

$I \leq 28$ , 76040 gesammelte Daten, 23563 unabhängige Daten ( $R_{\text{int}} = 0.0867$ ), 11496 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1099 verfeinerte Parameter,  $\text{GOF}(F^2) = 1.001$ , endgültige  $R$ -Werte ( $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ ):  $R_1 = 0.0643$ ,  $wR_2 = 0.1277$ , max./min. Restelektronendichte 1.186/–1.188 e Å<sup>–3</sup>. Die metallkoordinierenden thf-Moleküle sind innerhalb eines kleinen Bereichs über mehrere Positionen fehlgeordnet, was sich in hohen anistropen Temperaturfaktoren und kürzeren C–O- und C–C-Bindungslängen zeigt. Ein zufriedenstellendes Fehlordnungsmodell wurde nicht gefunden. Die Elementarzelle von **1** enthält 22 nichtkoordinierte THF-Lösungsmittelmoleküle, von denen nur 8 verfeinert werden konnten. Die restlichen Moleküle nehmen ein Volumen von 2354 Å<sup>3</sup> (17%) innerhalb der Elementarzelle ein. Für die weitere Verfeinerung wurde der Beitrag der fehlenden Lösungsmittelmoleküle mit Hilfe der SQUEEZE-Routine des PLATON-Programms<sup>[16]</sup> vom Datensatz abgezogen. **2**: Kristallgröße 0.40 × 0.24 × 0.16 mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 12.9457(4)$ ,  $b = 11.3172(2)$ ,  $c = 15.3120(5)$  Å,  $\beta = 114.900(1)^\circ$ ,  $V = 2034.81(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.204 \times 10^3$  kg m<sup>–3</sup>,  $\mu = 7.407$  mm<sup>–1</sup>,  $F(000) = 1260$ ,  $5.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ ,  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-14 \leq k \leq 12$ ,  $-18 \leq l \leq 19$ , 7412 gesammelte Daten, 2328 unabhängige Daten ( $R_{\text{int}} = 0.0538$ ), 1389 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 94 verfeinerte Parameter,  $\text{GOF}(F^2) = 1.050$ , endgültige  $R$ -Werte ( $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ ):  $R_1 = 0.0473$ ,  $wR_2 = 0.0917$ , max./min. Restelektronendichte 2.057/–1.062 e Å<sup>–3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-163342 (**1**) und -163343 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8999–9002.
- [8] T. Grob, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *29*, 1107–1110.
- [9] a) W. J. Evans, I. Bloom, J. W. Grate, L. A. Hughes, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4620–4623; b) S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1425–1429; c) Z. Jin, S. Jin, X. Wang, W. Chen, *Jiegou Huaxue* **1988**, *7*, 181; d) W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576–585; e) G. R. Willey, T. J. Woodman, D. J. Carpenter, W. Erington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2677–2680; f) M. Karl, G. Seyberth, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1609–1610; g) G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 75–89; h) S. Anfang, K. Dehnicke, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 531–535; i) G. R. Willey, P. R. Meehan, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 623–627; j) I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. V. Chuklanova, A. I. Gusev, L. K.-I. Magomedov, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 1383–1390.
- [10] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, W.-P. Leung, T. C. W. Mak, S. Parshar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1427–1433.
- [11] a) M. Hakansson, M. Vestergren, B. Gustafsson, G. Hilmersson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2336–2338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2199–2201; b) W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3361–3370.
- [12] K. Ruhlandt-Senge, K. Davis, S. Dalal, U. Englisch, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2587–2592.
- [13] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.
- [14] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.
- [15] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [17] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

## S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>: ein aromatisches SN-Kation mit einer N<sub>3</sub>-Einheit\*\*

Sebastian Herler, Peter Mayer, Heinrich Nöth, Axel Schulz,\* Max Suter und Martin Vogt

