

- und Te_2 vgl. insbesondere D. G. Streets, J. Berkowitz, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 269 (1976).
- [96] P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. 67, 1774 (1977); 69, 125 (1978).
- [97] Vgl. N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. J. Ross, D. J. Smith, Faraday Discuss. Chem. Soc. 54, 48 (1972); G. H. King, H. W. Kroto, R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. 13, 457 (1972); D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *ibid.* 17, 153 (1972).
- [98] E. A. Colbourn, J. M. Dyke, A. Fackerell, A. Morris, I. R. Trickle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 2278 (1978).
- [99] M. Wu, T. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. 98, 7578 (1976).
- [100] M. Wu, T. P. Fehlner, Chem. Phys. Lett. 36, 114 (1975); D. K. Bulgin, J. M. Dyke, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 983 (1976).
- [101] J. M. Dyke, A. Morris, I. R. Trickle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 147 (1976).
- [102] J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D. J. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 1818 (1974), *zit. Lit.*
- [103] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell, Faraday Discuss. Chem. Soc. 54, 56 (1972); für NF_2 auch J. Chem. Phys. 54, 1872 (1971).
- [104] T. P. Fehlner, D. W. Turner, Inorg. Chem. 13, 754 (1974); N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett. 25, 558 (1974).
- [105] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell, J. Chem. Phys. 55, 2820 (1971).
- [106] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett. 22, 243 (1973).
- [107] D. M. DeLeeuw, R. Mooyman, C. A. de Lange, Chem. Phys. 34, 287 (1978).
- [108] H. W. Kroto, R. J. Suffolk, N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett. 22, 495 (1973); T. P. Fehlner, D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc. 95, 7175 (1973).
- [109] C. Kirby, H. W. Kroto, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc. 100, 3760 (1978).
- [110] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett. 23, 472 (1973).
- [111] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc. 100, 446 (1978).
- [112] J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 1385 (1976), *zit. Lit.*
- [113] H. W. Kroto, R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. 15, 545 (1972); H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk, A. Voden, *ibid.* 29, 265 (1974).
- [114] D. C. Frost, M. R. LeGeyt, N. L. Paddock, N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 217.
- [115] Erzeugung und Strukturbestimmung von Selenoketen: A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak, H. Svanholt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 99, *zit. Lit.*
- [116] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 100, 3290 (1978).
- [117] J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, Phys. Scr. 16, 197 (1977).
- [118] T. Koenig, J. C. Chong, J. Am. Chem. Soc. 100, 2240 (1978).
- [119] M. J. S. Dewar, D. E. David, J. Am. Chem. Soc. 102, 7389 (1980).
- [120] T. Koenig, R. Wielesek, W. Snell, T. Balk, J. Am. Chem. Soc. 97, 3225 (1975).
- [121] T. Koenig, D. Imre, J. A. Hoobler, J. Am. Chem. Soc. 101, 6447 (1979).
- [122] D. C. Frost, B. McDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 13, 379 (1978).
- [123] R. K. Thomas, Proc. R. Soc. London A 331, 249 (1972).
- [124] V. Eck, A. Schweig, H. Vermeer, Tetrahedron Lett. 1978, 2433.
- [125] H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk, A. Voden, Chem. Phys. Lett. 29, 265 (1974).
- [126] Vgl. z. B. R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 751, 752 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 739, 740 (1981).
- [127] Vgl. z. B. R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 52 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 69 (1981).
- [128] J. M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, T. J. Sears, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 597 (1976).
- [129] T. J. Barton, G. T. Burns, J. Am. Chem. Soc. 100, 5246 (1978).
- [130] H. Bock, G. Maier, P. Rosmus, B. Roth, B. Solouki, unveröffentlicht.
- [131] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reissenauer, Angew. Chem. 92, 58 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 52 (1980).
- [132] C. Utsunomiya, T. Kobayashi, S. Nagakura, Chem. Phys. Lett. 39, 245 (1976).
- [133] F. Carnovale, M. K. Livett, J. B. Peel, J. Am. Chem. Soc. 102, 569 (1980).
- [134] Vgl. z. B. R. L. Grob: Modern Practice of Gas Chromatography, Wiley, New York 1977.
- [135] Vgl. z. B. G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann, E. Ziegler, Angew. Chem. 84, 390 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 366 (1972), *zit. Lit.*
- [136] Vgl. z. B. D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler, B. Weimann, Angew. Chem. 84, 381 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 357 (1972), *zit. Lit.*
- [137] Vgl. z. B. W. D. Lehmann, H. R. Schulten, Angew. Chem. 90, 233 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 221 (1978), *zit. Lit.*
- [138] Vgl. z. B. W. J. Richter, H. Schwarz, Angew. Chem. 90, 449 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 424 (1978), *zit. Lit.*
- [139] Vgl. z. B. S. D. Ross: Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, London 1972.
- [140] Vgl. z. B. A. E. Martin: Infrared Interferometric Spectrometers, Elsevier, New York 1980.
- [141] Vgl. z. B. A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum, W. Domcke, Struct. Bonding 24, 133 (1975).
- [142] D. Betteridge, A. D. Baker, P. Bye, S. K. Hassannudin, N. R. Kemp, M. Thompson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 4, 163 (1974).

Struktur- und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – Molekülorbitalbetrachtungen

Von Rolf Gleiter^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die molekularen Strukturen der monocyclischen Schwefel-Stickstoff-Ringe wie S_2N_2 , S_3N_3^+ , S_4N_4^+ und S_5N_5^+ können als Beispiele für elektronenreiche $(4n+2)\pi$ -Systeme betrachtet werden. Basierend auf einem achteckigen Schwefel-Stickstoff-Ring mit zwölf π -Elektronen lassen sich die Strukturen von S_4N_4 , $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$, P_4S_4 , As_4S_4 und die der bicyclischen Verbindungen S_4N_5^+ , S_4N_6^+ sowie S_5N_6 erklären.

1. Einleitung

Seit in den fünfziger Jahren durch Becke-Goehring et al.^[1] eine Renaissance der Schwefel-Stickstoff-Chemie initiiert wurde, konnten viele mono- und bicyclische Ringsysteme synthetisiert werden, die ausschließlich Schwefel und Stickstoff enthalten^[2]. Die Entdeckung der Festkörpereigenschaf-

ten von $(\text{SN})_x$ und die Beobachtung, daß elektronenreiche Schwefel-Stickstoff-Verbindungen als Donoren in Charge-Transfer-Komplexen dienen können, haben erneut die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungsklasse gelenkt. Für den Organiker, der zielgerichtete Synthesen gewohnt ist, erscheinen die Arbeitsvorschriften häufig seltsam und zufällig. Dies läßt sich anhand von Abbildung 1 ersehen, in der die wichtigsten Herstellungsverfahren für cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ausgehend vom S_4N_4 schematisch gezeigt sind.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

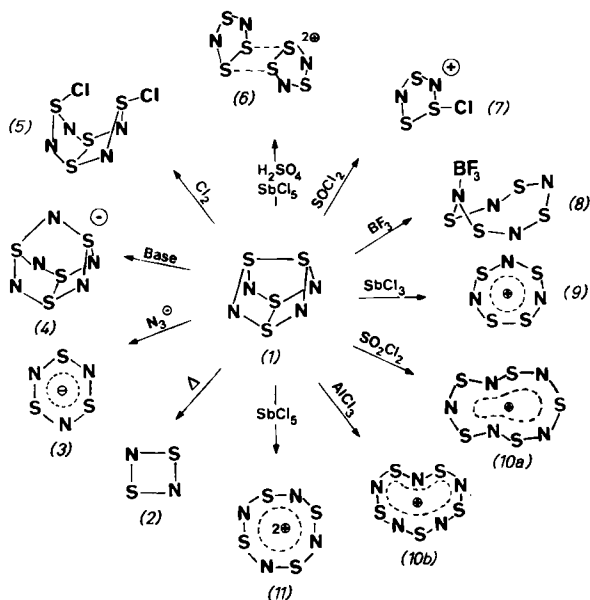


Abb. 1. Reaktionen von S_4N_4 , die zu cyclischen SN-Verbindungen führen.

