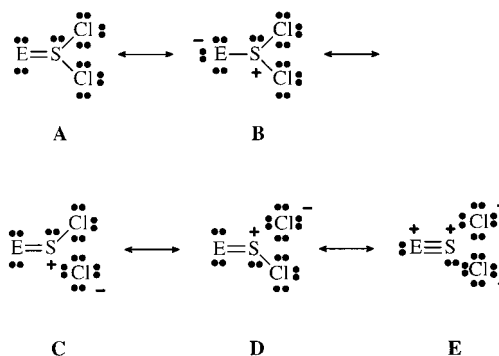


- [6] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [7] Anstelle von $B(C_6F_5)_3$ können als aktivierende Cokatalysatoren auch das Tritylium- und das Dimethylaniliniumsalz von $[B(C_6F_5)_4]^-$ eingesetzt werden, die aus alkylierten Metallocenen unter Bildung von Triphenylalkylmethan bzw. Alkan einen Liganden abstrahieren.^[3k,o]
- [8] C. L. Beswick, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2410–2412.
- [9] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, *Chem. Commun.* **1999**, 1533–1534; b) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, P. N. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368–1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1312–1316.
- [10] Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287–6305.
- [11] Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451–12452.
- [12] Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582–2583.
- [13] L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135–3137.
- [14] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; J. Issbörner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 113–125.
- [15] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845–880; H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293; D. Gudat, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2039–2043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1951–1955.
- [16] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274–2275.
- [17] J.-P. Costes, G. Gros, J.-P. Laurent, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2996–3000.
- [18] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [19] A. Haag, G. Hesse, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *751*, 95–108.
- [20] Starke Lewis-Säuren wie Trimethylaluminium und Triisobutylaluminium sind in der Lage, auch das relativ stabile Trityliumsalz von $[B(C_6F_5)_4]^-$ zu Alkylboranen abzubauen: M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908–5912.
- [21] Als Polymerisationsmedium für technische Ziegler-Natta-Polymerisationen nach dem Lösungs- oder Slurryverfahren werden in der Regel aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Gegenüber Toluol sind aliphatische Kohlenwasserstoffe von Vorteil bei der Isolierung der Polymere (Abtrennung, Reinigung, Trocknung).
- [22] Die in Lit. [3a–x] beschriebenen Polymerisationstests mit kationischen Metallocenen werden üblicherweise nach wenigen Minuten abgebrochen. Zur Ermittlung der Aktivitäten wird die Polymerausbeute auf 1 h Polymerisationszeit extrapoliert. Aussagen über die Lebensdauer der aktiven Katalysatorspezies sind dabei nicht möglich.
- [23] Für Masse- und Gasphasenpolymerisationen werden homogene Metallocenkatalysatoren meist auf einem Träger (z.B. Kieselgel) immobilisiert eingesetzt. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für trägerfixierte, MAO-freie Metallocenkatalysatoren mit nichtkoordinierenden Anionen (trägerfixierte Metallocenkatalysatoren; siehe z.B.: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, New York, **1999**, S. 307–431). In den Polyboraten des Typs **Va–c** sind nichtkoordinierende Anionen auf einer „Dendrimeroberfläche“ fixiert. Im Vergleich zu herkömmlichen Trägermaterialien weisen Dendrimere folgende Vorteile auf: definierte Molekülgröße, monodisperse Teilchengrößenverteilung, gut zugängliche Oberfläche und einstellbare Anzahl von Katalysatorzentren.
- [24] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400–1401.
- [25] D. Seyferth, D. Y. Son, *Organometallics* **1994**, *13*, 2682–2690.
- [26] S. C. Cohen, A. G. Massey, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 83–285.
- [27] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218–225.

NSCl₂[−]: Thiazyldichlorid – das Aza-Analogon von Thionylidichlorid**

Elmar Keßenich, Felix Kopp, Peter Mayer und Axel Schulz*

Formal kann das NSCl₂[−]-Ion als isoelektronisches Aza-Analogon von Thionylidichlorid OSCI₂ mit Schwefel in der Oxidationsstufe IV angesehen werden. OSCI₂ ist ein hochpolarisiertes, elektronenreiches Molekül mit einer starken S-O- und zwei schwachen S-Cl-Bindungen (Schema 1). Der



Schema 1. VB-Darstellung von OSCI₂ und NSCl₂[−] (E = O, N[−]).

