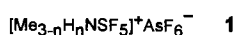


S(NPMe₃)₄²⁺ – erste Strukturbestimmung an einem Dikation des sechswertigen Schwefels**

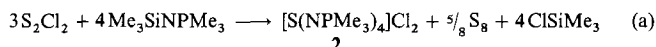
Hella Folkerts, Wolfgang Hiller, Martin Herker, Sergei F. Vyboishchikov, Gernot Frenking und Kurt Dehnicke*

Kationische Spezies des sechswertigen Schwefels wie H₃SO₄⁺ und H₂SO₃F⁺ sind als „Supersäuren“ und „magische Säuren“ wichtige Protonierungsmittel für schwache Basen^[1, 2], jedoch wurde bis heute keine Verbindung mit einem dieser Kationen isoliert^[2]. Dagegen ließen sich mit Hilfe des supersauren Systems HF/SbF₅ Pentafluor-λ⁶-sulfanylamine in die entsprechenden λ⁶-Sulfanylammonium-Salze **1** (*n* = 1, 2) umwandeln^[3]. Da-



neben ist eine Reihe weiterer Monokationen des sechswertigen Schwefels mit drei-, vier- und fünffach koordiniertem Schwefelatom bekannt^[4, 5], die sich meist von Dialkylamido- und Monoalkylimido-Derivaten ableiten. Strukturbestimmungen liegen von den Oxoderivaten OSF₃⁺AsF₆⁻^[6] und OSF₂Cl⁺AsF₆⁻^[7] vor. Über das erste, NMR-spektroskopisch charakterisierte Dikation des sechswertigen Schwefels, SF₂(NMe₂)₂²⁺, wurde 1984 berichtet^[8], während über das S^{VI}-Phosphaniminato-Derivat [S(NPPh₃)₃]Cl₃ keine gesicherten Erkenntnisse vorliegen^[9]. Zahlreicher sind die Kationen des vierwertigen Schwefels vom Typ SX₃⁺ mit X = organischer Rest, Halogen, CN und andere Ligandenatome^[10] sowie das monomere SN⁺-Ion^[11].

Bei Studien zu Phosphaniminatokomplexen von Übergangsmetallen, [M]=N=PR₃, zeigte sich, daß die Ligandengruppe NPR₃⁻ zur Stabilisierung von Elementen M in hohen Oxidationsstufen vor allem wegen der hohen M-N-Bindungsordnung geeignet ist^[12]. Wir fanden dies nun auch bei der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit dem silylierten Phosphanimin Me₃SiNPMe₃ bestätigt, die in siedendem Acetonitril unter Disproportionierung gemäß Gleichung (a) verläuft.



Nach Filtration von ausgefallenem Schwefel läßt sich **2** · 4CH₃CN in Form farbloser Kristallnadeln isolieren, die im Vakuum das ins Gitter eingelagerte Acetonitril abgeben. Im IR-Spektrum von **2** treten in Einklang mit den Erwartungen^[13] aus der kristallographisch ermittelten S₄-Symmetrie des Kations zwei intensive Valenzschwingungsbanden der Rasse *E* bei 1128 und 985 cm⁻¹ auf, die als ν_{as}(PN) und ν_{as}(SN) zu beschreiben sind. Die entsprechenden Deformationsschwingungen liegen bei 480 bzw. 413 cm⁻¹. Die weniger intensiven, ebenfalls IR-aktiven Schwingungen der Rasse *B* dürften unter den starken Banden der Rasse *E* verborgen sein. Dagegen weist das IR-Spektrum keine Anzeichen für eine S-Cl-Valenzschwingung auf. Dies stimmt mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse^[14] überein, nach der **2** ionisch aufgebaut ist. In dem Dikation S(NPMe₃)₄²⁺ (Abb. 1) ist das Schwefelatom tetraedrisch von den N-Atomen der Phosphaniminato-Liganden mit S-N-Ab-

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. H. Folkerts, Dipl.-Chem. S. F. Vyboishchikov, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

Prof. Dr. W. Hiller, Dipl.-Chem. M. Herker
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Firma Hewlett Packard unterstützt. Herrn Prof. R. Mews, Universität Bremen, danken wir für wertvolle Hinweise.

