

SN₂P₂: ein neutraler fünfgliedriger Schwefel-Pnictogen(III)-Ring**

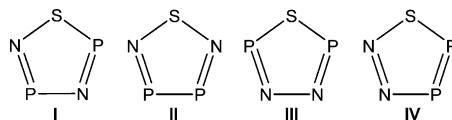
Xiaoqing Zeng,* Hongmin Li, Hailong Sun, Helmut Beckers,* Helge Willner und Henry F. Schaefer III*

Abstract: Die neuartige aromatische Ringverbindung 2,4-Diphospho-3,5-diazathiol (cyclo-SNPNP) wurde durch Blitzpyrolyse von SP(N₃)₃ und nachfolgende Matrixisolierung der Produkte erhalten und über ihr IR-Spektrum und ¹⁵N-Isotopenmarkierung nachgewiesen. Quantenchemische Rechnungen lassen auf eine Bildung dieser Verbindung durch Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von SNP mit anschließender Abspaltung eines Schwefelatoms aus dem sehr instabilen, bootförmigen, sechsgliedrigen Ring cyclo-SNPSNP schließen.

Anorganische Hauptgruppenelement-Heterocyclen finden in der theoretischen und Synthesechemie sowie in den Materialwissenschaften großes Interesse.^[1] In den vergangenen Dekaden wurden mehr und mehr Heterocyclen mit Elementen der Gruppen 15 (N, P) und 16 (O, S) hergestellt, die außergewöhnliche Struktur- und Bindungseigenschaften aufweisen.^[1,2] Ligandenfreie neutrale 6π-Elektronen-Heterocyclen mit diesen Elementen sind dagegen experimentell kaum bekannt, da sie entweder kleine Dissoziationsbarrieren aufweisen oder nicht präparativ zugänglich sind. Beispiele für fünfgliedrige Ringe sind ON₄,^[3] SN₄,^[4] OP₄^[5] und SP₄,^[6] und solche für sechsgliedrige sind N₆,^[7] P₆^[8] und P₃N₃.^[9] Ihre

Strukturen und Reaktivitäten ließen sich bisher nur mit quantenchemischen Methoden studieren. Dagegen wurde der kationische binäre 6π-Elektronenring S₃N₂²⁺ (1,2,4,3,5-Tri-thiadiazolidikation) strukturell charakterisiert.^[10]

Unter diesen neutralen, planaren Ringmolekülen mit sechs π-Elektronen gab es nur für das C_{2v}-symmetrische, fünfgliedrige Oxatetraphosphol (OP₄) einen IR-spektroskopischen Hinweis (¹⁶O: $\tilde{\nu}$ = 825.7 cm⁻¹, ¹⁸O: $\tilde{\nu}$ = 790.2 cm⁻¹).^[11] Es wurde angenommen, dass OP₄ durch Photolyse von Phosphor/Ozon-Mischungen in einer Matrix sowie bei der Laserablation von P₄O₁₀ entsteht.^[11] Rechnungen zufolge ist cyclisches OP₄ mit C_{2v}-Symmetrie das globale Minimum auf der Potentialenergieläche (PES).^[5a] Für den experimentell noch nicht beobachteten cyclischen Verwandten SP₄ wird ebenfalls ein globales C_{2v}-Minimum auf der PES vorausgesagt.^[6] Dagegen wurde die isoelektronische Verbindung SN₂P₂ mit vier isomeren Ringstrukturen (Schema 1) bisher noch nicht untersucht.



Schema 1. Vier fünfgliedrige cyclische Isomere von SN₂P₂.

Angeregt durch unsere Beiträge zu anorganischen Hauptgruppen-Ringsystemen wie Diazirinon (cyclo-N₂CO),^[12] Thiazaphosphirin (cyclo-SNP)^[13] und den Isomeren des Dischwefeldinitrits^[14] berichten wir hier über die Bildung einer neuen Ringspezies SN₂P₂ (**I**) mit sechs π-Elektronen durch Dimerisierung von SNP, gefolgt von der Eliminierung eines Schwefelatoms.

