

Trigonal planar koordinierter Schwefel(VI): Die Kristall- und Molekülstrukturen von $(R_3SiN)_3S$ und $(R_3CN)_3S$ ($R = CH_3$) bei $-130^\circ C$

Siegfried Pohl^{*)}, Bernt Krebs^{**)†}, Ulrich Seyer^{*)} und Gerald Henkel^{**)†}

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld^{*)},
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld, und

Anorganisch-Chemisches Institut Universität Münster^{**)†},
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 21. Juli 1978

Die Strukturen der Titelverbindungen wurden aus Diffraktometer-Einkristalldaten (gemessen bei $-130^\circ C$) bestimmt und zu ungewichteten R -Werten von 0.034 für $(R_3SiN)_3S$ (**1**) und 0.047 für $(R_3CN)_3S$ (**2**) verfeinert. **2** kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, und **1** hexagonal, $P6_3/m$. In beiden Strukturen wird eine trigonal planare Koordination des zentralen Schwefelatoms beobachtet, doch deuten die relativ großen Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren senkrecht zu den SN_3 -Ebenen in **1** und **2** auf eine Fehlordnung als Folge geringer Abweichungen von der Planarität in den einzelnen Molekülen hin. Die S–N-Abstände betragen 150.4 pm (**1**) und 151.5 pm (**2**, Mittelwert).

Planar Threefold Coordination of Sulfur(VI): Crystal and Molecular Structures of $(R_3SiN)_3S$ and $(R_3CN)_3S$ ($R = CH_3$) at $-130^\circ C$

The crystal structures of the title compounds were determined from single crystal X-ray data (measured at $-130^\circ C$) and refined to unweighted R -values of 0.034 for $(R_3SiN)_3S$ (**1**) and 0.047 for $(R_3CN)_3S$ (**2**). **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ and **1** in the hexagonal space group $P6_3/m$. Both structures exhibit a planar threefold nitrogen coordination of the sulfur but the large coefficients of the temperature factors perpendicular to the SN_3 planes in **1** and **2** might indicate a disorder due to small deviations from planarity. The S–N bond lengths were found to be 150.4 (**1**) and 151.5 pm (**2**, mean).

Von den wenigen bisher existierenden Verbindungen mit Schwefel(VI) der Koordinationszahl drei ist zweifellos das allerdings nur in der Gasphase rein monomere SO_3 am bekanntesten. Daneben sind außer einer Verbindung mit kationisch stabilisiertem Schwefel¹⁾ lediglich die Aza-Analogen von SO_3 ($RN=)_3S$ (**1**)²⁾, ($R'N=)_3S$ (**2**)³⁾, ($R'N=)_2S$ (=NR)³⁾ und ($RN=)_2S=O$ ⁴⁾ ($R = Si(CH_3)_3$, $R' = C(CH_3)_3$) isoliert worden.



Da die Festkörperstrukturen von Verbindungen mit trigonal koordiniertem Schwefel(VI) bisher noch nicht durch Röntgenbeugungsmethoden untersucht waren, haben wir **1** und **2** durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Neben den Bindungsverhältnissen sollten dadurch vor allem die Frage nach der Planarität der SN_3 -Gruppierung geklärt

sowie Vergleiche mit Phosphor-Stickstoff-Verbindungen ermöglicht werden, in denen der Phosphor(V) ebenfalls trigonal von Stickstoffatomen koordiniert ist^{5,6)}. Neben **1**, das unter Normalbedingungen flüssig ist, wurde auch **2** (Schmp. 52.5 °C) bei –130 °C untersucht, um bei reduzierten thermischen Schwingungen sowohl exaktere als auch besser vergleichbare Daten zu erhalten.

Experimentelles

Für die Strukturuntersuchungen wurden von **1** und **2** Einkristalle in Markröhren eingeschlossen (Dimensionen ca. 0.3 × 0.3 × 0.2 mm für **1** und 0.3 × 0.2 × 0.2 mm für **2**). Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei –130 °C (ω-2Θ-scan-Methode, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm, Szintillationszähler). **1** kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$, **2** triklin, $P\bar{1}$.