Austausch des Sauerstoffatoms durch eine N[−]-Einheit sollte eine weitere Schwächung der S-Cl-Bindung herbeiführen, wohingegen die N-S-Bindung einen beachtlichen Anteil an π -Charakter (Bindungsordnung zwischen 2 und 3) aufweist.

NSCl₂[−] gehört zu einer neuen Klasse sehr labiler ternärer Anionen des Typs NSX₂[−] (X = Halogen), von welcher unseres Wissens bisher keine Verbindung mit dem „nackten“ Anion strukturell charakterisiert^[1] und in hohen Ausbeuten synthetisiert worden ist. Die meisten Verbindungen mit einer NSX₂-Einheit sind durch kovalente Wechselwirkungen des N-Atoms mit einem Metallzentrum wie z.B. in Hg(NSF₂)₂^[2–4] oder durch organische Gruppen wie in RNSCl₂ (R = R'C, R'SO₂, C₆F₅ etc.)^[5] stabilisiert.

Zu Beginn unserer Studie haben wir das Cl[−]-Acceptorverhalten und die Thermodynamik von NSCl theoretisch untersucht. Ab-initio- (CCSD(T)) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP) weisen auf einen barrierefreien Angriff des Cl[−]-Ions auf das NSCl-Molekül hin, welcher zur Bildung des hochpolarisierten NSCl₂[−]-Ions führt. Diese Reaktion ist eine

[*] Dr. A. Schulz, E. Keßenich, F. Kopp, Dr. P. Mayer^[+]
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-21807492
E-mail: Axel.Schulz@cup.uni-muenchen.de

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung und Prof. Dr. R. D. Harcourt (Melbourne University) für viele hilfreiche Hinweise. Wir danken Prof. Dr. W. Schnick und S. Schmidt für die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente sowie Dr. K. Karaghiosoff und Dr. J. Senker für die Durchführung der NMR- und der MAS-NMR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelles und Details zu den Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

exotherme Lewis-Base-Lewis-Säure-Reaktion mit einer berechneten molaren Enthalpie ΔH_{298} von $-124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einem Ladungstransfer Q_{CT} von $0.385e$ (B3LYP/6-311+G(3df)).^[6] Unsere Idee war daher, die Synthese von NSCl_2^- aus NSCl und einem Cl^- -Donor mit sperrigem Kation in polaren Lösungsmitteln zu versuchen.

Eine leicht zugängliche Quelle für NSCl ist das Trimer $(\text{NSCl})_3$. Dessen Chemie ist sehr vielfältig und bereits intensiv untersucht worden. Seit längerem ist bekannt, dass das $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ -Gleichgewicht [Gl. (1)] stark die Chemie von



$(\text{NSCl})_3$ bzw. NSCl in Lösung bestimmt.^[7] Basierend auf einer ^{14}N -NMR-Untersuchung haben Passmore et al. die thermodynamischen Größen des $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ -Gleichgewichtes (1) in Lösung abgeschätzt: $\Delta H^\circ = 65 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 206 \pm 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[8] Des Weiteren schlussfolgerten die Autoren, dass sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion kinetisch stark gehindert sind. Es wurde angenommen, dass Verunreinigungen die Monomerisierung des Trimers begünstigen. Einer Untersuchung des Einflusses von Cl^- , NH_4^+ und Cl_2 auf das Gleichgewicht zufolge konnten diese Verbindungen als Reagentien, die die Monomerisierung erleichtern, ausgeschlossen werden. Die Schlussfolgerung bezüglich des Cl^- -Einflusses auf das Gleichgewicht steht im Widerspruch zu den Ergebnissen unserer theoretischen Rechnungen und den experimentellen Befunden: Bei Zugabe einer Lösung von $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von Ph_4PCl in CH_2Cl_2 trat eine spontane Reaktion ein, wie ^{14}N -NMR-spektroskopisch bewiesen wurde [Gl. (2), Tabelle 1].



