

Hauptgruppenchemie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601878
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601878

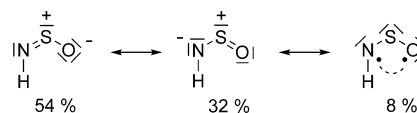
Isolierung labiler NSO-Pseudohalogen-Spezies

René Labbow, Dirk Michalik, Fabian Reiß, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Abstract: Mithilfe eines neuen Syntheseweges gelang es, das labile Thionylimid, H-NSO, zu generieren und mit der sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ abzufangen und vollständig zu charakterisieren. Zum Vergleich wurde eine Reihe von Me_3Si -NSO-Addukten untersucht. Die Reaktion von Me_3Si -NSO mit dem Silyliumion $[Me_3Si]^+$ führte zum bis dato unbekannten Iminosulfonium $[Me_3Si-N=S-O-SiMe_3]^+$, das in Form von Salzen schwach koordinierender Carborationen isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.

Dreiatomige Anionen aus Kombinationen der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff (z. B. Fulminat CNO^- , Azid NNN^- oder auch Cyanat OCN^-) und einige schwerere Analoga (OCF^- , SCN^- , $SeCN^-$) werden oft als lineare Pseudohalogene bezeichnet.^[1–3] Eine weitere dreiatomige Elementkombination stellt das gewinkelte NSO^- -Ion dar,^[4] das isovalenzelektronisch zum gewinkelten Pseudohalogenidion NO_2^- ist. Wichtige Kriterien von Pseudohalogeniden (XYZ^-) sind zum einen die Existenz der freien Säure $HXYZ$, des Pseudohaloniumkations $[R-XYZ-R]^+$ ($R = H, Me_3Si$, Alkyl- oder Aryl-Rest) und zum anderen die Bildung schwerlöslicher Schwermetallsalze.^[5,6] Im Rahmen dieser Arbeit präsentieren wir eine einfache Syntheseroute für reine H-NSO, das Abfangen von H-NSO durch Adduktbildung und die Isolierung eines Salzes mit dem neuen, überaus labilen Iminosulfonium $[R-N=S-O-R]^+$.

Erste Syntheseveruche für H-NSO (**1**; Thionylimid, auch bekannt als Iminosulfanoxid, Sulfinylamin, Sulfoximin) lassen sich in das Jahr 1911 zurückdatieren, als Ephraim und Piotrowski in einer Gasphasenreaktion $SOCl_2$ mit NH_3 umsetzten.^[8] Bei Raumtemperatur ist H-NSO ein farbloses Gas, das bei $-85^\circ C$ als farblose Flüssigkeit erstarrt. Flüssige H-NSO hingegen polymerisiert äußerst schnell zum braunen festen Polythionylimid $(HNSO)_x$.^[9] Eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen^[10–14] und experimenteller Mikrowellen-Studien^[15–26] deutete auf eine im Grundzustand planare *cis*-H-NSO-Spezies hin (Schema 1).^[27] Diese Struktur lässt sich auch vom C_{2v} -symmetrischen SO_2 ableiten, indem ein Sauerstoffatom gegen eine bivalente Imid-Gruppe ($=NH$)

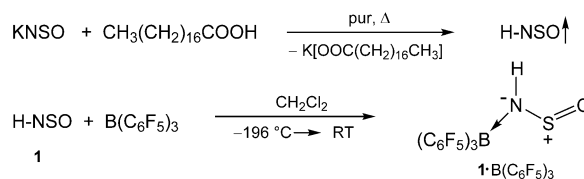


Schema 1. Lewis-Formeln von *cis*-HNSO entsprechend NRT-Rechnungen.^[7]

ausgetauscht wird. Genau wie SO_2 ^[28] hat H-NSO einen gering ausgeprägten offenschaligen Singulettbiradikalcharakter, wie durch CASSCF- („Complete Active Space Self-Consistent Field“) und NRT-Rechnungen gezeigt wurde (Schema 1, siehe die Hintergrundinformationen; NRT = Natürliche Resonanztheorie).^[7]

