] R. Mews, C. S. Liu, O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [79] R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 278.
- [80] Vgl. F. M. Schnepel, Dissertation, Universität Göttingen 1979.
- [81] F. M. Schnepel, R. Mews, O. Glemser, *J. Mol. Struct.* 60, 89 (1980).
- [82] B. Buss, M. Noltemeyer, R. Mews, O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [83] W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, B. Buss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [84] Wegen der thermischen Bewegungen ist der SN-Abstand nicht genau zu bestimmen. In der organischen Chemie gibt es ein vergleichbares Beispiel: Im Addukt H₃C—C—N·BF₃ ist das System C—C—N·B linear mit verkürzten CN- und CC-Abständen (*R. A. Walton, Q. Rev. Chem. Soc.* 19, 126 (1965)).
- [85] A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [86] R. Mews, H. C. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447, 126 (1978).
- [87] R. Froböse, H. C. Brauer, R. Mews, O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [88] R. Froböse, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 34, 1461 (1979).
- [89] S. Bellard, A. V. Rivera, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 34, 1034 (1978).
- [90] H. C. Brauer, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [91] A. F. Clifford, G. C. Duncan, *Inorg. Chem.* 5, 692 (1966).
- [92] R. Mews, *Angew. Chem.* 90, 561 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 530 (1978).
- [93] R. Mews, R. Bartsch, A. Waterfeld, noch unveröffentlicht.
- [94] Aus den Schwingungsspektren wird für [H₃C—NSF₃]⁺ auf C_{3v}-Symmetrie mit linearer C—N—S-Gruppe geschlossen [80].
- [95] H. Oberhammer, R. Boggs, R. Mews, I. Stahl, noch unveröffentlicht.
- [96] Bei Raumtemperatur zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum ein breites Signal, das ¹H-NMR-Spektrum ein Quartett. Unterhalb von 0°C treten komplexe Multipletts auf, die sich bis -120°C ständig ändern. Ab 0°C ist der Platzwechsel der axialen und äquatorialen F-Atome erschwert, und es tritt eine Rotationsbehinderung um die CN-Achse auf.
- [97] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 357 (1964).
- [97a] D. D. DesMarteau, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 92, 659 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 643 (1980).
- [98] A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [99] Das Radikal ¹³NSF₄ entsteht durch γ-Strahlung aus festen Lösungen von NSF₃ in SF₆; es hat trigonal-bipyramidale Struktur (*A. R. Boate, J. R. Morton, K. F. Preston, J. Phys. Chem.* 80, 409 (1976)).
- [100] A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [101] A. F. Clifford, J. W. Thompson, *Inorg. Chem.* 5, 1424 (1966).
- [102] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *Inorg. Chem.* 8, 979 (1969).
- [103] A. F. Clifford, J. L. Howell, D. E. Maurer, P. N. Skoog, J. S. Thrasher, 4th Winter Fluorine Conf., Daytona Beach, Florida 1979.
- [104] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, unveröffentlicht.
- [105] A. F. Clifford, R. G. Goel, *Inorg. Chem.* 8, 2004 (1969).
- [106] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416, 263 (1975).
- [107] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 30, 458 (1975).
- [108] L. C. Duncan, T. C. Rhyne, A. F. Clifford, R. E. Shaddix, J. W. Thompson, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* 1976, 33.
- [109] A. F. Clifford, A. Shanzler, *J. Fluorine Chem.* 8, 65 (1976).
- [110] P. Kricke, I. Stahl, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [111] A. Waterfeld, R. Mews, unveröffentlicht.
- [112] O. Glemser, K. Scherf, unveröffentlicht (1966).
- [113] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 98, 2049 (1965).
- [114] O. Glemser, W. Koch, *Z. Naturforsch.* B 23, 745 (1968). Statt der Amine können vorteilhaft auch Silylamine verwendet werden.
- [115] A. F. Clifford, J. S. Harman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 571.
- [116] A. F. Clifford, J. L. Howell, D. L. Wooton, *J. Fluorine Chem.* 11, 433 (1978).
- [117] J. R. Case, J. F. Nyman, *Nature* 193, 473 (1962).
- [118] SF₆ ist viel stabiler gegen Hydrolyse als NSF₃, wahrscheinlich weil das S-Atom koordinativ gesättigt und besser als in NSF₃ durch F-Atome geschützt ist.
- [119] H. W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff, W. Koch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3, 39 (1967).
- [120] M. Feser, R. Hofer, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 29, 716 (1974).
- [121] O. Glemser, R. Mews, S. P. von Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5, 321 (1969).
- [122] K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 82, 931 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 905 (1970).
- [123] O. Glemser, H. Saran, R. Mews, *Chem. Ber.* 104, 696 (1971).
- [124] K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch.* B 26, 65 (1971).
- [125] C. Jäckh, A. Roland, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 108, 2580 (1975).
- [126] H. Oberhammer, O. Glemser, H. Klüver, *Z. Naturforsch.* A 29, 901 (1974).