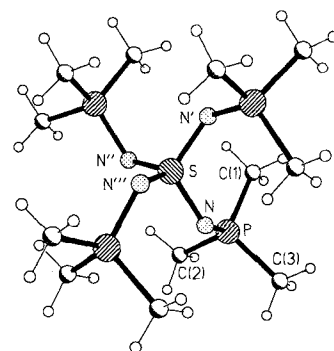
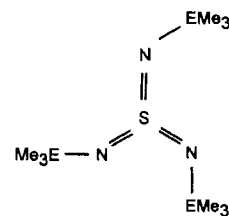


Abb. 1. Ansicht der Struktur des Kations in **2** · 4CH₃CN im Kristall.

ständen von 156.5 pm umgeben, die etwa Doppelbindungen entsprechen, wie sie auch in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Kationen^[15] wie S₄N₃⁺^[16] und S₄N₄²⁺^[17] angetroffen werden. Bedingt durch die niedrige Koordinationszahl drei am Schwefelatom sind die S-N-Abstände in den Tris(imino)derivaten **3** mit 150.4 pm (E = Si) und 151.5 pm (E = C) noch etwas kürzer^[18]. Dagegen sind die S-N-Abstände in [S(NPPh₃)₃]Cl mit vierwertigem Schwefel mit 163.5 pm^[9b] deutlich länger als in **2**. Die P-N-Bindungen in **2** sind mit 162.1 pm ebenfalls als Doppelbindungen aufzufassen^[19], die Bindungswinkel an den N-Atomen entsprechen mit 122.3° einer sp²-Hybridisierung.



3, E = C, Si

Um Näheres über die Bindungsverhältnisse zu erfahren, haben wir die Geometrie der von **2** abgeleiteten Stammverbindung S(NPMe₃)₄²⁺ **2'** mit einer Ab-initio-Rechnung auf Hartree-Fock-Niveau optimiert^[20]. Die Rechnung ergab für **2'** eine Struktur mit S₄-Symmetrie (Abb. 2), die nahezu identisch ist mit der

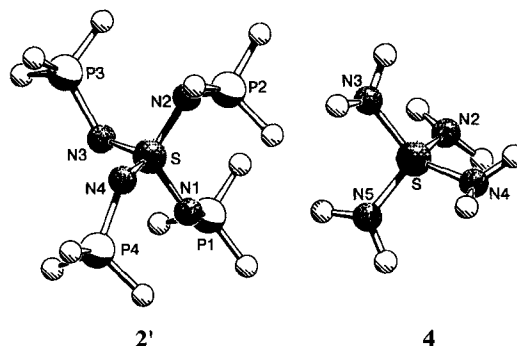


Abb. 2. Berechnete Strukturen von **2'** und **4**.

röntgenographisch bestimmten Gerüstgeometrie von **2**. Die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel von **2'** (Tabelle 1) stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten von **2** überein. Die Analyse der Bindungsverhältnisse in **2'** mit der NBO-Methode^[21] ergab eine stark positive Partialladung am Schwefelatom (+2.64) und an den Phosphoratom (+1.27) und eine negative Partialladung an den Stickstoffatomen (-1.47). Für die N-S- und N-P-Bindungen wird jeweils eine Einfachbindung mit starker Polarisierung zum elektronegativeren N-Atom hin berechnet (Tabelle 1). Die Hybridisierung der N-Orbitale liegt in beiden Bindungen nahe bei sp², während für S und P ungefähr sp³-Hybridisierung mit geringer Beteiligung der d-Orbitale an den Bindungen gefunden wird. Für jedes

Tabelle 1. Berechnete Strukturdaten und Ergebnisse der NBO-Analyse von $S(NPH_3)_4^{2+}$ **2'** und $S(NH_2)_4^{2+}$ **4**.

Größe [a]	Variable	2' (S_a)	4 (D_{2d})
r	N-S	156.7	157.5
r	N-P	163.7	—
θ	N-S-N	109.5	102.4; 124.7
θ	S-N-P	122.6	—
q	S	+2.64	+2.53
q	N	-1.47	-1.15
q	P	+1.27	—
%N	N-S	64.2	61.9
Hybr. (N)	N-S	$sp^{2.20}d^{0.01}$	$sp^{2.43}d^{0.01}$
Hybr. (S)	N-S	$sp^{2.91}d^{0.09}$	$sp^{2.90}d^{0.01}$
%N	N-P	71.0	—
Hybr. (N)	N-P	$sp^{2.11}d^{0.01}$	—
Hybr. (P)	N-P	$sp^{2.76}d^{0.07}$	—

[a] Bindungslänge r [pm], Bindungswinkel θ [°], Partialladung q , %N-Orbital-Anteil an den N-S- und N-P-Bindungen, Hybridisierung der Bindungsortbitale von N, S und P in den N-S- und N-P-Bindungen.

Stickstoffatom werden zwei Orbitale für die freien Elektronenpaare berechnet. Die Ergebnisse der NBO-Analyse von **2'** decken sich mit klassischen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse, wie sie sich in der experimentell ermittelten Geometrie von **2** zeigen. Das $S(NPMe_3)_4^{2+}$ -Ion enthält polare kovalente N-S- und N-P-Einfachbindungen, die durch starke Ladungsanziehung zwischen dem negativ geladenen Stickstoff- und dem positiv geladenen Phosphor- bzw. Schwefelatom in Richtung auf Doppelbindungen hin verstärkt werden.