Kristalldaten

Gitterkonstanten (pm bzw. °)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
1	999.4 (2)		1029.5 (2)			
2	936.2 (3)	943.3 (3)	1074.6 (4)	96.73	102.55 (3)	120.14 (2)
<i>V</i> (pm ³)		Zahl der Moleküle pro Zelle		<i>d</i> _{refl} (g · cm ^{–3})	μ (cm ^{–1} ^{a)}	μR_{\max}
1	$891 \cdot 10^6$	2		1.10	3.6	0.05
2	$772 \cdot 10^6$	2		1.06	1.9	0.03

^{a)} für Mo-K_α-Strahlung

		Zahl der Reflexe	Zahl der Reflexe mit $I > 1.96 \sigma (I)$
1	0.595	561	446
2	0.595	2442	1907

Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen sowie eine Wilson-Statistik zu Strukturfaktoren reduziert. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen des geringen Effektes nicht vorgenommen.

Strukturbestimmung

Die Strukturen von **1** und **2** wurden aus den Patterson-Synthesen gelöst⁷⁾. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperatursfaktoren $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^{*}b^{*}hk + 2B_{13}a^{*}c^{*}hl + 2B_{23}b^{*}c^{*}kl)]$.

Sämtliche H-Atome in **1** und **2** konnten aus abschließenden Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Ihre Ortsparameter wurden mit konstanten, isotropen *B*-Werten (4.0 Å²) in die letzten Verfeinerungsszyklen mit einbezogen.

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. In den letzten Zyklen der Verfeinerungen waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1 σ . Die Atomformfaktoren

für S, N, Si, C und H wurden den International Tables entnommen⁹⁾. Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie die ebenfalls hier nicht aufgelisteten H-Parameter können bei den Autoren angefordert werden.

Abschließende R-Werte	für alle Reflexe		für Reflexe mit $F > 3.92\sigma(F)$	
	R_1	R_1	R_1	R_2
1	0.050		0.037	0.034
2	0.070		0.050	0.047

R_1, R_2 = ungewichteter bzw. gewichteter R-Wert; Definitionen von R_1, R_2 und σ siehe Lit.⁸⁾.

Jeweils für **1** und **2** sind in Tab. 1 die Atomparameter (ohne H-Atome) und in Tab. 2 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Abb. 1 zeigt Moleküle von **1** bzw. **2** mit den Schwingungsellipsoiden der Atome.

Tab. 1. Atomparameter mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle; ohne H-Atome)

a) für **1**

Lageparameter

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	0.0	0.0	0.25	S	1.32(4)	1.32(4)	4.34(10)	0.66	0.0	0.0
N	0.17146(32)	0.06147(32)	0.25	N	1.29(10)	1.33(10)	5.16(18)	0.59(11)	0.0	0.0
Si	0.04786(10)	0.31280(11)	0.25	Si	1.41(5)	1.32(5)	4.26(6)	0.71(4)	0.0	0.0
C1	0.47367(47)	0.09782(48)	0.25	C1	1.4(2)	2.0(2)	5.7(3)	0.9(1)	0.0	0.0
C2	0.16997(35)	0.38286(32)	0.10307(35)	C2	2.2(1)	2.5(1)	5.1(2)	1.0(1)	0.1(1)	0.1(1)

b) für **2**

Lageparameter

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	0.06028(12)	0.00611(11)	0.24258(9)	S	1.56(4)	1.34(3)	2.85(4)	0.98(3)	0.79(3)	0.60(3)
N1	0.1838(4)	0.0251(3)	0.2648(3)	N1	1.6(1)	1.5(1)	3.7(2)	1.1(1)	0.8(1)	0.9(1)
N2	0.1277(4)	0.2677(3)	0.2356(3)	N2	1.6(1)	1.3(1)	3.9(2)	1.1(1)	1.1(1)	0.9(1)
N3	-0.1298(4)	-0.0345(3)	0.2260(3)	N3	1.9(1)	1.2(1)	3.5(2)	1.0(1)	1.2(1)	0.7(1)
C1	0.3752(4)	0.1324(4)	0.2883(4)	C1	1.4(1)	1.7(1)	3.1(2)	1.0(1)	0.6(1)	0.5(1)
C2	0.4168(5)	0.2055(4)	0.1733(4)	C2	2.3(2)	2.1(2)	2.8(2)	1.3(1)	1.1(1)	0.7(1)
C3	0.4668(5)	0.2718(5)	0.4174(4)	C3	2.5(2)	2.9(2)	2.8(2)	1.3(2)	0.4(2)	-0.1(2)
C4	0.4310(5)	0.0052(5)	0.2997(4)	C4	1.9(2)	2.5(2)	4.8(2)	1.7(2)	1.0(2)	1.3(2)
C5	0.0110(4)	0.3450(4)	0.2196(3)	C5	1.9(2)	1.4(1)	2.5(2)	1.2(1)	0.9(1)	0.5(1)
C6	-0.0347(5)	0.3556(5)	0.3411(4)	C6	2.7(2)	2.7(2)	3.0(2)	1.9(2)	1.3(2)	0.7(1)
C7	-0.1359(5)	0.2469(4)	0.0944(4)	C7	2.3(2)	2.2(2)	2.5(2)	1.6(1)	0.7(1)	0.5(1)
C8	0.1475(5)	0.5226(4)	0.2106(4)	C8	2.2(2)	1.7(2)	3.8(2)	1.4(1)	0.9(2)	0.8(1)
C9	-0.2136(4)	-0.2153(4)	0.2320(3)	C9	1.7(2)	1.4(1)	2.5(2)	0.9(1)	0.7(1)	0.4(1)
C10	-0.1402(5)	-0.2257(5)	0.3684(4)	C10	2.7(2)	2.4(2)	3.0(2)	1.1(2)	1.0(2)	1.2(1)
C11	-0.4055(5)	-0.2770(4)	0.2032(4)	C11	2.0(2)	1.6(2)	3.8(2)	0.9(1)	1.3(2)	0.6(1)
C12	-0.1939(5)	-0.3200(4)	0.1248(4)	C12	2.5(2)	1.9(2)	3.2(2)	1.5(1)	1.1(1)	0.5(1)