Entsprechend unseres Interesses an der Pseudohalogenchemie waren wir schon seit einiger Zeit von der Idee fasziniert, das sehr labile H-NSO zu synthetisieren und als Addukt im Festkörper zu stabilisieren. Bereits 1943 beschrieb Schenk, dass die Synthese von reinem H-NSO schwierig ist, da flüssiges H-NSO (Smp. $-85^\circ C$) schon bei Temperaturen von $-70^\circ C$ zu polymerisieren beginnt.^[29] Daraus resultiert die Notwendigkeit, dass die Reaktion von NH_3 und $SOCl_2$ bei sehr niedrigen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden muss. Um die Polymerisation von H-NSO zu unterdrücken, fassten wir eine Reaktion in Gegenwart der sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure (LS)

$B(C_6F_5)_3$ ins Auge. $B(C_6F_5)_3$ wurde bereits erfolgreich zur Stabilisierung äußerst reaktiver Spezies eingesetzt.^[30] Aus diesem Grund änderten wir die Herangehensweise zur Synthese von H-NSO, hin zu einem Verfahren, das bereits aus der Azid-Chemie bekannt ist. 1935 berichteten Günther, Meyer und Müller-Skjöld über die Synthese von $H-N_3$ in der Reaktion von Metallaziden mit Fettsäuren (z. B. Palmitinsäure).^[31] Daher setzten wir in einem ersten Schritt KNSO mit einem Überschuss an geschmolzener Stearinsäure (Smp. $69^\circ C$) im Hochvakuum um. Als die Stearinsäure zu schmelzen begann, wurde die gewünschte Freisetzung von H-NSO in die Gasphase beobachtet (Schema 2). In einem zweiten Schritt wurde das entstandene Gas im Hochvakuum in einem angeschlossenen zweiten Kolben, in dem sich bereits eine feste Lösung ($-196^\circ C$) aus CH_2Cl_2 und $B(C_6F_5)_3$ befand, ausgefroren.^[7] Mit dieser Methode war es möglich, hochreines H-NSO



Schema 2. Synthese von *cis*-HNSO und Abfangreaktion durch Adduktbildung.^[7]

[*] R. Labbow, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>
Dr. D. Michalik, Dr. F. Reiß, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

Hintergrundinformationen (einschließlich Details zu den Experimenten und theoretischen Rechnungen) und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601878> zu finden.

kontinuierlich auf die gefrorene $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zu kondensieren. Langsames Erwärmen auf Raumtemperatur führte zu einer leicht trüben gelben Lösung, aus der bei Lagerung im Kühlschrank über Nacht farblose, für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten wurden (Schema 2). Die Einkristallröntgenstrukturdaten zeigten eindeutig, dass es sich um das $\text{OS}(\text{H})\text{N} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt handelte ($\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Abbildung 1). Wie aus Abbildung 1 ersichtlich wird,

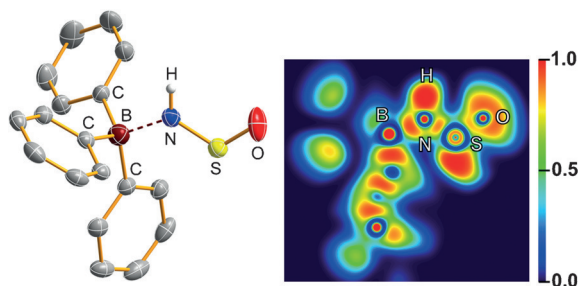
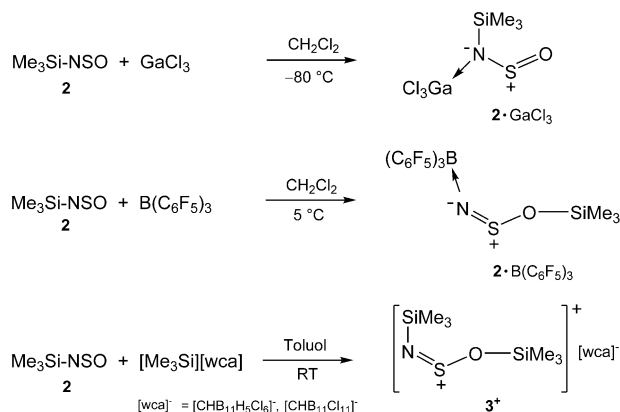


Abbildung 1. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ im Kristall. Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit (173 K). Fluor-Atome nicht dargestellt. Rechts: 2D-Darstellung der Elektronendichtelokalisierungsfunktion (ELF) durch die N-S-O-Ebene.

