

Beiträge zur
Halogen- und Pseudohalogenchemie

Ingo Elmar Keßenich

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Beiträge zur
Halogen- und Pseudohalogenchemie

von

Ingo Elmar Keßenich

aus

Bonn

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den

.....

(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis April 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke
und Herrn Dr. Axel Schulz als Zweitbetreuer

angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke für die Begutachtung und Unterstützung dieser Arbeit. Er gab mir die Möglichkeit, mich innerhalb dieser Arbeit frei zu entfalten und unterstützte mich jederzeit durch fachlichen Rat.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation.

Herrn Dr. Axel Schulz danke ich ganz besonders für seine Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Dissertation, für die Hilfe bei der Erstellung und Auswertung der quantenmechanischen Berechnungen, für die vielen sehr interessanten fachlichen Diskussionen und die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Kurt Polborn, Herrn Dr. Rhett Kempe aus Rostock und den Mitarbeitern aus den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick und Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers für die viele Mühe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth, Herrn Prof. Dr. Peter Klüvers und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schnick danke ich für die Bereitstellung der Röntgendiffraktometer. Bei Herrn Dr. Jürgen Senker möchte ich mich für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren bedanken.

Mein Dank geht auch an Herrn Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff und Herrn Dr. Burkhard Krumm für die Anfertigung der NMR-Spektren und die fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Bei Anette, Annemarie, Burkhard, Carmen, Christoph, Claudia, Conny, David, Geli, Gunnar, Janna, Margaret, Oli, Sebastian, Thomas, Toni und Wolfi möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima während meiner Dissertation bedanken.

Herrn Dr. Bela Tereczki danke ich für die gute Zusammenarbeit während der vielen Praktika.

Frau Irene Scheckenbach gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft in allen „Papier“-Angelegenheiten.

Bei Herrn Prof. Dr. Karlheinz Sünkel, Herrn Dr. Kai Severin, Frau Dr. Cornelia Stramm und Frau Edith Karaghiosoff möchte ich mich für die gute und freundliche „Nachbarschaft“ bedanken.

Des Weiteren danke ich den Praktikanten Herrn Stephen Lürs, Stephan Kulhanek, Felix Kopp, Philipp Rathgeber, Axel Meyer und Sebastian Bauer für ihre erfolgreichen Arbeiten während ihrer Fortgeschrittenen-Praktika.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die technischen Assistenten und die Mitarbeiter der Werkstätten und Analysenlabors des Department Chemie durch die Durchführung der analytischen und spektrometrischen Messungen und die vielen Geräteanfertigungen beigetragen. Dafür bedanke ich mich an dieser Stelle recht herzlich.

Mein ganz persönlicher Dank geht an meine Familie und an meine Freundin Anette für die uneingeschränkte Unterstützung während der Dissertation und meines Studiums.

A	Einleitung und Aufgabenstellung	5
B	Allgemeiner Teil	7
	B1 Abkürzungen	7
	B2 Maßeinheiten	8
	B3 Verbindungen	9
C	Thiazylhalogenide	11
	C1 Thiazylchlorid	11
	C1.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	11
	C1.2 Ergebnisse und Diskussion	13
	C1.3 Strukturanalyse	16
	C2 Reaktion des Thiazylchlorids mit den Halogenid-Anionen X = F⁻, Br⁻, I⁻ – Thiazyl-dihalogenide (NSX₂⁻ und NSXY⁻)	22
	C2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	22
	C2.2 Experiment	22
	C2.3 Struktur	27
	C2.4 Thermodynamik	30
	C2.5 Bindung	31
	C2.6 NSH ₂ ⁻	35
	C3 Umsetzung von Thiazylchlorid mit Übergangsmetallverbindungen	36
	C3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	36
	C3.2 Reaktion von [PPh ₄ ⁺][NSCl ₂ ⁻] mit [(Et ₃ P)ClPd(μ-(Cl) ₂)PdCl(PEt ₃)]	37
	C3.3 Reaktion von [PPh ₄ ⁺][NSCl ₂ ⁻] mit NbCl ₅ , [Cp ₂ Ti] ²⁺ [AsF ₆] ₂ ⁻ und [CpCr(NO) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻	39
	C3.3.1 Kristallstrukturanalyse von Cl ₅ Nb(μ-(SN) ₂)NbCl ₅ (23)	40
	C3.4 Zusammenfassung	43
	C4 Umsetzung von [PPh ₄] ⁺ [NSCl ₂] ⁻ mit elementarem Schwefel	43
D	Pseudohalogenchemie des s-Triazins	44
	D1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	44
	D2 Reaktion von 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin mit Triphenylphosphan	44
	D2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	44
	D2.2 Ergebnisse und Diskussion	46
	D2.3 Konformationsanalyse	51
	D2.4 Tetrazol vs. Azid	52
	D2.5 Struktur von 2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (29), 2-Triphenylphosphanimino-4-azidotetrazolo [5,1- <i>a</i>]-[1,3,5]triazin (31) und 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo [5,1- <i>a</i>]-[1,3,5] triazin (32)	61
	D2.6 Zusammenfassung	67
	D3 Pseudohalogenidverbindungen des s-Triazins	68
	D3.1 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35) und 2-Chloro-4,6- diisocyanato-1,3,5-triazin (36)	68
	D3.1.1 Ergebnisse und Diskussion	68
	D3.1.2 Röntgenstrukturanalyse	69
	D3.2 Reaktion von 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin mit Thiocyanat	74
	D3.2.1 Ergebnisse und Diskussion	74

D3.2.2	NMR- und Schwingungsspektroskopie	74
D3.3	Zusammenfassung	74
E	Pseudohalogenchemie von P-N-Verbindungen	75
E1	Donor-Acceptor-Komplexe von Trimethylsilyltriphenylphosphanimin	75
E1.1	Einleitung – Bisheriger Kenntnisstand	75
E1.2	Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3)\cdot\text{ICN}]$ (39)	76
E1.3	Bindung im $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3)\cdot\text{ICN}]$ (39)	79
E1.4	Raman-Spektroskopie	82
E1.5	Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit BrCN und PPh_3	83
E1.5.1	Ergebnisse und Diskussion	83
E1.5.2	Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]^+[\text{NCC}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{CN}]\text{Br}^-$ (40)	84
E2	Pseudohalogen-Kronenetherkomplexe – [K([18]krone-6)(X)(OPPh₃)] (X = N₃⁻, OCN⁻, SCN⁻ und SeCN⁻)	87
E2.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	87
E2.2	Ergebnisse und Diskussion	87
E2.3	Schwingungsspektroskopie	89
E2.4	Kristallstrukturanalyse	89
E3	Reaktion von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Pseudohalogeniden	96
E3.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	96
E3.2	Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen	96
E3.3	Kristallstrukturanalyse	97
F	Zusammenfassung der Ergebnisse	102
F1	Thiazylhalogenide (Kapitel C)	105
F2	Pseudohalogenchemie des s-Triazins (Kapitel D)	107
F3	Pseudohalogenchemie von P-N-Verbindungen (Kapitel E)	110
G	Experimenteller Teil	111
G1	Ausgangsverbindungen und Lösemittel	111
G2	Analysenmethoden	113
G2.1	Elementaranalyse	113
G2.2	Schmelzpunktbestimmung	113
G2.3	Massenspektrometrie	113
G2.4	Infrarotspektroskopie	113
G2.5	Raman-Spektroskopie	113
G2.6	NMR-Spektroskopie	113
G2.7	Berechnungsmethoden	114
G2.8	Röntgenstrukturanalyse	115
G3	Arbeitstechnik	116
G4	Reaktionen	117
G4.1	Thiazylchlorid	117
G4.1.1	$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (7)	117
G4.1.2	$[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (8)	117
G4.1.3	$[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCL}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (9)	118
G4.1.4	$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	118
G4.2	$(\text{NSCl})_3$ (3)	119

G4.3	$[\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (5)	119
G4.4	Umkristallisation von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in SO_2	119
G4.5	Umsetzung von $[\text{NSCl}_2]^-$ mit Fluorid	119
G4.5.1	Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Tetramethylammoniumfluorid	119
G4.5.2	Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Kaliumfluorid	120
G4.5.3	Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Silberfluorid	120
G4.5.4	Reaktion von $[\text{NMe}_4]^+[\text{SNCl}_2]^-$ mit Tetramethylammoniumfluorid und Kaliumfluorid	121
G4.6	Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Bromid	121
G4.6.1	Reaktion mit Tetrapropylammoniumbromid	121
G4.6.2	Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumbromid	121
G4.7	Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Iodid	122
G4.8	Umsetzungen von $(\text{NSCl})_3$ mit Tetraphenylphosphoniumbromid	122
G4.9	Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit Iodid	123
G4.9.1	Reaktion mit Tetrapropylammoniumiodid	123
G4.9.2	Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumiodid	123
G4.10	Reaktion von $(\text{NSCl})_3$ mit NbCl_5	124
G4.11	Reaktion von NSCl_2^- mit NbCl_5	125
G4.12	Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit $[\text{Et}_3\text{PClPd}(\mu\text{-(Cl)}_2)\text{PdClPEt}_3]$	125
G4.13	Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit elementarem Schwefel	126
G4.14	2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (29)	126
G4.15	2-Triphenylphosphanimino-4-azidotetrazolo [5,1- <i>a</i>]-[1,3,5]triazin (31)	127
G4.16	2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo [5,1- <i>a</i>]-[1,3,5]triazin (32)	128
G4.17	2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35)	128
G4.18	2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (36)	129
G4.19	2,4,6-Triisothiocyano-1,3,5-triazin (37)	129
G4.20	$\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3 \cdot \text{ICN}$ (39)	130
G4.21	$[\text{K}([\text{18}]\text{krone-6})(\text{N}_3)(\text{OPPh}_3)]$ (41)	130
G4.22	$\text{K}([\text{18}]\text{krone-6})(\text{OCN})(\text{OPPh}_3)$ (42)	131
G4.23	$\text{K}([\text{18}]\text{krone-6})(\text{SCN})(\text{OPPh}_3)$ (43)	131
G4.24	$\text{K}([\text{18}]\text{krone-6})(\text{SeCN})(\text{OPPh}_3)$ (44)	131
G4.25	$(\text{PN})_3(\text{NCS})_6$ (48)	132
H	Anhang	133
H1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCI}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	133
H1.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	133
H1.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	133
H2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$	136
H2.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	136
H2.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	137
H3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von	
2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (29)		138
H3.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	138
H3.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	138

H4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-Triphenylphosphanimino-4-azidotetrazolo [5,1-<i>a</i>]-[1,3,5]triazin (31)	144
H4.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	144
H4.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	144
H5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2,4-Bis(triphenyl phosphanimino)tetrazolo[5,1-<i>a</i>]-[1,3,5]triazin (32)	147
H5.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	147
H5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	147
H6	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35)	150
H6.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	150
H6.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	150
H7	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (36)	150
H7.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	150
H7.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	150
H8	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [K([18]krone-6)(N₃)(OPPh₃)]	151
H8.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	151
H8.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	151
H9	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [K([18]krone-6)(OCN)(OPPh₃)]	152
H9.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	152
H9.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	152
H10	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [K([18]krone-6)(SCN)(OPPh₃)]	153
H10.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	153
H10.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	153
H11	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ph₃PNSiMe₃ · ICN	154
H11.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	154
H11.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	154
H12	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (PN(NCS)₂)₃	156
H12.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	156
H12.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	156
H13	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [(Ph₃P)₂N]⁺Br⁻NCC(NH)C(NH)CN	158
H13.1	Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen	158
H13.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	158
I	Literaturverzeichnis	160

A Einleitung und Aufgabenstellung

Bei den Elementen der 7. Hauptgruppe, den Halogenen (Salzbildnern), und den Pseudohalogenen (z. B. OCN, SCN, SeCN, CNO, CN, N₃, CS₂N₃) sind zwei Eigenschaften besonders wichtig, um das chemische Verhalten dieser Spezies zu verstehen. Zum einen ist es die Größe der Atome, die innerhalb der Halogene beträchtlich zunimmt, zum anderen ist es die Neigung, Elektronen aufzunehmen, die die Chemie der Halogene und Pseudohalogene ausmacht. Deswegen gehören diese sehr reaktiven Moleküle zu einer der interessantesten Verbindungsklasse der Chemie.^[1]

Von den Halogenen sind sowohl Interhalogenverbindungen (z.B. ICl₂⁺, ICl₄⁻, I₃⁻, IF₅) als auch Pseudo-Interhalogenverbindungen (z.B. ICN, IN₃, IN₆⁻) bekannt. Der Reaktivitätsunterschied ist zwischen Fluor und den höheren Homologen am stärksten ausgeprägt.

Die Reaktionsfreudigkeit des Fluors ist auf die große Elektronegativität und die geringe Größe des Fluors zurückzuführen. Fluor wird deswegen auch als *Superhalogen* bezeichnet und bildet unter anderem kovalente Verbindungen wie XeF₂ und IF₇.^[2,3,4] Die höheren Homologe Chlor, Brom und Iod sind aufgrund ihrer niedrigeren Elektronegativität weniger reaktiv wie das Fluor.

Die Pseudohalogene ähneln aufgrund ihrer Größe und der geringeren Elektronegativität den höheren Homologen (Cl, Br, I, At*).

Die linearen Gruppen NNN, OCN, CNO, SCN und SeCN etc., ihre Radikale, Anionen und kovalente Verbindungen sind typische Vertreter einer Klasse, die als Pseudohalogene, Pseudohalogenide, Dipseudohalogene bzw. allgemein nach Birkenbach und Kellermann (1925) als Pseudohalogen-Verbindungen bezeichnet werden.^[5] Darunter versteht man halogenähnliche Radikale (X·), die neutrale Dimere (X-X), Wasserstoffsäuren (H-X) und leicht die Pseudohalogenid-Anionen (X⁻) bilden.

Das Pseudohalogen-Konzept lässt sich aber auch auf planare, einfach gebundene Ringsysteme (z.B. CS₂N₃)^[5c,6] oder sogar nicht planare Systeme (z.B. CF₃) erweitern, wenn ihre Elektronegativität bzw. Chemie denen der Halogene ähnelt.

Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen ist es möglich, den Zusammenhang zwischen Reaktivität, Struktur und elektronischem Verhalten der Halogen- und Pseudohalogenverbindungen zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, neben der Charakterisierung bekannter Verbindungen, neue Halogen- und Pseudohalogenverbindungen mit Hauptgruppenelementen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Untersuchung der Struktur und des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (Raman und IR) und kernmagnetische Resonanzspektroskopie zum einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgenbeugung erfolgen. Diese Daten sollten zudem mit den Ergebnissen von *ab-initio*- und DFT-Rechnungen verglichen werden. Des Weiteren sollten mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen die Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen aufgeklärt und charakterisiert werden. Dadurch sollte sowohl der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Bindung als auch die Ladungsverteilung und Reaktivität erklärt werden. Ebenso sollte ein Einblick in die Thermodynamik und Kinetik der Bildung dieser Verbindungen gewonnen werden.

B Allgemeiner Teil

B1 Abkürzungen

In den folgenden Tabellen sind die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle B1 Allgemein verwendete Abkürzungen.

Abb.	Abbildung	NBO	Natürliche Bindungsorbital-Analyse
abs.	absolut/e		
AO	Atomorbital		
äq.	äquivalent	NIMAG	<i>number of imaginary frequencies</i>
ber.	berechnet		
BO	Bindungsordnung	NLMO	<i>natural localized molecular orbital</i>
bzw.	beziehungsweise		
d	Tag	o.	oben
DFT	Dichtefunktional-Theorie	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	Pr	Propyl
exp.	experimentell	rel.	relativ
h	Stunde	RT	Raumtemperatur
HOMO	<i>highest occupied molecule orbital</i>	s.	siehe
LM	Lösemittel	S.	Seite
LP	<i>lone pair</i>	SiMe ₃	Trimethylsilyl
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>	Smp.	Schmelzpunkt
m/z	Masse pro Ladung	T	Temperatur
max.	maximal/e	Tab.	Tabelle
Me	Methyl	u.	unten
MO	Molekülorbital	vgl.	vergleiche
n.b.	nicht beobachtet	vs.	<i>versus</i>
		z.B.	zum Beispiel
		zit.	zitierte
		ZPE	<i>zero point energy</i>

Tabelle B2 Verwendete Abkürzungen in der Schwingungsspektroskopie.

IR	Infrarot	T	Transmission
vs	<i>very strong</i>	N	Nujol
s	<i>strong</i>	v	Frequenz
m	<i>medium</i>	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
w	<i>weak</i>	λ	Wellenlänge
vw	<i>very weak</i>	v	Valenzschwingung
sh	<i>shoulder</i>	I _{rel.}	relative Intensität
br	<i>broad</i>		
as	Index für antisymmetrisch	s	Index für symmetrisch
δ	Deformationsschwingung (<i>in plane</i>)	γ	Deformationsschwingung (<i>out of plane</i>)

Tabelle B3 Verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie.

$\Delta\nu^{1/2}$	Halbwerts-Linienbreite	m	Multipllett
s	Singulett	δ	chemische Verschiebung
d	Duplett	J	Kopplungskonstante
t	Triplett	ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett		

B2 Maßeinheiten

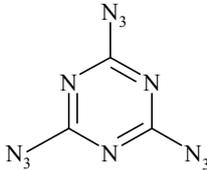
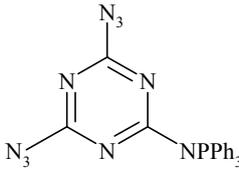
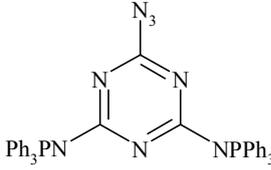
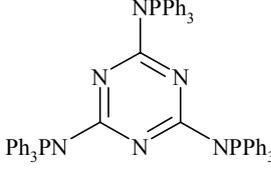
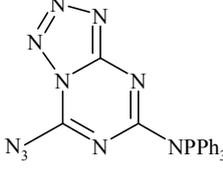
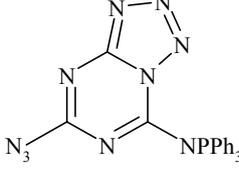
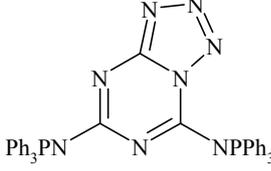
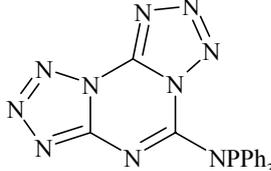
Die vom Internationalen Einheitensystem (SI) abweichenden Maßeinheiten sind in Tabelle B4 aufgeführt.

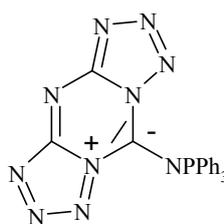
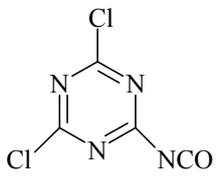
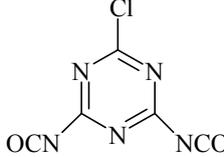
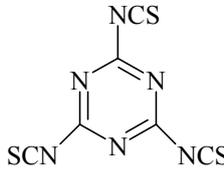
Tabelle B4 Abweichend vom SI-System verwendete Einheiten.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.1$
Wellenzahl	cm^{-1}	Wellenzahl	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
	H	Hartree	$1 \text{ H} = 1 \text{ au} = 27.2 \text{ eV}$ $= 2627.25 \text{ kJ / mol}$ $= 627.4 \text{ kcal / mol}$

B3 Verbindungen

Tabelle B5 Aufstellung der Verbindungen.

S_4N_4	1	$CpCr(NO)_2Cl$	25
S_2N_2	2		26
$(NSCl)_3$	3		27
$NSCl$	4		28
$[S_3N_2Cl]^+Cl^-$	5		29
$NSCl_2^-$	6		30
$[Ph_4P]^+[NSCl_2]^-$	7		31
$[Ph_4P]^+[NSCl_2]^-$	8		32
$[(Ph_3PN)_2SCI]^+[NSCl_2]^-$	9		33

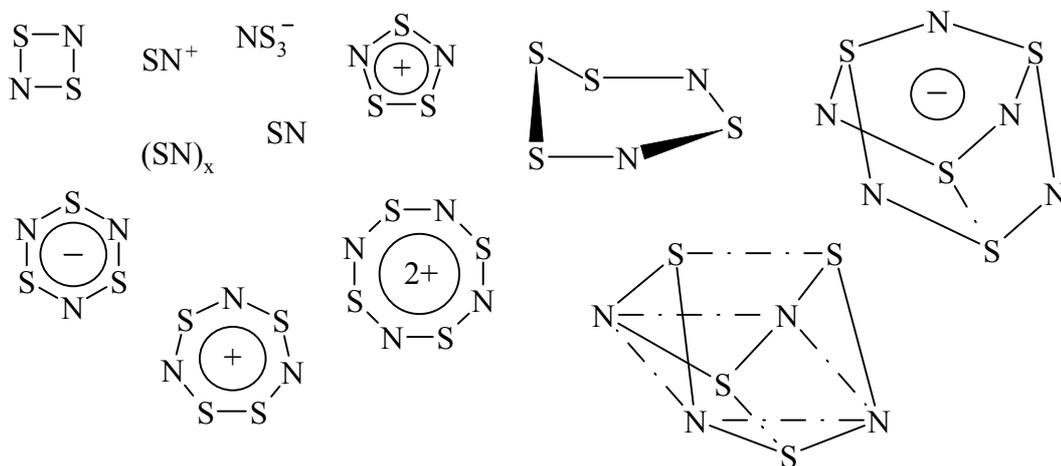
NSF ₂ ⁻	10		34
NSH ₂ ⁻	11		35
[S ₄ N ₃] ⁺ Cl ⁻	12		36
NSCIBr ⁻	13		37
NSBr ₂ ⁻	14	Ph ₃ PNSiMe ₃	38
NSICl ⁻	15	Ph ₃ PNSiMe ₃ ·ICN	39
NSI ₂ ⁻	16	((Ph ₃ P) ₂ N ⁺ Br ⁻) ₂ NCC(NH)C(NH)CN	40
[Ph ₄ P] ₂ ⁺ [Cl ₃ Pd(μ-(SN) ₂)PdCl ₃] ²⁻	17	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(N ₃)]	41
[Ph ₄ P] ₂ ⁺ [Cl ₂ Pd(μ-(S ₃ N ₂))PdCl ₂] ²⁻	18	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(OCN)]	42
NbCl ₅	19	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(NCS)]	43
[Cp ₂ Ti] ²⁺ [AsF ₆] ₂ ⁻	20	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(NCSe)]	44
[CpCr(NO) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻	21	(NPCl ₂) ₃	45
[Et ₃ PClPd(μ-(Cl) ₂)PdClPEt ₃]	22	(NPCl ₂) ₄	46
Cl ₅ Nb(μ-(SN) ₂)NbCl ₅	23	(NPCl ₂) _x	47
Cp ₂ TiCl ₂	24	(NP(NCS) ₂) ₃	48

C Thiazylhalogenide

C1 Thiazylchlorid

C1.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

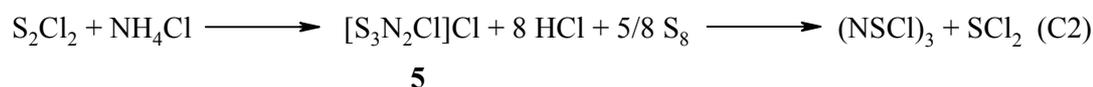
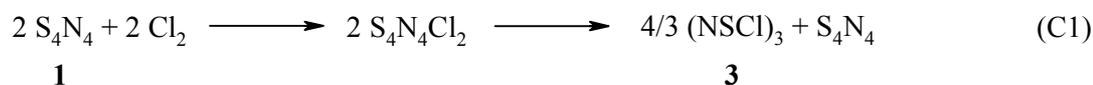
Schwefel-Stickstoff Verbindungen sind schon seit über 100 Jahren bekannt und stehen, vor allem seit der Entdeckung der ungewöhnlichen Eigenschaften (Supraleiter) des Polymers^[7] $(\text{SN})_x$, wieder im Mittelpunkt vieler Forschungsarbeiten. Neben den ungeladenen cyclischen und acyclischen Verbindungen sind auch eine große Anzahl anionischer und kationischer Verbindungen synthetisiert und charakterisiert worden.^[8a,b]



Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl an Schwefelstickstoffhalogenen, von denen jedoch in den meisten Fällen nur die Fluor- und Chlorverbindungen stabil genug sind, um sie eingehend zu untersuchen und damit Folgechemie zu betreiben. Die ersten Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen wurden 1955 von Oskar Glemser et al.^[9] synthetisiert. Die zwei wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die kleinen Moleküle Thiazylfluorid (NSF) und Thiazyltrifluorid (NSF_3), da sich fast alle SNF -Verbindungen von ihnen ableiten lassen.^[10]

Der wichtigste Vertreter der Chlor-Schwefel-Stickstoffchemie ist das aus S_4N_4 (**1**) oder S_2Cl_2 (**2**) und NH_4Cl mit anschließender Chlorierung leicht zugängliche cyclische Trichlorocyclotrithiazyl (NSCl)₃ (**3**, Gleichung C1 und C2), da dieser 6-Ring-Heterocyclus in Lösung im Gleichgewicht mit dem monomeren NSCl (**4**,

Gleichung C3) steht und somit als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl der bekannten Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen dient.



Thiazylbromid ist durch vorsichtige Pyrolyse von $\text{S}_4\text{N}_3\text{Br}$ bei 90°C darstellbar und wurde durch IR-Spektroskopie (Ar-Matrix und Gasphase) und Photoelektronenspektroskopie charakterisiert.^[11] Das höhere Homologe Thiazyljodid ist nicht bekannt.^[11a]

Die Chemie des $(\text{NSCl})_3$ zeigt eine große Vielfalt und ist bereits intensiv untersucht worden.^[12,13] Seit längerem ist bekannt, dass das $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ -Gleichgewicht (Gleichung C3) stark die Chemie von $(\text{NSCl})_3$ bzw. NSCl in Lösung bestimmt.^[8] Auf der Basis einer ^{14}N -NMR-Untersuchung waren Passmore et al. in der Lage, die thermodynamischen Größen des $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ Gleichgewichtes in Lösung abzuschätzen ($\Delta H^\circ = 65 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 206 \pm 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Gleichung C3)).^[14] Des Weiteren schlussfolgerten die Autoren, dass sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion einer starken kinetischen Hinderung unterliegt. Es wurde angenommen, dass Verunreinigungen die Monomerisierung des Trimers begünstigen. Die Untersuchung des Einflusses von Cl^- , NH_4^+ und Cl_2 auf das Gleichgewicht ergab, dass diese Verbindungen als *facilitating agent* für die Monomerisierung ausgeschlossen wurden.

C1.2 Ergebnisse und Diskussion

NSCl_2^- gehört zu einer neuen Klasse sehr labiler ternärer Anionen des Typs NSX_2^- ($\text{X} = \text{Halogen}$), von welcher kein Vertreter, der das „nackte“ Anion enthält, bisher strukturell charakterisiert^[15] und in hohen Ausbeuten synthetisiert worden ist. Der überwiegende Teil der Verbindungen, die die NSX_2^- -Einheit enthalten, sind durch kovalente Wechselwirkungen des N-Atoms mit entweder einem Metallzentrum wie z.B. im $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ ^[16,17,18] oder durch organische Gruppen wie in R-NSCl_2 ($\text{R} = \text{R}'\text{C}$, $\text{R}''\text{SO}_2$, C_6F_5 , etc.) stabilisiert.^[19]

Bei der theoretischen Untersuchung des Cl^- -Acceptorverhaltens und der Thermodynamik von NSCl wiesen *ab-initio*-(CCSD(T))- und Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP) auf einen barrierefreien Angriff des Cl^- -Anions auf das NSCl Molekül hin, welcher zur Bildung des NSCl_2^- -Anions führt. Diese Reaktion stellt eine exotherme Lewis-Base-Lewis-Säure-Reaktion dar, mit einer berechneten molaren Enthalpie von $\Delta H_{298} = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, die zu einem Ladungstransfer von $Q_{\text{CT}} = 0.385e$ (B3LYP/6-311+G(3df)) führt.^[20] Daher sollte die Synthese von NSCl_2^- durch Reaktion von Thiazylchlorid (NSCl) und Cl^- -Donatoren mit sperrigen Kationen in polaren Lösemitteln möglich sein. Eine leicht zugängliche Quelle zu NSCl stellt das oben erwähnte trimere (NSCl)₃ dar.

Entgegen den Angaben von Passmore *et al.* tritt bei Zugabe einer Lösung von (NSCl)₃/ NSCl in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von Ph_4PCl in CH_2Cl_2 eine spontane Reaktion ein. Die Bildung einer neuen Verbindungen wurde durch ¹⁴N/¹⁵N-NMR-Experimente bewiesen (Gleichung C4, Tabelle C1).^[21]

NSCl_2^- ist im Vergleich zu NSCl um ca. 200 ppm zu hohem Feld (niedriger Frequenz) verschoben. Die im Festkörper und in CH_2Cl_2 gemessenen Verschiebungen unterscheiden sich nur geringfügig und auch das Gegenion hat, wie zu erwarten war, keinen Einfluss in Lösung. Beim Wechsel von CH_2Cl_2 oder CCl_4 zu sehr polaren Lösemitteln wie SO_2 erreicht der Verschiebungsunterschied z. T. schon bis zu 29 ppm. Aus diesem Grunde wurden alle Stickstoff-NMR-Messungen in CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 vorgenommen.

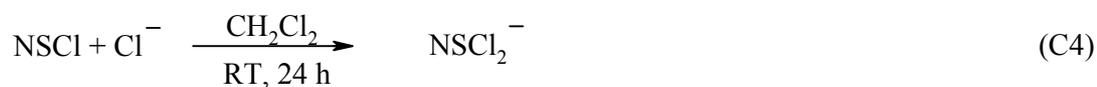


Tabelle C1 ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Verschiebungen (δ) und Halbwertsbreiten ($\Delta\nu^{1/2}$).^[a]

Verbindung		δ / ppm	$\Delta\nu^{1/2}$ / Hz
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (7)	^{14}N	+153	140
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{15}N	+148	-
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	^{15}N MAS	+147	-
$[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (8)	^{14}N	+153	140
$[(\text{PPh}_3\text{N})_2\text{SCI}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (9)	^{14}N	+153	140
$(\text{NSCl})_3$ ^[c]	^{14}N	-263	260
NSCl ^[c]	^{14}N	+329	80

^[a] Chemische Verschiebungen auf der δ -Skala relativ zu reinem Nitromethan. Lösemittel: CH_2Cl_2 .

^[b] Bz = Benzyl.

^[c] cf. Passmore et al.^[14]: in CCl_4 : $(\text{NSCl})_3$ -264, NSCl +352; in SO_2 : NS^+ +202, NSF +196, NSCl +323, ClSNCl^+ +19 und $(\text{NSCl})_3$ -259 ppm.

Zu Beginn der Reaktion veränderte sich die dunkelgrüne Farbe der $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ -Lösung innerhalb von Sekunden nach Zutropfen der Ph_4PCI -Lösung zu hellgelb. Nach 24 h Reaktionszeit wurde nur noch eine einzige ^{14}N -Resonanz bei $\delta = +153$, welche im Bereich zwischen den Resonanzen von NSCl bei $\delta = +329$ und $(\text{NSCl})_3$ bei $\delta = -263$ liegt, im ^{14}N -NMR-Experiment detektiert. Das Raman-Spektrum der Lösung zeigte einen neuen sehr starken *peak* bei 1343 cm^{-1} , der im Bereich einer SN-Streckschwingung liegt. Nach dem Entfernen des Lösemittels verblieb ein schwach-gelber Feststoff, dessen Raman-Spektrum im Einklang mit dem Vorliegen von reinem $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ stand. Im Vergleich mit dem theoretisch berechneten Schwingungsspektrum konnten fünf Normalschwingungen eindeutig dem C_s -symmetrischen NSCl_2^- -Anion zugeordnet werden (Tabelle C2).^[23]

Tabelle C2

Experimentelle und berechnete Raman- und IR-Daten.

Verwandte Verbindungen ^[a]		Experimentelle Wellenzahlen [cm ⁻¹] ^[b]			Zuordnung für C _s -symmetrisches NSCl ₂ ⁻		Berechnete Wellenzahlen [cm ⁻¹]
NSF ₂ ⁻ (10) IR	OSF ₂ IR	OSCl ₂ IR	NSCl ₂ ⁻ IR	Raman			B3LYP/6-311+G(3df) ^[c,d]
1368	1333	1251	1338(s)	1339[10] ^[e]	$\nu_1(A')$	$\nu(SN)$	1405 (96)[116] ^[f]
500(br)	808	492	302(m)	308[2]	$\nu_2(A')$	$\nu_s(SCl)$	304 (48)[9]
500(br)	748	455	293(m)	293[2]	$\nu_5(A'')$	$\nu_{as}(SCl)$	300 (155)[1]
325(br)	530	344	220(m)	222[4]	$\nu_3(A')$	$\delta_s(NSCl_2)$	210 (16)[15]
325(br)	390	284	-	160[3]	$\nu_6(A'')$	$\delta_{as}(NSCl_2)$	164 (84)[11]
-	410	194	-	-	$\nu_4(A')$	$\delta(CISCl)$	69 (0.2)[11]

[a] Siehe Literatur [1] und [23]; [(Me₂N)₃S]⁺ als Gegenion zum NSF₂⁻

[b] *cf.* (NSCl)₃ [IR: 1017(vs), 698(ms), 621(w), 514(m), 493(m), 385(m), 320(m) cm⁻¹].^[12f]

[c] unskalierte Frequenzen; IR-Intensitäten in runden Klammern (km mol⁻¹), Raman-Aktivitäten in eckigen Klammern [Å⁴ amu⁻¹].

[d] CCSD(T)/6-311+(2d): 1310, 295, 311, 211, 169, 64 cm⁻¹.

[e] *cf.* SN⁺: $\nu_1(\Sigma_g)$ 1434 cm⁻¹.^[23]

[f] Außer für ν_1 gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Eine ähnlich große Abweichung wurde für die $\nu(SN)$ in NSCl gefunden: B3LYP/6-311+G(3df): $\nu_1(SN)$ 1386(51)[41]; $\nu_2(SCl)$ 406(128)[10], $\nu_3(NSCl)$, Beugeschwingung) 268(14)[15]; exp.: NSCl (IR): 1324 (s), 415(m), 272(m) cm⁻¹.^[22]

Die S-N-Streckschwingung, $\nu_1 = 1339 \text{ cm}^{-1}$, ist gegenüber der von monomerem NSCl ($\nu_1 = 1323 \text{ cm}^{-1}$) zu höherer Wellenzahl verschoben, was auf einen kürzeren S-N-Bindungsabstand hinweist. Die Normalschwingungen ν_3 und ν_6 beschreiben die symmetrischen und antisymmetrischen Deformationsmodi des gesamten NSCl_2^- -Anions; ν_2 und ν_5 repräsentieren die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der SCl_2 -Einheit, während ν_4 die Deformation der SCl_2 -Gruppe beschreibt. Es ist interessant, die IR/Raman-Daten der isoelektronischen Paare NSF_2^- und OSF_2 bzw. OSCl_2 und NSCl_2^- zu vergleichen.^[15,23,24] Für beide Anionen wird - verglichen mit dem OS-Analogon - die Streckschwingung ν_1 bei höherer Wellenzahl beobachtet und die S-X-Streckschwingungen (X = Cl, F) bei tieferer Wellenzahl. Wurde $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$, welches nur eine sehr geringe Löslichkeit in CH_2Cl_2 besitzt, an Stelle von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ eingesetzt, so fand eine langsame Umwandlung der farblosen $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ -Suspension in eine blass-gelbe Suspension statt. Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Die Reaktion wurde in einem 1 : 1, 1 : 2 und 1($[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$) : 3 NSCl Verhältnis durchgeführt), bewiesen die Mikro-Analysen des blass-gelben Feststoffes, Ramanspektroskopische-Untersuchungen und Pulverdiffraktometrie-Experimente das Vorliegen von reinem $[\text{Me}_4\text{N}][\text{NSCl}_2]$.^[25] Überschüssiges NSCl/(NSCl)₃ verblieb entsprechend der eingesetzten Stöchiometrie in Lösung. Das NSCl_2^- -Anion (mit $[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCl}]^+$ als Kation)^[26] wurde ebenfalls als Nebenprodukt (10 % Ausbeute) in der Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit NSCl (1:3 Verhältnis) isoliert. Die Reaktion von (NSCl)₃ mit $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ stellt eine sehr komplexe Reaktion dar, in welcher, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, verschiedene Produkte gebildet werden.^[27]

C1.3 Strukturanalyse

Bis jetzt sind keine Strukturdaten einer Verbindung, die das „nackte“ NSX_2^- -Anion (X = Halogen) enthält, veröffentlicht worden. In $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ ist die NSF_2 -Gruppe kovalent an das Hg-Atom gebunden mit einem NS-Bindungsabstand von 1.439 Å.^[18b] Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von NSCl_2^- enthüllte ein leicht verzerrtes C_s -symmetrisches Anion (Abbildung C2) mit einer sehr kurzen SN-Bindungslänge [$d(\text{SN}) = 1.436 \text{ Å}$, cf. 1.416 $\text{NSF}_3(\text{g})$,^[28] 1.444 in $\text{OSCl}_2(\text{g})$,^[29] 1.446 $\text{NSF}(\text{g})$,^[30] 1.450 $\text{NSCl}(\text{g})$,^[31] 1.42 $\text{SN}^+(\text{s})$ ^[32]] und zwei lose gebundenen Chloratomen [$d(\text{SCl}) = 2.423 \text{ Å}$, cf. 2.014 $\text{SCl}_2(\text{g})$,^[33] 2.076 $\text{OSCl}_2(\text{g})$,^[29] 2.161

$\text{NSCl}(\text{g})$,^[31] Tabelle C3]. NSCl_2^- besitzt einen relativ kleinen CISCi Winkel (93.3°) und einen größeren NSCl -Winkel (112.8°), welcher aus einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den $\text{SN}-\pi$ -Bindungen und den $\text{SCl}-\sigma$ -Bindungen resultiert.

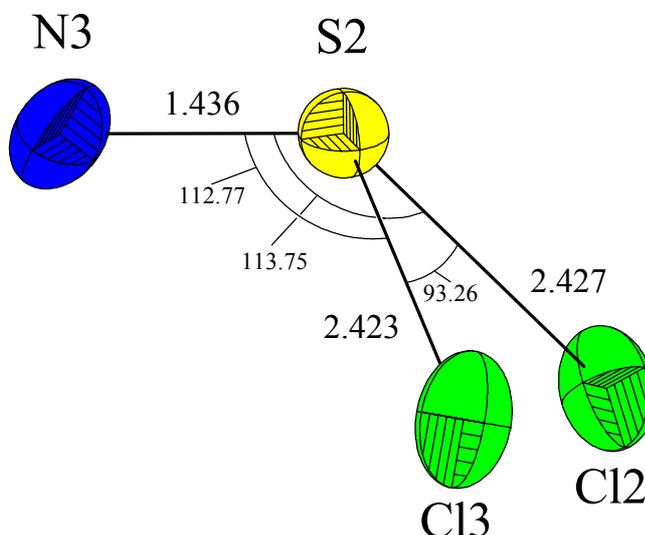


Abbildung C1 Molekülstruktur von NSCl_2^- . Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K. Bindungswinkel in $[\circ]$ und Bindungslängen in $[\text{\AA}]$.

Tabelle C3 Experimentelle und berechnete Strukturdaten des NSCl_2^- -Anions (Winkel in $[\circ]$, Abstände in $[\text{\AA}]$).

	$[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCI}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (9)	B3LYP 6-311+G(3df) ^[a]	CCSD(T) 6-311+G(3df) ^[a]
SN	1.436(6)	1.445	1.456
SCI	2.423(2), 2.427(2)	2.487	2.453
<NSCl	112.76(19), 113.8(3)	114.4	113.9
<CISCi	93.26 (8)	102.4	99.9

^[a] Es wird darauf hingewiesen, dass die Rechnungen für ein isoliertes Teilchen in der Gasphase in C_s -Symmetrie durchgeführt wurden. Aufgrund von Gittereffekten kann es daher zu signifikanten Unterschieden zwischen der Gasphasen- und der Festkörperstruktur kommen. Siehe auch Literatur [34].

Formal kann das NSCl_2^- -Anion als isoelektronisches Aza-Analogon des Thionylchlorids (OSCl_2) mit Schwefel in der Oxidationsstufe (+IV) angesehen werden. Das OSCl_2 stellt ein hochpolarisiertes, elektronenreiches Molekül mit einer starken SO- und zwei schwachen SCl-Bindungen dar (Abbildung C2). Der Austausch des Sauerstoffatoms durch ein N^- sollte eine weitere Schwächung der SCl-Bindung herbeiführen, wohingegen die NS-Bindung einen beachtlichen Anteil an π -Charakter (Bindungsordnung zwischen 2 und 3) aufweist.

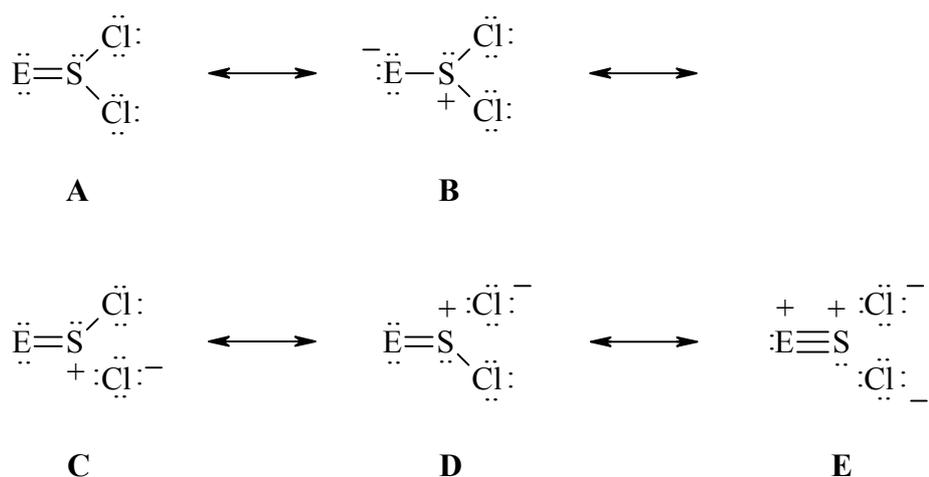


Abbildung C2 Standard-VB-Darstellung von NSCl_2^- und OSCl_2 ($\text{E} = \text{S}, \text{N}^-$).

Die hervorstechenden strukturellen Besonderheiten von NSCl_2^- lassen sich mit einfachen, qualitativen VB-Betrachtungen erklären (Abbildung C2). Die kanonischen Lewis-Strukturen **A-E** sind leicht zu finden. In der Struktur **A** hat das Schwefel-Atom seine Valenzschale um d-Atomorbitale (AO) erweitert, um entweder eine Elektronenpaar- π -Bindung zum Sauerstoff oder Stickstoffatom zu bilden. Da die Populationen der d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -AOs jedoch so klein sind,^[35] kann angenommen werden, dass erweiterte Valenzschalen-Lewis-Strukturen (wie in **A**) nur sehr gering zum Resonanzschema des Grundzustands beitragen.^[36,37] Die berechneten NAO-Partiellladungen von $Q_{\text{S}} = +1.01e$ am Schwefel, $Q_{\text{N}} = -0.79e$ am Stickstoff und $Q_{\text{Cl}} = -0.61e$ an den beiden Chloratomen sowie die berechneten Bindungsordnungen [$\text{BO}(\text{NS}) = 2.21$, $\text{BO}(\text{SCl}) = 0.23$; cf. $\text{BO}(\text{SN}, \text{SN}^+) = 2.76$, $\text{BO}(\text{SN}, \text{NSCl}) = 2.16$, $\text{BO}(\text{SCl}, \text{NSCl}) = 0.45$; $\text{BO}(\text{SCl}, \text{OSCl}_2) = 0.74$, $\text{BO}(\text{SO}, \text{OSCl}_2) = 0.98$]^[38] unterstützen die Schlussfolgerung, dass die Resonanzstrukturen **C**, **D** und **E** die

wichtigsten Strukturen für das NSCl_2^- -Anion darstellen.^[39] Dies ist im Einklang mit der kurzen SN-Bindungslänge und den langen SCl-Bindungslängen.

Im Falle des OSCl_2 wurde eine größere SCl-Bindungsordnung berechnet, was darauf hinweist, dass die Struktur **E** weniger bedeutend ist. Darüber hinaus deuten die Formalladungen darauf hin, dass die Resonanzstrukturen **B**, **C** und **D** die primären kanonischen Lewis-Strukturen sind.^[40] Daher ist der Unterschied in den Resonanzschemata des OSCl_2 und NSCl_2^- das Gewicht der Struktur **B** im Resonanzschema des OSCl_2 und das Gewicht der Struktur **E** im Resonanzschema des NSCl_2^- . Die NBO Analyse für NSCl_2^- legt Struktur **E** nahe.^[41]

Die Untersuchung der nicht-kovalenten Effekte zeigt zudem, dass es starke Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare (p-LP, lokalisiert in p-AOs) an beiden Chloratomen mit den zwei unbesetzten, antibindenden π^* -Orbitalen der SN-Dreifachbindung gibt. Diese intramolekulare p-LP(Cl) $\rightarrow\pi^*(\text{NS})$ Donor-Acceptor-Wechselwirkung (Hyperkonjugation) beschreibt die ziemlich langen SCl-Bindungslängen^[42] und entspricht einer Resonanz zwischen den Strukturen **C** \leftrightarrow **D** \leftrightarrow **E**. Entsprechend des NBO-Analyse-Algorithmus bedeuten diese Wechselwirkungen eine konzertierte Delokalisation der zwei Chlorelektronen.

Harcourt wies darauf hin, dass für eine Zwei-Elektronen-Delokalisation mehr Energie benötigt werden könnte als für eine konzertierte Ein-Elektronen-Delokalisation. Wenn dies der Fall ist, dann sind *increased valence*-Strukturen besser geeignet, um die elektronische Struktur im VB-Bild zu beschreiben.^[43]

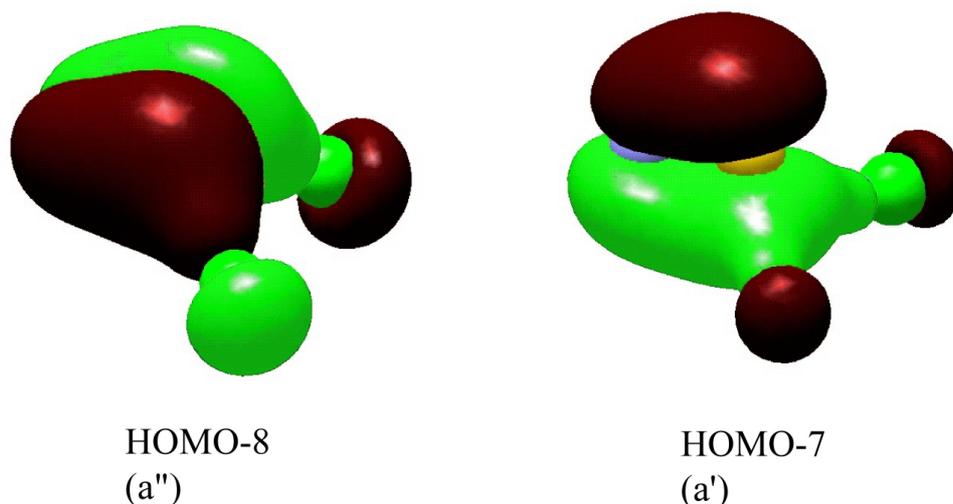


Abbildung C3 Delokalisierte Molekülorbitale (bindend) von NSCl_2^- , die die S-N- π - und die schwachen S-Cl- σ -Bindungen beschreiben.

Die Untersuchung der Molekülorbitale (MO) des C_s -symmetrischen NSCl_2^- enthüllte zwei MOs mit NS- π -Bindungscharakter, ein MO für die π_x - und ein MO für die π_y -Elektronen. Diese beiden MOs sind jedoch „weiter“ über die SCl_2 -Einheit delokalisiert, wodurch die schwachen SCl- σ -Bindungen zusätzlich stabilisiert werden (Abbildung C3).^[44]

Am besten versteht man diese Bindungssituation als die Wechselwirkung des SN^+ - π -Systems (SN-Dreifachbindung) mit einem freien Elektronenpaar von jedem Cl^- -Ion. Betrachten wir das System: $\text{NS}^+ + \text{Cl1}^- + \text{Cl2}^-$, dann überlappt das doppelt-besetzte $3p_x(\text{Cl1})$ -AO „ σ -artig“ mit dem einfach-besetzten $3p_x(\text{S})$ -AO, und auch das doppelt-besetzte $3p_y(\text{Cl2})$ -AO überlappt „ σ -artig“ mit dem einfach-besetzten $3p_y(\text{S})$ -AO. Die $3p_x(\text{S})$ - und $3p_y(\text{S})$ -AOs hingegen überlappen „ π_x - und π_y -artig“ mit den einfach-besetzten $2p_x(\text{N})$ - und $2p_y(\text{N})$ -AOs. Folglich entstehen zwei Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen mit „geschwächten“ SCl1 - und SCl2 - σ -Bindungen und „geschwächten“ SN- π_x - und π_y -Bindungen.^[43,45]

Interessanterweise sind die resultierenden bindenden MOs hauptsächlich aus p-AOs (an N, S und Cl) aufgebaut (*keine* d-Orbitale), während die nichtbindenden MOs durch eine geringfügige d-Orbitalbeteiligung am Schwefelatom stabilisiert werden (Abbildung C4).

