

[NdI₂(thf)₅], der erste kristallographisch charakterisierte Neodynam(II)-Komplex**

Mikhail N. Bochkarev,* Igor L. Fedushkin,
Sebastian Dechert, Anatolii A. Fagin und
Herbert Schumann*

Professor Glen Deacon zum 65. Geburtstag gewidmet

Innerhalb der letzten drei Jahre hat sich die Reihe der Molekülkomplexe zweiwertiger Lanthanoide auf weitere drei Lanthanoidmetalle ausgedehnt. Zu den gut untersuchten Komplexen von zweiwertigem Samarium, Europium und Ytterbium gesellten sich die solvatisierten Diiodidkomplexe des zweiwertigen Neodys, Dysprosiums und Thuliums, [LnI₂(dme)₃] (Ln = Nd,^[1] Dy,^[1] Tm;^[2] dme = 1,2-Dimethoxyethan) und [LnI₂(thf)₅] (Ln = Nd,^[1] Dy^[1]). Die Thulium- und Dysprosiumverbindungen erwiesen sich als wertvolle Reagenzien in der anorganischen^[3] und organischen Synthese.^[4, 5] Abgesehen von den Komplexen mit zweiwertigem Samarium, Europium und Ytterbium sind [DyI₂(dme)₃]^[5] und [TmI₂(dme)₃]^[2] bisher die beiden einzigen Lanthanoid(II)-Molekülkomplexe, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Kristalle von [DyI₂(dme)₃] enthalten zwei unabhängige Moleküle mit linearen und gewinkelten I-Dy-I-Einheiten und mit von allen drei dme-Molekülen η^2 -koordinierten Dysprosiumatomen. Die Moleküle von [TmI₂(dme)₃] weisen lineare I-Tm-I-Einheiten auf, und die Metallatome werden von einem terminalen η^1 -bindenden und zwei chelatisierenden, η^2 -bindenden dme-Molekülen koordiniert. Hier berichten wir über die erste verlässliche Strukturbestimmung eines Neodynam(II)-Molekülkomplexes, [NdI₂(thf)₅] **1**, sowie über die Struktur des erstmals hergestellten Thulium(II)-Molekülkomplexes [TmI₂(dme)₂(thf)] **2**.

NdI₂ wurde durch Reaktion von pulverisiertem Neodynam mit Iod nach der von Bochkarev und Fagin beschriebenen Methode hergestellt.^[1] Durch Kristallisation von NdI₂ aus THF bei -28 °C erhält man schwarze Kristalle des Molekülkomplexes [NdI₂(thf)₅] **1**. Alle Arbeiten müssen bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden, um eine Reaktion von **1** mit THF zu vermeiden. Längliche, smaragdgrüne Kristalle

von [TmI₂(dme)₂(thf)] **2** scheiden sich beim Abkühlen von Lösungen von [TmI₂(dme)₃] in einer volumenäquivalenten Mischung aus DME und THF auf 0 °C ab.

[NdI₂(thf)₅] **1** (Abbildung 1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n*. Die Elementarzelle enthält 16 Moleküle von **1** neben nichtkoordinierenden THF-Lösungsmittelmolekülen.^[6] Die vier kristallographisch unabhängigen Moleküle