Beschreibung der Strukturen und Diskussion der Bindungsverhältnisse

Beide Verbindungen (**1** und **2**) bilden isolierte Moleküle. Der zentrale Schwefel ist jeweils trigonal planar von Stickstoffatomen koordiniert. (Zur Diskussion über mögliche Abweichungen von der Planarität siehe weiter unten.) Ebenfalls in den SN_3 -Ebenen liegen

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. °) mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle; ohne H-Atome)^{a)}

2.1. Bindungsverhältnisse in 1			2.2. Bindungsverhältnisse in 2		
S - N	150.4(3)	N - S - N ^{b)}	120.0(1)	S - N1	150.8(4)
N - Si	175.7(4)	S - N - Si	126.7(2)	S - N2	151.9(4)
Si - C1	185.3(5)	N - Si - Cl	104.5(2)	S - N3	151.7(3)
Si - C2	184.8(4)	N - Si - C2	110.4(1)	N1 - Cl	149.0(6)
		Cl - Si - C2	110.7(2)	N2 - C5	150.7(6)
		C2 - Si - C2 ^{c)}	109.9(2)	N3 - C9	149.4(4)

a) Aus Platzgründen ist in 2 auf die Niedergabe der Bindungsverhältnisse in den tert. Butylgruppen verzichtet worden.

b) Bezieht sich auf die Transformation $-x + y, -x, z$.

c) Bezieht sich auf die Transformation $x, y, \frac{1}{2} - z$.

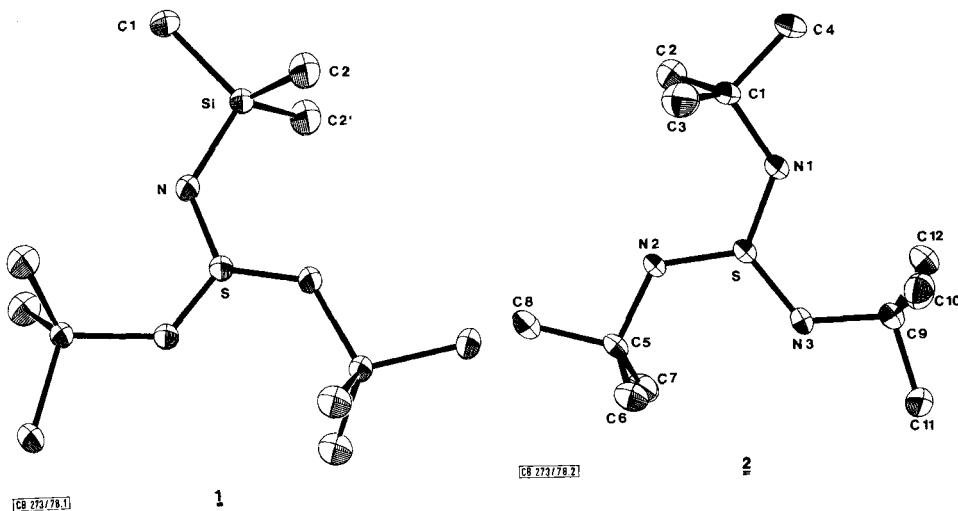


Abb. 1. Moleküle von 1 und 2 im Kristall (ohne H-Atome). Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