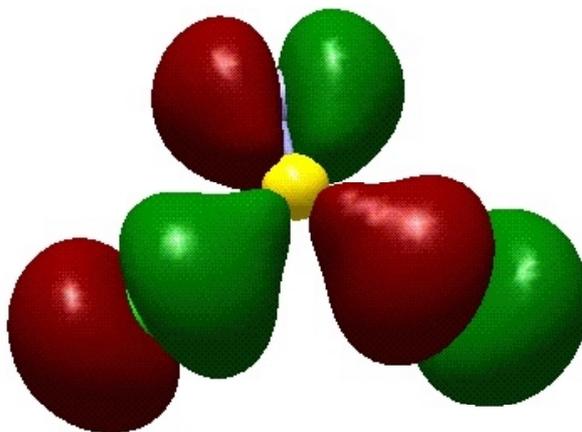


Abbildung C4 Stabilisierung der nichtbindenden MOs durch eine geringfügige d-Orbitalbeteiligung am Schwefelatom in NSCl₂⁻.

C2 Reaktion des Thiazylchlorids mit den Halogenid-Anionen

X = F⁻, Br⁻, I⁻ – Thiazyl-dihalogenide (NSX₂⁻ und NSXY⁻)

C2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Über die ternären „nackten“ Thiazyl-dihalogenide NSX₂⁻ bzw. die gemischt-halogenierten NSXY⁻ ist noch nicht viel in der Literatur bekannt. Mews et al. berichtete über den Nachweis des „nackten“ NSF₂⁻ Anions (**10**) in einem ¹⁹F-NMR-Experiment.^[15] Bis dato ist nichts über die schweren bzw. gemischthalogenierten Thiazyl-dihalogenide veröffentlicht worden. Experimentell wurde die Reaktion von (NSCl)₃ mit [Ph₄P]⁺[X]⁻ (X = Cl, Br, I) und mit Me₄NF sowie die Reaktionen von NSCl₂⁻ Salzen mit [Ph₄P]⁺[X]⁻ Salzen untersucht. Ferner wurde die Thermodynamik dieser Halogenaustauschreaktion berechnet. Ziel der theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu den Thiazylhalogeniden (NSX, NSX₂⁻, (NSXY)⁻; X, Y = H, F, Cl, Br und I) war, die strukturellen Unterschiede sowie Bindungsverhältnisse zu diskutieren sowie Einsicht in die Stabilität dieser Verbindungen zu gewinnen. Zusätzlich wurde auch das hypothetische NSH₂⁻ (**11**) in diese Überlegungen miteinbezogen.

C2.2 Experiment

Wie in ¹⁴N-NMR-Experimenten beobachtet wurde, ist eine Lösung von [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ in CH₂Cl₂ über mehrere Tage stabil. Die Reinigung des Produktes durch Umkristallisation erweist sich jedoch als schwierig, da meist das deutlich schlechter lösliche Tetraphenylphosphoniumchlorid auskristallisiert. Verwendet man dagegen polarere Lösemittel wie SO₂, so erfolgt eine langsame sehr komplexe Zersetzung in S₄N₄, NSCl und SN-, NSCl-Ringe. Der Versuch einer Umkristallisation in flüssigem SO₂ liefert nadelförmige gelbe Kristalle des seit über 100 Jahren bekannten 1,2,4,6,3,5,7-Tetrathiazacycloheptatrieniumchlorid (**12**), dessen Kristallstruktur in Abbildung C5 wiedergegeben ist. Über die Struktur des S₄N₃⁺-Kations mit verschiedensten Anionen wurde zwar schon öfters berichtet^[46], jedoch gelang Woollins *et. al* erst 1996 die erste vollständige kristallographische Charakterisierung von **12**. Sie erhielten Einkristalle des in den meisten Lösemitteln unlöslichen [S₄N₃]Cl aus 100%iger Ameisensäure.^[47] Anscheinend erweist sich SO₂

als ein zu aggressives Lösungsmittel für das labile NSCl_2^- -Anion. Wie genau die Reduktion und Kondensation abläuft bleibt unklar.

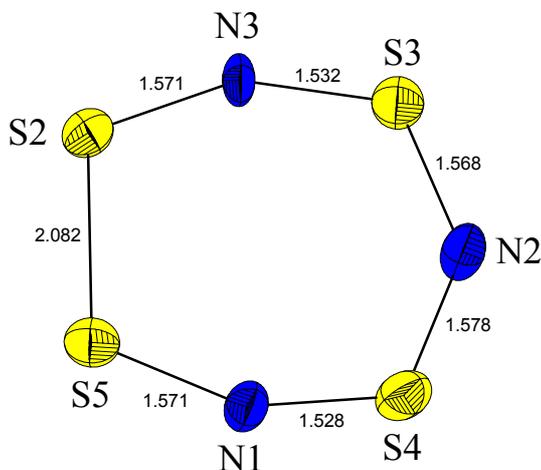


Abbildung C5 Molekülstruktur des S_4N_3^+ -Kations mit Bindungslängen in [Å].

Interessant ist bei der Struktur des S_4N_3^+ -Ions, dass sich die Chloridanionen vermutlich auf Grund von van-der-Waals-Wechselwirkungen, wie in Sandwichkomplexen, mit dem S_4N_3^+ -Kation umgeben (Abbildung C6).^[47]

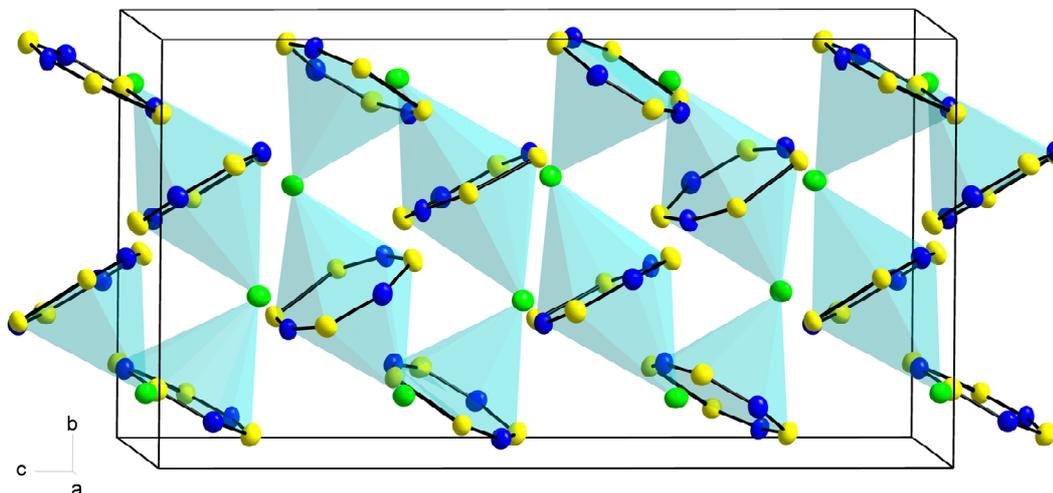
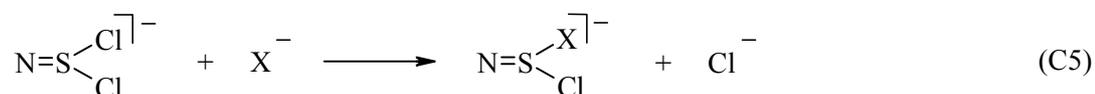


Abbildung C6 Ansicht der Elementarzelle von **12** entlang der a-Achse.

Die Reaktionen von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ bzw. $(\text{NSCl})_3$ mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}$ und I) und $[\text{Me}_4\text{N}]^+\text{F}^-$ in Methylchlorid wurden ^{14}N - bzw. ^{19}F -NMR- und Raman-spektroskopisch verfolgt, wobei zum einen die Temperatur (zwischen -60 und 20°C) und zum anderen die Reaktionszeit (5, 30, 60min, 24h) variiert wurde. In der Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit $[\text{Me}_4\text{N}]^+\text{F}^-$ konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch die Bildung von NSF_2^- gemäß Gleichung C5 und C6 nachgewiesen werden. Die chemische Verschiebung von 160 ppm stimmt mit dem von Mews *et al.* berichteten Wert überein.^[15] Neben dem Signal für das NSF_2^- -Anion findet man eine Vielzahl anderer Signale (z.B. -170 ppm CH_2ClF , -155 ppm HF_2^-), da „nacktes“ F^- sehr reaktiv ist und sogar mit dem Lösemittel CH_2Cl_2 reagiert.^[48]



Die Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit $[\text{PPh}_4]^+\text{Br}^-$ konnte im Raman-Spektrum (gemessen nach 30 min) anhand der S-N-Streckschwingung, $\nu(\text{SN})$, verfolgt werden, da diese bei Zugabe von $[\text{PPh}_4]^+\text{Br}^-$ aufspaltet, so dass neben dem *peak* bei 1339 cm^{-1} für die $\nu(\text{SN})$ in NSCl_2^- noch zwei weitere intensitätsschwächere *peaks* bei 1328 und 1316 cm^{-1} erscheinen (Abbildung C7). Darüber hinaus wird im ^{14}N -Spektrum eine zweite breite Resonanz bei 164 ppm neben der von NSCl_2^- bei 153 ppm beobachtet. Zusätzlich findet man im ^{14}N -NMR-Spektrum die Signale von S_4N_4 (-260 ppm) und S_2N_2 (-59 ppm), welche sich mit der Zeit verstärken. Auch im Raman-Spektrum für die Langzeitexperimente (nach 1 h bzw. 1 d) ist die Zunahme der Intensitäten für die *peaks* des S_4N_4 zu beobachten bzw. die Abnahme der *peaks* für die S-N-Streckschwingung.

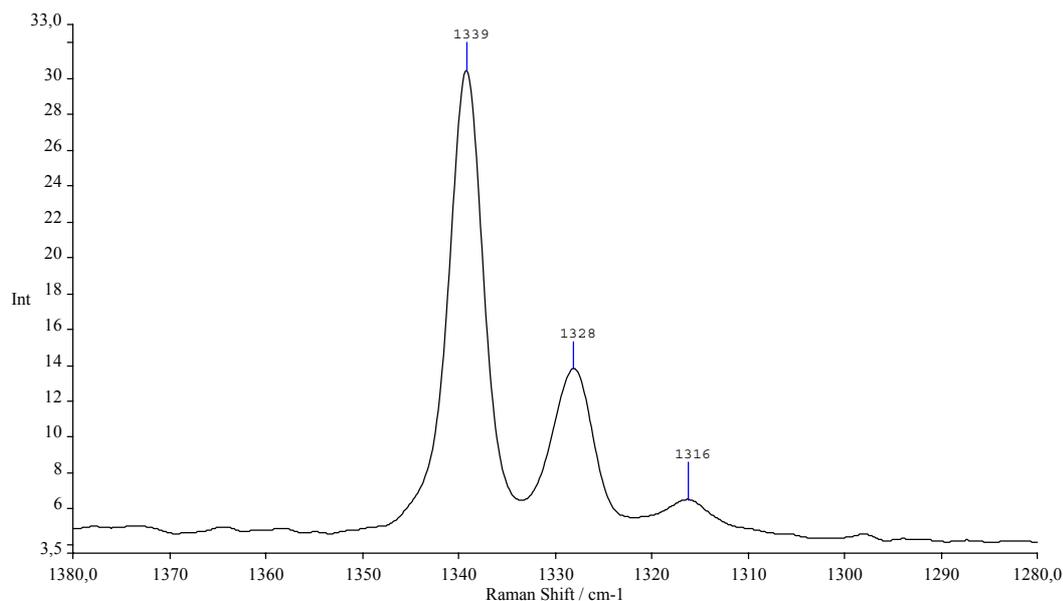


Abbildung C7 Raman-Spektrum: Aufspaltung der S-N-Streckschwingung bei Zugabe von Br^- zu NSCl_2^- .

Beide Befunde zusammengenommen lassen vermuten, dass sich zum einen die gemischthalogениerten NSClBr^- (**13**) bzw. NSBr_2^- (**14**) Anionen bilden, zum anderen aber sich in diesem Reaktionsgemisch unter Bildung von S_4N_4 zersetzen. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Reaktion von $(\text{NSCl})_3/\text{NSCl}$ mit Br^- , in der die Bildung von NSCl_2^- bzw. **13** im Raman-Experiment bzw. die Bildung von NSCl_2^- , S_4N_4 und vermutlich S_2N_2 (**2**) im ^{14}N -NMR-Experiment beobachtet wurde. Die Bildung von **2** wird aus einem Signal bei 59 ppm geschlossen, da Reaktionen mit Übergangsmetallen zu S_2N_2 verbrückten zweikernigen Metallkomplexen führen ($\text{M}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{M}$, s.u.) und sich je nach Versuchsbedingungen polymeres $(\text{SN})_x$ bildet. Bedauerlicherweise stehen bisher keine NMR-Vergleichsdaten zur Verfügung. Die Bildung von NSCl_2^- bzw. NSClBr^- beweist den Cl/Br-Austausch in diesen Anionen. Da die Intensität der S-N-Streckschwingung, $\nu(\text{SN})$, von NSCl_2^- für diese Reaktion wesentlich größer ist als die von NSClBr^- nehmen wir an, dass NSCl_2^- thermodynamisch stabiler ist. Die analogen Reaktionen mit I^- führten zu den selben Zerfallsprodukten. Die Bildung von S_4N_4 sowie S_2N_2 wurde ebenso im Raman- als auch im ^{14}N -NMR-Experiment beobachtet. Dagegen konnte nur die Bildung von geringen Mengen an NSCl_2^- jedoch nicht die Bildung von NSClI^- (**16**) bzw. NSI_2^- (**16**) beobachtet werden. Neben der Bildung von S_4N_4 im Festkörper konnte auch die Bildung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{I}_3]^-$ (durch Einkristallröntgenstrukturanalyse) verifiziert

werden. Die Bildung von S_4N_4 bei der Umsetzung von $(NSCl)_3$ mit Br^- ist bereits in der Literatur beschrieben worden.^[13b] Interessanterweise bildet sich je nach Reaktionsbedingungen für die Br^- und die I^- Reaktion entweder vorwiegend S_4N_4 (0 °C, Fällern mit Benzol oder Hexan) oder aber vorwiegend polymeres $(SN)_x$ (hohe Temperaturen, schnelles Abziehen des CH_2Cl_2) als Zerfallsprodukte. Die Bildung von $(SN)_x$ lässt auch auf das Auftreten von S_2N_2 (beobachtet im ^{14}N -NMR-Experiment) schließen, von dem bekannt ist, dass es langsam zu $(SN)_x$ polymerisiert.^[49]

Die Bildung von S_2N_2 ist auch von Dehnicke *et al.* in der Reaktion von $(NSCl)_3$ im Beisein einer Lewis-Säure z.B. $NbCl_5$ beobachtet worden, wobei ein $Cl_5Nb(\mu-(SN)_2)NbCl_5$ -Addukt gebildet wird (Abbildung C9).^[52b,53] Analog reagiert auch $NSCl_2^-$ mit $NbCl_5$ zu dem selben Addukt, wobei im ersten Schritt eine Cl^- Abstraktion stattfindet und sich $NSCl$ bildet (^{14}N -NMR Experiment).

Tabelle C4 Berechnete Schwingungsdaten für $NSXY^-$ (B3LYP).^[a,b]

SNX_2^-	SNF_2^-	$SNCl_2^-$	$SNBr_2^-$	SNl_2^-		
ν (SN)	1381(103/27)	1365(88/86)	1357(84/141)	1334(93/256)		
ν_s (SX)	596(191/6)	299(145/1)	271(127/1)	258(112/1)		
ν_{as} (SX)	485 (177/4)	278(41/13)	216(19/5)	178(11/3)		
δ_s (NSX ₂)	380 (27/9)	199(16/15)	156(7/18)	132(3/23)		
δ_{as} (NSX ₂)	276(0/6)	169(64/11)	127(72/7)	112(63/7)		
δ (XSX)	243(0/1)	62(1/12)	35(0/10)	25(0/13)		
$SNXY^-$	$SNFCl^-$	$SNFBr^-$	$SNFI^-$	$SNCIBr^-$	$SNCII^-$	$SNBrI^-$
ν (SN)	1372(85/76)	1374(81/148)	1369(94/264)	1363(86/116)	1353(99/168)	1347(92/193)
ν (SX)	599(190/12)	613(192/20)	620(205/43)	296(26/11)	301(149/4)	268(124/1)
ν (SY)	258(67/2)	207(42/2)	187(30/2)	237(26/11)	111(28/15)	115(47/11)
δ (NSX)	360(15/7)	364(14/7)	365(13/9)	190(36/11)	223(18/15)	150(22/18)
δ (NSY)	143(19/12)	99(7/9)	86(3/11)	130(34/12)	187(39/7)	198(15/5)
δ (XSY)	94(4/3)	65(5/3)	56(3/4)	48(0/11)	44(0/12)	34(0/11)

^[a] IR-Intensitäten in $km\ mol^{-1}$; Raman-Aktivitäten in $\text{Å}^4\ amu^{-1}$.

^[b] Für H, F und Cl wurde ein 6-31G(d,p) Basissatz verwendet; für I ein ECP46MWB, Br ein

ECP28MWB Pseudopotential^[50] und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+ P-Valenzbasissatz verwendet.^[51]

Zusammenfassend wurde experimentell festgestellt:

- (i) durch Cl^-/F^- -Austausch ist es möglich das NSF_2^- aus NSCl_2^- in Lösung zu bilden;
- (ii) es wurde die Bildung von NSBrCl^- im Festkörper und Lösung und die Bildung von NSBr_2^- im Festkörper beobachtet, wobei diese Verbindungen sehr instabil sind und sehr schnell weiterreagieren;
- (iii) die NSX_2^- -Salze ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zerfallen unter Bildung von S_4N_4 bzw. polymeren $(\text{SN})_x$ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen;
- (iv) die Polarität des Lösemittels besitzt einen großen Einfluss auf den Zerfall von Thiazylchlorid und die Zerfallsprodukte.

C2.3 Struktur

Die berechneten Strukturparameter für alle untersuchten Verbindungen sind in Tabelle C5 zusammengefasst (Siehe auch Vergleich mit experimentellen Daten für NSCl_2^- in Kapitel C1). Der Vergleich zwischen den CCSD(T)- und B3LYP-Ergebnissen ergibt eine gute Übereinstimmung, wobei die S-N-CCSD(T)-Bindungslängen etwas größer (größte Abweichung 0.016 Å) als die auf B3LYP-Niveau berechneten sind.

Die Rechnungen zeigen, dass die S-N-Bindungslänge in allen NSX und NSX_2^- bzw. $(\text{NSXY})^-$ nahezu unverändert bei 1.46 bis 1.47 Å (B3LYP) bzw. 1.47 bis 1.48 Å (CCSD(T)) liegt und nur sehr wenig zunimmt entlang $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Lediglich bei NSH und NSH_2^- (**11**) ist sie mit 1.52 bzw. 1.53 Å deutlich größer. Alle S-X-Bindungen sind sehr schwach und die Bindungslängen sind wesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}[\text{S-X}]$; $\text{X} = \text{F}$: 1.68 vs. 1.81, Cl : 2.03 vs. 2.54; Br : 2.18 vs. 2.73; I : 2.37 vs. 2.98Å). Wie erwartet ist für alle NSX_2^- der S-X-Abstand um ca. 0.13 ($\text{X} = \text{F}$) bis 0.32 Å ($\text{X} = \text{I}$) größer als in den neutralen Monohalogeniden (XNS).

Tabelle C5 Berechnete Strukturparameter für NSX, NSX₂⁻ und NSXY⁻ (Abstände in [Å], Winkel in [°]).^[a]

	B3LYP				CCSD(T)			
	S-N	S-X	N-S-X	X-S-X	S-N	S-X	N-S-X	X-S-X
NSH	1.517	1.427	111.1		1.523	1.413	111.3	
NSH ₂ ⁻	1.520	1.564	118.6	77.4	1.530	1.553	118.5	77.2
NSF	1.458	1.681	117.2		1.468	1.689	117.0	
NSF ₂ ⁻	1.463	1.811	113.7	87.30	1.469	1.808	113.3	86.9
NSCl	1.466	2.239	118.7		1.480	2.245	117.8	
NSCl ₂ ⁻	1.464	2.539	114.4	107.2	1.474	2.553	113.2	109.4
NSBr	1.469	2.403	118.4		1.483	2.427	117.6	
NSBr ₂ ⁻	1.466	2.723	114.1	110.8	1.476	2.737	113.0	111.8
NSI	1.474	2.656	119.3		1.490	2.702	118.1	
NSI ₂ ⁻	1.471	2.979	115.0	112.7	1.484	2.986	114.2	108.5
			S-Y	N-S-X	N-S-Y	X-S-Y		
NSFCI ⁻	1.462	1.744	2.748	113.9	116.7	95.7		
NSFBr ⁻	1.462	1.730	3.036	114.3	116.7	96.8		
NSFI ⁻	1.462	1.723	3.345	114.5	117.4	97.5		
NSCIBr ⁻	1.465	2.493	2.779	114.6	113.8	109.0		
NSCII ⁻	1.467	2.465	3.066	115.1	114.6	108.0		
NSBrI ⁻	1.468	2.688	3.017	114.6	114.6	110.9		

^[a] Für H, F und Cl wurde ein 6-31G(d,p) Basissatz verwendet; für I ein ECP46MWB, Br ein ECP28MWB Pseudopotential^[50] und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.^[51]

In Abbildung C8 ist ein Schnitt durch die Elektronendichte NSCl-Ebene in NSCl_2^- stellvertretend für alle NSX_2^- -Spezies dargestellt. Im Einklang mit den berechneten Strukturdaten (lange S-X- bzw. S-Y-Bindungslängen, kurze S-N-Bindungen zeigt die Elektronendichteverteilung in der NSCl Ebene viel Elektronendichte zwischen der S-N-Bindung und nur wenig zwischen der S-Cl-Bindung. Dies deutet daraufhin, dass die ionischen Verbindungen NSX_2^- bzw. NSXY^- am besten als $\text{NS}^+ \text{X}^- \text{Y}^-$ mit schwachen kovalenten S-X- bzw. S-Y-Wechselwirkungen beschrieben werden sollten.

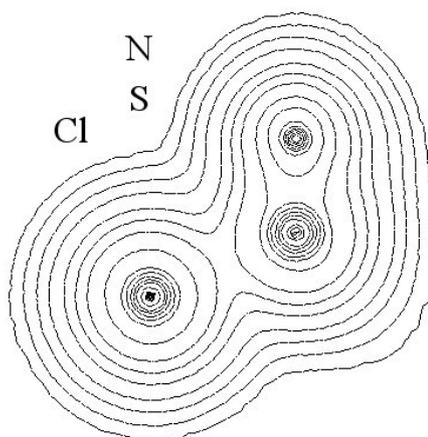
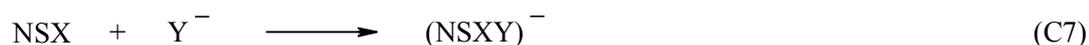


Abbildung C8 Elektronendichte in NSCl_2^- , Schnitt durch eine NSCl-Ebene.

Bei den gemischthalogenierten Verbindungen NSXY^- ist ein interessanter Trend festzustellen; während sich die S-X-Abstände verkürzen, verlängert sich der S-Y Abstand (X elektronegativer als Y) im Vergleich zu den gleichartig substituierten NSX_2^- -Anionen. Dies steht im Einklang mit dem Konzept der Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung (siehe Kapitel C1); je elektronegativer das Halogen, desto stärkere Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen entstehen. Wenn X ungleich Y in NSXY^- ist, dann stehen beide Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen in Konkurrenz, wobei die Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen, in welche das elektroneγαtere Halogen (X) involviert ist, von der „Schwäche“ der zweiten Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung, in welche das elektropositivere Halogen (Y) involviert ist, partizipiert und dadurch kürzere Bindungslängen für S-X und längere für S-Y gefunden werden (Siehe auch Bindung in NSXY^-). Die N-S-X-Winkel sind vom Halogen wenig beeinflusst und liegen bei 113 bis 115°. Der X-S-X-Winkel nimmt von X = H zu X = Br kontinuierlich von 77.4° auf 112.7° (B3LYP) zu.

C2.4 Thermodynamik

In Tabelle C6 sind die berechneten thermodynamischen Daten für die Bildung der NSX_2^- - und NSXY^- -Anionen zusammengefasst. Thermodynamisch (Gleichung C7) stabil bezüglich der Bildungsreaktion sind alle betrachteten Verbindungen.



X = F, Cl, Br, I Y = F, Cl, Br, I

Alle Reaktionen sind exotherm, wobei die Fluor-Verbindungen erwartungsgemäß die kleinsten freien Reaktionsenthalpien und die Iod-Verbindungen die größten besitzen. Überraschend niedrig ist auch die freie molare Reaktionsenthalpie für die Bildung von NSH_2^- .

Tabelle C6 Thermodynamische Daten für die Bildung der NSX_2^- - und NSXY^- -Anionen (kcal mol^{-1}).^[a,b]

	CCSD(T)	B3LYP		$\Delta_{\text{R}}H_{298}$		$\Delta_{\text{R}}G_{298}$	
NSH_2^-	-66.6	-71.6		-69.7		-62.3	
NSF_2^-	-75.4	-81.6		-81.0		-72.9	
NSCl_2^-	-30.3	-36.1		-35.7		-29.1	
NSBr_2^-	-23.1	-26.5		-26.2		-20.0	
NSI_2^-	-20.8	-24.5		-24.2		-18.2	
		$\text{SNX} + \text{Y}^-$	$\text{SNY} + \text{X}^-$	$\text{SNX} + \text{Y}^-$	$\text{SNY} + \text{X}^-$	$\text{SNX} + \text{Y}^-$	$\text{SNY} + \text{X}^-$
		$\rightarrow \text{SNXY}^-$	$\rightarrow \text{SNYX}^-$	$\rightarrow \text{SNXY}^-$	$\rightarrow \text{SNYX}^-$	$\rightarrow \text{SNXY}^-$	$\rightarrow \text{SNYX}^-$
NSFCI^-	-	-23.4	-104.7	-23.1	-104.7	-16.4	-96.7
NSFBr^-	-	-10.7	-110.7	-10.4	-110.0	-4.1	-103.1
NSFI^-	-	-8.4	-114.0	-8.1	-113.2	-2.1	-106.3
NSClBr^-	-	-18.9	-37.6	-18.6	-37.2	-12.2	-30.8
NSClI^-	-	-15.5	-39.8	-15.2	-39.4	-9.1	-32.9
NSBrI^-	-	-22.8	-28.4	-22.5	-28.0	-16.4	-21.7

^[a] X elektronegativer als Y.

^[b] Für H, F und Cl wurde ein 6-31G(d,p) Basissatz, für I ein ECP46MWB, Br ein ECP28MWB Pseudopotential^[50] und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.^[51]

C2.5 Bindung

Alle NSXY⁻-Verbindungen repräsentieren hoch-polarisierte Moleküle, wobei die Polarisation der S-N- bzw. S-X-Bindung von den F-Verbindungen zu den I-Verbindungen abnimmt. Die Bildungsreaktion (NSX + Y⁻) entspricht einer Donor-Acceptor-(*charge transfer*)-Reaktion, die barrierefrei verläuft. Der Ladungstransfer zeigt keinen eindeutigen Trend (F: 0.386, Cl: 0.374, Br: 0.379 und I: 0.409e); für die F-, Cl- und Br-Verbindungen ist er ziemlich gleich, während er im NSI₂⁻ etwas größer ist. Für das NSH₂⁻-Anion findet man einen wesentlich größeren Ladungstransfer von 0.79e. Interessanterweise beobachtet man in den gemischt-halogenierten NSXY⁻-Anionen für das elektronegativere Halogen (X) eine positivere Partiaalladung als für das elektropositivere Halogen (Y), was auf einen größeren Ladungstransfer des elektronegativeren Halogens hinweist (Tabelle C7). Wie schon in Kapitel C1 erläutert, lässt sich die Bindungssituation in den NSX₂⁻-Verbindungen am einfachsten durch zwei Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen mit „geschwächten“ S-X- und S-Y-σ-Bindungen und „geschwächten“ S-N-π_x- und π_y-Bindungen beschreiben (Abbildung C3).

Der Vergleich der a''- und a' π-MOs verdeutlicht die zunehmende Schwächung der Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen, da die Überlappung entlang der Reihe F > Cl > Br > I abnimmt (Abbildung C9).

Tabelle C7 Partialladung und Donor-Acceptor-Energien (kcal mol⁻¹) für alle NSXY⁻-Spezies (X = Y und wenn X ≠ Y dann X = elektronegativeres Halogen).

Partialladungen	NSF ₂ ⁻	NSCl ₂ ⁻	NSBr ₂ ⁻	NSI ₂ ⁻	NSFCI ⁻	NSFBr ⁻	NSFI ⁻	NSCIBr ⁻	NSCI ⁻	NSBrI ⁻	
N	-1.00	-0.68	-0.63	-0.60	-0.82	-0.77	-0.76	-0.65	-0.64	-0.62	
S	1.23	0.93	0.87	0.79	1.14	1.13	1.12	0.90	0.87	0.83	
X	-0.61	-0.63	-0.62	-0.59	-0.56	-0.55	-0.54	-0.59	-0.57	-0.59	
Y	-0.61	-0.63	-0.62	-0.59	-0.76	-0.81	-0.82	-0.66	-0.66	-0.62	
Donor-Acceptor-Energien^[a]											
E ₁ ^{(2)[b]}	X:	70.5	30.9	27.5	25.2	123.9	127.9	130.9	52.5	61.0	41.8
	Y:	70.5	30.9	27.5	25.2	0.4	0.1	0.1	10.2	4.9	12.0
E ₂ ^{(2)[c]}	X:	37.9	15.9	10.7	6.3	2.6	1.7	0.5	3.0	0.8	2.0
	Y:	37.9	15.9	10.7	6.3	24.1	15.2	11.1	22.9	21.6	16.5
E ₁ ⁽²⁾ + E ₂ ^{(2)[d]}	X:	108.4	46.8	38.2	31.5	126.5	129.6	131.4	55.5	61.8	43.8
	Y:	108.4	46.8	38.2	31.5	24.5	15.3	11.2	33.1	26.5	28.5
Σ E ⁽²⁾ [NS ⁺ →X ⁻]		4.2	1.5	2.2	2.4	–	–	–	–	–	–
Σ E ⁽²⁾ [X ⁻ →SN ⁺]		160.3	61.2	47.6	38.5	–	–	–	–	–	–
Total E ⁽²⁾		164.5	62.7	49.8	40.9	–	–	–	–	–	–

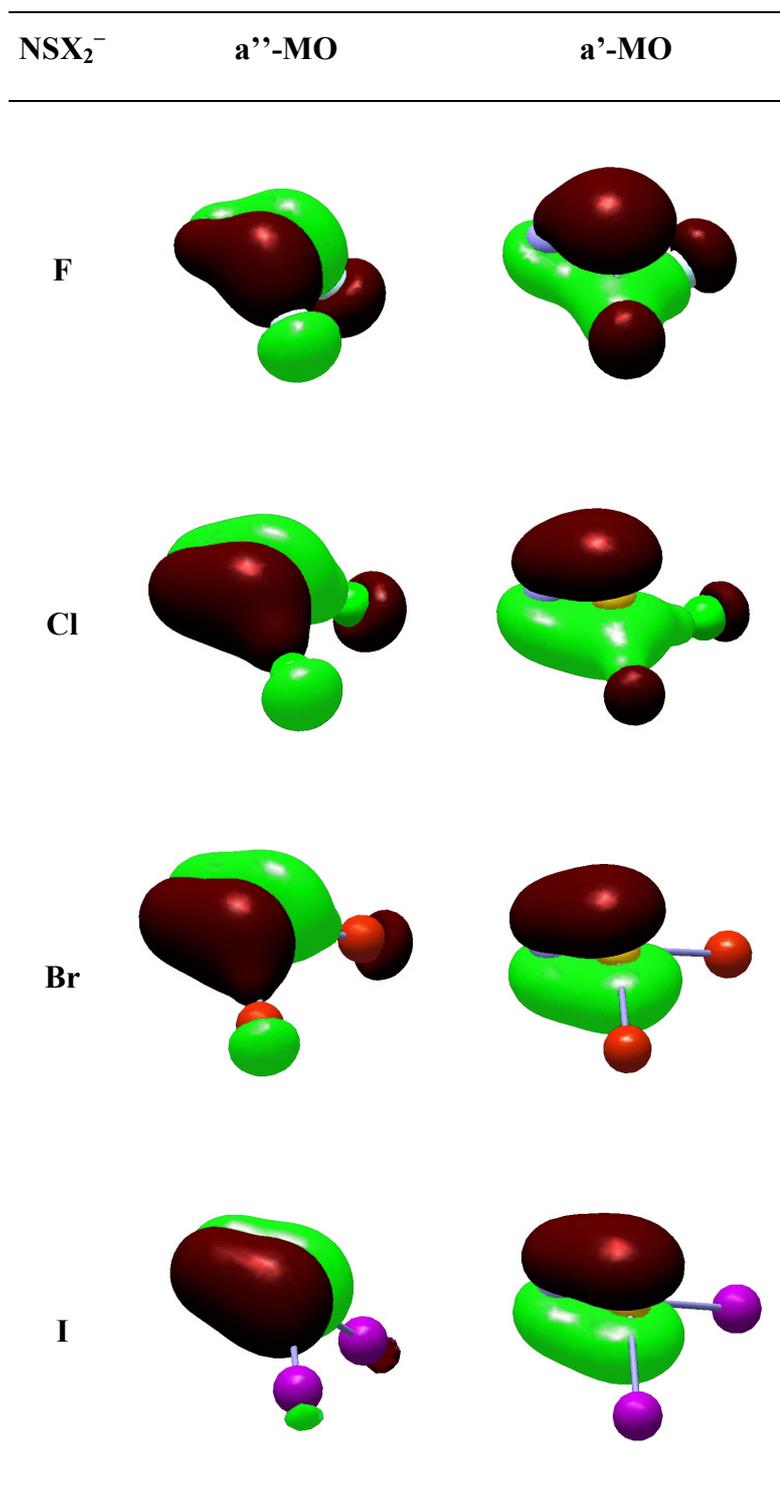
^[a] Molekül liegt auf der z-Achse.

^[b] E₁⁽²⁾ ⇒ p-LP(X oder Y)→π_x^{*}(NS).

^[c] E₂⁽²⁾ ⇒ p-LP(X oder Y)→π_y^{*}(NS).

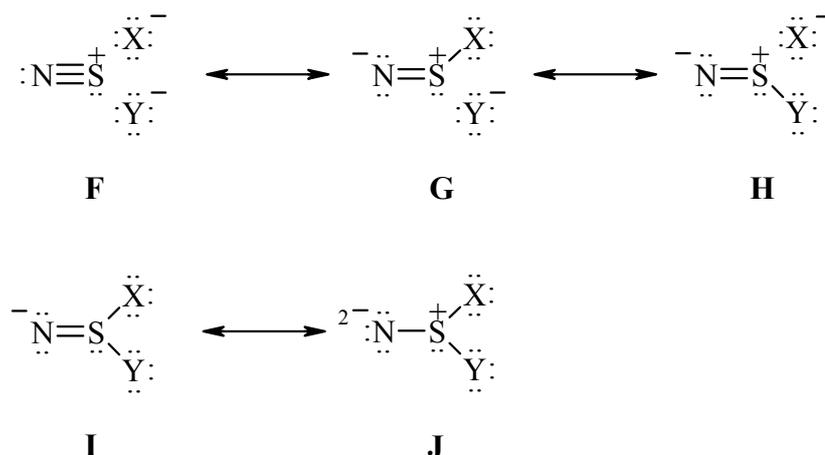
^[d] E₁⁽²⁾ + E₂⁽²⁾ = E₁₊₂⁽²⁾.

Abbildung C9 MO-Bild der Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen.



Die NBO-Analyse für alle NSX_2^- - bzw. NSXY^- -Anionen legt eine ionische Lewis-Struktur (**F**, Abbildung C10) mit einem NS^+ - und zwei X^- - (bzw. X^- und Y^-) Fragmenten nahe. Die Populationen der d-AOs sind so gering, dass erweiterte

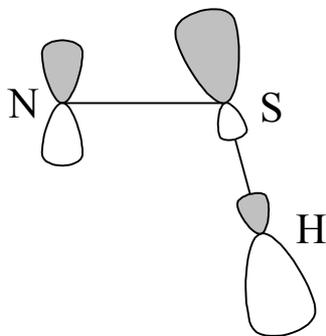
Valenzschalen-VB-Strukturen (unter d-Orbital-Beteiligung am S) nur in einem sehr geringen Maße zum Resonanzschema beitragen (Lewis-Struktur **I**). Die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigt zudem, dass es starke Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare (p-LP, lokalisiert in p-AOs) an beiden Halogenatomen mit den zwei unbesetzten, antibindenden π^* -Orbitalen der SN-Dreifachbindung gibt (Tabelle C7). Diese intramolekulare p-LP(Cl) \rightarrow $\pi^*(NS)$ Donor-Acceptor-Wechselwirkung beschreibt die ziemlich langen S-X- bzw. S-Y-Bindungen und entspricht einer Resonanz zwischen den Strukturen **F** \leftrightarrow **G** \leftrightarrow **H**. Dabei kommt es zu einem Transfer von Elektronendichte in die $\pi^*(N-S)$ -Orbitale, was zu einer Destabilisierung der S-N-Bindung führt. Die Stärke dieser Donorwirkung nimmt vom F^- zum I^- ab. Im Falle der gemischthalogenierten $NSXY^-$ -Spezies nimmt die Donor-Acceptor-Wechselwirkung – verglichen mit der in den NSX_2^- -Anionen – für das leichtere (elektronegativere) Halogen (X) zu und für das schwerere (elektropositivere) Halogen (Y) nimmt sie ab (z.B. $NSCl_2^-$: $E_{1+2}^{(2)}(Cl) = 46.8$ vs. $NSClBr^-$: $E_{1+2}^{(2)}(Cl) = 55.9$ kcal mol $^{-1}$; $NSBr_2^-$: $E_{1+2}^{(2)}(Br) = 38.2$ vs. $NSClBr^-$: $E_{1+2}^{(2)}(Br) = 33.1$ kcal mol $^{-1}$; Tabelle C7). Die stärkste und schwächste Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung wird somit im $NSFI^-$ gefunden: Die stärkste für die NSF-Einheit mit $E_{1+2}^{(2)}(F) = 131.4$ und die schwächste für die NSI-Einheit mit $E_{1+2}^{(2)}(I) = 11.1$ kcal mol $^{-1}$. Dies steht im Einklang mit der zuvor diskutierten Konkurrenz zwischen den beiden unterschiedlichen Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen in den gemischthalogenierten $NSXY^-$ -Verbindungen in Bezug auf die strukturellen Auswirkungen, d.h. kürzere S-X-Bindungen bzw. längere S-Y-Bindungen, und erklärt quantitativ die Ursache für dieses Strukturphänomen. Der Unterschied ist am größten für die Fluorverbindungen bzw. wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen X und Y am größten ist (z.B. für $NSClI^-$ ist dieser Unterschied größer als für $NSClBr^-$).

Abbildung C10 Lewis-Strukturen für NSXY⁻

Um die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen den Fragmenten NS⁺ und X⁻ näher zu untersuchen, wurde die Gesamtdonorwirkung von der NS⁺-Einheit mit den X⁻ ($\Sigma E^{(2)}[\text{NS}^+ \rightarrow \text{X}^-]$) und umgekehrt berechnet ($\Sigma E^{(2)}[\text{X}^- \rightarrow \text{SN}^+]$). Diese Aufteilung der Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten (NS⁺ und X⁻) zeigt – wie erwartet-, dass hauptsächlich die Orbitale des X⁻-Fragmentes als Donororbitale fungieren, während die SN⁺-Orbitale als Acceptor wirken (Tabelle C7). Die berechneten Donor-Acceptor-Energien sind am größten für NSF₂⁻ mit 160.3 kcal mol⁻¹ und nehmen entlang der Reihe Cl (61.2) > Br (47.6) > I (40.9 kcal mol⁻¹) sehr stark ab.

C2.6 NSH₂⁻

Abbildung C11 Donor-Acceptor-Wechselwirkung in NSH₂⁻.



Interessant ist es, die NSX₂⁻-Anionen mit dem NSH₂⁻-Anion zu vergleichen. Die Bindungssituation in NSH₂⁻ ist grundsätzlich anders. Zum einen ist das NSH₂⁻ nicht so stark polarisiert ($q(\text{S}) = 0.541$, $q(\text{N}) = -1.124$ und $q(\text{H}) = -0.208e$), zum anderen findet die NBO-Analyse als günstigste Lewis-Formel eine Struktur mit einer N-S- und zwei S-H-Einfachbindungen sowie einem freien

Elektronenpaar am Schwefel und drei freien Elektronenpaaren – wovon zwei überwiegend p-AOs sind – am Stickstoff (I, Abbildung C10). Dies steht im Einklang mit der längeren S-N-Bindung in NSH₂⁻ von 1.52 Å (B3LYP) verglichen mit den S-

N-Bindungslängen in den NSX_2^- -Spezies. Die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte verdeutlicht ebenfalls das Vorliegen von zwei Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen: Gefunden wurden starke Wechselwirkung zwischen den beiden freien Elektronenpaaren (p-AO) des N-Atoms mit den beiden antibindenden σ^* -Orbitalen der S-H-Bindungen ($2 \text{ }^*p\text{-LP1(N)} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$: 30.3 bzw. $2 \text{ }^*p\text{-LP2(N)} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$ 36.7 kcal mol⁻¹). Diese Wechselwirkung entspricht einer Resonanz zwischen den Lewis-Strukturen $\mathbf{I} \leftrightarrow \mathbf{G} \leftrightarrow \mathbf{H}$ und beschreibt den π -Charakter in der S-N-Bindung sowie die Schwächung der S-H-Bindungen (Abbildung. C11)

C3 Umsetzung von Thiazylchlorid mit Übergangsmetallverbindungen

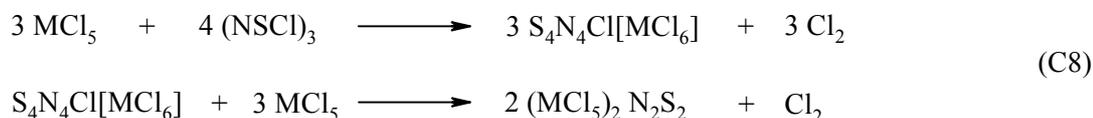
C3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Bis heute sind eine extrem große Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen mit Thiazylchlorid als Ligand synthetisiert worden. Die Darstellung erfolgt zumeist durch Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$ mit einem Metallchlorid. Auf diese Weise gelang z.B. die Synthese des $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NSCl}$ bzw. $\text{TaCl}_5 \cdot \text{NSCl}$ Adduktes.^[52] Die S-N-Bindungslänge bleibt im Addukt im Vergleich zum freien NSCl-Molekül nahezu gleich, der S-Cl-Abstand vergrößert sich dagegen. Ähnliche Komplexe wurden auch mit Vanadium beobachtet.^[53] Durch Erwärmen dieser Addukte erfolgt die Umsetzung zu einem $\text{Cl}_5\text{M}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{MCl}_5$ -Komplex. Hierbei verbrücken die Stickstoffatome des planaren N_2S_2 -Systems die Metallzentren

Das Dischwefeldinitrid S_2N_2 ist der kleinste bisher bekannte SN-Heterocyclus.^[54] Das ringförmige SNSN entsteht beim Überleiten von gasförmigem S_4N_4 oder $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ über erhitzte Silberwolle bei 300°C im Vakuum. Das planare S_2N_2 ist kein klassischer 6π -Hückel-Aromat. VB- und MO-Rechnungen haben gezeigt, dass S_2N_2 als *open shell*-Singulett-Diradikal aufzufassen ist.^[55]

Analog zur den oben genannten NSCl-Addukt-Strukturen gibt es eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen dieses Typs mit Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom, Antimon und Vanadium als Zentralatom mit unterschiedlichsten Liganden, unter anderem auch Carbonyl- und Nitrosylliganden.^[56] Zur Bildung dieser Komplexe als

Nebenprodukte^[56] bei der Darstellung der $\text{MCl}_5 \cdot \text{NSCl}$ -Addukte vermutet man folgenden Reaktionsweg:



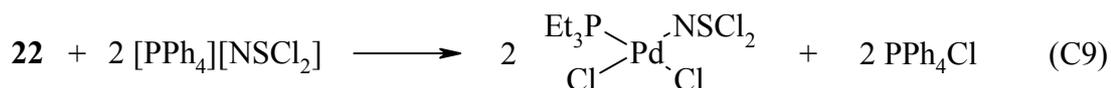
In guten Ausbeuten gelingt die Synthese gemäß Gleichung C8 mit überschüssigem $(\text{NSCl})_3$ in der Wärme. Ähnliche Komplexe mit verbrückenden SN-Liganden wurden auch bei Palladium beobachtet. Bei der Umsetzung von S_4N_4 mit $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{PdCl}_6]$ konnten die Komplexe $[\text{PH}_4\text{P}]_2[\text{Cl}_3\text{Pd}(\mu\text{-(SN)}_2)_2\text{PdCl}_3]$ (**17**) und $[\text{PH}_4\text{P}]_2[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-(S}_3\text{N}_2))\text{PdCl}_2]$ (**18**) kristallographisch charakterisiert werden.^[57]

Der Versuch, das NSCl_2^- -Anion an Metallkomplexen zu stabilisieren, führte zu einigen interessanten Produkten. Eingesetzt wurden die Übergangsmetallkomplexe NbCl_5 (**19**), $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$ (**20**), $[(\text{NO})_2\text{CrCp}]^+[\text{AsF}_6]^-$ (**21**) und der zweikernige Palladiumkomplex $[(\text{Et}_3\text{P})\text{ClPd}(\mu\text{-(Cl)}_2)\text{PdCl}(\text{PEt}_3)]$ (**22**).

Der Komplex **22** wurde ausgewählt, da der Phosphorligand eine gute ^{31}P -NMR-Sonde darstellt. Somit wäre es auf einfachem Wege möglich, den Reaktionsablauf in Lösung zu beobachten.

C3.2 Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit $[(\text{Et}_3\text{P})\text{ClPd}(\mu\text{-(Cl)}_2)\text{PdCl}(\text{PEt}_3)]$

Bei der Reaktion von **22** mit $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ wurde mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Bildung erheblicher Mengen von PEt_3 beobachtet. Die gewünschte Umsetzung nach Gleichung (C9)



gelang leider nicht. Stattdessen wurden die PEt_3 -Liganden abgespalten, und es bildeten sich die Komplexe **17** und **18** (Abbildung C12).

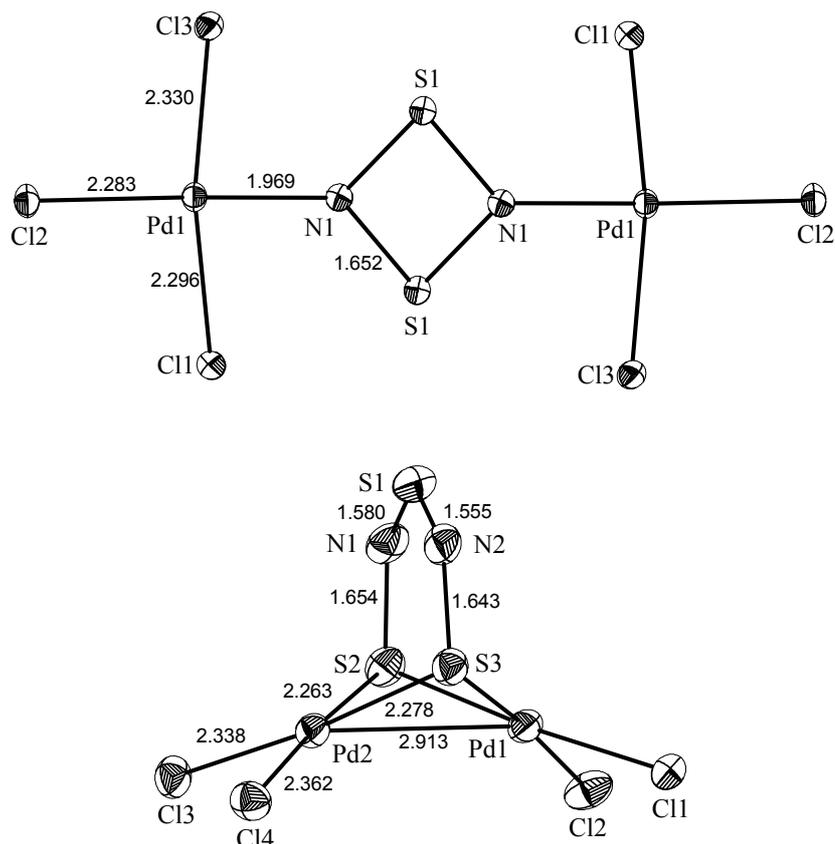


Abbildung C12 Ortep-Darstellung von $[\text{Cl}_3\text{Pd}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{PdCl}_3]^{2-}$ und $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-(S}_3\text{N}_2))\text{PdCl}_2]^{2-}$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 (**17**) und 293 K (**18**). Bindungslängen in [Å].

Die Komplexe **17** und **18** wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie und durch Röntgenbeugungsexperimente nachgewiesen. Diese Komplexe bilden sich nach Woollins et. al bei der Umsetzung von $[\text{PPh}_4]_2^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ mit S_4N_4 .^[57b] Dieses Ergebnis legt nahe, dass das NSCl_2^- nicht stabil genug ist, um undissoziiert an das Zentralatom zu binden. Im ersten Schritt wird also sicherlich das Chlorid abgespalten und es liegt wieder ein Gleichgewicht zwischen NSCl und $(\text{NSCl})_3$ vor. Weshalb die PEt_3 -Liganden vollständig abstrahiert werden, ist nur schwer zu verstehen, da die Komplexe bei Zugabe von Lewisbasen im Normalfall nur an der Chlorbrücke getrennt werden. Aus diesem Grunde ist für die PEt_3 -Abstraktion ein NSX/NSX_2 -Komplex oder ähnliches als Zwischenstufe denkbar, der die Substitution des PEt_3 -Liganden möglicherweise erleichtert.

