

Abb. 1. Kristallstruktur von Perchlor-[4]radialen mit den Ellipsoiden der thermischen Bewegung, den Bindungslängen und -winkeln. Die berechneten Standardabweichungen sind sämtlich kleiner als 0.007 Å für die Atomabstände und kleiner als 0.3° für die Bindungswinkel.

artig „gewellte“ Cyclobutane typisch ist^[5]. Als Folge davon werden die intramolekularen Cl—Cl-Abstände auf 3.308 bis 3.338 Å vergrößert; die Ebenen der jeweils vier Cl-Atome ober- und unterhalb des viergliedrigen Ringes haben einen Abstand von 2.454 Å.

Die Bindungslängen geben keinen Hinweis auf eine Konjugation. Die Atomabstände im Ring haben die für Einfachbindungen zwischen sp²-hybridisierten C-Atomen zutreffenden Werte. Die C=C- und C—Cl-Bindungslängen sind den entsprechenden Werten im 1,1-Dichloräthylen (1.324 bzw. 1.710 Å) sehr ähnlich^[6].

Eingegangen am 29. April 1969 [Z 13]

[*] Dr. F. P. van Remoortere und Dr. F. P. Boer
The Dow Chemical Company
Eastern Research Laboratory
Wayland, Mass. 01778 (USA)

[1] B. Heinrich u. A. Roedig, *Angew. Chem.* 80, 367 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 375 (1968).

[2] E. Heilbronner, *Theoret. chim. Acta* 4, 64 (1966).

[3] Wir danken Herrn Dr. Heinrich für die Kristalle sowie für die Übersetzung dieses Textes.

[4] D. Sayre, *Acta crystallogr.* 5, 60 (1952).

[5] B. Greenberg u. B. Post, *Acta crystallogr. B* 24, 918 (1968).

[6] R. L. Livingstone, C. N. R. Rao, L. M. Kaplan u. L. Rocks, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5368 (1958).

Das Bis(chloroschwefel)stickstoff-kation in [NS₂Cl₂]⁺[BCl₄]⁻

Von O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler^[*]

Läßt man in einem 2-l-Glaskolben Bortrichlorid (p = 450 Torr) mit Schwefelnitridtrifluorid (p = 300 Torr) bei Raumtemperatur reagieren, so entstehen nach einigen Tagen 3–4 g einer gelben, kristallinen Substanz der Bruttozusammensetzung BNS₂Cl₆, die sich als Ionenverbindung [NS₂Cl₂]⁺[BCl₄]⁻ erwies.



Gasförmige Produkte dieser Reaktion sind N₂, Cl₂, BF₃ und BF₂Cl. Das neue Salz bildet sich auch bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid N₃S₃Cl₃ mit Cl₂ und BCl₃ oder mit SCl₂ und BCl₃.

Bis(chloroschwefel)stickstoff-tetrachloroborat, [NS₂Cl₂]⁺[BCl₄]⁻ (1), ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich leicht unter unvollständiger Abgabe von BCl₃; bei 80 °C im Bombenrohr werden N₂, S₂Cl₂, SCl₂ und BCl₃ in der Summenformel der Verbindung entsprechenden stöchiometrischen Mengen frei. d₄²⁰ = 1.98 g/cm³. Massenspektrum (rel. Intensitäten): SN⁺ (100), SCl⁺ (79), BCl₂⁺ (33), NSCl⁺ (33), Cl⁺ (33), S⁺ (25), SCl₂⁺ (10), BCl₃⁺ (3). Infrarotspektrum (cm⁻¹): 1380 st, 1340 st, 1325 st, 1265 m, 705 s, 525 st, 423 st, 408 st. Ramanspektrum (cm⁻¹): 720 st, 706 s, 652 s, 516 st, 499 m, 452 st, 408 m, 200 st, 132 st, 83 st, 38 m, 21 m. Das zu 156.6 kryoskopisch in Benzol bestimmte Mol.-Gew. (ber. 301.7) deutet auf eine Dissoziation der Verbindung in zwei Teile hin.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}–P2₁/c mit a = 6.441 ± 0.005, b = 16.008 ± 0.010, c = 9.864 ± 0.007 Å, β = 103.30 ± 0.05°. Z = 4; d_{ro} = 2.024 g/cm³. Konstitution und Formel der Verbindung ergeben sich aus der dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse. Die Struktur konnte durch iterative Anwendung der Sayre-Gleichung direkt bestimmt werden. Mit einem Einkristalldiffraktometer wurden dazu etwa 1800 unabhängige Reflexe gemessen (MoKα-Strahlung; Szintillationszähler). Nach Verfeinerung nach der

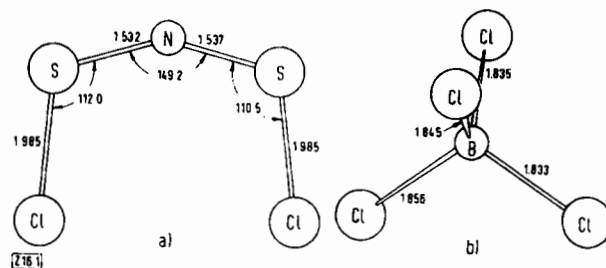
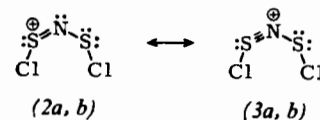


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) a) im [NS₂Cl₂]⁺-Ion, b) im [BCl₄]⁻-Ion.

Methode der kleinsten Quadrate resultierte ein R-Faktor von 5.9%. Aus den Abbildungen 1a und 1b gehen Struktur und Bindungsparameter des Kations bzw. Anions hervor. Im [NS₂Cl₂]⁺-Ion sind je zwei doppelt entartete Grenzstrukturen möglich:



Die experimentell ermittelten Dimensionen stimmen gut mit derartigen Bindungsverhältnissen überein: Nach einer früher abgeleiteten empirischen Beziehung^[1] ergibt sich für den beobachteten N—S-Bindungsabstand ein Bindungsgrad von etwa 1.7–1.8; die S—Cl-Bindungslänge entspricht einer idealen Einfachbindung. Das [NS₂Cl₂]⁺-Ion ist innerhalb der Fehlergrenzen eben und hat cis-Konfiguration mit angenäherter C_{2v}-Symmetrie. Die Bindungswinkel sind auf der Basis des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells plausibel, wenn man eine etwa gleiche Beteiligung der Grenzstrukturen (2) und (3) annimmt. Das in der Verbindung (1) bemerkenswert stabile tetraedrische [BCl₄]⁻-Ion ist bisher noch nicht strukturanalytisch untersucht worden. Im vorliegenden Falle tritt eine Verzerrung des Tetraeders praktisch nicht auf, die Bindungswinkel variieren zwischen 109.0 und 109.9°.

Eingegangen am 14. Mai 1969 [Z 16]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Doz. Dr. B. Krebs,
Dipl.-Chem. J. Wegener und E. Kindler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] O. Glemser, A. Müller, D. Böhler u. B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* 357, 184 (1968).