

Kristall- und Molekülstrukturen des $S_3N_2^+$ -Radikalkations in $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ und von $S_3N_2(NSO_2F)$

Bernt Krebs* und Gerald Henkel

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Siegfried Pohl

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Herbert W. Roesky

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 2. April 1979

Die Röntgenstrukturanalysen von $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (**1**) und $S_3N_2NSO_2F$ (**2**) zeigen in **1** ein planares $S_3N_2^+$ -Radikalkation, wobei zwei Kationen über schwache S-S-Wechselwirkungen zu sesselförmigen Dimeren assoziiert sind. Der an einem S-Atom der S-S-Gruppe substituierte S_3N_2 -Ring in **2** ist nicht planar; die S-S-Bindung ist schwächer als in **1**.

Crystal and Molecular Structures of the $S_3N_2^+$ Radical Cation in $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ and of $S_3N_2(NSO_2F)$

The molecular and crystal structures of $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (**1**) and $S_3N_2NSO_2F$ (**2**) were determined from single crystal X-ray diffraction data. The $S_3N_2^+$ radical cation in **1** is planar, two cations being connected through weak S-S bonding interactions to form dimers with a chair configuration. The S_3N_2 ring of **2**, in which the NSO_2F group is covalently bonded to one of the S atoms of the S-S group, is not planar; the S-S bond is weaker than in **1**.

Die Zahl der bisher synthetisierten planaren, unsubstituierten Schwefel-Stickstoff-Ringe ist klein. Sie besitzen jedoch wegen Fragen nach der Art der π -Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Schwefel sowie dem Ausmaß ihrer Delokalisierung aus bindungstheoretischer Sicht besonderes Interesse (z. B. Lit. ¹⁻⁴). Neben dem neutralen S_2N_2 ⁵ sind bisher Verbindungen mit den Ionen $S_3N_2^{+6-8}$, $S_4N_3^{+9}$, $S_4N_4^{2+10}$, $S_5N_5^{+11}$ und $S_3N_3^{-12}$ dargestellt worden. Nach den Strukturbestimmungen aus Röntgenbeugungsdaten wird dabei das $S_3N_2^+$ -Ion einmal als isoliertes Radikalkation (in $S_3N_2^+AsF_6^-$) ⁷, zum anderen als dimeres $S_6N_4^{2+}$ -Ion (in $S_3N_2^+S_2O_6Cl^-$) ⁶ beschrieben. Wir haben daher eine weitere Strukturbestimmung an einer Verbindung durchgeführt, die das $S_3N_2^+$ -Ion enthält ⁸.

Erhebliche Abweichungen von der Planarität weisen die an einem Schwefelatom substituierten S_3N_2 -Ringe S_3N_2X (mit $X = NR$ oder Cl) auf^{13,14}). Die Strukturbestimmung an $S_3N_2(NSO_2F)$ ¹⁵) sollte einen Vergleich mit dem unsubstituierten Radikalkation ermöglichen. Über beide Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

Strukturbestimmung

Die Darstellung der Substanzen wurde bereits beschrieben^{8,15}). Für die Strukturuntersuchungen wurden Einkristalle mit den Dimensionen $0.35 \times 0.25 \times 0.18 \text{ mm}^3$ (**1**) und $0.20 \times 0.32 \times 0.08 \text{ mm}^3$ (**2**) verwendet, die in Markröhrchen eingeschmolzen waren. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei $-130 \pm 2^\circ\text{C}$ (**1**) bzw. $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (**2**) gemessen (ω -2 Θ -Messung; Mo- K_α -Strahlung; Graphitmonochromator; $\lambda = 71.069 \text{ pm}$. Szintillationszähler, Meßbereich 2.0° in 2Θ ; variable, intensitätsabhängige Meßgeschwindigkeit zwischen 2 und $30^\circ/\text{min}$, Referenzreflex nach 50 Meßwerten). Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate-Anpassung der Diffraktometer-Koordinaten von 15 hochindizierten Reflexen verfeinert. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$, **2** ebenfalls monoklin und ebenfalls zentrosymmetrisch in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Gitterkonstanten mit Standardfehlern [pm] bzw. [°]

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
1	(-130°C)	749.4 (3)	2339.0 (7)	609.4 (3)	110.94 (4)	
1	(20°C)	753.9 (2)	2357.6 (5)	612.3 (2)	110.53 (3)	
2	(20°C)	794.1 (2)	545.0 (2)	1657.8 (4)	112.54 (3)	
		V [$\text{pm}^3 \cdot 10^6$]	<i>Z</i>	$d_{\text{rönt.}}^a$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$d_{\text{exp.}}^a$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	μ^b [cm^{-1}]
1	(-130°C)	997.6	4	1.956		9.6
1	(20°C)	1019.2	4	1.914	1.92 (1)	9.4
2	(20°C)	662.7	4	2.219	2.21 (1)	13.4

^a) Schwebemethode ($\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$). – ^b) Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung.