C3.3 Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit NbCl_5 , $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$ und $[\text{CpCr}(\text{NO})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

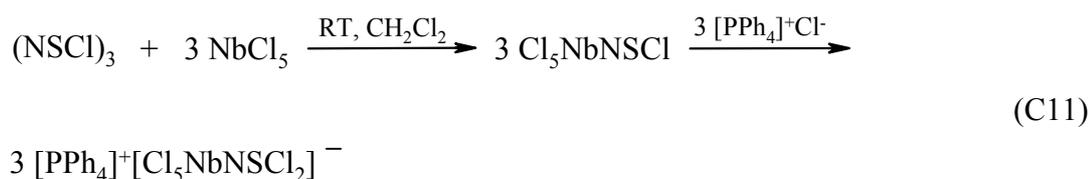
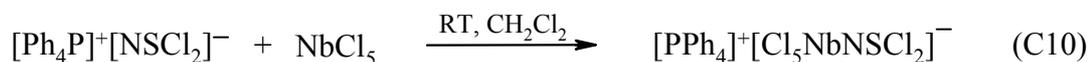
Die Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit den Übergangskomplexen **19-21** führte zu den Verbindungen $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$ (**23**), Cp_2TiCl_2 (**24**) und $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (**25**). Es wird auch hier, wie bei der Reaktion mit **22** ein Chlorid-Ion abgespalten. Im ^{14}N -NMR-Spektrum konnte dies durch das Auftreten der Resonanzen des $\text{NSCl}/(\text{NSCl})_3$ -Gleichgewichts beobachtet werden.

Nimmt man an, dass ein $[\text{Cl}_5\text{NbNSCl}_2]^-$ -Addukt als kinetisch kontrolliertes Produkt existiert und sich nur bei höheren Temperaturen unter Chloridübertragung $[\text{NbCl}_6]^-$ und NSCl ausbildet, so sollte bei tiefen Temperaturen das gewünschte Produkt zu beobachten sein. Daher wurde die Reaktion von NbCl_5 (**19**) und dem NSCl_2^- -Anion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockeneisbad durchgeführt.

Bei dieser Reaktion lässt sich im Tieftemperatur ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$) ^{14}N -NMR-Spektrum neben dem Edukt ein neues Signal bei $\delta = 197$ ppm bis 201 ppm (je nach Temperatur variiert sowohl die Verschiebung als auch die Schärfe des Signals) erkennen. Dieses Signal kann dem SN^+ -Kation zugeordnet werden. Ein Raman-Spektrum bei RT zeigt wieder die bekannten Signale des $[\text{NbCl}_6]^-$. Nach längerem Warten verschwindet das NMR-Signal bei $\delta = 201$ ppm. Vermutlich liegt aufgrund der schlechteren Löslichkeit von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ ein Überschuss an NbCl_5 bei tiefen Temperaturen vor. Beim langsamen Auftauen auf Raumtemperatur bilden sich feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von **23** (Abbildung C9). Aufgrund des Auftretens von SN^+ in Lösung und bei tiefen Temperaturen ist die Ausbildung von NSCl und $(\text{NSCl})_3$ thermodynamisch vermutlich ungünstiger. Erst beim Auftauen reagiert das NS^+ -Kation mit NbCl_6^- zu NSCl und NbCl_5 und entsprechend Gleichung C8 zu **23**.

Neben dem Auftreten der Edukte **24** und **25** wurde, wie oben schon erwähnt, bei der Umsetzung mit NbCl_5 der mit dem $(\text{SN})_2$ -Ring verbrückte zweikernige Nb-Komplex (**23**) erhalten. Dieser Komplex wurde durch ein Raman-Spektrum und eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert. Das Auftreten dieses Komplexes wurde von K. Dehnicke *et. al* bei der Umsetzung von NbCl_5 mit $(\text{NSCl})_3$ beobachtet, bisher jedoch nur durch ein IR-Spektrum charakterisiert. Ein möglicher Weg zur Bildung dieser Art von Komplexen wurde schon in Gleichung C8 aufgeführt (s.o.).

Neben der direkten Umsetzung von NSCl_2^- (Gleichung C10) wurde auch versucht, über die Bildung von NbCl_5NSCl und anschließender Umsetzung mit $[\text{PPh}_4]^+\text{Cl}^-$ zu dem gewünschten Produkt zu kommen (Gleichung C11).



Das Addukt $\text{NbCl}_5\cdot\text{NSCl}$ reagiert bei Zusatz von Chloridanionen mit Abspaltung des NSCl -Liganden. Dabei bildet sich das freie Monomer NSCl und der $[\text{NbCl}_6]^-$ -Komplex. Diese Reaktion konnte mittels ^{14}N -NMR- und Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren zeigen Verschiebungen bei $\delta = 330$ (NSCl) sowie mit geringer Intensität bei $\delta = -259$ ($(\text{NSCl})_3$) aus entsprechendem Gleichgewicht. Die Raman-Spektren weisen neben den *peaks* des Tetraphenylphosphoniums noch drei Banden bei $\nu = 377 \text{ cm}^{-1}$, 347 und 178 auf, welche eindeutig dem Hexachloroniobat zugeschrieben werden können. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Dehnicke et. al.^[52b,53]

C3.3.1 Kristallstrukturanalyse von $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$ (**23**)

Der Niob-Komplex $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$ (**23**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die $(\text{SN})_2$ -Ringe der zwei unabhängigen Moleküle stehen fast senkrecht zueinander (88.75°). Die Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **23** und die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang aufgeführt. In Tabelle C8 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Tabelle C8 Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23**.

Nb(1)–Cl(1)	2.243(13)	Nb(2)–N(2)	2.21(2)
Nb(1)–N(1)	2.28(2)	Nb(2)–Cl(7)	2.30(2)
Nb(1)–Cl(4)	2.30(2)	Nb(2)–Cl(9)	2.31(2)
Nb(1)–Cl(2)	2.31(2)	Nb(2)–Cl(8)	2.31(1)
Nb(1)–Cl(3)	2.31(1)	Nb(2)–Cl(10)	2.357(13)
Nb(1)–Cl(5)	2.359(14)	Nb(2)–Cl(6)	2.243(13)
S(1)–N(1)	1.632(13)	S(2)–N(2)	1.645(13)
S(1)–N(2)	1.639(9)	S(2)–N(1)	1.648(10)
Cl(1)–Nb(1)–N(1)	179.1(3)	S(1)–N(1)–Nb(1)	133.1(5)
N(1)–Nb(1)–Cl(4)	84.6(3)	S(2)–N(1)–Nb(1)	132.4(5)
N(1)–Nb(1)–Cl(3)	77.7(2)	N(1)–S(1)–N(2)	86.0(5)
Cl(1)–Nb(1)–Cl(4)	94.8(2)	N(2)–S(2)–N(1)	85.3(4)

Wie aus Abbildung C13 ersichtlich, ist jedes Niob-Atom oktaedrisch von fünf Chloroliganden und einem Stickstoffatom des (SN)₂-Ringes umgeben. Der Oktaeder ist aufgrund von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Chlor-Atomen und den Schwefel-Atomen stark verzerrt. Die intra- und intermolekularen Abstände (3.084 bis 3.542 Å) liegen deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von Chlor und Schwefel ($r(\text{S})_{\text{vdW}} = 1.8 \text{ \AA}$, $r(\text{Cl})_{\text{vdW}} = 1.81 \text{ \AA}$).^[5b,58,99] Die äquatorialen Chloroliganden neigen sich zum Schwefel der (SN)₂-Ringe und bilden Winkel von 77.6° bis 85.8° zwischen den Stickstoff-Atomen und den Niob-Atomen. Der Mittelwert der axialen Chlor-Niob-Abstände liegt mit 2.241 Å deutlich unter dem Mittelwert der äquatorialen Chlor-Niob-Abstände von 2.322 Å. Dies kann zum einen durch die starken Cl-S-Wechselwirkungen und zum anderen durch den möglichen *trans*-Einfluß der Stickstoff-Atome erklärt werden.

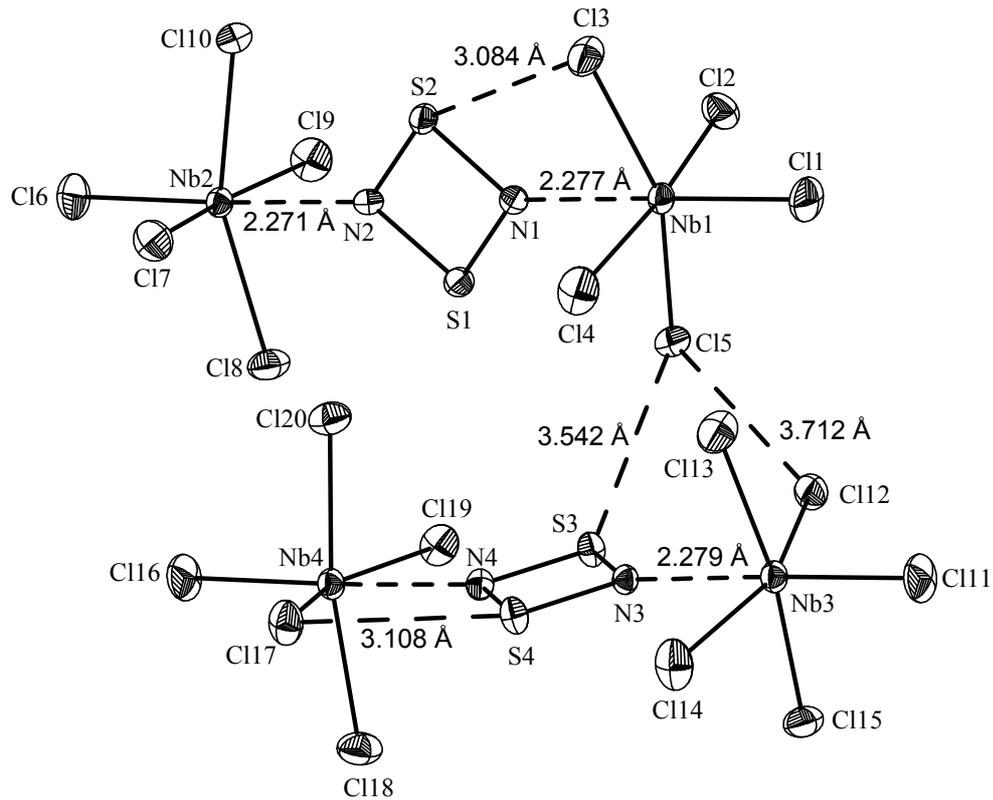


Abbildung C13 Molekülstruktur von **23**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

Der (SN)₂-Ligand ist planar. Die NbCl₅-Einheiten sind zwischen 17 und 20° gegeneinander verdreht (Abbildung C14). Ein Komplex analoger Struktur wurde 1969 mit Antimon als Zentralatom publiziert.^[59]

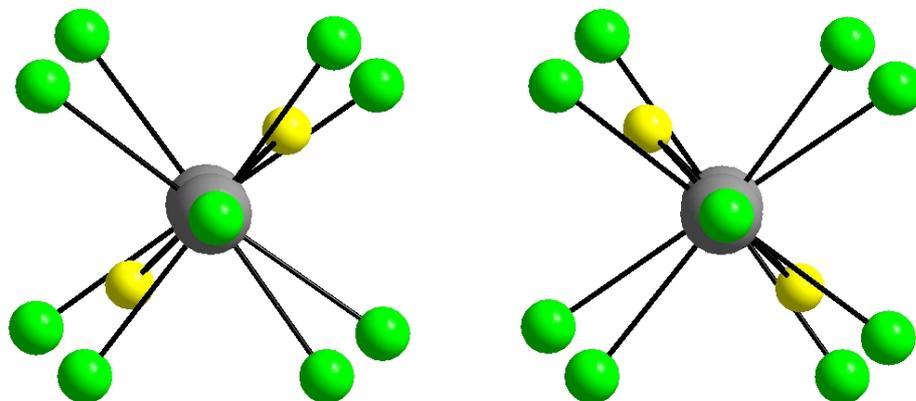


Abbildung C14 Ansicht von **23** entlang der Nb-Nb-Achse.

C3.4 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen der Umsetzung des NSCl_2^- -Anions mit verschiedensten Übergangsmetallkomplexen kann folgendes geschlossen werden:

- (i) die Chloro-Liganden des NSCl_2^- -Anions sind, wie schon aus den Rechnungen und Strukturdaten in Kapitel C1 hervorgeht, sehr schwach an den Schwefel gebunden, wodurch eine Cl^- -Abstraktion begünstigt wird.
- (ii) keiner der verwendeten Übergangsmetallkomplex ist in der Lage, das NSCl_2^- -Anion ohne Zersetzung zu stabilisieren;
- (iii) die Reaktion mit Übergangsmetallchloriden forciert die Zersetzung des NSCl_2^- -Anions zu S_2N_2 , $\text{S}_3\text{N}_2^{2-}$ bzw. S_4N_4 und Cl_2 .

Das Reaktionsverhalten des NSCl_2^- -Anions entspricht aufgrund der leichten Cl^- -Abstraktion in vielen Fällen dem Verhalten der Chemie des $\text{NSCl}/(\text{NSCl})_3$ -Gleichgewichtes.

C4 Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit elementarem Schwefel

Ziel dieser Versuche ist es, herauszufinden, ob das Thiazylchlorid in der Lage ist, sich an den Ring des elementaren Schwefels anzulagern bzw. ihn aufzubrechen. Die Versuche werden sowohl mit 1:1 Stöchiometrie als auch mit deutlichem Schwefelüberschuß durchgeführt. Es zeigt sich allerdings, dass das Thiazylchloridanion nicht elektrophil genug ist, um den Schwefelring anzugreifen. Zieht man die Reaktionslösung im Vakuum trocken und misst ein Raman-Spektrum, so ergeben sich ausschließlich die Signale des Eduktes sowie zusätzlich drei Banden, die eindeutig dem elementaren Schwefel zugeordnet werden können. Im ^{14}N -NMR-Spektrum zeigen sich neben dem Signal des Eduktes NSCl_2^- bei $\delta = 152$ noch sehr geringe Mengen an S_4N_4 ($\delta = -258$). Die sehr schwachen Signale bei $\delta = -57$, sowie $\delta = -127$ könnten zum einen zum S_2N_2 und vermutlich einer Zwischenstufe zum S_4N_4 zugeordnet werden. Die Signale nehmen etwas zu, wenn mit Schwefelüberschuss gearbeitet wird. Kristalle konnten bisher leider nicht erhalten werden, um diese Produkte genauer zu identifizieren. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Schwefel nur die Zersetzung des NSCl_2^- -Anions etwas beschleunigt.

D Pseudohalogenchemie des *s*-Triazins

D1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die Chemie der Halogen- und Pseudohalogen-Triazine wird seit mehr als 100 Jahren sowohl in der organischen wie auch in der anorganischen Chemie intensiv erforscht. Ein Grund für das große Interesse an der Chemie ist die große Vielfalt an Verbindungen und deren weitreichenden technischen Einsatzmöglichkeiten. Die Anwendungen erstrecken sich, um nur einige zu nennen, von der Polymerchemie (X = NCO, NCS) über die Chemie der Sprengstoffe (X = N₃) bis hin zur Verwendung in der Schädlingsbekämpfung und Farbstoffindustrie (X = NCS, Cl, F).^[60]

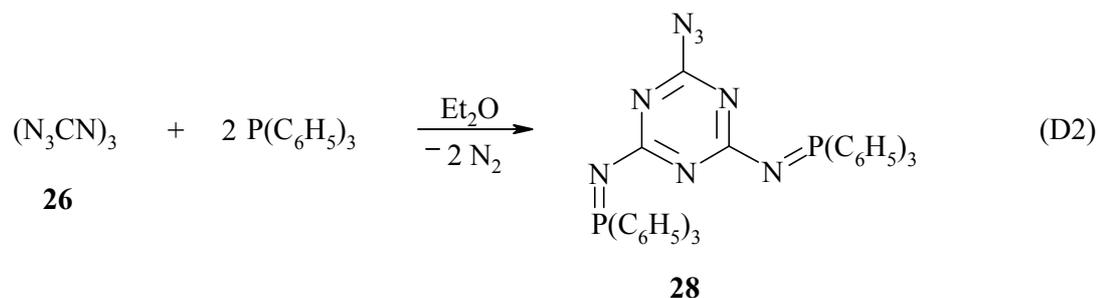
D2 Reaktion von 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin mit Triphenylphosphan

D2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Bei der Untersuchung der Reaktion von Phenylazid mit Triphenylphosphan in Ether postulierten Staudinger und Meyer^[61] die Bildung eines instabilen Phosphazids als nicht isolierbare Zwischenstufe. Diese Zwischenstufe wandelt sich unter spontaner Stickstoffabgabe in das stabile Triphenylphosphanophenylimin um (Gleichung D1).



W. Kesting^[62] untersuchte 1907 erstmals die Reaktion von Cyanurazid (2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin) mit Triphenylphosphan. Seit dieser Zeit besteht ein beachtliches Interesse an der Reaktivität und dem explosiven Charakter von Cyanurazid (**26**) und seinen Derivaten.^[63] Von Kesting wurde die Bildung von 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)-6-azido-1,3,5-triazin (**28**) vorgeschlagen, obwohl das Produkt, ungeachtet der Azidgruppe, weder Hitze- noch Schlagempfindlichkeit zeigte (Gleichung D2).



Es ist bekannt, dass Azidgruppen, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, mit zu diesem benachbarten Stickstoffatomen spontan zu Tetrazolen cyclisieren können. Im überwiegenden Teil der Fällen liegt ein Gleichgewicht zwischen Tetrazol- und Azidform vor. Diese von Huisgen als 1,5-dipolare Cyclisierung^[64] definierte Azid-Tetrazol-Isomerisierung ist und war Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen.^[65] Nach Huisgen gelten unter anderem folgende Regeln für Cycloadditionen:

- (i) Cycloadditionen sind Ringschlüsse, bei denen die Zahl der σ -Bindungen erhöht wird.
- (ii) Cycloadditionen sind nicht mit der Eliminierung kleiner Moleküle oder Ionen verbunden. Das Cycloaddukt entspricht der Summe der Komponenten.
- (iii) Cycloadditionen vollziehen sich ohne Aufbrechung von σ -Bindungen.
- (iv) Cycloadditionen können intramolekular ablaufen, wenn eine Molekel die nötigen funktionellen Gruppen beherbergt.

Das Azid-Tetrazol-Gleichgewicht ist sowohl in Lösung als auch in der Schmelze bekannt und wurde eingehend untersucht.^[66] Die Lage des Gleichgewichts ist sehr stark von der Art des Lösemittels, der Temperatur und der Natur der Substituenten abhängig.^[67] Die bei der Ringschlußreaktion auftretende Umverteilung der Elektronendichte wurde schon von mehreren Forschungsgruppen diskutiert.^[68]

D2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die bei der Reaktion von Triphenylphosphan mit **26** möglichen Gleichgewichte zwischen den Tetrazolen und den Aziden ergeben sich aus Abbildung D1. Die Untersuchung dieses Gleichgewichts zeigte, dass die auftretenden Reaktionsprodukte stark abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte sind. Entsprechend der Stöchiometrie konnten die Produkte 2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (**29**), 2-Triphenylphosphanimino-4-azido-tetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (**31**) und 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (**32**) isoliert werden.^[60a, b]

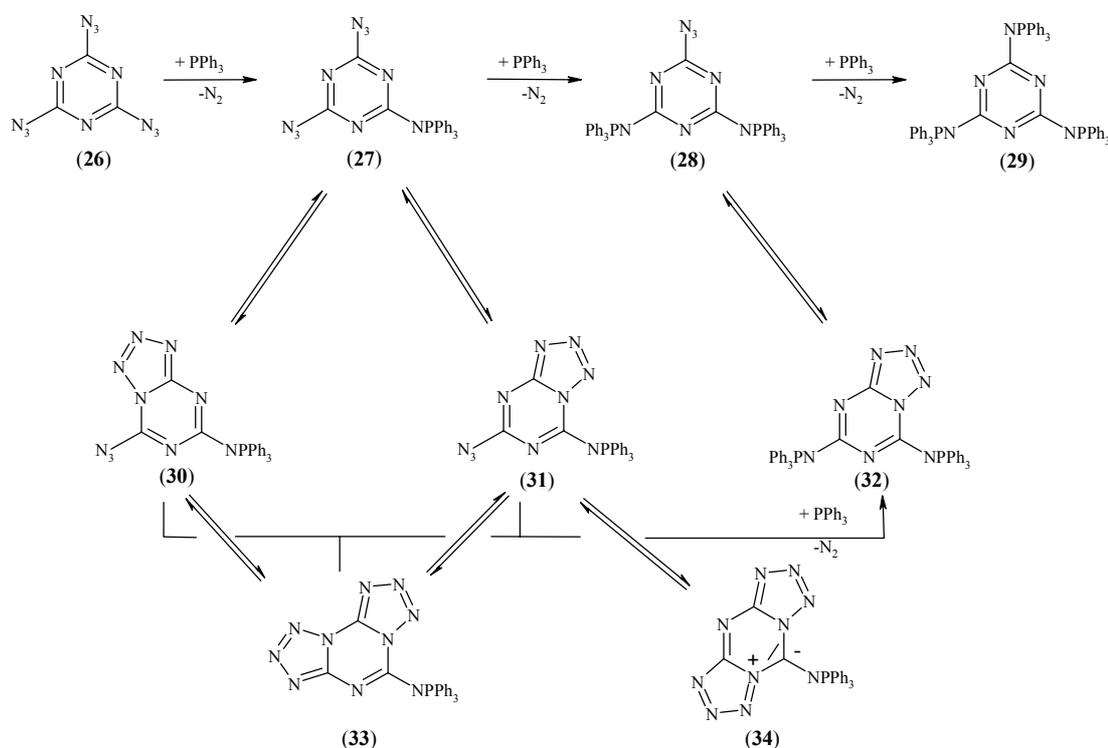


Abbildung D1 Reaktionsdiagramm von PPh_3 mit **26** und die Gleichgewichte zwischen den Tetrazol- und Azidisomeren.

Bei der Zugabe von einem Äquivalent Triphenylphosphan zu einer Lösung von **26** in Ether bildet sich ein gelb-grünes Intermediat. Diese farbige Zwischenstufe wird dem nicht zu isolierenden Phosphazid ($\text{R}-\text{NNN}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, mit $\text{R} = \text{Diazidotriazin}$) zugeschrieben. Das gebildete Phosphazid reagiert sofort unter Stickstoffabgabe weiter zum Monophosphaniminodiazid (**27**). *Ab-initio*-Rechnungen ergaben eine exotherme Reaktion mit $\Delta E[\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})/\text{PM3}] = -72 \text{ kcal mol}^{-1}$. ^{31}P -NMR-

Messungen legen die teilweise Umwandlung des Azids in die Tetrazolisomere **30** und **31** nahe, wobei die Bildung von **30** auf Grund der durchgeführten Rechnungen wahrscheinlich geringer ist als die von **31**, da dieses um ca. $7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(d)//PM3) stabiler ist. Die Ringbildung **27** \rightarrow **31** repräsentiert eine „echte“ Gleichgewichtsreaktion mit $K_{\text{exp}}(298 \text{ K, CDCl}_3) = 2.6$, siehe auch Kapitel Tetrazol vs. Azid und Tabelle D1). Abhängig vom Niveau der Rechnungen ergibt sich eine freie molare Enthalpie von $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\Delta E[\text{B3LYP/6-31G(d)}] = -0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta E[\text{B3LYP/6-31G(d)//PM3}] = 1.31 \text{ kcal mol}^{-1}$), die in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten aus ^{31}P -NMR-Messungen von $-0.57 \text{ kcal mol}^{-1}$ steht.^[69,70]

Aufgrund der IR- und Ramandaten wurde bei **31** auf das Vorliegen einer Azidgruppe im Molekül geschlossen (2146 cm^{-1} (Raman, $\nu_{\text{as-N}_3}$) und 2150 cm^{-1} (IR, $\nu_{\text{as-N}_3}$, stark)). Die Untersuchung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen ergaben eindeutig das Vorliegen von **31** im Festkörper. Löst man festes **31** in CDCl_3 , so zeigt das NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältniss von 2.6 zu 1 (Tetrazol : Azid).

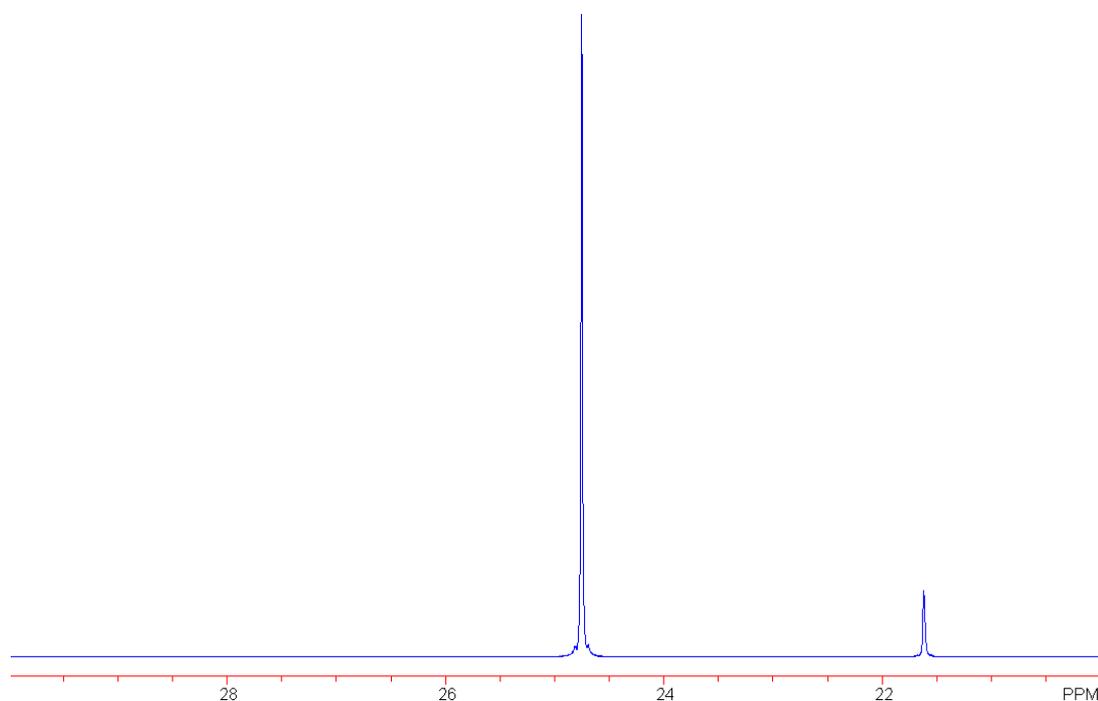


Abbildung D2 ^{31}P -NMR-Spektrum von **31** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Diese zwei Signale lassen sich dem Gleichgewicht zwischen dem Tetrazolisomer **31** und dem Azidisomer **27** zuordnen. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 25°C auf 60°C verschiebt sich das Verhältnis der zwei Signale bei $\delta = 24.7$ und $\delta = 21.6$ auf 1.4 :1. Kühlt man die Probe anschließend wieder auf 25°C, so stellt sich wieder das ursprüngliche Verhältnis ein. Diese Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur wurde in der Literatur schon eingehend diskutiert.^[65,67,71] Die weitere Temperaturabsenkung auf -50°C führt zu einer Intensitätsabnahme des Azids und schließlich zur Fällung des weniger gut löslichen Tetrazols (**31**). Die Spaltung des Tetrazolrings ist im allgemeinen ein endothermer Prozess, der den Anstieg der Azidkonzentration bei höheren Temperaturen erklärt.^[67,72]

Neben der Temperaturabhängigkeit ist das Gleichgewicht auch stark von der Polarität des Lösemittels abhängig. Polare Lösemittel begünstigen die Tetrazolform, nicht polare Lösemittel die Azidform. Die Zuordnung der ³¹P-, ¹⁵N-, und ¹³C-NMR-Signale wurde durch Messungen in [D6]DMSO und dem Vergleich mit umfangreichen, jedoch z. T. widersprüchlichen, Literaturangaben^[73] möglich, da in DMSO das Tetrazol in sehr großem Überschuss vorliegt (Abbildung D2). Das Intensitätsverhältnis liegt bei 56 zu 1 und ist mit weiteren NMR-Daten in Tabelle D1 und D2 aufgeschlüsselt.

Die ³¹P-Resonanz wird beim Ringschluß bei tieferem Feld beobachtet (Tabelle D1). Es konnten im NMR-Spektrum keine der möglichen Gleichgewichte zwischen **31**, **33** und **34** beobachtet werden.

Diese Resultate stehen im Einklang mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen (**31** a **33** $\Delta E[\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})/\text{PM3}] = 6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; **31** a **34** $\Delta E[\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})/\text{PM3}] = 19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabelle D1 ^{31}P -NMR-Verschiebungen in CDCl_3 .

Verbindung	δ ^[a]	rel. Intensität
PPh_3	-4.6	–
31 ^[b]	24.7	2.6
27 ^[b]	21.6	1
31 ^[c]	24.9	56
27 ^[c]	21.1	1
32	21.1	5
32	16.7	5
28	15.7(br)	1
29	12.3	–

^[a] 25°C.

^[b] Temperaturabhängiges ^{31}P -NMR-Experiment: 60°C 1.4:1; 50°C 1.6:1; 40° 1.8:1; 30° 2:1; 20° 2.6:1; 10° 2.9:1; 0°C 2.9:1 und -10° 3:1 (bei tieferen Temperaturen bildet sich ein Niederschlag).

^[c] Temperaturabhängiges ^{31}P -NMR-Experiment: 30°C 50:1; 50°C 36:1; 80°C 12:1; 120°C 6:1; 150°C 5:1 in [D6]DMSO.

Gibt man zwei Äquivalente Triphenylphosphan zu **26**, so sollte sich nach dem Reaktionsschema und der berechneten exothermen Reaktion **28** oder **32** bilden ($\Delta E[\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})/\text{PM3}] = -66 \text{ kcal mol}^{-1}$). Aus den drei Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 21.1, 16.7$ und 15.7 , Intensitätsverhältnis 5:5:1 (Tetrazol/Tetrazol/Azid, Tabelle D1) lässt sich auf die Bildung eines Azid-Tetrazol-Gleichgewichts zwischen **28** und **32** schließen. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ergaben die theoretischen Berechnungen ein bei $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle D3; *cf.* $\Delta_{\text{exp}}G_{298} = -0.95 \text{ kcal mol}^{-1}$; $K_{\text{exp}}(298 \text{ K}, \text{CDCl}_3) = 5$) liegendes Gleichgewicht zwischen Azid und Tetrazol. Im Festkörper konnte wie beim Gleichgewicht **27** a **31** nur das Tetrazolisomer **32** und nicht das Azid **28** isoliert werden.^[60b]

In Lösung wurde keine weitere Reaktion bei Zugabe von Triphenylphosphan beobachtet. Das dreifachsubstituierte Produkt **29** kann nur aus einer Schmelze von **32** mit überschüssigem Triphenylphosphan erhalten werden.

Tabelle D2 ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Resonanzen^[a] von **31** (δ in ppm, [D6]DMSO).

	$^{13}\text{C} / ^{15}\text{N}^{[b]}$		$^{13}\text{C} / ^{15}\text{N}^{[b]}$
N1	-266.3 (d, $^1J_{\text{NP}} = 32.5$ Hz)	N9/N10	-142.5 -144.2
N2	-181.2 (d, $^3J_{\text{NP}} = 6.5$ Hz)	C19	151.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz)
N3	-192.4	C20	162.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz)
N4	-79.1	C21	158.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz)
N5	17.0	1C _{phenyl}	124.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.6$ Hz)
N6	-35.1	2C _{phenyl}	129.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz)
N7	-151.1 (d, $^3J_{\text{NP}} = 11.2$ Hz)	3C _{phenyl}	132.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz)
N8	-265.4	4C _{phenyl}	133.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz)

^[a] Nummerierung der Atome siehe Abbildung D6.

^[b] Zuordnung anhand von Literaturdaten.^[73a]

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, wie erwartet, nur eine Resonanz bei $\delta = 12.3$. 2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (**29**) kann als Trimer von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNCN}$ ($\delta = 23.1$)^[74] angesehen werden. Die geringen Verschiebungsunterschiede der gemessenen Verbindungen zeigen, dass die alleinige Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren nur wenig geeignet ist, um anhand der Verschiebungen auf die Struktur der hier diskutierten Verbindungen zu schließen. Eine genaue Zuordnung ist nur in Kombination mit ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Messungen möglich. Die quantenmechanischen Rechnungen ergaben auch beim dritten Reaktionsschritt eine exotherme Reaktion ($\Delta E[\text{B3LYP}/6-31\text{G}(\text{d})/\text{PM3}] = -53 \text{ kcal mol}^{-1}$). Aufgrund der sehr drastischen Reaktionsbedingungen kann bei der Bildung von **29** auf eine sehr große Reaktionsbarriere geschlossen werden. Die Bildung von **29** im Festkörper konnte, neben der Charakterisierung durch NMR-, Raman- und IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Molekülpeak), auch durch eine Kristallstrukturbestimmung an Einkristallen bestätigt werden (Abbildung D6).

D2.3 Konformationsanalyse

Die Strukturen von **26-34** wurden mit semiempirische Rechnungen auf PM3-Niveau bestimmt und anschließend eine *single point* Rechnung unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP / 6-31G (d, p) durchgeführt, um die thermodynamischen Daten und die Stabilität aller in Abbildung D1 angegebenen Verbindungen abzuschätzen. Die Verbindungen **26**, **29**, **31** und **32** konnten isoliert und charakterisiert werden. Da sich alle Moleküle von **26** ableiten, müssen verschiedene Konformere und Isomere berücksichtigt werden. Für **26** ergeben sich acht mögliche Konformere, von denen jedoch aufgrund der Symmetrie nur zwei nicht äquivalente Konformationen übrig bleiben. Bei den Rechnungen wurden alle terminalen N-Atome der Azidgruppe, die in *cis*-Position zum C-Atom des Rings standen, in die *trans*-Position optimiert. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den experimentellen Daten wider. Es bleiben also nur zwei zu berücksichtigende Konformere für **26**. Dieser *cis-trans*-Wechsel ergab sich für alle hier berechneten Verbindungen. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten und eine systematische Ordnung der vielen Isomere zu erlauben, wird ein Modell entsprechend Abbildung D3 eingeführt. Die Ergebnisse der Konformationsanalyse sind in Tabelle D3 zusammengefasst.

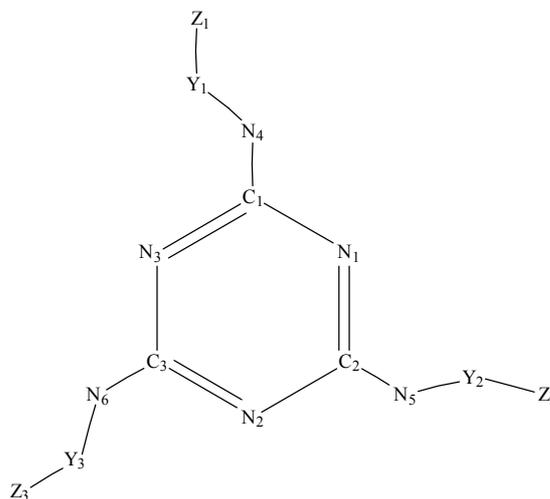


Abbildung D3 Modell für die Zuordnung der verschiedenen Atome in der von **26** abgeleiteten Verbindungen. Diese Anordnung entspricht ttt (Y1 *trans* zu N1, Y2 *trans* zu N2, Y3 *trans* zu N3; Z1, Z2 und Z3 wurden immer in *trans*-position zu C1, C2 und C3 gefunden).

Tabelle D3 Relative (kcal mol⁻¹) und absolute Energien (a.u.) (B3LYP/6-31G(d)//PM3).

		Äquivalent zu	E _{tot} (B3LYP/6-31G(d,p)//PM3)	E _{rel}	
26					
a	ttt	ccc	-771.137924	0.00	
b	ttc	ctc, tct, cct, ctt, tcc	-771.137114	0.51	
27 ^[a]					
a	ttt	ccc	-1698.010963	0.00	
b	ttc	cct	-1698.007812	1.98	
c	ctc	ctt	-1698.009973	0.62	
d	tcc	tet	-1698.008109	1.79	
Reaktion	26a + PPh ₃ → 27a + N ₂			ΔE =	-71.8
28 ^[b]					
a	ttt	ccc	-2624.874643	0.00	
b	tcc	ctt	-2624.871368	2.06	
c	ttc	ctc	-2624.870263	2.75	
d	tct	cct	-2624.849263	15.91	
Reaktion	27a + PPh ₃ → 28a + N ₂			ΔE =	-65.9
29					
a	ttt	ccc	-3551.717605	0.00	
b	ttc	ctc, tct, cct, ctt, tcc	-3551.697495	12.61	
Reaktion	28a + PPh ₃ → 29a + N ₂			ΔE =	-52.9
30 ^[a]					
a	ttt		-1697.997036	0.00	27a 8.74
b	ttc		-1697.989618	4.76	13.39
c	ctc		-1697.989452	4.65	13.50
d	ctt		-1697.993354	2.31	11.05
31 ^[a]					
a	ccc		-1698.008867	0.00	27a 1.31
b	tcc		-1698.006438	1.52	2.84
c	tct		-1697.998893	6.26	7.57
d	cct		-1697.998575	6.46	7.77
32 ^[c]					
a	ttt	ccc	-2624.874517	0.00	28a 0.08
b	tcc	ttc	-2624.841054	16.37	16.45
c	ctc	tet	-2624.853988	12.88	12.96
33 ^[d,e]					
	ttt	ccc	-1697.998572		27a 7.78
34 ^[d]					
	ttc	ctc	-1697.977253		27a 21.15

^[a] Azidgruppe gebunden an C1, NPh₃ gebunden an C3.

^[b] Azidgruppe gebunden an C1.

^[c] NPh₃ gebunden an C1 und C3; ttc (ctc) repräsentiert kein stabiles Isomer und wird zu ttt optimiert.

^[d] NPh₃ gebunden an C1.

^[e] Konformer ctt (Äquivalent zu tcc) besitzt kein Minimum.

D2.4 Tetrazol vs. Azid

Die Azidsubstituenten in den Verbindungen **27**, **28**, **30** und **31** sind in der Lage, ein benachbartes N-Atom des Triazinrings unter Ausbildung eines Tetrazolringsystems

anzugreifen (Abbildung D1). Wie auch Berechnungen der Mulliken-Partialladungen (Tabelle D4) ergaben, sollte elektrostatisch gesehen keine Ringschlußreaktion eintreten. Das terminale N-Atom der Azidgruppe und die N-Atome im Triazinring tragen relativ große negative Ladungen und sollten sich dementsprechend abstoßen. Dass es trotzdem zu einer Isomerisierung zum Tetrazolring kommt, kann nur durch eine π -Stabilisierung des Triazin-Tetrazol-Ringsystems erklärt werden. Aus diesem Grunde sind solche 1,5-dipolaren Cyclisierungen nicht elektrostatisch gesteuert, sondern orbitalkontrolliert (Abbildung D4).

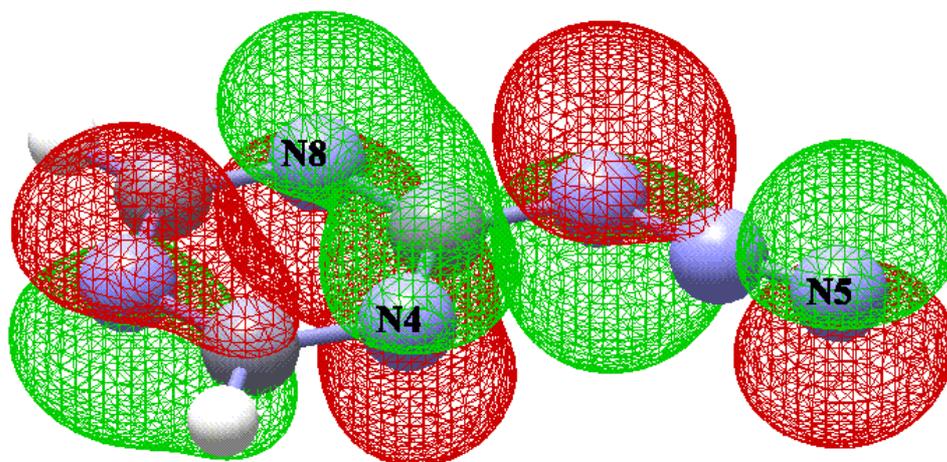


Abbildung D4 Darstellung des HOMOs für das Wasserstoffderivat von **28**.

Die Rechnungen zeigen, dass bei der Einführung einer Triphenylphosphangruppe die Bindung zwischen C und N stärker polarisiert wird, also der Kohlenstoff eine größere positive Ladung bekommt und der Stickstoff eine größere negative Ladung trägt. Ebenso wird mehr Elektronendichte auf das terminale N-Atom der Azidgruppe transferiert. Ein elektrostatischer Angriff wird durch diese stärkere Polarisierung noch unwahrscheinlicher. Die Einführung des zweiten Triphenylphosphanmoleküls erhöht diesen Polarisierungseffekt und die damit verbundene Abstoßung noch weiter ($N_{\text{term,azid}}$ vs. N_{ring} ; **26**: $-0.27e$ vs. $-0.29e$; **27**: $-0.33e$ vs. $-0.34e$; **28**: $-0.36e$ vs. $-0.38e$; Tabelle D4).

Tabelle D4 Mulliken-Partialladungen (in e)^[a] von **26**.

	C1	N1	C2	N2	C3	N3	N4	N5	N6	Y1	Y2	Y3	Z1	Z2	Z3
(1)ttt	+0.22	-0.29	+0.22	-0.29	+0.22	-0.29	-0.42	-0.42	-0.42	+0.75	+0.75	+0.75	-0.27	-0.27	-0.27
(2)ttt	+0.23	-0.34	+0.23	-0.36	+0.28	-0.35	-0.43	-0.44	-0.74	+0.77	+0.77	+2.23	-0.33	-0.32	-0.58
(3)ttt	+0.23	-0.40	+0.28	-0.42	+0.29	-0.38	-0.45	-0.76	-0.75	+0.78	+2.19	+2.20	-0.36	-0.58	-0.58
(4)ttt	+0.30	-0.45	+0.29	-0.44	+0.28	-0.44	-0.78	-0.76	-0.77	+2.17	+2.17	+2.18	-0.59	-0.59	-0.59
(5)ttt	+0.17	+0.10	+0.02	+0.12	+0.27	-0.29	-0.42	-0.23	-0.73	+0.76	+0.06	+2.25	-0.28	-0.17	-0.59
(6)ccc	+0.23	-0.28	-0.02	+0.10	+0.25	-0.37	-0.44	-0.18	-0.75	+0.76	+0.03	+2.30	-0.30	-0.16	-0.61
(7)ttt	+0.25	+0.09	+0.02	-0.39	+0.28	-0.40	-0.77	-0.25	-0.75	+2.26	+0.03	+2.21	-0.59	-0.19	-0.60
(8)ttt	+0.24	+0.14	-0.13	+0.17	-0.01	-0.32	-0.75	-0.11	-0.19	+2.32	+0.01	+0.04	-0.61	-0.11	-0.14
(9)ttc	+0.26	+0.05	-0.01	-0.10	+0.03	+0.00	-0.76	-0.18	-0.22	+2.42	+0.05	+0.11	-0.64	-0.18	-0.35

^[a] Siehe Abbildung D3.

Obwohl anzunehmen ist, dass die abstoßenden Kräfte stärker werden, ist die Ringschlußreaktion im Vergleich zu Verbindung **26**, bei der nur die Azidform existiert, in den Staudingerprodukten leichter. Durch die Einführung der Triphenylphosphangruppe wird Elektronendichte in das Ringsystem transferiert. Die Menge an umverteilter Elektronendichte steigt von **27** über **28** zu **29** mit der Anzahl der eingeführten Triphenylphosphangruppen an (**27**: 0.25e; **28**: 0.34e; **29**: 0.40e).

Durch die Ringbildung ändert sich die Ladungsverteilung im Triazin-Ringsystem extrem. Das terminale N-Atom der Azidgruppe wird im Tetrazolring positiver, wohingegen das C-Atom im Tetrazolring eine beachtliche Menge an Elektronendichte bekommt und somit weniger positiv wird (Partiellladung von C2 siehe Tabelle D4). Dies bedeutet, dass Elektronendichte vom Triazinring in die *Azidgruppe* des Tetrazolrings verschoben wird ((**30**): 0.40e; (**31**): 0.32e; (**32**): 0.41e; (**33**) 0.21e). Diese Ladungsumverteilung scheint der Grund dafür zu sein, dass die Einführung der Triphenylphosphangruppen so wichtig für die Ringbildung ist und die verbleibenden C-N-Bindungen stärker polarisiert werden.

Um mehr über den Einfluss der Triphenylphosphangruppen zu erfahren und einen Einblick in die Kinetik und die Thermodynamik der Gleichgewichte **27** a **31** und **28** a **32** zu bekommen, wurden für **26** Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d) Niveau volloptimiert durchgeführt. Die berechneten Strukturen der unterschiedlichen Isomere von **26** und mögliche Cyclisierungsprodukte sind in Abbildung D4 aufgeführt. Für **26** wurden zwei verschiedene Strukturen **TR1** und **TR2** gefunden. Alle Strukturen sind planar und repräsentieren ein Minimum auf der Potentialenergiefläche. Da die Azidgruppen in der Ringebene liegen, wird eine bessere Delokalisation der π -Elektronendichte über das ganze Molekülgerüst erreicht.^[75] Die am stärksten ins Gewicht fallenden Struktur-Veränderungen bei der Cyclisierung sind das Abwinkeln der Azidgruppe um ca. 58° und die Zunahme der N-N-Bindungslängen der terminalen Azidstickstoffatome um ca. 0.16 Å. Interessanterweise zeigt sich, dass alle abgeleiteten Strukturen von **26a** (**TR1a** und **TR2a**) stabiler sind als solche von **26b** (**TR1b** und **TR2b**; Tabelle D5).

Eine mögliche Cyclisierung für **26** wurde bisher nicht experimentell untersucht.^[76] Bei der Cyclisierung von **26** würden die Strukturen **TR1a** oder **TR1b** gebildet werden (Tabelle D5, Abbildung D5). Die Rechnungen zeigen, dass die möglichen Cyclisierungsreaktionen (**26a** a **TR1a**; **TR1a** a **TR2a** und **TR2a** a **TR3**) von **26**,

im Gegensatz zu den Gleichgewichten **27 a 31** und **28 a 32**, mit einer Aufnahme von 8 bis 11 kcal mol⁻¹ endotherm sind und Gleichgewichtskonstanten von ca. 10⁻⁸ bis 10⁻¹¹ besitzt (Tabelle D5). Durch die Integration geeigneter NMR-Signale konnten für die Gleichgewichte **27 a 31** und **28 a 32** die Gleichgewichtskonstanten und die freien molaren Enthalpien abgeschätzt werden. Die experimentellen Gleichgewichtskonstanten von 2.6 für **27 a 31** und 5.0 für das Gleichgewicht **28 a 32** stehen in gutem Einklang mit den berechneten Werten von 0.1 und 0.9 (B3LYP/6-31G(d)//PM3, Tabelle D5).^[69,70]

Die Gleichgewichtskonstante für **27 a 31** weicht mit einem Wert von 1.5 weniger von den experimentellen Werten ab (B3LYP/6-31G(d) (volle Optimierung)). Es ist leider aus Rechenzeitgründen nicht möglich, dieses hohe Niveau auch zur Berechnung der Moleküle **28**, **29** und **32** anzuwenden. Die großen Unterschiede zwischen den Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte **26a a TR1a** und **27 a 31 (28 a 32)** zeigen sehr schön den Einfluß der Triphenylphosphangruppen als tetrazolstabilisierende Gruppen. Elektronendonatoren wie Triphenylphosphan begünstigen den Ringschluß und stabilisieren gleichzeitig die Tetrazolform.^[77]

Als nächstes wurde die Aktivierungsbarriere der Cyclisierung untersucht.^[78] Es gibt mehrere Faktoren, die die Höhe der Aktivierungsbarriere bei einer 1,5-diploaren Cyclisierung bestimmen:

- (i) die ungünstige Ladungsverteilung (Elektrostatische Abstoßung, Tabelle D4) mit einer negativen Ladung am γ -Stickstoff (terminal) der Azidgruppe und am N-Atom des Rings,
- (ii) die Winkelung der Azideinheit von 171° auf 113° (Abbildung D5) und
- (iii) eine Ladungsumverteilung beim Ringschluß

Dies steht im Einklang mit den berechneten Aktivierungsbarrieren der Cyclisierung zum Endprodukt **TR3**. Für den ersten Ringschluß muss eine Barriere von 23 (**TR1a**), für den zweiten Ringschluß 21 (**TR2a**) und für den letzten Ringschluß (**TR3**) eine Aktivierungsbarriere von 18 kcal mol⁻¹ überwunden werden. Durch die Einführung einer PPh₃-Gruppe wird die Barriere leicht auf 20 kcal mol⁻¹ abgesenkt (**27a a 31a** Isomerisierung). Da keine experimentellen Daten zur Verfügung standen, kann nur der Vergleich mit ähnlichen Reaktionen herangezogen werden. Diese stimmen sehr gut mit den hier berechneten Daten überein. Für die Ringöffnung von 1-(*p*-

Chlorophenyl)pentazole ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -10 bis 0°C) wurde eine Aktivierungsbarriere von $19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.^[79] Auch neuere *ab-initio*-Berechnungen (Azid-Tetrazol-Isomerisierung von Thiazol[3,2-*d*]tetrazol) passen sehr gut zu den hier berechneten Ergebnissen. Es wurden Übergangszustände mit einer Aktivierungsenergie von ca. 19 kcal mol^{-1} gefunden. Die Tetrazolstruktur ist $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler als die Azidform.^[68] Bei Cyclisierungsreaktionen kann der Einfluß polarer Lösemittel sehr groß sein. Für das System Thiazol-[3,2-*d*]-tetrazol änderte sich die freie molare Energie durch Solvataion jedoch nur geringfügig (ca. 1 kcal mol^{-1} in Wasser).^[68] In Abbildung D5 sind die verschiedenen Strukturen der Zwischenstufen der Cyclisierung von **26** dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die größten Strukturänderungen bei den Azidgruppen stattfinden, die Bindungslängen von 1.931 und 1.945 \AA und Winkel von 129.8 bis 130.7° aufweisen.