Wir haben auch den Grundkörper $S(NH_2)_4^{2+}$ **4** berechnet. Es gibt Hinweise auf die Existenz von **4**, eine Isolierung und experimentelle Strukturbestimmung gelang jedoch bisher nicht. Die berechnete Struktur hat D_{2d} -Symmetrie (Abb. 2). Für das kürzlich isolierte, isoelektronische $P(NH_2)_4^{+}$ -Ion ergab eine Röntgenstrukturanalyse ebenfalls D_{2d} -Symmetrie^[22]. Die berechneten N-S-N-Bindungswinkel von **4** betragen 102.4 und 124.7°, die analogen N-P-N-Bindungswinkel des $P(NH_2)_4^{+}$ -Ions 102.7 und 124.2°^[22]. Die S-N-Bindungen von **4** sind geringfügig länger (157.5 pm) als die von **2'**.

Eingegangen am 8. Februar,
veränderte Fassung am 3. März 1995 [Z 7700]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Imine · Phosphorverbindungen · Schwefelverbindungen

- [1] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561.
- [2] T. A. O'Donnell, *Super-Acids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] T. Meier, R. Hoppenheit, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1241.
- [4] Übersicht: R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 19, 185.
- [5] R. Mews, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 530; R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **1979**, 14, 495; T. Meier, R. Mews, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 344; R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 451; T. Meier, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 66, 141; E. Lindner, H. Weber, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2832; J. Wessel, G. Kleemann, K. Seppelt, *ibid.* **1983**, 116, 2399; R. S. Michalak, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1683; D. D. Desmarreau, W. Y. Lam, B. A. O'Brien, S.-C. Chang, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 25, 387.
- [6] C. Lau, H. Lynton, J. Passmore, P.-Y. Siew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2535.
- [7] C. Lau, J. Passmore, *Chem. Commun.* **1971**, 950.
- [8] H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 507.
- [9] a) H. Prakash, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2200; b) J. Bojes, T. Chivers, G. McLean, R. T. Oakley, A. W. Cordes, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 3171.
- [10] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, **1994**; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1985**.

- [11] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 548.
- [12] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707.
- [13] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [14] Kristallographische Daten von **2** · 4CH₃CN (−60 °C): Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 1098.1(1)$, $c = 3579.1(3)$ pm, $Z = 4$. Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\theta = 3-27^\circ$, 2335 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0397$), 1876 mit $F > 4\sigma(F)$, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.66 \text{ cm}^{-1}$. Alle H-Atomlagen wurden lokalisiert und mit dem „riding model“ verfeinert. Es resultierte $wR2 = 0.2495$ für alle Daten, entsprechend einem konventionellen R von 0.066 für Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; die Güte der Anpassung an F^2 betrug 1.131 für 84 verfeinerte Parameter, die Restelektronendichte max. 1575 und min. -410 enm^{-3} . Weiteren Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58924 angefordert werden.
- [15] Zusammenfassungen: H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, 22, 239; *Angew. Chem.* **1979**, 91, 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 91.
- [16] J. Weiss, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 214; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 314.
- [17] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3799.
- [18] O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 789; S. Pohl, B. Krebs, U. Seger, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1751.
- [19] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [20] Die Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 92 [23] durchgeführt. Für N und H wurde ein 6-31G(d)-Basissatz, für S und P ein Pseudopotential für die $1s^2 2s^2 2p^6$ -Elektronen und ein (31/31/1)-Valenzbasissatz eingesetzt [24]. Die Berechnungen der Hesse-Matrizen von **2'** und **4** ergaben, daß die optimierten Strukturen Minima auf den Potentialhyperflächen entsprechen.
- [21] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [22] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 785.
- [23] Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [24] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.

Ein getarntes ikosaedrisches Carboran: Dodecamethyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12) und verwandte Verbindungen**

Wei Jiang, Carolyn B. Knobler, Mark D. Mortimer und M. Frederick Hawthorne*

Die selektive Einführung von Substituenten an den Boratomen der drei isomeren $C_2B_{10}H_{12}$ -Carborane bleibt ein Hauptziel synthetischer Arbeiten^[1]. Dagegen ist die Technik des Anbringens funktioneller Gruppen und deren Umwandlung an den Kohlenstoffatomen recht gut entwickelt^[2,3], da die C-H-Gruppen der Ausgangscarborane mit starken Basen deprotoniert werden können und die entstehenden Carbanionen als Nucleophile reagieren. Die wichtigste Reaktion an den B-H-Bindungen ist der elektrophile Angriff, wodurch Halogenierung, Metallierung oder Alkylierung erreicht wurden^[1,2]. Welche Produkte bei diesen elektrophilen Substitutionen entstehen, hängt sehr von den eingesetzten Carboranen ab.

Die drei isomeren ikosaedrischen $C_2B_{10}H_{12}$ -Carborane werden häufig als strukturbildende Komponenten für formstabile

[*] Prof. M. F. Hawthorne, W. Jiang, Dr. C. B. Knobler, Dr. M. D. Mortimer
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024 (USA)
Telefax: Int. + 310/825-5490

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE 9314037).