

- 8a** (140°C): m/z (%): 611 (6) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P} \rightarrow \text{Cr}]^+$, 574 (7) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P}]^+$, 559 (8) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P}-\text{CH}_3]^+$; **8b** (130°C): m/z (%): 758 (6) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P} \rightarrow \text{W}]^+$, 574 (4) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P}]^+$, 559 (6) $[(\text{N}_3\text{N})\text{W} \equiv \text{P} - \text{CH}_3]^+$.
- [13] R. R. Schrock, persönliche Mitteilung; J. A. Johnson-Carr, N. Zanetti, R. R. Schrock, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] Daten zu den Röntgenstrukturanalysen: übereinstimmende Angaben: IPDS der Firma Stoe; Mo_{Ka} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), $T = 200(1) \text{ K}$, es wurden keine Absorptionskorrekturen durchgeführt; Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit dem Reitermodell isotrop verfeinert. **1b**: $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{Si}_3\text{W}$, $M_r = 579.07$, Kristallgröße $0.30 \times 0.18 \text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $\text{P}a\bar{3}$ (Nr. 205); $a = 17.220(2) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5106.2(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.507 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 47.76 \text{ cm}^{-1}$, 1687 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 1494 beobachtet mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 76 Parameter, $R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0958$. – **6**: $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{AsN}_4\text{Si}_3\text{W}$, $M_r = 618.54$, Kristallgröße $0.38 \times 0.38 \times 0.15 \text{ mm}^3$, kubisch, Raumgruppe $\text{P}a\bar{3}$ (Nr. 205); $a = 17.255(2) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5137.4(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.599 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 59.21 \text{ cm}^{-1}$, 2080 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$), 1785 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 76 Parameter, $R1 = 0.0402$, $wR2 = 0.1063$. – **8b**: $\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_6\text{N}_8\text{W}_3 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $M_r = 1629.34$, Kristallgröße $0.2 \times 0.08 \times 0.08 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$ (Nr. 14); $a = 11.587(2)$, $b = 16.700(3)$, $c = 16.971(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.21(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3258(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.661 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 54.87 \text{ cm}^{-1}$, 6088 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), 4939 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$; 294 Parameter, $R1 = 0.0487$, $wR2 = 0.1278$. – Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86[29], SHELXL-93[29] und Schakal-92. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405518, CSD-405519 und CSD-405520 angefordert werden.
- [15] F. A. Cotton, D. J. Dahrensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4440–4442.
- [16] E. Fluck, P. Kuhn, A. Müller, H. Böggel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 13–22.
- [17] Die Strukturompflizierungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE in der RI-J-Näherung durchgeführt (K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660). Wegen der Definition des B-P86-Dichtefunktionalen siehe A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; *ibid.* **1986**, *34*, 7046. Das Akronym SVP bezeichnet TURBOMOLE-Split-Valence Basissätze, die um je einen Satz von Polarisationsfunktionen erweitert wurden. Vgl. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Für die Elemente W und Sb wurden quasirelativistische Pseudopotentielle eingesetzt (D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431). Die zugehörigen SVP-Basissätze, für W und Sb optimiert von F. Weigend, K. Eichhorn und R. Ahlrichs, sind noch unveröffentlicht.
- [18] Auch mit der MP2/SVP-Näherung (zweite Ordnung der Moller-Plesset-Störungstheorie) wird diese Bindung deutlich zu lang erhalten (SiMe_3 in **2b** durch Me ersetzt).
