

Die Kristall- und Molekülstruktur von $N_3S_3F_3$

Bernt Krebs* und Siegfried Pohl**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel*, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40—60, und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen**, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8/9

Eingegangen am 11. Dezember 1972

Die Struktur von $N_3S_3F_3$ wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. Das Molekül bildet einen leicht gewellten (S—N)₃-Sechsring mit axialer Stellung der Fluoratome. Es hat im Gegensatz zum $N_4S_4F_4$ keine alternierenden Doppel- und Einfachbindungen im Ring. Die S—N-Bindungslängen betragen 1.587 (3) und 1.598 (3) Å, die S—F-Abstände 1.610 (3) Å. $N_3S_3F_3$ kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$ mit den (hexagonalen) Gitterkonstanten $a = 10.238$ (8) Å und $c = 9.535$ (7) Å.

The Crystal and Molecular Structure of $N_3S_3F_3$

The crystal structure of $N_3S_3F_3$ has been determined from single crystal X-ray data. The molecule forms a slightly puckered six-membered (S—N)₃ ring with axial fluorine atoms. In contrast to $N_4S_4F_4$ it has no alternating single and double bonds in the ring. The S—N bond lengths were found to be 1.587 (3) and 1.598 (3) Å, the S—F bond lengths to be 1.610 (3) Å. $N_3S_3F_3$ crystallizes in the rhombohedral space group $R\bar{3} - C_{3i}^2$.

Cyclische S—N-Verbindungen zeigen interessante Probleme der chemischen Bindung, da sie befähigt sind, delokalisierte π -Bindungen im Ringsystem auszubilden.

So fand man dieses Verhalten durch Röntgenstrukturuntersuchungen bei $N_3S_3Cl_3$ ¹⁾, $N_3S_3O_3Cl_3$ ²⁾ und beim unsubstituierten S_4N_4 ³⁾, die in den (S—N)₃- bzw. (S—N)₄-Ringen jeweils einheitliche Bindungslängen zeigen. Lediglich das $N_4S_4F_4$ ⁴⁾ weist annähernd alternierende Doppel- und Einfachbindungen auf. Dieses abweichende Verhalten, das im Gegensatz zu den entsprechenden substituierten Cyclophosphazenen steht, wurde z. B. auf den stark polarisierenden Einfluß der Fluoratome zurückgeführt.

Zur Klärung der Frage, ob dieser ungewöhnliche Effekt Allgemeingültigkeit in fluorsubstituierten S—N-Cyclen besitzt oder ob z. B. sterische Gründe, bedingt durch die Konformation des Ringes, eine Rolle spielen, wurde die Struktur von $N_3S_3F_3$ untersucht (s. auch l. c.⁵⁾).

¹⁾ G. A. Wiegers und A. Vos, Acta Crystallogr. **20**, 192 (1966).

²⁾ A. C. Hazell, G. A. Wiegers und A. Vos, Acta Crystallogr. **20**, 186 (1966).

³⁾ D. Clark, J. Chem. Soc. **1952**, 1615; B. D. Sharma und J. Donohue, Acta Crystallogr. **16**, 891 (1963).

⁴⁾ G. A. Wiegers und A. Vos, Acta Crystallogr. **14**, 562 (1961); **16**, 152 (1963).

⁵⁾ B. Krebs, S. Pohl und O. Glemser, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 548.

Experimentelles, Gitterkonstanten und Raumgruppe

Nach *Schröder* und *Glemser*⁶⁾ entstehen durch Einwirkung von AgF_2 auf in CCl_4 suspendiertes $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ farblose Kristalle von Trithiazyltrifluorid $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$. Aus der so dargestellten Verbindung wurde ein Einkristall mit den Dimensionen $0.30 \times 0.22 \times 0.14$ mm unter Feuchtigkeitsausschluß in ein Markröhrchen eingeschlossen. Da das $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ schon bei Raumtemperatur einen erheblichen Dampfdruck besitzt, wurden die Präparation und alle Strukturuntersuchungen unter Kühlung vorgenommen.

