

Zur Struktur von Trithiatriazinen

Evelyn Jaudas-Prezel^a, Roberto Maggiulli^b, Rüdiger Mews^{*b}, Heinz Oberhammer^a und Wolf-Dieter Stohrer^{*c}

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^a,
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^b,
Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen^c,
Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 14. April 1990

Key Words: $1\lambda^4, 3\lambda^4, 5\lambda^4$ -Trithiatriazines / Anomeric effect / Antiaromaticity / Calculations, ab initio, MNDO

The Structure of Trithiatriazines

MNDO and ab initio calculations have shown that the structure of trithiatriazines $[(RSN)_3]$, where $R = F, Cl, \{H\}$ is influenced by the anomeric effect and by antiaromaticity of the

ring for electron pairs in axial positions. These calculations are supported by a joint electron diffraction and microwave structure determination of $(NSF)_3$ in the gas phase.

Trithiatriazintrifluorid $(NSF)_3$ ¹⁾ war — neben $N_4S_4F_4$ ²⁾, $NSF^{1-3)}$ und NSF_3 ⁴⁾ — eine der ersten Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, die vor etwa 30 Jahren von Glemser und Mitarbeitern dargestellt wurden. Gerade diese Elementkombination ermöglicht eine außerordentliche Vielfalt, so daß sich dieses Teilgebiet der anorganischen Chemie in der Zwischenzeit stürmisch entwickelt hat und eine Vielzahl cyclischer und acyclischer Verbindungen synthetisiert werden konnte. Die Strukturen der oben genannten Spezies wurden untersucht⁵⁻⁸⁾, ihre ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse waren eine Herausforderung für die theoretische Chemie. Für $(NSF)_3$ sind aufwendige ab-initio-Rechnungen durchgeführt worden^{9,10)}, die berechnete Geometrie stimmt sehr gut mit der im Festkörper durch Röntgenbeugung ermittelten überein⁹⁾. Die Rechnungen ergeben ferner, daß die Bildung des Trimeren mit *cis*-ständigen Fluor-Substituenten an den Schwefel-Atomen energetisch erheblich günstiger ist als die Bildung des *trans*-Produkts⁹⁾. Eine plausible Erklärung, warum diese Substituenten immer axial in *cis*-Position zu finden sind, warum diese Anordnung selbst bei sehr sperrigen Substituenten, wie z. B. im $[NSON(CF_3)_2]_3$ ¹¹⁾ beobachtet wird, konnte bisher nicht gegeben werden.

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir, eine Antwort auf diese Frage zu geben. Um auszuschließen, daß die *all-cis*-Struktur des $(NSF)_3$ ein Festkörper-Artefakt ist, wurde eine Strukturbestimmung in der Gasphase durch Kombination von Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie durchgeführt.

Strukturbestimmung an $(NSF)_3$ in der Gasphase

Bei der Auswertung der Elektronenbeugungsintensitäten ergaben sich sehr starke Korrelationen zwischen den sehr ähnlichen S—N- und S—F-Abständen (siehe Radialverteilungsfunktion in Abb. 1) und den dazugehörigen Schwingungsamplituden. Um die dadurch bedingten großen Stan-

dardabweichungen zu verkleinern, wurden mikrowellen-spektroskopische Daten (Experimenteller Teil) in die Strukturanalyse mit einbezogen.

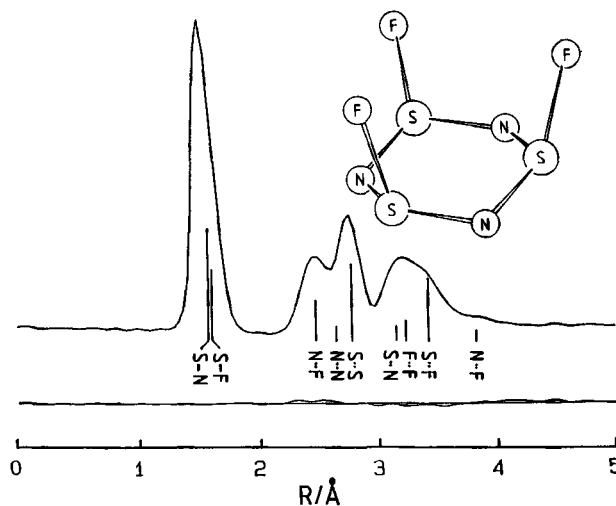


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion von $(NSF)_3$ und Differenzkurve; die Lagen der interatomaren Abstände sind durch Striche angegeben

Die Kombination von Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Daten erfordert im allgemeinen die Berechnung der harmonischen Schwingungskorrekturen, d. h. $\Delta r = r_a - r_z$ für die Elektronenbeugungsdaten und $\Delta B = B_0 - B_z$ für die Mikrowellendaten¹²⁾. Dazu ist ein harmonisches Kraftfeld notwendig.