- [19] D_2 -symmetrisches $(\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, entsprechend den Strukturen von $[\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2$ (vgl. G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 9–22) und $[\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2(\text{dme})_2$ im Kristall (vgl. G. Becker, C. Witthauer, *ibid.* **1982**, *492*, 28–36). In der analogen Antimonverbindung sind die Koordinationsverhältnisse zwar ähnlich, doch anstelle eines Dimers liegt ein Polymer vor (vgl. G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *ibid.* **1982**, *492*, 15–27).
- [20] Tatsächlich fällt LiCl bei der Reaktion (c) als Festkörper an.
- [21] Der Energieunterschied zwischen Hexamer und Tetramer wird zu 4.5 kJ pro mol LiSiMe_3 berechnet (B-P86/SVP). Vom Hexamer ist eine Kristallstrukturanalyse bekannt: T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593–7594; W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769–3774.
- [22] Solange Solvatation und Aggregation der Lithiumverbindungen bei Edukten und Produkten in ähnlicher Weise berücksichtigt sind, wird die berechnete Reaktionsenergie durch solche Effekte wenig beeinflusst. Insbesondere sollten relative Reaktionsenergien für die möglichen Pnictid-Liganden E zuverlässig sein, da sich Fehler betreffend die Lithiumaggregation dann noch besser kompensieren.
- [23] Für eine kompakte Definition des B3-LYP-Dichtefunktionalen siehe C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277. Unsere entsprechenden Rechnungen wurden mit TURBOMOLE ausgeführt (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölbel, *ibid.* **1989**, *162*, 165; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346).
- [24] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379; M. Scheer, U. Becker, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1994**, *93*–94, 391–392; M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257; M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3.
- [25] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7311–7325. Ein PESHO ist ein Paar atomar lokalisierte Hybridorbitale $|\text{A}, \text{R}_A; \tilde{h}\rangle$ und $|\text{B}, \text{R}_B; \tilde{h}\rangle$. Atomar lokalisiert heißt hier, daß die Funktionen $|\text{A}, \text{R}_A; \tilde{h}\rangle$ und $|\text{B}, \text{R}_B; \tilde{h}\rangle$ vollständig innerhalb der Räden R_A bzw. R_B bezüglich der Atomkerne A bzw. B liegen. PESHOs werden so bestimmt, daß sie folgende Bedingung erfüllen: Die Elektronendelokalisierung zwischen den atomaren Umgebungen der Kerne A und B soll durch möglichst wenige PESHOs ($h = 1, 2, 3, \dots$) möglichst vollständig beschrieben werden (im Sinne einer Approximation des Einelektronendichtoperators). Dabei ist jedes PESHO ($|\text{A}, \text{R}_A; \tilde{h}\rangle$, $|\text{B}, \text{R}_B; \tilde{h}\rangle$) durch eine Zahl $\eta_{\text{h}}(\text{A}, \text{R}_A; \text{B}, \text{R}_B)$ mit $0 \leq \eta_{\text{h}}(\text{A}, \text{R}_A; \text{B}, \text{R}_B) \leq 2$ der zwischen $|\text{A}, \text{R}_A; \tilde{h}\rangle$ und $|\text{B}, \text{R}_B; \tilde{h}\rangle$ delokalisierten Elektronen charakterisiert. Die Zahl der zu einem Atompaar A, B existierenden PESHOs mit signifikant von Null verschiedenen Werten $\eta_{\text{h}}(\text{A}, \text{R}_A; \text{B}, \text{R}_B)$ weist also auf die Zahl der kovalenten Bindungen zwischen A und B hin; die Zahlenwerte η_{h} definieren das Ausmaß des entsprechenden Delokalisierungssphänomens. In Tabelle 4 angegeben sind die $\eta_{\text{h}}(\text{A}, \text{R}_A; \text{B}, \text{R}_B)$ -Werte für $\text{R}_A = \text{R}_B = 60, 80, 100$ und 120 pm .
- [26] Der bindungstheoretischen Analyse wurden die Kohn-Sham-Orbitale aus den B-P86/SVP-Rechnungen zugrunde gelegt. Rückschlüsse auf die Art der Elektronendelokalisierung mögen dann nur insoweit akzeptabel sein, als elektronische Korrelationen von untergeordneter Bedeutung sind.
- [27] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 105–108.
- [28] G. Becker, G. Gutekunst, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113–129.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