Beim Studium des bekannten<sup>[1]</sup> Thiazyldichlorid-Anions [NSCl<sub>2</sub>]<sup>–</sup> haben wir die Cl<sup>–</sup>-Donor- und Acceptor-Eigenschaften des Thiazyldichlorides (NSCl) untersucht. Da die NSX<sub>2</sub>-Gruppe (X = F, Cl) auch als Ligand fungieren kann und durch kovalente Wechselwirkungen des N-Atoms mit Metallen (z. B. Hg(NSF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[2]</sup> stabilisiert wird, war es interessant, die Reaktion von NSCl/(NSCl)<sub>3</sub> mit HgCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu untersuchen, um so eventuell Hg(NSCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> herstellen zu können. In Lösung konnten wir <sup>14</sup>N-NMR-spektroskopisch neben den Edukten NSCl/(NSCl)<sub>3</sub> nur geringe Mengen an NS<sup>+</sup> nachweisen ( $\delta = +201$ ), was darauf hindeutet, dass NSCl in dieser Reaktion als Cl<sup>–</sup>-Donor fungiert. Überraschenderweise kristallisierten aus der Lösung gelbe Kristalle. Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle enthüllten ein planares, ringförmiges S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation (Abbildung 1) und ein Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>2–</sup>-Anion.<sup>[3]</sup>

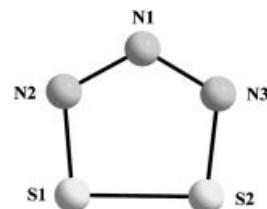


Abbildung 1. Molekülstruktur des S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ions.

Das S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation ist der bisher einzige bekannte binäre SN-Ring, in welchem eine N<sub>3</sub>-Einheit auftritt. Auch das andere Ringsisomer, in dem sich ein Stickstoffatom zwischen den beiden Schwefelatomen befindet, existiert bis dato nicht. Zwar wurde das isovalenz-elektronische S<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion im Festkörper schwingungsspektroskopisch nachgewiesen, doch dissoziiert dieses Ring-System spontan in Lösung zu SN<sup>+</sup> und SNS<sup>+</sup>.<sup>[4]</sup> Das [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2–</sup>-Salz ist hingegen bei Raumtemperatur stabil, ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich erst oberhalb von 80 °C. Die Bildung des S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ions in der Reaktion von NSCl/(NSCl)<sub>3</sub> mit HgCl<sub>2</sub> deutet auf eine komplexe Reaktion hin. Das S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion könnte formal als das [3+2]-Cycloadditionsprodukt von N<sub>3</sub><sup>–</sup> und S<sub>2</sub><sup>2+</sup> aufgefasst werden, was allerdings angesichts der Ausgangsverbindungen eher unwahrscheinlich ist. Für die intermediäre Bildung von N<sub>3</sub><sup>–</sup> und S<sub>2</sub><sup>2+</sup> wurden keine Anhaltspunkte gefunden. Wir nehmen an, dass in einem ersten Schritt ein Cl<sup>–</sup>-Ion von NSCl

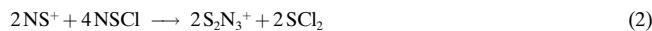
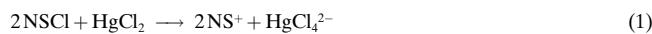
[\*] Dr. A. Schulz, S. Herler, Dr. P. Mayer,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. H. Nöth,<sup>[+]</sup> M. Suter,<sup>[+]</sup> M. Vogt<sup>[+]</sup>  
Department Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-21807492  
E-mail: Axel.Schulz@cup.uni-muenchen.de

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung und Prof. Dr. H. Zipse (LMU München) für viele hilfreiche Hinweise. Wir danken Dr. E. Keßenich für die Durchführung der IR- und Raman-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelles und Details zu den Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

durch gelöstes  $\text{HgCl}_2$  unter Bildung von  $\text{NS}^+$ - und  $\text{HgCl}_4^{2-}$ -Ionen abstrahiert wird [Gl. (1)]. In einem zweiten Schritt könnte dann formal ein  $\text{NS}^+$ -Ion mit zwei Molekülen  $\text{NSCl}$  unter Bildung von  $\text{S}_2\text{N}_3^+$  und  $\text{SCl}_2$  reagieren [Gl. (2)]. Mit der Bildung des Anions [Gl. (3)] ergibt sich damit die Summen-Gleichung (4).