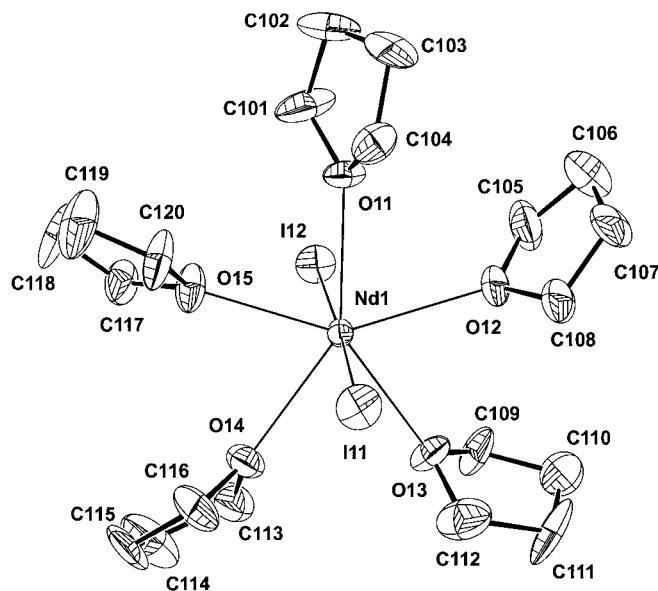


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von einem der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1**. Thermische Ellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Nd1-I11 3.2566(10), Nd1-I12 3.2861(10), Nd1-O11 2.617(7), Nd1-O12 2.629(8), Nd1-O13 2.624(7), Nd1-O14 2.593(7), Nd1-O15 2.584(8); O11-Nd1-O12 71.8(3), O13-Nd1-O12 72.5(3), O14-Nd1-O13 71.8(3), O15-Nd1-O14 72.0(3), O15-Nd1-O11 72.8(3), I11-Nd1-I12 177.60(3), O11-Nd1-I11 94.44(17), O12-Nd1-I11 87.3(2), O13-Nd1-I11 93.60(18), O14-Nd1-I11 86.79(19), O15-Nd1-I11 89.91(19), O11-Nd1-I12 87.35(17), O12-Nd1-I12 94.8(2), O13-Nd1-I12 85.90(18), O14-Nd1-I12 90.82(19), O15-Nd1-I12 89.10(19).

von **1** unterscheiden sich in ihren Molekülparametern nur geringfügig. [TmI₂(dme)₂(thf)] **2** (Abbildung 2) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.^[6] Der Vergleich der kristallographischen Daten von **1** mit denen des analogen Samariumkomplexes [SmI₂(thf)₅]^[7] (gleiche Raumgruppe, ähnliche Elementarzellenparameter und gleiche Zahl von Molekülen pro Elementarzelle) legt nahe, dass es sich um isotyp Verbindungen handelt. Die begrenzte Qualität der für [SmI₂(thf)₅] erhaltenen kristallographischen Daten ließ bisher nur die Feststellung der Atomanordnung, nicht aber eine präzise Ermittlung der Bindungslängen und Bindungswinkel zu. Der Komplex **2** ist isostrukturell mit dem Samariumkomplex [SmI₂(dme)₂(thf)].^[7] Die Moleküle **1** und **2** weisen jeweils eine pentagonal bipyramidal Struktur mit den beiden Iodatomen in den axialen Positionen auf. Entsprechende siebenfach koordinierte Strukturen werden auch für die Lösungsmitteladdukte von Samarium- und Ytterbiumdiiodid, [SmI₂(dme)(thf)₃]^[7] und [YbI₂(η^2 -dme)₂(η^1 -dme)],^[8] beschrieben. Darüber hinaus sind auch die kationischen Lanthanoid(III)-Komplexe [SmI₂(thf)₅]⁺,^[9a] [LaI₂(thf)₅]⁺,^[9b] [CeCl₂(thf)₅]⁺,^[9c] [TbCl₂(thf)₅]⁺,^[9d]

[*] Prof. Dr. M. N. Bochkarev, Dr. I. L. Fedushkin, A. A. Fagin
G.A. Razuvayev Institute of Organometallic Chemistry
Russian Academy of Sciences
Tropinina 49, 603950 Nizhny Novgorod GSP-445 (Russland)
Fax: (+7)8312-661497
E-mail: mboch@imoc.snn.ru

Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. S. Dechert
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-2168
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 152. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Russian Foundation for Basic Research (Projekt-Nr. 00-03-32875), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (I.L.F.) gefördert. Wir danken Marina Borowski für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. – 151. Mitteilung: A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, S. Dechert, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