Kürzlich gelang die einfache Synthese von 1,3-dipolarem SNP durch Photolyse von matrixisoliertem SP(N₃)₃ oder durch Blitzpyrolyse der gleichen Ausgangsverbindung in der Gasphase.^[13] Die zweite Vorgehensweise ermöglichte es, die Dimerisierung zu beobachten. Die Dimerisierung der verwandten Spezies N₂O, N₂S und OPN wurde nicht beobachtet, obwohl sich ihre formalen Dimere N₄O₂,^[15] N₄S₂^[4a] bzw. O₂P₂N₂^[16] theoretisch bilden könnten.

Gasförmiges SNP wurde durch Blitzpyrolyse von SP(N₃)₃, verdünnt in Ar (etwa 1:1000), bei ca. 1000 °C erhalten. Die Produkte, einschließlich des möglichen SNP-Dimers, wurden bei 16 K als Matrix ausgefroren (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen). Die Analyse der IR-Spektren (Abbildung S1, Hintergrundinformationen) zeigt das Vorhandensein von SNP, PN, SN₂, SN, PS und HN₃ an. Zusätzlich wurde in der Mittel-IR-Region ein Satz von IR-Banden (markiert mit **I** in Abbildung 1) bei $\tilde{\nu}$ = 1045.4, 910.7 und 713.9 cm⁻¹ gefunden, die mit wachsender Abscheidezeit an

[*] Prof. Dr. X. Q. Zeng, H. M. Li, H. L. Sun
The Key Lab of Health Chemistry and Molecular Diagnosis of Suzhou, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University Suzhou 215123 (China)
E-Mail: xqzeng@suda.edu.cn

Dr. H. Beckers
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie
14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: h.beckers@fu-berlin.de

Prof. Dr. H. Willner
FB C – Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal (Deutschland)
Prof. Dr. H. F. Schaefer III
Center for Computational Quantum Chemistry
University of Georgia, Athens, GA 30677 (USA)
E-Mail: ccq@uga.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China (21372173, 21422304), dem Project of Scientific and Technologic Infrastructure of Suzhou (S201207), dem Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD) und der DFG (WI 663/26-1) finanziell unterstützt. X.Q.Z. dankt H.W. für Diskussionen und Unterstützung im Labor. H.F.S. erhielt von der U.S. National Science Foundation (Grant CHE-1361178) Forschungsmittel und dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Möglichkeit, die LMU München zu besuchen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409868> zu finden.

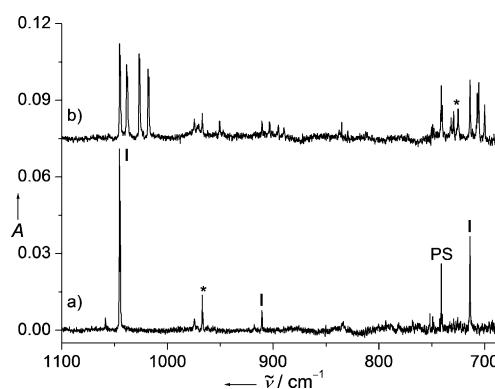


Abbildung 1. Mittel-IR-Spektren ($\tilde{\nu}=1100\text{--}690\text{ cm}^{-1}$; in Extinktion) der Ar-matrixisolierten Pyrolyseprodukte von $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (a) und von ¹⁵N-markiertem $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (b). IR-Banden von I, zweiatomigem PS und einer unbekannten Spezies (*) sind gekennzeichnet.

Intensität zunahmen. In einer Ne-Matrix ließen sich diese Banden reproduzieren, wenngleich sich ihre Positionen etwas nach $\tilde{\nu}=1043.2$, 908.5 bzw. 715.9 cm^{-1} verschoben. Anders als bei der ausgeprägten Photoisomerisierung von SNP zu SPN verlieren die neuen Banden bei UV-Bestrahlung ($\lambda=255$ oder $>280\text{ nm}$) nur wenig an Intensität. Es ist bemerkenswert, dass keine der neuen Banden in Photolyseexperimenten von matrixisoliertem $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ auftrat.^[13] Auch eine ¹⁵N-markierte $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ -Probe, hergestellt aus $1\text{-}^{15}\text{N-Natriumazid}$ (98 Atom-% ¹⁵N), wurde für Pyrolyseexperimente genutzt. Das Mittel-IR-Spektrum der matrixisolierten Zerfallsprodukte ist in Abbildung 1b wiedergegeben. Die IR-Banden der bekannten stickstoffhaltigen Spezies SNP, PN, SN_2 und SN zeigen nach ¹⁵N-Markierung eine Doubletaufspaltung, die drei neuen IR-Banden hingegen eine klare Quartettaufspaltung (Abbildung 1b).