handelte es sich um das *cis*-Isomer, wobei das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ an den Stickstoff koordiniert. $\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich bei einer Temperatur von 111°C . ^1H , ^{15}N -HMBC-2D-NMR-Studien („Heteronuclear Multiple Bond Correlation“) von $\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $[\text{D}_8]$ -Toluol gelöst, zeigten zwei Kreuzpeaks ($\delta(^1\text{H}) = 10.4/10.6$ ppm, $\delta(^{15}\text{N}) = -95/-106$ ppm, $^1J(^1\text{H}-^{15}\text{N}) = 65/70$ Hz) was auf eine Koexistenz des *cis*- und *trans*-Isomeren in Lösung hinweist (vgl. HNSO: $\delta(^{14}\text{N}) = -73.8$ ppm, $\delta(^1\text{H}) = 9.86$ ppm, $^1J(^1\text{H}-^{14}\text{N}) = 65$ Hz; siehe die Abbildungen S7–15). Mittels temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie war es möglich, das *cis*/*trans*-Verhältnis in Lösung zu bestimmen und anhand dieser Daten die Energiedifferenz von $0.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen beiden Isomeren zu berechnen (siehe die Abbildungen S18–20). Der experimentelle Wert ist in guter Übereinstimmung mit den dazu berechneten Werten (vgl. Gasphase: $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabelle 1). Ebenso zeigten ^{11}B -NMR-Studien intaktes $\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Lösung, charakterisiert durch eine starke Hochfeldverschiebung ($\delta(^{11}\text{B}) = -10$ ppm; vgl. $\delta = 59.8$ ppm für reines $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $[\text{D}_8]$ -Toluol), was in Einklang ist mit der chemischen Verschiebung von vierfach koordinierten Boratomen (-7 bis -12 ppm in $\text{R-CN} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten).^[32] Die Synthese eines $\text{GaCl}_3 \rightarrow \text{N}(\text{H})\text{SO}$ -Adduktes ($\mathbf{1} \cdot \text{GaCl}_3$) gelang auch. Zwar konnten keine Einkristalle isoliert werden, doch in Lösung wurden ein ^{14}N -NMR-Signal bei $\delta(^{14}\text{N}) = -112$ ppm und ein verbreitertes Proton-Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 8.32$ ppm beobachtet, die beide für das Vorliegen von $\mathbf{1} \cdot \text{GaCl}_3$ sprechen (siehe die Hintergrundinformationen). Basierend auf IR-Daten berichteten Mews et al. bereits über die N-Koordination in einer Reihe von Thionylimid-Übergangsmetallkomplexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{M} \leftarrow \text{N}(\text{H})\text{SO}][\text{AsF}_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).^[33]

Um die thermische Stabilität der Thionylimid-Addukte weiter zu erhöhen, wurden auch Addukte von $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ ($\mathbf{2}$) hergestellt. $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ kann in $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ als ein „großes

Proton-Analogon“ angesehen werden. Wie erwartet führte der Austausch des H-Atoms gegen die Me_3Si -Gruppe in R-NSO-Verbindungen zu einer drastischen Erhöhung der thermischen Stabilität; so kann $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ ohne Zersetzung destilliert werden (Kp. $105\text{--}107^\circ\text{C}$) und ist flüssig bis -80°C . Mit $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ war es uns nun möglich, LS-Addukte zu bilden und diese in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs und ihrer Acidität mit denen von H-NSO zu vergleichen. $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ -Addukte lassen sich einfach durch die Reaktion mit den entsprechenden LS ($\text{LS} = \text{GaCl}_3, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) in CH_2Cl_2 generieren (Schema 3).^[7] Eine weitaus schwierigere Heraus-



Schema 3. Synthese von $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ -Addukten ($\text{GaCl}_3, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und $[\text{Me}_3\text{Si-NSO-SiMe}_3]^+$. wca = schwach koordinierendes Anion.