$\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ kristallisiert rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten (in hexagonaler Aufstellung bei -20°C) $a = 10.238$ (8) Å, $c = 9.535$ (7) Å, $V = 865.5$ Å³, $Z = 6$ Moleküle/hexagonale Zelle. Aus den systematischen Auslöschungen (Reflexe nur mit $-h + k + l = 3n$ vorhanden), der *Laue*-Symmetrie und einer statistischen Analyse der normalisierten Strukturformfaktoren ergab sich die Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$.

Die experimentell bestimmte Dichte (pyknometrisch) wurde zu $d_{\text{exp}} = 2.27$ g/cm³ (bei $+20^\circ\text{C}$), die röntgenographische Dichte zu $d_{\text{rönt}} = 2.284$ g/cm³ (bei -20°C) bestimmt.

Zur Ermittlung der Intensitäten wurden auf einem computergesteuerten Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer bei $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ 1278 Reflexe im Bereich $\sin \Theta/\lambda < 0.64$ Å⁻¹ nach der ω - 2Θ -scan-Methode mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter, Szintillationszähler, $\lambda = 0.70926$ Å) gemessen; die Daten wurden durch Mittelung, *Lorentz*- und *Polarisationsfaktor*-Korrekturen und eine *Wilson*-Statistik zu 425 unabhängigen Strukturformfaktoren reduziert. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von 12.4 cm⁻¹ für $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und einem maximalen μR -Wert von 0.2 für den verwendeten Einkristall konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde aus der dreidimensionalen *Patterson*-Synthese gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert⁷⁾. Die weitere, zunächst mit isotropen, später mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ vorgenommene Verfeinerung konvergierte zu

$$R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0.044$$

und

$$R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.044.$$

Das Gewichtsschema basiert auf der statistischen Varianz der Werte mit einem zusätzlichen, der Nettozählrate I proportionalen Glied:

$$w = 4 F_o^2 / \sigma^2(F_o^2),$$

wobei

$$\sigma(F_o^2) = [A + (t_A/2t_B)^2 (B_1 + B_2) + (0.03 I)^2]^{1/2} \cdot Lp^{-1}.$$

(A : Bruttozählrate, gemessen in der Zeit t_A ; B_1, B_2 : Untergrundzählraten, gemessen jeweils in der Zeit t_B ; Lp = *Lorentz*- und *Polarisationsfaktor*). Bei Reflexen mit

⁶⁾ H. Schröder und O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 78 (1959).

⁷⁾ Alle Rechnungen wurden auf einer UNIVAC 1108-Anlage ausgeführt. Neben eigenen Programmen wurden modifizierte Brookhaven National Laboratory-Versionen der *Busing-Martin-Levy*-Programme ORFLS, ORTEP und ORFFE sowie das Programm FORDAP von A. Zalkin verwendet.

$I < 3 \sigma(I)$ wurde $w = 0$ gesetzt. Die Atomformfaktoren für S, N und F wurden den International Tables⁸⁾ entnommen. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal $\pm 0.4 e^{-}/\text{\AA}^3$.