Interessanterweise kristallisiert das  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion mit dem bisher unbekannten  $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Ion (Abbildung 2), wenn die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Hexan überschichtet wird. Aufgrund der

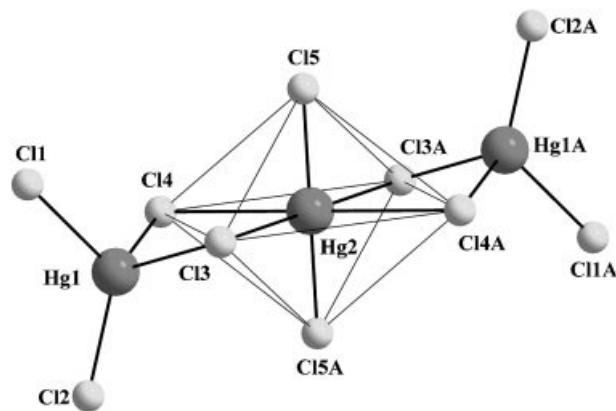


Abbildung 2. Molekülstruktur des  $\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}^{4-}$ -Ions.

geringen Löslichkeit von  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hängen die Ausbeuten stark von der Reaktionszeit ab, sodass die  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Salze in relativ geringen Ausbeuten (5–12 %) erhalten werden. Des Weiteren werden  $\text{S}_4\text{N}_3^+$ -Salze gebildet. Die Bildungsreaktionen von  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$  und  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  sind reproduzierbar.

Ab-initio- (CCSD(T)) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP) ergaben, dass das isolierte  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion in der Gasphase eine planare  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur aufweist (Tabelle 1). Es zeigt sich, dass diese Vorhersage auch für die Salze

zutrifft:  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit einem unabhängigen  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion und  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei symmetrieunabhängigen  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ionen. Die  $C_{2v}$ -Struktur des  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ions ist in  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  leicht verzerrt; das gleiche gilt für ein Kation in  $\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ , während das zweite Kation beinahe exakt  $C_{2v}$ -symmetrisch ist (Tabelle 1). Die N-N-Bindungslängen von 1.329–1.363 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.4$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.2$  Å;<sup>[5]</sup> vgl. hiermit 1.318–1.364 Å in Tetrazolen),<sup>[6]</sup> was auf teilweisen Doppelbindungscharakter für die N<sub>3</sub>-Einheit hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die N-S-Bindungen (1.574–1.596 Å), die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen ( $d_{\text{kov}}(\text{S–N}) = 1.74$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{S=N}) = 1.54$  Å;<sup>[6]</sup> vgl. hiermit 1.572–1.593 Å in  $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}^+$ , 1.58 Å in  $\text{S}_3\text{N}_2^{2+}$  sowie 1.55 Å in  $\text{S}_4\text{N}_3^+$ ).<sup>[4c, 7]</sup> Die S-S-Bindungslänge von 2.016–2.031 Å entspricht einer Einfachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{S–S}) = 2.08$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{S=S}) = 1.88$  Å).<sup>[5]</sup> Der N-N-N-Winkel (ca. 120°) ist verglichen mit den N-N-S- (114–115°) und den N-S-S-Winkeln (95–96°) relativ groß (N-N-N-Winkel in Tetrazolen ca. 113°).<sup>[6]</sup>

In den letzten 30 Jahren ist eine große Zahl an planaren, binären Molekülen und Ionen, die nur die Elemente Schwefel und Stickstoff enthalten, synthetisiert und charakterisiert worden.<sup>[8, 9]</sup> Die elektronischen Strukturen dieser planaren Ringsysteme ( $\text{S}_2\text{N}_2(6\pi)$ ,  $\text{S}_3\text{N}_2^{+}(7\pi)$ ,  $\text{S}_3\text{N}_3^{-}(10\pi)$ ,  $\text{S}_4\text{N}_3^{+}(10\pi)$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}(10\pi)$ ,  $\text{S}_3\text{N}_5^{+}(14\pi)$ ), zu denen auch das neuartige  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion (6π) gehört, ähneln denen der aromatischen Kohlenwasserstoffe.<sup>[10]</sup> Mit Ausnahme des Radikalkations  $\text{S}_3\text{N}_2^+$ , welches sich über eine  $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkung im Dimer stabilisiert,<sup>[4, 9, 11]</sup> weisen all diese Ringsysteme (4n+2) π-Elektronen auf und folgen damit formal der Hückel-Regel für aromatische Kohlenwasserstoffe.<sup>[12]</sup>