forderung stellte die Synthese des $[\text{Me}_3\text{Si-NSO-SiMe}_3]^+$ -Salzes ($\mathbf{3}^+$) dar. Dieses konnte nur durch den Einsatz von Trimethylsilylium-Salzen mit *closo*-Carborationen, $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{wca}]$ ($[\text{wca}]^- = [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-, [\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$), in den entsprechenden Reaktionen mit $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ gewonnen werden (Schema 3). Die Synthesen lieferten in mäßigen Ausbeuten (25–30 %) die entsprechenden Iminosulfonium-Salze $[\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S-O-SiMe}_3]^+$. In Lösung wurde für $\mathbf{3}^+$ ein sehr dynamisches Verhalten (je drei Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und zwei im ^{29}Si -NMR-Spektrum) beobachtet, was auf eine Isomerisierung zwischen den N,N- und N,O-gebundenen Isomeren hinweist (siehe Spezies A1 und B1 in Schema 4). Dagegen wurde für die Verbindungen $\mathbf{2} \cdot \text{GaCl}_3$ und $\mathbf{2} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ jeweils nur ein Signal in den entsprechenden Spektren beobachtet. In den beiden letztgenannten Fällen zeigte sich durch die Adduktbildung wie erwartet eine starke Tieffeldverschiebung der jeweiligen ^{29}Si - und ^{14}N -NMR-Signale (vergl. $\delta(^{29}\text{Si})$ ($\mathbf{2} \cdot \text{GaCl}_3$: 26.0 ppm, $\mathbf{2} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 42.2 ppm und $\delta(^{14}\text{N})$ ($\mathbf{2} \cdot \text{GaCl}_3$: -20 ppm, $\mathbf{2} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: nicht beobachtet; $\mathbf{2}$: $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.2$, $\delta(^{14}\text{N}) = -44$ ppm).

Die Einkristallröntgenstruktur- sowie NMR-Daten von $\mathbf{2} \cdot \text{GaCl}_3$, $\mathbf{2} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\mathbf{3}^+$ offenbarten unterschiedliche Konnektivitäten und strukturelle Parameter im Vergleich zu $\mathbf{1} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Abbildungen 1, 2 und 3). Während die kleine Lewis-Säure GaCl_3 die gleiche Atomanordnung aufweist (N,N-gebundenes Isomer A1, Schema 4), wobei sowohl die Me_3Si -Gruppe als auch das GaCl_3 am N-Atom gebunden sind, führte der Einsatz der größeren LS $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch eine Isomerisierung zur thermodynamisch bevorzugten N,O-gebun-

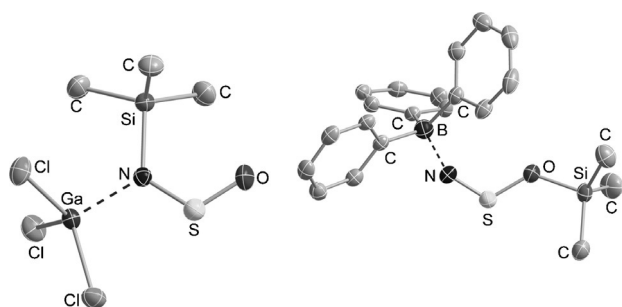


Abbildung 2. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von **2-GaCl₃** und Rechts: **2-B(C₆F₅)₃**. Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit (173 K). Fluor- und Wasserstoffatome nicht dargestellt.

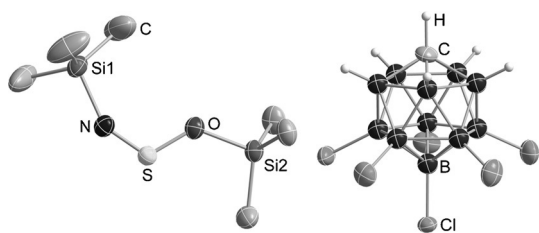
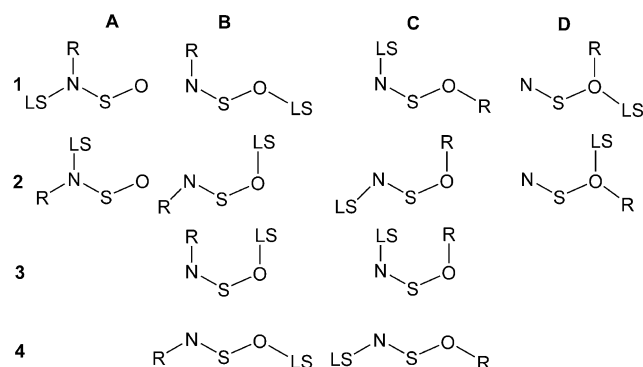


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von **3[CHB₁₁H₅Cl₆]**. Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit (173 K). Methylprotonen sind nicht dargestellt.