Die für den Übergangszustand optimierten Strukturen sind – wie erwartet – Zwischenstufen der Azid-Tetrazol-Cyclisierung. Zwei verschiedene Übergangszustände wurden für die Cyclisierung von **TR1a** zu **TR2a** gefunden (**TS_a** und **TS_b**, Abbildung D5).

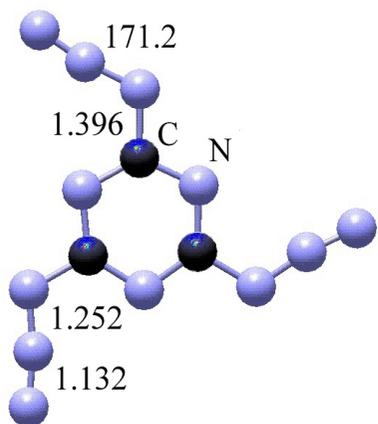
Da in **TR1a** zwei nicht äquivalente Azidgruppen die Möglichkeit zum Ringschluß haben, gibt es zwei Reaktionswege, wobei **TS_a** um $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **TS_b** liegt.

Tabelle D5 Absolute (a.u.) und relative (kcal mol⁻¹) Energien von **26**, **27a**, **31a** und **31b** voll optimiert auf B3LYP/6-31G(d).^[a]

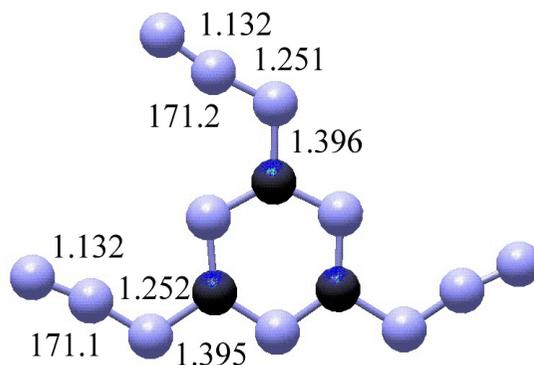
	E^{tot}	ΔE	ΔH_{298}	ΔG_{298}	K
26a	-771.159322	0.00	0.00	0.00	
26b	-771.158509	0.51	0.49	0.46	
TR1a	-771.142372	10.64	10.74	12.30	26a → TR1a : 6·10 ⁻¹⁰
TR1b	-771.140411	11.87	11.92	13.45	26b → TR1b : 2·10 ⁻¹⁰
TR2a	-771.1290145	18.51	18.80	21.92	TR1a → TR2a : 6·10 ⁻⁸
TR2b	-771.123252	22.63	22.73	25.69	TR1b → TR2b : 7·10 ⁻¹⁰
TR3	-771.112673	29.27	29.61	34.15	TR2a → TR3 : 7·10 ⁻¹⁰
TS 26a → TR1a	-771.121032	24.03	22.82	24.21	
TS_a TR1a → TR2a ^[b]	-771.105029	34.07	33.01	35.93	
TS_b TR1a → TR2a ^[b]	-771.107560	32.48	31.41	34.40	
TS TR2a → TR3	-771.091874	41.81	40.89	45.42	
27a ^[c]	-1697.982960	0.00			
31a ^[c]	-1697.983364	-0.25		-0.57 ^[d]	27a → 31a : 1.5 ^[e]
31b ^[c]	-1697.981348	1.01			27a → 31b : 0.2 ^[e]
TR2a-31a ^[c]	-1697.949500	19.98			

^[a] Siehe Abbildung D5.^[b] Es sind zwei Wege zur Bildung von **TR2a** und dementsprechend zwei verschiedene Übergangszustände möglich, siehe Abbildung D5.^[c] Siehe Tabelle D2, Abbildung D1.^[d] Experimentalwert (erhalten aus den hier gemessenen ³¹P-NMR-Daten).^[e] cf. $K_{\text{exp.}} = 2.7$, siehe Literatur [70].

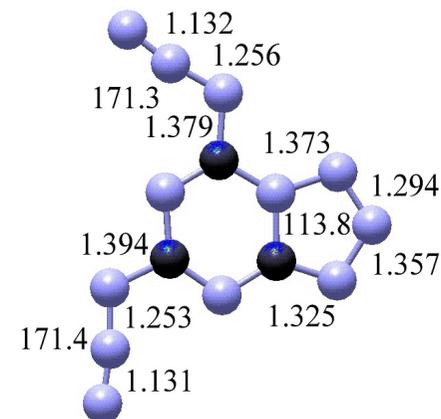
Abbildung D5 Auf B3LYP/6-31G(d) voll optimierte Strukturen der verschiedenen Isomere von **26** und die Übergangszustände für die Cyclisierung (Abstände in [Å], Winkel in [°]).



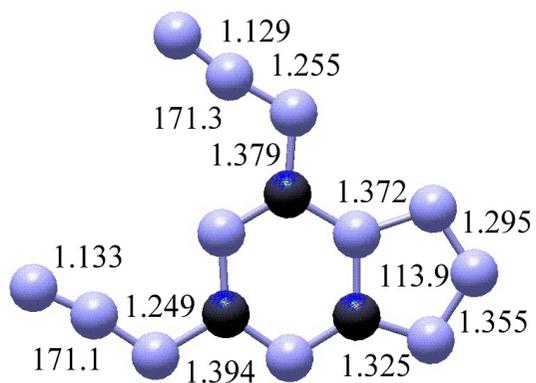
26a



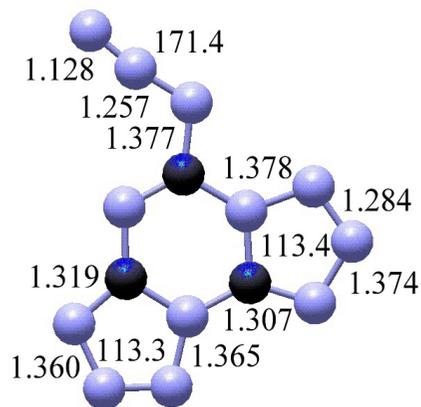
26b



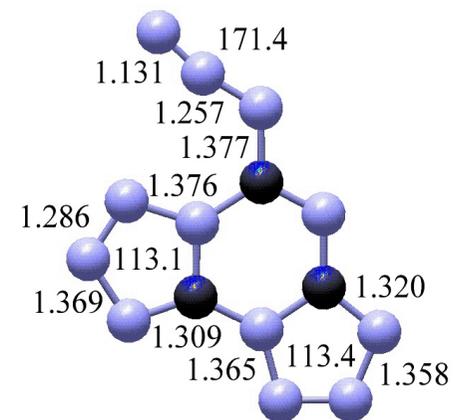
TR1a



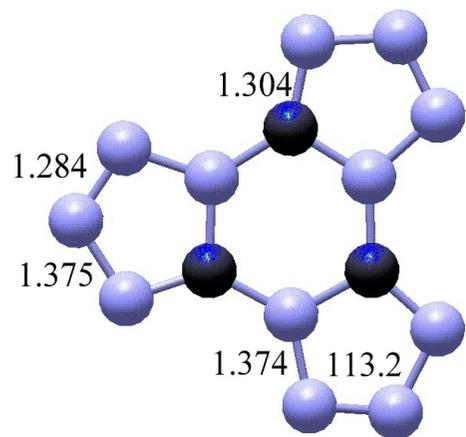
TR1b



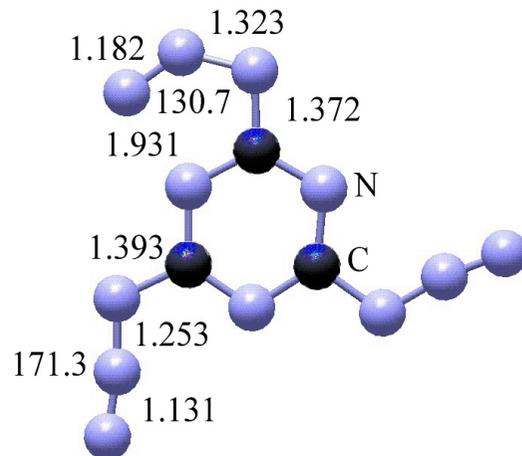
TR2a



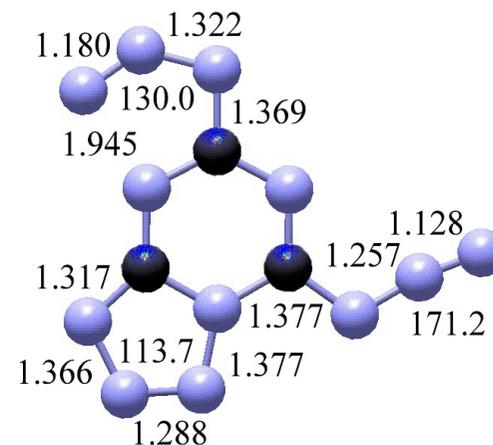
TR2b



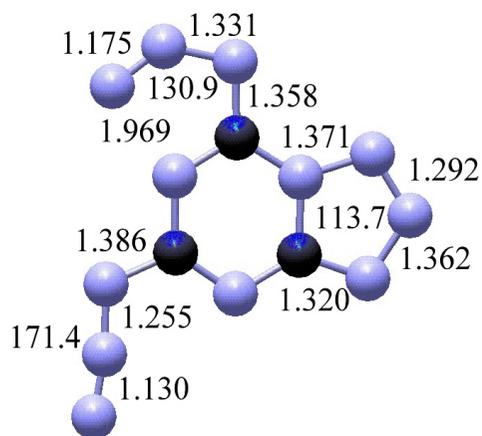
TR3



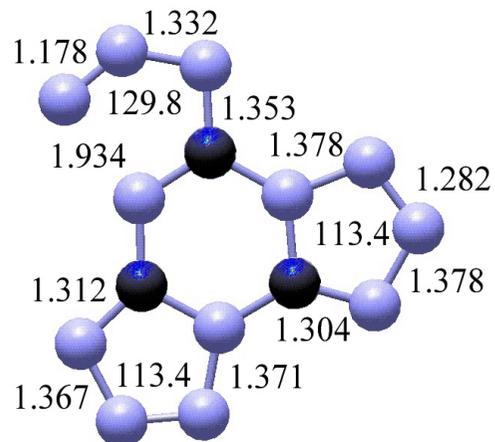
TS 26a→TR1a ($\tilde{\nu} = -269i \text{ cm}^{-1}$)



TS_a TR1a→TR2a ($\tilde{\nu} = -277i \text{ cm}^{-1}$)



TS_b TR1a→TR2a ($\tilde{\nu} = -249i \text{ cm}^{-1}$)



TS TR2a→TR3 ($\tilde{\nu} = -261i \text{ cm}^{-1}$)

D2.5 Struktur von 2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)–1,3,5–triazin (29), 2-Triphenylphosphanimino–4–azidotetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (31) und 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (32)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **29** wurden durch Umkristallisation aus Xylen, Einkristalle von **31** aus Dichlorethan und **32** aus Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung D6 zeigt die zwei unabhängigen Moleküle als ORTEP-Bild bei 293 K. Die zwei Moleküle zeigen die mögliche *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration und können durch eine 180°-Drehung um die N2-C5-Achse in einander überführt werden.

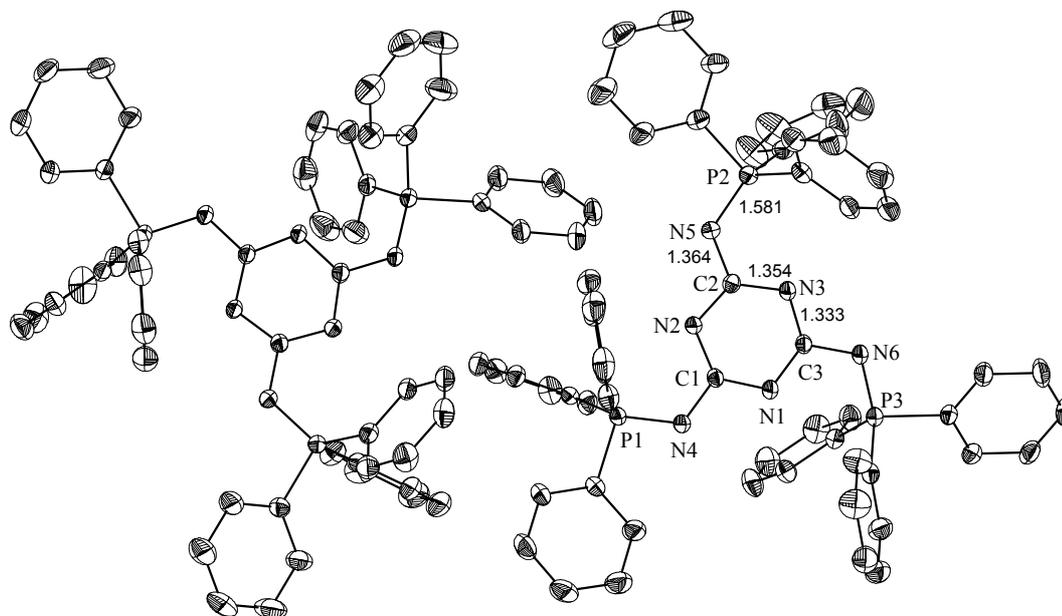


Abbildung D6 Molekülstruktur von **29**, Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K (ohne H-Atome).

Die zwei Ringsysteme sind um ca. 9° gegeneinander gekippt. Dies ist auf die sehr sperrigen Triphenylphosphanringe zurückzuführen. Zum Vergleich: das Triazido-triazin liegt im Festkörper in völlig planaren Schichten vor. Die P-N-Bindungslängen von ca. 1.59 Å liegen zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindungsordnung und zeigen den π -Charakter der P-N-Bindung. Die P-N-C-Winkel liegen zwischen

116° und 125° und sind vergleichbar mit dem Winkel des monomeren Ph₃PNCN von 122° (Tabelle D6).^[80]

Tabelle D6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **29**.

P(1)–N(4)	1.588(3)	P(1A)–N(4A)	1.585(3)
N(4)–C(1)	1.360(4)	N(4A)–C(1A)	1.367(4)
C(1)–N(2)	1.347(4)	C(1A)–N(2A)	1.349(4)
N(2)–C(2)	1.347(4)	N(2A)–C(2A)	1.348(4)
P(1)–N(4)–C(1)	120.8(2)	P(1A)–N(4A)–C(1A)	121.5(3)
P(2)–N(5)–C(2)	124.8(3)	P(2A)–N(5A)–C(2A)	119.4(3)
P(3)–N(6)–C(3)	115.8(2)	P(3A)–N(6A)–C(3A)	122.7(2)
N(4)–C(1)–N(2)	120.6(3)	N(4A)–C(1A)–N(2A)	120.0(3)
C(1)–N(2)–C(2)	115.4(3)	C(1A)–N(2A)–C(2A)	115.3(3)

31 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Molekülen 2–Triphenylphosphanimino–4–azidotetrazolo[5,1-*a*]–[1,3,5]triazin und vier Molekülen Dichlorethan in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **31** ist aus Abbildung D7 ersichtlich. Entsprechend des Modells aus Abbildung D3, kristallisiert **31** als *trans-cis-cis*-Konformer. Dieses entspricht nicht dem energieärmsten Isomer. Entsprechend der quantenmechanischen Rechnungen sollte die *cis-cis-cis*-Anordnung die stabilste sein. Die *trans-cis-cis*-Konformation ist jedoch nur ca 1.5 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G(d)//PM3, Gasphase) instabiler. Deshalb sollten Gittereffekte für die im Festkörper gefundene *trans-cis-cis*-Konformation von **31** verantwortlich sein.^[69,70]

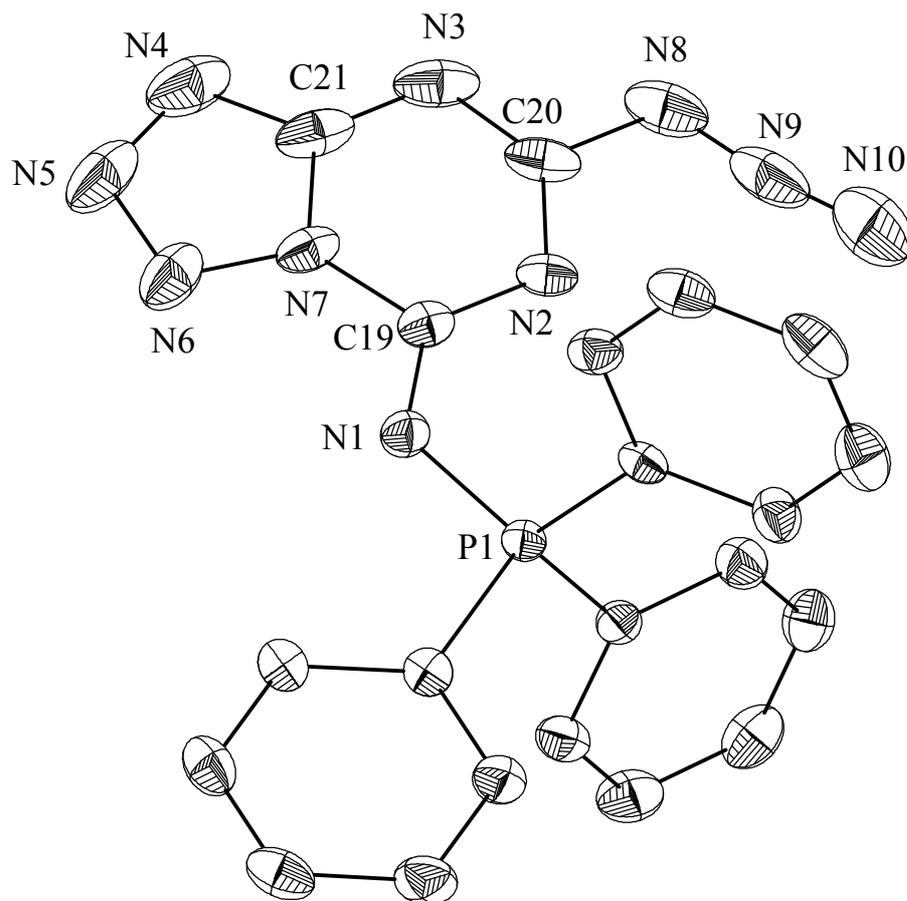


Abbildung D7 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **31**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K (ohne H-Atome).

Die P-N-Abstände in **31** sind mit 1.611 Å and 1.625 Å signifikant länger im Vergleich zu denen von **29**. Diese Werte liegen jedoch ebenfalls zwischen einer Bindungsordnung von eins und zwei. Zum Vergleich, die Summe der Kovalenzradien (PN) beträgt 1.8 Å für eine Einfachbindung und 1.6 Å für eine Doppelbindung.^[81] Eine typische P-N-Bindung mit π -Charakter wird in Verbindungen des Typs $R_3-P=N-R$ mit einer Länge von 1.602 Å angegeben.^[82] Die Bindungslängen und -winkel des Tetrazolringes stimmen ebenfalls mit den Daten aus der Literatur überein.^[83]

Tabelle D7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **31**.

P(1)–N(1)	1.611(4)	P(1a)–N(1a)	1.624(4)
N(1)–C(19)	1.308(6)	N(1a)–C(19a)	1.310(6)
N(10)–N(9)	1.098(9)	N(10a)–N(9a)	1.099(6)
N(9)–N(8)	1.224(9)	N(9a)–N(8a)	1.230(7)
N(8)–C(20)	1.374(9)	N(8a)–C(20a)	1.397(7)
C(20)–N(3)	1.306(8)	C(20a)–N(3a)	1.309(7)
N(3)–C(21)	1.332(9)	N(3a)–C(21a)	1.334(7)
C(21)–N(4)	1.309(9)	C(21a)–N(4a)	1.314(7)
N(4)–N(5)	1.361(9)	N(4a)–N(5a)	1.364(7)
N(5)–N(6)	1.313(7)	N(5a)–N(6a)	1.318(6)
N(6)–N(7)	1.362(7)	N(6a)–N(7a)	1.359(6)
N(10)–N(9)–N(8)	170.6(7)	N(10a)–N(9a)–N(8a)	170.3(5)
N(4)–N(5)–N(6)	112.3(6)	N(4a)–N(5a)–N(6a)	113.0(5)
P(1)–N(1)–C(19)	125.6(4)	P(1a)–N(1a)–C(19a)	121.1(3)

Die kristallographischen Daten für **32** sind im Experimentalteil und im Anhang zusammengefasst. **32** kristallisiert aus Chloroform in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen und zwei Lösungsmittelmolekülen pro Tetrazol in der Elementarzelle. Abbildung D8 zeigt die Molekülstruktur des Tetrazols **32**.

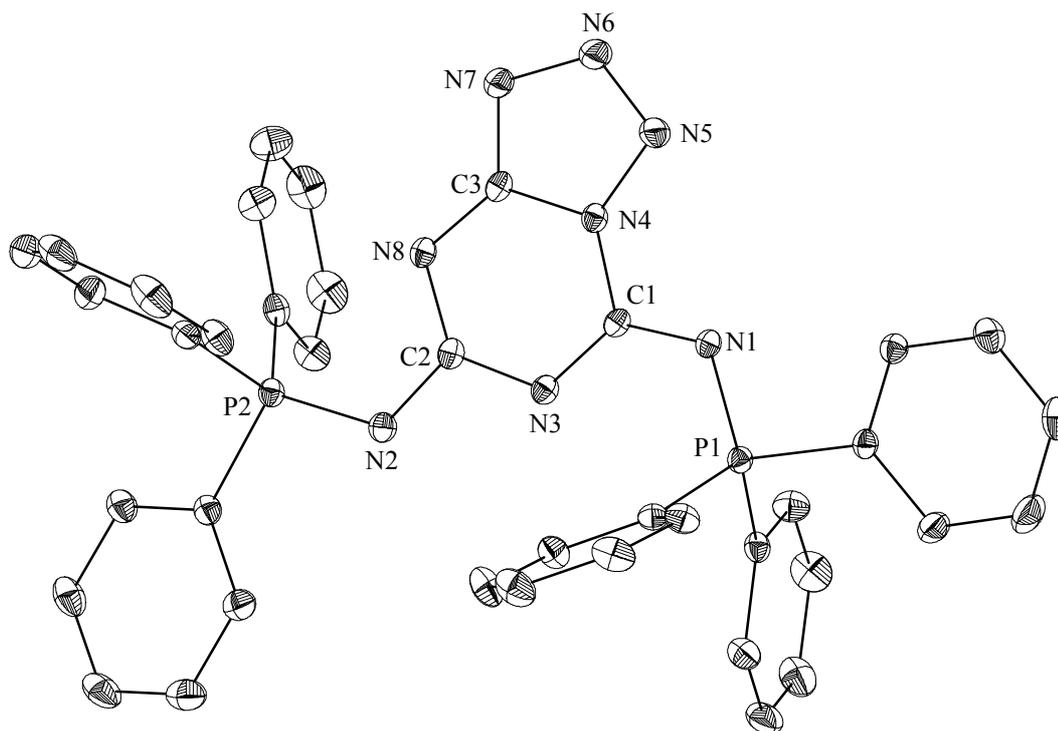


Abbildung D8 Molekülstruktur von **32**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K (ohne H-Atome).

Die P-N-Bindungslängen in **32** betragen 1.614 Å und 1.608 Å. Dies passt zu einer Bindungsordnung zwischen eins und zwei. Zum Vergleich, die Summe der Kovalenzradien (P-N) beträgt 1.8 Å und eine typische P-N-Bindungslänge für Verbindungen des Typs $R_3\text{-P=N-R}$ ist 1.602 Å.^[15] Die Bindungslängen und -winkel des Tetrazolrings (N5-N6: 1.292 Å, N6-N7: 1.364 Å, N5-N6-N7: 112.7°) passen ebenfalls sehr gut zu den in der Literatur gefundenen Werten.^[16] Die Bindungslängen der C1-N1- und C2-N2-Bindungen in **32** sind 1.323 Å und 1.349 Å lang und liegen ebenfalls zwischen einer Bindungsordnung von 1 und 2. Die Summe der Kovalenzradien (C-N) ist 1.47 Å für eine Einfachbindung und 1.27 Å für eine Doppelbindung.^[14] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **32** sind in Tabelle D8 zusammengefasst.

Tabelle D8 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **32**.

P(1)–N(1)	1.614(2)	P(2)–N(2)	1.608(2)
N(1)–C(1)	1.323(3)	N(2)–C(2)	1.349(3)
N(3)–C(1)	1.323(3)	N(3)–C(2)	1.374(3)
N(4)–C(3)	1.359(3)	N(4)–N(5)	1.371(3)
N(4)–C(1)	1.397(3)	N(5)–N(6)	1.292(3)
N(6)–N(7)	1.364(3)	N(7)–C(3)	1.337(3)
N(8)–C(3)	1.334(3)	N(8)–C(2)	1.354(3)
C(1)–N(1)–P(1)	121.5(2)	C(2)–N(2)–P(2)	118.5(2)
C(1)–N(3)–C(2)	119.5(2)	C(3)–N(4)–N(5)	109.3(2)
C(3)–N(4)–C(1)	121.2(2)	N(5)–N(4)–C(1)	129.3(2)
N(6)–N(5)–N(4)	104.9(2)	N(5)–N(6)–N(7)	112.7(2)
C(3)–N(7)–N(6)	105.7(2)	C(3)–N(8)–C(2)	114.0(2)
N(1)–C(1)–N(3)	127.5(2)	N(1)–C(1)–N(4)	115.9(2)
N(3)–C(1)–N(4)	116.5(2)	N(2)–C(2)–N(8)	119.6(2)
N(2)–C(2)–N(3)	115.0(2)	N(8)–C(2)–N(3)	125.4(2)
N(8)–C(3)–N(7)	129.7(2)	N(8)–C(3)–N(4)	122.9(2)
N(7)–C(3)–N(4)	107.4(2)		

Die Differenzen in den Bindungslängen des Triazinringes (C1–N4 = 1.397 Å, C1–N3 = 1.323 Å) können mit unterschiedlichen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen der freien p-Orbital-Elektronenpaare (p-LP) von N1 oder N2 mit den unbesetzten antibindenden σ^* -Orbitalen der C1–N4- und C2–N3-Bindungen erklärt werden. Vom sterischen Blickpunkt aus gesehen ist mehr Elektronendichte im antibindenden σ^* -Orbital der C1–N4-Bindung. Aus diesem Grunde ist diese Bindung schwächer als die C1–N3-Bindung. Diese Hyperkonjugation destabilisiert die C–N-Bindung und erklärt den π -Charakter der N1–C1-Bindung.

D2.6 Zusammenfassung

Alle drei Stufen der Reaktion von 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin (**26**) mit Triphenylphosphan repräsentieren exotherme Reaktionen. Nur für die Verbindungen **27** und **28** kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Tetrazol- und dem Azidisomer gefunden werden. Die Energiedifferenz zwischen diesen zwei Isomeren ist sehr klein und sollte im Bereich von ± 1 kcal mol⁻¹ liegen. Im Festkörper konnte nur die Tetrazolverbindung beobachtet werden und durch Röntgenbeugungsversuche charakterisiert. Die experimentelle Beobachtung des Azid-Tetrazol-Gleichgewichts **27 a 31** und **28 a 32**, im Gegensatz zu **26 a TR1**, kann durch die thermodynamische Stabilisierung des Tetrazolisomers durch die Einführung der Triphenylphosphangruppe erklärt werden.

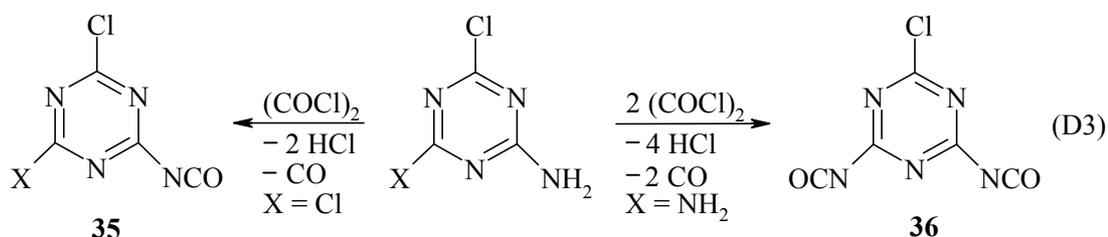
Die relativ große Aktivierungsbarriere der Cyclisierung von ca. 20 bis 25 kcal mol⁻¹ kann teilweise durch die ungünstige elektrostatische Abstoßung zwischen dem terminalen Stickstoff der Azidgruppe und dem Stickstoffatom im Ring und ebenso durch das Abwinkeln der Azidgruppe erklärt werden. Die Einführung von Triphenylphosphangruppen führt zu stärker polarisierten C-N-Bindungen im Ring und zu einem Transfer von Elektronendichte in das Triazinringsystem. Der orbitalkontrollierte Ringschluß wird durch einen nicht unerheblichen Ladungstransfer in den Tetrazolring begleitet und stabilisiert so thermodynamisch das Tetrazolisomer. Diese Ladungsumverteilung könnte die wichtige Rolle der Triphenylphosphangruppen bei der Ringschlußreaktion erklären, da sie als gute Elektronendonatoren gelten.

D3 Pseudohalogenidverbindungen des *s*-Triazins

D3.1 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35) und 2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (36)

D3.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Aromatische Amine können durch Reaktion mit Oxalylchlorid oder Phosgen unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlenmonoxid in die entsprechenden Isocyanate umgewandelt werden. Entscheidend für diese Reaktion ist jedoch, dass sich am Ring ein elektronenziehender Substituent befindet. Aus diesem Grund ist es nicht möglich aus Melamin (Triamino-*s*-triazin) das Triisocyanato-*s*-triazin herzustellen. Die Synthese von 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (**35**) und 2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (**36**) ist jedoch möglich (Gleichung D3).^[84] Die Isocyanate **35** und **36** wurden mittels Röntgenbeugung, Raman-, IR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Umsetzung von **35** und **36** mit Alkali aziden (mit M = Na, K, Li) oder Trimethylsilylazid führte nicht zu einer weiteren Substitution der Chloratome.



Die Raman-Spektren von **35** und **36** zeigen die typische antisymmetrische Valenzschwingung der Isocyanatgruppe bei 2266 cm⁻¹ (**35**) und $\nu = 2247$ cm⁻¹ (**36**, IR: $\nu = 2246$ cm⁻¹ (s, ν_{as} NCO), 1288 (m, ν_{s} NCO) und die symmetrische Valenzschwingung bei 1289 cm⁻¹ und 1299 cm⁻¹. Zum Vergleich die Valenzschwingungen von OCN⁻: 2155 und 1282 cm⁻¹.^[23]

Die *in phase* und *out of phase* Aufspaltung, wie sie bei den Cyanuraziden^[60] auftritt, kann für die disubstituierte Verbindung nicht beobachtet werden.

Tabelle D9 ¹³C- und ¹⁴N-NMR-Daten für **35** und **36** in ppm.

	35 ^[a]	36 ^[a]
	131.4 (s, <u>N</u> CO)	131.5 (s, <u>N</u> CO)
¹³ C	165.2 (s, <u>C</u> -NCO)	166.0 (s, <u>C</u> -NCO)
	172.7 (s, <u>C</u> -Cl)	173.2 (s, <u>C</u> -Cl)
		-125 (N _{triazin})
¹⁴ N		-135 (N _{triazin})
		-308 (<u>N</u> CO)

^[a] **35** in CDCl₃, **36** in [D₆]Benzol

In Tabelle D9 sind zum Vergleich die ¹³C- und ¹⁴N-NMR-Daten für **35** und **36** aufgeführt. Durch die Einführung der Isocyanatgruppen erfahren die Triazin-kohlenstoffe (C-NCO) eine leichte Hochfeldverschiebung von ca. 7 ppm. Die Verschiebung der C-Cl-Kohlenstoffe ändert sich nur unwesentlich im Vergleich zum Cyanurchlorid (173 ppm). Die Hochfeldverschiebung wird durch den kleineren -I-Effekt und den stärkeren +M-Effekt der NCO-Gruppe im Vergleich zum Cl-Atom verständlich. Allgemein ergibt sich bei elektronegativeren Gruppen eine Tief-feldverschiebung der ¹³C-Resonanz.

D3.1.2 Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35** und **36** konnten durch Sublimation bei ca. 85°C im Vakuum erhalten werden. Verbindung **35** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. In Abbildung D9 ist die Kristallstruktur von **35** wiedergegeben. Die Isocyanatgruppe in **35** ist, wie für kovalente Pseudohalogene üblich, mit 172.50° leicht gewinkelt.^[85] Die Abwinkelung der Pseudohalogeneinheit, die in ionischer Form immer linear ist, ist ein charakteristisches Merkmal für kovalent gebundene Pseudohalogenide.^[86]

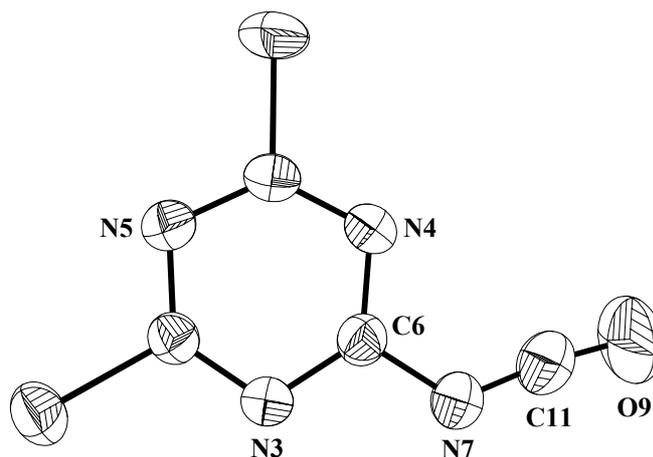


Abbildung D9 Molekülstruktur von **35**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

Tabelle D10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**.

35	
C(11)–O(9)	1.145(4)
N(7)–C(11)	1.204(4)
C(6)–N(7)	1.381(3)
C(6)–N(4)	1.330(3)
C(10)–Cl(1)	1.716(2)
N(7)–C(11)–O(9)	172.5(4)
C(6)–N(7)–C(11)	126.1(3)

In Tabelle D10 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel für **35** angegeben. Die Bindungslänge für die C-O-Bindung beträgt 1.145 Å und ist damit etwas kürzer als die Bindungslänge in PhNCO^[87] (1.173 Å). Der C-N-Bindungsabstand von 1.204 Å ist dementsprechend geringfügig größer (1.195 Å). Im Festkörper liegen sich durchdringende Molekülschichten vor, die in einem Winkel von 90° zueinander stehen (Abbildung D10). Dabei richten sich die Moleküle so aus,

dass jeweils die Isocyanatliganden bzw. Chloroliganden zueinander zeigen. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand zweier benachbarter Moleküle beträgt 3.72 Å, Wechselwirkungen zwischen den Isocyanatgruppen sind jedoch angesichts eines van-der-Waals-Radius für Sauerstoff von 1.4 Å nicht anzunehmen. Wechselwirkungen könnten jedoch zwischen dem π -System des Triazinrings und den Isocyanatgruppen in Frage kommen, da der Abstand z. T. unter 3 Å beträgt.

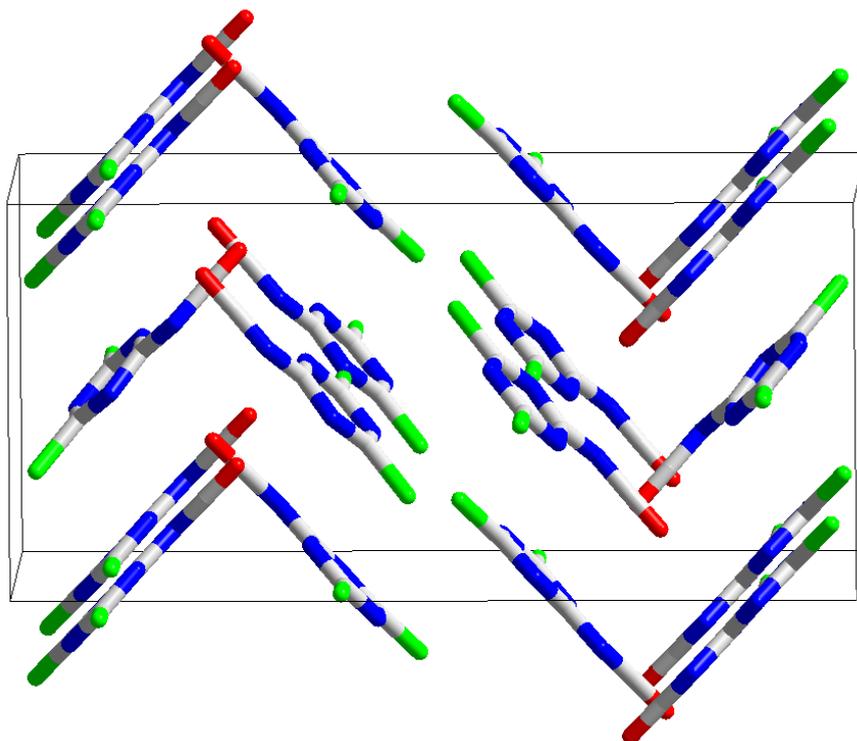


Abbildung D10 Ansicht der Elementarzelle von **35** in Richtung der a-Achse.

2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (**36**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von **35** und **11** sind in Tabelle D11 aufgeführt.

Tabelle D11 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **35** und **36**.

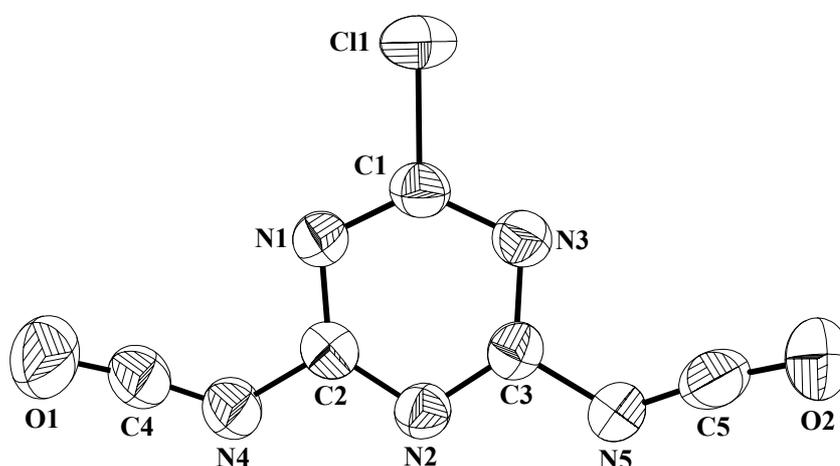
	35	36
Formel	C ₄ Cl ₂ N ₄ O	C ₅ ClN ₅ O ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	190.98	197.55
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 7.436(1) <i>b</i> = 9.602(1) <i>c</i> = 20.078(5)	<i>a</i> = 7.4370(7) <i>b</i> = 9.158(2) <i>c</i> = 11.571(2) <i>β</i> = 105.03(1)
Zellvolumen [Å ³]	1433.6(4)	761.1(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8	4
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.770	1.724
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	monoklin, <i>P2₁/n</i>
Kristallgröße [mm]	0.53 × 0.43 × 0.20	0.57 × 0.47 × 0.40
Messgerät	CAD4 (Nonius 1977)	
Strahlung	Mo-K _α λ = 0.71073	
Messtemperatur	293(2) K	
Messbereich	θ = 3.41–23.94	θ = 2.88–23.97
Indexbereich	<i>h</i> _{min/max} 0/8 <i>k</i> _{min/max} 0/10 <i>l</i> _{min/max} 0/22	–8/8 –10/0 0/13
Zahl der gemessenen Reflexe	1119	1263
Zahl der unabhängigen Reflexe	1119 [R(int) = 0.000]	1197 [R(int) = 0.0262]
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2σ _I	945	789
F(000)	752	392
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	
Verfeinerung	Vollmatrix gegen <i>F</i> ²	
Anzahl der Parameter	101	118
Verwendete Rechenprogramme	SHELXL-93, SHELXS-86 ^[88]	
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.110	1.094
Gütefaktoren <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ _I)	<i>R</i> 1 = 0.0293 <i>wR</i> 2 = 0.0741	<i>R</i> 1 = 0.0562 <i>wR</i> 2 = 0.1172
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]	Δρ _{max} = 0.199; Δρ _{min} = –0.201	Δρ _{max} = 0.173; Δρ _{min} = –0.256

Tabelle D12 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36**.

11	
C(5)–O(2)	1.16(1)
N(5)–C(5)	1.19(1)
C(4)–O(1)	1.16(1)
N(4)–C(4)	1.17(1)
C(3)–N(5)	1.39(1)
C(2)–N(4)	1.39(1)
C(1)–Cl(1)	1.713(7)
N(5)–C(5)–O(2)	171.9(6)
N(4)–C(4)–O(1)	172.4(7)
C(3)–N(5)–C(5)	126.6(4)

Der Winkel der Isocyanatgruppen ist mit 171.91 bzw. 172.43° nur geringfügig kleiner als im monosubstituierten Triazin (Tabelle D12). Die Bindungslängen der Isocyanatgruppen liegen mit 1.163 Å für die C-O-Bindung und 1.189 Å für die N-C-Bindung noch etwas näher an den Werten des PhNCO (s.o.). Auffällig jedoch ist, dass die Isocyanatgruppen 6 bzw. ca. 10° aus der Ringebene stehen. Dies kann seine Ursache in intermolekularen Wechselwirkungen haben. Wie bei der Struktur von **35** sind die Sauerstoffatome nur ca. 3 Å von den

benachbarten Triazinringen entfernt. Im Gegensatz zum Cyanurazid sind die Isocyanatgruppen in entgegengesetzter Richtung abgewinkelt (*cis-trans*, Abbildung D11). O1 und O2 stehen jeweils in *trans*-Position zu C2 bzw. C3.

**Abbildung D11** Molekülstruktur von **36**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

D3.2 Reaktion von 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin mit Thiocyanat

D3.2.1 Ergebnisse und Diskussion

Wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt, reagiert das Thiocyanat-Ion mit dem basischeren Stickstoff unter Bildung von 2,4,6-Triisothiocyanato-1,3,5-triazin (**37**). Die Umsetzung von Cyanurchlorid mit Thiocyanat wurde sowohl in trockenen organischen Lösemitteln (CH_2Cl_2 , THF, Aceton etc.) als auch in auf 0 bis 5°C kaltem Wasser durchgeführt. Nur die Umsetzung in Wasser und Aceton führte zu ausreichenden Ausbeuten von bis zu 60 %.^[89] Das mit schwankenden Mengen mit Cyanurchlorid verunreinigte **37** wurde durch milde Sublimation bei 30 bis 40 °C von diesem befreit. Die Darstellung der reinen mono- und disubstituierten Triazins gelang nicht. Die Variation der Temperatur bzw. Lösemittel und die Änderungen der Stöchiometrie führten bisher zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

D3.2.2 NMR- und Schwingungsspektroskopie

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten zwei Signale bei 173.6 (Triazinring) und 129.1 ppm (NCS). Aufgrund der schlechten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der leichten Zersetzung in sehr polaren Lösemitteln wie DMSO konnten bisher keine Stickstoff-NMR-Daten gesammelt werden. Die IR- und Raman-Spektren zeigen die typische antisymmetrische Valenzschwingung von kovalent gebundenen Isothiocyanaten bei 2177 cm^{-1} . Bisher konnten noch keine geeigneten Einkristalle zu Röntgenbeugungsversuchen gezüchtet werden.

D3.3 Zusammenfassung

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Pseudohalogenverbindungen MX (mit $M = \text{K}, \text{Na}, \text{Ag}$; $X = \text{NNN}, \text{OCN}, \text{CNO}, \text{SCN}$ und SeCN) mit 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) zeigte sich, dass nur die Azide^[60a,b] und Thiocyanate geeignet sind das Cyanurchlorid im Sinne einer nucleophilen Substitution anzugreifen. Die Bildung der analogen Selenocyanate, Fulminate und Cyanate bzw. der entsprechenden Iso-Verbindungen konnte nicht beobachtet werden. Der Angriff des Thiocyanats erfolgt bei der nucleophilen Substitution über den Stickstoff und es kommt zur Bildung von Triisothiocyanatotriazine.^[89]

E Pseudohalogenchemie von P-N-Verbindungen

E1 Donor-Acceptor-Komplexe von Trimethylsilyltriphenylphosphanimin

E1.1 Einleitung – Bisheriger Kenntnisstand

Das Prinzip der harten und weichen Säuren oder Basen (HSAB-Prinzip) wurde von Pearson entwickelt.^[90] Als hauptsächliche Ursache der Stabilisierung von Addukten zwischen harten Säuren und harten Basen wird eine elektrostatische Wechselwirkung diskutiert.^[91] Im Gegensatz dazu spielt bei der Wechselwirkung zwischen weichen Basen und weichen Säuren die Elektronendelokalisation eine wichtige Rolle. Die Delokalisation von Elektronen führt zur Bildung einer neuen Bindung. Bei Addukten spricht man von *closed shell* Wechselwirkungen, die gerade in letzter Zeit größere Aufmerksamkeit gefunden haben.^[92] Sie umfassen alle zwischenmolekularen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Donor-Acceptor- (Lewis-Säure-Lewis-Base) und *charge transfer* Wechselwirkungen, *metallophilic interactions* sowie jede anziehende Wechselwirkung zwischen *closed shell* Atomen und Molekülen (siehe auch Kapitel D).

Schwache Donor-Acceptor-Addukte werden häufig auch als partiell gebundene Moleküle bezeichnet. Allgemein meint man damit Lewis-Säure-Base-Addukte, in denen die dative Bindung ein Intermediat zwischen einer van-der-Waals-Wechselwirkung (nichtkovalent) und einer voll ausgebildeten chemischen Bindung (kovalent) ist. Solche Addukte unterliegen vor allem beim Übergang von der Gasphase zum Festkörper bzw. Lösung großen strukturellen Änderungen, da die Strukturparameter besonders empfindlich auf kleinste Änderungen der Umgebung reagieren.^[93]

Die Lewis-Säure-Stärke von ICN in Lösung ist bereits intensiv untersucht worden.^[94,95] Laurence *et al.* schlussfolgerten auf der Grundlage von experimentell ermittelten Komplexbildungsenthalpien von ICl-, I₂- und ICN-Addukten in Lösung, dass die Reihenfolge der Säurestärke von der Weichheit bzw. Härte der Base abhängt. Sie folgerten, dass die Säurestärke gegenüber weichen Basen in der

Reihenfolge $\text{ICl} > \text{I}_2 > \text{ICN}$ abnimmt und gegenüber harten Basen in der Reihenfolge $\text{ICl} > \text{ICN} > \text{I}_2$ abnimmt.^[96]



38

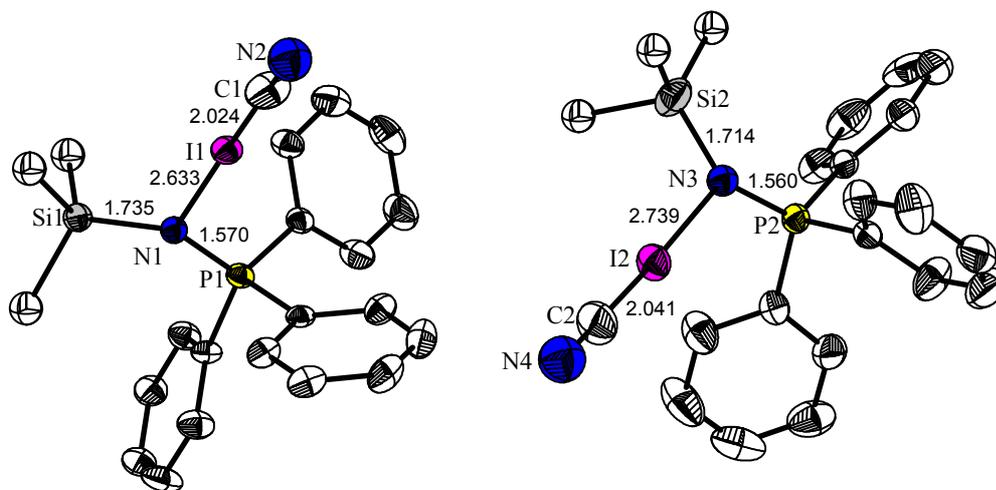
Gemäß Gleichung E1 wurde versucht, die Addukte $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3) \cdot \text{XCN}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I zu synthetisieren. Nur für die Reaktion mit ICN gelang es, das Addukt $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3) \cdot \text{XCN}]$ im Festkörper zu isolieren. Das ClCN -Addukt zersetzte sich spontan unter Bildung von Me_3SiCl und Ph_3PNCN ; das BrCN -Addukt ist in Lösung wesentlich stabiler, zersetzt sich aber langsam auch. Das Erhitzen bzw. die Zugabe von KF führte in allen Fällen zu der sofortigen Bildung von Ph_3PNCN . Besonders die Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3) \cdot \text{ICN}]$ (**39**) mit KF stellt eine neue, sehr einfach durchzuführende Synthese für die Darstellung von Ph_3PNCN dar.

E1.2 Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{SiMe}_3) \cdot \text{ICN}]$ (**39**)

Das ICN -Addukt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung E1 gezeigt. Es gibt zwei kristallographisch verschiedene Moleküle mit ziemlich unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln. (Tabelle E1). Die Ansicht entlang der b -Achse der Elementarzelle ist in Abbildung E2 gezeigt. Sie verdeutlicht, dass zwei verschiedene ICN -Schichten auftreten, die einen Winkel von 106° aufspannen.