Ebenso unübersichtlich ist, zumindest auf den ersten Blick, die Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse. Im folgenden wird versucht, die Strukturen der meisten mono- und bicyclischen SN-Verbindungen auf der Grundlage eines Molekülorbital(MO)-Modells durch Anwendung von Argumenten aus der Störungstheorie zu erklären^[3]. Die von uns gegebenen Erklärungen basieren auf Molekülorbitalberechnungen unter Verwendung semiempirischer Verfahren und ab-initio-Methoden; beide haben sich als brauchbar erwiesen, um zumindest die groben strukturellen Eigenschaften zu deuten. Die Verbindungen, die im Detail diskutiert werden, sind mit ihren wichtigsten strukturellen Parametern in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

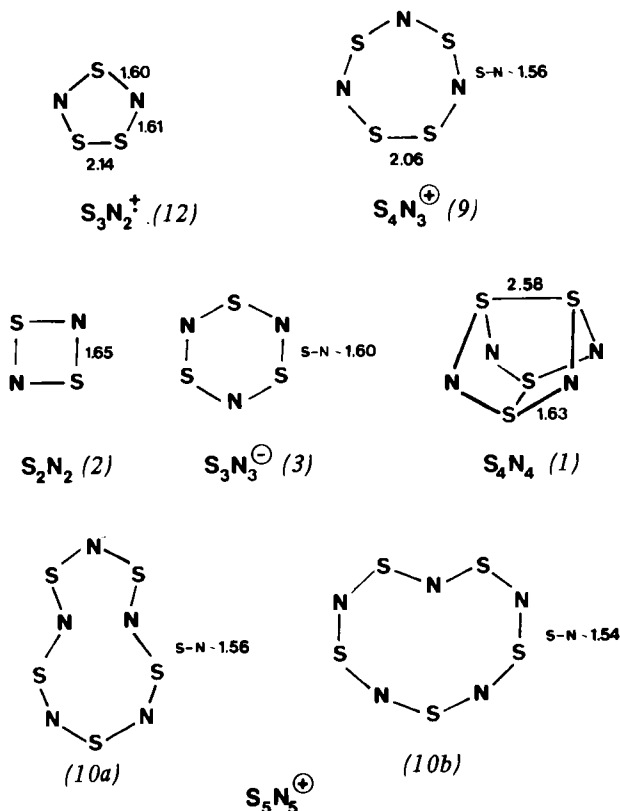


Abb. 2. Wichtigste Strukturparameter der monocyclischen SN-Verbindungen der allgemeinen Formeln $(SN)_n$ und $(S_2N)(SN)_n$.

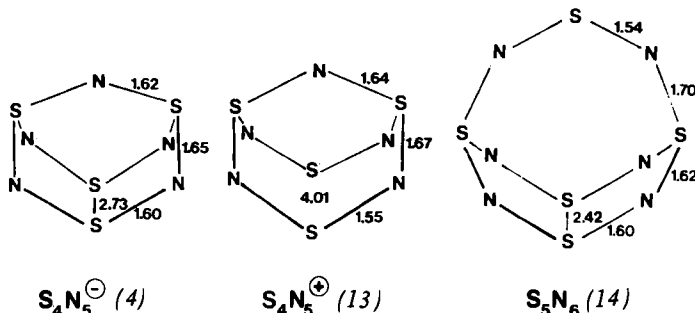
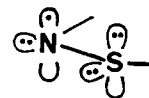


Abb. 3. Wichtigste Strukturparameter der bicyclischen SN-Verbindungen $S_4N_5^-$, $S_4N_5^+$ und S_5N_6 .

2. Ebene Ringe und die Hückel-Regel

Wenn wir die sechs Valenzelektronen des Schwefels und die fünf Valenzelektronen des Stickstoffs in einem planaren SN-Ringsystem so aufteilen, daß jedes Atom mit einem Elektron an einer σ -Bindung beteiligt ist, und zwei Elektronen ein einsames Elektronenpaar bilden, dann bleiben zwei π -Elektronen bei Schwefel und ein π -Elektron bei Stickstoff übrig.



Wenden wir diese einfache Abzählregel auf die monocyclischen Systeme an, die in Abbildung 2 aufgeführt sind, so erhalten wir die folgende Anzahl von π -Elektronen:

| Zahl der π -Elektronen | Ringsystem |
|----------------------------|-----------------|
| 6 π | S_2N_2 (2) |
| 10 π | $S_3N_3^+$ (3) |
| 10 π | $S_4N_4^+$ (9) |
| 14 π | $S_5N_5^+$ (10) |

In der Tat sind für alle vier Systeme mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen^[4] planare Strukturen beschrieben^[5-9]. Dies läßt den Schluß zu, daß die Hückel-Regel^[4] für diese Systeme anwendbar ist. Anders als bei den stabilen organischen π -Systemen werden in SN-Ringen auch antibindende π^* -Niveaus (elektronenreiche $(4n+2)\pi$ -Systeme^[10]) besetzt. Die relative Stabilität dieser Systeme ist wahrscheinlich auf folgende Faktoren zurückzuführen:

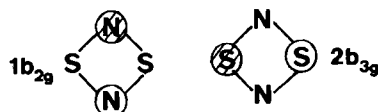
- 1) Die im Vergleich zum Kohlenstoff oder Schwefel höhere Elektronegativität von Stickstoff^[11] erniedrigt die antibindenden π^* -Niveaus.
- 2) Der größere SN-Abstand in diesen Ringen macht die durchschnittliche Abstoßung aller Elektronenpaare geringer als in dem entsprechenden Kohlenwasserstoff- π -System. Dadurch verringert sich die Gesamtenergie des π -Systems^[13b].

3. Monocyclische SN-Ringe vom Typ $(SN)_n$

3.1. Dischwefeldinitrid S_2N_2

Nach der Röntgen-Strukturanalyse liegt das cyclische Molekül S_2N_2 (2) im Kristall bei -130°C quadratisch-planar (D_{2h}) mit einer SN-Bindungslänge von 1.65 Å vor^[5].

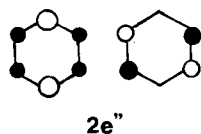
Eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur von (2) unter Verwendung von ab-initio-Techniken^[12] und semiempirischen Methoden^[13] bestätigt das in Abschnitt 2 vorgestellte einfache Bild. Wendet man die Edmiston-Rüdenberg-Lokalisierungsprozedur^[14] an, so kann in (2) der Satz von acht kanonischen MOs vom σ -Typ in einen Satz von vier SN- σ -Bindungen und je einem einsamen Elektronenpaar an jedem Zentrum^[13a] transformiert werden. Die verbleibenden drei besetzten π -MOs sind gerade die für ein Cyclobutadien-Dianion erwarteten MOs. Die beiden höchsten besetzten MOs von (2) sind nach der Theorie beinahe entartet und gehören zu den irreduziblen Repräsentationen B_{3g} und B_{2g} .



Die nach mehreren Methoden vorausgesagte Orbitalsequenz wurde durch Röntgen-^[15] und UV-Photoelektronenspektroskopie^[16] bestätigt. Die Berücksichtigung von Schwefel-3d-Funktionen verbessert zwar die numerischen Ergebnisse, ändert aber das Gesamtbild nicht; 3d-Funktionen spielen die Rolle von Polarisationsfunktionen. Alle Rechnungen lassen einen Überschuß negativer Ladung an den Stickstoffzentren erwarten (ca. 0.4e).

3.2. Das Trischwefeltristickstoff-Anion $S_3N_3^{\ominus}$

Die Kristall- und Molekülstruktur von $[nBu_4N^{\oplus}][S_3N_3^{\ominus}]$ wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Für das Anion (3) findet man einen sechsgliedrigen, fast planaren Ring mit SN-Abständen von 1.58 bis 1.63 Å^[6]. Ab-initio-Berechnungen (Hartree-Fock-Näherung)^[6] bestätigen das aus einer einfachen HMO-Rechnung abgeleitete Bild: Die höchsten besetzten π -MOs ($2e''$) haben π^* -Charakter, und sie reduzieren die π -Bindungsordnung im wesentlichen auf den Beitrag des tiefstliegenden bindenden π -Orbitals.



Das UV-Spektrum (breite Bande bei 360 nm) wurde einem $2a_2(\pi^*) \leftarrow 2e''(\pi^*)$ -Übergang zugeordnet^[6].