- [127] R. Cassoux, R. L. Kuczkowski, R. A. Creswell, *Inorg. Chem.* 16, 2959 (1977).
- [128] R. Mews, O. Glemser, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 821 (1971).
- [129] H. Klüver, O. Glemser, *Chem. Ber.* 110, 1597 (1977).
- [130] J. Varwig, R. Mews, O. Glemser, *Chem. Ber.* 107, 2468 (1974).
- [131] W. Buckendahl, O. Glemser, H. Saran, *Z. Naturforsch.* B 28, 222 (1973).
- [132] R. Hofer, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 27, 1106 (1972).
- [133] W. Sundermeyer, A. Roland, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 83, 443 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 419 (1971).
- [134] C. Jäckh, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 86, 442 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 401 (1974).
- [135] A. Roland, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch.* B 27, 1102 (1972).
- [136] A. Roland, K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 393, 149 (1972).
- [137] K. Horn, H. Schachner, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 112, 1189 (1979).
- [138] R. Eisenbarth, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 90, 226 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 212 (1978).
- [139] H. J. Krannich, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 88, 338 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 311 (1976).
- [140] R. Eisenbarth, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch.* B 33, 1194 (1978).
- [141] R. Mews, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 823.
- [142] B. Buß, D. Altena, R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* 90, 287 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 280 (1978).
- [143] B. Buß, D. Altena, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 65 (1978).
- [144] B. Buß, D. Altena, unveröffentlicht.
- [145] In [Mn(CO)₄NSO₂]₂ sind die beiden Mn—N-Bindungen „cis“ zu den F-Atomen kürzer (wenn auch nur wenig) als die beiden anderen.
- [146] R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [147] M. Feser, R. Mews, O. Glemser, unveröffentlicht.
- [148] O. Glemser, J. Wegener, *Angew. Chem.* 89, 324 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 309 (1970).
- [149] O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* 89, 829 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 789 (1977).
- [150] F. M. Tesky, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 452, 103 (1979).
- [151] O. Glemser, M. F. Feser, S. P. von Halasz, H. Saran, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 321 (1972).
- [152] F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, M. R. Udupa, *Angew. Chem.* 90, 722 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 677 (1978); F. M. Tesky, R. Mews, *Chem. Ber.* 113, 2183 (1980).
- [153] F. M. Tesky, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- [154] S ist von den drei Liganden wie ein Y umgeben; den drei Doppelbindungen entspricht das „trien“.
- [155] Dieser Strukturtyp ist damit erstmalig für den festen Zustand gesichert. Auch die Struktur von (Me₂SiN)₃S wurde bestimmt: S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* 112, 1751 (1979).
- [156] Die Bildung von Cyclodiazaz-λ⁶-thianen wurde erstmals bei der Dimerisierung von FSO₂NSO₂ zu (FSO₂NSO₂)₂ (*K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem.* 88, 646 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 614 (1976)) und von CF₃SO₂NSO₂ zu (CF₃SO₂NSO₂)₂ beobachtet (*H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönfelder, Z. Naturforsch.* B 33, 1072 (1978)).
- [157] F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, *Angew. Chem.* 91, 231 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 235 (1979).
- [158] J. Wegener, O. Glemser, R. Hofer, *Chem. Ber.* 105, 474 (1972).
- [159] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* 11, 455 (1978).
- [160] O. Glemser, R. Höfer, *Angew. Chem.* 83, 890 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 815 (1971).
- [161] R. Hofer, O. Glemser, *Angew. Chem.* 85, 1105 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1000 (1973).
- [162] O. Glemser, R. Höfer, *Z. Naturforsch.* B 29, 121 (1974).
- [163] B. Buß, D. Altena, R. Höfer, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 226.
- [164] Beispielsweise J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 4, 1446 (1965); 5, 732 (1966).
- [165] R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 28, 362 (1973).
- [166] R. Froböse, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 31, 1497 (1976).
- [167] R. D. Le Blond, D. D. Des Marteau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 555.
- [168] H. W. Roesky, *Chem.-Ztg.* 98, 121 (1974).
- [169] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 91, 112 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 91 (1979).
- [170] H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 22, 239 (1979).
- [171] O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 31, 610 (1976).