Für $(NSF)_3$ ist die Berechnung dieser Korrekturen aus zweierlei Gründen problematisch. Einerseits sind die niederfrequenten Ringdeformationsschwingungen, die die Schwingungskorrekturen stark beeinflussen, nicht bekannt.

Aus den Intensitäten schwingungsangeregter Rotationsübergänge wird die niedrigstfrequente Schwingung bei etwa 110 cm^{-1} abgeschätzt. Andererseits ist das zur Berechnung dieser Korrekturen verwendete Konzept der „senkrechten Amplituden“¹²⁾ für derart niederfrequente Schwingungen nicht anwendbar. Aufgrund dessen verzichtete man für $(\text{NSF})_3$ auf eine Berechnung der Korrekturen und führte statt dessen Strukturanalysen mit verschiedenen Annahmen durch.

I) $\Delta B = 0\text{ MHz}$, $\Delta r = 0\text{ \AA}$; II) $\Delta B = 0\text{ MHz}$, $\Delta r = 0.003\text{ \AA}$ für gebundene Abstände; III) $\Delta B = 2\text{ MHz}$, $\Delta r = 0\text{ \AA}$; IV) $\Delta B = 2\text{ MHz}$, $\Delta r = 0.003\text{ \AA}$. Diese geschätzten Korrekturen ΔB und Δr sind häufig auftretende Werte für symmetrische Kreisel bzw. für gebundene Abstände.

Die Strukturanalysen zeigen, daß sowohl die Korrekturen Δr als auch ΔB die Ergebnisse nur geringfügig beeinflussen. Für alle vier unterschiedlichen Annahmen ergaben sich innerhalb der Standardabweichungen dieselben geometrischen Parameter. Dabei wurde die Gewichtung der Rotationskonstanten so gewählt, daß die experimentellen Werte bis auf 2 MHz angepaßt wurden. Die Ergebnisse, die der Annahme (I) ($\Delta B = 0\text{ MHz}$, $\Delta r = 0\text{ \AA}$) entsprechen, sind in Tab. 1 zusammengefaßt¹³⁾.

Tab. 1. Ergebnisse der kombinierten Analyse von Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Daten für $(\text{NSF})_3$ ^{a)}

Geometrische Parameter					
S—N	1.582(4)	S—N—S ^{b)}		124.3(6)	
S—F	1.624(7)	N—S—N ^{b)}		112.7(12)	
S...S	2.798(4)	$\Delta(\text{SSS} - \text{NNN})^{\text{b,c)}$		0.19(4)	
N...N	2.635(12)	$\delta(\text{S—N—S—N})^{\text{b,d)}$		24.2(43)	
N—S—F	100.9(9)				
Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden					
S—N	1.58	0.049(6)	(N...F) _{kurz}	2.47	0.067(8)
S—F	1.62	0.045 ^{e)}	(N...F) _{lang}	3.82	0.162(68)
N...N	2.64	0.046(18)	S...F	3.42	0.142(15)
S...S	2.80	0.059(3)	F...F	3.22	0.097 ^{e)}
S...N	3.14	0.125(29)			

^{a)} Werte in \AA und $^\circ$, Fehlergrenzen sind 3σ -Werte. — ^{b)} Abhängiger Parameter. — ^{c)} Abstand zwischen SSS- und NNN-Ebenen. — ^{d)} Diederwinkel. — ^{e)} Nicht verfeinert.

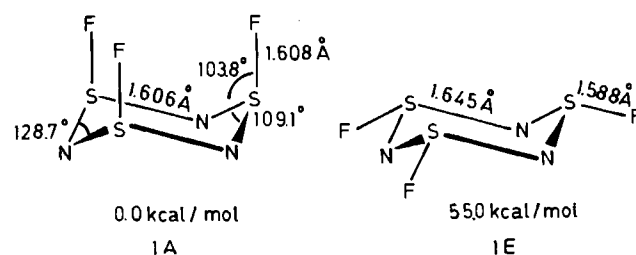
Im Zuge der Strukturanalyse wurde besonderes Augenmerk auf die S—N-Bindungen gelegt. Für den Kristall ergaben sich zwei geringfügig unterschiedliche S—N-Abstände [1.587(3) und 1.598(3) \AA]⁵⁾. Eine derart kleine Abstandsdifferenz kann aus den Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Daten nicht ermittelt werden. Jedoch würden unterschiedliche S—N-Bindungslängen auch verschiedene N—S—F-Winkel und somit voneinander abweichende N...F-Abstände bewirken. Wie der Wert für die entsprechende Schwingungsamplitude zeigt [0.067(8) \AA], ist eine solche Differenz zwischen diesen ungebundenen kurzen N...F-Abständen auszuschließen, und daher liegen in der Gasphase äquivalente S—N-Abstände vor. Der Vergleich zwischen der hier ermittelten Gasphasenstruktur und der