Große Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen: Synthese der Schwefelimid S_nNH ($n = 8, 9, 11$) und Strukturen von S_8NH und S_9NH^{**}

Ralf Steudel*, Klaus Bergemann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

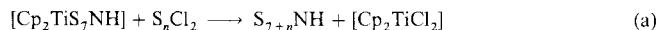
Schwefelhomocyclen S_n wurden in großer Zahl rein hergestellt (mit $n = 6–13, 15, 18, 20$) und in den meisten Fällen röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[1, 2]. Auch die Strukturen von Verbindungen mit S_nC -Ringen ($n = 2, 5–8, 11$) als Grundgerüst sind bekannt^[3]. Von den denkbaren stickstoffhaltigen S_nN -Ringen ist bisher nur S_7NH bekannt, das einen dem S_8 ähnlichen kronenförmigen Ring^[4] bildet und von dem viele organisch substituierte Derivate S_nNR hergestellt wurden^[5]. Bis-her wurden weder S_5NH , S_6NH noch S_{11}NH hergestellt noch in Reaktionsgemischen identifiziert, was wahrscheinlich an fehlenden Synthesemethoden liegt. Es wurde auch vermutet, daß andere als achtgliedrige Ringe in Gegenwart von basischen N-Atomen nicht existenzfähig sein würden, da z. B. Ammoniak und Amine die Umwandlung von S_6 , S_7 und S_{12} in S_8 katalysieren. Wir berichten hier über die Herstellung der neuen Schwefelimide S_8NH , S_9NH und S_{11}NH unter Verwendung des kürzlich von uns hergestellten Titanocenkomplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-S}_5)\text{NH}]$ **1** ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), der aus $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ und S_7NH

* Prof. Dr. R. Steudel, Dr. K. Bergemann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-6519
E-mail: steudel@wap0204.chem.tu-berlin.de

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-14195 Berlin

** Schwefelverbindungen, 196. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 195. Mitteilung: Lit. [1].

zugänglich ist^[6] und in der Schwefel-Stickstoff-Chemie eine ähnliche Bedeutung erlangen könnte wie $[\text{Cp}_2\text{TiS}_5]$ in der Chemie des elementaren Schwefels. Mit den Chlorsulfanen SCl_2 und S_2Cl_2 reagiert **1** bei 20°C in Dichlormethan nach Gleichung (a) zu Octa- bzw. Nonaschwefelimid.



$n = 1, 2$

Zur Synthese von Undecaschwefelimid S_{11}NH wurde **1** mit $\text{S}_6(\text{CN})_2$ ^[7] umgesetzt, das dabei als $\text{S}_4(\text{SCN})_2$ reagierte [Gl. (b)].



Das Nebenprodukt $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2]$ enthält den Pseudohalogenliganden N-gebunden, wie sich bei einem Vergleich von Farbe und IR-Spektrum mit einer anders hergestellten Probe^[8] ergab. Die drei neuen Schwefelimide sind blaßgelbe, kristalline Feststoffe, die sich in Kohlendisulfid gut, in *n*-Hexan schlecht lösen. Bei -22°C im Dunkeln sind alle drei Verbindungen wochenlang unzersetzt haltbar: Bei 25°C im diffusen Tageslicht hält sich S_8NH etwa 1 Woche, S_9NH etwa 4 Tage und S_{11}NH mehrere Wochen. Zersetzungprodukte sind S_8 und S_7NH . Beim Schmelzen (S_8NH 85°C , S_9NH $84\text{--}90^\circ\text{C}$, S_{11}NH 117°C) zersetzen sich die Verbindungen rasch. Außer durch korrekte Elementaranalysen wurden die drei Imide durch HPLC-Analyse, IR-, Raman- und Massenspektren charakterisiert. Die Schwingungsspektren sind so charakteristisch und so deutlich von denen des S_7NH ^[9] verschieden, daß sie zur Identifizierung dieser Verbindungen dienen können (Tabelle 1). Besonders im Bereich $400\text{--}525\text{ cm}^{-1}$, in dem die nichtebene SNH-Deformationsschwingung (γ) und die SS-Valenzschwingungen liegen^[9], sind die Spektren sehr unterschiedlich, was einerseits auf die unterschiedliche Zahl von SS-Bindungen und andererseits auf die geometrieabhängige Kopplung zwischen den symmetrischen SS-Schwingungen und der γ -SNH-Schwingung zurückzuführen ist. Die EI-Massenspektren enthielten die Signale der Molekülionen, die bei S_8NH hohe und bei S_9NH und S_{11}NH sehr geringe Intensität aufwiesen. Daneben traten lediglich Fragmente der Art S_n^+ , S_nNH^+ und S_nN^+ auf.