3.3. Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4

S_4N_4 (1) wird bei der Reaktion von NH_3 mit Schwefelchloriden der Zusammensetzung „ SCl_3 “ gebildet. Die orangefarbene, kristalline Verbindung ist seit 1835 bekannt^[17]. Der Spekulation über die Struktur von (1) wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse – danach hat S_4N_4 eine Gerüststruktur der Punktgruppe D_{2d} ^[18,19] – ein Ende gesetzt. Um aus unseren einfachen Regeln die Struktur von S_4N_4 abzuleiten und zu verstehen, ist es als planares Molekül mit D_{4h} -Symmetrie anzunehmen. Das resultierende π -Orbital-Schema wird in Abbildung 4 gezeigt^[20]. Da Stickstoff eine höhere Elektronegativität als Schwefel hat^[11], liegt im MO-Schema das b_{2u} -Orbital unter dem b_{1u} -Orbital (Abb. 4).

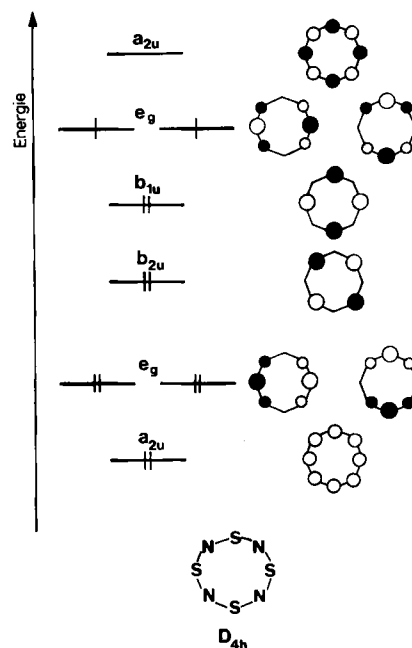


Abb. 4. π -MO-Schema des hypothetischen planaren S_4N_4 .

Wendet man die Hundsche Regel an, so besetzen die zwölf π -Elektronen die Orbitale a_{2u} , e_g , b_{2u} und b_{1u} doppelt, während in den beiden höherliegenden e_g -Orbitalen jeweils ein einzelnes Elektron untergebracht ist. Daher sagt das D_{4h} -Modell einen Triplett-Grundzustand voraus und läßt einen Jahn-Teller-Effekt erwarten. Es gibt zwei Wege, um einen stabilen Grundzustand von S_4N_4 zu erhalten: Entweder wird die Entartung der halb besetzten e_g -Niveaus durch eine effektive Aufspaltung aufgehoben, oder e_g wird destabilisiert und a_{2u} stabilisiert (Abb. 5).

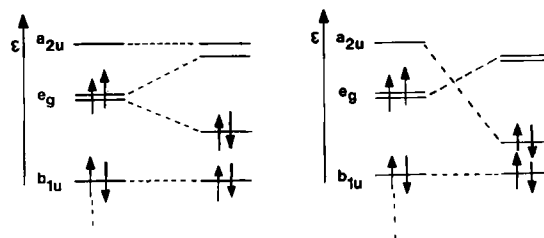


Abb. 5. Möglichkeiten der Stabilisierung des Singulett-Grundzustands von S_4N_4 .

Wie bei anderen achtgliedrigen Ringen, z. B. Cyclooctatetraen oder S_8 , könnten alternierende Bindungen oder ein gewellter Ring vorliegen. Eine Untersuchung von sechs möglichen Konformeren von S_4N_4 ergibt keine, oder keine signifikante Aufspaltung der e_g - oder Vertauschung der e_g - und a_{2u} -Orbitale; es wird daher auch keine Änderung in der Multiplizität erwartet^[20].

Größere Effekte werden durch transanulare Wechselwirkungen hervorgerufen: zwischen Paaren von Bindungen, die sich gegenüberstehen wie in der Wannenform, und zwischen gegenüberliegenden Atompaaren wie in der Kronen- oder Wiegenkonformation. Die transanulare Wechselwirkung zwischen gegenüberliegenden Bindungen führt weder zu einer Aufspaltung von e_g noch zu einer Erniedrigung von a_{2u} . Der zweite Typ transanularer Wechselwirkung wird im Korrelationsdiagramm in Abbildung 6 gezeigt^[20]. In der Kronenkonformation wird a_{2u} stabilisiert und b_{1u} destabilisiert;

danach ist der Grundzustand ein Triplett-Zustand (Abb. 6, links).

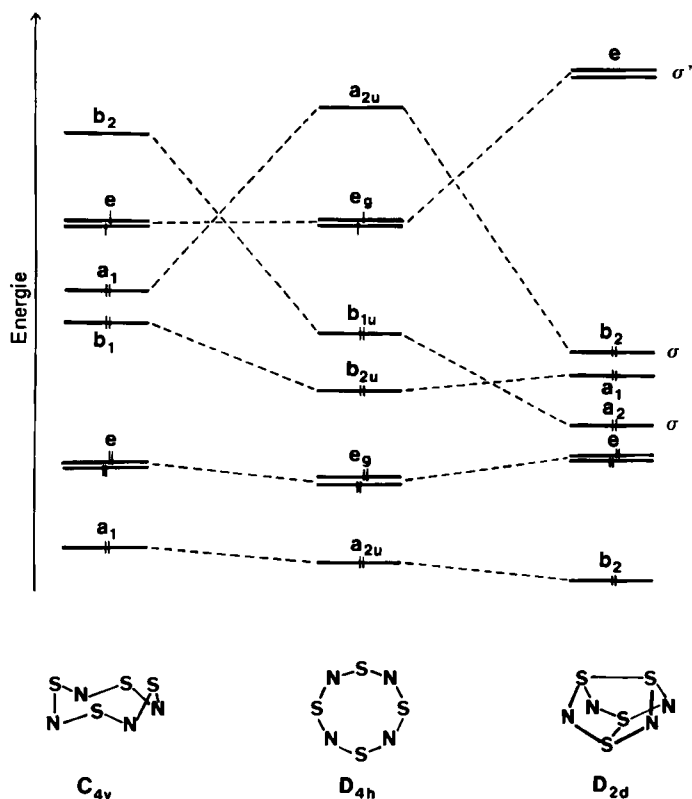


Abb. 6. Korrelationsdiagramm zwischen den π -MOs eines planaren S_4N_4 und den Valenz-MOs in der Kronen- und Wiegenkonformation.

Die Bildung zweier transanularer Bindungen ergibt einen Singulett-Grundzustand (Abb. 6, rechts)^[20].

Schon aus der Annahme von Symmetrieargumenten resultiert, daß durch die Knüpfung von zwei transanularen Bindungen der Grundzustand stabilisiert wird. Nach Molekülorbitalrechnungen ist in S_4N_4 die Bindungsbildung zwischen den Schwefelatomen effektiver als zwischen den Stickstoffatomen^[20, 21].

Ein entscheidender Faktor für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes ist, daß die Wechselwirkung der 3p-Orbitale des Schwefels auch noch bei einem Abstand von 2.58 Å stark ist; für Abstände zwischen 2.8 und 2.0 Å ist die

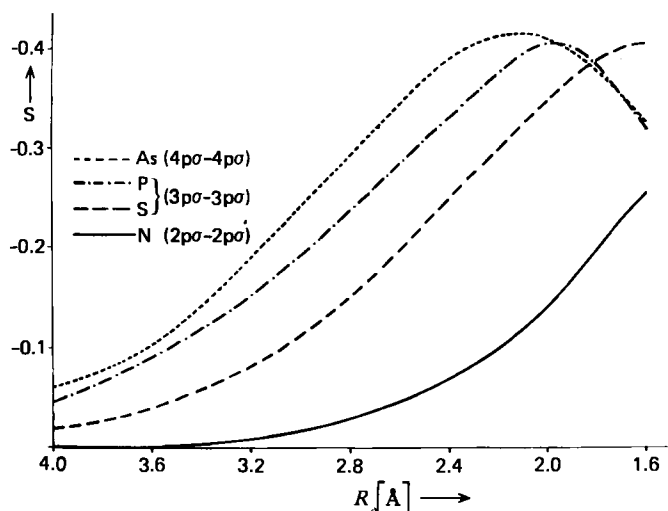


Abb. 7. p_{σ} - p_{σ} -Überlappungsintegrale S als Funktion des Abstands R für $N(2p_{\sigma}-2p_{\sigma})$, S , $P(3p_{\sigma}-3p_{\sigma})$ und $As(4p_{\sigma}-4p_{\sigma})$.

$3p_{\sigma}-3p_{\sigma}$ -Überlappung von zwei Schwefelatomen viel größer als die $2p_{\sigma}-2p_{\sigma}$ -Überlappung von zwei Stickstoffatomen (Abb. 7)^[20].