Kristallstruktur zeigt nur geringe Unterschiede (ca. 0.01 \AA für Bindungslängen und 1° für Bindungswinkel).

Diskussion

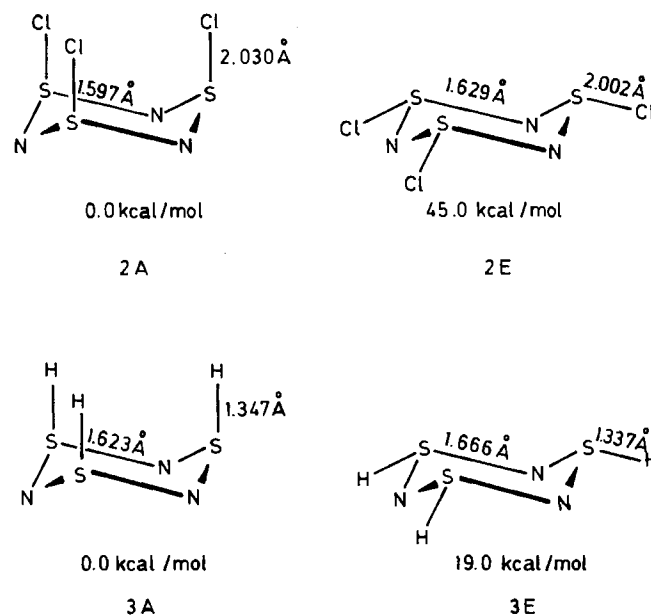
Die MNDO-Totaloptimierung für $(\text{NSF})_3$ ergibt einen flachen sesselförmigen Sechsring **1A** mit axialständigen F-Atomen; die in **1A** gezeigten Bindungslängen und -winkel stimmen brauchbar mit den experimentell gefundenen Werten überein (Schema 1).

Schema 1



Der MNDO-berechnete Abstand zwischen den beiden Ebenen NNN und SSS in **1A** beträgt 0.173 \AA , der mit Elektronenbeugung in der Gasphase gefundene Wert 0.19(4) \AA . Sämtliche Versuche, eine invertierte Konformation mit äquatorialständigen F-Atomen auf der MNDO-Energiefläche zu lokalisieren, scheiterten bisher; wir gehen davon aus, daß es ein solches MNDO-Minimum nicht gibt. Eine MNDO-teiloptimierte Struktur **1E**, bei der die 3 F-Atome in die äquatoriale Anordnung gezwungen werden, ist um ca. 55 kcal/mol instabiler als **1A**. **1E** zeigt deutlich längere endocyclische S—N-Bindungen und deutlich kürzere exocyclische S—F-Bindungen als **1A**. Analoge Ergebnisse liefert die MNDO-Methode auch für die entsprechenden Minima

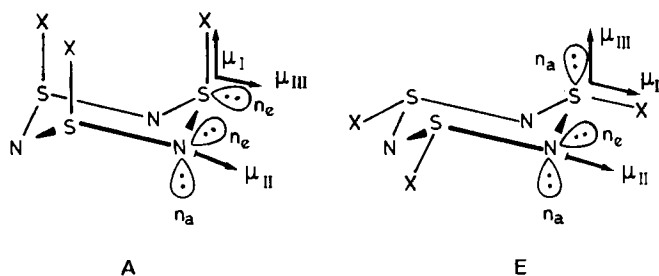
Schema 2



2A und 3A und deren erzwungenen Konformeren 2E und 3E mit äquatorialen Bindungen S–Cl bzw. S–H, wobei mit abnehmender Elektronegativität der S-gebundenen Liganden, F, Cl und H die Energiedifferenz zwischen stabiler Konformation mit axialständigen Liganden und erzwungener Konformation mit äquatorialständigen Liganden abnimmt (Schema 2).