Innerhalb von Sekunden nach Beginn des Zutropfens der Ph_4PCl -Lösung wurde die zunächst dunkelgrüne $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ -Lösung hellgelb. Nach 24 h Reaktionszeit wurde nur noch ein ^{14}N -NMR-Signal bei $\delta = +153$, welches zwischen den Signalen von NSCl bei $\delta = +329$ und $(\text{NSCl})_3$ bei $\delta = -263$ liegt, detektiert. Das Raman-Spektrum der Lösung zeigte eine neue, sehr intensive Bande bei 1343 cm^{-1} , die im Bereich einer S-N-Streckschwingung liegt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein schwach gelber Feststoff

Tabelle 1. ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Verschiebungen (δ) sowie Halbwertsbreiten ($\Delta\nu^{1/2}$).^[a]

Verbindung	Methode	δ	$\Delta\nu^{1/2}$ [Hz]
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{14}N	+153	140
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{15}N	+148	–
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{15}N -MAS ^[d]	+147	–
$[\text{Ph}_3\text{BnP}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ ^[b]	^{14}N	+153	140
$[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCl}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{14}N	+153	140
$(\text{NSCl})_3$ ^[c]	^{14}N	–263	260
NSCl ^[c]	^{14}N	+329	80

[a] Chemische Verschiebungen relativ zu der von reinem Nitromethan. Lösungsmittel: CH_2Cl_2 . [b] Bn = Benzyl. [c] Siehe Passmore et al.^[8] δ (in CCl_4) = -264 ($(\text{NSCl})_3$), $+352$ (NSCl); δ (in SO_2) = $+202$ (NS^+), $+196$ (NSF), $+323$ (NSCl), $+19$ (ClSNSCl^+), -259 ($(\text{NSCl})_3$). [d] MAS = magic angle spinning.

zurück, dessen Raman-Spektrum im Einklang mit dem Vorliegen von reinem $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ ist. Durch Vergleich mit dem theoretisch berechneten Schwingungsspektrum konnten fünf Normalschwingungen eindeutig dem C_s -symmetrischen NSCl_2^- -Ion zugeordnet werden (Tabelle 2).^[9] Die S-N-Streckschwingung ($\nu_1 = 1339 \text{ cm}^{-1}$) ist gegenüber der von monomerem NSCl ($\nu_1 = 1323 \text{ cm}^{-1}$) zu höherer Wellenzahl verschoben, was auf eine kürzere S-N-Bindung hinweist. Die Normalschwingungen ν_3 und ν_6 repräsentieren die symmetrischen und die antisymmetrischen Deformationsmodi des gesamten NSCl_2^- -Ions, ν_2 und ν_5 die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung der SCl_2 -Einheit und ν_4 die Deformation der SCl_2 -Gruppe. Es ist aufschlussreich, die IR/Raman-Daten der isoelektronischen Paare NSF_2^- und OSF_2 sowie OSCl_2 und NSCl_2^- zu vergleichen.^[1, 9, 10] In beiden Fällen tritt die Streckschwingung ν_1 des Anions bei höherer und die S-X-Streckschwingungen ($X = \text{Cl}, \text{F}$) bei tieferer Wellenzahl auf als beim jeweiligen OS-Analogon.

Mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$, welches in CH_2Cl_2 kaum löslich ist, anstelle von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ wurde die zunächst farblose $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ -Suspension langsam blassgelb. Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (die Reaktion wurde in den $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}:\text{NSCl}$ -Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 durchgeführt) bewiesen die C,H,N-Analyse des blassgelben Feststoffes, Raman-spektroskopische Untersuchungen und Pulverdiffraktometrie-Experimente das Vorliegen von reinem $[\text{Me}_4\text{N}][\text{NSCl}_2]$.^[11] Über-

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Raman- und IR-Daten.

Verbindungen ^[a]			$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ [cm ⁻¹] ^[b]		Zuordnung	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ [cm ⁻¹]	
NSF ₂ ⁻	OSF ₂	OSCl ₂	NSCl ₂ ⁻		für C _s -NSCl ₂ ⁻	B3LYP/6-311+G(3df) ^[c,d]	
IR	IR	IR	IR	Raman			
1368	1333	1251	1338(s)	1339 [10] ^[e]	$\nu_1(\text{A}')$	$\nu(\text{SN})$	1405 (96) [116] ^[f]
500 (br.)	808	492	302(m)	308 [2]	$\nu_2(\text{A}')$	$\nu_s(\text{SCl})$	304 (48) [9]
500 (br.)	748	455	293(m)	293 [2]	$\nu_5(\text{A}'')$	$\nu_{\text{as}}(\text{SCl})$	300 (155) [1]
325 (br.)	530	344	220(m)	222 [4]	$\nu_3(\text{A}')$	$\delta_s(\text{NSCl}_2)$	210 (16) [15]
325 (br.)	390	284	–	160 [3]	$\nu_6(\text{A}'')$	$\delta_{\text{as}}(\text{NSCl}_2)$	164 (84) [11]
–	410	194	–	–	$\nu_4(\text{A}')$	$\delta(\text{ClSCl})$	69 (0.2) [11]