Das Fern-IR-Spektrum der Pyrolyseprodukte von $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ wurde unter Verwendung eines mit flüssigem Helium gekühlten Bolometerdetektors aufgenommen. Zusätzlich zu den IR-Banden von SNP bei $\tilde{\nu}=358.1$ und 354.4 cm^{-1} (verschiedene Matrixaufspaltungen)^[13] wurden drei neue Banden bei $\tilde{\nu}=520.9$, 459.1 und 389.8 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 2a). Bei ¹⁵N-Markierungsexperimenten wiesen die

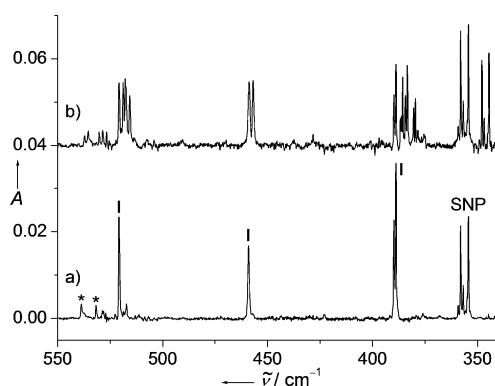


Abbildung 2. Fern-IR-Spektren ($550\text{--}340\text{ cm}^{-1}$; in Extinktion) der Ar-matrixisolierten Pyrolyseprodukte von $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (a) und von ¹⁵N-markiertem $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (b). IR-Banden von I, dreiatomigem SNP und einer unbekannten Spezies (*) sind markiert.

Banden bei $\tilde{\nu}=520.9$ und 389.8 cm^{-1} analog zu denen von I im Mittel-IR-Spektrum ein deutliches Quartett-¹⁵N-Isotopenmuster auf (Abbildung 2b). Allerdings spaltete die Bande bei $\tilde{\nu}=459.1\text{ cm}^{-1}$ nur in ein Dublett bei $\tilde{\nu}=458.8$ und 456.9 cm^{-1} auf (Abbildung 2b). Beide Komponenten waren mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\tilde{\nu}=1.1\text{ cm}^{-1}$ breiter als die Bande der natürlichen Spezies, was auf ein nicht aufgelöstes Quartett schließen lässt. Das bei allen neuen Banden beobachtete Quartett-¹⁵N-Isotopenmuster ist ein Beleg für zwei strukturell nicht äquivalente Stickstoffatome in der neuen Spezies. Da das Hauptprodukt der Pyrolyse von verdünntem $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ (Ar oder Ne; geschätzt 1:1000) SNP ist, sollte sich dessen Dimer bevorzugt als Sekundärprodukt bilden. Tatsächlich wurden die Bandenintensitäten der neuen Verbindung relativ zu denen von SNP mit wachsender Temperatur geringer (Abbildung S2, Hintergrundinformationen).

Um die neue Verbindung eindeutig zu identifizieren und ihre IR-Banden zuzuordnen, wurden quantenchemische Rechnungen an verschiedenen SNP-Dimeren durchgeführt (Abbildung S3, Hintergrundinformationen). Unter den möglichen Strukturen ist das bootförmige sechsgliedrige *cyclo*-SNPSNP (Abbildung 3) mit C_2 -Symmetrie besonders

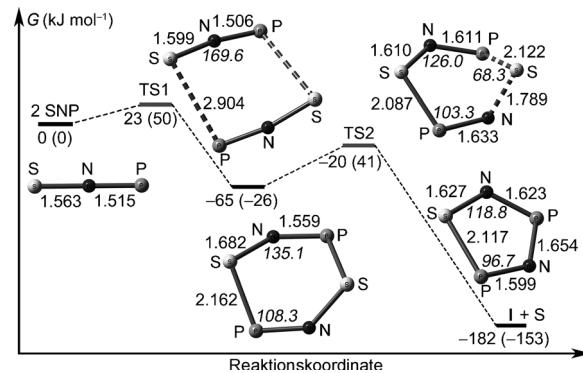


Abbildung 3. Syntheseweg für I ausgehend von SNP, erhalten auf dem CBS-QB3-Niveau. Relative Energien, $\Delta G(298\text{ K})$, in kJ mol^{-1} (B3LYP/6-311 + G(3df)-Werte in Klammern). Berechnete Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] auf dem B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau sind angegeben.