Diese offenkundige Abhängigkeit von der Elektronegativität der S-gebundenen exocyclischen Liganden X legt es nahe, als – zumindest eine – Ursache für die experimentell gefundenen, theoretisch reproduzierbaren Stabilitätsverhältnisse der Konformationen A und E einen anomeren Effekt verantwortlich zu machen (Schema 3).

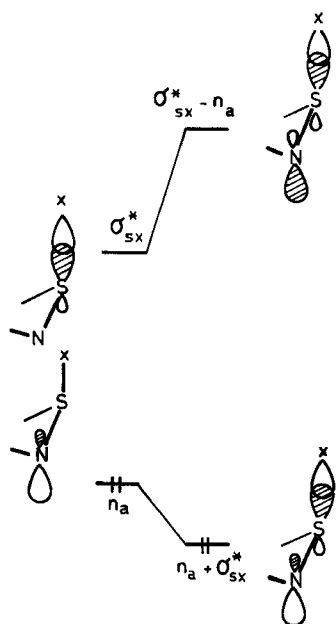
Schema 3



In der Konformation A haben das freie axialständige einsame Elektronenpaar n_a am N-Atom und die axialständige Bindung S–X die optimale antiperiplanare Anordnung für einen anomeren Effekt, nicht aber in der denkbaren Konformation E¹⁴⁾.

Bei dem anomeren Effekt in A wechselwirken das besetzte Orbital n_a und das unbesetzte Orbital σ^* der Bindung S–X unter Ausbildung der destabilisierten Kombination $\sigma^* - n_a$, die – da unbesetzt – keinen Einfluß auf Energie

Schema 4



und Bindungsverhältnisse hat, sowie der besetzten, stabilisierten Kombination $n_a + \sigma^*$ mit bindendem Charakter im Bereich der Bindung S–N und antibindendem Charakter im Bereich der Bindung S–X (Schema 4).

Durch diesen anomeren Effekt, der um so stärker ist, je elektronegativer X ist, wird folglich die exocyclische Bindung S–X gedehnt und die endocyclische Bindung S–N verkürzt. Genau dies ist aber beim Übergang von der instabilen Konformation E (praktisch) ohne anomeren Effekt zur stabilen Konformation A mit starkem anomeren Effekt in der Rechnung zu beobachten. Die denkbare analoge stabilisierende Überlappung zwischen dem σ^* -Orbital einer äquatorialständigen Bindung S–X ist sowohl mit dem Orbital n_a als auch mit n_e um vieles geringer ausgeprägt^{14,15)}.

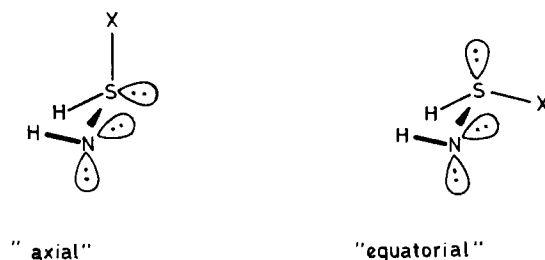
Als weitere Ursache des anomeren Effektes wird neben dieser hyperkonjugativen Wechselwirkung ein rein polarer Effekt angenommen: Der lokale Dipol μ_{II} der beiden freien Elektronenpaare am N-Atom und der lokale Dipol μ_I der Bindung S–X liegen in der Konformation A energetisch günstiger zueinander als in E.

Nebst dem von der Elektronegativität der exocyclischen Liganden X abhängigen anomeren Effekt kommen hier weitere, weniger eindeutige Faktoren zur Wirkung, nämlich die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am S-Atom mit dem/denen am N-Atom; die destabilisierende Überlappung des Orbitals des freien Elektronenpaares am S-Atom mit den Orbitalen der freien Elektronenpaare am N-Atom ist in der Anordnung A um vieles weniger stark ausgeprägt als in der Anordnung E, in der die Orbitale der beiden antiperiplanar stehenden freien Elektronenpaare n_a stark destabilisierend überlappen¹⁵⁾. Da das System dieser starken, destabilisierenden Wechselwirkung in E durch Bindungsdehnung auszuweichen versucht, ist zu erwarten, daß auch dieser Orbitaleffekt mit dafür verantwortlich ist, daß beim Übergang von Konformation A zu E die endocyclischen Bindungen S–N länger werden.