Tabelle E1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **39**.

N(2)–C(1)	1.145(2)	N(4)–C(2)	1.163(3)
C(1)–I(1)	2.023(1)	I(2)–C(2)	2.040(9)
I(1)–N(1)	2.634(1)	I(2)–N(3)	2.74(1)
N(1)–Si(1)	1.73(2)	N(3)–Si(2)	1.714(1)
N(1)–P(1)	1.57(1)	N(3)–P(2)	1.560(9)
N(2)–C(1)–I(1)	176.12(1)	N(4)–C(2)–I(2)	175.92(2)
C(1)–I(1)–N(1)	179.11(1)	C(2)–I(2)–N(3)	177.03(1)
I(1)–N(1)–P(1)	110.74(1)	I(2)–N(3)–P(2)	114.44(2)
I(1)–N(1)–Si(1)	115.87(1)	I(2)–N(3)–Si(2)	109.14(1)
Si(1)–N(1)–P(1)	133.24(2)	Si(2)–N(3)–P(2)	136.38(1)

**Abbildung E1** Molekülstruktur von **39**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

Die C_1 -symmetrische Molekülstruktur von **39** beschreibt ein sehr schwaches, über das Stickstoffatom der $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ -Einheit gebundenes, ICN-Addukt. Der wohl interessanteste und charakteristischste Strukturparameter ist der extrem lange N-I-Abstand, welcher eine Konsequenz der starken *closed shell* Wechselwirkung zwischen dem ICN- und $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$ -Molekül ist.^[97,98] Die sehr lange N-I-Bindung

mit 2.634(1) und 2.739(14) Å ist jedoch wesentlich kürzer als die I-N-van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[99] Zum Vergleich: die N-I-Bindungslänge in Ph₃PN-I beträgt 2.056 Å.^[100] Festes ICN besteht aus ICN-Ketten mit stark anziehenden Wechselwirkungen zwischen dem Iodatom eines Moleküls und dem Stickstoffatom eines zweiten Atoms, wodurch eine Kette mit N-I-Abständen von 2.8 Å entsteht.^[101]

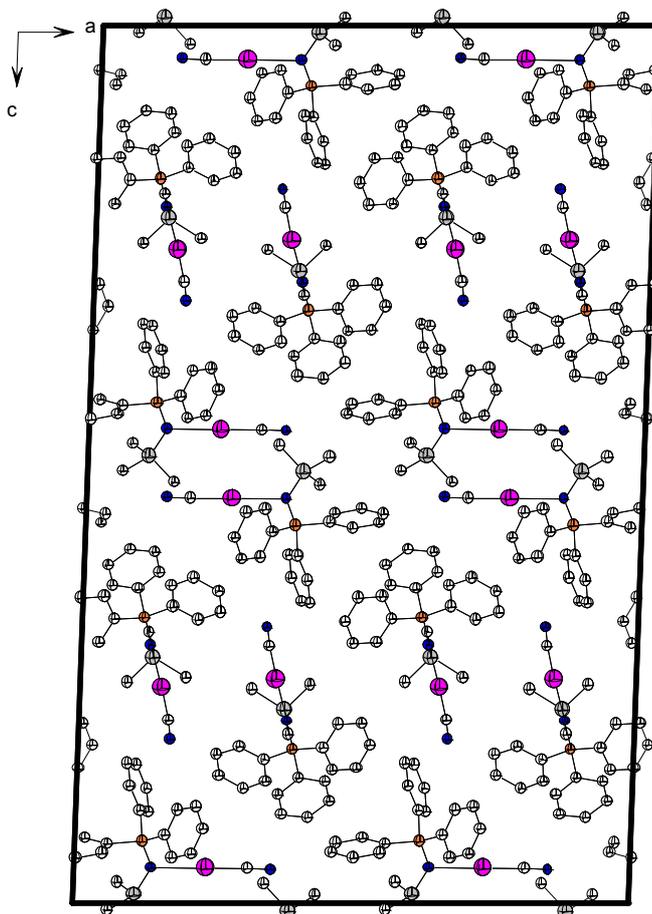


Abbildung E2 Elementarzelle von **39** mit Ansicht entlang der b-Achse.

Die Umgebung des Stickstoffatoms der Ph₃PNSiMe₃-Einheit kann man als leicht verzerrte trigonal planare Koordination mit einem I-N-P-Si-Diederwinkel von 177.7(8) und 175.3(7)° beschreiben. Die N1-I1-C1-Einheit ist fast linear (179.11(1)°). Im Gegensatz zum gasförmigen ICN ist das I1-C1-N2-Fragment leicht gewinkelt (176.12(1)°).

Tabelle E2 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **39**.

		39
Formel		C ₂₂ H ₂₄ IN ₂ PSi
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]		502.39
Gitterkonstanten [Å]		<i>a</i> = 26.991(5), <i>β</i> = 92.05(3) <i>b</i> = 8.338(2), <i>c</i> = 42.892(9)
Zellvolumen [Å ³]		9647(4)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		16
Dichte (ber.) [g · cm ⁻³]		1.384
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, C2/c
Kristallgröße [mm]		0.4 × 0.4 × 0.3
Messgerät		(STOE-IPDS)
Strahlung		Mo-K _α λ = 0.71073
Messtemperatur		293(2) K
Messbereich		θ = 1.51–18.43
Indexbereich	<i>h</i> _{min/max}	–24/23
	<i>k</i> _{min/max}	–7/7
	<i>l</i> _{min/max}	–0/37
Zahl der gemessenen Reflexe		6237
Zahl der unabhängigen Reflexe		3435 [R(int) = 0.0313]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σ _I		2732
F(000)		4032
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Anzahl der Parameter		437
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²		1.036
Gütefaktoren <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ _I)		<i>R</i> ₁ = 0.0396; <i>wR</i> ₂ = 0.0982
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]		Δρ _{max} = 0.509; Δρ _{min} = –0.421

E1.3 Bindung im [Ph₃PN(SiMe₃) · ICN] (39)

Ein einfache VB-Betrachtung im NBO-Bild führt zu den drei Lewis-Formeln **K-M** (Abbildung E3). In keiner dieser Lewis-Strukturen hat das P-Atom bzw. I-Atom seine Valenzschale erweitert, um 3d- bzw. 5d-Orbitale zur Ausbildung einer Elektronenpaarbindung zu verwenden. Die Populationen der d-AOs sind so gering (P: [core]3s(0.83)3p(1.98)3d(0.07); I: [core]5s(1.93)5p(4.69)5d(0.01)), dass erweiterte Valenzschalen-VB-Strukturen nur in einem sehr geringem Maße zum Resonanzschema beitragen.^[37] Die berechneten Partialladungen (*Q*_N = –1.74*e*, *Q*_P = +2.11*e* und *Q*_I = +0.37*e*, Tabelle E3) und kovalenten Bindungsordnungen [BO(N–P) = 0.71, BO(N–I) = 0.05] deuten darauf hin, dass die Resonanzstruktur **K** (energetisch

günstigste Lewis-Formel im NBO Bild) mit einer P-N- und Si-N-Einfachbindung und zwei freien Elektronenpaaren am N-Atom der Ph₃PNSiMe₃-Einheit die primäre Lewis-Struktur für **39** darstellt.

Tabelle E3 NBO-Analyse von ICN und **39** (Partialladungen in *e*, Energien in kcal mol⁻¹).

Partialladung	ICN ^[a]	39 ^[b]
N(PNSi)	-	-1.744
I	0.3588	0.3730
C(ICN)	-0.0290	-0.0300
N(ICN)	-0.3300	-0.4075
Ladungstransfer	0.0640	
Donor-Acceptor-Wechselwirkung		
$\Sigma E^{(2)}$ [ICN \rightarrow Me ₃ SiNPPPh ₃]		9.8
$\Sigma E^{(2)}$ [Me ₃ SiNPPPh ₃ \rightarrow ICN]		28.8
Total $E^{(2)}$		38.6
$E^{(2)}$ [sp ^{7.10} -LP(N) \rightarrow σ^* (IC)] ^[c]	-	13.1
$E^{(2)}$ [sp ^{14.30} -LP(N) \rightarrow σ^* (IC)] ^[c]	-	9.74
$E^{(2)}$ [p _x -LP(I) \rightarrow π_x^* (CN)] ^[d]	19.7	18.0
$E^{(2)}$ [p _y -LP(I) \rightarrow π_y^* (CN)] ^[d]	19.7	19.0

^[a] Gasphasen-Gleichgewichtsstruktur wurde verwendet.^[102]

^[b] X-ray-Struktur.

^[c] LP = lone pair, beide freien Elektronenpaare am N-Atom sind fast ausschließlich p-AOs.

^[d] ICN liegt auf der z-Achse.

Landis *et al.* haben darauf hingewiesen, dass ionisch-kovalente Resonanzen besonders dann begünstigt sind, wenn eine lineare Anordnung vorliegt^[103], was sehr schön im Einklang mit dem experimentell gefundenen Winkel für die N1-I1-C1-Einheit in **39** ist (179.11(1)°).

Um die *closed shell – closed shell* Wechselwirkung näher zu untersuchen, wurden die intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen den beiden *closed-shell*-Fragmenten berechnet. Es wurden zwei relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden freien Elektronenpaaren (p-AOs) des N-Atoms des

Ph₃PNSiMe₃-Fragmentes mit dem leeren antibindenden σ^* -Orbital des ICN-Fragmentes (Tabelle E3) gefunden. Diese Wechselwirkung entspricht einer Resonanz zwischen den Lewis-Strukturen **K** \leftrightarrow **L** und **K** \leftrightarrow **M**. Die mit dieser Resonanz verknüpfte Energie beträgt 10 and 13 kcal mol⁻¹ (Tabelle E3, Abbildung E3). Die Aufteilung der Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten (Ph₃PNSiMe₃ und ICN) zeigt, dass hauptsächlich die Orbitale des Ph₃PNSiMe₃-Fragmentes als Donororbitale fungieren, während die ICN-Orbitale als Acceptor wirken (Tabelle E3). Mit diesen beiden nichtkovalenten Wechselwirkungen (0.064 *e*) ist nur ein sehr geringer Ladungstransfer verbunden. Die genauere Untersuchung der Ladungsverteilung ergab einige interessante Details:

- (i) Bei Adduktbildung erfolgt eine Ladungsumverteilung im ICN-Fragment, wobei die CN-Gruppe 0.079*e* aufnimmt und das Iodatome sogar noch positiver wird ($Q_{I,\text{addukt}} = +0.373e$ vs. $Q_I = +0.359e$ im „nackten“ ICN).
- (ii) Das π -System ist ähnlich der Situation im „nackten“ ICN. Es gibt zwei Wechselwirkungen von zwei der drei freien Elektronenpaare des Iods (beide p-AOs) mit den $\pi^*(\text{CN})$ -Orbitalen, was einer Resonanz zwischen den Lewis-Strukturen **N** \leftrightarrow **O** \leftrightarrow **P** (Abbildung E4) entspricht.

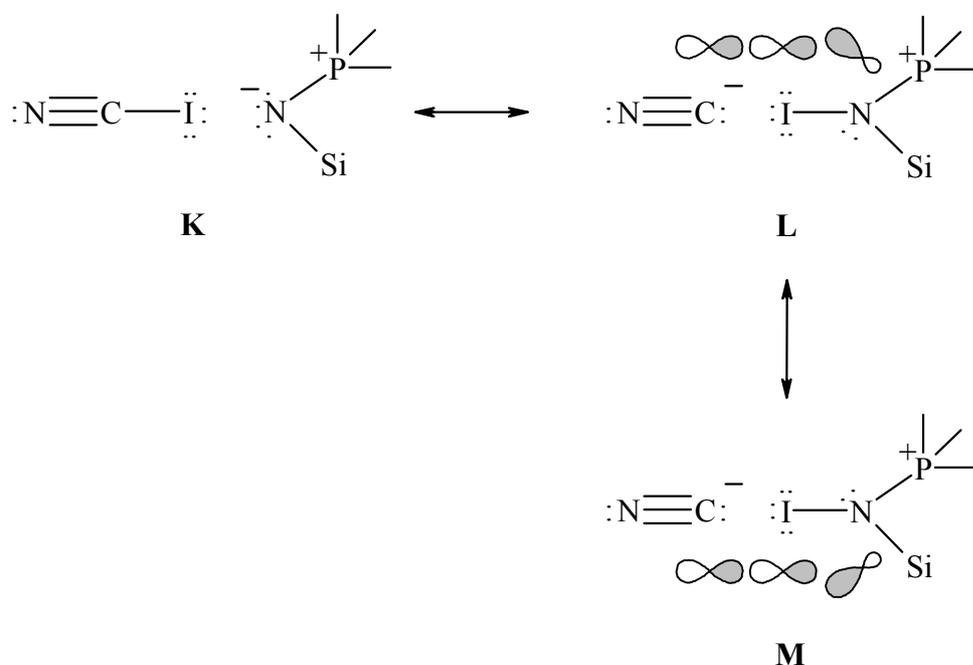


Abbildung E3 Lewis-Strukturen von **39**.

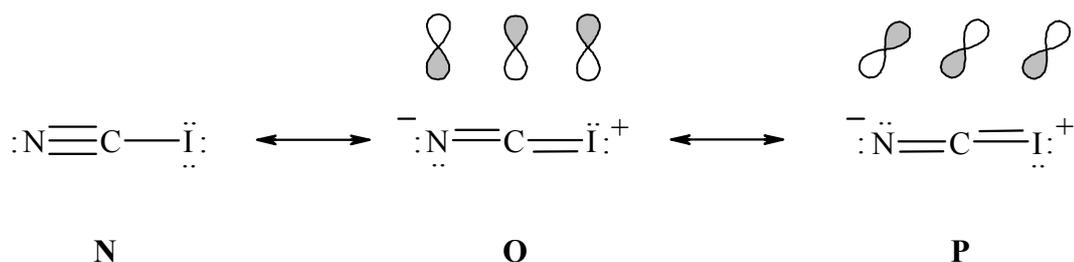


Abbildung E4 Lewis-Strukturen von ICN, die die Delokalisation der π -Bindungen beschreiben.

E1.4 Raman-Spektroskopie

Drei ausgezeichnete Normalschwingungen konnten dem ICN-Fragment in $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PPh}_3) \cdot \text{ICN}]$ zugeordnet werden. Der Vergleich mit den experimentellen Daten von gasförmigem, festem ICN und ICN in polaren bzw. unpolaren Lösemitteln ist interessant (Tabelle E4). Die I-CN-Streckschwingung ist aufgespalten ($\nu_2 = 421$ und 415 cm^{-1}), was im Einklang mit den zwei unabhängigen (und strukturell verschiedenen) Molekülen in der Elementarzelle ist. Verglichen mit ICN-Gas ($\nu_2 = 485 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{I-C}}$) und ICN gelöst in CCl_4 ($\nu_2 = 487 \text{ cm}^{-1}$) erscheint die Wellenzahl der I-C-Streckschwingung (ν_2) aller Addukte bei tieferer Wellenzahl, was auf eine längere I-C-Bindung hinweist. Dies kann im Falle des $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PPh}_3) \cdot \text{ICN}]$ am besten mit dem zuvor beschriebenen Elektronentransfer von der $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ -Einheit in das $\sigma^*(\text{I-X})$ -Orbital des ICN-Moleküls erklärt werden (Abbildung E3, Tabelle E3). Ähnliche Wechselwirkungen können für alle anderen Addukte ebenfalls diskutiert werden. Analog bewirkt im festen ICN die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N-Atom der einen ICN-Einheit mit dem $\sigma^*(\text{I-C})$ -Orbital der zweiten ICN-Einheit ($\text{ICN:} \rightarrow \sigma^*(\text{I-CN})$) die Wellenzahlerniedrigung für ν_2 . Die Lage der Beugeschwingung ($\nu_3 = 325 \text{ cm}^{-1}$) ist nur sehr geringfügig durch die Komplexierung beeinflusst; ebenso die Lage von ν_1 , die nur geringfügig zu tieferer Wellenzahl verschoben wird.

Tabelle E4 Schwingungsdaten von ICN und ICN-Addukten [cm^{-1}].

	$\nu_1(\text{C-N})$	$\nu_2(\text{I-C})$	$\nu_3(\text{ICN-Deformation})$
Gas ^[a]	2188	485	304
Feststoff	2169	456	329
CCl_4 ^[b]	2168	487	319
Pyridin ^[b]	2157	429	333
$\text{I}(\text{CN})_2^-$ ^[c]	2126	422/425 ^[c]	351/337
39	2147	415/421	325

^[a] Literaturstelle [23].

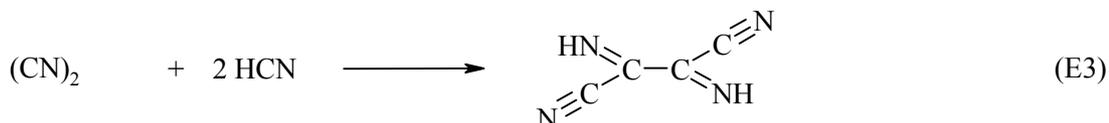
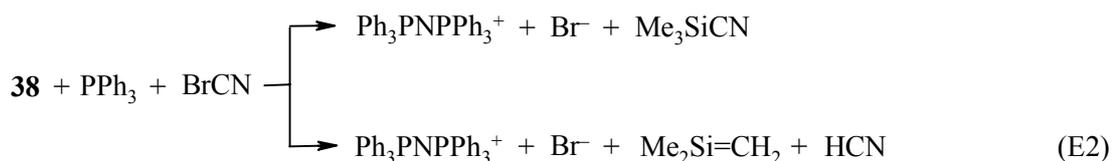
^[b] Literaturstelle [95].

^[c] symm. und antisymm. Modi, Literaturstelle [104].

E1.5 Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit BrCN und PPh_3

E1.5.1 Ergebnisse und Diskussion

Interessanterweise kristallisierte bei der Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit BrCN (im Überschuß) und Zugabe von Triphenylphosphan eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+\text{Br}^-\text{NCC}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{CN}$ in geringen Ausbeuten aus. Die Bildung von 2,3-Diiminosuccinonitril ist erstaunlich. Nach der Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe und Bildung des $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+$ -Kations wurde die Lösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Vermutlich führt die Reaktion zu Trimethylsilylcyan, das teilweise unter HCN -Abstraktion zur Bildung von HCN und Dicyan führt (Gleichung E2). Die Bildung von 2,3-Diiminosuccinonitril kann nur durch die Reaktion des gebildeten Dicyans mit HCN erklärt werden (Gleichung E3). Dies würde dem gängigen in der Literatur beschriebenen Syntheseweg zur Darstellung von 2,3-Diiminosuccinonitril entsprechen und stellt auch hier den wahrscheinlichsten Ablauf dar.^[105]



E1.5.2 Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+[\text{NCC}(\text{NH})\text{C}(\text{NH})\text{CN}]\text{Br}^-$ (**40**)

Interessanterweise kristallisiert das gebildete 2,3-Diiminosuccinonitril mit $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+\text{Br}^-$ zusammen aus. Dies könnte aufgrund der Wasserstoff-Brom-Wechselwirkungen im Sinne einer H-Brückenbindung möglich sein (Siehe Abbildung E5). Die hinzugerechneten Positionen der H-Atome sind 2.361 und 2.611 Å vom Br^- -Ion entfernt. Der van-der-Waals-Radius beträgt für Br 1.9 Å und 1.4 Å für H. Somit sollte es in **40** zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen.

40 kristallisiert mit vier Formeleinheiten in einer orthorombischen Zelle mit der Raumgruppe *Pbca*. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle E5 angegeben. Die Molekülstruktur von **40** ist in Abbildung E5 dargestellt. Die Bindungslängen im freien 2,3-Diiminosuccinonitril unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen leicht von den hier gemessenen. So ist der C1A-N1A-Abstand (1.155 Å) etwas größer als der im freien 2,3-Diiminosuccinonitril (1.132 Å).^[106] Die größten Abweichungen (ca. 0.05 Å) zeigen sich bei den Bindungslängen C2A-N2A (1.296 Å und 1.244^[106] Å) und C2A-C2A (1.434 Å und 1.492 Å). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle E6 angegeben.

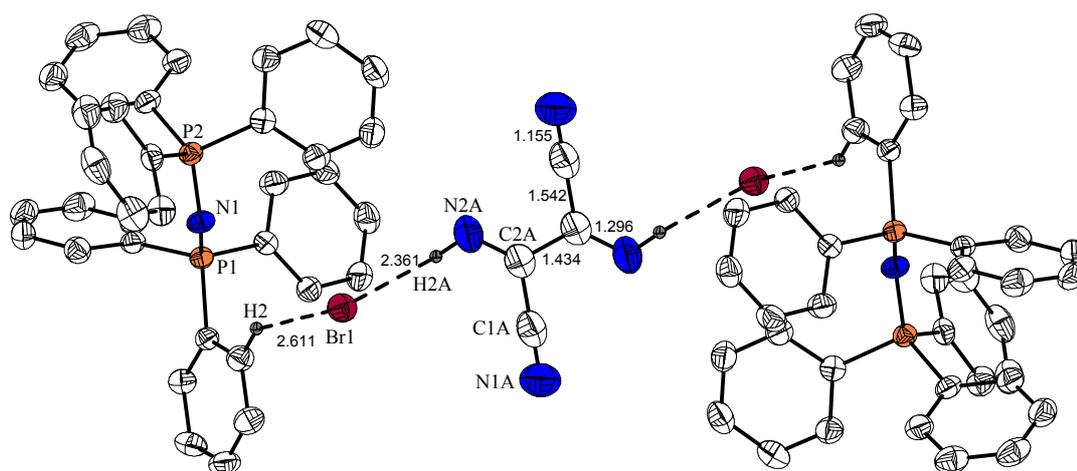


Abbildung E5 Molekülstruktur von **40**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K. Bindungslängen in [Å].

Tabelle E5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **40**.

P(1)–N(1)	1.600(3)	P(1)–N(1)–P(2)	140.9(2)
P(2)–N(1)	1.629(3)	N(1A)–C(1A)–C(2A)	179.9(2)
N(1A)–C(1A)	1.155(3)	N(2A)–C(2A)–C(2A) ^[a]	121.6(2)
C(1A)–C(2A)	1.542(3)	N(2A)–C(2A)–C(1A)	128.7(2)
C(2A)–N(2A)	1.296(3)	C(2A) ^[a] –C(2A)–C(1A)	109.7(2)
C(2A)–C(2A) ^[a]	1.434(2)	C(2A)–N(2A)–H(2A)	114.0(2)
N(2A)–H(2A)	0.874(2)	N(2A)–H(2A)–Br(1)	163.4(1)
H(2A)–Br(1)	2.361(0)	Br(1)–H(2)–C(2)	144.1(2)
Br(1)–H(2)	2.611(0)	H(2A)–Br(1)–H(2)	127.08(1)

^[a] -x, -y, -z.

Tabelle E6 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **40**.

		40
Formel		$C_{76}H_{62}Br_2N_6P_4$
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]		1343.049
Gitterkonstanten [\AA]		$a = 16.6610(2),$ $b = 19.2019(2),$ $c = 20.4732(2)$
Zellvolumen [\AA^3]		6549.8(1)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		4
Dichte (ber.) [$g \cdot cm^{-3}$]		1.36200(3)
Kristallsystem, Raumgruppe		orthorombisch <i>Pbca</i>
Kristallgröße [mm]		0.21×0.14×0.06
Messgerät		Kappa CCD, 95 mm CCD Kamera auf λ -goniostat
Strahlung		Mo-K $_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		200(2)
Messbereich		$2\theta = 0.998 - 27.485^\circ$
Indexbereich	$h_{\min/\max}$	-21/21
	$k_{\min/\max}$	-26/26
	$l_{\min/\max}$	-24/24
Zahl der gemessenen Reflexe		109009
Zahl der unabhängigen Reflexe		7508 [$R_{\text{int}} = 0.1000$]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma$		5266
F(000)		2760
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		385
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-97, SHELXS-97 ^[107]
Goodness-of-Fit on F^2		1.123
Gütefaktoren $R(I > 2\sigma)$		$R1 = 0.0471; wR2 = 0.1194$
Restelektronendichten [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		$\Delta\rho_{\max} = 0.505, \Delta\rho_{\min} = -0.577$

E2 Pseudohalogen-Kronenetherkomplexe –

$[K([18]krone-6)(X)(OPPh_3)]$ ($X = N_3^-$, OCN^- , SCN^- und $SeCN^-$)

E2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

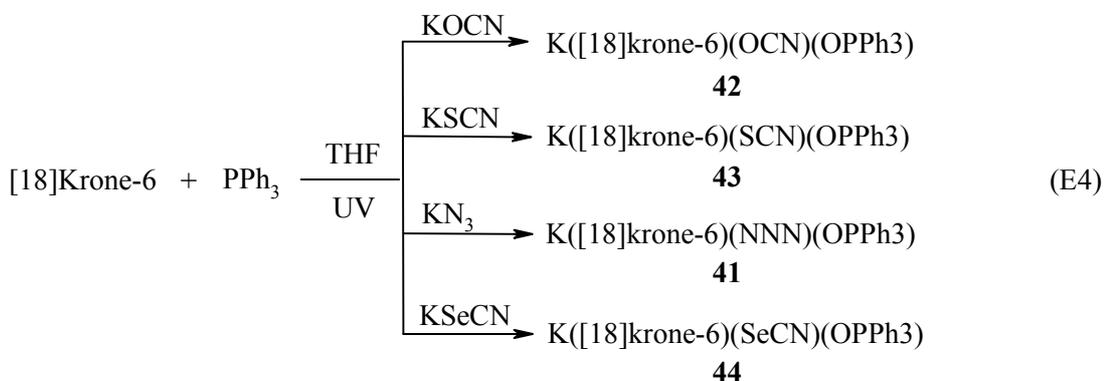
Die Fähigkeit der Kronenether, speziell des [18]Krone-6 Ethers, mit Alkali-, Ammonium-, Uran-, Transuran- und Thalliumionen stabile Komplexe zu bilden ist schon lange bekannt und wurde sowohl im Festkörper als auch in Lösung eingehend untersucht^[108,109]. Durch die Bildung dieser stabilen Komplexe sind Kronenether gute Phasentransferkatalysatoren und eignen sich hervorragend für den Halogen-/Pseudohalogen austausch, da die Löslichkeit der entsprechenden Kaliumsalze in organischen Lösemitteln erhöht wird. So konnten z.B. Walsh, Derby und Smegal^[110] zeigen, dass der Einsatz von katalytischen Mengen [18]Krone-6 die Reaktionszeiten der Halogensubstitution bei der Umsetzung von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Kaliumfluorid bzw. Kaliumthiocyanat stark verkürzt und die Aufarbeitung erheblich vereinfacht wird.

E2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Anlehnung an die Arbeiten von Walsh *et al.* wurde versucht, den Halogen-/Pseudohalogen austausch in Hexachlorocyclotriphosphazen mittels [18]Krone-6/KX ($X =$ Pseudohalogen) durchzuführen. Hexapseudohalogenido-cyclotriphosphazene sind z. T. sehr schwer zu kristallisieren, da sie mit Ether bzw. Tetrahydrofuran leicht Öle bilden. Ausgehend vom Hexachlorocyclotriphosphazen wollten wir in einem Syntheseschritt das Staudingerprodukt vom Hexazidocyclotriphosphazen darstellen, welches leichter zu kristallisieren sein sollte. Bei der Umsetzung von Hexachlorocyclotriphosphazen, Triphenylphosphan, Kaliumazid und [18]Krone-6 in THF kristallisiert jedoch nicht das erwartete Staudingerprodukt, Hexa(triphenyl)-phosphaniminotricyclophosphazen $(Ph_3PN)_6(PN)_3$, sondern der Kronenetherkomplex **41** aus. Die gewünschte Substitution des Chlorids durch Azid konnte nicht beobachtet werden. Im Kronenetherkomplex **41** wird das Kaliumkation ober- und unterhalb des Kronenetherrings von einem Molekül Triphenylphosphanoxid und von einem Azidanion koordiniert. Dieses überraschende Ergebnis wurde verständlich, als wir das eingesetzte THF näher untersuchten, wobei festgestellt wurde, dass es größere Mengen an Peroxid (10 - 20 mg pro Liter) enthielt. Das eingesetzte

Triphenylphosphan wurde durch die im THF enthaltenen Peroxide zum Triphenylphosphanoxid oxidiert und koordiniert bei der Kristallisation über das Sauerstoffatom an das Kaliumkation. Eingehende Untersuchungen des Peroxideinflusses zeigten:

- (i) Der Peroxidgehalt von peroxidhaltigem THF sinkt unter die Nachweisgrenze (< 1 mg pro Liter) bei der Zugabe von Triphenylphosphan;
- (ii) Wenn peroxidfreies THF eingesetzt wird, tritt keine Komplexbildung unter Beteiligung von Triphenylphosphanoxid ein.
- (iii) Bestrahlung des Lösemittels THF mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm, 12 h) führt zu wesentlich besseren Ausbeuten.
- (iv) Versuche, Triphenylphosphanoxid direkt einzusetzen, gelangen ebenfalls, allerdings erhält man auf diesem Wege keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Nur eine sehr geringe Konzentration an Triphenylphosphanoxid scheint benötigt zu werden, um eine langsame Kristallisation von **41**, **42** und **43** zu gewährleisten.



Die $[\text{K}([\text{18}]\text{kron-6})(\text{X})(\text{OPPh}_3)]$ -Komplexe der anderen Pseudohalogenide ($\text{X} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{SeCN}$, Gleichung E4) können analog dargestellt werden, indem $\text{KX}/([\text{18}]\text{Krone-6})$ mit Triphenylphosphan in mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) bestrahltem THF 12 h zur Reaktion gebracht werden. Kristallisation aus diesen Lösungen ergab die kristallinen Produkte **41**, **42**, **43** und **44** in Ausbeuten bis zu 20 %. Die Kronenetherkomplexe **41**, **42**, und **43** konnten mit Hilfe der Raman-, IR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

E2.3 Schwingungsspektroskopie

Im Schwingungsspektrum (Raman, IR) von **41** wurde für das Fragment N_3 neben der antisymmetrischen Valenzschwingung der Azidgruppe bei 2006 cm^{-1} (IR) auch die symmetrische Valenzschwingung bei 1320 cm^{-1} (Raman) beobachtet. Die Intensitäten der antisymmetrischen Valenzschwingungen sind selbst bei sehr kovalenten Aziden meist sehr schwach und nehmen noch an Intensität ab, wenn die Bindung mehr ionische Anteile hat. Nach dem Ausschlussprinzip sollte die antisymmetrische Valenzschwingung bei ionischen Aziden nicht im Raman-Spektrum auftreten. In diesem Fall liegt ein nahezu ionisches Azid vor, welches nur sehr geringe kovalente Bindungsanteile zum Kaliumion hat und es wurde deshalb keine Bande im Raman-Spektrum gefunden.

Die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung des ionischen Azides (KN_3) findet man bei 2041 und 1344 cm^{-1} . In **42** findet man die analogen Valenzschwingungen der Cyanatgruppe bei 2138 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} . Verglichen mit den Wellenzahlen im KOCN (2155 und 1282 cm^{-1}) sind die Wellenzahlen beider Valenzschwingungen in **42** ebenfalls zu niederen Wellenzahlen hin verschoben. Das Raman-Spektrum der Verbindung **43** zeigt eine Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung des Isothiocyanatoliganden ($\nu = 2069$ und 2063 cm^{-1}), die bei den Verbindungen **41** und **42** nicht auftritt. Interessanterweise weist auch der Selenocyanatokomplex, $[\text{K}([\text{18}]\text{krone-6})(\text{SeCN})(\text{OPPh}_3)]$, diese Aufspaltung nicht auf (2075 cm^{-1}). Bisher ist es leider nicht gelungen für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle dieser Verbindung zu züchten.

E2.4 Kristallstrukturanalyse

Die drei Komplexsalze **41**, **42** und **43** kristallisieren isotyp in der rhombischen Raumgruppe $R3m$ mit jeweils drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tabelle E7 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen; in den Tabellen E9 und E10 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **41** und **42** wiedergegeben. Die Koordinationssphäre des Kaliumkations wird durch den Kronenetherliganden, ein Molekül Triphenylphosphanoxid und das Pseudohalogenanion gebildet.

Die Pseudohalogenide in **41**, **42** und **43** sind um eine dreizählige Achse fehlgeordnet (siehe Abbildung E7). Die Molekülstrukturen von **41**, **42** und **43** (ohne Fehlordnung) sind in Abbildung E6 dargestellt. Da sich die Zelldaten nur wenig unterscheiden, ist in Abbildung E7 exemplarisch die Ansicht der Elementarzelle des Kronenetherkomplexes **41** mit Blick in Richtung der a- und c-Achse abgebildet.

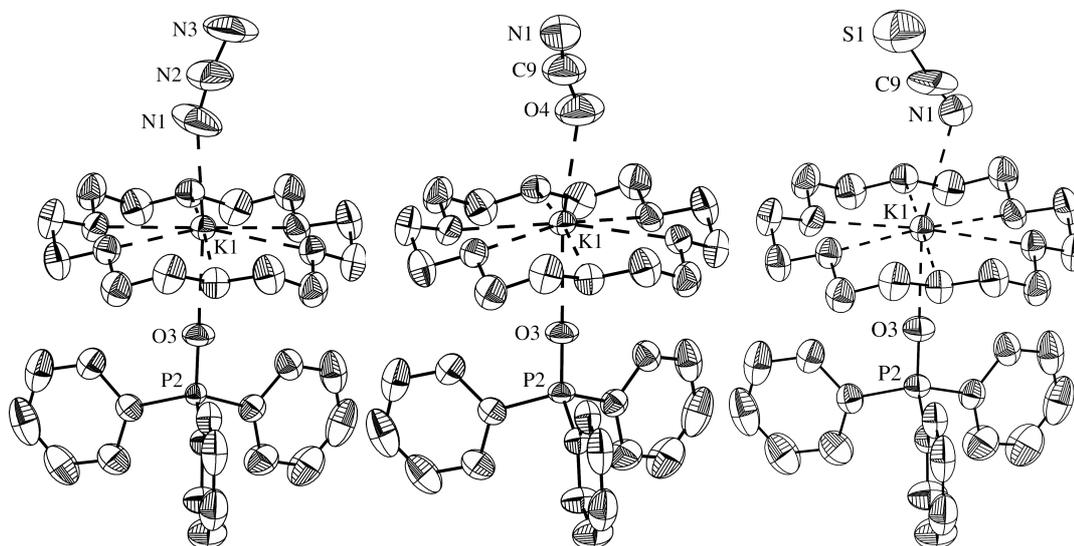


Abbildung E6 Molekülstruktur von **41**, **42** und **43**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

In allen drei Komplexen liegt die Pseudohalogeneinheit, wie in kovalenten Pseudohalogenen üblich, gewinkelt – bezogen auf das Kaliumkation-Zentrum in einer *trans*-Struktur – vor.^[85] So wird in **41** ein Winkel von 169.6° für die Azidgruppe und in **42** ein Winkel von 163.4° für die Cyanatgruppe gefunden. Gewinkelte Pseudohalogeneinheiten sind normalerweise ein Charakteristikum für partiellen kovalenten Charakter der Bindung zwischen dem Azid und dem Rest R (R = organischer Rest, Halogen oder Metall).^[111]

Die Abweichung von der Linearität der Pseudohalogenidgruppe in nahezu ionischen Verbindungen lässt Packungseffekte, die zu einer asymmetrischen Umgebung für das Pseudohalogenid führen, oder aber geringe kovalente Bindungsanteile vermuten.

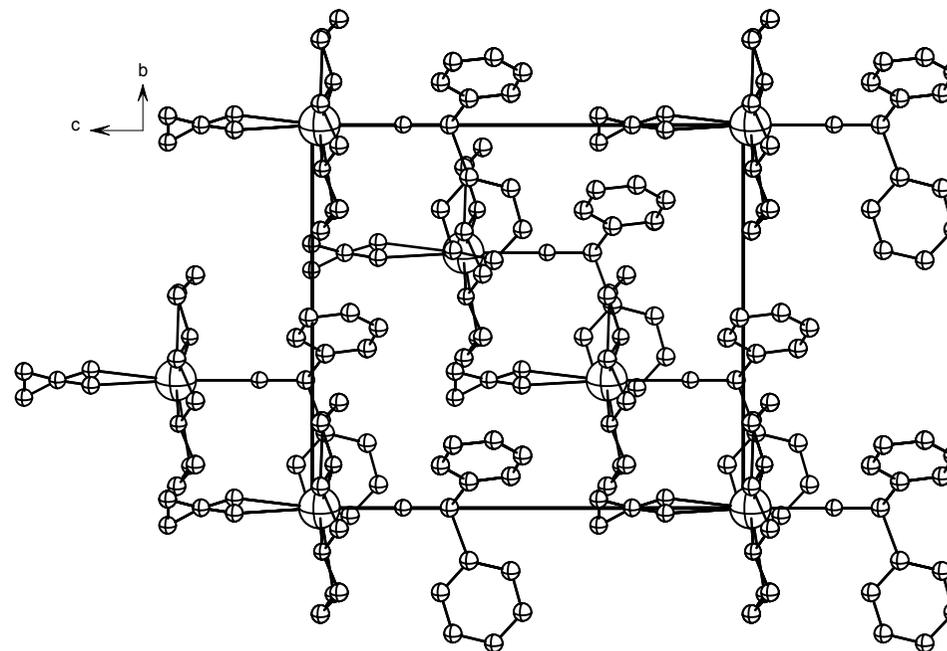
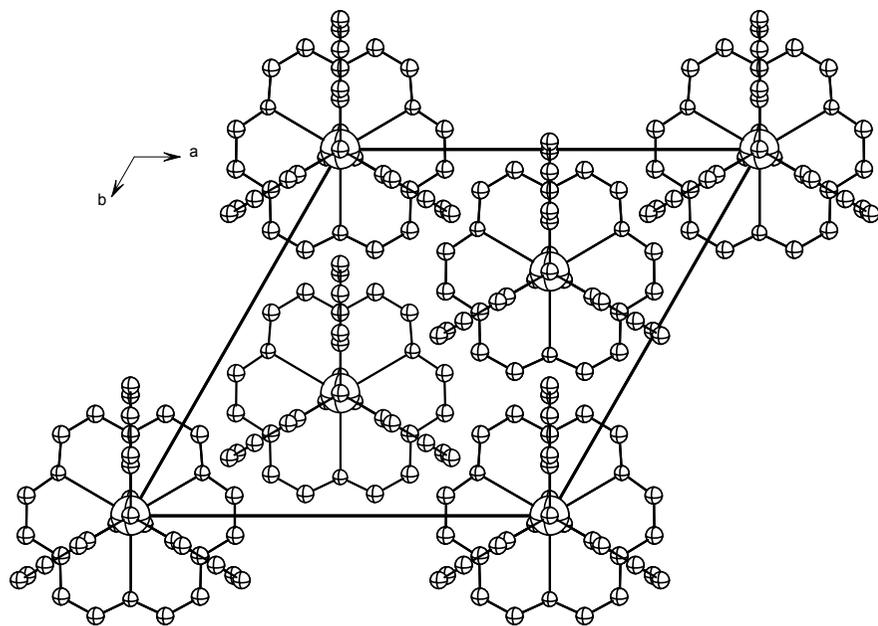


Abbildung E7 Darstellung der Elementarzelle und angrenzender Formeleinheiten von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{N}_3)(\text{OPPh}_3)]$ (**41**). Blickrichtung entlang der a- und c-Achse. Ohne H-Atome.

Tabelle E7 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **41**, **42** und **43**.

	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(N ₃)]	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(OCN)]	[K([18]krone-6)(Ph ₃ PO)(NCS)]
Formel	C ₃₀ H ₃₉ KN ₃ O ₇ P	C ₃₁ H ₃₉ KNO ₈ P	C ₃₁ H ₃₉ KNO ₇ PS
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]	623.71	623.70	639.76
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = <i>b</i> = 14.213(2) <i>c</i> = 13.951(2)	<i>a</i> = <i>b</i> = 14.239(2) <i>c</i> = 13.893(1)	<i>a</i> = <i>b</i> = 14.339(2) <i>c</i> = 14.266(2)
Zellvolumen [Å ³]	2440.6(6)	2439.2(6)	2540.1(5)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	3	3	3
Dichte (ber.) [g · cm ⁻³]	1.273	1.274	1.255
Kristallsystem, Raumgruppe	rhomboedrisch, <i>R</i> 3m	rhomboedrisch, <i>R</i> 3m	rhomboedrisch, <i>R</i> 3m
Kristallgröße [mm]	0.13 × 0.23 × 0.57	0.23 × 0.37 × 0.57	0.23 × 0.47 × 0.53
Messgerät	CAD4 (Nonius, 1977)	CAD4 (Nonius, 1977)	CAD4 (Nonius, 1977)
Strahlung	Mo-K _α λ = 0.71073	Mo-K _α λ = 0.71073	Mo-K _α λ = 0.71073
Messtemperatur	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Messbereich	θ = 2.21–23.96	θ = 2.86–23.95°	θ = 2.86–23.94
Indexbereich	<i>h</i> _{min/max} <i>k</i> _{min/max} <i>l</i> _{min/max}	–16/16 0/14 –15/15	–14/14 –16/16 –16/16
Zahl der gemessenen Reflexe	1572	966	1532
Zahl der unabhängigen Reflexe	968 [R(int) = 0.0179]	966 [R(int) = 0.0000]	1010 [R(int) = 0.0117]
Zahl der beobachteten Reflexe mit I > 2σI	935	925	958
F(000)	990	990	1014
Strukturaufklärung		Direkte Methoden	
Verfeinerung		Vollmatrix gegen <i>F</i> ²	
Anzahl der Parameter	91	94	101
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86 ⁸⁸	
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.110	0.999	1.090
Gütefaktoren <i>R</i> (I > 2σI)	<i>R</i> 1 = 0.0249; w <i>R</i> 2 = 0.0632	<i>R</i> 1 = 0.0257; w <i>R</i> 2 = 0.0677	<i>R</i> 1 = 0.0264; w <i>R</i> 2 = 0.0720
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]	Δρ _{max} = 0.121; Δρ _{min} = –0.110	Δρ _{max} = 0.139; Δρ _{min} = –0.142	Δρ _{max} = 0.116; Δρ _{min} = –0.195

Die berechneten Mulliken-Partialladungen für das Kaliumion von +0.76 (**41**) und +0.80 (**42**) unterstreichen den vorwiegend ionischen Charakter der $K^+ - N_3^-$ bzw. OCN^- Bindung.^[112] (Tabelle E8). Sowohl in **41** als auch in **42** findet jedoch ein nicht zu vernachlässigender Ladungstransfer der Ligandensphäre ($OPPh_3$, [18]Krone-6 und Pseudohalogenid) von 0.24e (**41**) und 0.20e (**42**) zum Kaliumkation hin statt. Die Aufteilung des Gesamtladungstransfers in seine Bestandteile zeigt, dass der größte Anteil von *ca.* 0.11e (**41**) bzw. 0.09e (**42**) vom Pseudohalogenid-Anion übertragen wird. An nächster Stelle kommt der Kronenether mit *ca.* 0.09e (**41**) bzw. 0.07e (**42**). Der $OPPh_3$ -Ligand überträgt nur 0.03e (**41**) bzw. 0.03e (**42**).

Tabelle E8 Berechnete Mulliken-Partialladungen und Ladungstransfer in *e* (B3LYP/6-31G(d,p)).

	41		42
N	-0.60	O	-0.74
N	0.30	C	0.50
N	-0.60	N	-0.67
K	0.76		0.80
$q_{ct}(N_3^-)$	0.11	$q_{ct}(OCN^-)$	0.09
$q_{ct}(OPPh_3)$	0.03		0.03
$q_{ct}([18]Krone-6)$	0.10		0.07
$q_{ct}(total)$	0.24		0.20

Sowohl für den OCN^- - als auch den SCN^- -Kronenetherkomplex (**42**, **43**) sind zwei verschiedene Koordinationen denkbar, da unterschiedliche terminale Donoratome in beiden Pseudohalogeniden auftreten. Pearson^[90] hat das Konzept der harten und weichen Säuren bzw. Basen eingeführt (HSAB). Für ionische Verbindungen sollte demnach die Koordination an die harte Säure K^+ über eine harte oder wenn zwei Möglichkeiten bestehen, bevorzugt über die härtere Base führen. In Einklang mit diesem Prinzip fanden wir für das OCN^- -Ion den Kaliumcyanatokomplex **42**. Im Kronenetherkomplex **43** ist neben einer $K-NCS$ Anordnung noch eine $K-SCN$ Koordination denkbar. Diese Fehlordnungstendenz des Thiocyanats tritt auch bei

anderen Kaliumthiocyanatkronenetherkomplexen^[113,114,115] auf. Da die Fehlordnung in diesem Fall nicht vollständig gelöst werden konnte, muss auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel des Isothiocyanatkomplexes verzichtet werden. Für die teilweise Umkehrung der Konnektivität (Thiocyanat vs. Isothiocyanat) spricht auch die bereits beschriebene Aufspaltung der antisymmetrischen Valenzschwingung des Thiocyanatoliganden im Raman-Spektrum.

Das Kaliumatom liegt bei allen untersuchten Komplexen im Zentrum des Kronenethers. Der mittlere Abstand zwischen dem Zentralatom und den Sauerstoffatomen des Kronenethers beträgt in **41** 2.81 Å, in **42** 2.79 Å und in **43** 2.82 Å und liegt damit jeweils nur wenig über der Summe der van-der-Waals-Radien für O und K⁺ (2.73 Å, Tabelle F.9 und F.10).^[116] Im reinen KSCN-Kronenetherkomplex^[115] wurde ein Abstand von 2.80 Å bestimmt. Die Kaliumionen sind in Verbindung **41** und **42** um 0.27 Å bzw. 0.29 Å aus der Kronenetherebene in Richtung der Pseudohalogenidgruppe verschoben und sind über das Sauerstoffatom mit den Triphenylphosphanoxidliganden verbunden (2.705 Å im Azid- und 2.718 Å im Cyanat-Komplex).

Tabelle E9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in [K([18]krone-6)(N₃)(OPPh₃)] (**41**).

N(1)–N(2)	1.125(9)	N(1)–N(2)–N(3)	170(1)
N(2)–N(3)	1.22(1)	K(1)–N(1)–N(2)	156(1)
N(1)–K(1)	2.776(7)	O(3)–K(1)–N(1)	173.2(3)
K(1)–O(3)	2.705(3)	P(2)–O(3)	1.487(3)

Tabelle E10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in [K([18]krone-6)(OCN)(OPPh₃)] (**42**).

O(4)–C(9)	1.22(1)	O(4)–C(9)–N(1)	163(3)
C(9)–N(1)	1.23(2)	K(1)–O(4)–C(9)	144.8(7)
K(1)–O(4)	2.739(7)	O(3)–K(1)–O(4)	169.3(2)
K(1)–O(3)	2.718(3)	P(2)–O(3)	1.486(3)

Der Abstand vom Zentralatom zu den Anionen steigt vom Cyanat (2.739 Å) über das Azid (2.776 Å) zum Isothiocyanat (2.974 Å) leicht an. Die hier gefundenen Strukturdaten weichen nur geringfügig von den Werten anderer, ebenfalls fehlgeordneter Kronenetherkomplexe^[113] (2.87 und 2.94 Å, Kaliumthiocyanatkomplex von 2,6-Diketo-[18]krone-6) ab.

Auffallend ist, dass die Bindungslängen in den Pseudohalogeniden, entgegen der Norm, zwischen den α -Atomen und den β -Atomen (1.125 Å in **41** und 1.221 Å in **42**) kürzer als zwischen den β -Atomen und γ -Atomen (1.219 Å in **41** und 1.229 Å in **42**) sind. Diese Problematik ist auch schon bei Strukturen von Platin-Azid-Komplexen ($[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{PtN}_3]_4$) und Antimon(III)chlordiaxid in Erscheinung getreten.^[117]

E3 Reaktion von Hexachlorocyclotriphosphazen mit Pseudohalogeniden

E3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Hexachlorocyclotriphosphazen (NPCl_2)₃ (**45**) und das tetramere Analogon (NPCl_2)₄ (**46**) sind sehr interessante Verbindung für die Polymerchemie, da sie schon bei Temperaturen um 250°C unter Ringöffnung polymerisieren (NPCl_2)_n (**47**). Die trimeren und tetrameren Phosphazene werden auch als kleine Modellverbindungen für die Untersuchung der ähnlichen Chemie der hochpolymeren Phosphazene genutzt.^[118] Aus diesem Grund wurden schon sehr viele cyclische und offenkettige, polymere Phosphazene mit organischen, anorganischen und metallorganischen Substituenten synthetisiert.^[119]

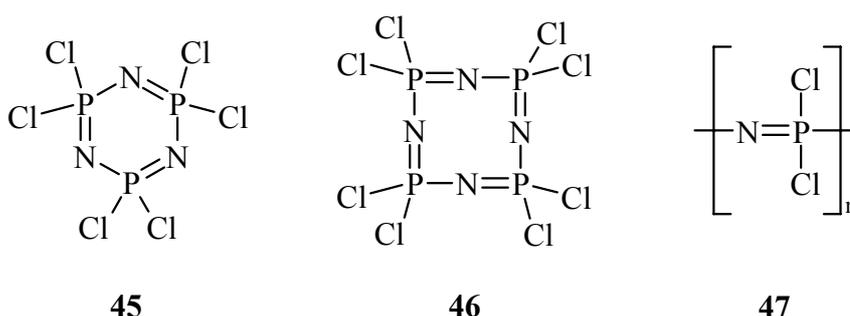


Abbildung E8

Die nucleophile Substitution des Chlorids durch das Pseudohalogenid NCS^- führt zu dem für die Polymerchemie wichtigen Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen (**48**). Dieses besitzt die Fähigkeit, schon bei 145°C ein Elastomer zu bilden.^[119b]

E3.2 Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen

Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen wurde erstmals von Otto und Audrieth 1958 durch Reaktion von **45** mit Silber- und Bleithiocyanat in inerten organischen Lösemitteln hergestellt.^[120] Weitere Versuche zeigten, dass sich die entsprechenden Alkalisalze besser für diese Reaktion eignen und zu weitaus besseren Ausbeuten führen.^[121] Da die Phosphazene leicht hydrolysieren, muss in trockenen, polaren Lösemitteln gearbeitet werden. Wie schon in Kapitel E2 erwähnt, haben Walsh,

Derby und Smegal die Synthese von Hexafluorocyclotriphosphazen, Hexathiocyanatocyclotriphosphazen und Cyano/Isocyanopentachlorocyclotriphosphazen durch die Einführung von [18]Krone-6 als Phasentransferkatalysator die Versuchsbedingungen und die Ausbeute erheblich verbessert.^[110] Die Kaliumsalze der schwachen Nucleophile F^- , CN^- , SCN^- und $RCOO^-$ lösen sich in Benzen, THF oder Acetonitril nach Zugabe von Kronenether merklich besser und reagieren schon unter milden Versuchsbedingungen meist quantitativ mit organischen und anorganischen Verbindungen.