[a] Siehe Lit. [1, 9]; mit $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+$ als Gegenion von NSF_2^- . [b] Vgl. $(\text{NSCl})_3$: IR: $\tilde{\nu} = 1017$ (vs), 698 (ms), 621 (w), 514 (m), 493 (m), 385 (m), 320 (m) cm^{-1} .^[31] [c] Unskalierte Frequenzen; IR-Intensitäten [km mol^{-1}] in runden, Raman-Aktivitäten [$\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$] in eckigen Klammern. [d] CCSD(T)/6-311+(2d): $\tilde{\nu} = 1310, 295, 311, 211, 169, 64 \text{ cm}^{-1}$. [e] Vgl. SN^+ : $\nu_1(\Sigma_g) = 1434 \text{ cm}^{-1}$.^[9] [f] Außer für ν_1 besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Eine ähnlich große Abweichung wurde für $\nu(\text{S-N})$ in NSCl gefunden: B3LYP/6-311+G(3df): $\nu_1(\text{S-N}) = 1386$ (51) [41], $\nu_2(\text{S-Cl}) = 406$ (128) [10], $\nu_3(\text{N-S-Cl-Beugeschwingung}) = 268$ (14) [15]; exp.: IR(NSCl): $\tilde{\nu} = 1324$ (s), 415 (m), 272 (m) cm^{-1} .^[32]

schüssiges NSCl/(NSCl)₃ verblieb entsprechend der eingesetzten Stöchiometrie in Lösung. Das NSCl₂⁻-Ion (mit [(Ph₃PN)₂SCl]⁺ als Kation)^[12] wurde ebenfalls als Nebenprodukt (10 % Ausbeute) in der Reaktion von Ph₃PNSiMe₃ mit NSCl (1:3-Verhältnis) isoliert. Die Reaktion von (NSCl)₃ mit Ph₃PNSiMe₃ ist eine sehr komplexe Reaktion, die je nach den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte liefert.^[13]

Bis jetzt sind keine Strukturdaten einer Verbindung, die das „nackte“ NSX₂⁻-Ion (X = Halogen) enthält, veröffentlicht worden. In Hg(NSF₂)₂ ist die NSF₂-Gruppe kovalent an das Hg-Atom gebunden (*d*(N-S) = 1.439 Å).^[4b] Die Einkristall-

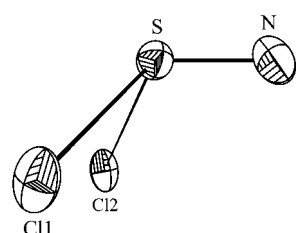


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von NSCl₂⁻ im [(Ph₃PN)₂SCl]⁺-Salz. Thermische Ellipsoide mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K.

OSCl₂(g)^[15] und 2.161 in NSCl(g);^[17] Tabelle 3). NSCl₂⁻ weist einen relativ kleinen Cl-S-Cl-Winkel (93.3°) und einen größeren N-S-Cl-Winkel (112.8°) auf, welcher aus einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den S-N- π -Bindungen und den S-Cl- σ -Bindungen resultiert.