die an den Imin-Stickstoff gebundenen Si- bzw. zentralen C-Atome der *tert*-Butylgruppen. Daraus folgt, daß die σ -Bindungen von Schwefel und den Stickstoffatomen in 1 und 2 in einer Ebene liegen, so daß sich eine optimale Anordnung für die Bildung von $3p\pi(S)$ - $2p\pi(N)$ -Bindungsanteilen ergibt. Die S - N-Abstände betragen 150.4 pm in 1 und 151.5 pm in 2 (Mittelwert, Einzelwerte s. Tab. 2). Vergleichbare S - N-Bindungslängen aus anderen Verbindungen, in denen der Schwefel(VI) ebenfalls trigonal planar koordiniert ist, existieren bisher nicht, doch liegen die hier gefundenen Werte an der unteren Grenze der Abstände, für die SN-Doppelbindungen formuliert werden können (siehe z. B. Lit.¹⁰⁾).

Die erwähnte Planarität der SN_3 -Gruppen folgt in 1 bereits aus der Lage der beteiligten Atome auf einer Spiegelebene, doch ist auch in 2 bei allgemeiner Lage von Schwefel und Stickstoffatomen das System im Rahmen der Fehlergrenzen planar.

Auffallend sind allerdings in beiden Verbindungen die stark erhöhten B -Werte der Atome senkrecht zur SN_3 -Ebene (s. B_{33} in Tab. 1 im Vergleich zu B_{11} und B_{22}). Ein

dynamischer Effekt („Durchschwingen“ nicht planarer Moleküle durch eine planare Konfiguration) sollte bei einer Meßtemperatur von -130°C recht unwahrscheinlich sein (die Schmpp. liegen bei ca. -10°C für **1** und 52.5°C für **2**). Außerdem zeigt die Struktur der Verbindung $\text{R}_2\text{NP}(\text{NR})_2$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$) (Schmp. 46°C), deren Daten ebenfalls bei -130°C gesammelt wurden und in welcher der Phosphor wie der Schwefel in **1** und **2** eine trigonal planare Stickstoff-Koordination aufweist, kein vergleichbares Verhalten⁶⁾. Damit wird wahrscheinlich, daß die Planarität der SN_3 -Strukturen in **1** und **2** vortäuscht wird und nur einen Mittelwert über eine Summe statisch fehlgeordneter, nicht planarer Einzelmoleküle darstellt. Zweifellos können bei dem beobachteten Effekt die Abweichungen von der Planarität nur sehr gering sein; es ist jedoch bemerkenswert, daß sich damit für den Schwefel im einzelnen Molekül Elektronendichten an der Spitze einer sehr abgeflachten SN_3 -Pyramide ergeben würden.

Abgesehen von einer geringen Verkürzung des N—Si-Abstandes in **1** entsprechen die restlichen hier nicht diskutierten Abstände Einfachbindungsängen und können Tab. 2 entnommen werden. Aus Platzgründen wurden die Bindungsverhältnisse in den drei *tert*-Butylgruppen von **2** nicht in diese Tabelle aufgenommen. Die C—C-Abstände liegen hier bei einem Mittelwert von 152.2 pm zwischen 151.3 (6) und 153.7 (6) pm.

Alle intermolekularen Abstände in **1** und **2** liegen nicht unter der Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome.

Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Göttingen, danken wir für Diskussionen sowie die Überlassung der Substanz. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für Unterstützung.

Literatur

- ¹⁾ E. Lindner und H. Weber, *Chem. Ber.* **101**, 2832 (1968).
- ²⁾ O. Glemser und J. Wegener, *Angew. Chem.* **82**, 324 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 309 (1970).
- ³⁾ O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky und R. Mews, *Angew. Chem.* **89**, 829 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 789 (1977).
- ⁴⁾ O. Glemser, M. Feser, S. P. v. Halasz und H. Saran, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 321 (1972).
- ⁵⁾ E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974); O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).
- ⁶⁾ S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, *Angew. Chem.* **87**, 284 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 261 (1975); S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.* **110**, 3183 (1977).
- ⁷⁾ Die Rechnungen wurden auf einer TR 440-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner ausgeführt. Es wurden das Syntex-XTL-Programmsystem sowie das Programm ORTEP C. K. Johnson verwendet.
- ⁸⁾ S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.* **108**, 2934 (1975).
- ⁹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ¹⁰⁾ A. J. Banister und J. A. Durrant, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 1912, 1931.

[273/78]