stabil; es bildet sich durch Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von SNP (Tabellen S1 und S2, Hintergrundinformationen). Alle anderen $\text{S}_2\text{P}_2\text{N}_2$ -Isomere können als Produkte von SNP + SPN oder SPN + SPN angesehen werden. Es ist anzumerken, dass kein SPN bei der Pyrolyse von $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ entstand. Die mögliche Isomerisierung von SNP zum energiereicheren SPN über *cyclo*-SNP ist auszuschließen, da die Barriere größer als $\Delta G=200\text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet wurde (B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau).^[13] Die verwandte bootförmige Ringverbindung *cyclo*-ONPONP sollte sich Rechnungen zufolge ebenfalls als Produkt der Dimerisierung von OPN bilden.^[16] *Cyclo*-SNPSNP kommt wegen der beiden strukturell äquivalenten Stickstoffatome nicht als Auslöser für die sechs neuen IR-Banden infrage. Außerdem stimmen die berechneten IR-Spektren der möglichen $\text{S}_2\text{P}_2\text{N}_2$ -Isomere (Tabellen S3–S7, Hintergrundinformationen) nicht mit dem beobachteten überein.

Tabelle 1: Beobachtete und berechnete IR-Bandenpositionen und ^{15}N -Isotopenverschiebungen (cm^{-1}) von *cyclo-SNPNP* (C_s) bezogen auf die natürliche Verbindung.

| B3LYP ^[a] | ν_i | beob. ^[c] | $\Delta\nu_i(\text{SNP}^{15}\text{N})$ | ber. ^[d] | beob. ^[e] | $\Delta\nu_i(\text{S}^{15}\text{NPNP})$ | ber. ^[d] | beob. ^[e] | $\Delta\nu_i(\text{S}^{15}\text{NP}^{15}\text{N})$ | ber. ^[d] | beob. ^[e] | Zuordnung ^[f] | Beschreibung der Schwingung |
|----------------------|-----------|----------------------|--|---------------------|----------------------|---|---------------------|----------------------|--|---|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1066 (76) | 1054 (52) | 1045.4 (100) | 19.3 | 18.6 | 7.0 | 6.8 | 28.1 | 27.0 | a' | ν_1 , $\nu(\text{NP})$, in phase | | | |
| 927 (13) | 918 (32) | 910.7 (9) | 8.0 | 7.2 | 17.7 | 15.7 | 24.0 | 20.9 | a' | ν_2 , $\nu(\text{NP})$, o.o.phase | | | |
| 754 (4) | 751 (2) | | 4.3 | | 8.9 | | 17.2 | | a' | ν_3 , breathing | | | |
| 729 (62) | 707 (33) | 713.9 (37) | 10.0 | 8.4 | 7.4 | 6.1 | 13.4 | 13.9 | a' | ν_4 , $\nu_{\text{as}}(\text{NPN})$ | | | |
| 532 (12) | 520 (11) | 520.9 (20) | 2.1 | 1.9 | 3.3 | 3.2 | 5.5 | 5.2 | a' | ν_5 , $\delta(\text{NPN})$ | | | |
| 463 (9) | 456 (10) | 459.1 (17) | 2.9 | 2.2 | 1.1 | <0.5 | 3.9 | 2.2 | a' | ν_6 , $\delta(\text{NPS})$ | | | |
| 430 (3) | 451 (<1) | | 0.1 | | 0.2 | | 0.3 | | a' | ν_7 , $\nu(\text{SP})$ | | | |
| 401 (19) | 401 (18) | 389.8 (32) | 3.6 | 3.2 | 5.4 | 5.4 | 9.6 | 9.3 | a'' | ν_8 , $\gamma(\text{NPN})$ | | | |
| 349 (<1) | 356 (<1) | | 4.7 | | 3.1 | | 7.1 | | a'' | ν_9 , o.o.p.(NSPN) | | | |