Bei der chromatographischen Trennung mittels Umkehrphasen-HPLC^[10] verhalten sich die drei neuen Verbindungen wie die Glieder einer homologen Reihe: Die Logarithmen der Kapazitätsfaktoren k' ($k' = t_R - t_0/t_0$) hängen linear von der Zahl n der Schwefelatome im Molekül ab^[11]. Dadurch läßt sich die Retentionszeit t_R für das noch unbekannte S_{10}NH durch Interpolation berechnen. Tatsächlich trat in Chromatogrammen der nach Gleichung (a) und (b) erhaltenen Reaktionslösungen auch

ein Signal bei der für dieses Molekül berechneten Retentionszeit auf. Daraus kann man schließen, daß die Imide S_nNH eine ähnliche homologe Reihe bilden wie die Homocyclen S_n . Für die reinen Substanzen wurde jeweils nur ein Signal beobachtet.

Oktaschwefelimid S_8NH wurde aus einem $\text{CS}_2\text{-CHCl}_3$ -Gemisch in Form nadelförmiger, schwach gelblicher Einkristalle erhalten. Einer bei -85°C durchgeföhrten Röntgenstrukturanalyse^[12] zufolge ist das Molekül unsymmetrisch (Punktgruppe C_1), und weist eine Konformation auf, die der des homocyclischen Nonaschwefels ähnelt (Abb. 1). Das Motiv von S_8NH , die Vorzeichenfolge der Torsionswinkel im Ring, ist $++--++-+ -$ und entspricht damit dem von S_9 ^[7]. Die Werte der Torsionswinkel liegen im Bereich von 70.0 bis 114.6° . Da auch im Komplex **1** diese Konformation vorliegt, kann man schließen, daß die Strukturen dieser neungliedrigen Ringe nicht von intermolekularen Wechselwirkungen dominiert sind. Die SS- und SN-Kernabstände von S_8NH liegen im erwarteten Bereich, die Position des H-Atoms wurde berechnet.

Nonaschwefelimid S_9NH wurde durch Umkristallisation aus einem $\text{CS}_2\text{-CHCl}_3$ -Gemisch in Form klarer, schwach gelblicher, prismatischer Einkristalle erhalten, die bei -150°C röntgenstrukturanalytisch^[12] charakterisiert wurden. Die Struktur besteht aus zehngliedrigen Heterocyclen, zwischen denen nur van-der-Waals-Kontakte und keine Wasserstoffbrücken bestehen. Die Moleküle besetzen Lagen der Symmetrie C_s . Die Konformation des Rings ist von der des S_{10} -Moleküls (Symmetrie D_2)^[13] verschieden und durch das Motiv $+-+-+-+--+$ charakterisiert (Abb. 2). Damit ähnelt S_9NH dem S_8 -Ring ($+-+-+-+--+$), in den eine SNH-Einheit eingefügt wurde. Als Folge dieser Insertion weiten sich die Torsionswinkel τ an den Bindungen $\text{S}_1\text{-S}_2$, $\text{S}_1'\text{-S}_2'$, $\text{S}_3\text{-S}_4$ und $\text{S}_3'\text{-S}_4'$ von 99° in S_8 auf $120 \pm 1^\circ$ auf, während sich die übrigen