Tab. 1. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturaktoren

H	K	L	F _{0B}	F _{CA}	H	K	L	F _{0B}	F _{CA}	H	K	L	F _{0B}	F _{CA}	H	K	L	F _{0B}	F _{CA}	H	K	L	F _{0B}	F _{CA}
0	3	12	19	-15	2	-11	64	65	3	3	-3	127	-122	4	7	3	71	72	6	6	3	65	65	
0	0	9	106	102	2	-8	126	131	3	3	3	141	-140	4	7	6	68	68	6	7	-1	66	-68	
0	0	6	723	651	2	1	-67	68	3	3	3	18	-20	4	8	-4	11	-15	7	0	-8	103	-102	
0	0	3	911	745	2	2	-376	378	3	4	1	12	-19	5	4	-1	718	7	0	-5	187	-191		
1	0	-11	125	-122	2	1	1	328	-360	3	3	9	35	33	4	8	2	175	-168	7	0	-2	228	-234
1	0	-8	190	-199	2	1	4	50	53	3	4	-10	43	-44	5	0	-10	18	-4	7	0	1	108	-111
1	0	-5	633	-575	2	1	7	176	-177	3	4	-7	137	-142	5	0	-7	66	71	7	0	4	81	-75
1	0	-2	968	-891	2	1	10	48	-46	3	4	-4	44	-41	5	0	-4	171	-180	7	0	0	52	-53
1	0	1	197	-149	2	0	-9	188	-152	3	4	-1	249	-246	5	0	-1	80	-80	7	0	-9	56	56
1	0	4	354	-347	2	2	-6	621	-608	3	4	2	146	164	5	0	2	213	-211	7	1	-6	145	142
1	0	7	229	234	2	2	-3	383	-364	3	4	5	0	-6	5	0	5	143	-147	7	1	-3	262	275
1	0	10	66	67	2	2	0	875	-825	3	4	8	112	112	5	0	8	31	-35	7	1	0	334	327
1	0	12	38	-35	2	2	3	168	-169	3	5	-8	10	3	5	1	-8	160	-164	7	1	3	250	257
1	1	-9	26	-7	2	2	0	143	152	3	5	-5	279	277	5	1	-5	395	-395	7	1	6	95	98
1	1	-6	20	-20	2	2	0	61	66	3	5	-2	243	255	5	1	-2	479	-460	7	1	9	48	43
1	1	-3	232	228	2	3	-10	31	22	3	5	1	428	435	5	1	1	92	-86	7	2	7	17	15
1	1	0	571	539	2	3	-7	26	25	3	5	4	272	276	5	1	4	165	-172	7	2	-4	38	35
1	1	3	283	275	2	3	-4	355	353	2	5	7	50	50	5	1	7	185	185	7	2	-1	25	23
1	1	6	267	265	2	3	-1	375	-375	3	6	-4	103	75	5	1	6	10	48	53	7	2	4	-36
1	1	9	71	65	2	3	2	295	287	3	6	-3	81	-89	5	2	-9	62	61	7	2	5	16	-9
1	1	12	26	25	2	3	5	310	333	3	6	3	259	-252	5	2	-6	259	264	7	2	8	43	-41
1	2	-10	43	40	2	3	8	7	6	3	6	3	270	-277	5	2	-3	350	371	7	3	-5	40	-36
1	2	-7	42	40	2	3	11	10	-13	3	6	6	259	-254	5	2	-9	892	746	7	3	-2	48	42
1	2	-4	331	313	2	3	7	-2	6	0	7	-2	6	0	5	2	-7	354	366	7	3	-2	41	36
1	2	-1	786	767	2	4	-5	234	229	3	7	-4	53	-52	5	2	6	239	239	7	3	4	97	-101
1	2	2	125	117	2	4	-2	142	135	3	7	-1	25	-6	5	2	0	58	56	7	3	7	116	-116
1	2	5	428	425	2	4	1	113	101	3	7	2	7	-5	5	3	-7	30	26	7	4	-6	214	-212
1	2	8	64	-66	2	4	4	6	-4	2	7	5	38	40	5	3	-4	60	-65	7	4	-3	202	-207
1	2	11	18	0	2	4	6	-96	108	3	8	-5	102	-96	5	3	-1	117	-107	7	4	-2	41	48
1	3	-11	147	143	2	4	10	36	-30	3	8	-2	112	-112	5	3	2	168	-172	7	4	3	50	-48
1	3	-8	251	260	2	5	-9	33	37	3	8	1	53	-51	5	3	5	137	-143	7	4	6	61	61
1	3	-5	130	129	2	5	-6	81	78	3	8	4	45	-41	5	3	8	66	-63	7	5	-4	97	99
1	3	-2	542	513	2	5	-3	52	-53	3	9	-3	108	107	5	4	-8	30	32	7	5	-1	120	118
1	3	1	605	-625	2	5	0	389	-293	3	9	6	163	168	5	4	-5	50	30	7	5	-2	61	60