Die Cyanate und Thiocyanate sollten entsprechend des HSAB-Prinzips mit dem Stickstoff-Atom (harte Base) das Phosphoratom (harte Säure) angreifen. Dies wird auch durch die experimentellen Daten bestätigt. Bei der in Kapitel E2 bereits besprochenen Umsetzung von Hexachlorocyclotriphosphazen mit den Pseudohalogenidverbindungen MX ($X = SCN^-$, OCN^- , N_3^- , $SeCN^-$ und CNO^- , $M = Na^+$, K^+ , Li^+ , Ag^+) wurde eine neue Struktur des bekannten Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen gefunden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten für die Azid-Verbindung nicht erhalten werden. Die Reaktion mit Cyanaten und Fulminaten führte teilweise zur Bildung von schwer untersuchbaren Polymeren. Das Vorliegen einer kovalent gebundenen Nitriloxyd- oder Cyanat- bzw. Isocyanatgruppe nach der Reaktion konnte anhand der Schwingungsspektren und NMR-Spektren ausgeschlossen werden.

E3.3 Kristallstrukturanalyse

Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen (**48**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. In Abbildung E9 sind die zwei unabhängigen Moleküle **48** dargestellt. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, sind die Phosphazenenringe nicht planar. Es ist anzunehmen, dass auf Grund der relativ kurzen S-S-Abstände (3.74 Å) intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Dies könnte auch ein Grund für die nicht planaren Phosphazenenringe sein. Die Atome N3-P3-N2 bilden eine Ebene, die in einem Winkel von ca. 22° zur Ebene der Atome N3-P1-N1-P2-N2 steht; dies wird auch als Halbsesselkonfiguration bezeichnet. Diese Abweichung von der Planarität ist möglich, da es sich bei cyclischen Phosphazenen nicht um aromatische Verbindungen handelt. Die

Bindungssituation kann am besten mit dem Insel-Modell von Dewar beschrieben werden.^[122] Das π -System des Phosphazenenrings ist jeweils durch einen Knoten am Phosphoratom unterbrochen. Dadurch erklärt sich der nichtaromatische Charakter der Phosphazene und damit auch die Abweichungen von der Planarität. Die Bindungslängen und -winkel für **48** sind in Tabelle E11 angegeben. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle E12 zusammengefasst.

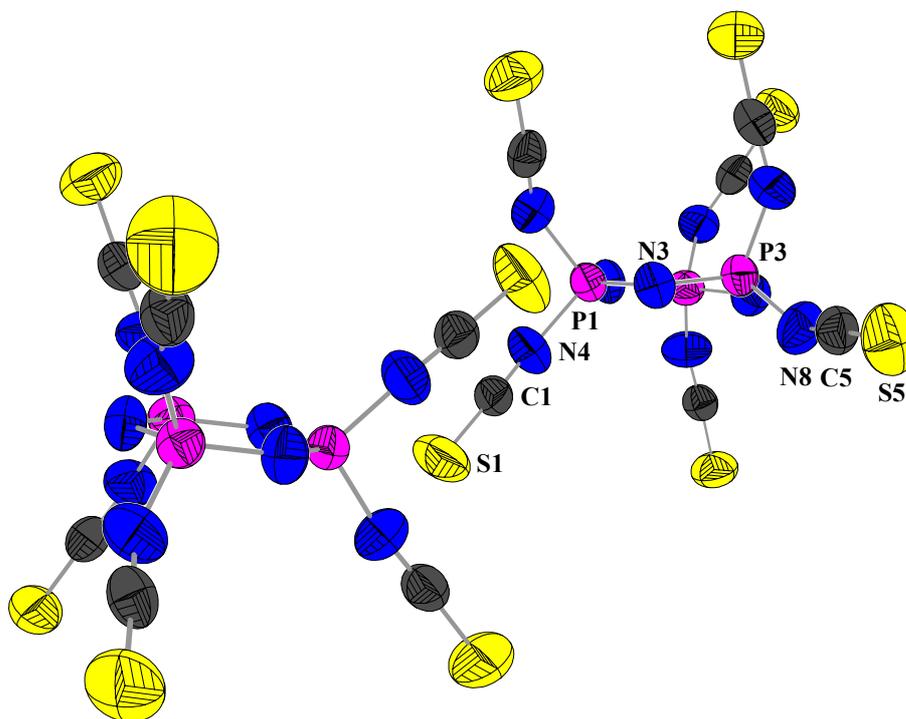


Abbildung E9 Molekülstruktur von **48**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K.

Tabelle E11 Ausgesuchte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **48**.

P(3)–N(8)	1.63(2)	S(5)–C(5)–N(8)	176.3(6)
N(8)–C(5)	1.18(2)	C(5)–N(8)–P(3)	141.9(6)
C(5)–S(5)	1.53(2)	N(3)–P(3)–N(8)	109.0(3)
P(1)–N(4)	1.63(3)	N(3)–P(3)–N(9)	109.8(3)
N(4)–C(1)	1.16(2)	N(4)–P(1)–N(5)	100.0(3)
C(1)–S(1)	1.54(3)	S(1)–C(1)–N(4)	176.4(6)
N(1)–P(2)	1.57(2)	N(1)–P(2)–N(2)	117.9(2)
N(1)–P(1)	1.57(1)	P(2)–N(2)–P(3)	119.8(3)
N(2)–P(2)	1.57(2)	N(2)–P(3)–N(3)	117.3(2)
N(2)–P(3)	1.57(2)	P(3)–N(3)–P(1)	119.8(3)
N(3)–P(3)	1.58(2)	N(3)–P(1)–N(1)	118.8(2)
N(3)–P(1)	1.56(2)	P(1)–N(1)–P(2)	121.2(3)

Die C-S-Bindung von 1.513 bis 1.545 \AA ist zum Teil deutlich kürzer als im $[\text{NP}(\text{NMe}_2)(\text{NCS})]_3^{[123]}$ mit 1.588 und 1.543 \AA . Die N-C-Bindungslängen von 1.161 bis 1.197 \AA liegen zwischen einer Zweifach- und Dreifach-C-N-Bindung ($r_{\text{kov}}(3) = 1.15$, $r_{\text{kov}}(2) = 1.27$ \AA , 1.18–1.193 \AA in $[\text{NP}(\text{NMe}_2)(\text{NCS})]_3$).

Tabelle E12 Kristallographische Daten zu **48**.

		48
Formel		$C_6N_9P_3S_6$
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]		483.42
Gitterkonstanten [Å]		$a = 7.977(2),$
		$b = 34.551(8)$
		$c = 13.691(3),$
		$\beta = 101.98(2)$
Zellvolumen [Å ³]		3691.1(14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		8
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]		1.740
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/c$
Kristallgröße [mm]		$0.53 \times 0.43 \times 0.33$
Messgerät		CAD4 (Nonius 1977)
Strahlung		Mo-K α $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		293(2) K
Messbereich		$\theta = 2.68\text{--}24.02$
Indexbereich	$h_{\min/\max}$	-8/9
	$k_{\min/\max}$	0/39
	$l_{\min/\max}$	-15/0
Zahl der gemessenen Reflexe		6069
Zahl der unabhängigen Reflexe		5810 [R(int) = 0.0137]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma I$		4208
F(000)		1920
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		433
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86 ^[124]
Goodness-of-Fit on F^2		1.059
Gütefaktoren $R(I > 2\sigma I)$		$R1 = 0.0547$
		$wR2 = 0.1310$
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]		$\Delta\rho_{\max} = 0.406; \Delta\rho_{\min} = -0.370$

Die Bindungen der Phosphoratome zu den exocyclischen Stickstoffatomen liegen im Bereich zwischen 1.633 und 1.645 Å. Diese Bindungslängen entsprechen exakt denen im $[\text{NP}(\text{NCS})_2]_3$ ^[119] (1.63 Å) und $[\text{NP}(\text{NCS})_2]_4$ ^[125] (1.644 Å). Der Phosphor-Stickstoff-Abstand liegt bei 1.58 Å und ist im Vergleich zum exocyclischen P-N-Abstand in $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ (1.652 Å), ^[126] relativ kurz.

Die NCS-Gruppe ist zum einen eine stark elektronenziehende Gruppe (im σ -System), zum anderen kann sie jedoch durch Elektronenresonanz auch als Donor fungieren (im π -System). Da bei Struktur **Q** (Abbildung E10) die Oktettregel am Phosphor verletzt wird (d-Orbitalbeteiligung am Phosphor zur Ausbildung der Doppelbindung), sollten die ionischen Resonanzstrukturen **R**, **S** und **T** ein höheres Gewicht im Resonanzschema des Grundzustands von Pseudohalogen-substituierten Phosphazenen besitzen. Die Resonanzstruktur **S** wird aufgrund der benachbarten positiven Ladungen (P^+ , N^+) ein etwas geringeres Gewicht haben.

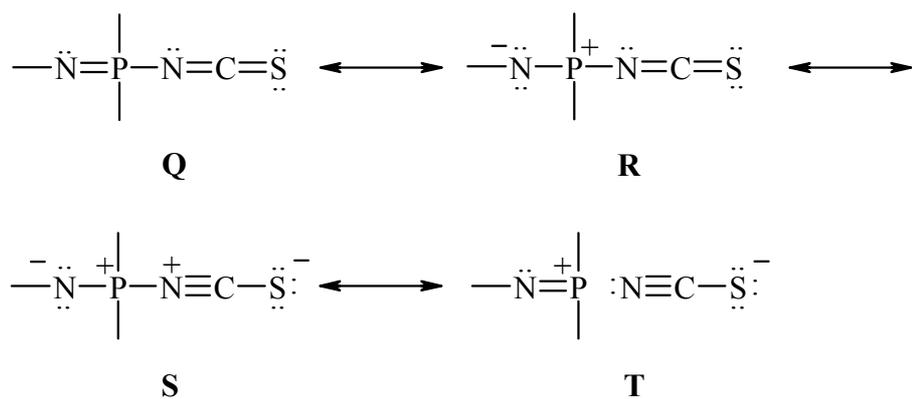


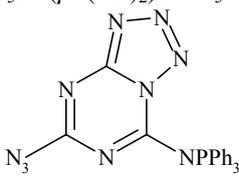
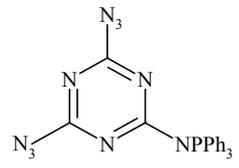
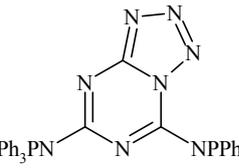
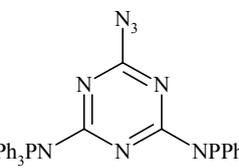
Abbildung E10 Resonanzschema zu Isothiocyanato-substituierten Phosphazenen.

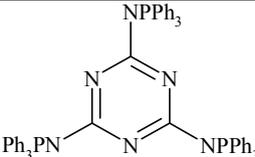
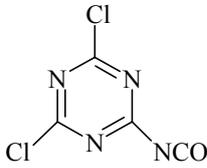
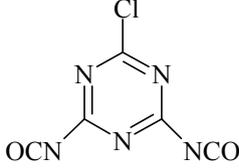
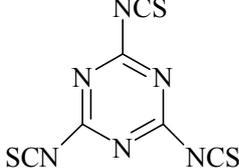
F Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung und Synthese neuer Halogen- und Pseudohalogenverbindungen und die Untersuchung mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen. Im Folgenden sind kurz die Ergebnisse der in den Kapiteln C, D und E vorgestellten Arbeiten zusammengefasst.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen und ihre Charakterisierung sind in Tabelle F1 aufgeführt. In der letzten Spalte sind die Literaturstellen der bereits veröffentlichten Arbeiten angegeben.

Tabelle F1 Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte und charakterisierte Verbindungen.

Verbindung	Schwingungs- spektroskopie	Kernresonanz- spektroskopie	Röntgenstruktur- analyse	Literatur
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	Raman, IR	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -NMR ^{15}N -MAS-NMR		[21]
$[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	Raman, IR	^{14}N -NMR		[21]
$[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+[\text{NSCl}_2]^-$	Raman	^{14}N -NMR		
$[\text{Ph}_3\text{PNS}(\text{Cl})\text{NPPh}_3]^+$ $[\text{NSCl}_2]^-$	Raman	^{14}N -NMR, ^{31}P -NMR	Einkristall	[21]
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSClBr}]^-$	Raman ^[a]			
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSBr}_2]^-$	Raman ^[a]			
$\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu-(\text{SN})_2)\text{NbCl}_5$ ^[b]	Raman		Einkristall	
	Raman, IR	^{31}P -NMR, ^{15}N -NMR	Einkristall	[60a], [127], [128]
		^{31}P -NMR		[60a], [127], [128]
	Raman, IR		Einkristall	[60a], [60b], [127], [128]
		^{31}P -NMR		[60a], [60b], [127], [128]

	Raman, IR	³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR	Einkristall	[60a], [127], [128]
	Raman	¹³ C-NMR	Einkristall	[127], [128]
	Raman, IR	¹³ C-NMR, ¹⁴ N-NMR	Einkristall	[127], [128]
	Raman	¹³ C-NMR		
[K([18]krone-6)(N ₃)(OPPh ₃)]	Raman, IR		Einkristall	[129]
[K([18]krone-6)(OCN)(OPPh ₃)]	Raman		Einkristall	[129]
[K([18]krone-6)(NCS)(OPPh ₃)]	Raman		Einkristall	[129]
[K([18]krone-6)(NCSe)(OPPh ₃)]	Raman			[129]
(NP(NCS) ₂) ₃ ^[c]		¹³ C-NMR	Einkristall	
Ph ₃ NSiMe ₃ · ICN	Raman		Einkristall	[130]
NCC(NH)C(NH)CN			Einkristall	
[(Ph ₃) ₂ N] ⁺ Br ^{-[d]}			Einkristall	

^[a] Sehr instabil, daher nur an Hand der SN-Valenzschwingung identifiziert.

^[b] Verbindung bereits bekannt, jedoch nur das IR-Spektrum bekannt.

^[c] Es wurde eine neue Struktur gefunden.

^[d] Röntgenstrukturen sind nur von den einzelnen Verbindungen bekannt.

Durch die Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation konnten neue Erkenntnisse über den Zusammenhang von Struktur und chemischer Bindung der untersuchten Verbindungen gewonnen werden. Des Weiteren konnten mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen neue Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Stabilität, Ladungsverteilung und Reaktionsverhalten der verschiedensten Halogen und Pseudohalogenverbindungen gewonnen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kombination von experimentellen Methoden, wie Schwingungsspektroskopie, NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung, mit quantenmechanischen Rechnungen ein hervorragendes Mittel ist, um die chemische Bindung von Halogen und Pseudohalogenverbindungen zu beschreiben. Dies konnte eindrucksvoll in den

Studien zu den Thiazylhalogeniden, Triazinpseudohalogenverbindungen und Halogencyan-Addukten gezeigt werden.

In Tabelle F2 sind die in dieser Arbeit mit quantenmechanischen Rechnungen charakterisierten Verbindungen aufgeführt.

Tabelle F2 Berechnete Verbindungen

Verbindung	Methode und Basissatz der Rechnung
NSCl ₂ ⁻	B3LYP/6-311+G(3df) CCSD(T)/6-311+G(3df)
NSCl	B3LYP/6-311+G(3df)
NSF ₂ ⁻	B3LYP/6-31G(d,p) CCSD(T)/6-31G(d,p)
NSBr ₂ ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p) CCSD(T)/6-31G(d,p)
NSI ₂ ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p) CCSD(T)/6-31G(d,p)
NSFCI ⁻	B3LYP/6-31G(d,p)
NSFBr ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p)
NSFI ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p)
NSCIBr ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p)
NSCI ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p)
NSBrI ^{-[a]}	B3LYP/6-31G(d,p)
NSH ₂ ⁻	B3LYP/6-31G(d,p) CCSD(T)/6-31G(d,p)
26–34 ^[b]	B3LYP/6-31G(d,p)//PM3
Ph ₃ PN(SiMe ₃)·ICN (39) ^[c]	HF/6-31G(d,p)

^[a] Für H, F und Cl wurde ein 6-31G(d,p) Basissatz verwendet; für I ein ECP46MWB, Br ein ECP28MWB Pseudopotential und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.

^[b] Strukturbilder siehe Tabelle F1.

^[c] Ein (5s5p1d)/[3s3p1d] Valenz-Basissatz (311,311,1) wurde für Iod verwendet. Näheres siehe Kapitel Berechnungsmethoden

F1 Thiazylhalogenide (Kapitel C)

Erstmals konnte die Struktur des NSCl_2^- -Anions (Thiazylchloridanion), das zu einer neuen Klasse sehr labiler ternärer Anionen des Typs NSX_2^- ($\text{X} = \text{Halogen}$) gehört, durch Röntgenbeugung an Einkristallen gelöst werden. Bisher wurde keine Verbindung, die das „nackte“ Anion enthält, strukturell charakterisiert.

Bei der theoretischen Untersuchung des Cl^- -Acceptorverhaltens und der Thermodynamik von NSCl wiesen *ab-initio*-(CCSD(T))- und Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP) auf einen barrierefreien Angriff des Cl^- -Anions auf das NSCl -Molekül hin, welcher zur Bildung des NSCl_2^- -Anions führt. Diese Reaktion stellt eine exotherme Lewis-Base-Lewis-Säure-Reaktion dar mit einer berechneten molaren Enthalpie von $\Delta H_{298} = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, die zu einem Ladungstransfer von $Q_{\text{CT}} = 0.385e$ (B3LYP/6-311+G(3df)) führt.

Die Auswertung der IR- und Raman-Spektren ergab in Kombination mit den Ergebnissen von quantenmechanischen Rechnungen, dass die Cl-Atome sehr schwach an ein fast als SN^+ -Ion vorliegendes Kation gebunden sind. Die hervorstechenden strukturellen Besonderheiten des NSCl_2^- lassen sich mit einfachen, qualitativen MO- und VB-Betrachtungen erklären:

Die NSCl -Bindung kann als neuartige Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung, die die S-Cl- σ -Bindung mit der S-N- π -Bindung verknüpft, aufgefasst werden. Es gibt zwei solcher Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen.

In den umfassenden Studien zu den NSX_2^- -Anionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurde festgestellt:

- (i) durch Cl^-/F^- -Austausch ist es möglich das NSF_2^- aus NSCl_2^- in Lösung zu bilden;
- (ii) die Bildung von NSBrCl^- im Festkörper und Lösung und die Bildung von NSBr_2^- im Festkörper konnte nachgewiesen werden, wobei diese Verbindungen sehr instabil sind und sehr schnell weiterreagieren;
- (iii) die NSX_2^- -Salze ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zerfallen unter Bildung von S_4N_4 bzw. polymeren $(\text{SN})_x$ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen;

- (iv) die Polarität des Lösemittels besitzt einen großen Einfluss auf den Zerfall von Thiazylchlorid und die Zerfallsprodukte.

Die quantenmechanischen Rechnungen zu den NSX_2^- -Anionen ergaben:

- (i) Alle betrachteten Verbindungen sind bezüglich der Bildungsreaktion thermodynamisch stabil.
- (ii) Alle Reaktionen sind exotherm, wobei die Fluor-Spezies erwartungsgemäß die kleinsten freien Reaktionsenthalpien und die Iod-Spezies die größten besitzen.
- (iii) Überraschend niedrig ist im Vergleich zu den Halogenen die freie molare Reaktionsenthalpie für die Bildung von NSH_2^- .
- (iv) Alle NSXY^- -Verbindungen repräsentieren hoch-polarisierte Moleküle, wobei die Polarisierung der S-N- bzw. S-X-Bindung von den F-Verbindungen zu den I-Verbindungen abnimmt. Die Bildungsreaktion ($\text{NSX} + \text{Y}^-$) entspricht einer Donor-Acceptor-(*charge transfer*)-Reaktion, die barrierefrei verläuft.
- (v) Im Einklang mit den berechneten Strukturdaten (lange S-X- bzw. S-Y-Bindungslängen, kurze S-N-Bindungen) zeigt die Elektronendichteverteilung in der NSCl-Ebene viel Elektronendichte zwischen der S-N-Bindung und nur wenig zwischen der S-Cl-Bindung. Dies deutet daraufhin, dass die ionischen Verbindungen NSX_2^- bzw. NSXY^- am besten als $\text{NS}^+ \text{X}^- \text{Y}^-$ mit schwachen kovalenten S-X- bzw. S-Y-Wechselwirkungen beschrieben werden sollten (s.o.).
- (vi) Die Bindungssituation in den NSX_2^- -Verbindungen lässt sich durch zwei Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen mit „geschwächten“ S-X- und S-Y- σ -Bindungen und „geschwächten“ S-N- π_x - und π_y -Bindungen beschreiben. Die zunehmende Schwächung der Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen ist durch die geringer werdende Überlappung in der Reihe $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (F: S-X- σ -S-N- π -Orbital; I: reines S-N- π -Orbital) zu erklären (siehe Abbildung C9).
- (vii) Die N-S-X-Winkel sind vom Halogen wenig beeinflusst und liegen bei 113 bis 115°. Der X-S-X-Winkel nimmt von $\text{X} = \text{H}$ zu $\text{X} = \text{Br}$ kontinuierlich von 77.4° auf 112.7° (B3LYP) zu.

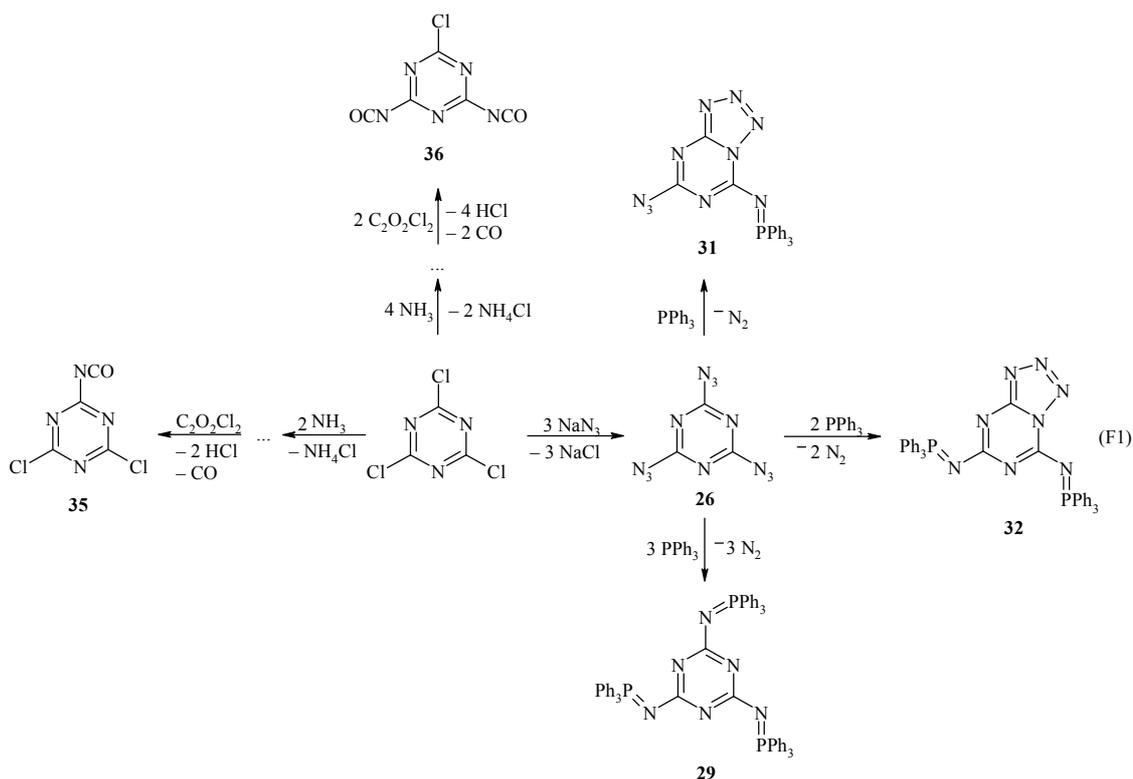
Aus den Ergebnissen der Umsetzung des NSCl_2^- -Anions mit verschiedensten Übergangsmetallkomplexen kann folgendes geschlossen werden:

- (i) die Chloro-Liganden des NSCl_2^- -Anions sind, wie schon aus den Rechnungen und Strukturdaten in Kapitel C1 hervorgeht, sehr schwach an den Schwefel gebunden, wodurch eine Cl^- -Abstraktion begünstigt wird;
- (ii) keiner der verwendeten Übergangsmetallkomplexe ist in der Lage, das NSCl_2^- -Anion ohne Zersetzung zu stabilisieren;
- (iii) die Reaktion mit Übergangsmetallchloriden forciert je nach Reaktionsbedingungen die Zersetzung des NSCl_2^- -Anions zu $\text{NSCl}/(\text{NSCl})_3$, S_2N_2 , $\text{S}_3\text{N}_2^{2-}$, S_4N_4 und Cl_2 .

F2 Pseudohalogenchemie des s-Triazins (Kapitel D)

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Pseudohalogenverbindungen MX (mit $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{NNN}, \text{OCN}, \text{CNO}, \text{SCN}$ und SeCN) mit 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) zeigte sich, dass

- (i) nur die Azide und Thiocyanate geeignet sind, das Cyanurchlorid im Sinne einer nucleophilen Substitution anzugreifen.
- (ii) die Bildung der analogen Selenocyanate und Cyanate bzw. der entsprechenden Iso-Verbindungen nicht beobachtet werden konnte.
- (iii) die Isocyanate **35** und **36** nur über die ein- bzw. zweifachsubstituierten Amine, durch Reaktion mit Oxalylchlorid oder Phosgen unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlenmonoxid, dargestellt werden können.
- (iv) die Darstellung des Triisocyanatotriazins aus Melamin nicht gelang, da für diese Reaktion elektronenziehende Substituenten am Triazinring nötig sind. Die Verbindungen **26**^[60b], **35**, und **36** konnten mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie, der NMR-Spektroskopie und anhand von Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.
- (v) die nucleophile Substitution der verbleibenden Chloratome in **35** und **36** durch Umsetzung mit anderen Pseudohalogeniden (z.B. LiN_3 , Na/K-N_3 , $-\text{NCO}$, $-\text{SCN}$, $-\text{CN}$) nicht möglich ist, da die Isocyanate durch ihre elektronenschiebenden Eigenschaften den Triazinring deaktivieren und somit eine weitere nucleophile Substitution am Ring verhindern.



Bei der Reaktion von 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin (**26**) mit Triphenylphosphan in verschiedenen molaren Verhältnissen konnten die Verbindungen **29**, **31** und **32** mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie, der NMR-Spektroskopie und der Röntgenbeugung eindeutig charakterisiert werden (Gleichung F1). Des Weiteren konnten die Verbindungen **27** und **28**, die in Lösung im Gleichgewicht mit **31** und **32** vorliegen, anhand ihrer ^{31}P -NMR-Resonanzen nachgewiesen werden. Alle drei Stufen der Reaktion von 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin mit Triphenylphosphan repräsentieren exotherme Reaktionen. Nur für die Verbindungen **27** und **28** kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Tetrazol- und dem Azidisomer gefunden werden.

Die experimentelle Beobachtung des Azid-Tetrazol-Gleichgewichtes **27** \rightleftharpoons **31** und **28** \rightleftharpoons **32**, im Gegensatz zu **26** \rightleftharpoons **TR1** (ohne PPh_3 -Gruppen, Abbildung D1), kann durch die thermodynamische Stabilisierung des Tetrazolisomers nach der Einführung der Triphenylphosphangruppe erklärt werden (Abbildung D5).

Aus den Rechnungen und den Experimenten ergab sich:

- (i) eine relativ große Aktivierungsbarriere für die Cyclisierung von ca. 20 bis 25 kcal mol⁻¹, die mit der ungünstigen elektrostatischen Abstoßung zwischen dem terminalen Stickstoff der Azidgruppe und dem Stickstoffatom im Ring und ebenso durch das Abwinkeln der Azidgruppe erklärt werden kann.
- (ii) dass die Einführung von Triphenylphosphangruppen zu stärker polarisierten C-N-Bindungen im Ring und zu einem Ladungstransfer in das Triazinringsystem führt.
- (iii) der orbitalkontrollierte Ringschluß wird durch einen nicht unerheblichen Ladungstransfer in den Tetrazolring begleitet und stabilisiert so thermodynamisch das Tetrazolisomer. Diese Ladungsumverteilung erklärt die wichtige Rolle der Triphenylphosphangruppen bei der Ringschlussreaktion, da sie als gute Elektronendonatoren gelten.

F3 Pseudohalogenchemie von P-N-Verbindungen (Kapitel E)

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Trimethylsilyltriphenylphosphanimin mit den Halogen-Pseudohalogenverbindungen ClCN, BrCN und ICN zeigte sich,

- (i) dass es nur für die Reaktion mit ICN möglich ist das Addukt im Festkörper zu stabilisieren;
- (ii) dass das ClCN-Addukt spontan zu Ph_3PNCN und ClSiMe_3 zerfällt;
- (iii) dass das BrCN-Addukt zwar etwas stabiler ist, jedoch auch langsam zu Ph_3PNCN und BrSiMe_3 zerfällt;
- (iv) dass die Zugabe von KF oder eine Temperaturerhöhung zur sofortigen Bildung von Ph_3PNCN führt.

Das ICN-Molekül ist aufgrund der Wechselwirkungen mit dem N-Atom der $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ -Einheit leicht gewinkelt (ca. 176°). Die VB-Betrachtung der NBO-Analyse ergibt, dass es weder am I- noch am P-Atom zu nennenswerten d-Orbital-Erweiterungen kommt. Bei der Untersuchung der Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zeigten sich schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden freien Elektronenpaaren (p-AOs) des N-Atoms der $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ -Einheit mit dem leeren antibindenden σ^* -Orbital des ICN-Fragmentes.

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens verschiedenster Pseudohalogenidverbindungen MX ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{N}_3, \text{SCN}, \text{OCN}, \text{SeCN}, \text{CNO}$) mit Hexachlorocyclotriphosphazen in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigte, dass nur die Azid- und Isothiocyanat-Verbindungen gebildet werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Hexaisothiocyanatocyclotriphosphazen zeigte, dass der $(\text{PN})_3$ -Ring abgewinkelt ist.

Bei der Reaktion von KN_3 mit Triphenylphosphan, $[\text{PN}(\text{Cl})_2]_3$ und Kronenether in peroxidhaltigem THF kristallisierte interessanterweise nicht das erwartete Staudingerprodukt aus, sondern der Kronenetherkomplex $[\text{K}([\text{18}]\text{kronen-6})(\text{N}_3)(\text{OPPh}_3)]$. Die Umsetzung mit KOCN , KSCN und KSeCN führte ebenfalls zu den analogen Kronenetherkomplexen.

G Experimenteller Teil

G1 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die Lösemittel wurden über die Chemikalienausgabe vom Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität bezogen und nach Literaturvorschrift^[131] gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen konnten über den Handel bzw. die Chemikalienausgabe bezogen oder nach Literaturvorschrift hergestellt werden (Tabelle G.1). Zur Bestimmung des Peroxidgehalts wurde der Perex® Test von Merck verwendet.

Tabelle G.1 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Substanz	Herkunft	Reinigung/Trocknung
(NSCl) ₃	[132]	
[18]Krone-6	Aldrich	Ölpumpenvakuum
[D1]Chloroform (99.8 %)	Deutero GmbH	
[D6]Benzen (99.98 %)	Deutero GmbH	
[D6]DMSO	Deutero GmbH	
[S ₃ N ₂ Cl] ⁺ Cl ⁻	[132]	
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadekan	Aldrich	Destillation/ Ölpumpenvakuum
Aceton	Aldrich	Destillation/Molekularsieb (4 Å)
Aceton-d ₆ (99.8 %)	Deutero GmbH	
2-Amino-4,6-dichlorotriazin	Aldrich	
Ammoniak	Messer-Griesheim	
Ammoniumchlorid	Department Chemie	Ölpumpenvakuum
Benzen	Aldrich	Destillation/Molekularsieb (4 Å)
Brom	Department Chemie	konz. H ₂ SO ₄ / Ausschütteln
Bromcyan	[133]	Sublimation
CCl ₄	Department Chemie	Destillation/P ₂ O ₅
CH ₂ Cl ₂	Department Chemie	Destillation/P ₂ O ₅
CHCl ₃	Department Chemie	Destillation/P ₂ O ₅
Chlor	Messer-Griesheim	konz. H ₂ SO ₄
Chlorcyan	Airproducts	
Cyanurchlorid	Fluka	Sublimation
2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazin	[134]	

Diethylether	Department	Destillation/Molekularsieb (4 Å)
Iodcyan	Chemie	
Kaliumazid	[133]	Sublimation
Kaliumcyanat	[135]	
Kaliumselenocyanat	[135]	
Kaliumthiocyanat	[135b]	
Natriumazid	Aldrich	
NMe ₄ X (X = Cl, F)	Fluka	
Phosgen in Toluol (20%ig)	Aldrich	
Ph ₃ PNSiMe ₃	Fluka	
S ₂ Cl ₂	[136]	
Schwefel	Fluka	
Silberazid	Department	
Silberfulminat	Chemie	
SO ₂	[137]	Destillation/CaH ₂
THF	[137]	Destillation/Molekularsieb (4 Å)
Thiophosgen	Messer Griesheim	
Trimethylsilylazid	Department	
Triphenylphosphan	Chemie	
[Cp ₂ Ti] ²⁺ [AsF ₆] ₂ ⁻	Aldrich	
[CpCr(NO) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻	Aldrich	
	Fluka	
	[138]	
	Analog Lit. [138]	

G2 Analysenmethoden

G2.1 Elementaranalyse

Zur Mikroanalyse diente der C, H, N-Analysator Elementar Vario EL. Die Bestimmung der Halogene erfolgte nach Schöniger mit der O₂-Kolben-Methode.

G2.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Büchi B540 Schmelzpunktgerät und sind unkorrigiert.

G2.3 Massenspektrometrie

Das MS-System bestand aus einem hochauflösenden doppeltfokussierenden Sektorfeldgerät, MStation JMS 700 der Firma Jeol.

G2.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet 520 FT-IR und einem Perkin Elmer 983 G IR-Spektrometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge oder als Nujol-Verreibung auf KBr- oder CsI-Platten vermessen. Luftempfindliche Proben wurden in der Dry-Box präpariert.

G2.5 Raman-Spektroskopie

Das Gerät Spectrum 2000R NIR FT-Raman der Firma Perkin Elmer diente zur Aufnahme der Raman-Spektren. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit einer Leistung von maximal 750 mW verwendet. Luftempfindliche Proben wurden in der Dry-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen oder direkt im Reaktionskolben gemessen. Einzelne Kristalle wurden in abgeschmolzenen Schmelzpunktkapillaren vermessen. Die Intensitäten der Raman-Daten wurden auf den Wert 100 für den intensivsten *peak* normiert.

G2.6 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an 400 und 270 MHz Geräten der Firma Jeol gemessen (EX400 Delta, EX 400 Eclipse und GSX270 Delta/Eclipse). NMR Verschiebungen mit positivem Vorzeichen entsprechen einer Tieffeld- oder

Hochfrequenzverschiebung, solche mit einem negativem Vorzeichen einer Hochfeldverschiebung. Bei einem Vergleich der Stickstoffverschiebungen mit Literaturdaten aus älteren Veröffentlichungen ist auf die unterschiedlichen Standards und Vorzeichen bei der Verschiebung zu achten. Als Standard dienen die jeweils verwendeten teildeuterten Lösungsmittel. Als externer Standard für die ^{14}N - und ^{15}N -Kernresonanzspektroskopie wurde reines Nitromethan ($\delta = 0.00$), für die ^{31}P -NMR-Messungen Phosphorsäure (85 %, $\delta = 0.00$) und für die ^{19}F -NMR-Messungen CFCl_3 ($\delta = 0.00$) verwendet.

Die MAS-NMR-Spektren wurden an einem DSX Avance Fourier-Transform Spektrometer mit einem supraleitenden Cryomagneten durchgeführt, der auf einer Feldstärke von 11.2 T betrieben wird. Dies entspricht einer Resonanzfrequenz von 500 MHz für Protonen. Das Gerät arbeitet mit einem Breitbandsender (6 MHz – 243 MHz) und einem Protonensender (470 MHz – 500 MHz), die jeweils für eine Leistung von 1 kW ausgelegt sind. Für Trippelresonanzanwendungen steht zusätzlich ein weiterer Breitbandsender mit einer Leistung von 300 W zur Verfügung. Das Empfangssystem erlaubt die Digitalisierung der gemessenen Daten mit bis zu 20 MHz Sampling Rate, so dass Spektrenbreiten bis zu 10 MHz simultan erfaßt werden können.

4 mm MAS	Frequenzbereich	Temperaturbereich
Trippelresonanzprobenkopf	$^{15}\text{N} - ^{31}\text{P}$	150 K – 420 K

G2.7 Berechnungsmethoden

Die *ab-initio*-, DFT(B3LYP)- und semi-empirischen Rechnungen wurden mit dem Programm Paket Gaussian 94/98^[139,140] durchgeführt.

Für Wasserstoff, Fluor, Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor wurde ein Standard-6-31G(d,p)-Basissatz verwendet. Für Chlor, Brom und Iod wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale (I: ECP46MWB, Br: ECP28MWB, Cl: ECP10MWB)^[50] und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.^[51]

Berechnungen auf DFT-Niveau wurden unter Benutzung der Hybridmethode B3LYP, welche ein Gemisch eines Hartree-Fock-Austausch und einer DFT-Austauschkorrelation darstellt, durchgeführt. Es wurden Becke's drei

Parameterfunktionale verwendet, in denen die nicht-lokale Korrelation durch das LYP-Funktional (Lee-, Yang-, Parr-Korrelationsfunktional) beschrieben wird. Eine kurze Definition der B3LYP-Methode ist in Literatur [141] beschrieben.

Die Strukturen wurden voll optimiert. Alle Schwingungsfrequenzen sind unskaliert. Atomare Ladungen, natürliche Bindungorbitale (NBO) und die intramolekularen Donor-Acceptor-Energien wurden durch NBO-Analyse bestimmt. Alle Dissoziations- und Bildungsenergien wurden um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert. Thermische Korrekturen (Arbeits-, Rotations-, Translations- und Vibrationsterm) wurden durchgeführt, um die freien molekularen Enthalpien der Dissoziations- und Aktivierungsbarrieren bei 298.15 K und 1 atm abzuschätzen.

ICN-Addukt: Rechnungen wurden auf Hartree-Fock SCF-Level durchgeführt. Für alle Atome wurde ein 6-31G(d,p) Standard-Basissatz angewandt. Eine Ausnahme bildet das Iod, für welches ein angepasstes quasirelativistisches-effektives Mehrelektronen-Kern-Potential mit der folgenden Elektronenkonfiguration benutzt wurde: I: [Kr]d¹⁰. Ein (5s5p1d)/[3s3p1d] Valenz-Basissatz (311,311,1) wurde für Iod verwendet. Das Pseudopotential und der korrespondierende Basissatz stammen von der Stuttgart-Gruppe.^[142]

Die NBO-Populationsanalyse^[41,38,143] wurde für die Röntgenstrukturdaten von **39** durchgeführt, um die Bindung und Hybridisierung in dieser Verbindung (*single point* auf HF/6-31G(d,p) Level) zu untersuchen.

G2.8 Röntgenstrukturanalyse

Zur Aufnahme der Röntgenstrukturdaten wurde ein Siemens SMART Area-detector, oder ein STOE-IPDS Flächendetektor, der mit einer Kühlvorrichtung von OXFORD CRYOSTREAM ausgestattet ist, verwendet. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm SHELXS der Firma Sheldrick durchgeführt (Zu den Versionsnummern siehe Anhang). Detaillierte kristallographische Daten befinden sich im jeweiligen Kapitel oder im Anhang. Die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aller neuen Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang zusammengefasst.

G3 Arbeitstechnik

Alle Experimente wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Argonatmosphäre und mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Benutzte Glasgeräte wurden mindestens dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und in einem Trockenschrank bei 120 °C gelagert. Das Ab- und Umfüllen sehr feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen (z.B. Thiazylhalogenide (Kapitel C)) wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Für die Chlorierungen und die Arbeiten in SO₂ als Lösemittel stand eine Monellapparatur zur Verfügung. Die Arbeiten mit SO₂ wurden in Zweikugelkolben (je ca. 20 mL), die einem Druck von ca. 6-8 bar standhalten, durchgeführt. Diese über jeweils einen Young-Hahn[®] (PTFE) zugänglichen Kolben sind über Fritten (D2-D4) miteinander verbunden, damit anfallende Feststoffe nach der Reaktion, ohne das Gefäß zu öffnen, abgetrennt werden können. Die Verbindungen zur Monell-Anlage werden mit Hilfe von Swagelok[®]-Schraubverbindungen mit Teflon[®]-Dichtungen erzielt. Die Reaktionsprodukte können dann in der Drybox zur weiteren Verwendung abgefüllt werden.

Achtung: Alle während der Arbeit verwendeten oder als Produkte auftretenden kovalenten Fulminate und Azide (z. B. Silbersalze), sowie S₄N₄ sind Explosivstoffe und sollten dementsprechend mit Vorsicht gehandhabt werden. 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin ist ein hochbrisanter Explosivstoff. Der explosive Charakter steigt noch mit größerer Reinheit und Kristallgröße. Zur Darstellung und Handhabung sollte nur PE-Material verwendet werden. Das Tragen von Schutzbekleidung wie Lederhandschuhe, -jacke, Hörschutz und Gesichtsschutz sollte selbstverständlich sein.

G4 Reaktionen

G4.1 Thiazylchlorid

G4.1.1 $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (7)

a) 0.5 g (2.04 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in CH_2Cl_2 (für 2 Minuten auf ca. 50°C erhitzt, grüne Lösung) werden innerhalb von 15 Minuten zu einer Mischung von 2.29 g (6.1 mmol, 3 equiv.) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$ in CH_2Cl_2 gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel kann entweder langsam durch Destillation bei Raumtemperatur entfernt werden oder das Produkt wird durch Zugabe von Hexan, Heptan oder Benzol gefällt.

b) 0.5 g (2.04 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in CH_2Cl_2 (für 2 Minuten auf ca. 50°C erhitzt) werden innerhalb von 15 Minuten zu einer Mischung von 2.29 g (6.1 mmol, 3 equiv.) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$ in 20 mL Benzen gegeben. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die Farbe wechselt von grün über orange zu gelb. Die Reaktionslösung wird filtriert und der gelbe Feststoff im Ölpumpenvakuum für 20 min getrocknet.

Ausbeute: 2.71 g (5.9 mmol, 99 %) eines gelben Feststoffs. – $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NPS}$ (456.38) – Elementaranalyse: ber. C 63.2, H 4.4, N 3.1, Cl 15.5, S 7.0 %; gef. C 63.0, H 4.5, N 2.9, Cl 15.6, S 6.6 %. – Zersetzungspunkt: 140°C . – IR-Spektrum (Nujol, CsI, RT): $\tilde{\nu} = 1338\text{ cm}^{-1}$ (s), 302 (m), 293 (m), 220 (m). – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339\text{ cm}^{-1}$ (60), 305 (15), 295 (20), 223 (20), 161 (20). – ^{14}N -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$ Hz). In den Schwingungsspektren sind der Übersicht halber nur die Banden des Anions aufgeführt.

G4.1.2 $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+[\text{NSCl}_2]^-$ (8)

Zu einer Lösung von 0.954 g (2.45 mmol) $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+\text{Cl}^-$ in 30 mL wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.2 g (0.82 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in 15 mL CH_2Cl_2 unter Rühren zugetropft. Die zunächst grüne Lösung schlägt nach einigen Minuten in ein intensives Orange um. Die Reaktionsmischung wird für mindestens 10 h gerührt. Das Lösemittel wird anschließend langsam abdestilliert oder das Produkt wird durch Zugabe von Benzol (40 mL) ausgefällt und über eine Schlenkfritte (G4) abgetrennt.

Ausbeute: 1.129 g (2.4 mmol, 98%) eines orange-gelben, hydrolyseempfindlichen Feststoffes. – $C_{25}H_{22}Cl_2NPS$ (470.40) – Elementaranalyse: ber. C 63.8, H 4.7, N 3.0, Cl 15.1, S 6.8 %; gef. C 64.0, H 4.8, N 2.9, S 6.7 %. – Zersetzungspunkt: 135-140 °C. – IR-Spektrum (Nujol, CsI, RT): $\tilde{\nu} = 1338\text{ cm}^{-1}$ (s), 302 (m), 293 (m), 220 (m). – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1347\text{ cm}^{-1}$ (70), 305 (15), 295 (20), 223 (20), 161 (20). – ^{14}N -NMR-Spektrum ([D2]Methylenchlorid, 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$ Hz). In den Schwingungsspektren sind der Übersicht halber nur die Banden des Anions aufgeführt.

G4.1.3 $[(Ph_3PN)_2SCI]^+[NSCl_2]^-$ (9)

Eine Lösung von 0.43 g (1.2 mmol) $Ph_3PNSiMe_3$ in CCl_4 wird innerhalb von 30 Minuten zu einer grünen Lösung von 0.3 g (1.2 mmol, 1 equiv.) $(NSCl)_3$ in CCl_4 (für 2 Minuten auf ca. 50 °C erhitzt) gegeben. Die Farbe wechselt von dunkelgrün zu braun.. Die ölige, braune Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Feststoff wird filtriert und mit Benzen gewaschen. Aus der klaren grünen Benzenlösung lassen sich farblose Einkristalle gewinnen.

Ausbeute: 0.088 g (0.12 mmol, 10 %). – $C_{36}H_{30}Cl_3N_3P_2S_2$ (737.09). – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339\text{ cm}^{-1}$ (100), 308 (22), 293 (20), 222 (40), 160 (30). – ^{31}P -NMR-Spektrum ([D6]Benzol, 162 MHz, RT): $\delta = 26$ (s). – ^{14}N -NMR-Spektrum ([D6]Benzol, 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$ Hz).

G4.1.4 $[Me_4N]^+[NSCl_2]^-$

Eine Lösung von 0.5 g (2.04 mmol) $(NSCl)_3$ in 15 mL C_6H_6 werden innerhalb von 30 Minuten zu einer farblosen Suspension von 0.56 g (5.1 mmol) NMe_4Cl in 15 mL C_6H_6 gegeben. Alternative Lösemittel: CCl_4 und CH_2Cl_2 . Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der anfallende gelbe Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum 1 h getrocknet. Das Produkt ist ein luft und feuchtigkeitsempfindlicher, blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 0.927 g (4.85 mmol, 95 %). – $C_4H_{12}Cl_2N_2S$ (191.13) – Elementaranalyse: ber. C 25.1, H 6.3, N 14.7 %; gef. C 25.1, H 6.5, N 14.6 %. Schmelzbereich: 90–142 °C. – IR-Spektrum (Nujol, CsI-Platten, RT): $\tilde{\nu} = 1355\text{ cm}^{-1}$ (vs), 262 (m), 247 (m), 217 (m). – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1354\text{ cm}^{-1}$ (100), 278 (10), 241

(10), 211 (15), 117 (15). – ^{14}N -NMR-Spektrum ([D₂]Methylenchlorid, 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$ Hz).

G4.2 (NSCl)₃ (3)

Synthese siehe Tabelle G1.

(NSCl)₃ (244.68) – Elementaranalyse: ber. N 17.2 S 39.3 Cl 43.5 %; gef. N 17.5 S 38.3 Cl 43.7 %. – IR-Spektrum (Nujol, CsI, RT): $\tilde{\nu} = 1019$ cm⁻¹ (s, v SN), 700 (m, v SN), 643 (m, v SN), 516 (m, v SCl), 388 (m, v SCl), 314 (w). – Raman-Spektrum (100mW, RT): $\tilde{\nu} = 701$ cm⁻¹ (5, v SN), 692 (5, v SN), 619 (10, br, v SN), 486 (15, v SCl), 433 (15, v SCl), 377 (55, v SCl), 320 (34), 193 (75), 180 (60), 109 (30).^[54]

G4.3 [N₂S₃Cl]⁺Cl⁻ (5)

Zur Synthese siehe Tabelle G1.

Raman-Spektrum (100mW, RT): $\tilde{\nu} = 1015$ cm⁻¹ (20, v SN), 932 (10, v SN), 728 (20), 580 (15, δ NSN), 458 (5), 404 (58, δ NSN), 369 (35, δ NSN), 350 (40), 265 (73, v SS), 171 (72), 136 (100).