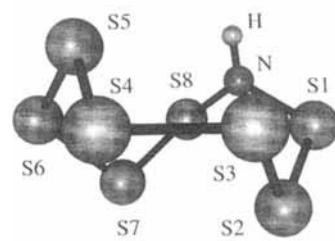


Abb. 1. Struktur von S_8NH im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Valenz- sowie Torsionswinkel [$^\circ$]: $\text{S}_1\text{-S}_2$ 206.5(3), $\text{S}_2\text{-S}_3$ 206.7(2), $\text{S}_3\text{-S}_4$ 205.5(2), $\text{S}_4\text{-S}_5$ 206.6(2), $\text{S}_5\text{-S}_6$ 206.5(2), $\text{S}_6\text{-S}_7$ 204.6(2), $\text{S}_7\text{-S}_8$ 204.5(2), $\text{S}_8\text{-N}$ 170.4(5), $\text{N}\text{-S}_1$ 172.0(5); $\text{N}\text{-S}_1\text{-S}_2$ 108.8(2), $\text{S}_1\text{-S}_2\text{-S}_3$ 104.1(1), $\text{S}_2\text{-S}_3\text{-S}_4$ 106.7(8), $\text{S}_3\text{-S}_4\text{-S}_5$ 105.43(9), $\text{S}_4\text{-S}_5\text{-S}_6$ 107.4(1), $\text{S}_5\text{-S}_6\text{-S}_7$ 107.21(7), $\text{S}_6\text{-S}_7\text{-S}_8$ 106.5(1), $\text{S}_7\text{-S}_8\text{-N}$ 106.2(2), $\text{S}_8\text{-N}\text{-S}_1$ 121.9(3); $\text{N}\text{-S}_1\text{-S}_2\text{-S}_3$ 72.6(2), $\text{S}_1\text{-S}_2\text{-S}_3\text{-S}_4$ 110.6(1), $\text{S}_2\text{-S}_3\text{-S}_4\text{-S}_5$ 80.1(1), $\text{S}_3\text{-S}_4\text{-S}_5\text{-S}_6$ 114.61(9), $\text{S}_4\text{-S}_5\text{-S}_6\text{-S}_7$ 68.0(1), $\text{S}_5\text{-S}_6\text{-S}_7\text{-S}_8$ 68.5(1), $\text{S}_6\text{-S}_7\text{-S}_8\text{-N}$ 77.6(2), $\text{S}_7\text{-S}_8\text{-N}$ 74.5(3), $\text{S}_8\text{-N}\text{-S}_1\text{-S}_2$ 75.1(3).

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren der kristallinen Schwefelimide S_nNH ($n = 7, 9, 11$) im Bereich $400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; Werte in Klammern sind relative Intensitäten bezogen auf die stärkste Linie im Gesamtspektrum (Raman: $15\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) [a].

S_8NH [9]		S_8NH		S_9NH		S_{11}NH		Zuordnung nach Lit. [9]
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3270(m)	3258(m)	3258(m)	3259(7)	3272(m)	3274(2)	3305(w)	3307(1)	$\nu(\text{NH})$
1274(vw)		1302(w)	1302(2)			1270(vw)	1270(1)	$\delta(\text{SNH})$
816(vs)		797(vs)	795(1)	834(vs)	839(1)	797(vs)	792(1)	$\nu_{as}(\text{SN})$
694(w)		729(w)	730(4)	692(w)	700(1)			$\nu_s(\text{SN})$
522(w)		521(vs)	519(1)					
500(m)	496(m)		480(6)	485(m)	483(40)			
	473(s)	468(vw)	470(100)	476(m)	475(8)	467(sh)	470(sh)	ν (SS) z.T. gekoppelt mit $\gamma(\text{SNH})$
456(s)	456(m)	460(w)	462(8)	463(vw)	461(30)	461(m)	461(100)	
			450(54)	449(m)	447(7)		450(40)	
427(s)	424(w)	442(m)	443(10)	426(m)	428(24)	434(m)	435(12)	
		427(vw)	427(19)			422(m)		
			413(21)					

[a] IR: KBr-Preßlinge. Probentemperatur: 25°C . ν = Valenz-, δ = Deformations-, γ = nichtebene Deformationsschwingung.