Unter Verwendung von Wellenfunktionen vom CNDO-Typ wurden lokalisierte Molekülorbitale von S_4N_4 abgeleitet^[21a]; danach sind sowohl die SS- als auch die SN-Bindungen leicht gebogene Einfachbindungen mit reinem p-Charakter. Die Elektronendelokalisierung geschieht durch Ladungstransfer von den einsamen Elektronenpaaren am Stickstoff zu den Schwefelatomen^[13c, 21]. Diese Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen werden durch ab-initio-Rechnungen^[16b] sowie Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie^[16b, 22] am S_4N_4 bestätigt.

3.4. Mit S_4N_4 verwandte Strukturen

Aus Abbildung 7 ist ersichtlich, daß das p_{σ} - p_{σ} -Überlappungsintegral für $P(3p_{\sigma}-3p_{\sigma})$ und $As(4p_{\sigma}-4p_{\sigma})$ größer ist als für $S(3p_{\sigma}-3p_{\sigma})$ und $N(2p_{\sigma}-2p_{\sigma})$. Nach den im vorigen Abschnitt diskutierten Argumenten ist es verständlich, daß im Realgar, As_4S_4 (16)^[23], und im α - P_4S_4 (15)^[24] die Schwefelatome die Positionen „in der Ebene“ einnehmen, während die transanularen Bindungen zwischen den As- bzw. P-Atomen gebildet werden (Abb. 8).

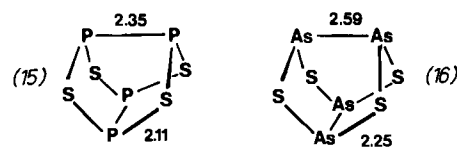


Abb. 8. Strukturen von Realgar (As_4S_4) und α - P_4S_4 .

Mit Lewis-Säuren bildet S_4N_4 Addukte, für die zwei Strukturtypen möglich sind: Wenn nur ein Molekül Lewis-Säure pro S_4N_4 gebunden ist, wird die S_4N_4 -Struktur vollkommen geändert, und der achtegliedrige Ring nimmt eine Sattelstruktur ein (Abb. 9). Beispiele sind die Addukte mit BF_3 ^[25] (Abb. 9), $SbCl_5$ ^[26], SO_3 ^[27] und $FeCl_3$ ^[28]. Wenn S_4N_4 als zweizähliger Ligand fungiert, z. B. mit $CuCl$, $CuBr$ und $CuCl_2$, bleibt die käfigartige Struktur erhalten^[29]. Die Struktur der Komplexe mit BF_3 , $SbCl_5$ und $FeCl_3$ erinnert an die Struktur von $S_4N_4O_2$ ^[30] (Abb. 9).

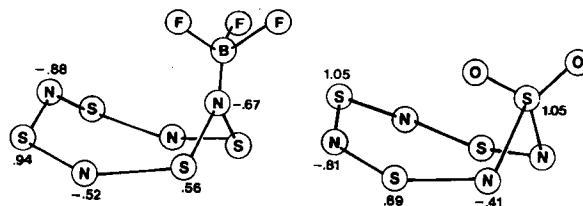


Abb. 9. Strukturen von $S_4N_4 \cdot BF_3$ und $S_4N_4O_2$ zusammen mit den nach MNDO berechneten Nettoladungen.

In den sattelartigen Strukturen sind sieben Zentren fast planar angeordnet. Das resultierende System ähnelt einem Heptatrienyl-Fragment mit zehn π -Elektronen. Bei den Addukten mit Lewis-Säuren lassen MO-Rechnungen auf eine Homokonjugation zwischen den Schwefelzentren schließen^[31].

Nach dem MO-Modell, das für eine planare S_4N_4 -Struktur diskutiert wurde (Abschnitt 3.3), sollten das Dianion und das Dikation des S_4N_4 eine „closed-shell“-Struktur haben.

Beide Systeme erfüllen die Hückel-Regel^[4] für aromatische 10π - und 14π -Systeme, wenn sie planar sind. Für das Dikation (11) wurden drei nahezu planare Strukturen gefunden^[33], eine mit gleichen und zwei mit alternierenden Bindungslängen. Dieser Befund kann so interpretiert werden, daß die Energiedifferenz zwischen einer vollkommen delokalisierten Spezies und einer mit alternierenden Bindungen klein ist.

Eine andere Möglichkeit der Strukturvariation von S_4N_4 ist der Ersatz von zwei gegenüberliegenden Schwefelatomen durch Zentren oder Fragmente, die weniger π -Elektronen beisteuern, wie B—R oder C—R. Im Falle von zwei Boratomen im Ring erwartet man ein 8π - und im Falle von zwei Kohlenstoffatomen ein 10π -System. Die Resultate vorläufiger Berechnungen^[31] und neuerer Experimente^[34] stützen diese These, obgleich die Dinge nicht so einfach sind, wie es auf den ersten Blick erscheint. Dies wird am besten deutlich an den Strukturen, die sich durch den formalen Ersatz von zwei einander gegenüberliegenden Schwefelzentren durch ein AsR-Fragment^[35,36] ergeben. Für R=Phenyl zeigen Röntgen-Strukturuntersuchungen^[36], daß zwei NSN- und zwei AsC_6H_5 -Einheiten in einem fast planaren Molekül vorhanden sind; eine Delokalisierung von Elektronen durch eine intramolekulare Redoxreaktion hat also nicht stattgefunden.

3.5. Das Pentaschwefelpentastickstoff-Kation $S_5N_5^+$

Die Resultate zur Struktur von $S_5N_5^+$ (10) geben immer noch Rätsel auf; bis heute sind eine herzförmige (10b) und eine azulenartige (10a) Struktur bekannt (Abb. 2). Die herzförmige Struktur tritt mit $AlCl_4^+$ ^[8a] oder mit $FeCl_4^+$ ^[8b], die azulenartige mit $S_3N_3O_2^+$ oder mit $[SnCl_5(OPCl_3)]^+$ als Anionen auf^[9]. Bei beiden Ringen handelt es sich um ein 14π -System; beide sind nahezu planar. Die SNS-Bindungswinkel sind in (10b) mit fast 180° an den Zentren N1 und N2 etwas außergewöhnlich; dies gilt auch für die relativ großen thermischen Parameter von N1, S2 und N2 im Bereich der Herzspitze (vgl. Abb. 10b).

Eine theoretische Untersuchung der sechs möglichen Konformere (10a)–(10f) eines $(SN)_5$ -Rings mit der Extended-Hückel(EH)-Methode zeigt, daß die Probleme beim $S_5N_5^+$ ähnlich gelagert sind^[37] wie beim [10]Annulen^[38]; aufgrund der einsamen Elektronenpaare an den Schwefel- und Stickstoff-Zentren sind nur zwei Konformere energetisch günstig, nämlich die herzförmige und die azulenartige Struktur (10b) bzw. (10a). Das qualitative Ergebnis der EH-Rechnungen läßt sich wie folgt zusammenfassen: Beim regulären zehngliedrigen Ring (10c) (D_{5h}) erreicht die Winkeldeformation ihr Maximum, bei der azulenartigen Struktur mit einem rela-

tiv kurzen transannularen SS-Abstand (10e) ist die antibindende Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren maximal. Das Minimum der Winkeldeformation und Elektronenpaar-Wechselwirkungen findet man bei (10a). Der vorausgesagte Energieunterschied zwischen (10a) und (10b) von 2 eV ist ungewöhnlich groß für zwei stabile Isomere, so daß die Richtigkeit der für (10b) gemessenen Strukturdaten anzuzweifeln ist. Dies und die großen Temperaturfaktoren für (10b) lassen den Vorschlag plausibel erscheinen^[39], die herzförmige Struktur könnte durch Überlagerung zweier azulenartiger Strukturen zustande kommen (siehe Abb. 10).

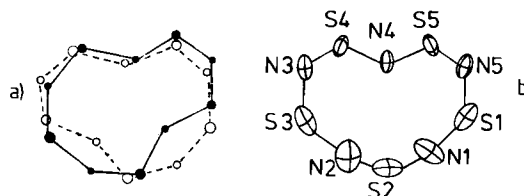


Abb. 10. a) Übereinanderprojektion von zwei azulenartigen Strukturen (10a) von $S_5N_5^+$. b) Thermische Ellipsoide von $S_5N_5^+$, wie sie für die herzförmige Struktur (10b) gefunden wurden [8].