1	3	4	104	-108	2	5	3	154	-158	3	9	3	131	125	5	4	-2	104	97	7	6	1	32	29
1	3	7	289	-290	2	5	6	279	-282	4	0	-11	20	-14	5	4	1	17	6	8	0	-7	74	-76
1	3	10	117	-115	2	5	9	62	-63	4	0	-8	15	-14	5	4	4	56	55	8	0	-4	42	-48
1	4	-9	118	-120	2	6	-7	149	-148	4	0	-5	212	213	5	4	7	30	-29	8	0	-1	184	-186
1	4	-6	325	-316	2	6	-4	148	-147	4	0	-2	102	102	5	4	-6	63	-68	8	0	2	13	-13
1	4	-3	285	-277	2	6	-1	229	-223	4	0	1	409	409	5	5	-3	117	-116	8	0	5	70	-68
1	4	0	312	-319	2	6	2	76	82	4	0	4	158	162	5	5	0	130	-135	8	0	8	23	17
1	4	3	96	-99	2	6	5	92	95	4	0	7	46	46	5	5	3	120	-118	8	1	8	20	-16
1	4	6	131	135	2	6	8	120	117	4	0	17	15	3	5	6	24	-26	8	1	-5	60	60	
1	4	9	62	-61	2	6	7	39	-35	4	1	-5	10	-12	5	6	-4	15	15	8	1	-2	41	48
1	5	-10	16	-4	2	7	-5	91	93	4	1	-6	100	106	5	6	-1	53	53	8	1	1	102	96
1	5	-7	7	-5	2	7	-2	169	160	4	1	-3	16	-19	5	6	2	24	-17	8	1	4	78	78
1	5	-4	15	-12	2	7	1	103	106	4	1	0	386	367	5	6	5	15	-17	8	1	7	10	1
1	5	-1	71	-73	2	7	4	96	97	4	1	3	1	-5	5	7	-2	151	-152	8	2	-6	78	-74
1	5	2	19	0	2	7	7	20	-20	4	1	6	132	136	5	7	1	82	-81	8	2	-3	102	-100
1	5	5	71	-73	2	8	-6	85	-85	4	1	9	5	0	5	7	4	38	-39	8	2	0	144	-148
1	5	8	11	2	2	8	-3	88	-91	4	2	-10	46	39	6	0	-9	46	48	8	2	3	78	-80
1	6	-8	55	-56	2	8	0	83	-86	4	2	-7	130	132	6	0	-6	202	208	8	2	6	29	-29
1	6	-5	13	-8	2	8	7	55	-56	4	2	-4	55	-58	6	0	-3	267	277	8	3	-9	122	-129
1	6	-2	13	-9	2	8	6	8	12	4	2	-1	7	-3	6	0	0	676	643	8	3	-1	180	183
1	6	1	126	129	2	9	-4	86	82	4	2	2	239	-240	6	0	3	277	280	8	3	2	152	157
1	6	4	101	99	2	9	-1	81	81	4	2	5	242	-239	6	0	6	240	247	8	3	5	117	118
1	6	7	48	48	2	9	2	55	50	4	2	8	91	-95	6	0	9	51	51	8	4	-2	19	13
1	7	-9	39	36	2	9	5	38	38	4	2	8	-74	-71	6	1	-7	143	142	8	4	7	41	-48
1	7	-6	16	12	2	10	-2	15	-5	4	3	-5	43	-63	6	1	-4	110	-117	8	4	8	82	-78
1	7	-3	38	38	2	10	1	24	20	4	3	-2	132	-131	6	1	-1	172	-167	9	0	-4	71	70
1	7	0	82	-85	3	0	-9	20	22	4	3	1	98	97	6	1	2	444	-436	9	0	-3	39	-38
1	7	3	29	-27	3	0	-6	17	16	4	3	5	21	23	6	1	5	405	-414	9	0	0	190	-192
1	7	6	68	-66	3	0	-3	165	-153	4	3	7	87	88	6	1	8	177	-184	9	0	3	210	-177
1	7	9	28	-23	3	0	0	776	-708	4	3	10	46	46	6	2	-8	112	-112	9	0	6	202	-210
1	8	-7	20	-18	4	0	7	280	-250	4	4	-4	63	92	6	2	-5	298	-298	9	1	-4	85	-83
1	8	-4	96	100	3	0	6	390	-385	4	4	-9	45	51	6	2	-2	235	-249	9	1	-1	68	-72
1	8	-1	185	190	3	0	9	85	-85	4	4	-3	26	14	6	2	1	196	-193	9	1	2	58	57
1	8	2	129	130	3	0	10	-11	-11	4	4	0	141	-148	6	2	4	41	-43	9	1	5	89	83
1	8	5	164	164	3	1	-7	17	17	4	4	8	109	-112	2	7	5	53	57	9	1	8	52	56
1	8	8	18	19	3	1	-4	123	130	4	4	6	212	-216	6	4	-6	64	-68	9	2	-2	86	86
1	9	-5																						