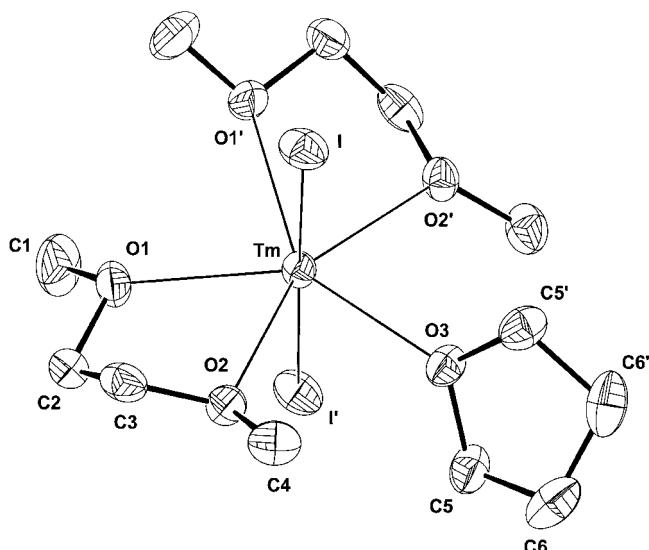


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Symmetriegerungen zur Erzeugung äquivalenter Atome ('): $-x, y, 0.5 - z$. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Tm-I 3.1511(5), Tm-O1 2.501(6), Tm-O2 2.551(6), Tm-O3 2.438(8); O1-Tm-O3 141.66(13), O1-Tm-O1' 76.7(3), O2-Tm-O3 77.06(13), O1-Tm-O2 66.95(19), O1-Tm-O2' 137.98(19), O2-Tm-O2' 154.1(3), O1-Tm-I 96.65(15), O1-Tm-I' 84.15(15), O2-Tm-I 80.00(13), O3-Tm-I 89.490(18), O2-Tm-I' 99.77(13).

[$\text{YbCl}_2(\text{thf})_5\right]^+$ ^[9e,f] [$\text{GdCl}_2(\text{thf})_5\right]^+$ ^[9e,g] [$\text{DyCl}_2(\text{thf})_5\right]^+$ ^[9h,i] [$\text{ErCl}_2(\text{thf})_5\right]^+$ ^[9h,g] und [$\text{LuCl}_2(\text{thf})_5\right]^+$ ^[9j] gleichartig aufgebaut, während für [$\text{YbI}_2(\text{thf})_4$]^[10] und [$\text{SmI}_2(\text{dme})_3$]^[11] Strukturen mit der Koordinationszahl 6 bzw. 8 nachgewiesen wurden. In Abhängigkeit von den Kristallisierungsbedingungen kristallisiert [$\text{SmI}_2(\text{dme})_3$] entweder als reines Enantiomer (Δ oder A) oder als Racemat. Der bisher einzige kristallographisch vollständig charakterisierte Pentakis(tetrahydrofuran)metall(II)-Komplex ist die Strontiumverbindung [$\text{SrI}_2(\text{thf})_5$].^[12]

Die Nd-I-Abstände der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** liegen im Bereich von 3.2566(10) bis 3.2910(10) \AA . Der durchschnittliche Nd-I-Abstand von 3.276 \AA ist ca. 0.035 \AA länger als der durchschnittliche Metall-Iod-Abstand in [$\text{SmI}_2(\text{dme})_2(\text{thf})$] oder [$\text{SmI}_2(\text{dme})(\text{thf})_3$]^[7] und auch bedeutend länger als die Tm-I-Abstände in **2** (3.1511(5) \AA) und in [$\text{TmI}_2(\eta^2\text{-dme})_2(\eta^1\text{-dme})$]^[2] (3.141(2) bzw. 3.186(2) \AA). Diese Abstandsunterschiede entsprechen den Unterschieden in den Ionenradien^[17] der jeweiligen Metall(II)-Ionen. Der I-Nd-I-Winkel in **1** (durchschnittlich 178.1°) und der I-Tm-I-Winkel in **2** (178.98(4)°) stehen im Einklang mit der Struktur einer nahezu regelmäßigen pentagonalen Bipyramide. Die Werte der O-Nd-O-Winkel in **1** liegen sehr nahe beieinander, und zwar zwischen 70.8(3) und 73.5(3)°. Auch weichen die für die vier kristallographisch unabhängigen Moleküle ermittelten Nd-O-Bindungslängen nur geringfügig vom Durchschnittswert 2.612 \AA ab. Wegen der beiden unterschiedlichen Liganden in **2** entsprechen die O-Tm-O-Winkel nicht dem Idealwert von 72°. Die von den beiden chelatisierenden dme-Molekülen gebildeten O(dme)-Tm-O(dme)-Winkel (66.95(19)°) sind kleiner als der Winkel O(thf)-Tm-O(dme) (77.06(13)°). Ein ähnlich hoher Wert (76.7(3)°) wurde für den Winkel zwischen