Röntgenstrukturanalyse von [(Ph₃PN)₂SCl]⁺[NSCl₂]⁻ zeigt ein leicht verzerrtes C_s-symmetrisches Anion (Abbildung 1) mit einer sehr kurzen S-N-Bindung (*d*(S-N) = 1.436 Å; vgl. 1.416 in NSF₃(g),^[14] 1.444 in OSCl₂(g),^[15] 1.446 in NSF(g),^[16] 1.450 in NSCl(g)^[17] und 1.42 in SN⁺(s)^[18]) und zwei lose gebundenen Chloratomen (*d*(S-Cl) = 2.423 Å; vgl. 2.014 in SCl₂(g),^[19] 2.076 in

Chloratomen sowie die berechneten Bindungsordnungen (BO(N-S) = 2.21, BO(S-Cl) = 0.23; vgl. BO(S-N) = 2.76 (SN⁺), 2.16 (NSCl), BO(S-Cl) = 0.45 (NSCl), 0.74 (OSCl₂), BO(S-O) = 0.98 (OSCl₂))^[23] stützen die Schlussfolgerung, dass die Resonanzstrukturen **C–E** die wichtigsten Strukturen für das NSCl₂⁻-Ion sind.^[24] Dies ist im Einklang mit der kurzen S-N-Bindung und den langen S-Cl-Bindungen. Für OSCl₂ wurde eine höhere S-Cl-Bindungsordnung berechnet, was darauf hinweist, dass die Struktur **E** weniger bedeutend ist. Darüber hinaus deuten die Formalladungen darauf hin, dass die Resonanzstrukturen **B–D** die primären kanonischen Lewis-Strukturen sind.^[25] Daher besteht der Unterschied in den Resonanzschemata von OSCl₂ und NSCl₂⁻ im Gewicht der Struktur **B** bei OSCl₂ und der Struktur **E** bei NSCl₂⁻. Die Natural-bond-orbital(NBO)-Analyse für NSCl₂⁻ legt Struktur **E** nahe.^[26] Die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte ergibt zudem, dass es starke Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren (lone pairs (LP)); p-LP, lokalisiert in p-AOs an beiden Chloratomen und den beiden unbesetzten, antibindenden π^* -Orbitalen der S-N-Dreifachbindung gibt. Diese intramolekulare p-LP(Cl) \rightarrow π^* (N-S)-Donor-Acceptor-Wechselwirkung (Hyperkonjugation) beschreibt die recht langen S-Cl-Bindungen^[27] und entspricht einer Resonanz zwischen den Strukturen **C** \leftrightarrow **D** \leftrightarrow **E**. Der NBO-Analyse zufolge stehen diese Wechselwirkungen für eine konzertierte Delokalisierung der beiden Chlorelektronen. Harcourt wies darauf hin, dass für eine Zwei-Elektronen-Delokalisierung mehr Energie benötigt werden könnte als für eine konzertierte Ein-Elektronen-Delokalisierung. Wenn dies der Fall ist, dann sind Increased-Valence-Strukturen besser geeignet, um die elektronische Struktur im VB-Bild zu beschreiben.^[28]

Die Untersuchung der Molekülorbitale (MOs) des C_s-symmetrischen NSCl₂⁻ ergab zwei MOs mit N-S- π -Bindungscharakter, ein MO für die π_x - und ein MO für die π_y -Elektronen. Diese beiden MOs sind jedoch auch über die SCl₂-Einheit delokalisiert, wodurch die schwachen S-Cl- σ -Bindungen zusätzlich stabilisiert werden (Abbildung 2).^[29] Am besten versteht man diese Bindungssituation als Wech-

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete Strukturdaten des NSCl₂⁻-Ions.

	[(Ph ₃ PN) ₂ SCl][NSCl ₂]	B3LYP 6-311+G(3df) ^[a]	CCSD(T) 6-311+G(3df) ^[a]
<i>d</i> (S-N) [Å]	1.436(6)	1.445	1.456
<i>d</i> (S-Cl) [Å]	2.423(2), 2.427(2)	2.487	2.453
\angle (N-S-Cl) [°]	112.76(19), 113.8(3)	114.4	113.9
\angle (Cl-S-Cl) [°]	93.26(8)	102.4	99.9

[a] Die Rechnungen wurden für ein isoliertes Teilchen in der Gasphase in C_s-Symmetrie durchgeführt. Aufgrund von Gittereffekten kann es daher zu signifikanten Unterschieden zwischen der Gasphasen- und der Festkörperstruktur kommen. Siehe auch Lit. [33].