Anders als beim anomeren Effekt, bei dem Orbital- und Dipolwirkung gleichsinnig wirken, wirkt hier der Dipoleffekt dem Orbitaleffekt entgegen. Die Anordnung des lokalisierten Dipols μ_{III} des freien Elektronenpaares am S-Atom relativ zu μ_{II} ist in E günstiger als in A, so daß eine klare qualitative Voraussage über den zusätzlichen energetischen Einfluß des axial- oder äquatorialständigen freien Elektronenpaares am S-Atom nicht möglich ist.

Um – primär nun unabhängig vom Ringsystem mit seinen speziellen noch zu erläuternden Eigenschaften – einen etwas genaueren Einblick in die Größe dieser verschiedenen

Schema 5

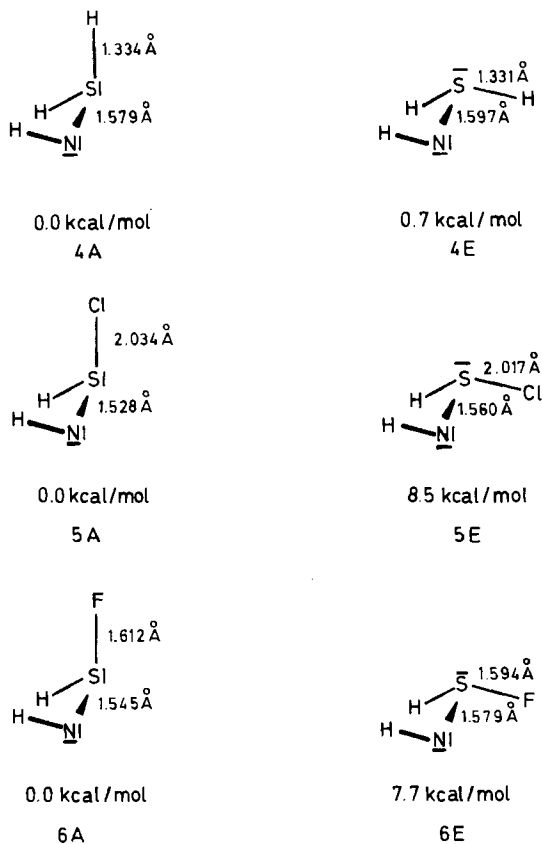


a priori nicht aufzutrennenden Effekte zu bekommen, wurden für das Fragment $H-S(X)-NH$ mit Diederwinkeln wie in einem idealen sesselförmigen Sechsring MNDO-Optimierungen durchgeführt, wobei die S-gebundenen Liganden X (H, Cl und F) in der „axialen“ bzw. „äquatorialen“ Anordnung fixiert blieben (Schema 5).

Diese MNDO-Strukturen, deren Bindungslängen und relative Energien in Schema 6 dargestellt sind, zeigen,

- daß erwartungsgemäß die Konformationen mit „axialständigem“ Liganden Cl und F deutlich stabiler sind als die mit „äquatorialständigen“ und daß die Bindungslängenunterschiede zwischen den beiden Konformationen entsprechend deutlich ausgeprägt sind;
- daß aber für $X = H$ praktisch keine Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren **4A** und **4E** gefunden wird, daß entsprechend die S–H-Bindungen in beiden Konformationen praktisch gleich lang sind, daß aber die S–N-Bindung in der axialen Konformation **4A** deutlich kürzer ist als in der äquatorialen **4E**.

Schema 6

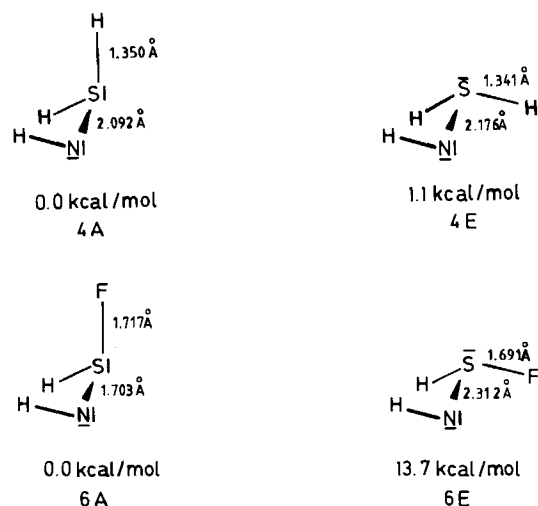


Daraus ist zu schließen, daß — nicht überraschend — die S–H-Bindung keinen nennenswerten anomeren Effekt aufweist und daß die stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Orbitalen der axialständigen Elektronenpaare in der äquatorialen Konformation **4E** für die im Vergleich zu **4A** längeren S–N-Bindungen verantwortlich ist und daß diese stärkere destabilisierende Wechselwirkung in **4E** im Vergleich zu **4A** durch diese Bindungsdehnung in **4E** und der

günstigeren Wechselwirkung der beiden Dipole μ_{NH} und μ_{SH} in **4E** etwa kompensiert wird.