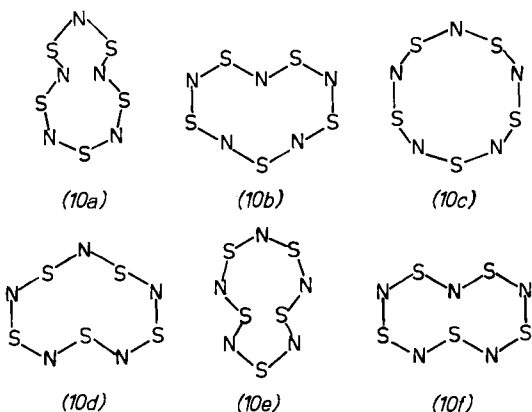
Die Erklärung in Abbildung 10 ist allerdings fraglich, wenn man die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen an (10) einbezieht^[31]. Die Minimierung der Gesamtenergie als Funktion der Geometrie von (10b) und (10a) ergibt nahezu gleiche Energien mit Bindungswinkeln und Bindungslängen, die den experimentell gefundenen sehr nahe kommen.

Zur Klärung der Frage, ob Struktur (10b) existiert oder durch Überlagerung zweier azulenartiger Strukturen (10a) (Fehlordnung oder dynamischer Prozeß) vorgetäuscht wird, ist eine sorgfältige Überprüfung der Strukturdaten notwendig. Beugungsexperimente am Festkörper sind wohl die einzige Methode, um eine Entscheidung zu treffen; andere Methoden wie die Elektronenabsorptions-Spektroskopie helfen hier nicht weiter, da sich die Elektronenspektren von (10a) und (10b)^[40] infolge der sehr ähnlichen Lage der π -Niveaus kaum unterscheiden sollten^[37].

4. Ringsysteme vom Typ $S_2N(SN)_x$

4.1. Das Radikalkation $S_3N_2^+$ (12) und sein Dimer $S_6N_4^{2+}$

Das einfachste Ringsystem in dieser Kategorie ist das S_3N_2 . Zählt man die Elektronen wie in Abschnitt 2, so verbleiben acht Elektronen für das π -System. Nach dem π -MO-Diagramm (das auf einer MNDO-Rechnung von $S_3N_2^+$ ^[41] beruht) scheint ein Triplett-Grundzustand vorzuliegen, da die vorausgesagte Aufspaltung zwischen $2a_2$ und $3b_1$ klein ist (Abb. 11). Um eine abgeschlossene Schale zu erhalten, sind zwei Elektronen zu entnehmen oder einzufüllen. Für das zweifach geladene Kation ist ein stabiles System wahrscheinlich. Beim Dianion müssen jedoch zwei antibindende π^* -Niveaus besetzt werden; dies könnte zur Fragmentierung des Moleküls führen. Während das Dianion und Dikation von S_3N_2 nicht bekannt sind, wurde das Radikalkation (12) erzeugt und durch ESR-Spektroskopie in Lösung und Röntgen-Strukturanalyse im Festkörper untersucht. Wird S_4N_4 mit starken Lewis-Säuren und Schwefelsäure behandelt, so entsteht (12)^[42,43], dessen Natur bis vor kurzem unbekannt



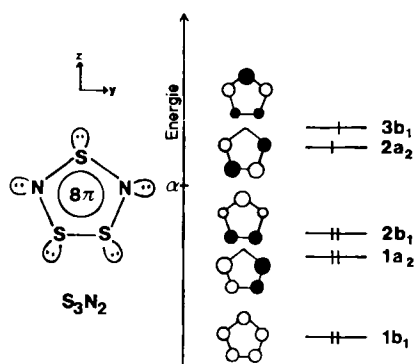


Abb. 11. Qualitatives MO-Diagramm für S_3N_2 . Die Numerierung der Niveaus bezieht sich auf die Valenzelektronen.

war^[44a]. Durch Vergleich der beobachteten ^{33}S -Kopplungskonstanten und aus den Ergebnissen einer MNDO-Rechnung wurde geschlossen, daß es in einem 2A_2 -Grundzustand vorliegt^[41]; die durch Strukturanalyse^[45] bestimmten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abbildung 2 angeführt.

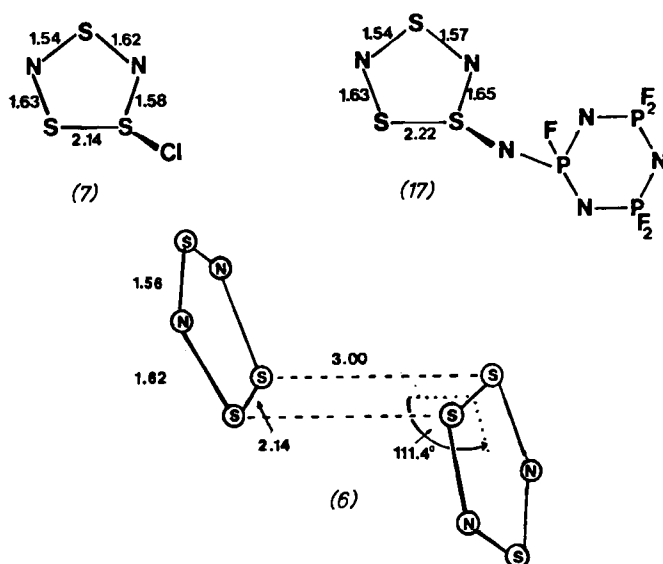


Abb. 12. Bindungslängen von $S_3N_2Cl^+$, $S_3N_2NP_3N_3F_5$ und $[S_6N_4]^{2+}$.

Verwandt mit $S_3N_2^+$ (12) sind $S_3N_2Cl^+$ (7)^[46] und $S_3N_2NP_3N_3F_5$ (17)^[2] (Abb. 12). Die sechs π -Elektronen in (7) und (17) besetzen die drei tiefstliegenden π -Orbitale (ψ_1 bis ψ_3), die durch Linearkombination der p_π -Orbitale der restlichen vier Zentren entstanden sind (Abb. 13). Die resultierenden Molekülorbitale sind eng verwandt mit denjenigen des π -Systems von Butadien. Der Hauptunterschied ist, daß in Butadien zwei und in $S_3N_2Cl^+$ drei π -Niveaus besetzt

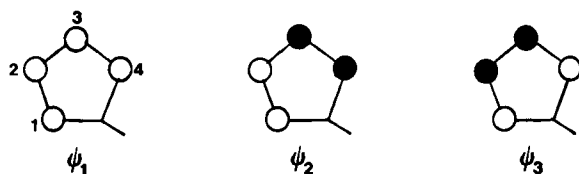
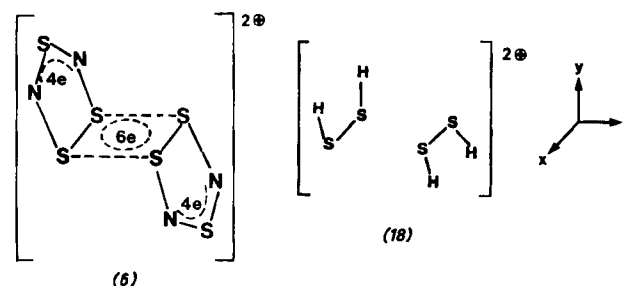


Abb. 13. Schematische Darstellung der besetzten MOs von (7) bzw. (17).

sind. Daraus folgt, daß die Bindungsalternanz bei $S_3N_2Cl^+$ weniger ausgeprägt sein sollte. Ein ähnliches Ergebnis erhält man durch die Berücksichtigung der wahrscheinlichsten Valenzstrukturen von (7)^[44a] und durch semiempirische Rechnungen unter Einbeziehung aller Valenzelektronen^[44b]. In Einklang mit diesen qualitativen Argumenten sind die experimentell ermittelten Abstände (Abb. 12), die sowohl für (7) und (17) als auch für verwandte Spezies gefunden wurden^[2]. Das MO-Bild von (12) und der davon abgeleiteten Verbindungen ermöglicht auch, zu erklären, warum die anderen Tautomere von (7), z. B. (7a) oder (7b), nicht gefunden wurden^[41].