Die π-Molekülorbitale (MOs) des  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ions ähneln denen von  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  und  $\text{P}_5^-$ . Sowohl Schwefel als auch Stickstoff sind elektronegativer als Kohlenstoff bzw. Phosphor, und deshalb liegen die π-MOs des  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ions energetisch tiefer als die analogen π-MOs von  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  und  $\text{P}_5^-$ .<sup>[4b]</sup> Die Entartung der  $e_1''$ - und  $e_2''$ -π-MOs ist durch die Symmetrierniedrigung im  $C_{2v}$ -symmetrischen  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion aufgehoben (Abbildung 3). Die π-MOs und die berechnete Elektronendichteverteiung für das  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ion verdeutlichen, dass die π-Elektronendichte vorwiegend zwischen den Zentren der N-N- und N-S-Bindungen lokalisiert ist. Die berechneten AIM-Partialladungen

Tabelle 1. Experimentelle und theoretische Strukturdaten des  $\text{S}_2\text{N}_3^+$ -Ions.

	$\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ Kation 1	$\{[\text{S}_2\text{N}_3]^+\}_4[\text{Hg}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ Kation 2	B3LYP <sup>[a]</sup> 6-311+G(3df)	6-31G(d)
$d(\text{N1-N2})$ [Å]	1.329(9)	1.329(8)	1.336(8)	1.297	1.299
$d(\text{N1-N3})$ [Å]	1.348(10)	1.363(8)	1.337(9)	1.297	1.299
$d(\text{N2-S1})$ [Å]	1.574(6)	1.583(5)	1.582(5)	1.622	1.633
$d(\text{N3-S2})$ [Å]	1.583(5)	1.576(5)	1.596(6)	1.622	1.633
$d(\text{S1-S2})$ [Å]	2.016(2)	2.031(2)	2.023(3)	2.026	2.050
$\alpha(\text{N2-N1-N3})$ [°]	119.9(6)	119.6(5)	120.3(6)	118.3	118.7
$\alpha(\text{N1-N2-S1})$ [°]	114.9(5)	115.4(4)	114.6(4)	117.3	117.3
$\alpha(\text{N1-N3-S2})$ [°]	114.3(5)	114.3(4)	114.5(5)	117.3	117.3
$\alpha(\text{N2-S1-S2})$ [°]	95.7(2)	95.0(2)	95.6(2)	93.6	93.3
$\alpha(\text{N3-S2-S1})$ [°]	95.3(2)	95.7(2)	95.0(2)	93.6	93.3

[a] CCSD(T)/6-31G(d):  $d(\text{N1-N2}) = 1.318$ ,  $d(\text{N1-S1}) = 1.652$ ,  $d(\text{S1-S2}) = 2.038$  Å;  $\alpha(\text{N2-N1-N3}) = 118.3$ ,  $\alpha(\text{N1-N2-S1}) = 117.0$ ,  $\alpha(\text{N2-S1-S2}) = 93.9$  °.

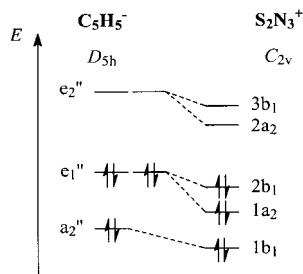


Abbildung 3. Schematisches MO-Diagramm der aromatischen Ionen  $C_5H_5^-$  und  $S_2N_3^+$ .

Partialladung an beiden S-Atomen (die zu einer starken Kern-Kern-Abstoßung führt) trägt zu der langen S-S-Bindung bei. Aufgrund geringer S-S- $\pi$ -Überlappung würde man an sich eine kürzere S-S-Bindung erwarten.

Die Strukturvielfalt der Chloromercurat(II)-Ionen ist überraschend groß.<sup>[13, 14]</sup> Die formale Stöchiometrie spiegelt in den seltensten Fällen die Struktur der Chloromercurat(II)-Ionen im Kristallgitter wider. Diese Vielfalt röhrt daher, dass die Koordinationszahlen des Quecksilbers in den  $Hg_xCl_y$ -Anionen von drei bis sechs reichen und dass die Chloratome gegenüber Hg-Atomen als Brücken fungieren können. Dies bedingt, dass außer ein- ( $HgCl_4^{2-}$ ), zwei- ( $Hg_2Cl_6^{2-}$ ,  $Hg_2Cl_7^{3-}$ ), drei- ( $Hg_3Cl_9^{3-}$ ,  $Hg_3Cl_{12}^{6-}$ ) und vierkernigen ( $Hg_4Cl_{14}^{6-}$ ) auch oligo- und polymere Mehrkern-Halogenomercurate existieren. Unseres Wissens repräsentiert das  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ -Ion eine neue Spezies. Im Reaktionsgemisch  $NSCl/HgCl_2$  liegen sehr wahrscheinlich unterschiedliche Chloromercurat(II)-Ionen nebeneinander vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen.<sup>[13a]</sup>