den beiden dme-Molekülen bestimmt. Wie in [$\text{SmI}_2(\text{dme})_2(\text{thf})$]^[7] ist der Tm-O(thf)-Abstand (2.438(8) \AA) kürzer als die Tm-O(dme)-Abstände (2.501(6) und 2.551(6) \AA). Die Tatsache, dass die Differenz von 0.095 \AA zwischen den M-I-Abständen in **2** und in [$\text{SmI}_2(\text{dme})_2(\text{thf})$] sehr gut mit der Differenz von 0.092 \AA zwischen den M-O(thf)- und den M-O(dme)-Bindungslängen dieser beiden Komplexe übereinstimmt, legt die Annahme nahe, dass sich in siebenfach koordinierten Tm^{II}- und Sm^{II}-Komplexen die Ionenradien der zweiwertigen Metalle um 0.092 bis 0.095 \AA unterscheiden.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden im Vakuum und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die extreme Empfindlichkeit von **1** und **2** gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie die geringe thermische Stabilität von **1** verhinderten, dass befriedigende Analysenwerte erhalten werden konnten.

1: Der durch Verbrennung einer Mischung aus Neodym (0.5 g) und Iod (0.5 g) in einem evakuierten Glasrohr (8 × 100 mm) gebildete NdI₂-Klumpen wurde durch Ultraschall zerkleinert und das dabei entstandene Pulver im Vakuum in einen 50-mL-Schlenk-Kolben überführt. Unter Kühlung des Kolbens mit flüssigem Stickstoff wurden ca. 25 mL THF auf das NdI₂-Pulver aufkondensiert. Anschließend wurde der Kolben 12 h mit Trockeneis gekühlt und dann langsam auf eine Temperatur zwischen –10 und –5 °C erwärmt. Leichtes Rühren des Reaktionsgemisches führte zur Bildung einer intensiv violet gefärbten Lösung, die im Tiefkühlschrank auf –28 °C gekühlt wurde. Im Verlauf von 36 h fielen schwarze Kristalle von [$\text{NdI}_2(\text{thf})_5$] aus der Lösung aus.

2: Eine Mischung aus Thuliumpulver (3.0 g, 17.79 mmol) und Iod (0.5 g, 1.97 mmol) in DME (20 mL) wurde bei Raumtemperatur solange gerührt, bis die Iodfarbe vollständig verschwunden war und farbloses Thuliumtriiodid ausfiel. Dann wurde das Gemisch bei 70 °C 30 min Ultraschall ausgesetzt. Die gebildete, smaragdgrüne Lösung von TmI₂ wurde von nichtumgesetztem Metall abdekantiert und im Vakuum auf ein Volumen von 10 mL eingeengt. Anschließend wurden zu dieser DME-Lösung 10 mL THF hinzugefügt. Das Gemisch wurde solange auf 60 °C erhitzt, bis sich das gebildete kristalline Produkt vollständig aufgelöst hatte. Beim Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurden 0.97 g **2** (73%) in Form großer, langer, smaragdgrüner Kristalle erhalten. Schmp. >90 °C (Zersetzung); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{I}_2\text{Tm}$ (675.09): Tm 25.02; gef.: Tm 25.13.