[a] Berechnete IR-Frequenzen (cm^{-1}) und IR-Intensitäten (in Klammern, km mol^{-1}) auf B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau. [b] Berechnete IR-Frequenzen (cm^{-1}) und IR-Intensitäten (in Klammern, km mol^{-1}) auf MP2/6-311+G(3df)-Niveau. [c] Beobachtete IR-Bandenposition in einer Ar-Matrix bei 16 K, relative Intensität (in Klammern) aus integrierten Flächen aller Matrixsites. [d] Berechnete $^{14/15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen auf dem B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau. [e] Beobachtete $^{14/15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen in einer Ar-Matrix. [f] Vorläufige Beschreibung der Schwingungsmoden nach den berechneten Verschiebungsvektoren (o.o.p.: out of plane, o.o.phase = out of phase; siehe Tabelle S12, Hintergrundinformationen).

Die beiden nicht äquivalenten N-Atome in der neuen Verbindung und die Beteiligung von *cyclo-SNPNP* bei ihrer Bildung lassen auf das Vorliegen der fünfgliedrigen Ringverbindung *cyclo-SNPNP* (**I**; Schema 1) schließen. **I** kann als Zersetzungspunkt des SNP-Dimers unter Schwefelatomeliminierung angesehen werden. Dieser Befund wird durch die gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten IR-Spektren und ^{15}N -Isotopenverschiebungen gestützt (Tabelle 1). Zum Vergleich wurden sämtliche Spektren und die relativen Energien von isomeren SP_2N_2 -Verbindungen berechnet (Abbildung S4 und Tabellen S8–13, Hintergrundinformationen). Gegenüber **I** sind alle anderen Isomere energiereicher und unterscheiden sich in ihren berechneten IR-Spektren deutlich vom beobachteten Spektrum.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen, sagen sowohl DFT/B3LYP- als auch Ab-initio-MP2-Rechnungen die IR-Frequenzen der sechs stärksten Banden für **I** hinreichend gut voraus. Entsprechend den ^{15}N -Isotopenverschiebungen und den berechneten Verschiebungsvektoren (B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau) wird die intensivste Bande bei $\tilde{\nu}=1045.4 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu(^{14/15}\text{N})=18.6$, 6.8 und 27.0 cm^{-1}) hauptsächlich den N-P-Streckschwingungen zugeordnet. Diese Wellenzahl ist niedriger als die von *trans*-FP=NF ($\tilde{\nu}=1116.8 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(^{14/15}\text{N})=25.3 \text{ cm}^{-1}$, Matrix-IR)^[17] und P_3N_3 ($\tilde{\nu}=1137 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(^{14/15}\text{N})=10$, 20 und 30 cm^{-1} , Matrix-IR).^[9b] Die Out-of-Phase-N-P-Schwingung erscheint bei $\tilde{\nu}=910.7 \text{ cm}^{-1}$, nah am Mittelwert der entsprechenden Banden des Fünfringes 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol RN_3P_2 ($\tilde{\nu}(\text{PN})=996$ und 843 cm^{-1} , Raman, fest).^[2e] Die Beschreibung der Schwingungen in Tabelle 1 ist etwas willkürlich, da keine eindeutige Unterscheidung zwischen Streck- und Deformationsschwingungen möglich ist. Die starke Bande bei $\tilde{\nu}=520.9 \text{ cm}^{-1}$ zeigt bei $\tilde{\nu}=518.7 \text{ cm}^{-1}$ einen schwachen Satelliten, der mit dem natürlichen ^{34}S -Isotopologen (4.2 %) korrespondiert. Dessen Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu}=2.2 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der Voraussage von $\Delta\tilde{\nu}=2.0 \text{ cm}^{-1}$ überein. Auch die Bande bei $\tilde{\nu}=459.1 \text{ cm}^{-1}$ zeigt eine $^{32/34}\text{S}$ -Isotopenverschiebung von $\Delta\tilde{\nu}=2.3 \text{ cm}^{-1}$ (berechnet $\Delta\tilde{\nu}=3.0 \text{ cm}^{-1}$). Die berechneten Ringatmungs- und S-P-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}=754$ und 430 cm^{-1} (B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau)