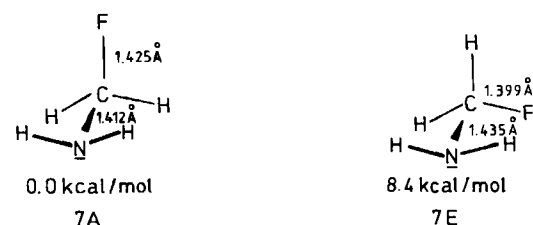
Diese MNDO-Ergebnisse werden von ab-initio-Rechnungen mit einer 4-32 G-Basis (also ohne diffuse Basisfunktionen am relativ negativ geladenen N-Atom) bestätigt (Schema 7).

Schema 7



Wieder ist die Anordnung **4A** mit „axialständiger“ S–H-Bindung nur ganz geringfügig stabiler als die Konformation **4E**. Wieder ist die Dehnung der S–H-Bindung beim Übergang von **4E** zu **4A** marginal, und wieder ist die Kürzung der S–N-Bindung beim Übergang von **4E** zu **4A** signifikant. Auffallend ist die extreme, unrealistische Dehnung dieser S–N-Bindung um ca. 0.5 Å(!) beim Übergang von der Konformation **6A** zu **6E**^{14c)}. Ebenfalls extrem ist der Energieunterschied von fast 14 kcal/mol zwischen diesen beiden Konformationen^{14c)}. Die 3-21 G-Basis, deren Ergebnisse hier nicht explizit gezeigt werden, liefert vergleichbare Ergebnisse: einen Unterschied in der S–N-Bindungslänge von ca. 0.4 Å bei den Strukturen **6** und in der Energie von fast 16 kcal/mol; im Vergleich dazu seien die 4-31 G-Ergebnisse eines „klassischen“ anomeren Systems gezeigt (Schema 8).

Schema 8



Die Möglichkeit eines weiteren, aufgrund der entsprechenden Polarisierung in der Bindung unwahrscheinlichen, im Prinzip aber denkbaren anomeren Effektes zugunsten der Konformation **A** zwischen dem einsamen Elektronenpaar n_c am S-Atom und der dazu β -ständigen N–S-Bindung konnte anhand ausführlicher MNDO-Rechnungen an ge-

eigneten Modellfragmenten unterschiedlicher Konformationen ausgeschlossen werden.

Damit bleibt, zumindest vorderhand, als wesentlicher Effekt zugunsten der Konformation A der anomere Effekt in A zwischen dem einsamen axialständigen Elektronenpaar am N-Atom und der dazu antiperiplanaren axialen S–F-Bindung in 1A bzw. der S–Cl-Bindung in 2A.

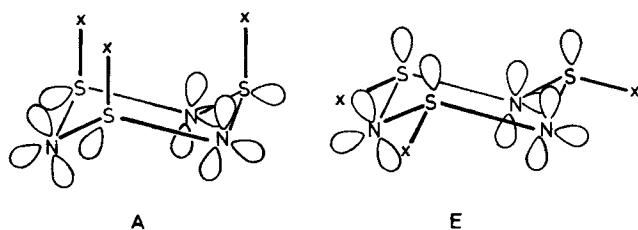
Dies erklärt aber nicht,

- warum die MNDO-berechnete Konformation 3A um ca. 19 kcal/mol stabiler ist als 3E, obwohl unsere Modellrechnungen am Fragment 4 zeigen, daß der Einfluß der S–H-Bindung auf die Energie der Konformation praktisch vernachlässigbar sein sollte;
- warum die Konformationen 1A und 2A um ca. 55 kcal/mol bzw. 45 kcal/mol, und damit um vieles mehr als bei der Addition je dreier anomerer Effekte in 5 und 6 zu erwarten wäre, stabiler sind als die entsprechenden Konformeren 1E und 2E.

Anders als bei den untersuchten Fragmentensystemen 4, 5 und 6 kommen bei der energetischen Betrachtung der beiden Konformationen A und E noch die unterschiedlich stark ausgeprägten (destabilisierenden) Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren im cyclischen System zum Tragen.