Die hervorstechenden strukturellen Besonderheiten des NSCl₂⁻-Ions lassen sich mit einfachen, qualitativen Valence-Bond(VB)-Betrachtungen erklären (Schema 1). Die kanonischen Lewis-Strukturen **A–E** sind leicht aufzustellen. In der Struktur **A** hat das Schwefelatom seine Valenzschale um d-Atomorbitale (d-AOs) erweitert, um entweder eine Elektronenpaar- π -Bindung zum Sauerstoff- oder zum Stickstoffatom zu bilden. Da die Populationen der d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-AOs jedoch klein sind,^[20] kann angenommen werden, dass Lewis-Strukturen mit erweiterten Valenzschalen (wie in **A**) nur sehr wenig zum Resonanzschema des Grundzustands beitragen.^[21, 22] Die berechneten NAO-Partialladungen (NAO = natural atomic population) von *Q*_S = +1.01 e am Schwefel-, *Q*_N = -0.79 e am Stickstoff- und *Q*_{Cl} = -0.61 e an den beiden

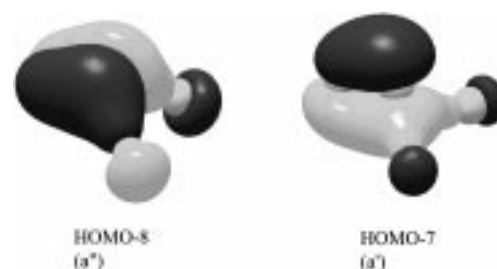


Abbildung 2. Delokalisierte bindende Molekülorbitale von NSCl₂⁻, die die S-N- π - und die schwachen S-Cl- σ -Bindungen beschreiben.

selwirkung des SN⁺- π -Systems (S-N-Dreifachbindung) mit einem freien Elektronenpaar von jedem Cl⁻-Ion. Im System NS⁺ + Cl⁻ + Cl⁻ überlappt das doppelt besetzte 3p_x(Cl1)-AO „ σ -artig“ mit dem einfach besetzten 3p_x(S)-AO und auch das doppelt besetzte 3p_y(Cl2)-AO mit dem einfach besetzten 3p_y(S)-AO. Die 3p_x(S)- und 3p_y(S)-AOs hingegen überlappen „ π_x -“ bzw. „ π_y -artig“ mit den einfach besetzten 2p_x(N)- und

2p_y(N)-AOs. Folglich entstehen zwei Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen mit „geschwächten“ S-Cl1- und S-Cl2-σ-Bindungen und ebenfalls „geschwächten“ S-N-π_x- und -π_y-Bindungen.^[28, 30] Interessanterweise sind die resultierenden bindenden MOs hauptsächlich aus p-AOs (an N, S und Cl) aufgebaut (*keine* d-Orbitale), während die nichtbindenden MOs durch eine geringfügige d-Orbitalbeteiligung am Schwefelatom stabilisiert werden.

Eingegangen am 4. Dezember 2000 [Z16209]