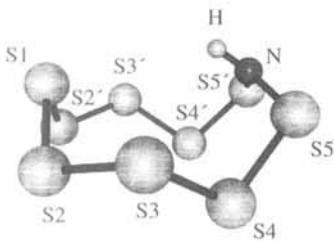


Abb. 2. Struktur von S_9NH im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Valenz- sowie Torsionswinkel [$^\circ$]: S1-S2 207.4(3), S2-S3 204.2(3), S3-S4 206.6(3), S4-S5 205.2(3), S5-N 167.1(5), N-H 85(13); S2-S1-S2 103.2(2), S1-S2-S3 109.8(1), S2-S3-S4 107.3(1), S3-S4-S5 103.2(1), S4-S5-N 109.3(3), S5-N-S5' 124.0(6), S5-N-H 116(2); S2'-S1-S2-S3 120.9(1), S1-S2-S3-S4 - 86.1(1), S2-S3-S4-S5 119.1(1), S3-S4-S5-N - 81.1(3), S4-S5-N-S5' - 85.0(6).

und S_9NH . Daraus kann man schließen, daß es auch möglich sein sollte, in Analogie zu S_{13} , S_{15} , S_{18} und S_{20} weitere, noch schwefelreichere Imide herzustellen. Da die Chemie der cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen bisher von kleinen Ringgrößen dominiert war, eröffnen die vorgestellten Synthesen auch unter Verwendung anderer Reagenzien den Zugang zu einem neuen Bereich der SN-Chemie.

Experimentelles

S_8NH : 198 mg (0.47 mmol) 1, gelöst in 200 mL Dichlormethan, werden tropfenweise und unter Röhren bei Raumtemperatur mit 2.8 mL einer 0.157 M Lösung von SCl_2 (0.44 mmol) in CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Kohlendisulfid gelöst und die Lösung bei $-22^\circ C$ 2 h gelagert. Der Niederschlag von $[Cp_2TiCl_2]$ wird abfiltriert, die Lösung nach Zugabe von etwas Kieselgel kurz gerührt und erneut filtriert. Durch Einengen des Filtrats auf ca. 50%, Zugabe von *n*-Hexan bis zur Trübung und Kühlung auf $-22^\circ C$ wird S_8NH ausgefällt. Man kristallisiert aus $CS_2/CHCl_3$ (1/1) um und erhält 41 mg (33% bezogen auf SCl_2/S_8NH).

S_9NH : Die Synthese wird analog zu der von S_8NH mit 350 mg (0.84 mmol) 1, 0.06 mL (0.75 mmol) S_2Cl_2 und 370 mL CH_2Cl_2 durchgeführt. Ausbeute: 123 mg (54% bezogen auf S_2Cl_2).

$S_{11}NH$: Die Synthese wird analog zu der von S_8NH mit 372 mg (0.9 mmol) 1, 197 mg (0.8 mmol) $S_6(CN)_2$ und 390 mL CH_2Cl_2 durchgeführt. Ausbeute: 90.5 mg (31% bezogen auf $S_6(CN)_2$) [17].

Eingegangen am 31. Mai,
ergänzte Fassung am 11. Juli 1996 [Z 9179]

Stichworte: Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] R. Steudel, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *30*, 226.
- [2] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 149; R. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1.
- [3] CS_{11} -Ring: R. Steudel, V. Münchow, J. Pickardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1594; CS_8 -Ring: N. Takeda, N. Tokitoh, T. Imakubo, M. Goto, R. Okazaki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1995**, *68*, 2757; CS_n-Ring: W. Lutz, T. Pilling, G. Rihs, H. R. Wasepe, T. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5457; CS_6 - und CS_7 -Ring: F. Fehér, J. Lex, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 103; F. Fehér, K.-H. Linke, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 1485; CS_2 -Ring: A. Ishii, T. Akasaka, T. Maruta, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 777.
- [4] H.-J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 43.
- [5] H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, **1980**; T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 793.
- [6] K. Bergemann, M. Kustos, P. Krüger, R. Steudel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1481; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 1330.
- [7] R. Steudel, K. Bergemann, J. Buschmann, P. Luget, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2184.