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Strukturparameter, in Tab. 2 die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter zusammengestellt. Abbild. 1 zeigt ein $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ -Molekül, Abbild. 2 eine Projektion der Elementarzelle. In Tab. 3 sind die aus den Atomlagen berechneten interatomaren Abstände und Bindungswinkel angegeben. Analog zum $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ ¹⁾ bildet das $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ einen leicht gewellten S—N—

Tab. 2. Atomparameter mit Standardabweichungen^{a)}

Lageparameter

Atom	x	y	z
S	0.17100 (6)	0.03035 (6)	0.30912 (6)
F	0.18762 (19)	0.03117 (18)	0.14114 (18)
N	0.13348 (20)	0.16150 (19)	0.33331 (25)

Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}
S	0.00711 (8)	0.00894 (9)	0.01144 (9)
F	0.01458 (24)	0.01742 (27)	0.01301 (23)
N	0.00824 (22)	0.00729 (22)	0.01336 (26)
	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	0.00410 (6)	−0.00013 (4)	−0.00057 (5)
F	0.00674 (20)	0.00461 (16)	−0.00053 (16)
N	0.00335 (17)	−0.00019 (16)	−0.00042 (16)

^{a)} Die Ziffern in Klammern bezeichnen hier und in der folgenden Tabelle die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tab. 3. Interatomare Abstände und Bindungswinkel^{a)}

Bindungsabstände und -winkel

S—N	1.587 (3) Å	N—S—N ^I	112.6 (2) ^o
S—N ^I	1.598 (3) Å	S—N—S ^{II}	123.2 (1) ^o
S—F	1.610 (3) Å	F—S—N	102.1 (2) ^o
		F—S—N ^I	100.8 (2) ^o

Intramolekulare Abstände nicht gebundener Atome

F . . . F ^I	3.088 Å	F . . . N ^I	2.473 Å
S . . . S ^I	2.802 Å	F . . . N	2.487 Å
N . . . N ^I	2.651 Å	S . . . F ^{II}	3.345 Å
S . . . N ^{II}	3.157 Å	S . . . F ^I	3.362 Å

Kürzeste intermolekulare Abstände

S . . . S ^{III}	3.983 Å	(3.70 Å)
S . . . F ^{IV,V}	3.441, 3.187 Å	(3.20 Å)
S . . . N ^{III,VI}	3.411, 3.277 Å	(3.35 Å)
F . . . F ^{V,VII}	2.925, 3.228 Å	(2.70 Å)
F . . . N ^{VIII,VI}	3.363, 3.640 Å	(2.85 Å)
N . . . N ^{III,IX}	3.233, 3.528 Å	(3.00 Å)

^{a)} In Klammern: Summe der van der Waals-Radien nach Pauling. Die römischen Zahlen beziehen sich auf folgende Transformationen der Parameter in Tab. 3:

I $y-x, -x, z$	IV $2/3+y-x, 1/3-x, 1/3+z$	VII $x-y, x, -z$
II $-y, x-y, z$	V $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$	VIII $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$
III $y, y-x, 1-z$	VI $1/3+x-y, -1/3+x, 2/3-z$	IX $1/3-x, 2/3-y, 2/3-z$