Wenn das Radikalkation (12) keinen geeigneten Reaktionspartner findet, ist eine Stabilisierung durch Dimerisierung möglich. Die Struktur des dimeren $S_6N_4^{2+}$ (6) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt^[47]. Das interessanteste Ergebnis ist die lange SS-Bindung (Abb. 12) zwischen den beiden $S_3N_2^+$ -Einheiten. Nimmt man die Werte der Überlappungsintegrale aus Abbildung 7 und verwendet Argumente der Störungstheorie, so kann man zeigen^[41], daß andere mögliche Strukturen für ein Dimer nicht wahrscheinlich sind. Modellrechnungen an $[H_2S_2]_2^{2+}$ ^[41] bestätigen, daß die Bindung zwischen zwei $S_3N_2^+$ -Teilen am besten als elektronenreiche Vier-Zentren-Bindung beschrieben werden



kann. In Abbildung 14 sind die Orbitalenergien der vier Molekülorbitale aufgeführt, die sich aus den vier $3p_z$ -Atomorbitalen an den Schwefelzentren des $[H_2S_2]_2^{2+}$ (18) ergeben. Die daraus resultierenden Linearkombinationen (Abb. 14) verhalten sich wie die irreduziblen Repräsentationen A_g , B_u , A_u und B_g in der Punktgruppe C_{2h} . In unserer Modellannahme (18) sind drei MOs (a_g , b_u , a_u) besetzt, und ein MO (b_g) ist unbesetzt. Für große Werte von R ($>4 \text{ \AA}$) sind die resultierenden MOs analog zu denen zweier isolierter $H_2S_2^+$ -Einheiten. Die beiden Orbitale vom π -Typ (a_g , b_u) und jene vom π^* -Typ (a_u , b_g) haben jeweils ähnliche Energien. Wird der Abstand R zwischen den beiden Einheiten verringert, so wird sowohl das a_g - als auch das a_u -Niveau stabilisiert, während das b_u - und b_g -Orbital stark destabilisiert werden. Es ist interessant, daß bis zu einem Abstand von 3 \AA die positive Steigung der a_g - und a_u -Orbitale größer ist als die negative Steigung der antibindenden Kombinationen. Da die Kern-Kern-Abstoßung bei diesen Abständen noch klein ist, wird die Gesamtenergie erniedrigt, und sie erreicht ein Minimum bei etwa 3 \AA .

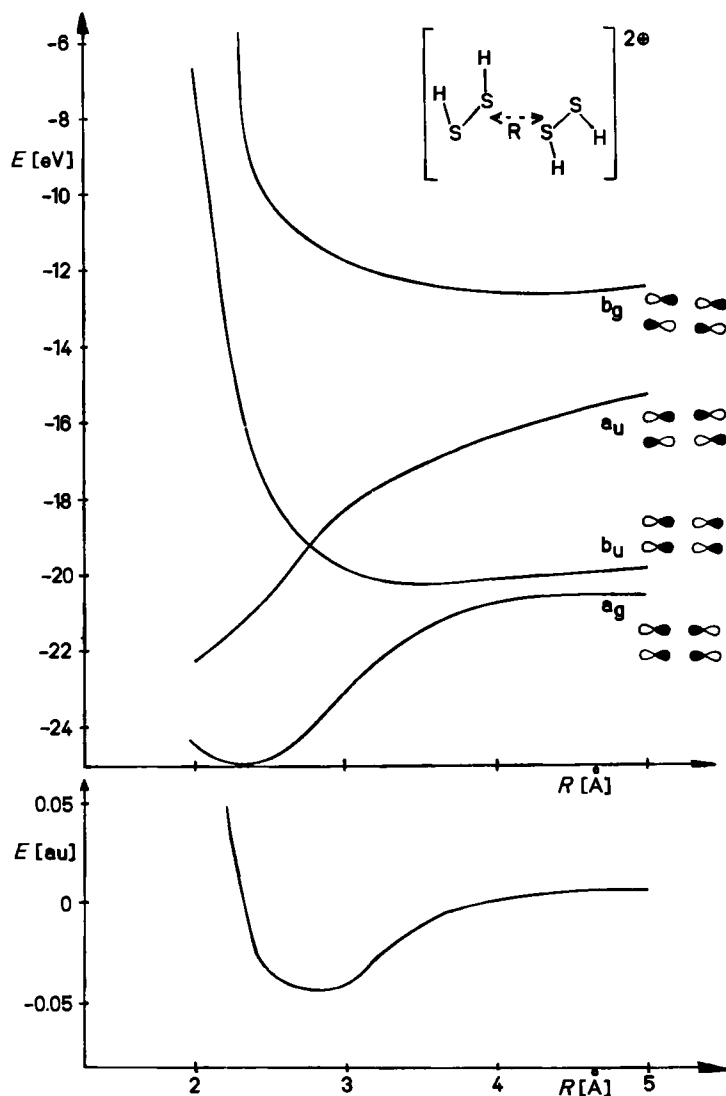
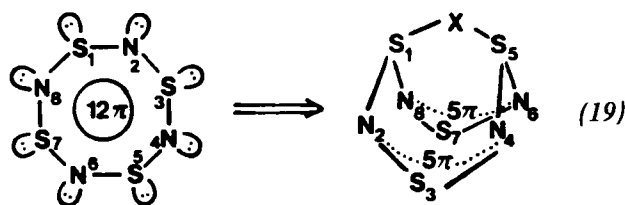


Abb. 14. Energie der höchsten besetzten und der tiefsten unbesetzten MOs von $[\text{H}_2\text{S}_2]_2^{2+}$ als Funktion des Abstandes R (oben) und Gesamtenergie von $[\text{H}_2\text{S}_2]_2^{2+}$ als Funktion von R (unten) nach einer ab-initio-Rechnung.

durch Ersatz einer transannularen SS-Bindung durch ein Stickstoffatom oder ein NSN-Fragment abgeleitet werden. Der auffallendste strukturelle Unterschied zwischen (4) und (13) ist der Abstand S3-S7 [vgl. Abb. 3 und (19)], der 2.73 Å bzw. 4.01 Å beträgt. Auch (14) hat wie (4) mit 2.92 Å einen relativ kleinen S3-S7-Abstand^[53]. Diese strukturellen Unterschiede wurden durch Argumente aus der MO-Theorie erklärt^[54].

Der Ausgangspunkt ist das hypothetische planare S_4N_4 , das in Abschnitt 3.3 diskutiert wurde. Von den zwölf π -Elektronen dieser Spezies werden von zwei gegenüberliegenden Schwefelzentren, z. B. S1 und S5, zwei π -Elektronen zur Bildung einer σ -Bindung mit einem Brückenatom X entnommen. Dadurch verbleiben zehn π -Elektronen für die Zentren N2-S3-N4 und N6-S7-N8 in (19).



Die π -MOs der beiden NSN-Allylgruppen – durch eine EH-Rechnung erhalten^[54] – sind in Abbildung 15 für große (rechts) und kleine (links) S3-S7-Abstände gezeigt. Für große Abstände erwartet man die Energieniveaus zweier getrennter allylischer π -Orbitale; für kleine Abstände läßt sich jedoch eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den MOs, die zu den irreduziblen Repräsentationen A_1 und B_2 gehören, voraussagen. Aufgrund der transannularen Wechselwirkung werden die bindenden Linearkombinationen $1a_1$ und $2a_1$ durch Verkleinerung des Abstandes S3-S7 energetisch erniedrigt, während die antibindenden Linearkombinationen $1b_2$ und $2b_2$ angehoben werden. In Abbildung 15 wurde das $2p_\pi$ -Orbital eines Brückenatoms (z. B. N) hinzugefügt (irreduzible Repräsentation B_2). Aus Gründen der

4.2. Das Tetraschwefeltristickstoff-Kation S_4N_3^+

Nach Röntgen-Untersuchungen liegt S_4N_3^+ (9) ^[7,48] in Salzen als ebener siebengliedriger Ring mit einer S—S-Brücke vor (Abb. 2). Die elektronische Struktur von (9) kann befriedigend durch die Annahme eines 10π -Systems beschrieben werden: schon durch Berücksichtigung der p_π -Orbitale läßt sich das Absorptionsspektrum sehr gut reproduzieren. Die ersten beiden Banden im Elektronenspektrum von S_4N_3^+ können $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergängen zugeordnet werden^[49]. Die errechneten π -Bindungsordnungen passen zu den experimentell bestimmten Abständen und die berechneten π -Elektronendichten stimmen qualitativ mit den Ergebnissen einer ^{15}N -NMR-Untersuchung überein^[50].