Schema 4. Mögliche Isomere von R-NSO-Addukten (R = H, Me₃Si; LS = GaCl₃, B(C₆F₅)₃ und [Me₃Si]⁺). Vollständige EPF mit allen Energien und den energetisch ungünstigen S-gebundenen Isomeren sind in den Abbildungen S50–S53) zu finden.

denen Spezies (Isomer C1), bei welcher die Me₃Si-Gruppe nun am O-Atom gebunden ist und die B(C₆F₅)₃-Gruppe eine Donor-Akzeptor-Bindung zum N-Atom bildet. Ebenso findet man für **3⁺** das begünstigte N,O-gebundene Isomer, ähnlich wie für das Pseudohaloniumion [Me₃Si-NCO-SiMe₃]⁺.^[5] Um Aufschluss über die diversen Kombinationsmöglichkeiten zwischen R-NSO· und den LS zu erhalten (R = H, Me₃Si; LS = GaCl₃, B(C₆F₅)₃ und [Me₃Si]⁺), wurde die Energiepotentialfläche (EPF) für alle möglichen Isomere im Detail untersucht (Tabelle 1, Abbildungen S50–53). Im Einklang mit den theoretischen Rechnungen wurden immer die thermodynamisch begünstigten Isomere experimentell in den Einkristallröntgenstrukturanalysen beobachtet. Mit der Ausnahme von **2-B(C₆F₅)₃** stellt für alle anderen untersuchten

Tabelle 1: Relative Energien [kcal mol^{−1}] der Isomere von **1**, **2** und **3⁺** (siehe Schema 4, berechnet auf dem pbe0/aug-cc-pwCVDZ-Niveau).

Isomer	1-B(C₆F₅)₃	2-B(C₆F₅)₃	2-GaCl₃	3⁺[a]
A1	0.0 ^[b]	4.9	0.0	4.0
A2	2.1 ^[b]	6.1	3.6	4.0
B1	9.4	0.4	[c]	0.0
B2	14.1	3.7	[c]	0.7
B3	9.1	[c]	3.7	[c]
B4	12.6	4.3	5.8	2.3
C1	17.1	0.0	[c]	0.0
C2	15.4	1.0	[c]	0.7
C3	10.9	[c]	[c]	[c]
C4	18.5	[c]	10.9	2.3
D1	23.7	19.8	15.7	20.1
D2	27.2	64.8	[c]	20.1

[a] A1/A2, B1/C1, B2/C2, B3/C3 und B4/C4 sind identisch wenn R = LS.

[b] Eine Energiedifferenz von 0.58 kcal mol^{−1} wurde für die Isomere A1 (*cis*) und A2 (*trans*) durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen in Lösung bestimmt (siehe Abbildungen S18–20). [c] Nicht stabiles Isomer (da eine imaginäre Frequenz).

Spezies stets das Isomer das globale Minimum dar, bei dem das H-Atom oder die Me₃Si-Gruppe am Stickstoff gebunden ist und sich der Substituent in *cis*-Position zum O-Atom befindet, was intramolekular stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkungen ermöglicht. Des Weiteren sind alle EPF sehr flach, sodass mindestens fünf Isomere innerhalb von 10 kcal mol^{−1} zu finden sind, was gerade in Gegenwart einer Lewis-Säure ein hochdynamisches Verhalten in Lösung ergibt. Die LS kann besonders leicht entlang der NSO-Einheit^[10] wandern oder über einen dissoziativen Prozess an ein anderes benachbartes Atom binden.^[30,34]

Die Einkristallröntgenstrukturdaten (Abbildungen 1–3) zeigen für alle Spezies ein planares R¹N(R²)SO- oder R¹-NSO-R²-Strukturmotiv mit einer stark gewinkelten NSO-Einheit (Winkel zwischen 114° und 117°, Tabelle 2). Wesentliche Unterschiede finden sich hingegen in den Strukturparametern zwischen den N,N- und N,O-gebundenen Isomeren. In beiden N,N-gebundenen Addukten sind die S-O-Abstände sehr klein (**1-B(C₆F₅)₃**: 1.427(2) Å, **2-GaCl₃**: 1.439(2) Å), was auf einen Doppelbindungscharakter hinweist (vgl.

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter von NSO-Verbindungen.