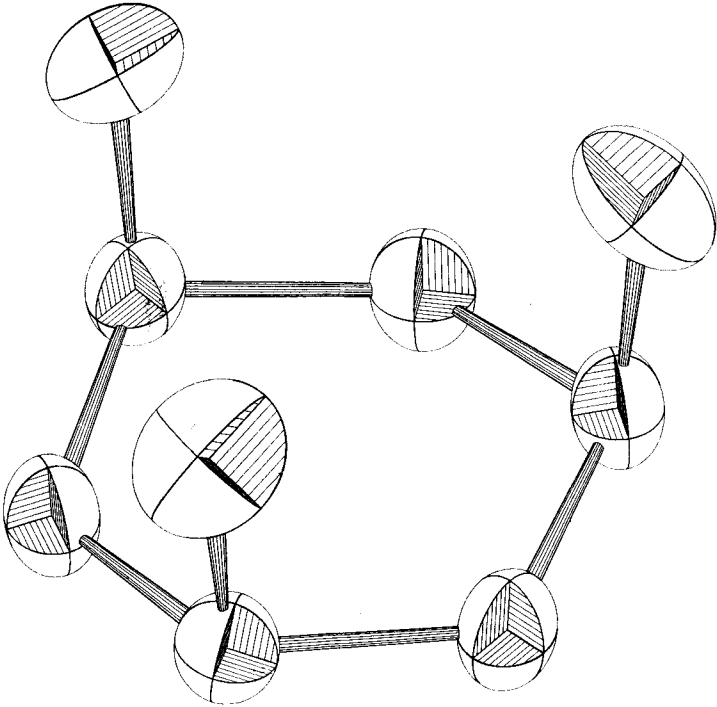


Abb. 1. $N_3S_3F_3$ -Molekül. Die Schwingungsellipsoide beziehen sich auf 50% Wahrscheinlichkeit

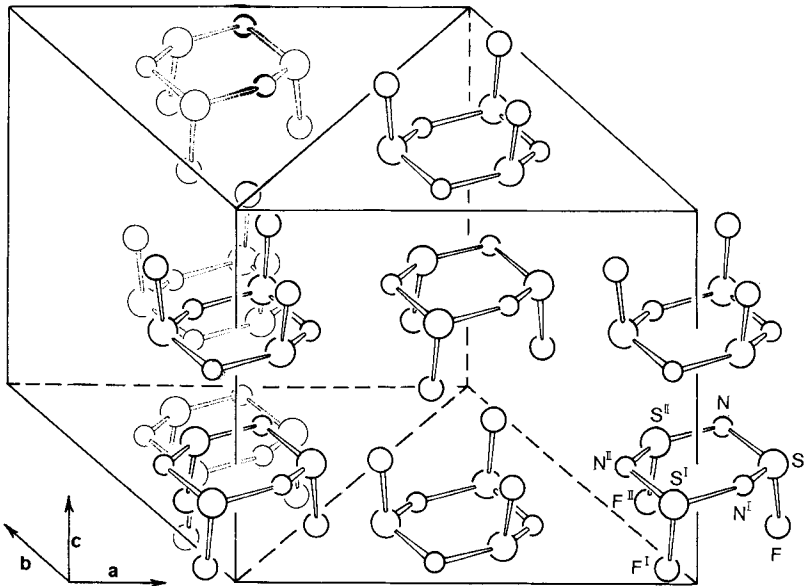


Abb. 2. Hexagonale Elementarzelle von $N_3S_3F_3$

Sechsring mit axialer Stellung der Fluoratome. Das Molekül weist im festen Zustand C_3 -Symmetrie auf; Abweichungen von der idealen C_{3v} -Symmetrie sind nur sehr gering, wie aus den N—S—F-Winkeln von 100.8° und 102.1° zu ersehen ist. Die S—N-Bindungslängen von 1.587 \AA und 1.598 \AA können innerhalb der Fehlergrenzen als gleich angesehen werden (Mittelwert 1.593 \AA). Da die Standardfehler 0.003 \AA betragen, ist die Differenz von 0.011 \AA statistisch noch nicht signifikant⁹⁾. Der Bindungsgrad entspricht mit etwa $1.4^{10)}$ dem der S—N-Bindungslängen im $N_3S_3Cl_3$, die zwischen $1.600 (7) \text{ \AA}$ und $1.614 (7) \text{ \AA}$ liegen. Für die alternierenden starken und schwachen Bindungen im $N_4S_4F_4$ mit S—N-Abständen von $1.540 (10) \text{ \AA}$ bzw. $1.660 (10) \text{ \AA}$ können Bindungsgrade von 1.7 bzw. $1.1^{10)}$ abgeschätzt werden.