- [172] L. Zborilova, P. Gebauer, Z. Chem. 19, 32 (1979); Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 5 (1979); L. Zborilova, P. Gebauer, J. Strnad, Z. Chem. 19, 255 (1979).
- [173] Bei der Fluorierung von S_4N_4 mit AgF_2 in CCl_4 sind im Reaktionsgemisch neben anderen Produkten $(\text{NSF})_4$, NSF , $(\text{NSF})_3$ und NSF_2 zu isolieren [10]. $(\text{NSF})_4$ und $(\text{NSF})_3$ entstehen auch bei der Tieftemperaturfluorierung von S_4N_4 mit $\text{F}_2 + \text{He}$ in einem Nickelrohr (N. J. Maraschin, R. L. Lagow, J. Am. Chem. Soc. 94, 8601 (1972)). $(\text{NSF})_4$ ist das Primärprodukt, bei dessen Zersetzung NSF entsteht. Aus diesem bilden sich dann die anderen Fluoride.
- [174] H. Schröder, O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 298, 78 (1959).
- [175] G. A. Wieggers, A. Vos, Acta Crystallogr. 14, 562 (1961); 16, 152 (1963).
- [176] B. Krebs, S. Pohl, O. Glemser, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 548; B. Krebs, S. Pohl, Chem. Ber. 106, 1069 (1973).
- [177] A. J. Banister, A. C. Hazell, Proc. Chem. Soc. 1962, 282; G. A. Wieggers, A. Vos, ibid. 1962, 387; A. C. Hazell, G. A. Wieggers, A. Vos, Acta Crystallogr. 20, 186 (1966).
- [178] Auch die Strukturen von $(\text{NSF})_3$ und $(\text{NSCl})_3$ sind praktisch gleich [171].
- [179] W. A. Jolly, Adv. Chem. Ser. 110, 92 (1972).
- [180] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. 1960, 2423.
- [181] P. Cassoux, O. Glemser, J. F. Lubarre, Z. Naturforsch. B 32, 41 (1977).
- [182] H. Wagner, O. Glemser, unveröffentlicht; H. Wagner, Dissertation, Universität Göttingen 1976. Die Reaktion wurde durch Messung des ^{19}F -NMR-Spektrums verfolgt. *cis*-Fluor gibt ein Singulett, *trans*-Fluor ein A_2B -Spektrum (vgl. [187]).
- [183] R. Mews, D. L. Wagner, O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 148 (1975).
- [184] Dies gilt, allerdings eingeschränkt, auch für $(\text{NSOCl})_3$, das mit schwachen Nucleophilen unter Ringerhaltung reagiert, z.B. T. J. Maricich, M. H. Khalil, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 195; Inorg. Chem. 18, 912 (1979).
- [185] T. P. Lin, U. Klingebiel, O. Glemser, Angew. Chem. 84, 1149 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1095 (1972).
- [186] H. Klüver, O. Glemser, Z. Naturforsch. B 32, 1209 (1977).
- [187] F. Seel, G. Simon, Z. Naturforsch. B 19, 354 (1964).
- [188] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, Chem. Ber. 108, 2469 (1975).
- [189] Ein analoges Anion ist bei den isoelektronischen Hexahalogenocyclotriphosphazenen noch nicht beobachtet worden.
- [190] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, Z. Naturforsch. B 30, 279 (1975).
- [191] $\delta(^{19}\text{F}) = -64.2$ (d, F_β); -62.7 (dq, F_α), $J_{\text{F}_1} = 3.75$ Hz. Die beiden F-Atome sind *cis*-ständig.
- [192] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, Z. Naturforsch. B 33, 300 (1978).
- [193] D. L. Wagner, H. Wagner, O. Glemser, Chem. Ber. 109, 1424 (1976).
- [194] H. Thamm, T. P. Lin, O. Glemser, E. Niecke, Z. Naturforsch. B 27, 1431 (1972).
- [195] T. P. Lin, O. Glemser, Chem. Ber. 109, 3537 (1976).
- [196] H. Wagner, R. Mews, T. P. Lin, O. Glemser, Chem. Ber. 107, 584 (1974).
- [197] H. Wagner, D. L. Wagner, O. Glemser, Chem. Ber. 110, 683 (1977).
- [198] D. Schäfer, M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 1 (1968).
- [199] J. Weiss, R. Mews, O. Glemser, J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl. 1976, 213.
- [200] Vgl. auch R. Bartetzko, R. Gleiter, Chem. Ber. 113, 1138 (1980).
- [201] $(\text{NSO})_3$ erwies sich in vitro als wirksam gegen Fasciola (Leberegel), doch scheint die Verbindung toxisch zu sein; Bayer AG, unveröffentlicht.