Eingegangen am 11. Mai 2001 [Z 17087]

- [1] M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2990–2992.
- [2] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 109, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 133–135.
- [3] a) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin H. Schumann, J. Demtschuk, *Chem. Commun.* **1997**, 1783–1784; b) I. L. Fedushkin, M. Weydt, A. A. Fagin, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, M. N. Bochkarev, H. Schumann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 466; c) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, W. J. Evans, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, 48, 1782–1785.
- [4] W. J. Evans, N. T. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2118–2119.
- [5] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11749–11750.
- [6] Kristallstrukturdaten: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, ω -Scans, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71093 \text{\AA}$), Graphitmonochromator, $T = 173 \text{ K}$. Absorptionskorrektur mit SADABS,^[13] Strukturlösungen mit Direkten Methoden (SHELXS-97^[14]), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97^[15]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08 \text{\AA}^2$) in berechneten Positionen. **1:** Kristallgröße 0.63 × 0.38 × 0.18 mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 23.1057(3)$, $b = 26.1191(4)$, $c = 23.9426(1) \text{\AA}$, $\beta = 110.896(1)^\circ$, $V = 13499.0(3) \text{\AA}^3$, $Z = 16$, $\rho_{ber.} = 1.688 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 3.401 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 6736$, $2.1 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$, $-27 \leq h \leq 27$, $-27 \leq k \leq 31$, $-27 \leq$

$I \leq 28$, 76040 gesammelte Daten, 23563 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0867$), 11496 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 1099 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 1.001$, endgültige R -Werte ($R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$): $R_1 = 0.0643$, $wR_2 = 0.1277$, max./min. Restelektronendichte 1.186–1.188 e Å⁻³. Die metallkoordinierenden thf-Moleküle sind innerhalb eines kleinen Bereichs über mehrere Positionen fehlgeordnet, was sich in hohen anistropen Temperaturfaktoren und kürzeren C-O- und C-C-Bindungslängen zeigt. Ein zufriedenstellendes Fehlordnungsmodell wurde nicht gefunden. Die Elementarzelle von **1** enthält 22 nichtkoordinierte THF-Lösungsmittelmoleküle, von denen nur 8 verfeinert werden konnten. Die restlichen Moleküle nehmen ein Volumen von 2354 Å³ (17%) innerhalb der Elementarzelle ein. Für die weitere Verfeinerung wurde der Beitrag der fehlenden Lösungsmittelmoleküle mit Hilfe der SQUEEZE-Routine des PLATON-Programms^[16] vom Datensatz abgezogen. **2**: Kristallgröße 0.40 × 0.24 × 0.16 mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 12.9457(4)$, $b = 11.3172(2)$, $c = 15.3120(5)$ Å, $\beta = 114.900(1)^\circ$, $V = 2034.81(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.204 \times 10^3$ kg m⁻³, $\mu = 7.407$ mm⁻¹, $F(000) = 1260$, $5.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, $-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 19$, 7412 gesammelte Daten, 2328 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0538$), 1389 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 94 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 1.050$, endgültige R -Werte ($R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$): $R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.0917$, max./min. Restelektronendichte 2.057/–1.062 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-163342 (**1**) und -163343 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8999–9002.
- [8] T. Grob, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *29*, 1107–1110.
- [9] a) W. J. Evans, I. Bloom, J. W. Grate, L. A. Hughes, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4620–4623; b) S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnische, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1425–1429; c) Z. Jin, S. Jin, X. Wang, W. Chen, *Jiegou Huaxue* **1988**, *7*, 181; d) W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576–585; e) G. R. Willey, T. J. Woodman, D. J. Carpenter, W. Erington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2677–2680; f) M. Karl, G. Seyberth, W. Massa, K. Dehnische, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1609–1610; g) G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 75–89; h) S. Anfang, K. Dehnische, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 531–535; i) G. R. Willey, P. R. Meehan, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 623–627; j) I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. V. Chuklanova, A. I. Gusev, L. K.-I. Magomedov, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 1383–1390.
- [10] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, W.-P. Leung, T. C. W. Mak, S. Parshar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1427–1433.
- [11] a) M. Hakansson, M. Vestergren, B. Gustafsson, G. Hilmersson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2336–2338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2199–2201; b) W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3361–3370.
- [12] K. Ruhlandt-Senge, K. Davis, S. Dalal, U. Englisch, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2587–2592.
- [13] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.
- [14] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.
- [15] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [17] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