G4.4 Umkristallisation von [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ in SO₂:

In einem Zweikugelkolben werden 200 mg [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ vorgelegt und in 8 mL einkondensiertem SO₂ gelöst. Durch langsame Destillation des SO₂ erhält man gelbe, nadelförmige Kristalle von 1,2,4,6,3,5,7-Tetrathiaazacycloheptatrieniumchlorid. – Raman-Spektrum (400mW, RT): $\tilde{\nu} = 1172$ cm⁻¹ (15), 1143 (5), 1002 (25), 605 (43), 567(50), 446 (100), 249 (75), 208 (55), 150 (12).^[47]

G4.5 Umsetzung von [NSCl₂]⁻ mit Fluorid

G4.5.1 Reaktion von [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ mit Tetramethylammoniumfluorid

bei 0°C:

0.19 g (1.98 mmol, 97%) [NMe₄]⁺F⁻ werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 0.3 g (0.66 mmol) [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻, gelöst in 7 mL CH₂Cl₂, versetzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von HF und Substitution des Chlors durch Fluor am Methylenchlorid.

^{19}F -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 94.1 MHz, RT): $\delta = 101$ (s), -155 (d, $J = 101.7$ Hz, HF_2^-), -170 (t, $J = 46.2$ Hz, CH_2ClF).

bei -78°C :

0.19 g (1.98 mmol, 97%) $[\text{NMe}_4]^+\text{F}^-$ werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst, im Trockeneisbad auf -78°C gekühlt und mit 0.3 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$, gelöst in 7 mL CH_2Cl_2 , versetzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Es werden mehrere NMR-Spektren zwischen -80 und 25°C aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 94.1 MHz, -60°C): $\delta = 160$ (s, NSF_2^-), 100 (s), 83 (s), 79 (s), -155 (d, $^1J = 101.7$ Hz, HF_2^-), -170 (t, $^2J = 46.2$ Hz, CH_2ClF); bei Messtemperaturen ab -40°C verschwindet das Signal bei 160 ; der Rest des Spektrums bleibt unverändert.

G4.5.2 Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Kaliumfluorid

0.23 g (4 mmol) KF werden in 5 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0.3 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst in 3 mL CH_2Cl_2 bei 0°C versetzt. Die gelbe Suspension lässt man unter Rühren auf RT erwärmen und für 60 Std. rühren. Da nach NMR-Analyse keine Reaktion eintrat, wird eine Spatelspitze [18]Krone-6-ether zugesetzt und über Nacht gerührt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 94.1 MHz, RT) zeigt diverse Signale unterschiedlicher Multiplizität im Bereich von 75 bis 55, diese Signale liegen alle im Bereich von S-F-Verbindungen. Das Signal für NSF_2^- kann nicht beobachtet werden.

G4.5.3 Reaktion von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Silberfluorid

0.25 g (1.98 mmol) AgF werden bei 0°C in 10 mL Methylenchlorid vorgelegt und anschließend werden 0.3 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ gelöst in 10 mL Methylenchlorid zugegeben.

Nach 1 h: ^{19}F -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 94.1 MHz, RT): $\delta = 75$ (s), -112 (s). Anschließend lässt man bei RT 24 h rühren. – ^{19}F -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 94.1 MHz, RT): $\delta = 72$ (mult.), 44 (s), -131 (s), -143 (s, H_2CF_2), -170 (t, $^2J = 46.2$ Hz, CH_2ClF). Keine Bildung von NSF_2^- .

G4.5.4 Reaktion von $[\text{NMe}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Tetramethylammoniumfluorid und Kaliumfluorid

0.190 g (1.98 mmol, 97%) $[\text{NMe}_4]^+\text{F}^-$ und 1.16 g (20 mmol) KF werden in 10 mL CH_2Cl_2 für 2 h gerührt. Anschließend gibt man eine Suspension von 0.126 g (0.66 mmol) $[\text{NMe}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 hinzu. Es entsteht eine orangebraune Suspension. Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte sich kein dem NSF_2^- -Anion zugehöriges Signal.

G4.6 Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit Bromid

G4.6.1 Reaktion mit Tetrapropylammoniumbromid

Eine gelbe Lösung von 0.5 g (1.10 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 wird unter Rühren zu einer gelblichen Lösung von 0.29 g (1.10 mmol) $[\text{Pr}_4\text{N}]^+\text{Br}^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich orange. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, filtriert und das Lösemittel langsam entfernt. Bei dem isolierten orangen Feststoff handelt es sich um S_4N_4 .

Raman-Spektrum (oranger Feststoff (S_4N_4), 350 mW, RT): $\tilde{\nu} = 721 \text{ cm}^{-1}$ (18), 559 (15), 291 (28), 220 (42), 199 (43), 162 (100). – ^{14}N NMR (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 180 \text{ Hz}$, NSCl_2^-), -257 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 214 \text{ Hz}$, S_4N_4), -315 (s, $[\text{Pr}_4\text{N}]^+$).

G4.6.2 Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumbromid

a) Zu einer Lösung von 0.3 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 15 mL CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 0.28 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+\text{Br}^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die gelbe Farbe der Lösung wird etwas intensiver. Das Lösemittel wird langsam durch Einkondensieren in eine Kühlfalle entfernt.

Raman-Spektroskopie (200 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ (10), 1328 (4), 1315 (2), 293 (3), 281 (10), 258 (20), 251 (20), 214 (8), 198 (20), 162 (45) ohne *peaks* von $[\text{PPh}_4]^+$. – ^{14}N NMR (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): $\delta = 153$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 180 \text{ Hz}$, NSCl_2^-), -58 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 220 \text{ Hz}$), -257 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 214 \text{ Hz}$, S_4N_4).

b) Zu einer Lösung von 0.3 g (0.66 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 15 mL CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 0.84 g (1.98 mmol) $[\text{PPh}_4]^+\text{Br}^-$ in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Lösung färbt sich intensiv gelb und wird nach ca. 2 min orange. Die Lösung wird auf ca 1/3 eingengt und bei -15 °C über Nacht stengelassen. Der farblose Feststoff

([PPh₄]⁺Br⁻ und Cl⁻) wird abgetrennt und das Lösemittel entfernt. Es wird ein gelb-oranger Feststoff isoliert.

Raman-Spektroskopie (200 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ (8, ν NSCl₂⁻), 1328 (2), 289 (25), 262 (21), 255 (26), 247 (22), 196 (23), 162 (22) ohne *peaks* von [PPh₄]⁺. – ¹⁴N NMR (CH₂Cl₂, 28.9 MHz, RT): $\delta = 163$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 200$ Hz, möglicherweise NSClBr⁻), -58 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 220$ Hz, intensiver), -129 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 220$ Hz).

G4.7 Umsetzung von [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ mit Iodid

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.096 mmol) [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ in ca. 30 mL CH₂Cl₂ werden 0.343 g (1.096 mmol) [Pr₄N]⁺I⁻ gegeben. Die rot-braune Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt (je nach Versuch: 5 min, 30 min, 1 h und 4 h). Die Lösung wird zur Kristallisation bei -15 °C gelagert. Der braun-schwarze polymere Feststoff (vermutlich (SN)_x) wird von der Lösung abgetrennt. Aus der Lösung erhaltene Kristalle wurden als S₄N₄ und [PPh₄]⁺[I₃]⁻ identifiziert.

Raman-Spektrum (orange Kristalle, S₄N₄) (200 mW): $\tilde{\nu} = 720 \text{ cm}^{-1}$ (52), 560 (67), 249 (12), 217 (93), 199 (100), 98 (6). – Raman-Spektrum (roter Kristall, 300 mW): $\tilde{\nu} = 3064 \text{ cm}^{-1}$ (22), 1587 (43), 1482 (4), 1184 (8), 1109 (8), 1099 (22), 1025 (34), 1000 (100), 680 (21), 615 (11), 527 (3). – ¹⁴N-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂, 28.9 MHz, RT): $\delta = -258$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 210$ Hz, S₄N₄), -315 (s, [Pr₄N]⁺).

G4.8 Umsetzungen von (NSCl)₃ mit Tetraphenylphosphoniumbromid

Der besseren Übersicht wegen wurden nur neu entstehende Banden und die des NSCl₂⁻-Ions in der Datensammlung angegeben.

a) Zu einer Lösung von 2.572 g (6.13 mmol) [Ph₄P]⁺Br⁻ in 6 mL CH₂Cl₂ wird unter Rühren eine gelbe Lösung von 0.5 g (2.04 mmol) (NSCl)₃ in 6 mL CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich zunächst tiefgrün, dann ockerbraun. Nach 30 min wird das Lösemittel entfernt. Von dem erhaltenen gelben Feststoff wird ein Raman-Spektrum gemessen. Der gelbe Feststoff wird wieder in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird von dem erhaltenen gelben Feststoff erneut ein Raman-Spektrum aufgenommen.

Raman-Spektrum (nach 30 min, 300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1342 \text{ cm}^{-1}$ (16), 720 (11), 559 (9), 348 (18), 264 cm⁻¹ (100), 219 (36), 199 (39), 163 (23) – Raman-Spektrum (nach

60 min, 400 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ (16), 720 (24), 559 (23), 348 (19), 264 (100), 217 (66), 199 (68), 163 (28).

b) Die Reaktion wird wie oben beschrieben durchgeführt. Die Eintropfstelle färbt sich dunkelbraun und hellt dann auf. Nach 2 min beginnt ein heller Niederschlag auszufallen (sehr wenig). Die Lösung färbt sich rot-orange, der Niederschlag löst sich wieder auf. Nach 5 min wird das Lösemittel entfernt.

Raman-Spektrum (350 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ (17), 1328 (7), 720 (9), 559 (13), 348 (9), 215 (24), 198 (30), 162 (100);

c) Die Reaktion wird bei 0° C durchgeführt. Die Eintropfstelle färbt sich braun. Nach vollständiger Zugabe liegt eine dunkelorange Lösung über wenig Niederschlag vor. Das Lösemittel wird nach 2 min entfernt; man erhält einen gelben Feststoff.

Raman-Spektrum (650 mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339 \text{ cm}^{-1}$ (30), 1328 (13), 1315 (4), 720 (10), 559 (13), 348 (8), 216 (13), 198 (31), 162 (100).

G4.9 Umsetzung von (NSCl)₃ mit Iodid

G4.9.1 Reaktion mit Tetrapropylammoniumiodid

1.14 g (3.67 mmol) $[\text{Pr}_4\text{N}]^+\text{I}^-$ werden in 10 mL C_6H_6 aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 0.3 g (1.2 mmol) (NSCl)₃ in 10 mL C_6H_6 versetzt; die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort tiefgrün. Nach ca. zwei Minuten entsteht eine dunkelrote, zweiphasige Lösung, die über Nacht gerührt wird. Die leichtere Phase wird abgetrennt und im Vakuum eingengt, wobei ein weißer, feinkristalliner Niederschlag entsteht. Der Rückstand wird mit C_6H_6 gewaschen.

¹⁴N-NMR-Spektrum (Benzol, 28.9 MHz, RT): $\delta = -256$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 162$ Hz, (NSCl)₃), -316 (s, Pr_4N^+); der Rückstand enthält ausschließlich Tetrapropylammoniumsalz. Die dunkelrote Lösung enthält nach den Raman- und ¹⁴N-NMR-daten vor allem S_4N_4 , I_2 und I_3^- .

G4.9.2 Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumiodid

a) 0.3 g (1.23 mmol) (NSCl)₃ werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und anschließend langsam 1.71 g (3.67 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{I}^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 hinzuge tropft. Die Lösung färbt sich sofort tiefgrün (NSCl), nach längerem Rühren schlägt die Farbe nach rotbraun (I_2/I_3^-) um.

^{14}N -NMR-Spektrum ([D6]Benzol/ CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): $\delta = -256$ (s, S_4N_4), -47 (s, br, möglicherweise S_2N_2 , sehr schwaches Signal).

b) Zu einer farblosen Lösung von 2.856 g (6.13 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{I}^-$ in 6 mL CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine gelbe Lösung von 0.5 g (2.04 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in 6 mL CH_2Cl_2 zugetropft. Der Ansatz färbt sich zunächst intensiv grün. Beim weiteren Zutropfen färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 5 min wird das Lösemittel entfernt. Man erhält einen grauen Feststoff (I_2 und $(\text{SN})_x$). Der Feststoff wird wieder in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen. Man erhält eine dunkle Suspension. Filtration über eine Fritte ergibt eine dunkelrote Lösung (I_2/I_3^-) und einen grau-schwarzen Feststoff ($(\text{SN})_x$ und etwas I_2).

Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 719 \text{ cm}^{-1}$ (12), 559 (16), 348 (9), 213 (41), 198 (39); alle S_4N_4 . – ^{14}N -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): $\delta = -47.0$ (S_2N_2), -258 (S_4N_4).

G4.10 Reaktion von $(\text{NSCl})_3$ mit NbCl_5

bei Raumtemperatur:

1 g (3.67 mmol) NbCl_5 wird in 25 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0.3 g (1.23 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Die zuerst gelbe Suspension wird mit der Zugabe sofort tiefgrün, wobei das NbCl_5 langsam in Lösung geht; später erfolgt Farbumschlag zu gelb. Nun gibt man 1.37 g (3.67 mol) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$ gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 hinzu und rührt für 45 min, dabei verfärbt sich die Lösung tiefrot. Ein Teil der Lösung wird sofort bis zur Trockne eingeeengt, der Rest über Nacht gerührt.

Raman-Spektrum (300mW, RT): $\tilde{\nu} = 850 \text{ cm}^{-1}$, 505, 377 (v NbCl), 347 (v NbCl), 178 (δ NbCl). Die *peaks* bei 805 und 505 cm^{-1} stammen vermutlich aus einem Folgeprodukt von NbCl_5 - NSCl durch Chlorabspaltung.^[52b] – ^{14}N -NMR-Spektrum ([D2]Dichlormethan, 28.9 MHz, RT): $\delta = 330$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 67 \text{ Hz}$, NSCl), -259 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 191 \text{ Hz}$, $(\text{NSCl})_3$).

bei -78°C :

0.332 g (1.23 mmol) NbCl_5 werden in 12 mL CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und bei -78°C mit 0.1 g (0.41 mmol) $(\text{NSCl})_3$ in 5 mL CH_2Cl_2 versetzt.

Raman (500mW, RT): $\tilde{\nu} = 1056 \text{ cm}^{-1}$ (8), 1038 (12), 917 (8), 798 (12), 627 (58), 618 (5), 426 (80), 370 (100), 300 (8), 240 (8), 189 (80), 167 (22), 148 (35), 141 (35), 102 (15). – ^{14}N -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT): keine Signale.

G4.11 Reaktion von NSCl_2^- mit NbCl_5

bei Raumtemperatur:

0.19 g (0.7 mmol) NbCl_5 werden in 10 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0.3 g (0.66 mmol) $(\text{PPh}_4)^+ \text{NSCl}_2^-$ gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt. Die hellrote Lösung wird über Nacht gerührt.

Raman (650 mW, RT): alle Signale von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$, zusätzlich: $\tilde{\nu} = 377 \text{ cm}^{-1}$ (100, ν NbCl), 347 (10, ν NbCl), 178 (40, δ NbCl). – ^{14}N NMR (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, RT) $\delta = 330$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$ Hz, NSCl). Die *peaks* bei 850 und 505 cm^{-1} stammen laut Literatur vermutlich aus einem Folgeprodukt von NbCl_5 - NSCl durch Chlorabspaltung (S_2N_2).^[52b] Die anderen Signale sind dem NbCl_6^- -Anion zuzuordnen.

bei -78°C :

0.19 g (0.7 mmol) NbCl_5 werden in 5 mL CH_2Cl_2 suspendiert, auf -78°C gekühlt und mit 0.3 g (0.66 mmol) $(\text{PPh}_4)^+ \text{NSCl}_2^-$ gelöst in 5 mL CH_2Cl_2 versetzt. Von der roten Lösung wird eine Serie von Tieftemperatur-NMR-Spektren aufgezeichnet. Beim Erwärmen wird die Lösung erst grün, später gelb.

^{14}N -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 28.9 MHz, -50°C): $\delta = 197$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 190$ Hz, SN^+); bei -10°C verschiebt sich das Signal zu $\delta = 201$ und die Halbwertslinienbreite nimmt ab. Bei höheren Temperaturen nimmt die Intensität dieses Signals ab, wobei ein neues Signal mit $\delta = -257$ (s, S_4N_4) entsteht. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$ aus.

G4.12 Umsetzung von $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ mit $[\text{Et}_3\text{PCIPd}(\mu\text{-(Cl)}_2)\text{PdClPEt}_3]$

0.103 g (0.17 mmol) $[\text{Et}_3\text{PCIPd}(\mu\text{-(Cl)}_2)\text{PdClPEt}_3]$ werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und zur roten Lösung langsam 0.196 g (0.35 mmol) $[\text{PPh}_4]^+[\text{NSCl}_2]^-$ in 10 mL CH_2Cl_2 getropft; anschließend rührt man über Nacht. Die tiefrote Lösung wird im Vakuum eingengt und von kolloidalem Niederschlag (Ph_4PCl) getrennt. Durch

langsameres Eindiffundieren von *n*-Hexan erhält man kleine, rote, quaderförmige Kristalle.

³¹P-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂, 40.48 MHz, RT): $\delta = 115$ (s, Et₃PClPd(μ -(S₃N₂)PdCl₂), 82 (s, P(C₂H₅)₂Cl), 33 (s, Et₃PPdCl₃⁻), 59 (s), 55 (s), 25 (s, Ph₄P⁺), -20 (s, PEt₃). – Raman-Spektrum (550mW, RT): $\tilde{\nu} = 889$ cm⁻¹ (40, v SN), 643 (4, v SN), 578 (10), 357 (30, δ SN), 305 (25), zusätzlich zu [Ph₄P]⁺.

G4.13 Umsetzung von [PPh₄]⁺[NSCl₂]⁻ mit elementarem Schwefel

a) 0.16 g (0.35 mmol) [PPh₄]⁺[SNCl₂]⁻ werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.0077 g (0.03 mmol) elementarem Schwefel versetzt und über Nacht gerührt. Der Schwefel geht dabei langsam in Lösung und die Lösung hellt auf.

Raman-Spektrum (500mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339$ cm⁻¹ (50), 473 (20, S₈), 306 (5), 293 (5), 221 (40, S₈), 154 (25, S₈). – ¹⁴N-NMR-Spektrum ([D₂]Dichlormethan, 28.9 MHz, RT): $\delta = 152$ (s, $\Delta\nu^{1/2} = 120$ Hz, NSCl₂⁻), -57 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 190$, (S₂N₂), -127 (s, $\Delta\nu^{1/2} = 140$), -260 (s, (NSCl)₃).

b) 0.142 g (0.31 mmol) [PPh₄]⁺[SNCl₂]⁻ werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.08 g (0.31 mmol) elementarem Schwefel versetzt, dann über Nacht gerührt. Der Schwefel geht dabei langsam in Lösung. Die Reaktionslösung wird getrennt: Ein Teil wird mit Hexan überschichtet, wobei allerdings keine Kristallisation gelingt; der andere Teil wird im Vakuum eingengt. Die Intensitäten der *peaks* des Schwefels nehmen im Raman-Spektrum an Intensität zu.

Raman-Spektrum (400mW, RT): $\tilde{\nu} = 1339$ cm⁻¹ (10), 473 (55, S₈), 220 (100, S₈), 154 (75, S₈). – ¹⁴N-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂, 28.9 MHz, RT): wie unter a), Signale bei $\delta = -57$ und -127 etwas intensiver (ca. 5 %).

G4.14 2,4,6-Tris(triphenylphosphanimino)-1,3,5-triazin (29)

29 wird nach Literatur [63h] hergestellt und aus Dichlorethan umkristallisiert. Ausbeute: 99%, farblose Kristalle, Smp.: 239 °C. – C₅₇H₄₅N₆P₃ (906.95) – Elementaranalyse: ber. C 75.5, H 5.0, N 9.3 %; gef. C 75.3, H 5.1, N 9.2 %.– IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu} = 3048$ cm⁻¹ (w, CH), 1589 (vw, CC), 1575 (vw, CC), 1472 (vs), 1436 (s), 1364 (s, br), 1311 (w), 1287 (vw), 1275 (vw), 1179 (m), 1158 (m), 1111 (s), 1071 (vw), 1029 (vw), 998 (vw), 894 (w), 823 (m), 748 (w), 717 (s), 692 (s), 615

(vw), 532 (s), 524 (s). – Raman-Spektrum (100 mW): $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ (75, CH), 1590 (50, CC), 1574 (20, CC), 1492 (10), 1439 (5), 1376 (10), 1214 (10), 1187 (10), 1162 (10), 1113 (25), 1032 (20), 1000 (100), 899 (5), 691 (5), 618 (15), 583 (15), 254 (15). – $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ([D]Chloroform, 400 MHz): $\delta = 8\text{--}7.3$ (m, 45 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ([D]Chloroform, 101 MHz): $\delta = 171$ (br, $\text{C}_{\text{triazin}}$), 133–127 (54 C, C_{phenyl}). – $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ ([D]Chloroform, 161 MHz): $\delta = 12.3$ (s). – Massenspektrum (EI, 70 eV, m/z (%)): 907 (26) [M^+], 906 (63) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 302 (50) [PPh_3NCN^+], 301 (100.0) [$\text{PPh}_3\text{NCN}^+ - \text{H}$], 288 (6) [PPh_3NC^+], 277 (69) [PPh_3NH^+], 262 (79) [PPh_3^+], 185 (28) [PPh_2^+], 183 (87) [$\text{PPh}_2^+ - \text{H}_2$], 152 (17) [$\text{Ph}_2^+ - \text{H}_2$], 108 (25) [PPh^+], 77 (35) [Ph^+].

G4.15 2-Triphenylphosphanimino-4-azidotetrazolo[5,1-a]-[1,3,5]triazin (31)

Zu einer Lösung von 0.5 g (2.45 mmol) **26** in Diethylether wird eine Lösung von 0.7 g (2.65 mmol) Triphenylphosphan innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung wird filtriert und der Feststoff aus Dichlorethan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.06 g (99%, 2.42 mmol), farblose Kristalle. – $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_{10}\text{P}$ (438.1) – Zersetzungspunkt: 195 °C. – Elementaranalyse: ber. C 57.5, H 3.5, N 32.0 %; gef. C 57.6, H 3.3, N 31.4 %. – IR-Spektrum (KBr, RT): $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH), 2153 (m, $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$), 1601 (s, CC), 1574 (m), 1539 (s, CC), 1499 (m), 1484 (m), 1454 (s), 1435 (s), 1335 (m), 1320 (m), 1297 (m), 1270 (w), 1230 (w), 1222 (w), 1192 (w), 1188 (w), 1161 (vw), 1156 (vw), 1114 (m), 1088 (vw), 1073 (vw), 1030 (vw), 1012 (vw), 997 (vw), 980 (vw), 912 (w), 886 (w), 789 (w), 783 (vw), 745 (w), 724 (m), 692 (m), 581 (w), 552 (w), 532 (s), 519 (m), 511 (w), 490 (vw). – Raman-Spektrum (100 mW, RT): $\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$ (92, CH), 2146 (5, $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$), 1590 (45, CC), 1190 (15, $\nu_{\text{s}} \text{N}_3$), 1002 (100, Phenyl). – $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ([D]Chloroform, 270 MHz, 25 °C): $\delta = 8\text{--}7.3$ (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ([D6]DMSO, 101 MHz): $\delta = 162.9$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5 \text{ Hz}$, C20), 158.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5 \text{ Hz}$, C21), 151.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.6 \text{ Hz}$, C19), 133.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0 \text{ Hz}$, 3 C, C_{phenyl}), 132.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8 \text{ Hz}$, 6 C, C_{phenyl}), 129.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.0 \text{ Hz}$, 6 C, C_{phenyl}), 124.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.6 \text{ Hz}$, 3 C, C_{phenyl}). – $^{15}\text{N-NMR-Spektrum}$ ([D6]DMSO, 40.57 MHz, 25 °C): $\delta = 17.0$ (s, N5), -35.1 (s, N6), -79.1 (s, N4), -142.5 (s, N_{azid}), -144.2 (s, N_{azid}), -151.1 (d, $^3J_{\text{NP}} = 11.2 \text{ Hz}$, N7), -181.2 (d,

$^3J_{\text{NP}} = 6.5$ Hz, N2), -192.4 (s, N3), -265.4 (s, N8), -266.3 (d, $^1J_{\text{NP}} = 32.5$ Hz, N1). – ^{31}P -NMR-Spektrum ([D6]DMSO, 161 MHz): $\delta = 24.7$ (s, P). – Massenspektrum (EI, 70 eV, m/z (%)): 438 (100) [M^+], 412 (30) [$\text{M}^+ - \text{CN}$], 386 (52) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{N}_2$], 302 (29) [PPh_3NCN^+], 301 (65) [$\text{PPh}_3\text{NCN}^+ - \text{H}$], 262 (27) [PPh_3^+], 185 (43) [PPh_2^+], 108 (16) [PPh^+], 77 (7) [Ph^+].

G4.16 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]-triazin (32)

Zu einer Lösung von 0.5 g (2.45 mmol) **26** in Diethylether wird eine Lösung von 1.4 g (5.3 mmol) Triphenylphosphan innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionlösung wird für 12 h unter Rückfluss gehalten und anschließend von der Lösung abgetrennt. Das farblose Produkt wird aus CHCl_3 umkristallisiert.

Ausbeute: quantitativ, farblose Kristalle. – $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{P}_2$ (672.3). – Zersetzungspunkt: 239 °C Lit.: 243 °C. – $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{P}_2 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (911.39). – Elementaranalyse: ber. C 54.0, H 3.5, N 12.3 %; gef. C 54.5, H 3.6, N 12.4 %. – IR-Spektrum (KBr, RT): $\tilde{\nu} = 3078 \text{ cm}^{-1}$ (CH) (w), 1597 (C=C) (s). – Raman-Spektrum (400 mW, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3064 \text{ cm}^{-1}$ (45, CH), 1592 (60, CC), 1576 (15, CC), 1522 (5), 1484 – 1455 (5), 1440 (7), 1340 (5), 1296 (40), 1223 (6), 1186 (10), 1164 (20), 1112 (20), 1088 (5), 1032 (35), 1004 (10, CH), 966 (10), 900 – 854 (05), 691 (10), 648 (07), 620 (15), 583 (20), 261 (25). – ^1H -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 400 MHz, 25 °C): $\delta = 7.35$ – 7.98 (m, 30 H_{phenyl}). – ^{13}C -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 101 MHz, 25 °C): $\delta = 127$ – 134 (m, 36 C_{phenyl}), 152 (dd, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz / 3.1 Hz, $\text{C}_{\text{triazin}}$), 159 (d, $J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $\text{C}_{\text{triazin}}$), 167 (s, $\text{C}_{\text{triazin}}$). – ^{31}P -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 161 MHz, 25 °C): $\delta = 17.3$ (s, P), 21.7 (s; P). – MS-Spektrum (EI, 70 eV, m/z (%)): 672.1 (11) [M^+], 645 (3) [$\text{M}^+ - \text{N}_2$], 386 (100), 262.0 (44) [PPh_3^+], 185 (37) [PPh_2^+], 77 (9) [Ph^+].

G4.17 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35)

Darstellung siehe Literatur [84].

Ausbeute: quantitativ, hydrolyseempfindliche, farblose Stäbchen. – $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$ (190.98). – Elementaranalyse: ber. C 25.2, N 29.3 %; gef. C 25.3, N 29.2 %. – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 2266 \text{ cm}^{-1}$ (5, $\nu_{\text{as}} \text{NCO}$), 1536 (20, $\nu (\text{CN})_3$), 1491 (30, $\nu (\text{CN})_3$), 1289 (10, $\nu_{\text{s}} (\text{NCO})$), 985 (100, $\nu (\text{CN})_3$). – ^{13}C -NMR-Spektrum

([D]Chloroform, 68 MHz, 25 °C): $\delta = 131.4$ (s, $\underline{\text{NCO}}$), 165.2 (s, $\underline{\text{C-NCO}}$) 172.7 (s, $\underline{\text{C-Cl}}$).

G4.18 2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (36)

2 g (13.7 mmol) 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-triazin (145.55) werden mit 16 g Oxalylchlorid in 50 mL Toluol oder Chlorbenzol gelöst und 12 h unter Rückfluss gehalten (Ende der Gasentwicklung). Nach der Filtration wird das Lösemittel abdestilliert und der farblose Feststoff im Vakuum destilliert. Das Produkt kann durch Sublimation bei 85 °C nochmals gereinigt werden.

Sublimationstemperatur: 85 °C (0.2 Torr, $2.67 \cdot 10^{-4}$ bar), feuchtigkeitsempfindliche, farblose Stäbchen. – $\text{C}_5\text{ClN}_5\text{O}_2$ (197.55). – Elementaranalyse: ber. C 30.4, N 35.5 %; gef. C 30.2, N 35.3 %. – IR-Spektrum (Nujol, CsI-Platten): $\tilde{\nu} = 2246 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu_{\text{as}} \text{NCO}$), 1288 (m, $\nu_{\text{s}} \text{NCO}$). – Raman-Spektrum (500 mW, RT): $\tilde{\nu} = 2247 \text{ cm}^{-1}$ (4, $\nu_{\text{as}} \text{NCO}$), 1530 (60, $\nu (\text{CN})_3$), 1500 (45, $\nu (\text{CN})_3$), 1299 (10, $\nu_{\text{s}} \text{NCO}$), 985 (100, $\nu (\text{CN})_3$). – ^{14}N -NMR-Spektrum ([D6]Benzol, 27.38 MHz): $\delta = -124.5$ (s, $\text{N}_{\text{triazin}}$), – 135.3 (s, $\text{N}_{\text{triazin}}$), –307.9 (s, $\underline{\text{NCO}}$). – ^{13}C -NMR-Spektrum ([D6]Benzol, 67.94 MHz): $\delta = 173.2$ ($\underline{\text{C-Cl}}$), 166.0 ($\underline{\text{C-NCO}}$), 131.5 ($\underline{\text{NCO}}$).

G4.19 2,4,6-Triisothiocyano-1,3,5-triazin (37)

12.5 g (0.129 mol) Kaliumthiocyanat in 20 mL kaltem Wasser (0-5 °C) werden unter Rühren zu einer Lösung von 6.1 g (0.033 mol) Cyanurchlorid in 20 mL kaltem Aceton (0–5 °C) gegeben. Die Suspension wird für 30 Minuten gerührt und der tiefgelbe Feststoff anschließend abfiltriert. Anschließend wird der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Nicht umgesetztes Cyanurchlorid wird durch Sublimation bei 40°C im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute = 5 g (0.02 mol, 60 %), oranger Feststoff. – Schmelzbereich: 110-125 °C. – $\text{C}_6\text{N}_6\text{S}_3$ (252.3). – Elementaranalyse: ber. C 28.6, N 33.3, S 38.1 %; gef. C 28.1, N 34.4 S 37.2 %. – Raman-Spektrum (200 mW, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2177 \text{ cm}^{-1}$ (80, $\nu_{\text{as}} \text{NCS}$), 1501 (30), 1474 (30), 1400 (20), 1261 (15, br), 974 (100, $\nu (\text{CN})_3$). 838 (10), 695 (10), 350 (15), 210 (40), 100 (35). – ^{13}C -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 67.94 MHz): $\delta = 173.6$ (s, $\text{C}_{\text{triazin}}$), 129.1 (s, $\underline{\text{NCS}}$).

G4.20 Ph₃PNSiMe₃·ICN (39)

Innerhalb von 30 Minuten wird eine Lösung von 0.7 g (4.6 mmol) ICN in CH₂Cl₂ (10 mL) zu einer Lösung von 1.6 g (4.6 mmol) Ph₃PNSiMe₃ in CH₂Cl₂ (20 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h gerührt. Das Lösemittel wird langsam mit einem Argon-Strom entfernt und es werden gelbe Einkristalle erhalten.

Ausbeute: ca. 2.1 g (4.18 mmol, 90 %) blassgelbe Kristalle. – C₂₂H₂₄IN₂PSi (502.39). – Elementaranalyse: ber. H 4.8 C 52.6 N 5.6 %; gef. H 4.8 C 51.8 N 5.7 %. – Raman-Spektrum (200 mW, RT): $\tilde{\nu}$ = 3076 cm⁻¹ (4), 3144 (5), 3069 (43), 3061 (61), 3010 (5), 2955 (13), 2893 (20), 2147 (34), 1590 (60), 1574 (12), 1437 (3), 1409 (3), 1185 (10), 1167 (13), 1160 (14), 1113 (6), 1098 (15), 1029 (34), 1000 (100), 930 (2), 858 (4), 752 (3), 713 (5), 685 (5), 666 (6), 619 (16), 604 (18), 598 (16), 538 (10), 421 (66), 415 (55), 384 (80), 325 (1) 275 (8), 254 (22), 225 (14), 206 (15).

G4.21 [K([18]krone-6)(N₃)(OPPh₃)] (41)

Zu 0.5 g (1.9 mmol) Triphenylphosphan und 0.502 g (1.9 mmol) [18]Krone-6 in 30 mL peroxidhaltigem THF gibt man eine Suspension von 0.154 g (1.9 mmol) Kaliumazid in 30 mL THF. Die Reaktionsmischung wird eine Nacht unter Rückfluss gehalten, abfiltriert und zum Kristallisieren stehen gelassen.

Ausbeute: 0.178-0.237 g (0.285-0.38 mmol, 15-20 %, abhängig von der Bestrahlungsdauer (UV-Licht mit λ = 254 nm)). – Farblose hexagonale Stäbchen. – Smp.: >190°C. – C₃₀H₃₉KN₃O₇P (623.73). – Elementaranalyse: ber. C 57.8 H 6.3 N 6.7 %; gef. C 57.6 H 6.2 N 6.7 %. – IR-Spektrum (KBr, RT): $\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹ (vw, ν CH_{phenyl}), 2915 (sh, m), 2898 (m), 2851 (w), 2007 (s, ν_{as} N₃), 1349 (m), 1282 (w), 1201 (w), 1111 (vs), 963 (m), 721 (s), 542 (s). – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹ (30, ν CH_{phenyl}), 3044 (70, ν CH_{phenyl}), 2945-2804 (10-50, ν CH_{[18]Krone6}), 1587 (55, C_{phenyl}), 1570 (20, C_{phenyl}), 1472 (30), 1320 (35, ν_s N₃), 1284 (20, sh), 1275 (40), 1243 (20), 1203 (30), 1184 (10, Ph₃PO), 1155 (15), 1138 (20), 1111 (15), 1092 (15), 1026 (35, Ph₃PO), 1001 (70, sh, Ph) 995 (100), 871 (30), 834 (20), 683 (45, Ph₃PO), 617 (35, Ph₃PO), 551 (15), 455 (15), 368 (15), 308 (20, Ph₃PO), 283 (20), 255 (55, Ph₃PO).

G4.22 K([18]krone-6)(OCN)(OPPh₃) (42)

Synthese wurde wie bei Verbindung **41** mit 0.154 g (1.9 mmol) Kaliumcyanat durchgeführt.

Ausbeute: 0.119-0.238 g (0.19-0.38 mmol, 10-20 %) bezogen auf Kronenether (Abhängig von der Bestrahlungsdauer (UV-Licht mit $\lambda = 254$ nm)), farblose Stäbchen. – C₃₁H₃₉KNO₈P (623.73). – Elementaranalyse: ber. C 59.7 H 6.3 N 2.3 %; gef. C 59.6 H 6.2 N 2.2 %. – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 3069$ cm⁻¹ (ν CH_{phenyl}), 3046 (ν CH_{phenyl}), 2945-2804 (15-70, ν CH_{[18]Krone6}), 2138 (20, ν_{as} OCN), 1587 (55, C_{phenyl}), 1570 (20, C_{phenyl}), 1471 (20), 1284 (5, sh), 1275 (50), 1244 (10), 103 (25), 1191 (10, ν_s OCN), 1155 (10, Ph₃PO), 1138 (10), 1112 (5), 1093 (10, Ph₃PO), 1026 (35, Ph₃PO), 1001 (70, sh, C_{phenyl}) 995 (100), 871 (25), 834 (10), 683 (55, Ph₃PO), 617 (30, Ph₃PO), 551 (5), 453 (5), 368 (5), 308 (15), 283 (10), 254 (45, Ph₃PO) 196 (5).

G4.23 K([18]krone-6)(SCN)(OPPh₃) (43)

Synthese wurde analog zu der Synthese von **41** mit 0.185 g (1.9 mmol) Kaliumthiocyanat durchgeführt.

Ausbeute: siehe **42**. Abhängig von der Bestrahlungsdauer (UV-Licht mit $\lambda = 254$ nm), farblose Stäbchen. – C₃₁H₃₉KNO₇PS (639.79). – Elementaranalyse: ber. C 58.2 H 6.1 N 2.2 %; gef. C 58.1 H 6.1 N 2.2 %. – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 3051$ cm⁻¹ (95, ν CH_{phenyl}), 2945-2803 (30-60, ν CH_{[18]Krone6}), 2069 (45, ν_{as} NCS), 2063 (50, ν_{as} NCS), 1588 (60, C_{phenyl}), 1570 (20, C_{phenyl}), 1471 (30), 1274 (35), 1244 (20), 1204 (30), 1181 (10, Ph₃PO), 1158 (20, Ph₃PO), 1136 (20), 1112 (15), 1093 (20, Ph₃PO), 1028 (40, Ph₃PO), 1002 (100, C_{phenyl}), 996 (70), 869 (25), 832 (20), 740 (15), 684 (60, Ph₃PO), 618 (45, Ph₃PO), 550 (15), 308 (20), 282 (15), 257 (50, Ph₃PO), 195 (10).

G4.24 K([18]krone-6)(SeCN)(OPPh₃) (44)

Synthese wurde wie bei Verbindung **41** mit 0.274 g (1.9 mmol) Kaliumselenocyanat durchgeführt.

Ausbeute: wie bei **42** (10-20%). Abhängig von der Bestrahlungsdauer (UV-Licht mit $\lambda = 254$ nm), farbloser Feststoff. – C₃₁H₃₉KNO₇PSe (686.69). – Elementaranalyse:

ber. C 54.2 H 5.7 N 2.0 %; gef. C 54.1 H 5.6 N 2.0 %. – Raman-Spektrum (300 mW, RT): $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ (90, $\nu \text{ CH}_{\text{phenyl}}$), 2946-2803 (25-55, $\nu \text{ CH}_{[18]\text{Krone6}}$), 2078 (60, $\nu_{\text{as}} \text{NCSe}$), 1589 (65, C_{phenyl}), 1570 (25, C_{phenyl}), 1472 (30), 1407 (10), 1283 (15, sh), 1274 (35), 1244 (20), 1205 (30), 1188 (20), 1181 (25, Ph_3PO), 1157 (30, Ph_3PO), 1136 (25), 1113 (20), 1095 (25, Ph_3PO), 1028 (45, Ph_3PO), 1002 (100, C_{phenyl}), 996 (70, sh), 868 (35), 832 (25), 685 (45, Ph_3PO), 618 (35, Ph_3PO), 561 (20, $\nu \text{ SeC}$), 550 (20), 460 (15, br), 307 (20), 281 (20), 256 (45, Ph_3PO), 193 (10).

G4.25 $(\text{PN})_3(\text{NCS})_6$ (48)

Zu 1 g (10.3 mmol) KSCN in 40 mL CH_3COCH_3 werden 0.425 g (1.3 mmol) $(\text{NPCl}_2)_3$ in 10 mL CH_3COCH_3 gegeben. Zu der Lösung werden 0.2 g (0.76 mmol) [18]Krone-6 gegeben und die Reaktionsmischung für 30 min refluxiert. Überschüssiges KSCN und gebildetes KCl werden abfiltriert. Die Lösung wird mit einem Trockeneisbad gekühlt und der ausfallende Feststoff filtriert. Der Feststoff wird aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.534 g (1.5 mmol, 85 %), Smp.: 41-42 °C. – $\text{C}_6\text{N}_9\text{P}_3\text{S}_6$ (483.44). – Elementaranalyse: ber. C 14.9, N 26.1 %; gef. C 14.9, N 25.9 %. – Raman-Spektrum (100 mW, RT): $\nu = 2048 \text{ cm}^{-1}$ (12, $\nu_{\text{as}} \text{NCS}$), 2048 (11), 2008 (11), 1958 (16, br), 1084 (100), 1071 (40), 1060 (35), 893 (5), 779 (22), 686 (70), 474 (5), 403 (10), 378 (30), 358 (25), 276 (18), 252 (13), 226 (10), 198 (19). – ^{13}C -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 68 MHz, RT): $\delta = 146.9$ ($\text{N} = [^2J_{\text{PC}} + 2 \cdot ^4J_{\text{PC}}] = 21 \text{ Hz}$ (AA'2X)), NCS). – ^{31}P -NMR-Spektrum ([D]Chloroform, 109 MHz, RT): $\delta = -25.9$ (s).

H Anhang

H1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCI}]^+[\text{NSCl}_2]^-$

H1.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

		9
Formel		$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Molekulargewicht $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$		815.193
Gitterkonstanten $[\text{Å}]$		$a = 22.373(2)$, $\beta = 108.46(1)$ $b = 9.4108(7)$, $c = 20.030(3)$
Zellvolumen $[\text{Å}^3]$		4000.3(7)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		4
Dichte (ber.) $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$		1.3536(2)
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, $P2_1/c$
Kristallgröße $[\text{mm}]$		$0.25 \times 0.10 \times 0.02$
Messgerät		Stoe IPDS image-plate area detector
Strahlung		Mo- K_α $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		200(3) K
Messbereich		$\theta = 1.92\text{--}22.26^\circ$
Indexbereich	$h_{\text{min/max}}$	$-23/23$
	$k_{\text{min/max}}$	$-9/10$
	$l_{\text{min/max}}$	$-21/15$
Zahl der gemessenen Reflexe		12023
Zahl der unabhängigen Reflexe		4785 $[\text{R}(\text{int}) = 0.1175]$
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma$		2106
F(000)		1688
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		469
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-97, SHELXS-97
Goodness-of-Fit in F^2		0.629
Gütefaktoren R ($I > 2\sigma$)		$R1 = 0.0398$; $wR2 = 0.0736$
Restelektronendichten $[\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}]$		$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.210$; $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.248$

H1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter $[\text{in } \text{Å}^2]$

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U
P1	4e	1	0.63572(5)	0.28022(15)	0.90505(8)	
C11	4e	1	0.67277(19)	0.3987(5)	0.8600(3)	
C21	4e	1	0.6670(2)	0.3741(6)	0.7911(3)	
H21	4e	1	0.64400	0.29350	0.76800	0.0380
C31	4e	1	0.6940(2)	0.4645(6)	0.7543(3)	
H31	4e	1	0.69040	0.44610	0.70650	0.0390
C41	4e	1	0.7265(2)	0.5829(6)	0.7889(4)	
H41	4e	1	0.74510	0.64680	0.76450	0.0430
C51	4e	1	0.7317(2)	0.6079(6)	0.8568(4)	
H51	4e	1	0.75370	0.68990	0.87950	0.0400
C61	4e	1	0.70581(19)	0.5164(6)	0.8944(3)	
H61	4e	1	0.71050	0.53380	0.94250	0.0320
C12	4e	1	0.55368(18)	0.2724(5)	0.8556(3)	
C22	4e	1	0.5201(2)	0.1486(6)	0.8543(3)	
H22	4e	1	0.54120	0.06450	0.87560	0.0320
C32	4e	1	0.4558(2)	0.1481(6)	0.8218(3)	
H32	4e	1	0.43260	0.06320	0.82090	0.0390
C42	4e	1	0.4248(2)	0.2689(7)	0.7906(3)	

H42	4e	1	0.38030	0.26760	0.76910	0.0380
C52	4e	1	0.4581(2)	0.3914(6)	0.7908(3)	
H52	4e	1	0.43700	0.47510	0.76910	0.0400
C62	4e	1	0.5231(2)	0.3921(6)	0.8230(3)	
H62	4e	1	0.54650	0.47610	0.82230	0.0330
C13	4e	1	0.6416(2)	0.3476(5)	0.9899(3)	
C23	4e	1	0.6882(2)	0.2940(6)	1.0488(4)	
H23	4e	1	0.71670	0.22320	1.04360	0.0440
C33	4e	1	0.6924(2)	0.3457(7)	1.1148(3)	
H33	4e	1	0.72380	0.30950	1.15510	0.0490
C43	4e	1	0.6520(2)	0.4476(6)	1.1227(4)	
H43	4e	1	0.65570	0.48240	1.16840	0.0490
C53	4e	1	0.6059(2)	0.5004(6)	1.0652(4)	
H53	4e	1	0.57760	0.57100	1.07100	0.0470
C63	4e	1	0.6009(2)	0.4512(6)	0.9998(3)	
H63	4e	1	0.56890	0.48820	0.96020	0.0380
N1	4e	1	0.66046(15)	0.1161(4)	0.9113(3)	
S1	4e	1	0.72500(5)	0.04965(14)	0.92015(8)	
Cl1	4e	1	0.71991(6)	-0.00131(16)	0.80389(9)	
N2	4e	1	0.77693(14)	0.1668(4)	0.9421(2)	
P2	4e	1	0.85196(5)	0.13335(15)	0.96087(8)	
C14	4e	1	0.8894(2)	0.1979(6)	1.0468(3)	
C24	4e	1	0.9443(2)	0.1340(6)	1.0927(4)	
H24	4e	1	0.96150	0.05140	1.07850	0.0470
C34	4e	1	0.9725(2)	0.1917(7)	1.1576(4)	
H34	4e	1	1.00960	0.14930	1.18810	0.0530
C44	4e	1	0.9480(3)	0.3100(7)	1.1794(3)	
H44	4e	1	0.96810	0.34840	1.22490	0.0510
C54	4e	1	0.8944(3)	0.3731(6)	1.1354(4)	
H54	4e	1	0.87780	0.45590	1.15020	0.0530
C64	4e	1	0.8654(2)	0.3169(6)	1.0709(4)	
H64	4e	1	0.82780	0.35960	1.04140	0.0470
C15	4e	1	0.8802(2)	0.2329(5)	0.9017(3)	
C25	4e	1	0.8393(2)	0.2911(6)	0.8409(3)	
H25	4e	1	0.79530	0.27550	0.83010	0.0390
C35	4e	1	0.8606(2)	0.3704(6)	0.7960(3)	
H35	4e	1	0.83160	0.40770	0.75420	0.0460
C45	4e	1	0.9246(3)	0.3965(6)	0.8114(4)	
H45	4e	1	0.94000	0.45210	0.78080	0.0520
C55	4e	1	0.9655(2)	0.3389(7)	0.8730(4)	
H55	4e	1	1.00940	0.35650	0.88440	0.0590
C65	4e	1	0.9445(2)	0.2586(6)	0.9169(3)	
H65	4e	1	0.97370	0.21970	0.95820	0.0450
C16	4e	1	0.87035(18)	-0.0499(5)	0.9560(3)	
C26	4e	1	0.86751(19)	-0.1444(6)	1.0074(3)	
H26	4e	1	0.85720	-0.11000	1.04690	0.0340
C36	4e	1	0.8791(2)	-0.2862(6)	1.0033(3)	
H36	4e	1	0.87870	-0.34840	1.04050	0.0410
C46	4e	1	0.8914(2)	-0.3374(6)	0.9450(4)	
H46	4e	1	0.89890	-0.43610	0.94140	0.0400
C56	4e	1	0.8931(2)	-0.2466(6)	0.8910(3)	
H56	4e	1	0.90140	-0.28320	0.85070	0.0420
C66	4e	1	0.8825(2)	-0.1026(6)	0.8960(3)	
H66	4e	1	0.88340	-0.04000	0.85920	0.0350
C17	4e	1	0.5832(3)	-0.2261(6)	0.8913(4)	
H17	4e	1	0.60880	-0.24640	0.86260	0.0510
C27	4e	1	0.6102(3)	-0.1860(6)	0.9592(4)	
H27	4e	1	0.65480	-0.17850	0.97750	0.0600
C37	4e	1	0.5754(4)	-0.1567(7)	1.0011(5)	
H37	4e	1	0.59510	-0.12620	1.04820	0.0810
C47	4e	1	0.5110(4)	-0.1714(8)	0.9752(6)	
H47	4e	1	0.48600	-0.15380	1.00480	0.0940
C57	4e	1	0.4831(3)	-0.2115(7)	0.9067(5)	
H57	4e	1	0.43860	-0.22130	0.88880	0.0760
C67	4e	1	0.5186(3)	-0.2374(6)	0.8639(4)	
H67	4e	1	0.49910	-0.26280	0.81600	0.0550
S2	4e	1	0.22429(6)	0.21613(17)	0.36783(10)	
Cl2	4e	1	0.24467(7)	0.46651(17)	0.39454(10)	
Cl3	4e	1	0.11404(6)	0.25563(19)	0.30353(10)	
N3	4e	1	0.2334(2)	0.1286(5)	0.4290(3)	