Meßdaten:		Meßbereich Θ_{max} [°]	Gemessene unabh. hängige Reflexe	Zahl der Reflexe mit $I > 1.96 \sigma(I)$
1	(-130°C)	26.0	1998	1256
2	(20°C)	27.0	1304	1135

Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen zu Struktur Faktoren reduziert. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig. Alle Reflexe mit Netto-Intensitäten $< 1.96 \sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt. Ihnen wurde das Gewicht $w = 0$ zugeordnet.

Die Struktur von **1** wurde durch Interpretation der Patterson-Funktion gelöst, wobei zunächst die Schwefelatome des Kations und Anions lokalisiert wurden; die Festlegung der Phasen für **2** gelang nach direkten Methoden mit Hilfe des Programmsystems MULTAN¹⁶). Die mit 211 normalisierten Struktur Faktoren als Koeffizienten berechnete Fourier-Synthese ergab hier direkt im ersten Schritt 8 der 10 Atome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix) zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu folgenden abschließenden *R*-Werten für die beobachteten Reflexe:

1: $R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.052$; 2: $R_1 = 0.037$, $R_2 = 0.040$, wobei $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$, $R_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$ ist. Verwendetes Gewichtsschema: $1/w = [\sigma(F_o)]^2 + (0.01 \cdot |F_o|)^2$, wobei $\sigma(F_o) = \sigma(I) / (2 \cdot |F_o| \cdot L_p)$ mit $L_p =$ Lorentz-Polarisationsfaktor. Die Atom-Formfaktoren für S, F, O, N und C wurden den International Tables¹⁷⁾ entnommen¹⁶⁾. Eine Lokalisierung der H-Atome des Acetonitril-Moleküls in 1 war wegen einer vermuteten Rotations-Fehlordnung nicht möglich.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren können bei den Autoren (B. K.) angefordert werden. In Tab. 1 und 2 sind die Atomkoordinaten und

Tab. 1. $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (1). Atomparameter mit Standardabweichungen (Lageparameter $\times 10^5$ für S, $\times 10^4$ für F, O, N, C)

	Lageparameter			Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren *)					
	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S1	24510 (23)	-189 (7)	49960 (32)	1.10 (6)	1.46 (7)	1.50 (6)	0.04 (6)	0.26 (5)	-0.17 (6)
S2	15138 (22)	4771 (7)	73280 (29)	1.33 (7)	1.38 (7)	1.31 (7)	-0.07 (6)	0.32 (6)	-0.30 (6)
S3	24635 (23)	11362 (7)	41943 (29)	1.41 (7)	1.50 (7)	1.72 (7)	-0.20 (6)	0.39 (6)	-0.04 (6)
S4	23044 (24)	90428 (7)	620 (31)	1.29 (7)	1.32 (7)	1.51 (7)	0.10 (6)	0.22 (6)	-0.01 (6)
F1	4279 (6)	8102 (2)	892 (9)	4.3 (2)	2.1 (2)	7.6 (3)	1.9 (2)	-0.1 (2)	0.9 (2)
F2	4699 (7)	8632 (2)	-1717 (9)	4.9 (3)	5.2 (3)	8.1 (3)	0.3 (2)	4.8 (3)	-1.7 (3)
F3	2104 (6)	8141 (2)	-2538 (9)	3.5 (2)	3.4 (2)	6.6 (3)	0.4 (2)	-0.5 (2)	-3.2 (2)
O1	3876 (6)	9322 (2)	1806 (8)	1.9 (2)	2.1 (2)	2.6 (2)	0.1 (2)	-0.5 (2)	-1.0 (2)
O2	905 (7)	8786 (2)	864 (8)	2.9 (2)	3.5 (3)	3.3 (2)	0.3 (2)	1.9 (2)	0.8 (2)
O3	1447 (6)	9367 (2)	-2082 (8)	2.1 (2)	2.1 (2)	2.1 (2)	-0.4 (2)	0.0 (2)	1.0 (2)
N1	2858 (7)	509 (2)	3541 (9)	1.3 (2)	2.6 (3)	1.5 (2)	-0.6 (2)	0.3 (2)	-0.7 (2)
N2	1768 (7)	1099 (2)	6319 (8)	0.9 (2)	1.5 (2)	1.9 (2)	-0.3 (2)	0.2 (2)	-0.4 (2)
N3	7856 (12)	7500	5263 (18)	3.1 (5)	2.6 (4)	4.2 (6)	0	0.7 (4)	0
C1	3394 (10)	8440 (3)	-878 (14)	1.7 (3)	1.9 (3)	4.3 (4)	0.0 (3)	0.8 (3)	-0.8 (3)
C2	9115 (18)	7500	1760 (23)	5.8 (7)	3.0 (6)	5.1 (7)	0	3.9 (6)	0
C3	8428 (16)	7500	3732 (23)	3.0 (6)	2.3 (5)	4.7 (7)	0	-0.6 (5)	0