Verbindung	N-S [Å]	S-O [Å]	N-S-O [°]
1 ^[a]	1.5123	1.4513	120.41
2 ^[b]	1.508(5)	1.444(4)	122(1)
K[NSO] ^[c]	1.442(5) ^[d]	1.442(5) ^[d]	123.7(5)
Rb[NSO] ^[c]	1.465(4) ^[d]	1.465(4) ^[d]	121.1(4)
[Me ₄ N][NSO] ^[e]	1.431(8) ^[d]	1.438(7) ^[d]	126.8(4)
1-B(C₆F₅)₃	1.530(2)	1.427(2)	114.3(2)
2-GaCl₃	1.540(2)	1.439(2)	114.59(6)
2-B(C₆F₅)₃ ^[f]	1.445(2)	1.556(2)	117.08(8)
3[CH₃B₁₁Cl₆]	1.450(2)	1.531(2)	115.2(2)

[a] Mikrowellenspektroskopie, Lit. [43] entnommen. [b] Elektronenbeugungsexperiment, Lit. [44] entnommen. [c] Röntgenpulverdiffraktometrie, Lit. [45] entnommen. [d] Unterscheidung zwischen N und O nicht möglich. [e] Lit. [46] entnommen. [f] Werte für α-**2-B(C₆F₅)₃** in der Raumgruppe P1̄; es existiert eine β-Phase in der Raumgruppe P21/n (siehe die Hintergrundinformationen).

Tabelle 2; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S}=\text{O}) = 1.46$, $(\text{S}=\text{O}) = 1.34$; [35] $\text{SO} = 1.481$; [36] $\text{SO}_2 = 1.43$; [37] $\text{SO}_3 = 1.419$; [38] und $[\text{SO}_4]^{2-} = 1.461$ Å [39]) sowie leicht vergrößerte S-N-Abstände (**1**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 1.5230(2) Å, **2**- GaCl_3 : 1.540(2) Å), die im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{S}) = 1.73$, $(\text{N}=\text{S}) = 1.49$ Å [35]). Dagegen haben die N,O-gebundenen Spezies **2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und **3**[$\text{CH}_5\text{B}_{11}\text{Cl}_6$] sehr kleine N-S-Abstände (**2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 1.445(2), **3**⁺: 1.450(2) Å) und deutlich größere S-O-Abstände (**2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 1.556(2), **3**⁺: 1.531(2), vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S}=\text{O}) = 1.70$, $(\text{S}=\text{O}) = 1.46$ Å). [35] Zum Vergleich wurde im Thiazylum-Salz $[\text{NS}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ bei 121.5 K eine N-S-Bindungs-länge von 1.404(6) Å gefunden, die auf eine NS-Dreifachbindung hinweist. [40] Die Struktur von **3**[$\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$] konnte als Toluol-Solvat bestimmt werden. Aufgrund einer Fehlordnung der NSO-Einheit ist der Datensatz zu schlecht für eine Strukturdiskussion, er bestätigt aber die Konnektivität (siehe Schema S6 und Tabelle S8).

Die Ga-N-Donor-Akzeptor-Bindung in **2**- GaCl_3 liegt mit 2.003(1) Å im erwarteten Bereich [41] (vgl. 1.965(2) Å in $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SiMe}_3\cdot\text{GaCl}_3$). [42] Ein genauerer Blick auf die B-N-Donor-Akzeptor-Bindungs-länge zeigt, dass diese mit 1.624(3) Å leicht gestreckt ist in **1**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ im Vergleich zu 1.598(2) Å in **2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (vgl. 1.616(3) Å in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). [32] $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{B}-\text{N}) = 1.56$ Å, [35] was auf den größeren sterischen Anspruch in **1**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zurückzuführen ist.

Um die ungewöhnlich kurzen NS- bzw. SO-Bindungen zu erklären, wurde die elektronische Situation mittels NBO-(Natürliche Bindungorbitale), NRT-, MO-Analyse (Molekülorbitale) und ELF-Rechnungen eingehend untersucht. Zunächst wurden die Stammverbindungen NSO^- , H-NSO , $[\text{H}_2\text{NSO}]^+$ und $[\text{HNSOH}]^+$ studiert (Tabelle S18/S19, Abbildung 4). Die MO-Rechnungen zeigen für alle betrachteten

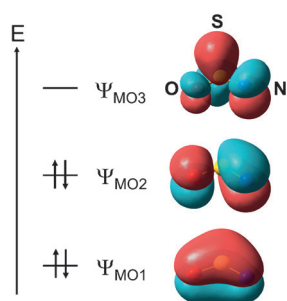


Abbildung 4. MO-Diagramm für die 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindung in NSO^- .