S₂N₃⁺: ein aromatisches SN-Kation mit einer N₃-Einheit**

Sebastian Herler, Peter Mayer, Heinrich Nöth, Axel Schulz,* Max Suter und Martin Vogt

Beim Studium des bekannten^[1] Thiazyldichlorid-Anions [NSCl₂]⁻ haben wir die Cl⁻-Donor- und Acceptor-Eigenschaften des Thiazyldichlorides (NSCl) untersucht. Da die NSX₂-Gruppe (X = F, Cl) auch als Ligand fungieren kann und durch kovalente Wechselwirkungen des N-Atoms mit Metallen (z. B. Hg(NSF₂)₂)^[2] stabilisiert wird, war es interessant, die Reaktion von NSCl/(NSCl)₃ mit HgCl₂ in CH₂Cl₂ zu untersuchen, um so eventuell Hg(NSCl₂)₂ herstellen zu können. In Lösung konnten wir ¹⁴N-NMR-spektroskopisch neben den Edukten NSCl/(NSCl)₃ nur geringe Mengen an NS⁺ nachweisen ($\delta = +201$), was darauf hindeutet, dass NSCl in dieser Reaktion als Cl⁻-Donor fungiert. Überraschenderweise kristallisierten aus der Lösung gelbe Kristalle. Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle enthielten ein planares, ringförmiges S₂N₃⁺-Kation (Abbildung 1) und ein Hg₂Cl₆²⁻-Anion.^[3]

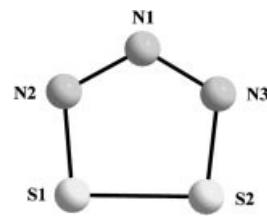


Abbildung 1. Molekülstruktur des S₂N₃⁺-Ions.

Das S₂N₃⁺-Kation ist der bisher einzige bekannte binäre SN-Ring, in welchem eine N₃-Einheit auftritt. Auch das andere Ringsisomer, in dem sich ein Stickstoffatom zwischen den beiden Schwefelatomen befindet, existiert bis dato nicht. Zwar wurde das isovalenz-elektronische S₃N₂²⁺-Ion im Festkörper schwingungsspektroskopisch nachgewiesen, doch dissoziert dieses Ring-System spontan in Lösung zu SN⁺ und SNS⁺.^[4] Das [S₂N₃⁺]₂[Hg₂Cl₆²⁻]-Salz ist hingegen bei Raumtemperatur stabil, ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zerfällt sich erst oberhalb von 80 °C. Die Bildung des S₂N₃⁺-Ions in der Reaktion von NSCl/(NSCl)₃ mit HgCl₂ deutet auf eine komplexe Reaktion hin. Das S₂N₃⁺-Ion könnte formal als das [3+2]-Cycloadditionsprodukt von N₃⁻ und S₂²⁺ aufgefasst werden, was allerdings angesichts der Ausgangsverbindungen eher unwahrscheinlich ist. Für die intermediaire Bildung von N₃⁻ und S₂²⁺ wurden keine Anhaltspunkte gefunden. Wir nehmen an, dass in einem ersten Schritt ein Cl⁻-Ion von NSCl

[*] Dr. A. Schulz, S. Herler, Dr. P. Mayer,^[+] Prof. Dr. H. Nöth,^[+] M. Suter,^[+] M. Vogt^[+]
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
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. H. Zipse (LMU München) für viele hilfreiche Hinweise. Wir danken Dr. E. Keßnerich für die Durchführung der IR- und Raman-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.