wurden wegen ihrer geringen IR-Intensität nicht beobachtet. Die IR-Bandenpositionen von **I** ($\tilde{\nu}=1045.4$, 910.7, 713.9, 520.9, 459.1 und 389.8 cm^{-1}) sind vergleichbar mit denen des isoelektronischen 6π -Rings $\text{S}_3\text{N}_2^{2+}$ (IR: $\tilde{\nu}=1051$, 968, 668, 483 und 438 cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu}=1060$, 972, 780, 490 und 395 cm^{-1}) im festen $[\text{S}_3\text{N}_2][\text{AsF}_6]_2$.^[10]

Zur Beschreibung der Bildung von **I** aus SNP in der Gasphase wurden die Reaktionswege mit den Methoden CBS-QB3 und B3LYP/6-311+G(3df) berechnet (Abbildung 3). Die Übergangszustände für die Dimerisierung von SNP (TS1) und die nachfolgende Schwefeleliminierung (TS2) wurden lokalisiert und über eine Intrinsische-Reaktionskoordinaten(IRC)-Analyse bestätigt (Abbildung S5 und Tabelle S14, Hintergrundinformationen).

Ähnlich wie bei Cycloadditionen der meisten 1,3-Dipole^[18] wurde ein konzertierter Reaktionsweg für die Dimerisierung von SNP gefunden. Der Übergangszustand (TS1) kann als schwach gebundener Kopf-zu-Schwanz-Komplex mit C_2 -Symmetrie angesehen werden. Gegenüber dem linearen Reaktanten sind die beiden SNP-Einheiten in TS1 schwach gebogen ($\angle\text{SNP}=169.6^\circ$) und zeigen einen intermolekularen S-P-Abstand von 2.904 \AA . Die schwache Wechselwirkung verändert auch die S-N- und die N-P-Bindungslänge in den Ausgangsmolekülen. Erstere vergrößert sich von 1.563 \AA in SNP zu 1.599 \AA in TS1, während sich letztere von 1.515 \AA auf 1.506 \AA verkleinert. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der Annahme eines wachsenden Diradikalcharakters und einer gesteigerten Reaktivität bei der Biegung linearer 1,3-Dipole.^[19]

Die energetisch tiefliegende Deformationsschwingung von SNP ($\tilde{\nu}=358.1 \text{ cm}^{-1}$)^[13] sowie die geringe Bindungsverzerrung der SNP-Moleküle in TS1 sind in Einklang mit einer niedrigen CBS-QB3-Aktivierungsbarriere von $\Delta G=23 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Dimerisierung. Nach jüngeren theoretischen Studien^[20] tragen zur Aktivierungsbarriere von Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen im Wesentlichen die Verzerrungsenergie sowie die Wechselwirkungsenergie der verzerrten Fragmente in der TS-Struktur bei. Die niedrige Aktivierungsbarriere für die Cycloaddition von SNP steht im Gegensatz zur vorausgesagten, viel größeren Barriere von etwa

$\Delta E = 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die 1,3-dipolare Cycloaddition des leichteren Verwandten N₂O mit Alkinen,^[18b] die erst kürzlich beobachtet wurde.^[18a]

Bei der nachfolgenden Zersetzung von *cyclo*-SNPSNP wird ein Schwefelatom aus dem nahezu planaren NPSNP-Gerüst im Übergangszustand (TS2) abgespalten. Auf dem CBS-QB3-Niveau beträgt die Barriere $\Delta G = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$. Eine solch kleine Barriere spricht dafür, dass der sechsgliedrige Ring *cyclo*-SNPSNP die Pyrolyse nicht übersteht und exotherm in *cyclo*-SPNPN (**I**) und Schwefelatome unter Abgabe von $\Delta G = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$ zerfällt. Die Schwefelatome dimerisieren während der Matrixabscheidung zu S₂, das UV-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[13] In der Gasphase ist **I** thermisch beständig, da die potenziellen Fragmente SPN + PN, SNP + PN oder P₂N₂^[21] + 1/2 S₂ energetisch sehr hoch liegen (CBS-QB3: $\Delta G = 272, 201$ und 248 kJ mol⁻¹).