CB 114/79. Tab. 1

*) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als:

$$\exp[-1/4(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)].$$

Tab. 2. $S_3N_2(NSO_2F)$ (2). Atomparameter mit Standardabweichungen (Lageparameter $\times 10^5$ für S, $\times 10^4$ für F, O, N)

	Lageparameter			Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren					
	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S1	16350 (12)	24121 (18)	45362 (6)	2.20 (4)	2.57 (4)	1.97 (4)	0.12 (3)	0.81 (3)	0.12 (3)
S2	53176 (13)	26851 (22)	37055 (7)	2.62 (4)	3.88 (5)	3.17 (5)	0.53 (4)	1.34 (4)	-0.05 (4)
S3	35463 (12)	56097 (18)	38519 (6)	2.37 (4)	2.33 (4)	2.00 (4)	0.07 (3)	0.57 (3)	-0.06 (3)
S4	20454 (16)	29083 (26)	23207 (7)	4.06 (5)	5.49 (7)	1.75 (4)	-0.64 (5)	0.85 (4)	-0.71 (4)
F	-348 (3)	3423 (5)	4119 (2)	2.13 (9)	4.76 (13)	4.95 (14)	0.53 (9)	0.82 (9)	0.39 (12)
O1	1736 (4)	607 (5)	3941 (2)	4.39 (14)	2.74 (13)	3.53 (14)	-0.47 (11)	2.08 (12)	-0.74 (11)
O2	1872 (4)	1729 (6)	5398 (2)	4.98 (16)	4.82 (16)	2.25 (12)	0.38 (13)	1.63 (11)	-0.75 (12)
N1	3874 (5)	1493 (7)	2799 (2)	5.04 (20)	4.41 (19)	3.31 (17)	-0.13 (16)	2.62 (16)	-1.25 (16)
N2	2016 (3)	5294 (7)	2854 (2)	2.96 (14)	4.24 (18)	1.94 (14)	-0.24 (13)	0.05 (12)	-0.72 (13)
N3	2778 (4)	4829 (6)	4579 (2)	2.48 (13)	2.73 (14)	1.90 (13)	0.23 (11)	0.75 (11)	0.42 (11)

CB 114/79. Tab. 2

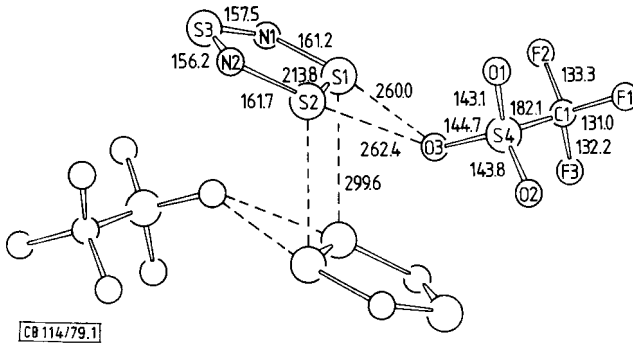


Abb. 1. $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (1). Dimere Struktureinheit mit Atombezeichnungen und Bindungslängen [pm]; Standardabweichungen: S–S 0.2; S–N und S–O 0.5; C–S und C–F 0.9 pm

Tab. 3. $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (1) und $S_3N_2(NSO_2F)$ (2): Valenzwinkel und Torsionswinkel [°]