Aus dem polaren Lösungsmittel  $CH_2Cl_2$  kristallisiert das Salz mit dem bekannten  $Hg_2Cl_6^{2-}$ -Ion (kantenverknüpfte Tetraeder), das bereits in vielen Verbindungen nachgewiesen wurde,<sup>[13, 14]</sup> während beim Überschichten von  $CH_2Cl_2$  mit Hexan das Salz mit dem neuen  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ -Ion als Gegenion auskristallisiert (Abbildung 2). Hier bewirkt die Polaritätserniedrigung des Lösungsmittels, dass ein neutrales  $HgCl_2$ -Molekül zwischen zwei  $HgCl_4^{2-}$ -Ionen eingeschoben wird, was auch als Closed-shell-Wechselwirkung aufgefasst werden kann.<sup>[15, 16]</sup> Ausgewählte Strukturdaten der Ionen  $Hg_2Cl_6^{2-}$  und  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$  sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst. Das  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ -Ion besteht aus zwei stark verzerrten tetraedrischen  $HgCl_4^{2-}$ -Einheiten, die über eine Kante unsymmetrisch ( $d(Cl3-Hg2) = 2.958$ ,  $d(Cl4-Hg2) = 3.079$  Å; Tabelle 3) mit der  $HgCl_2$ -Einheit verknüpft sind, sodass das zentrale Quecksilberzentrum ( $Hg2$ ) als stark verzerrt-okaedrisch umgeben aufgefasst werden kann. Das  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ -Ion ist inversionssymmetrisch und weist sehr unterschiedliche Hg-Cl-Bindungslängen (2.335–3.079 Å; vgl. 2.25–2.34 Å in

Tabelle 2. Experimentelle Strukturdaten des  $Hg_2Cl_6^{2-}$ -Ions.

	Abstände [Å]		Winkel [°]
Hg1-Hg1A	3.948(2)	Hg1-Cl3-Hg1A	92.11(4)
Hg1-Cl1	2.3662(13)	Cl1-Hg1-Cl2	144.40(7)
Hg1-Cl2	2.369(2)	Cl3-Hg1-Cl3A	87.89(4)
Hg1-Cl3	2.629(2)	Cl1-Hg1-Cl3	111.51(5)
Hg1-Cl3A	2.851(1)	Cl1-Hg1-Cl3A	97.77(5)

Tabelle 3. Experimentelle Strukturdaten des  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ -Ions.

	Abstände [Å]		Winkel [°]
Hg1-Hg2	3.865(0)	Cl1-Hg1-Cl2	113.86(5)
Hg1-Cl1	2.578(1)	Cl1-Hg1-Cl3	93.28(5)
Hg1-Cl2	2.406(1)	Cl1-Hg1-Cl4	106.71(5)
Hg1-Cl3	2.635(1)	Cl2-Hg1-Cl3	105.06(4)
Hg1-Cl4	2.433(2)	Cl2-Hg1-Cl4	130.43(5)
Hg2-Cl3	2.958(1)	Cl3-Hg1-Cl4	99.67(5)
Hg2-Cl4	3.079(1)	Cl3-Hg2-Cl4	79.84(4)
Hg2-Cl5	2.335(1)	Cl3-Hg2-Cl4A	100.16(4)

$HgCl_{2(gas)}$ , 2.25 Å in  $HgCl_{2(fest)}$ <sup>[17]</sup> und Cl-Hg-Cl-Winkel ( $\chi(Cl-Hg-Cl)$  ca. 80–180°) auf. Sowohl die verbückenden (2.635 und 2.433 Å) als auch die terminalen Hg1-Cl-Bindungen (2.578 und 2.406 Å) sind beträchtlich länger als die axiale Hg2-Cl5-Bindung (2.335 Å).