Ein neuer neutraler anorganischer fünfgliedriger Schwefel-Pnictogen(III)-Ring, *cyclo*-SNPNP, mit sechs π -Elektronen konnte in der Gasphase hergestellt werden. Seine Identifizierung erfolgte über sein IR-Spektrum, ¹⁵N-Markierung und quantenmechanische Rechnungen. Sein Bildungsmechanismus verläuft theoretischen Studien zufolge über eine konzertierte Kopf-zu-Schwanz-Dimerisierung von 1,3-dipolarem SNP zum kurzlebigen sechsgliedrigen Ring *cyclo*-SNPSNP mit nachfolgender Schwefeleliminierung.

Eingegangen am 8. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 4. Dezember 2014

Stichwörter: Blitzpyrolyse · Heterocyclen · IR-Spektroskopie · Matrixisolation · Schwefel-Pnictogen-Verbindungen

- [1] Aktuelle Beispiele: a) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880; b) T. Chivers, R. Laitinen in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: F. A. Devillanova, W. W. du Mont), RSC, Cambridge, **2013**, S. 191–237.
- [2] Siehe z.B.: a) C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1064–1073; b) S. S. Sen, J. Hey, M. Eckhardt, R. Herbst-Irmer, E. Maedl, R. A. Mata, H. W. Roesky, M. Scheer, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12510–12513; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12718–12721; c) T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. Paz Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8139–8143; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8316–8320; d) M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664; e) S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; f) T. Chivers, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 166–171.
- [3] J. M. Galbraith, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4860–4870 zit. Lit.
- [4] a) G. H. Zhang, Y. F. Zhao, J. I. Wu, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13321–13327; b) D. Glossman-Mitnik, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 57–68; c) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4387–4390.
- [5] a) B. Engels, A. R. S. Valentim, S. D. Peyerimhoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 378–381; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 393–396; b) L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4832–4835; c) S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, I. R. Gould, *Chem. Phys.* **1990**, *140*, 27–33.
- [6] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1991**, *149*, 325–331.
- [7] Siehe z.B.: a) H. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 64–65; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 71–72; b) P. Saxe, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1760–1764; c) M. Tobita, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4107–4113.
- [8] a) T. R. Galeev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20549–20556; b) D. S. Warren, B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5378–5385.
- [9] a) R. Ahlrichs, M. Bär, H. S. Plitt, H. Schnöckel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 179–184; b) R. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta* **1977**, *33*, 853–857.
- [10] Siehe z.B.: a) T. Chivers in *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*, World Scientific, London, **2005**, S. 191–237; b) W. V. F. Brooks, T. S. Cameron, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6230–6241; c) G.-H. Zhang, Y. F. Zhao, J. I. Wu, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6773–6780; d) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3276–3280.
- [11] a) L. Andrews, R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5605–5611; b) Z. Mielke, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2773–2779; c) M. McCluskey, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2988–2994; d) M. McCluskey, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3545–3549; e) C. W. Bauschlicher, Jr., M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3566–3571.
- [12] a) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1720–1723; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1758–1761; b) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3403–3409.
- [13] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3334–3339; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3390–3395.
- [14] a) A. Perrin, A. F. Antognini, X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, G. Rauhut, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10323–10331; b) X. Q. Zeng, A. F. Antognini, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201407538; *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201407538.
- [15] a) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, *342*, 51–57; b) M. P. Doyle, J. J. Maciejko, S. C. Busman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 952–953.
- [16] R. D. Davy, Y. Xie, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4136–4138.
- [17] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4828–4831; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4922–4925.
- [18] a) K. Banert, O. Plefka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6171–6174; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6295–6298; b) L. T. Nguyen, F. D. Proft, A. K. Chandra, T. Uchimaru, M. T. Nguyen, P. Geerlings, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6096–6103.
- [19] B. Braida, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7631–7637.
- [20] a) D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10187–10198; b) B. Engels, M. Christl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7968–7970; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8110–8112; c) I. Fernández, F. P. Cossío, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2310–2314.
- [21] O. Kwon, P. M. Almond, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6864–6870.