In der Reihe der $(S-N)_x$ -Ringe mit π -Bindungen steigt die mittlere S—N-Bindungslänge vom $\alpha-N_3S_3O_3Cl_3$ (1.564 \AA)²⁾ über $N_3S_3F_3$, $N_4S_4F_4$ (1.60 \AA)⁴⁾ und $N_3S_3Cl_3$ zum S_4N_4 (1.63 \AA)³⁾ parallel zur Abnahme der formalen Oxidationsstufe des Schwefels von sechs über vier nach drei kontinuierlich an. Während der Schwefel in der Oxidationsstufe sechs kein freies Elektronenpaar mehr besitzt, macht sich in der Reihe der anderen Verbindungen dessen abstoßende Wirkung gegenüber dem nichtbindenden sp^2 -Elektronenpaar des Stickstoffs zunehmend bemerkbar. Der geringe Unterschied der Bindungslängen im $N_3S_3F_3$ und $N_3S_3Cl_3$ ist möglicherweise auf den Unterschied der Elektronegativitäten von F und Cl zurückzuführen.

Der relativ lange S—F-Bindungsabstand im $N_3S_3F_3$ gleicht S^{IV} —F-Abständen in anderen N—S—F-Verbindungen. So beträgt der Mittelwert der S—F-Bindungen im $Hg(NSF_2)_2^{11)}$ 1.611 \AA und im $CINSF_2^{12)}$ 1.596 \AA . Der S—N—S-Winkel von 123.2° deutet auf eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs hin, wie sie auch bei den analogen Cyclophosphazenen $(PNHal)_3^{13,14)}$ (Hal = F, Cl) auftritt. Wie die Bindungswinkel zeigen (N—S—N: 112.6 bzw. 113.4° , S—N—S: 123.2° bzw. 124.0°), sind die $(S-N)_3$ -Ringe im $N_3S_3F_3$ und $N_3S_3Cl_3$ bemerkenswert ähnlich. Auch der Abstand der Ebenen durch die drei S- und die drei N-Atome des Moleküls, der im $N_3S_3F_3$ 0.30 \AA beträgt, ist im $N_3S_3Cl_3$ im Mittel (die Ebenen sind hier nicht parallel) nur um 0.12 \AA geringer. Die N—S—N—S-Diederwinkel, die wie dieser Abstand der Ebenen ebenfalls ein Maß für die Abweichung des $(S-N)_3$ -Ringes von der Planarität sind, haben im $N_3S_3F_3$ Werte von 28.4 bis 28.5° .

Auffallend ist sowohl im $N_3S_3F_3$ als auch im $N_3S_3Cl_3$ die axiale Stellung der Halogen-Atome. Bei weitgehender sp^3 -Hybridisierung des Schwefels nehmen die nichtbindenden Elektronenpaare damit die äquatoriale Lage ein. Berücksichtigt man ihre räumliche Ausdehnung und ihre abstoßende Wirkung, besonders auf die Elektronen der π -Bindungen, so nimmt ihr Einfluß in dieser Stellung ein Minimum an; dadurch sind sie möglicherweise bestimmend für die sesselförmige Konformation der Ringe. Die axialen Halogen-Atome nähern sich dabei fast bis an den van der Waals-Kontakt

⁹⁾ D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson, *Acta Crystallogr.* **6**, 698 (1953).

¹⁰⁾ O. Glemser, A. Müller, D. Böhler und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 184 (1968).

¹¹⁾ B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser und R. Mews, *J. C. S. Chem. Commun.* **1968**, 1578.

¹²⁾ J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser und R. Mews, *Z. Naturforsch.* **25a**, 153 (1970).

¹³⁾ M. W. Dougill, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3211.

¹⁴⁾ A. Wilson und D. F. Carroll, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2548.