1: Valenzwinkel	2: Valenzwinkel	2: Torsionswinkel			
N1–S1–S2	97.0 (2)	S3–S2–N1	97.9 (2)	N1–S2–S3–N2	–12.8
N2–S2–S1	97.1 (2)	S2–N1–S4	117.2 (2)	N1–S2–S3–N3	+102.7
N1–S3–N2	107.8 (3)	N1–S4–N2	109.4 (2)	S4–N2–S3–S2	+15.3
S1–N1–S3	119.0 (3)	S3–N2–S4	119.1 (2)	S4–N2–S3–N3	–97.8
S2–N2–S3	119.0 (3)	S2–S3–N2	94.0 (2)	N2–S3–N3–S1	+45.4
		S2–S3–N3	109.5 (2)	S2–S3–N3–S1	–57.8
		N2–S3–N3	112.4 (2)	O1–S1–N3–S3	+16.7
		S1–N3–S3	124.3 (2)	O2–S1–N3–S3	+154.3
		O1–S1–O2	119.9 (2)	F–S1–N3–S3	–95.4
		O1–S1–F	104.7 (2)		
		O1–S1–N3	115.1 (2)		
		O2–S1–F	105.2 (2)		
		O2–S1–N3	108.7 (2)		
		F–S1–N3	101.0 (2)		

Temperaturparameter für 1 und 2 mit Standardabweichungen wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die über S...S-Kontakte schwach assoziierte, zentrosymmetrische sesselförmige ($S_3N_2^+$)₂-Einheit von 1 mit den Atombezeichnungen und Bindungslängen. Wichtige Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tab. 3 zusammengestellt. Ein $S_3N_2(NSO_2F)$ -Molekül mit Bindungsabständen und Schwingungsellipsoiden ist in Abb. 2 wiedergegeben; Abb. 3 zeigt die Elementarzelle von 1, die die Packung der Moleküle wiedergibt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturbestimmung von $S_3N_2^+SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (1) bestätigt die Existenz planarer $S_3N_2^+$ -Ringe im Festkörper, wie sie bereits in $S_3N_2^+S_2O_6Cl^-$ (3) und $S_3N_2^+AsF_6^-$ (4) gefunden wurden. Die Bindungsverhältnisse in den Fünfringen stimmen in 1, 3 und 4 sehr gut überein (zu 1 s. Abb. 1 und Tab. 1). Für die Beschreibung der Bin-

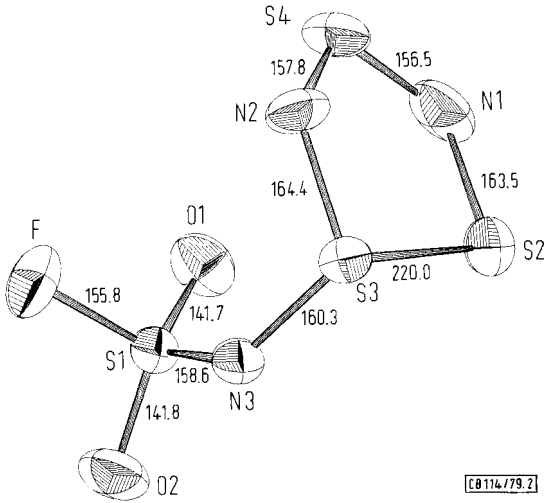


Abb. 2. $S_3N_2(NSO_2F)$ (2). Molekül mit Atombezeichnungen, Bindungslängen [pm] und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Standardabweichungen: S-S 0.2; S-N, S-O, S-F 0.3 pm