5. Bicyclische Strukturen S_4N_5^+ , S_4N_5^+ , S_5N_6

Vor kurzem wurde auch über bicyclische Strukturen in der SN-Chemie berichtet: S_4N_5^+ (4)^[51], S_4N_5^+ (13)^[52] und S_5N_6 (14)^[53]. In Abbildung 3 sind die strukturellen Details zusammengefaßt. Formal können alle drei Strukturen von S_4N_4

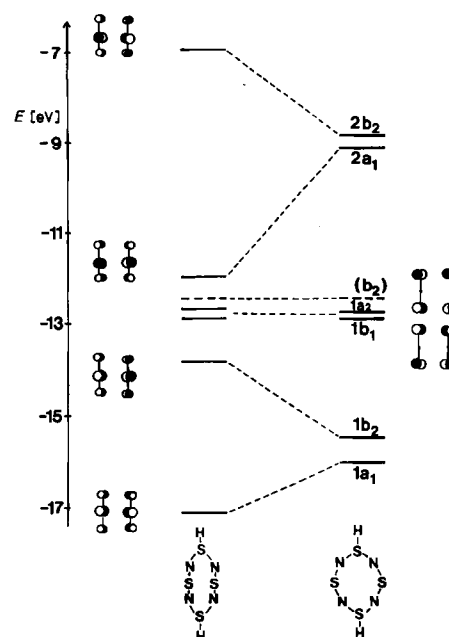
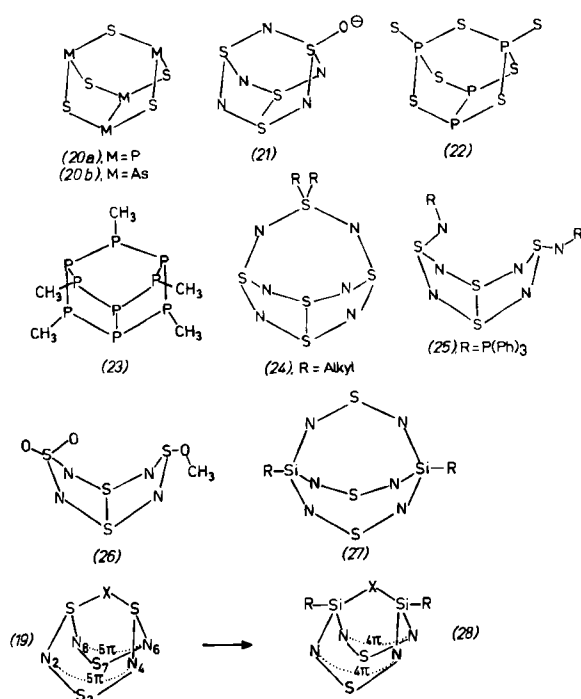


Abb. 15. Energien der π -MOs von Modellverbindung (19) gemäß einer EH-Rechnung für die Abstände S3-S7 = 2.7 Å (links) und S3-S7 = 4 Å (rechts).

Überlappung und der Energiedifferenz der Basisorbitale kann jedoch seine Wechselwirkung mit anderen Orbitalen der gleichen Symmetrie vernachlässigt werden. Das entsprechende Energieniveau ist in Abbildung 15 gestrichelt gezeichnet. Nachdem jetzt für (19) das π -MO-Schema konstruiert wurde, muß es mit den π -Elektronen aufgefüllt werden: Bei (4) steuert die Stickstoffbrücke formal zwei Elektronen bei, bei (13) formal kein Elektron. Daher sind in unserem π -MO-Schema (Abb. 15) für (4) sechs MOs und für (13) fünf MOs besetzt. Die Besetzung von sechs MOs hat eine kleine Aufspaltung zwischen $2a_1$ und $2b_2$ für einen großen S3-S7-Abstand zur Folge. Das bedeutet einen Triplett-Grundzustand und daher eine instabile Struktur. Eine kleine Störung in Richtung eines kürzeren S3-S7-Abstands vergrößert die HOMO-LUMO-Aufspaltung^[55] und führt insgesamt zu einer Stabilisierung. Das erklärt den kurzen Abstand in (4). Eine Besetzung von fünf MOs (Kation) bedeutet für einen kurzen S3-S7-Abstand eine kleine, für einen großen S3-S7-Abstand aber eine große HOMO-LUMO-Aufspaltung. Zusätzlich zu diesem elektronischen Effekt kommt ein kleinerer Kern-Kern-Abstoßungsterm für große S3-S7-Abstände. Beide Effekte verschieben das Energieminimum des Kations zu einer Struktur mit großen S3-S7-Abständen. Die π -MO-Schemata, die für (4) und (13) diskutiert wurden, können verallgemeinert werden: eine stabile Käfig-Struktur mit kurzen S3-S7-Abständen existiert dann, wenn die Brücke X in (19) hochliegende, besetzte Orbitale (z. B. N^\ominus , O, S, CR_2 , C_2H_2 , NSN, $C_3H_3^\ominus$...) enthält. Strukturen mit langen S3-S7-Bindungen werden vorausgesagt, wenn das Brückenatom oder die überbrückende Gruppe tiefliegende, unbesetzte Orbitale hat (z. B. N^\oplus , CR^\oplus , BR, $C_3H_3^\oplus$, NSN $^{2\oplus}$). Beispiele, die in dieses Schema passen, sind (14)^[53], β - P_4S_5 (20a)^[56], As_4S_5 (20b)^[57], $S_4N_5O^\ominus$ (21)^[58], P_4S_7 (22)^[59], $P_9(CH_3)_5$ (23)^[60] sowie



Strukturen mit elektronenreichen Substituenten an S1 und S5, z. B. die Verbindungen (24)–(26)^[61–63]. Ersetzt man die Brückenkopf-Schwefelatome in (19) durch tetravalente

Atome der vierten Gruppe wie C oder Si, dann enthalten die beiden π -Fragmente N2-S3-N4 und N6-S7-N8 zusammen nur acht π -Elektronen, da die Brückenkopfszentren, z. B. in (28), keine π -Elektronen beisteuern. Danach sollte das π -System in (27) zwei Elektronen weniger enthalten als das in (14). Folglich wird – anders als für (14) – für (27) eine „lange“ S3-S7-Bindung erwartet; dies wird durch das Experiment bestätigt^[63].

6. Ausblick

Unsere Kenntnisse der Reaktionen von SN-Verbindungen beruhen im wesentlichen auf isolierten kristallinen Produkten, die Röntgen-Strukturuntersuchungen zugänglich sind. Diese Einschränkung ermöglicht oft keine vollständige Einsicht in das tatsächliche Reaktionsgeschehen, und daher bleiben notwendigerweise viele Reaktionen unverständlich. Die weitaus meisten SN-Verbindungen sind aus S_4N_4 hergestellt worden (Abb. 1). Die Produkte, die bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten wurden, deuten auf kleinere Zwischenprodukte bei diesen Reaktionen hin. Ein vielversprechender Schritt nach vorn war die Isolierung und Charakterisierung eines zentralen Zwischenprodukts, des S_4N^\ominus , durch Chivers et al.^[64]

Ein anderer, aussichtsreicher Zugang zu neuen SN-Ringen ist von mehreren Arbeitsgruppen^[2a, 9a, 35, 51, 66] erschlossen worden. Dabei werden größere Systeme aus kleineren Fragmenten mit geeigneten Abgangsgruppen hergestellt.

Die ^{15}N -NMR-Spektroskopie (FT-Technik) ermöglicht es, den Verlauf und die Kinetik von Reaktionen spektroskopisch zu verfolgen. Damit lassen sich die wichtigsten Reaktionsprodukte charakterisieren^[67]. Ergänzend dazu sind Molekülorbitalrechnungen von Potentialflächen cyclischer und offenkettiger SN-Verbindungen notwendig, um den Reaktionsweg und die Strukturen der wichtigsten Intermediate aufzuklären. Die hier vorgestellten Resultate zeigen, daß man heute in der Lage ist, diese Systeme mit MO-Methoden angemessen zu behandeln. Erste Berechnungen der Energiepotentialflächen kleiner SN-Moleküle^[64, 65] rechtfertigen diesen Optimismus.

Ein weiteres Problem, das noch zu lösen ist, ist die MO-theoretische Deutung der Korrelation zwischen Bindungslänge und Koordinationszahl sowie zwischen Bindungslänge und Bindungswinkel, die kürzlich in mehreren Laboratorien gefunden wurden^[2a, 39]. Weiterhin sind detailliertere Untersuchungen der Elektronenspektren der meisten SN-Verbindungen notwendig. An den Ergebnissen sollte sich die Effizienz der theoretischen Modelle prüfen lassen.