Spezies das Vorliegen einer charakteristischen 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindung (für NSO^- siehe Abbildung 4, für alle anderen siehe in Tabelle S18). [11] Das tiefst liegende MO1 ist stets bindend zwischen NS und SO, das zweite (MO2) ist bindend entlang NS aber antibindend entlang SO, während MO3 vollständig antibindend und zudem das LUMO (tiefst liegendes unbesetztes MO) darstellt (die exakten MO-Koeffizienten befinden sich in Tabelle S19). Als Ergebnis der Überlagerung der beiden besetzten MOs (MO1 und MO2) resultieren eine starke NS- π -Bindung (Gesamtbindungsordnung ist ungefähr Zwei) und eine deutlich schwächere SO- π -Bindung (Gesamtbindungsordnung ist ungefähr Eins). Dies

wird am besten mit der dominanten Lewis-Formel $\text{N}^{(-)}=\text{S}^{(+)}-\text{O}^{(-)}$ ausgedrückt, was wiederum in guter Übereinstimmung mit den NRT- und NBO-Rechnungen ist (z. B. Schema 1 oder Abbildungen S58/59). Diese allgemeine Beschreibung gilt jedoch nur für die Strukturen NSO^- , R-NSO , R-NSO-LS (z. B. **2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und $[\text{R-NSO-R}]^+$ (z. B. **3**⁺), d. h., immer wenn nur ein Ligand am Stickstoff koordiniert ist, führt dies zu einer kurzen NS- und einer langen SO-Bindung. In allen N,N-gebundenen Spezies ändert sich der 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungscharakter dahingehend, dass das MO2 nur noch nichtbindenden Charakter zwischen NS und SO aufweist, d. h. die Koeffizienten am p_z -Atomorbital des Schwefels sind nahezu Null (Tabelle S19). Da im MO1 die Koeffizienten am O-Atom größer sind als am N-Atom sind, resultieren hieraus eine stärkere SO- und eine schwächere NS- π -Bindung. Dies ist wiederum im Einklang mit den entsprechenden NRT- und NBO-Rechnungen sowie den experimentell gefundenen längeren NS- bzw. kürzeren SO-Bindungen (z. B. in **1**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und **2**- GaCl_3). In diesen Fällen zeigt die dominante Lewis-Formel $[\text{R}(\text{LA})\text{N}^{(-)}-\text{S}^{(+)}=\text{O}]$ eine SO-Doppel- und eine NS-Einfachbindung. Darüber hinaus weisen die NBO-, NRT- und ELF-Rechnungen aller untersuchten NSO -Spezies auf stark polarisierte NS- und sehr stark polarisierte SO-Bindungen sowie ein eindeutig am Schwefel lokalisiertes freies Elektronenpaar hin (Tabellen S12–S17, Abbildung S55). Wie aus der ELF für **1**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Abbildung 1) ersichtlich wird, ist die Ladungsdichte der Donor-Akzeptor-Bindung zum größeren Teil am Stickstoff lokalisiert, sodass der berechnete NPA-Ladungstransfer lediglich 0.36 *e* beträgt (vgl. 0.38 *e* in **2**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und 0.16 *e* in **2**- GaCl_3 ; NPA = Natürliche Populationsanalyse).

Zusammenfassend wurde ein einfacher Syntheseweg zum sehr labilen H-NSO gefunden, das als H-NSO -Addukt abgefangen und vollständig charakterisiert werden konnten. Zusätzlich konnten die Addukte des schwereren $\text{Me}_3\text{Si-NSO}$ -Analogons, einschließlich dem bis dato unbekannten N,O-Iminosulfonium $[\text{Me}_3\text{Si-NSO-SiMe}_3]^+$ -Salz, isoliert und charakterisiert werden, was wiederum unterstreicht, dass die dreiatomige NSO-Gruppe als Pseudohalogen aufgefasst werden kann. Angesichts der isoelektronischen Verwandtschaft des $[\text{Me}_3\text{Si-NSO-SiMe}_3]^+$ zum $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ sollte ersteres ebenso ein potentiell vielfältig einsetzbares NSO^+ -Transferreagenz in Cyclokondensationen sein. Hinsichtlich der unterschiedlichen Ladungen, kann es als komplementär zu Salzen mit dem NSO^- -Anion in solchen Anwendungen angesehen werden.