(intramolekularer F . . . F-Abstand im $N_3S_3F_3$: 3.088 Å). Der um 12° größere N—S—Hal-Winkel im $N_3S_3Cl_3$ ist eine Folge der größeren Wirkungsradien der Chlor-Atome.

Intermolekulare Wechselwirkungen, wie sie beim $N_3S_3Cl_3$ zur Erklärung einiger sehr kurzer intermolekularer S . . . Cl-Abstände postuliert werden, existieren im $N_3S_3F_3$ nicht. Charge transfer-Effekte, auf die diese Wechselwirkungen im $N_3S_3Cl_3$ zurückzuführen sind, konnten damit beim schwer zu polarisierenden Fluor erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Der kürzeste intermolekulare F . . . F-Abstand ist mit 2.925 Å nahezu ebenso groß wie im $N_4S_4F_4$ ⁴⁾ und $(NPF_2)_3$ ¹³⁾ (beide 2.95 Å). Fast alle intermolekularen Abstände (Tab. 3) liegen über den von *Pauling*¹⁵⁾ angegebenen Summen der van der Waals-Radien.

Den Strukturuntersuchungen entsprechend ist für die Bindungsverhältnisse in den $(S-N)_3$ -Sechsringen der trimeren Thiazylhalogenide (vgl. dazu auch die Verhältnisse im S_4N_4 ^{16,17)}) ein mehr oder weniger delokalisiertes p_π - d_π -Elektronensystem anzunehmen^{18,19)}. Dieses Bindungssystem ist weitgehend analog zu dem der trimeren Cyclophosphazene $(NPX_2)_3$, für das neben einer „organischen“, das ganze Ringsystem umfassenden Delokalisierung der p_π - d_π -Bindungen^{20,21)} eine „inselförmige“ Delokalisierung nur über einen P—N—P-Teil des Ringes postuliert worden ist^{22,23)}. Offenbar läßt die Ausdehnung der d-Orbitale eine ausreichende Überlappung unter Bildung ähnlicher π -Bindungen auch noch bei den leicht gewellten Ringen der trimeren Thiazylverbindungen zu. Die Struktur von $N_3S_3F_3$ zeigt, daß entgegen früheren Annahmen ein vollständiger Bindungsausgleich im Ring durch die Anwesenheit der Fluoratome nicht gestört wird.

Wenn diese Delokalisierung, wie im $N_4S_4F_4$, nicht verwirklicht wird, können nicht Einflüsse der Elektronegativität von Substituenten eine Rolle spielen, sondern müssen sterische Gründe bestimmend sein. Besondere Bedeutung kommt im $N_4S_4F_4$ dabei der stark abstoßenden Wirkung des freien Elektronenpaares am Schwefel zu, das sich hier nicht mehr in äquatorialer Stellung symmetrisch zu den beiden S—N-Bindungen befindet und damit die Ausbildung einer weitgehend lokalisierten π -Bindung mit einem der beiden benachbarten N-Atome begünstigt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *O. Glemser* sehr für Unterstützung und wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. *G. G. Alange* danken wir für die Darstellung der Einkristalle. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeit.

¹⁵⁾ *L. Pauling*, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

¹⁶⁾ *R. Gleiter*, J. Chem. Soc. A **1970**, 3174.

¹⁷⁾ *P. Cassoux, J.-F. Labarre, O. Glemser* und *W. Koch*, J. Mol. Structure **13**, 405 (1972).

¹⁸⁾ Literatur bei: *O. Glemser* und *R. Mews*, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 333 (1972).

¹⁹⁾ *W. L. Jolly*, Advan. Chem. Ser. **110**, 92 (1972).

²⁰⁾ *D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason* und *N. L. Paddock*, J. Chem. Soc. **1961**, 1376.

²¹⁾ *D. P. Craig*, J. Chem. Soc. **1959**, 997.

²²⁾ *J. P. Faucher, J. Devanneaux, C. Leibovici* und *J.-F. Labarre*, J. Mol. Structure **10**, 439 (1971).

²³⁾ *M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken* und *M. A. Whitehead*, J. Chem. Soc. **1960**, 2423.