Die Rolle der 3d-Orbitale für die Bindung in cyclischen SN-Verbindungen wurde in diesem Beitrag im wesentlichen aus zwei Gründen nicht berücksichtigt: 1) die qualitativen Erklärungen der Strukturen werden durch die Einbeziehung von 3d-Orbitalen am Schwefel nicht verbessert. 2) Genaue Rechnungen zeigen bei kleinen Schwefel-Stickstoff-Systemen, daß der 3d-Orbital-Anteil an der Bindung klein ist.

Die eigenen Arbeiten begannen in Basel, wo sie von Professor E. Heilbronner großzügig unterstützt und stimuliert wurden. Herrn R. Bartetzko, der die meisten Rechnungen ausgeführt hat, bin ich sehr zu Dank verpflichtet. Für finanzielle Un-

Eingegangen am 17. März 1981 [A 366]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Wolfram Sander, Heidelberg

- [1] M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen. Akademie-Verlag, Berlin 1957; M. Becke-Goehring, *Prog. Inorg. Chem.* 1, 207 (1959).
- [2] a) Übersichten: H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 91, 112 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 91 (1979); b) A. J. Banister, *MTP Int. Rev. Sci. Ser.* 2, Inorg. Chem. 3, 41 (1975).
- [3] a) E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968; b) M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.
- [4] E. Hückel, *Z. Phys.* 70, 204 (1931).
- [5] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6358 (1975).
- [6] J. Bojes, T. Chivers, W. G. Laidlaw, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4517 (1979).
- [7] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 333, 314 (1964).
- [8] a) A. J. Banister, P. J. Dainty, A. C. Hazell, R. G. Hazell, J. G. Lomberg, *Chem. Commun.* 1969, 1187; A. C. Hazell, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* 26, 1987 (1972); A. J. Banister, H. G. Clarke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2661; b) U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [9] a) H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B* 31, 680 (1976); b) A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 928.
- [10] A. J. Banister, *Nature, London, Phys. Sci.* 237, 92 (1972); B. M. Gimarc, N. Trinajstić, *Pure Appl. Chem.* 52, 1443 (1980).
- [11] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [12] M. Kertész, S. Suhai, A. Azman, D. Kocjan, A. I. Kiss, *Chem. Phys. Lett.* 44, 53 (1976); D. R. Salahub, R. P. Messmer, *J. Chem. Phys.* 64, 2039 (1976); M. P. S. Collins, B. J. Duke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 707; J. A. Jafri, M. D. Newton, T. A. Pakkanen, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 66, 5167 (1977); P. W. Deutsch, L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* 51, 125 (1977); A. Karpfen, P. Schuster, J. Petkov, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* 68, 3884 (1978).
- [13] a) R. R. Adkins, A. G. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1383 (1978); b) T. Yamabe, K. Tanaka, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 81, 727 (1977); c) R. D. Harcourt, *Inorg. Nucl. Chem.* 39, 237 (1977).
- [14] C. Edmiston, K. Rüdenberg, *Rev. Mod. Phys.* 35, 457 (1963).
- [15] J. Sharma, D. S. Downs, Z. Iqbal, F. J. Owens, *J. Chem. Phys.* 67, 3045 (1977).
- [16] a) D. C. Frost, M. R. LeGeyt, N. L. Paddock, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 217; b) R. H. Findlay, M. H. Palmer, A. J. Downs, R. G. Egdell, R. Evans, *Inorg. Chem.* 19, 1307 (1980).
- [17] M. Gregory, *J. Pharm.* 21, 315 (1835).
- [18] G. S. Lu, J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 818 (1944).
- [19] D. Clark, *J. Chem. Soc.* 1952, 1615; B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* 16, 891 (1963).
- [20] R. Gleiter, *J. Chem. Soc. A* 1970, 3174.
- [21] a) M. S. Gopinathan, M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* 53, 1343 (1975); b) A. G. Turner, F. S. Mortimer, *Inorg. Chem.* 5, 906 (1966); P. Cassoux, J.-F. LaBarre, *J. Mol. Struct.* 13, 405 (1972).
- [22] W. R. Salaneck, J. W. Lin, A. Paton, C. B. Duke, G. P. Ceasar, *Phys. Rev. B* 13, 4517 (1976).
- [23] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* 5, 775 (1952).
- [24] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 34, 1326 (1978).
- [25] M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 6, 1906 (1967).
- [26] D. Neubauer, J. Weiss, *Z. Anorg. Chem.* 303, 28 (1960).
- [27] A. Gieren, B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 119 (1978).
- [28] U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* 35, 855 (1980).
- [29] U. Thewalt, *Angew. Chem.* 88, 807 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 765 (1976); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462, 221 (1980).
- [30] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.
- [31] R. Gleiter, R. Bartetzko, unveröffentlichte Ergebnisse mit Hilfe der MNDO-Methode [32] und *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [32] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. Rzepa, *ibid.* 100, 3607 (1978).
- [33] R. J. Gillespie, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 253.
- [34] D. Wenkert, PhD-Thesis, Harvard 1979.
- [35] O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* 83, 882 (1971); 84, 585 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 812 (1971); 11, 529 (1972).
- [36] N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle, G. B. Street, *Inorg. Chem.* 18, 2235 (1979).
- [37] R. Bartetzko, R. Gleiter, *Inorg. Chem.* 17, 995 (1978).
- [38] S. Masamune, N. Darby, *Acc. Chem. Res.* 5, 272 (1972), zit. Lit.
- [39] A. J. Banister, J. A. Durrant, *J. Chem. Res.* 1978, 1910.
- [40] R. Zahradnik, A. J. Banister, H. G. Clarke, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 998 (1973).
- [41] R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* 35, 1166 (1980).
- [42] D. Chapman, A. G. Massey, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1291 (1962); D. A. C. McNeil, M. Murray, M. C. R. Symmons, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1019; J. R. W. Warn, D. Chapman, *Spectrochim. Acta* 22, 1371 (1966).
- [43] S. A. Lipp, J. J. Chang, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 9, 1970 (1970).
- [44] a) R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* 53, 3147 (1975); b) D. B. Adams, A. J. Banister, D. T. Clark, D. Kilcast, *Int. J. Sulfur Chem. A* 1, 143 (1971).
- [45] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [46] A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 5, 1767 (1966).
- [47] A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10, 647 (1976); B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 113, 226 (1980); U. Thewalt, M. Burger, *Z. Naturforsch. B* 36, 293 (1981).
- [48] A. W. Cordes, R. F. Kruh, E. K. Gordon, *Inorg. Chem.* 4, 681 (1965); B. Kruss, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Chem.* 388, 158 (1972); T. N. Guru-Row, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 17, 1670 (1978).
- [49] D. A. Johnson, G. D. Blyholder, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* 4, 1790 (1965); P. Friedman, *ibid.* 8, 6921 (1969).
- [50] N. Logan, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 4, 1508 (1965).
- [51] W. Flues, O. J. Scherer, J. Weiss, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 88, 411 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 379 (1976).
- [52] T. Chivers, L. Fielding, W. G. Laidlaw, M. Trsic, *Inorg. Chem.* 18, 3379 (1980).
- [53] T. Chivers, J. Proctor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 642; H. W. Roesky, M. N. Sudheendra Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 112, 3531 (1979).
- [54] R. Bartetzko, R. Gleiter, *Chem. Ber.* 113, 1138 (1980).
- [55] R. G. Pearson: Symmetry Rules for Chemical Reactions. Wiley, New York 1976.
- [56] A. M. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 31, 2738 (1975).
- [57] H. J. Whitefield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1740.
- [58] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, *Chem. Ber.* 109, 3441 (1976).
- [59] A. Vos, H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 8, 217 (1955); 9, 92 (1956).
- [60] M. Baudler, Y. Aktaly, J. Hahn, E. Dürr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473, 20 (1981).
- [61] W. S. Sheldrick, M. N. Sudheendra Rao, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 19, 538 (1980); H. W. Roesky, C. Graf, M. N. Sudheendra Rao, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 91, 846 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 780 (1979).
- [62] J. Bojes, T. Chivers, A. W. Cordes, G. Maclean, R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* 20, 16 (1981).
- [63] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel, H. J. Korte, *Chem. Ber.* 114, 201 (1981).
- [64] T. Chivers, W. G. Laidlaw, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5773 (1980).
- [65] R. Gleiter, R. Bartetzko, *Z. Naturforsch. B* 36, 492 (1981).
- [66] W. Lidy, W. Sundermeyer, W. Verbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 228 (1974).
- [67] T. Chivers, R. T. Oakley, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Inorg. Chem.* 20, 914 (1981).