### Experimentelles

Allgemeine Bemerkungen: Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Das Edukt ( $NSCl_3$ ) wurde nach Lit. [18] hergestellt.  $HgCl_2$  wurde von Merck bezogen und im Vakuum getrocknet. NMR: Jeol Eclipse 400 ( $^{14}N$ -NMR-Verschiebungen beziehen sich auf  $\delta(CH_3NO_2) = 0.00$ ); IR: Nicolet 520 FT-IR; Raman: Perkin Elmer Spectrum 2000R NIR FT-IR.

$[(S_2N_3^+)_4][Hg_3Cl_{10}^{4-}]$  **1:** Eine Lösung von 0.25 g (1.02 mmol) ( $NSCl_3$ ) in 10 mL  $CH_2Cl_2$  wurde zu einer Suspension von 0.42 g (1.55 mmol)  $HgCl_2$  in  $CH_2Cl_2$  getropft. Die hellgelbe Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung nach Gelborange umschlug. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert (G4-Fritte) und zur Kristallisation nach Überschichten mit 5 mL Hexan stehen gelassen. (Hierbei kristallisierte neben dem  $S_2N_3^+$ -Salz auch das  $S_4N_3^+$ -Salz, welches Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.) Ausbeute: 0.04 g (0.03 mmol, 11%, bezogen auf ( $NSCl_3$ )). Raman (400 mW, RT):  $\nu = 1180$  (0.1,  $v_a(NNN)$ ), 859 (9,  $\delta_{in-plane}(NNN)$ ), 815/812 (2,  $v_s(SN)$ ), 516 (10,  $\delta_{in-plane}(S_2N_3^+)$ ), 443 (1,  $v(SS)$ ),  $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ : 387 (3, br.), 287 (1), 157 (2), 132 (2), 130 cm<sup>-1</sup> (2); IR (KBr):  $\nu = 1238$  (s, br.,  $v_s(NNN)$ ), 846 (s,  $\delta_{in-plane}(NNN)$ ), 812 (s, br.,  $v_s(SN)$ ), 801 (vs, br.,  $v_a(SN)$ ), 570 cm<sup>-1</sup> (m, br.,  $\delta_{in-plane}(S_2N_3^+)$ ).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**:  $Hg_3Cl_{10}N_{12}S_8$ ,  $M_r = 1380.91$ , Kristallgröße 0.46 × 0.05 × 0.04 mm, gelbe Stäbchen, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.8890(10)$ ,  $b = 9.56880(10)$ ,  $c = 17.1702(2)$  Å,  $\beta = 95.3469(4)$ °,  $V = 1454.09(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 3.15397(7)$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda = 0.448$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1244$ . Nonius-Kappa-CCD, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200(3)$  K,  $\theta = 2.38$ –27.49° in  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-22 \leq l \leq 22$ , 29 665 gemessene Reflexe, 3337 unabhängige Reflexe ( $R_{int} = 0.0575$ ), 3014 beobachtete Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ). Programm zur Strukturlösung: SIR97.<sup>[19]</sup> Direkte Methoden,  $R$ -Werte ( $F > 4\sigma(F)$ ):  $R_1 = 0.0298$ ,  $wR_2 = 0.0937$  (alle Daten),  $GOF(F^2) = 1.269$ , max./min. Restelektronendichte 3.583/–1.508 e Å<sup>-3</sup>, Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL-97.<sup>[20, 21]</sup>