- [1] W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 461–463.
- [2] E. Lork, S.-J. Chen, G. Knitter, R. Mews, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 309–311.
- [3] a) J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1787–1791; b) O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1523–1528; c) O. Glemser, S. P. von Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 393–398.
- [4] a) W. Heilemann, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 377–388; b) B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1578–1579.
- [5] a) T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oakley, R. W. Reed, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 969–976; b) B. Xu, G. Xu, C. Qin, Y. Xu, Q. Chu, S. Zhu, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 41–48; c) O. Glemser, S. P. von Halasz, U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 591–596.
- [6] CCSD(T)/6-311+G(3df): $\Delta H_{298} = -115.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{298} = -87.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. B3LYP/6-311+G(3df): $\Delta H_{298} = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{298} = -96.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- [7] a) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, **1980**, zit. Lit.; b) T. Chivers, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 342–365, zit. Lit.; c) T. Chivers, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 47–51; d) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1889–1890; e) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 508.
- [8] J. Passmore, M. Schriver, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2749–2751.
- [9] a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1997**, S. 178 (Anmerkung: ν_3 und ν_4 sind vertauscht); b) R. Steudel, D. Lautenbach, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 350–351.
- [10] P. Bender, J. M. Wood, Jr., *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1316–1317.
- [11] Die pulverdiffraktometrische Untersuchung ergab zweifelsfrei das Vorliegen von [Me₄N][NSCl₂] im Festkörper; jedoch war der R-Wert aufgrund des Vorliegens von mehreren Phasen, die nicht gelöst werden konnten, zu schlecht, um die Bindungslängen und -winkel diskutieren zu können.
- [12] Das Salz [(NPPH₃)₂SCl]⁺Cl[−] ist bekannt: H. Folkerts, D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, J. Magull, W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1986–1991.
- [13] F. Kunkel, H. Folkerts, S. Wocadlo, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1455–1463.
- [14] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 334–336.
- [15] I. Hargittai, *Magy. Chem. Foly.* **1968**, *74*, 596–599.
- [16] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1726–1729.
- [17] T. Beppu, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *36*, 386–397.
- [18] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 548–554.
- [19] T. J. Murray, W. A. Little, Jr., Q. Williams, T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 985–989.
- [20] NBO-NAO-Analyse (NAO = natural atomic population; B3LYP/6-311+G(3df)): 3d_{yz}(S) = 0.01367, 3d_{yz}(S) = 0.02117; Elektronenkonfiguration für S in NSCl₂[−]: [core]3s(1.73)3p(3.12)3d(0.08)4s(0.03)-4p(0.01).
- [21] Da die höheren AOs ($n=4, 5$ etc.) am Schwefelzentrum nur sehr wenig an der Bindung im Grundzustand beteiligt sind, wird auf die Diskussion von energetisch hoch liegenden Lewis-Strukturen mit erweiterten Valenzschalen verzichtet.
- [22] R. D. Harcourt, A. Schulz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6510–6516.
- [23] B3LYP/6-311+G(3df), Natural-Localized-Molecular-Orbital-Bindungsordnung aus der NBO-Analyse: A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969–3987.
- [24] Siehe auch die Diskussion zu hypervalenten Schwefelverbindungen des Typs NSX_mY_n (X, Y = O, Cl, F; $m=1$; $n=0, 1, 2$) in C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **1986**, *108*, 429–439.
- [25] Aufgrund der positiven Formalladung am Sauerstoffatom widerspricht die Struktur **E** der Erwartung und sollte ein sehr geringes Gewicht haben.
- [26] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO*, Version 3.1, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI; b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073; d) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; e) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926; f) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362–7373; g) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York, **1988**, S. 227.
- [27] NBO-Analyse: Die Störungsenergie 2. Ordnung, $E^{(2)}$, wurde nach Gleichung (3) berechnet (h^F = Fock-Operator). $2 \times \text{p-LP(Cl)} \rightarrow \pi_x^*(\text{NS})$: $E^{(2)} = 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; $2 \times \text{p-LP(Cl)} \rightarrow \pi_y^*(\text{NS})$: $E^{(2)} = 19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

$$\Delta_{q\varphi^*} E^{(2)} = -2 \frac{(\langle \varphi | h^F \varphi^* \rangle)^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}} \quad (3)$$

- [28] a) R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901–1916; b) R. D. Harcourt in *Valence Bond Theory and Chemical Structure* (Hrsg.: D. J. Klein, N. Trinajstić), Elsevier, New York, **1990**; c) R. D. Harcourt, *Qualitative Valence Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules*, Springer, Berlin, **1982**, S. 30.
- [29] Die N- und S-Atome liegen auf der z-Achse.
- [30] Diese Beschreibung ist die einfachste Näherung mit idealisierten 90°-Bindungswinkeln. Für eine eingehendere Untersuchung müssten die Orbitale 3p_x(Cl1) und 3p_y(Cl2) durch die Hybridorbitale (3p_x + k 3s) an Cl1 und (3p_y + k 3s) an Cl2 ersetzt werden (k = Mischungskoeffizient).
- [31] G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 22, 2399–2400.
- [32] A. Müller, N. Mohan, S. J. Cyvin, N. Weinstock, O. Glemser, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *59*, 161–170.
- [33] B3LYP/aug-cc-pvTZ: $d(\text{S-N}) = 1.453$, $d(\text{S-Cl}) = 2.503 \text{ Å}$; $\angle(\text{N-S-Cl}) = 114.0^\circ$, $\angle(\text{Cl-S-Cl}) = 104.0^\circ$. B3LYP/aug-cc-pv5Z: $d(\text{S-N}) = 1.443$, $d(\text{S-Cl}) = 2.485 \text{ Å}$; $\angle(\text{N-S-Cl}) = 114.3^\circ$, $\angle(\text{Cl-S-Cl}) = 102.9^\circ$.