Alternativ zu oben wird jetzt anstelle der „rabbit ear“-Repräsentation der beiden freien Elektronenpaare am N-Atom eine ca. sp^2 -Hybridisierung angenommen, d. h., eines der beiden freien Elektronenpaare wird durch ein nichtbindendes sp^2 -, das andere durch ein nichtbindendes p-Orbital dargestellt¹⁶⁾ (Schema 9).

Schema 9



Qualitative Überlegungen lassen erwarten und MNDO-Rechnungen bestätigen: In der Konformation A wechselwirken die Orbitale der äquatorial angeordneten freien Elektronenpaare der S-Atome nur geringfügig mit den sp^2 -Orbitalen und praktisch überhaupt nicht mit den p-Orbitalen der N-Atome; es resultiert ein schwach – wenn überhaupt – antiaromatisches Hückel-System mit 12 Elektronen in der „Ringebene“.

In der Konformation E hingegen wechselwirken die drei jetzt axialständigen Orbitale der freien Elektronenpaare der S-Atome stark mit den quasi-axialen p-Orbitalen, praktisch nicht mit den sp^2 -Orbitalen der N-Atome; daraus resultiert ein vergleichsweise stärker antiaromatisches Hückel-System für diese 12 Elektronen in den quasi-axialen bzw. axialen Orbitalen. So liegen z. B. die MNDO-berechneten Energien der drei höchstbesetzten Orbitale in Konformation A für

X=H bei -10.36 , -10.81 , -10.81 eV, in Konformation E hingegen deutlich höher bei -9.15 , -9.73 , -9.73 eV!

Diese Unterschiede in der destabilisierenden Antiaromatizität sind wohl ebenfalls verantwortlich für die im Vergleich zu E erhöhte Stabilität von A. Ist man aufgrund der Modellrechnungen an den Fragmenten 4, 5 und 6 bereit zu akzeptieren, daß in der Tat der anomere Effekt der S–H-Bindung vergleichbar gering bis vernachlässigbar ist, dann bietet sich an, die Energiedifferenz zwischen 3A und 3E von ca. 20 kcal/mol ausschließlich oder überwiegend dieser stärker ausgeprägten Antiaromatizität zuzuschreiben. Die über diesen Betrag hinausgehenden Energiedifferenzen zwischen 1A und 2A im Vergleich zu 1E und 2E von 25 kcal/mol bzw. 35 kcal/mol werden im Rahmen dieser Vorstellungen dem zusätzlichen anomeren Effekt in 2A und 3A zugeordnet, der laut den Ergebnissen für 5 und 6 mit ca. $3 \times 8 \approx 25$ kcal/mol zu Buche schlagen sollte, der im Falle von X = Cl mit dem für 2 beinahe übereinstimmt, im Falle von X = F um etwa 10 kcal/mol unter dem für 1 berechneten Wert liegt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(NSF)₃ wurde durch Trimerisierung von NSF dargestellt, die Reinigung erfolgte durch Fraktionierung im Ölpumpenvakuum¹⁶⁾. Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit dem Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei unterschiedlichen Kamera-Abständen¹⁷⁾ aufgenommen. Die Eichung der Elektronenwellenlängen (ca. 60 kV Beschleunigungsspannung) erfolgte durch ZnO-Pulveraufnahmen. Der Sublimationsdruck der Substanz bei 30°C war zur Aufnahme der Intensitäten ausreichend. Der Druck in der Beugungskammer betrug während des Experiments 10^{-6} mbar. Für jeden Kamera-Abstand wurden je zwei Photoplatten nach den üblichen Verfahren¹⁸⁾ ausgewertet. Die gemittelten Intensitäten in den s-Bereichen von $2-18 \text{ \AA}^{-1}$ und von $8-35 \text{ \AA}^{-1}$ sind in Abb. 2 dargestellt [$s = (4\pi/\lambda) \cdot \sin \delta/2$; λ = Elektronenwellenlänge, δ = Streuwinkel].