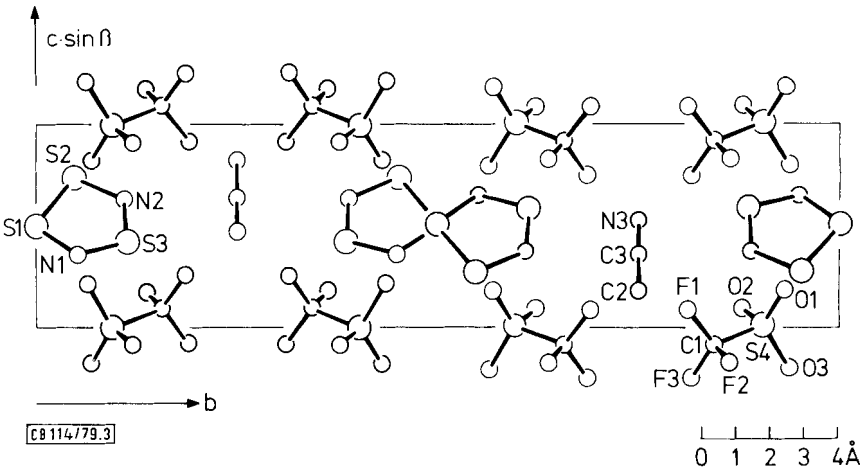


Abb. 3. $S_3N_2^+ SO_3CF_3^- \cdot 1/2 CH_3CN$ (1). Molekülpackung in der Elementarzelle; Projektion parallel a

dungen im Radikalkation kann eine größere Zahl von Grenz-Valenzstrukturen formuliert werden⁷⁾, mit denen die unterschiedlichen S-N-Abstände im Ring hinreichend erklärt werden können.

Im Festkörper erfolgt die Stabilisierung des Radikalkations $S_3N_2^+$ jedoch auch durch intermolekulare Wechselwirkungen. Die $S \cdots S$ -Abstände zweier benachbarter, durch ein Inversionszentrum verknüpfter Ringe betragen in **1** 299.6 pm (s. Abb. 1), in **3** und **4** 302.7 bzw. 299.4 pm.

Ungewöhnlich in **2** ist der endocyclische S—S-Abstand mit 220 pm, eine Bindungslänge, die auch in $S_3N_2(NCOCF_3)^{14)}$ beobachtet wurde. Dagegen liegen in den Radikalkationen von **1**, **3** und **4**, aber auch im chloresubstituierten $S_3N_2Cl^+Cl^-$ die entsprechenden Werte zwischen 213.6 und 214.7 pm^{6, 7, 13)}.

Eine eindeutige Erklärung dafür fehlt bisher, jedoch sollten nicht die Unterschiede in der Konformation der Ringe dafür verantwortlich sein, da der S_3N_2 -Ring im $S_3N_2Cl^+$ ebenfalls nicht planar ist (wie in **2** und im $S_3N_2(NCOCF_3)$). Die hier nicht diskutierten Daten entsprechen den Erwartungen und können den Tabellen entnommen oder von den Autoren (B. K.) angefordert werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- ¹⁾ R. Gleiter, J. Chem. Soc. A **1970**, 3174; R. Bartetzko und R. Gleiter, Inorg. Chem. **17**, 995 (1978).
- ²⁾ R. Zahradnik, A. J. Banister und H. G. Clarke, Coll. Czech. Chem. Commun. **38**, 998 (1973).
- ³⁾ D. A. Johnson, G. D. Blyholder und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **4**, 1790 (1965).
- ⁴⁾ H. Bock, Angew. Chem. **89**, 631 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 613 (1977).
- ⁵⁾ M. Goehring und D. Voigt, Z. Anorg. Allg. Chem. **285**, 181 (1956).
- ⁶⁾ A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 647 (1974).
- ⁷⁾ R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, Can. J. Chem. **53**, 3147 (1975).
- ⁸⁾ H. W. Roesky und A. Hamza, Angew. Chem. **88**, 226 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976).
- ⁹⁾ E. Demarcy, C. R. Acad. Sci. **91**, 854 (1880).
- ¹⁰⁾ R. J. Gillespie, D. R. Slim und J. D. Tyrer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 253.
- ¹¹⁾ A. J. Banister und P. J. Dainty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2658; H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 735.
- ¹²⁾ J. Bojes und T. Chivers, Inorg. Chem. **17**, 318 (1978).
- ¹³⁾ A. Zalkin, T. E. Hopkins und D. H. Templeton, Inorg. Chem. **5**, 1767 (1966).
- ¹⁴⁾ R. Steudel, F. Rose, R. Reinhardt und H. Bradaczek, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 488 (1977).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} H. W. Roesky und E. Janssen, Chem. Ber. **108**, 2531 (1975). —^{15b)} H. W. Roesky, G. Holt-schneider, H. Wiezer und B. Krebs, ebenda **109**, 1358 (1976).
- ¹⁶⁾ Die Rechnungen wurden mit Programmen des Syntex XTL-Systems, dem Programmsystem MULTAN von G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson sowie dem Programm ORTEP von C. K. Johnson auf einer TR 440-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner ausgeführt.
- ¹⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

[114/79]