Danksagung

Wir danken Jonas Bresien (Universität Rostock) und Dr. Jens Krüger (Universität Tübingen) für Unterstützung bei den Computerclustern. Prof. Dr. Risto Laitinen (Universität Oulu) und beiden Gutachtern danken wir für hilfreiche Hinweise.

Stichwörter: Addukte · Pseudohalogene · Silyl-Kationen · Sulfinylimin · Thionylimid

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7680–7684
Angew. Chem. **2016**, 128, 7811–7815

- [1] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 786–794.
[2] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
[3] V. V. Stopenko, A. M. Golub, H. Köhler, *Chemistry of Pseudo-halides*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
[4] D. A. Armitage, J. C. Brand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1078–1079.
[5] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7276–7281.
[6] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7444–7447; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7580–7583.
[7] Die Hintergrundinformationen enthalten detaillierte Beschreibungen aller Experimente und Rechnungen sowie alle Spektren.
[8] F. Ephraim, H. Piotrowski, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 379–386.
[9] M. Becke-Goehring, R. Schwarz, W. Spiess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 293, 294–301.
[10] P. V. Bharatam, Amita, D. Kaur, P. S. Kumar, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 1237–1249.
[11] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **1986**, 108, 417–428.
[12] N. H. Morgon, H. V. Linnert, J. M. Riveros, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11667–11672.
[13] A. G. Turner, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 85–87.
[14] M. Méndez, J. S. Francisco, D. A. Dixon, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10231–10235.
[15] M. J. Almond, A. J. Downs, T. L. Jeffery, *Polyhedron* **1988**, 7, 629–634.
[16] R. L. DeKock, M. S. Haddad, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 216–217.
[17] A. Haas, U. Fleischer, M. Mätschke, V. Staemmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 681–692.
[18] D.-L. Joo, D. J. Clouthier, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 8852–8856.
[19] M. Nonella, J. R. Huber, T. K. Ha, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5203–5209.
[20] L. Puskar, E. G. Robertson, D. McNaughton, *J. Mol. Spectrosc.* **2006**, 240, 244–250.
[21] H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 171–180.
[22] T. Hata, S. Kinumaki, *Nature* **1964**, 203, 1378–1379.
[23] D. M. Byler, H. Susi, *J. Mol. Struct.* **1981**, 77, 25–36.
[24] R. P. Müller, M. Nonella, P. Russegger, J. R. Huber, *Chem. Phys.* **1984**, 87, 351–361.
[25] A. D. Borgo, G. Lonardo, F. Scappini, A. Trombetti, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 115–118.
[26] N. Heineking, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, 158, 62–68.
[27] J. Demaison, L. Margulès, J. E. Boggs, H. D. Rudolph, *Struct. Chem.* **2001**, 12, 1–13.
[28] E. Miliordos, S. S. Xantheas, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2808–2817.
[29] P. W. Schenk, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 94–99.
[30] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11800–11811.
[31] P. Günther, R. Meyer, F. Müller-Skjöld, *Z. Phys. Chem. A* **1935**, 175, 154–169.
[32] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8958–8970.
[33] G. Hartmann, R. Hoppenheit, R. Mews, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 76, L201–L202.
[34] W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3250–3253; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3314–3318.
[35] N. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**, Anhang V.
[36] E. Tiemann, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1974**, 3, 259–268.
[37] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1270–1272.
[38] A. Kaldor, A. G. Maki, *J. Mol. Struct.* **1973**, 15, 123–130.
[39] M. Malchus, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, 54, 494–502.
[40] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 548–552.
[41] E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2031–2077.
[42] C. Hubrich, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2362–2366.
[43] M. Carlotti, G. Di Lonardo, G. Galloni, A. Trombetti, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 84, 155–161.
[44] K. I. Gobbato, C. O. D. Védova, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1995**, 350, 227–231.
[45] S. Mann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 153–158.
[46] S. Mann, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49b, 1503–1506.

Eingegangen am 23. Februar 2016

Online veröffentlicht am 13. April 2016