- [8] I. Jibril, S. T. Abu-Orabi, S. A. Klaib, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 189.
- [9] R. Steudel, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 343.
- [10] Zur HPLC-Analyse von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen siehe: R. Steudel, D. Rosenbauer, *J. Chromatogr.* **1981**, *216*, 399.
- [11] Stationäre Phase: Octadecylsilan (C_{18}), Eluens: Methanol, Fließgeschwindigkeit: 2 mL min^{-1} , Detektion: Absorption bei 254 nm , Totzeit t_0 bestimmt durch Injektion von Methanol/Wasser-Gemisch (80/20, v/v).
- [12] Kristallstrukturdaten für S_8NH : $M_r = 271.50$, orthorhombisch, Raumgruppe Pca_1 (Nr. 49), $Z = 4$, $a = 1273.4(4)$, $b = 806.4(3)$, $c = 841.4(2)$ pm, $V = 864.0(5) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 2.087\text{ g cm}^{-3}$ ($-85^\circ C$), Mo_K , $\lambda = 71.068\text{ pm}$, $\mu = 19.80\text{ cm}^{-1}$. Auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit N_2 -Gasstromkühlung wurden bei $T = -85(2)^\circ C$ 2461 Reflexe zwischen $2\theta = 5.1$ und 60.1° im ω -2 θ -Scan gemessen, davon 1345 unabhängige und 1158 mit $F_o > 4\sigma (F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR92 [13]) gelöst und bis auf $R = 0.0452$ für die 1158 beobachteten Reflexe verfeinert (SHELXL93 [14]). Kristallstrukturdaten für S_9NH : $M_r = 303.56$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbmm$ (Nr. 62), $Z = 4$, $a = 518.7(1)$, $b = 1325.0(1)$, $c = 1428.7(2)$ pm, $V = 981.9(8) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 2.053\text{ g cm}^{-3}$ ($-150^\circ C$), Mo_K , $\lambda = 71.068\text{ pm}$, $\mu = 19.59\text{ cm}^{-1}$. Auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit N_2 -Gasstromkühlung wurden bei $T = -150(2)^\circ C$ 1978 Reflexe zwischen $2\theta = 5.7$ und 55.1° im ω -2 θ -Scan gemessen, davon 629 unabhängige mit $F_o > 4\sigma (F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR92 [13]) gelöst und bis auf $R = 0.0571$ für die 629 beobachteten Reflexe verfeinert (SHELXL93 [14]). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405497 (S_8NH) und CSD-405274 (S_9NH) angefordert werden.
- [13] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] Motiv von S_{10} : $+ - + - + - + + -$; siehe: R. Steudel, J. Steidel, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1548.
- [16] Die cyclischen Schwefelimide vom Typ S_nNH können nach der Substitutionsnomenklatur auch als Derivate der Cyclosulfane S_{n+1} (Schwefelhomocyclen) aufgefaßt und dementsprechend als Azacyclosulfane bezeichnet werden, z. B. Azacyclodecasulfan S_9NH .
- [17] Bezuglich weiterer Einzelheiten siehe: K. Bergemann, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1996**.

Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie zur Charakterisierung kationischer Chelate**

Jeffery A. Whiteford, Elliot M. Rachlin* und Peter J. Stang*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

Die supramolekulare Chemie umfaßt mehrere Teilgebiete: organische Makrocyclen mit kovalenten Bindungen, wasserstoffverbrückte Spezies und Aggregate, die durch Koordination an ein Metallzentrum entstanden sind^[1-4]. Für die Synthese aller dieser Verbindungstypen wurden Selbstorganisationsprozesse als treibende Kraft genutzt^[4-11]. Die Bestimmung der Struktur und relativen Molekülmasse solcher durch Selbstorganisation entstandener Aggregate und Makrocyclen gehört zu den schwierigsten Aufgaben auf diesem Gebiet. Bei allen allgemein angewendeten Methoden wie der Röntgenstrukturanalyse, der Gasphasenosmometrie (VPO für vapor phase osmometry) und der Gelpermeationschromatographie (GPC) gibt es Nachteile

[*] Dr. E. M. Rachlin, Prof. Dr. P. J. Stang, J. A. Whiteford
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. + 801/581-8433

[**] Wir danken Jun Fan für die Synthese der Quadrate **9** und **10** und Bogdan Olenyuk für die der Quadrate **14** und **15**. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9529093, CHE-9002690) und vom Institutional Funds Committee der University of Utah unterstützt.