$[(S_2N_3^+)_2][Hg_2Cl_6]$  **2:** Eine Lösung von 0.25 g (1.02 mmol) ( $NSCl_3$ ) in 20 mL  $CH_2Cl_2$  wurde zu einer Suspension von 0.42 g (1.55 mmol)  $HgCl_2$  in  $CH_2Cl_2$  getropft. Die hellgelbe Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung nach Gelborange umschlug. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert (G4-Fritte) und zur Kristallisation stehen gelassen. (Hierbei kristallisierte neben dem  $S_2N_3^+$ -Salz auch das  $S_4N_3^+$ -Salz, welches Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.) Ausbeute: 0.05 g (0.06 mmol, 12%, bezogen auf ( $NSCl_3$ )). Raman (400 mW, RT):  $\nu = 1180$  (0.1,  $v_a(NNN)$ ), 859 (9,  $\delta_{in-plane}(NNN)$ ), 812 (2,  $v_s(SN)$ ), 514 (10,  $\delta_{in-plane}(S_2N_3^+)$ ), 448 (1,  $v(SS)$ ), 381 (0.5, br.,  $Hg_2Cl_6^{2-}$ ), 286 (2, br.), 142 (3, br.), 120 cm<sup>-1</sup> (2); IR (KBr):  $\nu = 1238$  (s, br.,  $v_s(NNN)$ ), 846 (s,  $\delta_{in-plane}(NNN)$ ), 812 (s, br.,  $v_s(SN)$ ), 801 (vs, br.,  $v_a(SN)$ ), 570 cm<sup>-1</sup> (m, br.,  $\delta_{in-plane}(S_2N_3^+)$ ).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2**:  $Hg_2Cl_6N_6S_4$ ,  $M_r = 826.2$ , Kristallgröße 0.20 × 0.04 × 0.04 mm, gelbe Stäbchen, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.0086(1)$ ,  $b = 8.2445(2)$ ,  $c = 9.2830(2)$  Å,  $\alpha = 105.0320(11)$ ,  $\beta =$

99.2003(11),  $\gamma = 106.4211(14)^\circ$ ,  $V = 412.289(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.32766(12) \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 20.062 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 368$ . Nonius-Kappa-CCD,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 200(3) \text{ K}$ ,  $\theta = 2.72\text{--}27.48^\circ$  in  $-7 \leq h \leq 7$ ,  $-10 \leq k \leq 10$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ , 7569 gemessene Reflexe, 1881 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0581$ ), 1722 beobachtete Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ). Programm zur Strukturlösung: SIR97.<sup>[19]</sup> Direkte Methoden,  $R$ -Werte ( $F > 4\sigma(F)$ ):  $R1 = 0.0330$ ,  $wR2 = 0.0836$  (alle Daten),  $\text{GOF}(F^2) = 1.073$ , max./min. Restelektronendichte  $1.957\text{--}1.979 \text{ e \AA}^{-3}$ , Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL-97.<sup>[20, 21]</sup>

Eingegangen am 21. Mai 2001 [Z17140]

- [1] E. Keßelich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1955–1958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1904–1907.
- [2] a) W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 461–463, zit. Lit.; b) B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1578–1579.
- [3] Nachdem diese Arbeit zur Publikation angenommen worden war, wurden wir von Prof. Dr. Alois Haas, Ruhr-Universität Bochum, informiert, dass es seiner Gruppe unabhängig zu unserer Arbeit ebenfalls gelungen war, das  $\text{S}_2\text{N}_3^{+}$ -Ion (mit  $\text{TeCl}_5^-$  als Gegenion) zu isolieren. A. Haas, persönliche Mitteilung (2001); A. Olteanu, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**; A. Haas, E. Hoppmann, A. Olteanu, Poster vorgestellt auf dem 16th International Symposium on Fluorine Chemistry, University of Durham, Durham, Großbritannien, **2000**.
- [4] a) S. Parsons, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 101–108, zit. Lit.; b) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3276–3280; c) W. V. F. Brooks, T. S. Cameron, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Shriner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6230–6241.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838–1841.
- [6] E. Keßelich, K. Polborn, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1102–1109.
- [7] U. Demant, E. Conradi, J. Pebler, U. Müller, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 69–80.
- [8] T. Chivers, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 341–365, zit. Lit.
- [9] a) D. Woollins, *Nonmetal Rings, Cages and Clusters*, Wiley, New York, **1988**; b) A. J. Banister, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *237*, 92–93; c) R. Steudel, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, London, **1992**.
- [10] B. M. Gimarc, A. Jurić, N. Trinajstić, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 105–112.
- [11] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S. 53, zit. Lit.
- [12] D. J. Klein, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8050–8056.
- [13] a) A. Schunk, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 797–802; b) D. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 71–76; c) D. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 15–27.
- [14] a) D. Grdenic, *Q. Rev.* **1965**, *19*, 303–328; b) D. A. House, W. T. Robinson, V. McKee, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 533–585; c) A. Linden, B. D. James, J. Liesegang, N. Gonis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 396–409.
- [15] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636; b) P. Pyykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2489–2493.
- [16] G. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3745–3751.
- [17] a) L. V. Konovalov, K. A. Davarski, *J. Coord. Chem.* **1986**, *14*, 201–207; b) M. Sandstrom, J. Persson, S. Ahrlund, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1978**, *32*, 607–627; M. Sandstrom, J. Persson, S. Ahrlund, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1978**, *32*, 627–641; c) G. Kemeny, J. Mink, P. Goggin, *J. Mol. Struct.* **1980**, *66*, 227–234.
- [18] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 102–109.
- [19] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacorazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [20] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411916 (**1**) und -411915 (**2**) angefordert werden.