Dreikernige Cluster „elektronenarmer“ Übergangselemente

Von Achim Müller, Rainer Jostes und F. Albert Cotton^[*]

Dreikernige Cluster der „early transition elements“, das heißt der Elemente der linken Hälfte der Übergangsreihen, repräsentieren die einfachsten Clustertypen. Sie zeichnen sich durch außerordentlich starke Bildungstendenz und hohe Stabilität aus, so daß sie unter sehr verschiedenartigen Bedingungen entstehen und ihre dreieckigen M_3 -Gerüste bei Ligandenaustauschreaktionen erhalten bleiben. Diesen Clustern kommt für die Chemie der erwähnten Elemente – besonders aus der 4d- und 5d-Serie – in mittleren Oxidationsstufen große Bedeutung zu. Im Falle von Mo^{IV} interessiert die Biorelevanz. Die Chemie, Molekül- und Elektronenstruktur solcher Verbindungen werden in diesem Fortschrittsbericht systematisch behandelt. Hierbei wird der Bezug zur kristallfeldtheoretischen Behandlung von einkernigen Metallkomplexen hergestellt.

1. Einleitung

Die Chemie der Werner-Komplexe vom Typ ML_n (M =Übergangsmetall aus der 3d-Serie, L =schwacher Ligand ohne π -Acceptoreigenschaften) ist im Detail bekannt^[1a]. Anhand der Ligandenfeldtheorie oder ähnlicher Näherungsmethoden sowie exakterer Verfahren^[1b] werden die molekulare und elektronische Struktur wie auch Ligandenaustauschreaktionen verständlich. Während Komplexe dieses Typs mit 3d-Metallen in niedrigen Oxidationszuständen (wie z. B. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen) in wäßriger Lösung existieren, gibt es von den „frühen“ 4d- und 5d-Metallen anscheinend keine entsprechenden Verbindungen. Allerdings ist in der Literatur noch nicht deutlich darauf hingewiesen

worden, daß die schwereren „early transition elements“ isolierte Dreikern-Cluster mit schwachen Liganden bilden, die durch sehr verschiedenartige Reaktionen entstehen können. Diese Spezies, die für die letztgenannten Übergangselemente in mittleren Oxidationszuständen von wesentlicher Bedeutung sind, haben eine starke Bildungstendenz. An ihrer zentralen M_3 -Einheit ist Ligandenaustausch in vielfältiger Weise möglich, wobei die Elektronenniveaus mit einfachen Näherungen (vergleichbar der kristallfeldtheoretischen Behandlung einkerniger Komplexe) beschrieben werden können. Die Bildung von Mehrkernstrukturen mit Metall-Metall-Bindungen erscheint auch, vor allem im Falle des Molybdäns, für die Biochemie wichtig zu sein – und zwar besonders im Hinblick auf die Tatsache, daß sich die Cluster leicht in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur bilden.

Im folgenden sollen Bindung, Struktur und Chemie dieser Verbindungsklasse systematisch zusammengefaßt werden. Durch Kenntnis der Elektronenstruktur gelingt es, Eigenschaften und Reaktionen der Moleküle zu erklären. Da Clusterverbindungen aktuelles Interesse heischen, empfiehlt es sich, das Augenmerk gerade auf das einfachste Beispiel, den elektronenarmen Dreikern-Cluster, zu richten.

[*] Prof. Dr. A. Müller [⁺], Dipl.-Chem. R. Jostes
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. F. A. Cotton [⁺]
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Tex. 77843 (USA)

[⁺] Korrespondenzautoren.