Die Registrierung des Mikrowellenspektrums im Bereich von 8–35 GHz erfolgte mit einem konventionellen Stark-Spektrometer

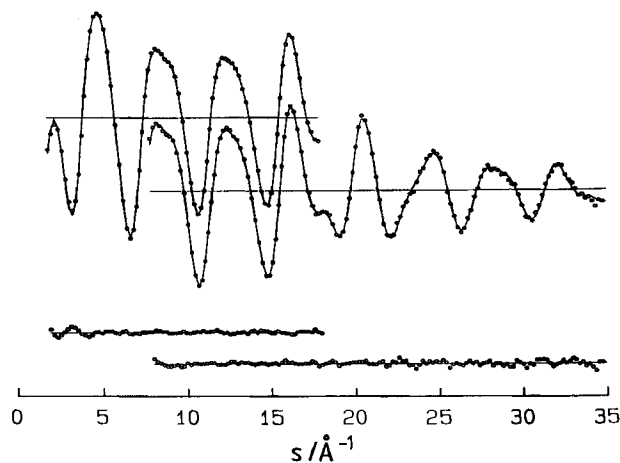


Abb. 2. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekulare Intensitäten für (NSF)₃ sowie die Differenzkurve

(Modulationsfrequenz 50 kHz) bei einem Probedruck von ca. 0.02 mbar. Gemessen wurde im Durchflußverfahren bei Raumtemperatur, das sich (NSF)₃ in der Mikrowellenzelle langsam zersetzte.

Die für den symmetrischen Rotator (N³²SF)₃ und für den leicht asymmetrischen Rotator (N³⁴SF)(N³²SF)₂ (ca. 12% Anteil) gemessenen Übergänge und die daraus abgeleiteten Rotationskonstanten sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Gemessene und zugeordnete Rotationsübergänge und Rotationskonstanten (in GHz)

(N ³² SF) ₃		(N ³⁴ SF)(N ³² SF) ₂	
$J \rightarrow J + 1$		$J \rightarrow J + 1$	
3 → 4	10.56856	6 → 7	18.45185
6 → 7	18.49536	7 → 8	21.08656
7 → 8	21.13751	8 → 9	23.72321
8 → 9	23.77948	10 _{0 1} → 11 _{10 1}	28.89987
9 → 10	26.42158	10 _{10 1} → 11 _{11 1}	29.09783
10 → 11	29.06332	11 _{10 1} → 12 _{11 1}	31.53901
11 → 12	31.70502	11 _{11 1} → 12 _{12 1}	31.73533
12 → 13	34.34655	12 → 13	34.26609
$B_{\text{exp}} = 1.32107$		$A_{\text{exp}} = 1.32713$	
		$B_{\text{exp}} = 1.30913$	

CAS-Registry-Nummern

(NSH)₃: 291-39-4 / (NSF)₃: 14097-07-5 / (NSCl)₃: 5964-00-1

¹⁾ ^{1a)} H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1959) 78. — ^{1b)} O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1704.

²⁾ O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* **412** (1955) 44; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279** (1955) 28.

- ³⁾ O. Glemser, H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **307** (1961) 313.
⁴⁾ O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284** (1956) 97.
⁵⁾ B. Krebs, S. Pohl, O. Glemser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 548; B. Krebs, S. Pohl, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1069.
⁶⁾ G. A. Wieggers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 562; *ibid.* **16** (1963) 152.
⁷⁾ W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1726.
⁸⁾ W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 334.
⁹⁾ R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Phys.* **107** (1986) 1.
¹⁰⁾ M. H. Palmer, R. T. Oakley, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys.* **131** (1989) 255.
¹¹⁾ ^{11a)} H. J. Emeléus, R. J. Poulet, *J. Fluor. Chem.* **1** (1971/72) 13. — ^{11b)} G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, R. Anderskewitz, M. Niemeier, H. J. Emeléus, H. Oberhammer, *J. Fluor. Chem.* **34** (1986) 46.
¹²⁾ K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **1** (1968) 463.
¹³⁾ Während der Vorbereitung dieses Manuskriptes wurde eine Elektronenbeugungsuntersuchung von (NSF)₃ auch in einem anderen Institut durchgeführt: A. J. Downs, A. B. Efiang, G. S. McGrady, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **216** (1990) 201. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen in Tab. 1 überein.
¹⁴⁾ Eine ausführliche Diskussion des anomeren Effekts findet sich bei: ^{14a)} P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1983. — ^{14b)} T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1985. — ^{14c)} A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3969.
¹⁵⁾ Vgl. dazu: R. Gleiter, *Angew. Chem.* **86** (1974) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 696.
¹⁶⁾ Diese beiden Darstellungen sind völlig gleichwertig und können durch eine unitäre Transformation der jeweils dazu korrespondierenden Slater-Determinante ineinander übergeführt werden.
¹⁷⁾ H. Oberhammer in *Molecular Structures by Diffraction Methods*, Bd. 4, S. 24, The Chemical Society, London 1976.
¹⁸⁾ H. Oberhammer, H. Willner, W. Gombler, *J. Mol. Struct.* **70** (1981) 273.

[141/90]