## Mikrostrukturierung von Oberflächen durch reaktive Polymerbeschichtungen\*\*

Jörg Lahann, Insung S. Choi, Jinwook Lee, Klavs F. Jensen und Robert Langer\*

Das Design strukturierter Mikroumgebungen auf einer Produktoberfläche wurde durch methodisch unterschiedliche Ansätze verfolgt, zu denen softlithographische Methoden wie das Mikrokontaktdrucken (microcontact printing,  $\mu$ CP) und das Mikroformen in Kapillaren (MIMIC) zählen.<sup>[1]</sup> Diese Verfahren wurden zur Herstellung verschiedener Oberflächenstrukturen (z. B. Protein- und Zellanordnungen<sup>[2]</sup>) sowie zur Mikro- und Nanofertigung verwendet. Mögliche Anwendungen schließen die gezielte Beeinflussung von Zellformen,<sup>[3]</sup> die Entwicklung von mikroelektronischen Bauteilen wie optischen Anzeigen,<sup>[4]</sup> elektronischen Schaltkreisen oder Lasern<sup>[5]</sup> sowie die Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen<sup>[6]</sup> oder mikrofluiden Systemen ein.<sup>[7]</sup> Ein Schlüsselschritt ist im Allgemeinen die räumlich differenzierte Selbstorganisation von Monoschichten auf dem Substrat.<sup>[8]</sup> Von den vielen bislang untersuchten Systemen fanden nur auf Siliciumdioxid selbstorganisierte Siloxane<sup>[9]</sup> sowie auf Gold selbstorganisierte Alkanthiolate<sup>[10]</sup> weitere Anwendung. Biomedizinische Produkte werden jedoch nur in den seltesten Fällen aus Silicium oder Gold hergestellt, meist werden Polymere sowie andere Metalle verwendet. Für derartige Produkte ist die Mikrostrukturierung eine große Herausforderung und bislang nur in Ausnahmefällen gelungen.<sup>[11]</sup> Eine wesentliche Limitierung ergibt sich aus dem Mangel an ausreichend vielen und gleichmäßig verteilten funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche, die zum Aufbau weiterreichender Strukturelemente notwendig sind. Hochenergetische Oberflächenbehandlungen z. B. mit Gasplasmen,<sup>[12]</sup> Laser<sup>[13]</sup> oder Ionenstrahlen<sup>[14]</sup> wurden zur Funktionalisierung von Oberflächen für biomedizinische Anwendungen verwendet. Kürzlich wurde Polyethylenterephthalat in einer mehrstufigen Synthese oberflächenmodifiziert, um eine Oberfläche für das  $\mu$ CP von biologischen Liganden zu schaffen.<sup>[15]</sup> Alternativ wurden CVD-Beschichtungen (CVD = Chemical Vapor Deposition, chemische Dampfabscheidung) entwickelt, die Amino- oder Hydroxygruppen für die Bildung von Konjugaten mit Biomolekülen aufweisen.<sup>[16]</sup> Zwar ist das Verfahren der CVD-Polymerisation seit über 30 Jahren bekannt,<sup>[17]</sup> doch wurde es erst kürzlich erstmals zur Herstellung von funktionalisierten Beschichtungen aus [2.2]Paracyclophanen in Hinblick auf eine nachfolgende Immobilisierung von Biomolekülen eingesetzt.<sup>[18]</sup>

Bei Amino- oder Hydroxy-funktionalisierten Poly-*para*-xylylen-Beschichtungen muss dem Immobilisierungsschritt

[\*] Prof. Dr. R. Langer, J. Lahann, I. S. Choi, J. Lee, K. F. Jensen  
Department of Chemical Engineering  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Fax: (+1) 617-258-8827  
E-mail: rlanger@mit.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der National Science Foundation und von den National Institutes of Health unterstützt.