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0193(7)	0.0227(9)	0.0223(11)	-0.0001(6)	0.0037(6)	0.0019(8)
C11	0.013(2)	0.032(4)	0.019(4)	0.005(2)	0.006(2)	0.008(3)
C21	0.024(3)	0.026(4)	0.039(5)	-0.001(3)	0.001(3)	0.000(3)
C31	0.036(3)	0.049(4)	0.018(4)	0.014(3)	0.013(3)	0.015(4)
C41	0.035(3)	0.025(4)	0.055(6)	0.000(3)	0.023(3)	0.015(4)
C51	0.021(3)	0.027(4)	0.051(6)	-0.004(2)	0.010(3)	0.001(4)
C61	0.026(3)	0.024(4)	0.029(4)	0.002(3)	0.006(3)	0.000(3)
C12	0.018(2)	0.016(3)	0.018(4)	0.002(3)	0.004(2)	0.000(3)
C22	0.030(3)	0.030(4)	0.020(4)	0.003(3)	0.007(3)	0.002(3)
C32	0.021(3)	0.028(4)	0.043(5)	-0.006(3)	0.004(3)	-0.002(3)
C42	0.020(3)	0.051(5)	0.022(4)	-0.002(3)	0.005(2)	-0.010(3)
C52	0.024(3)	0.035(4)	0.037(5)	0.007(3)	0.004(3)	0.002(3)
C62	0.029(3)	0.019(4)	0.033(5)	-0.003(2)	0.008(3)	-0.001(3)
C13	0.022(3)	0.029(4)	0.015(4)	-0.007(2)	0.004(3)	0.002(3)
C23	0.033(3)	0.040(4)	0.037(5)	0.001(3)	0.010(3)	0.009(4)
C33	0.039(3)	0.059(5)	0.018(5)	0.003(3)	0.000(3)	0.009(4)
C43	0.056(4)	0.043(4)	0.025(5)	-0.012(3)	0.013(3)	-0.008(4)
C53	0.054(4)	0.043(4)	0.025(5)	0.011(3)	0.020(3)	0.002(4)
C63	0.028(3)	0.036(4)	0.027(5)	0.009(3)	0.004(3)	0.007(3)
N1	0.016(2)	0.022(3)	0.042(4)	0.0024(19)	0.003(2)	0.010(2)
S1	0.0201(7)	0.0218(9)	0.0331(11)	0.0018(6)	0.0034(6)	0.0010(8)
C11	0.0481(8)	0.0439(11)	0.0282(12)	-0.0002(7)	-0.0005(7)	-0.0091(8)
N2	0.0123(19)	0.018(3)	0.034(4)	-0.0003(16)	0.0038(19)	0.000(2)
P2	0.0189(7)	0.0243(9)	0.0218(11)	0.0024(6)	0.0044(6)	0.0023(8)
C14	0.024(3)	0.026(4)	0.015(4)	-0.007(2)	0.006(3)	-0.005(3)
C24	0.024(3)	0.045(4)	0.046(5)	0.009(3)	0.006(3)	0.009(4)
C34	0.030(3)	0.072(6)	0.023(5)	-0.005(3)	-0.002(3)	-0.002(4)
C44	0.051(4)	0.059(5)	0.018(5)	-0.023(3)	0.010(3)	-0.016(4)
C54	0.052(4)	0.037(4)	0.039(5)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.010(4)
C64	0.032(3)	0.033(4)	0.040(5)	-0.002(3)	-0.006(3)	0.006(3)
C15	0.027(3)	0.021(3)	0.025(4)	0.005(2)	0.014(3)	0.003(3)
C25	0.024(3)	0.043(4)	0.031(5)	-0.005(3)	0.010(3)	0.007(3)
C35	0.035(3)	0.044(4)	0.035(5)	0.005(3)	0.011(3)	0.016(4)
C45	0.058(4)	0.032(4)	0.053(6)	-0.003(3)	0.036(4)	0.007(3)
C55	0.026(3)	0.065(5)	0.058(6)	0.002(3)	0.013(4)	0.022(4)
C65	0.022(3)	0.039(4)	0.048(5)	0.002(3)	0.006(3)	0.019(3)
C16	0.015(2)	0.025(3)	0.016(4)	0.000(2)	0.007(2)	0.003(3)
C26	0.023(3)	0.039(4)	0.024(4)	0.001(3)	0.008(3)	-0.008(3)
C36	0.037(3)	0.029(4)	0.037(5)	0.010(3)	0.011(3)	0.015(3)
C46	0.024(3)	0.031(4)	0.045(5)	0.001(3)	0.009(3)	0.002(4)
C56	0.032(3)	0.043(5)	0.030(5)	-0.006(3)	0.011(3)	-0.019(3)
C66	0.027(3)	0.029(4)	0.032(5)	0.001(2)	0.012(3)	-0.002(3)
C17	0.047(4)	0.038(4)	0.044(6)	0.011(3)	0.017(3)	0.010(4)
C27	0.061(4)	0.039(5)	0.040(6)	-0.008(3)	0.002(4)	0.022(4)
C37	0.129(7)	0.035(5)	0.045(6)	-0.013(5)	0.037(6)	-0.001(4)
C47	0.107(7)	0.072(7)	0.087(9)	-0.001(5)	0.076(6)	0.012(6)
C57	0.047(4)	0.052(5)	0.093(8)	-0.002(4)	0.026(5)	0.027(6)
C67	0.066(4)	0.027(4)	0.041(5)	0.002(3)	0.013(4)	0.005(3)
S2	0.0449(8)	0.0409(11)	0.0434(14)	0.0001(8)	0.0161(8)	-0.0005(10)
C12	0.0732(10)	0.0486(12)	0.0507(15)	-0.0251(9)	0.0199(9)	-0.0056(10)
C13	0.0594(9)	0.0637(14)	0.0397(14)	-0.0116(9)	-0.0109(8)	0.0094(10)
N3	0.053(3)	0.051(4)	0.068(5)	0.008(3)	0.012(3)	0.014(4)

H2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$

H2.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

		$\text{Cl}_5\text{Nb}(\mu\text{-(SN)}_2)\text{NbCl}_5$
Formel		$\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{Nb}_2\text{S}_2$
Molekulargewicht [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]		632.46
Gitterkonstanten [\AA]		$a = 9.667(1)$, $\alpha = 72.77(1)$, $b = 12.906(2)$, $\beta = 89.26(1)$, $c = 13.801(2)$ $\gamma = 88.58(1)$
Zellvolumen [\AA^3]		1643.9(4)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		4
Dichte (ber.) [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]		2.555
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P1$
Kristallgröße [mm]		$0.43 \times 0.30 \times 0.10$
Messgerät		CAD4 (Nonius, 1977)
Strahlung		Mo- K_α $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		293(2) K
Messbereich		$\theta = 2.58\text{--}23.97$
Indexbereich	$h_{\text{min/max}}$	$-11/0$
	$k_{\text{min/max}}$	$-14/14$
	$l_{\text{min/max}}$	$-15/15$
Zahl der gemessenen Reflexe		5485
Zahl der unabhängigen Reflexe		5137 [R(int) = 0.0161]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma$		3557
F(000)		1192
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		289
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86
Goodness-of-Fit on F^2		1.123
Gütefaktoren R ($I > 2\sigma$)		$R1 = 0.0593$; $wR2 = 0.1769$
Restelektronendichten [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]		$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.020$; $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.584$

H2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z
Nb1	2i	1	0.44410(9)	0.01234(7)	0.74059(7)
Nb2	2i	1	0.05668(9)	-0.27132(7)	0.50590(7)
Nb3	2i	1	0.94205(10)	-0.23365(7)	0.99151(7)
Nb4	2i	1	0.55676(10)	-0.52121(7)	0.75907(7)
Cl1	2i	1	0.5738(4)	0.1031(3)	0.8204(3)
Cl2	2i	1	0.4096(3)	0.1580(2)	0.5978(2)
Cl3	2i	1	0.2222(3)	0.0394(3)	0.7938(3)
Cl4	2i	1	0.4635(4)	-0.1508(3)	0.8663(3)
Cl5	2i	1	0.6106(3)	-0.0544(2)	0.6464(2)
Cl6	2i	1	-0.0788(4)	-0.3599(3)	0.4277(3)
Cl7	2i	1	0.0318(4)	-0.3925(3)	0.6646(3)
Cl8	2i	1	0.2749(3)	-0.3438(3)	0.4928(3)
Cl9	2i	1	0.0994(4)	-0.1310(3)	0.3604(2)
Cl10	2i	1	-0.1070(3)	-0.1575(2)	0.5546(2)
Cl11	2i	1	1.0732(4)	-0.1420(3)	1.0692(3)
Cl12	2i	1	0.8903(3)	-0.1040(2)	0.8376(2)
Cl13	2i	1	0.7340(4)	-0.1922(3)	1.0529(3)
Cl14	2i	1	0.9412(4)	-0.4049(3)	1.1101(2)
Cl15	2i	1	1.1263(3)	-0.2906(3)	0.9082(3)
Cl16	2i	1	0.4196(4)	-0.6107(3)	0.6835(3)
Cl17	2i	1	0.5511(4)	-0.6287(3)	0.9276(2)
Cl18	2i	1	0.7590(4)	-0.6092(3)	0.7380(3)
Cl19	2i	1	0.6180(3)	-0.3732(3)	0.6228(2)
Cl20	2i	1	0.3775(3)	-0.4156(3)	0.7958(2)
S1	2i	1	0.3553(3)	-0.1650(2)	0.5944(2)
S2	2i	1	0.1469(3)	-0.0925(2)	0.6494(2)
S3	2i	1	0.7542(3)	-0.3045(2)	0.7972(2)
S4	2i	1	0.7496(3)	-0.4524(2)	0.9520(2)
N1	2i	1	0.3152(9)	-0.0819(7)	0.6599(7)
N2	2i	1	0.1881(8)	-0.1760(7)	0.5832(6)
N3	2i	1	0.8132(8)	-0.3303(6)	0.9130(6)
N4	2i	1	0.6893(9)	-0.4263(7)	0.8352(6)

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Nb1	0.0304(5)	0.0328(5)	0.0352(6)	-0.0051(4)	-0.0027(4)	-0.0132(4)
Nb2	0.0297(5)	0.0309(5)	0.0331(5)	-0.0032(4)	-0.0037(4)	-0.0106(4)
Nb3	0.0330(6)	0.0326(5)	0.0365(6)	-0.0053(4)	-0.0040(4)	-0.0125(4)
Nb4	0.0332(6)	0.0298(5)	0.0358(6)	-0.0037(4)	-0.0066(4)	-0.0102(4)
Cl1	0.055(2)	0.078(2)	0.085(3)	-0.013(2)	-0.016(2)	-0.049(2)
Cl2	0.061(2)	0.0346(15)	0.053(2)	0.0022(13)	-0.0032(15)	-0.0043(13)
Cl3	0.042(2)	0.081(2)	0.075(2)	-0.011(2)	0.015(2)	-0.053(2)
Cl4	0.071(2)	0.064(2)	0.049(2)	-0.012(2)	-0.013(2)	0.010(2)
Cl5	0.0336(15)	0.049(2)	0.058(2)	0.0037(12)	0.0018(13)	-0.0201(14)
Cl6	0.063(2)	0.069(2)	0.090(3)	-0.014(2)	-0.021(2)	-0.043(2)
Cl7	0.065(2)	0.046(2)	0.055(2)	-0.0040(15)	0.001(2)	0.0022(15)
Cl8	0.040(2)	0.069(2)	0.063(2)	0.0156(14)	-0.0084(14)	-0.037(2)
Cl9	0.066(2)	0.059(2)	0.040(2)	-0.006(2)	0.0021(15)	-0.0009(14)
Cl10	0.0328(15)	0.047(2)	0.059(2)	0.0037(12)	0.0014(13)	-0.0168(14)
Cl11	0.072(2)	0.069(2)	0.083(3)	-0.017(2)	-0.027(2)	-0.040(2)
Cl12	0.047(2)	0.0359(14)	0.053(2)	-0.0034(12)	-0.0057(14)	-0.0019(13)
Cl13	0.051(2)	0.094(3)	0.076(2)	-0.009(2)	0.013(2)	-0.060(2)
Cl14	0.085(3)	0.055(2)	0.042(2)	-0.020(2)	-0.017(2)	0.0084(15)
Cl15	0.038(2)	0.052(2)	0.076(2)	0.0070(13)	0.0081(15)	-0.011(2)
Cl16	0.072(2)	0.065(2)	0.103(3)	-0.008(2)	-0.041(2)	-0.042(2)
Cl17	0.064(2)	0.046(2)	0.048(2)	-0.0159(15)	-0.0078(15)	0.0051(14)
Cl18	0.057(2)	0.068(2)	0.067(2)	0.020(2)	-0.013(2)	-0.039(2)
Cl19	0.053(2)	0.057(2)	0.0361(15)	-0.0063(14)	0.0010(13)	-0.0006(13)
Cl20	0.044(2)	0.059(2)	0.054(2)	0.0087(14)	0.0061(14)	-0.012(2)
S1	0.0310(14)	0.0401(14)	0.043(2)	0.0002(11)	-0.0005(11)	-0.0227(12)
S2	0.0286(14)	0.0406(15)	0.047(2)	-0.0044(11)	0.0033(12)	-0.0238(13)
S3	0.042(2)	0.0302(13)	0.0315(14)	-0.0075(11)	-0.0046(11)	-0.0062(11)
S4	0.049(2)	0.0316(14)	0.0298(14)	-0.0101(12)	-0.0034(12)	-0.0078(11)
N1	0.030(5)	0.034(5)	0.044(5)	-0.001(4)	0.002(4)	-0.019(4)
N2	0.027(5)	0.031(5)	0.038(5)	0.003(4)	0.001(4)	-0.012(4)
N3	0.029(5)	0.026(4)	0.030(5)	-0.005(3)	0.001(4)	-0.004(4)
N4	0.032(5)	0.032(5)	0.037(5)	-0.005(4)	0.000(4)	-0.010(4)

H3 Einkristall–Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6–Tris(triphenylphosphanimino)–1,3,5–triazin (29)

H3.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

		29
Formel		C ₅₇ H ₄₅ N ₆ P ₃
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]		906.90
Gitterkonstanten [Å]		$a = 14.705(3)$ $\alpha = 108.99(2)$, $b = 17.705(4)$ $\beta = 91.61(1)$, $c = 21.528(3)$ $\gamma = 111.66(2)^\circ$,
Zellvolumen [Å ³]		4855(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		4
Dichte (ber.) [g · cm ⁻³]		1.241
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$,
Kristallgröße [mm]		0.53 × 0.37 × 0.17
Messgerät		(Nonius Mach3)
Strahlung		Mo-K α $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		293(2) K
Messbereich		$\theta = 2.28 - 23.98$
Indexbereich	$h_{\min/\max}$	-16/16
	$k_{\min/\max}$	-19/20
	$l_{\min/\max}$	-24/0
Zahl der gemessenen Reflexe		15650
Zahl der unabhängigen Reflexe		15185 [R(int) = 0.0219]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma I$		10676
F(000)		1896
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		865
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86
Goodness-of-Fit on F^2		1.026
Gütefaktoren R ($I > 2\sigma I$)		$R1 = 0.0636$; $wR2 = 0.1434$
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]		$\Delta\rho_{\max} = 0.664$; $\Delta\rho_{\min} = -0.417$

H3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U
N1	2i	1	0.1078(2)	0.2660(2)	0.08346(14)	
N2	2i	1	-0.0080(2)	0.2653(2)	0.15858(13)	
N3	2i	1	-0.0575(2)	0.2426(2)	0.04488(14)	
N4	2i	1	0.1595(2)	0.2975(2)	0.19343(14)	
N5	2i	1	-0.1644(2)	0.2511(2)	0.12344(15)	
N6	2i	1	0.0553(2)	0.2369(2)	-0.02779(14)	
P1	2i	1	0.14462(7)	0.31968(6)	0.26908(4)	
P2	2i	1	-0.24844(7)	0.24988(7)	0.07520(5)	
P3	2i	1	0.15325(7)	0.21922(7)	-0.04130(5)	
C1	2i	1	0.0835(3)	0.2751(2)	0.1445(2)	
C2	2i	1	-0.0745(3)	0.2528(2)	0.1080(2)	
C3	2i	1	0.03380(5)	0.24841(4)	0.03590(3)	
C4	2i	1	0.26878(5)	0.36439(4)	0.31610(3)	
C5	2i	1	0.28257(5)	0.39282(4)	0.38528(3)	
H5	2i	1	0.22793(5)	0.38356(4)	0.40700(3)	0.0730
C6	2i	1	0.37802(5)	0.43509(4)	0.42199(3)	
H6	2i	1	0.38724(5)	0.45412(4)	0.46827(3)	0.0910
C7	2i	1	0.45969(5)	0.44893(4)	0.38953(3)	
H7	2i	1	0.52355(5)	0.47721(4)	0.41409(3)	0.0990
C8	2i	1	0.44590(5)	0.42050(4)	0.32035(3)	
H8	2i	1	0.50054(5)	0.42977(4)	0.29862(3)	0.1000
C9	2i	1	0.35045(5)	0.37823(4)	0.28364(3)	

H9	2i	1	0.34122(5)	0.35921(4)	0.23735(3)	0.0770
C10	2i	1	0.09776(5)	0.40402(4)	0.30518(3)	
C11	2i	1	-0.00352(5)	0.38329(4)	0.30207(3)	
H11	2i	1	-0.04829(5)	0.32527(4)	0.28554(3)	0.0670
C12	2i	1	-0.03789(5)	0.44927(4)	0.32366(3)	
H12	2i	1	-0.10566(5)	0.43540(4)	0.32156(3)	0.0880
C13	2i	1	0.02902(5)	0.53599(4)	0.34838(3)	
H13	2i	1	0.00602(5)	0.58014(4)	0.36283(3)	0.0980
C14	2i	1	0.13030(5)	0.55672(4)	0.35149(3)	
H14	2i	1	0.17506(5)	0.61474(4)	0.36801(3)	0.0930
C15	2i	1	0.16467(5)	0.49074(4)	0.32990(3)	
H15	2i	1	0.23243(5)	0.50462(4)	0.33199(3)	0.0700
C16	2i	1	0.07510(5)	0.22498(4)	0.28922(3)	
C17	2i	1	0.03814(5)	0.23350(4)	0.34870(3)	
H17	2i	1	0.04544(5)	0.28820(4)	0.37767(3)	0.0600
C18	2i	1	-0.00974(5)	0.16025(4)	0.36488(3)	
H18	2i	1	-0.03446(5)	0.16595(4)	0.40468(3)	0.0690
C19	2i	1	-0.02067(5)	0.07850(4)	0.32156(3)	
H19	2i	1	-0.05272(5)	0.02950(4)	0.33237(3)	0.0780
C20	2i	1	0.01629(5)	0.06998(4)	0.26207(3)	
H20	2i	1	0.00898(5)	0.01528(4)	0.23309(3)	0.0790
C21	2i	1	0.06417(5)	0.14322(4)	0.24590(3)	
H21	2i	1	0.08889(5)	0.13753(4)	0.20609(3)	0.0650
C22	2i	1	-0.34440(5)	0.25460(4)	0.12448(3)	
C23	2i	1	-0.32564(5)	0.26985(4)	0.19206(3)	
H23	2i	1	-0.26384(5)	0.27785(4)	0.21142(3)	0.1020
C24	2i	1	-0.39924(5)	0.27314(4)	0.23069(3)	
H24	2i	1	-0.38669(5)	0.28335(4)	0.27590(3)	0.1450
C25	2i	1	-0.49160(5)	0.26118(4)	0.20174(3)	
H25	2i	1	-0.54085(5)	0.26338(4)	0.22758(3)	0.1290
C26	2i	1	-0.51037(5)	0.24593(4)	0.13417(3)	
H26	2i	1	-0.57217(5)	0.23793(4)	0.11480(3)	0.1110
C27	2i	1	-0.43677(5)	0.24264(4)	0.09554(3)	
H27	2i	1	-0.44933(5)	0.23244(4)	0.05032(3)	0.0850
C28	2i	1	-0.21726(5)	0.33878(4)	0.04441(3)	
C29	2i	1	-0.25214(5)	0.40391(4)	0.06957(3)	
H29	2i	1	-0.29563(5)	0.39993(4)	0.10004(3)	0.0780
C30	2i	1	-0.22201(5)	0.47500(4)	0.04917(3)	
H30	2i	1	-0.24536(5)	0.51858(4)	0.06599(3)	0.1000
C31	2i	1	-0.15700(5)	0.48096(4)	0.00363(3)	
H31	2i	1	-0.13684(5)	0.52853(4)	-0.01001(3)	0.0980
C32	2i	1	-0.12212(5)	0.41582(4)	-0.02153(3)	
H32	2i	1	-0.07863(5)	0.41981(4)	-0.05201(3)	0.0850
C33	2i	1	-0.15225(5)	0.34473(4)	-0.00114(3)	
H33	2i	1	-0.12892(5)	0.30115(4)	-0.01798(3)	0.0670
C34	2i	1	-0.31471(5)	0.15137(4)	0.00375(3)	
C35	2i	1	-0.34021(5)	0.07290(4)	0.01375(3)	
H35	2i	1	-0.31984(5)	0.07267(4)	0.05495(3)	0.1140
C36	2i	1	-0.39616(5)	-0.00523(4)	-0.03783(3)	
H36	2i	1	-0.41322(5)	-0.05773(4)	-0.03114(3)	0.1420
C37	2i	1	-0.42662(5)	-0.00488(4)	-0.09941(3)	
H37	2i	1	-0.46406(5)	-0.05715(4)	-0.13392(3)	0.1190
C38	2i	1	-0.40112(5)	0.07359(4)	-0.10941(3)	
H38	2i	1	-0.42150(5)	0.07382(4)	-0.15062(3)	0.1310
C39	2i	1	-0.34517(5)	0.15172(4)	-0.05784(3)	
H39	2i	1	-0.32812(5)	0.20423(4)	-0.06454(3)	0.1100
C40	2i	1	0.27289(5)	0.31199(4)	-0.00089(3)	
C41	2i	1	0.27581(5)	0.39354(4)	0.03663(3)	
H41	2i	1	0.21706(5)	0.40159(4)	0.04178(3)	0.0870
C42	2i	1	0.36653(5)	0.46306(4)	0.06644(3)	
H42	2i	1	0.36848(5)	0.51762(4)	0.09154(3)	0.1080
C43	2i	1	0.45434(5)	0.45103(4)	0.05873(3)	
H43	2i	1	0.51504(5)	0.49754(4)	0.07867(3)	0.0970
C44	2i	1	0.45142(5)	0.36949(4)	0.02121(3)	
H44	2i	1	0.51017(5)	0.36145(4)	0.01604(3)	0.0960
C45	2i	1	0.36070(5)	0.29997(4)	-0.00860(3)	
H45	2i	1	0.35875(5)	0.24542(4)	-0.03371(3)	0.0790
C46	2i	1	0.15377(5)	0.19563(4)	-0.12953(3)	
C47	2i	1	0.10352(5)	0.22868(4)	-0.16197(3)	
H47	2i	1	0.06845(5)	0.25981(4)	-0.13874(3)	0.0770
C48	2i	1	0.10569(5)	0.21520(4)	-0.22913(3)	
H48	2i	1	0.07207(5)	0.23732(4)	-0.25084(3)	0.0990
C49	2i	1	0.15810(5)	0.16866(4)	-0.26386(3)	
H49	2i	1	0.15954(5)	0.15964(4)	-0.30880(3)	0.0840
C50	2i	1	0.20835(5)	0.13561(4)	-0.23142(3)	
H50	2i	1	0.24342(5)	0.10448(4)	-0.25466(3)	0.0730

C51	2i	1	0.20618(5)	0.14910(4)	-0.16426(3)	
H51	2i	1	0.23980(5)	0.12699(4)	-0.14256(3)	0.0630
C52	2i	1	0.15430(5)	0.12599(4)	-0.02416(3)	
C53	2i	1	0.09676(5)	0.04275(4)	-0.06923(3)	
H53	2i	1	0.06412(5)	0.03556(4)	-0.10971(3)	0.0720
C54	2i	1	0.08801(5)	-0.02975(4)	-0.05380(3)	
H54	2i	1	0.04951(5)	-0.08545(4)	-0.08396(3)	0.0880
C55	2i	1	0.13679(5)	-0.01899(4)	0.00669(3)	
H55	2i	1	0.13092(5)	-0.06749(4)	0.01701(3)	0.0910
C56	2i	1	0.19434(5)	0.06426(4)	0.05176(3)	
H56	2i	1	0.22698(5)	0.07146(4)	0.09223(3)	0.0850
C57	2i	1	0.20309(5)	0.13675(4)	0.03633(3)	
H57	2i	1	0.24159(5)	0.19245(4)	0.06647(3)	0.0630
N1A	2i	1	-0.0677(2)	0.2317(2)	0.54084(14)	
N2A	2i	1	-0.2372(2)	0.1943(2)	0.55493(14)	
N3A	2i	1	-0.1121(2)	0.2358(2)	0.64709(14)	
N4A	2i	1	-0.1880(2)	0.1883(2)	0.45103(14)	
N5A	2i	1	-0.2767(2)	0.2120(2)	0.65977(14)	
N6A	2i	1	0.0518(2)	0.2790(2)	0.63473(15)	
P1A	2i	1	-0.29824(7)	0.13290(7)	0.41181(5)	
P2A	2i	1	-0.24502(7)	0.24247(7)	0.73817(5)	
P3A	2i	1	0.14104(7)	0.30635(7)	0.59582(5)	
C1A	2i	1	-0.1650(3)	0.2041(2)	0.5173(2)	
C2A	2i	1	-0.2064(3)	0.2133(2)	0.6198(2)	
C3A	2i	1	-0.04602(5)	0.24787(4)	0.60612(3)	
C4A	2i	1	-0.38302(5)	0.18822(4)	0.42325(3)	
C5A	2i	1	-0.45986(5)	0.16575(4)	0.37281(3)	
H5A	2i	1	-0.47046(5)	0.12027(4)	0.33272(3)	0.1310
C6A	2i	1	-0.52086(5)	0.21125(4)	0.38228(3)	
H6A	2i	1	-0.57227(5)	0.19622(4)	0.34853(3)	0.1530
C7A	2i	1	-0.50503(5)	0.27921(4)	0.44219(3)	
H7A	2i	1	-0.54584(5)	0.30965(4)	0.44852(3)	0.1240
C8A	2i	1	-0.42820(5)	0.30168(4)	0.49264(3)	
H8A	2i	1	-0.41762(5)	0.34715(4)	0.53273(3)	0.1100
C9A	2i	1	-0.36719(5)	0.25619(4)	0.48317(3)	
H9A	2i	1	-0.31578(5)	0.27122(4)	0.51692(3)	0.0850
C10A	2i	1	-0.28953(5)	0.10309(4)	0.32377(3)	
C11A	2i	1	-0.21840(5)	0.16242(4)	0.30262(3)	
H11A	2i	1	-0.17712(5)	0.21690(4)	0.33324(3)	0.0710
C12A	2i	1	-0.20895(5)	0.14032(4)	0.23570(3)	
H12A	2i	1	-0.16136(5)	0.18002(4)	0.22155(3)	0.0890
C13A	2i	1	-0.27064(5)	0.05887(4)	0.18994(3)	
H13A	2i	1	-0.26432(5)	0.04407(4)	0.14517(3)	0.0880
C14A	2i	1	-0.34177(5)	-0.00046(4)	0.21110(3)	
H14A	2i	1	-0.38304(5)	-0.05496(4)	0.18049(3)	0.0910
C15A	2i	1	-0.35122(5)	0.02165(4)	0.27801(3)	
H15A	2i	1	-0.39882(5)	-0.01805(4)	0.29216(3)	0.0740
C16A	2i	1	-0.35717(5)	0.02987(4)	0.42352(3)	
C17A	2i	1	-0.45759(5)	-0.00849(4)	0.42598(3)	
H17A	2i	1	-0.49891(5)	0.01947(4)	0.42237(3)	0.0780
C18A	2i	1	-0.49625(5)	-0.08865(4)	0.43384(3)	
H18A	2i	1	-0.56344(5)	-0.11433(4)	0.43548(3)	0.0980
C19A	2i	1	-0.43449(5)	-0.13044(4)	0.43925(3)	
H19A	2i	1	-0.46036(5)	-0.18407(4)	0.44452(3)	0.1130
C20A	2i	1	-0.33407(5)	-0.09208(4)	0.43679(3)	
H20A	2i	1	-0.29275(5)	-0.12004(4)	0.44041(3)	0.1180
C21A	2i	1	-0.29541(5)	-0.01192(4)	0.42892(3)	
H21A	2i	1	-0.22822(5)	0.01374(4)	0.42727(3)	0.0950
C22A	2i	1	-0.15085(5)	0.35033(4)	0.78088(3)	
C23A	2i	1	-0.05092(5)	0.36496(4)	0.78898(3)	
H23A	2i	1	-0.03215(5)	0.31810(4)	0.77597(3)	0.0650
C24A	2i	1	0.02096(5)	0.44962(4)	0.81652(3)	
H24A	2i	1	0.08782(5)	0.45940(4)	0.82193(3)	0.0840
C25A	2i	1	-0.00709(5)	0.51965(4)	0.83597(3)	
H25A	2i	1	0.04100(5)	0.57629(4)	0.85440(3)	0.0930
C26A	2i	1	-0.10702(5)	0.50502(4)	0.82787(3)	
H26A	2i	1	-0.12579(5)	0.55187(4)	0.84088(3)	0.0860
C27A	2i	1	-0.17890(5)	0.42036(4)	0.80033(3)	
H27A	2i	1	-0.24576(5)	0.41057(4)	0.79492(3)	0.0680
C28A	2i	1	-0.35458(5)	0.24667(4)	0.77410(3)	
C29A	2i	1	-0.44212(5)	0.22406(4)	0.73278(3)	
H29A	2i	1	-0.44546(5)	0.20476(4)	0.68677(3)	0.0780
C30A	2i	1	-0.52468(5)	0.23029(4)	0.76024(3)	
H30A	2i	1	-0.58326(5)	0.21516(4)	0.73260(3)	0.0960
C31A	2i	1	-0.51969(5)	0.25913(4)	0.82900(3)	
H31A	2i	1	-0.57493(5)	0.26329(4)	0.84737(3)	0.0910

C32A	2i	1	-0.43215(5)	0.28175(4)	0.87032(3)	
H32A	2i	1	-0.42882(5)	0.30105(4)	0.91633(3)	0.0970
C33A	2i	1	-0.34959(5)	0.27552(4)	0.84287(3)	
H33A	2i	1	-0.29101(5)	0.29065(4)	0.87051(3)	0.0870
C34A	2i	1	-0.21532(5)	0.16574(4)	0.76421(3)	
C35A	2i	1	-0.25497(5)	0.07913(4)	0.72130(3)	
H35A	2i	1	-0.29055(5)	0.06340(4)	0.67947(3)	0.0860
C36A	2i	1	-0.24143(5)	0.01604(4)	0.74091(3)	
H36A	2i	1	-0.26796(5)	-0.04191(4)	0.71221(3)	0.1140
C37A	2i	1	-0.18824(5)	0.03955(4)	0.80342(3)	
H37A	2i	1	-0.17918(5)	-0.00267(4)	0.81654(3)	0.1020
C38A	2i	1	-0.14858(5)	0.12615(4)	0.84633(3)	
H38A	2i	1	-0.11299(5)	0.14187(4)	0.88815(3)	0.0910
C39A	2i	1	-0.16212(5)	0.18924(4)	0.82672(3)	
H39A	2i	1	-0.13558(5)	0.24718(4)	0.85543(3)	0.0710
C40A	2i	1	0.15883(5)	0.39651(4)	0.56623(3)	
C41A	2i	1	0.08927(5)	0.38522(4)	0.51528(3)	
H41A	2i	1	0.03599(5)	0.33170(4)	0.49520(3)	0.0610
C42A	2i	1	0.09936(5)	0.45392(4)	0.49435(3)	
H42A	2i	1	0.05283(5)	0.44636(4)	0.46026(3)	0.0740
C43A	2i	1	0.17899(5)	0.53391(4)	0.52436(3)	
H43A	2i	1	0.18573(5)	0.57988(4)	0.51036(3)	0.0900
C44A	2i	1	0.24855(5)	0.54520(4)	0.57530(3)	
H44A	2i	1	0.30184(5)	0.59871(4)	0.59537(3)	0.0950
C45A	2i	1	0.23846(5)	0.47650(4)	0.59623(3)	
H45A	2i	1	0.28500(5)	0.48405(4)	0.63031(3)	0.0760
C46A	2i	1	0.15006(5)	0.21896(4)	0.52697(3)	
C47A	2i	1	0.20441(5)	0.23448(4)	0.47736(3)	
H47A	2i	1	0.23464(5)	0.29088(4)	0.47752(3)	0.0800
C48A	2i	1	0.21358(5)	0.16569(4)	0.42750(3)	
H48A	2i	1	0.24995(5)	0.17607(4)	0.39431(3)	0.1010
C49A	2i	1	0.16840(5)	0.08139(4)	0.42725(3)	
H49A	2i	1	0.17453(5)	0.03537(4)	0.39389(3)	0.1120
C50A	2i	1	0.11405(5)	0.06586(4)	0.47687(3)	
H50A	2i	1	0.08383(5)	0.00945(4)	0.47671(3)	0.1110
C51A	2i	1	0.10488(5)	0.13465(4)	0.52673(3)	
H51A	2i	1	0.06852(5)	0.12426(4)	0.55993(3)	0.0840
C52A	2i	1	0.25010(5)	0.34555(4)	0.65663(3)	
C53A	2i	1	0.24958(5)	0.39109(4)	0.72270(3)	
H53A	2i	1	0.19278(5)	0.39917(4)	0.73504(3)	0.0970
C54A	2i	1	0.33395(5)	0.42454(4)	0.77032(3)	
H54A	2i	1	0.33360(5)	0.45502(4)	0.81452(3)	0.1310
C55A	2i	1	0.41885(5)	0.41244(4)	0.75188(3)	
H55A	2i	1	0.47530(5)	0.43481(4)	0.78375(3)	0.1250
C56A	2i	1	0.41938(5)	0.36690(4)	0.68581(3)	
H56A	2i	1	0.47618(5)	0.35880(4)	0.67347(3)	0.1150
C57A	2i	1	0.33500(5)	0.33346(4)	0.63818(3)	
H57A	2i	1	0.33535(5)	0.30300(4)	0.59397(3)	0.0830

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N1	0.044(2)	0.052(2)	0.029(2)	0.0229(15)	0.0095(13)	0.0151(14)
N2	0.036(2)	0.048(2)	0.030(2)	0.0194(14)	0.0060(13)	0.0133(13)
N3	0.042(2)	0.047(2)	0.030(2)	0.0204(14)	0.0069(13)	0.0140(13)
N4	0.040(2)	0.056(2)	0.029(2)	0.022(2)	0.0064(13)	0.0125(14)
N5	0.036(2)	0.056(2)	0.041(2)	0.0212(15)	0.0092(14)	0.020(2)
N6	0.047(2)	0.061(2)	0.029(2)	0.027(2)	0.0102(13)	0.0185(15)
P1	0.0395(5)	0.0485(6)	0.0291(5)	0.0204(4)	0.0048(4)	0.0125(4)
P2	0.0384(5)	0.0507(6)	0.0391(5)	0.0186(5)	0.0052(4)	0.0150(5)
P3	0.0423(5)	0.0494(6)	0.0319(5)	0.0205(5)	0.0085(4)	0.0169(4)
C1	0.042(2)	0.039(2)	0.028(2)	0.020(2)	0.006(2)	0.011(2)
C2	0.040(2)	0.034(2)	0.035(2)	0.015(2)	0.009(2)	0.012(2)
C3	0.043(2)	0.042(2)	0.030(2)	0.021(2)	0.009(2)	0.015(2)
C4	0.045(2)	0.046(2)	0.038(2)	0.018(2)	0.000(2)	0.014(2)
C5	0.054(3)	0.083(3)	0.044(2)	0.022(2)	-0.001(2)	0.028(2)
C6	0.072(3)	0.090(4)	0.048(3)	0.019(3)	-0.012(2)	0.021(3)
C7	0.055(3)	0.093(4)	0.076(4)	0.017(3)	-0.016(3)	0.018(3)
C8	0.048(3)	0.103(4)	0.075(3)	0.017(3)	0.006(2)	0.019(3)
C9	0.048(3)	0.081(3)	0.051(3)	0.022(2)	0.004(2)	0.012(2)
C10	0.061(3)	0.053(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.010(2)	0.017(2)
C11	0.063(3)	0.072(3)	0.048(2)	0.041(2)	0.021(2)	0.025(2)
C12	0.090(4)	0.097(4)	0.069(3)	0.068(3)	0.036(3)	0.037(3)
C13	0.130(5)	0.087(4)	0.065(3)	0.078(4)	0.040(3)	0.031(3)
C14	0.129(5)	0.056(3)	0.057(3)	0.047(3)	0.020(3)	0.023(2)
C15	0.075(3)	0.051(3)	0.048(2)	0.025(2)	0.007(2)	0.017(2)

C16	0.037(2)	0.050(2)	0.035(2)	0.019(2)	0.004(2)	0.015(2)
C17	0.054(2)	0.054(2)	0.044(2)	0.024(2)	0.014(2)	0.016(2)
C18	0.059(3)	0.066(3)	0.049(2)	0.022(2)	0.016(2)	0.025(2)
C19	0.065(3)	0.057(3)	0.063(3)	0.013(2)	0.004(2)	0.026(2)
C20	0.084(3)	0.046(3)	0.058(3)	0.021(2)	0.005(2)	0.013(2)
C21	0.068(3)	0.057(3)	0.037(2)	0.029(2)	0.011(2)	0.009(2)
C22	0.045(2)	0.053(2)	0.057(3)	0.022(2)	0.012(2)	0.016(2)
C23	0.067(3)	0.129(5)	0.058(3)	0.051(3)	0.022(3)	0.020(3)
C24	0.103(5)	0.186(8)	0.081(4)	0.082(5)	0.045(4)	0.026(4)
C25	0.082(4)	0.127(5)	0.116(5)	0.056(4)	0.056(4)	0.028(4)
C26	0.052(3)	0.093(4)	0.125(5)	0.037(3)	0.018(3)	0.020(4)
C27	0.046(3)	0.083(3)	0.083(3)	0.029(2)	0.010(2)	0.026(3)
C28	0.049(2)	0.049(2)	0.043(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0.015(2)
C29	0.070(3)	0.062(3)	0.068(3)	0.029(2)	0.006(2)	0.027(2)
C30	0.099(4)	0.074(3)	0.096(4)	0.049(3)	0.015(3)	0.039(3)
C31	0.084(4)	0.081(4)	0.098(4)	0.032(3)	0.008(3)	0.055(3)
C32	0.069(3)	0.086(4)	0.069(3)	0.029(3)	0.006(2)	0.044(3)
C33	0.060(3)	0.065(3)	0.046(2)	0.024(2)	0.000(2)	0.025(2)
C34	0.039(2)	0.062(3)	0.047(2)	0.019(2)	0.005(2)	0.012(2)
C35	0.114(5)	0.056(3)	0.092(4)	0.026(3)	-0.013(4)	0.012(3)
C36	0.130(6)	0.060(4)	0.123(6)	0.025(4)	-0.034(5)	0.001(4)
C37	0.076(4)	0.085(4)	0.087(4)	0.023(3)	-0.006(3)	-0.019(3)
C38	0.100(5)	0.111(5)	0.060(3)	0.005(4)	-0.009(3)	0.005(3)
C39	0.096(4)	0.086(4)	0.052(3)	-0.003(3)	-0.010(3)	0.023(3)
C40	0.047(2)	0.062(3)	0.040(2)	0.018(2)	0.008(2)	0.026(2)
C41	0.074(3)	0.055(3)	0.088(4)	0.028(3)	0.006(3)	0.022(3)
C42	0.086(4)	0.050(3)	0.105(4)	0.009(3)	0.003(3)	0.016(3)
C43	0.063(3)	0.080(4)	0.069(3)	-0.002(3)	0.000(3)	0.024(3)
C44	0.049(3)	0.107(4)	0.067(3)	0.018(3)	0.010(2)	0.026(3)
C45	0.051(3)	0.073(3)	0.059(3)	0.019(2)	0.011(2)	0.014(2)
C46	0.044(2)	0.052(2)	0.034(2)	0.018(2)	0.011(2)	0.017(2)
C47	0.080(3)	0.095(4)	0.051(3)	0.057(3)	0.029(2)	0.040(3)
C48	0.115(4)	0.127(5)	0.046(3)	0.077(4)	0.027(3)	0.049(3)
C49	0.086(3)	0.092(4)	0.037(2)	0.036(3)	0.023(2)	0.029(2)
C50	0.058(3)	0.072(3)	0.044(2)	0.022(2)	0.022(2)	0.013(2)
C51	0.050(2)	0.066(3)	0.043(2)	0.028(2)	0.015(2)	0.017(2)
C52	0.044(2)	0.050(2)	0.040(2)	0.020(2)	0.011(2)	0.020(2)
C53	0.068(3)	0.054(3)	0.051(3)	0.017(2)	0.006(2)	0.017(2)
C54	0.083(3)	0.044(3)	0.079(3)	0.014(2)	0.012(3)	0.019(2)
C55	0.095(4)	0.061(3)	0.083(4)	0.032(3)	0.017(3)	0.040(3)
C56	0.093(4)	0.073(3)	0.063(3)	0.040(3)	0.008(3)	0.040(3)
C57	0.059(3)	0.053(2)	0.051(2)	0.024(2)	0.006(2)	0.023(2)
N1A	0.033(2)	0.059(2)	0.034(2)	0.0121(15)	0.0070(13)	0.0178(15)
N2A	0.035(2)	0.063(2)	0.031(2)	0.013(2)	0.0090(13)	0.0199(15)
N3A	0.036(2)	0.052(2)	0.032(2)	0.0110(14)	0.0086(13)	0.0161(14)
N4A	0.037(2)	0.071(2)	0.030(2)	0.013(2)	0.0072(13)	0.021(2)
N5A	0.038(2)	0.062(2)	0.032(2)	0.015(2)	0.0096(13)	0.0169(15)
N6A	0.035(2)	0.059(2)	0.037(2)	0.015(2)	0.0079(13)	0.018(2)
P1A	0.0370(5)	0.0656(7)	0.0347(5)	0.0153(5)	0.0081(4)	0.0209(5)
P2A	0.0376(5)	0.0491(6)	0.0310(5)	0.0143(4)	0.0094(4)	0.0148(4)
P3A	0.0343(5)	0.0556(6)	0.0365(5)	0.0145(5)	0.0059(4)	0.0182(5)
C1A	0.041(2)	0.049(2)	0.033(2)	0.011(2)	0.007(2)	0.015(2)
C2A	0.037(2)	0.046(2)	0.031(2)	0.011(2)	0.008(2)	0.013(2)
C3A	0.037(2)	0.045(2)	0.033(2)	0.012(2)	0.005(2)	0.014(2)
C4A	0.046(2)	0.081(3)	0.060(3)	0.024(2)	0.019(2)	0.037(3)
C5A	0.081(4)	0.160(6)	0.094(4)	0.074(4)	0.003(3)	0.029(4)
C6A	0.089(5)	0.188(8)	0.143(7)	0.089(5)	0.014(4)	0.068(6)
C7A	0.091(4)	0.114(5)	0.154(7)	0.064(4)	0.061(5)	0.079(5)
C8A	0.106(5)	0.080(4)	0.119(5)	0.052(4)	0.047(4)	0.054(4)
C9A	0.079(3)	0.065(3)	0.084(4)	0.035(3)	0.023(3)	0.038(3)
C10A	0.040(2)	0.068(3)	0.037(2)	0.020(2)	0.003(2)	0.023(2)
C11A	0.058(3)	0.072(3)	0.040(2)	0.014(2)	0.005(2)	0.024(2)
C12A	0.084(3)	0.098(4)	0.051(3)	0.034(3)	0.022(3)	0.043(3)
C13A	0.095(4)	0.098(4)	0.039(2)	0.047(3)	0.016(2)	0.030(3)
C14A	0.091(4)	0.082(4)	0.041(3)	0.032(3)	0.000(2)	0.008(2)
C15A	0.064(3)	0.070(3)	0.042(2)	0.017(2)	0.007(2)	0.021(2)
C16A	0.045(2)	0.070(3)	0.035(2)	0.009(2)	0.005(2)	0.021(2)
C17A	0.051(3)	0.074(3)	0.042(2)	0.008(2)	0.008(2)	0.007(2)
C18A	0.071(3)	0.072(3)	0.045(3)	-0.017(3)	0.016(2)	0.003(2)
C19A	0.110(5)	0.080(4)	0.070(4)	0.008(4)	0.008(3)	0.033(3)
C20A	0.093(4)	0.090(4)	0.114(5)	0.021(3)	-0.009(4)	0.058(4)
C21A	0.059(3)	0.087(4)	0.096(4)	0.017(3)	0.000(3)	0.054(3)
C22A	0.049(2)	0.046(2)	0.031(2)	0.015(2)	0.008(2)	0.015(2)
C23A	0.052(3)	0.049(2)	0.048(2)	0.010(2)	0.002(2)	0.012(2)
C24A	0.056(3)	0.061(3)	0.064(3)	-0.002(2)	-0.004(2)	0.017(2)
C25A	0.091(4)	0.047(3)	0.059(3)	-0.003(3)	-0.006(3)	0.014(2)

C26A	0.105(4)	0.046(3)	0.058(3)	0.025(3)	0.007(3)	0.016(2)
C27A	0.067(3)	0.057(3)	0.047(2)	0.025(2)	0.009(2)	0.020(2)
C28A	0.046(2)	0.051(2)	0.041(2)	0.020(2)	0.015(2)	0.021(2)
C29A	0.048(3)	0.090(4)	0.046(2)	0.025(2)	0.011(2)	0.013(2)
C30A	0.050(3)	0.107(4)	0.075(3)	0.032(3)	0.017(2)	0.021(3)
C31A	0.064(3)	0.097(4)	0.082(4)	0.040(3)	0.041(3)	0.039(3)
C32A	0.083(4)	0.123(5)	0.053(3)	0.054(3)	0.035(3)	0.036(3)
C33A	0.065(3)	0.123(4)	0.043(2)	0.048(3)	0.020(2)	0.033(3)
C34A	0.043(2)	0.048(2)	0.037(2)	0.015(2)	0.012(2)	0.015(2)
C35A	0.096(4)	0.056(3)	0.053(3)	0.027(3)	0.012(3)	0.012(2)
C36A	0.156(6)	0.048(3)	0.083(4)	0.047(3)	0.025(4)	0.019(3)
C37A	0.116(5)	0.077(4)	0.095(4)	0.054(4)	0.035(4)	0.053(3)
C38A	0.080(3)	0.085(4)	0.074(3)	0.031(3)	0.003(3)	0.045(3)
C39A	0.064(3)	0.058(3)	0.050(3)	0.018(2)	-0.002(2)	0.022(2)
C40A	0.046(2)	0.056(2)	0.042(2)	0.019(2)	0.013(2)	0.018(2)
C41A	0.050(2)	0.059(3)	0.041(2)	0.017(2)	0.012(2)	0.021(2)
C42A	0.072(3)	0.072(3)	0.050(3)	0.029(3)	0.017(2)	0.031(2)
C43A	0.097(4)	0.076(3)	0.063(3)	0.034(3)	0.024(3)	0.039(3)
C44A	0.081(4)	0.059(3)	0.079(4)	0.003(3)	0.007(3)	0.032(3)
C45A	0.054(3)	0.066(3)	0.059(3)	0.012(2)	0.005(2)	0.024(2)
C46A	0.039(2)	0.062(3)	0.041(2)	0.019(2)	0.005(2)	0.013(2)
C47A	0.061(3)	0.093(4)	0.052(3)	0.038(3)	0.021(2)	0.025(3)
C48A	0.076(4)	0.118(5)	0.063(3)	0.052(4)	0.026(3)	0.021(3)
C49A	0.082(4)	0.104(5)	0.074(4)	0.047(4)	0.014(3)	-0.005(3)
C50A	0.085(4)	0.068(3)	0.098(4)	0.025(3)	0.012(3)	0.003(3)
C51A	0.063(3)	0.062(3)	0.069(3)	0.017(2)	0.017(2)	0.013(2)
C52A	0.040(2)	0.056(3)	0.050(2)	0.013(2)	0.003(2)	0.022(2)
C53A	0.063(3)	0.114(4)	0.049(3)	0.032(3)	-0.002(2)	0.014(3)
C54A	0.081(4)	0.158(6)	0.052(3)	0.035(4)	-0.017(3)	0.009(4)
C55A	0.074(4)	0.134(6)	0.085(4)	0.032(4)	-0.029(3)	0.029(4)
C56A	0.053(3)	0.118(5)	0.108(5)	0.037(3)	-0.006(3)	0.031(4)
C57A	0.048(3)	0.085(4)	0.072(3)	0.029(2)	0.001(2)	0.022(3)

H4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-Triphenylphosphanimino-4-azidotetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (31)

H4.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

		31
Formel		$C_{21}H_{15}N_{10}P_1 \cdot 0.5 C_2H_4Cl_2$
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]		487.87
Gitterkonstanten [Å]		$a = 42.059(6)$, $b = 13.916(4)$, $c = 15.995(4)$, $\beta = 101.77(2)$
Zellvolumen [Å ³]		9165(4)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		8
Dichte (ber.) [g · cm ⁻³]		1.414
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, Raumgruppe C2/c
Kristallgröße [mm]		0.2 × 0.47 × 0.53
Messgerät		(Nonius Mach3)
Strahlung		Mo-K α $\lambda = 0.71073$
Messtemperatur		293(2) K
Messbereich		$\theta = 2.59$ – 23.98
Indexbereich	$h_{\min/\max}$	–48/0
	$k_{\min/\max}$	0/15
	$l_{\min/\max}$	–17/18
Zahl der gemessenen Reflexe		7275
Zahl der unabhängigen Reflexe		7168 [R(int) = 0.0201]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma I$		4342
F(000)		4016
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter		505
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-93, SHELXS-86
Goodness-of-Fit on F^2		1.016
Gütefaktoren R ($I > 2\sigma I$)		$R1 = 0.0758$; $wR2 = 0.1632$
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]		$\Delta\rho_{\max} = 0.440$; $\Delta\rho_{\min} = -0.44$

H4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U
P1	8f	1	0.33132(3)	0.12479(9)	0.98190(7)	
N1	8f	1	0.36624(9)	0.1153(3)	0.9560(2)	
N2	8f	1	0.34908(11)	0.1050(3)	0.8058(3)	
N3	8f	1	0.3898(2)	0.0960(4)	0.7195(4)	
N4	8f	1	0.4436(2)	0.0987(5)	0.8041(5)	
N5	8f	1	0.45460(14)	0.1067(5)	0.8899(6)	
N6	8f	1	0.43082(13)	0.1103(4)	0.9317(4)	
N7	8f	1	0.40341(11)	0.1064(3)	0.8694(3)	
N8	8f	1	0.3377(2)	0.0988(5)	0.6562(4)	
N9	8f	1	0.3094(2)	0.1049(5)	0.6634(4)	
N10	8f	1	0.28298(3)	0.11034(10)	0.65836(8)	
C1	8f	1	0.30831(3)	0.2285(1)	0.93756(8)	
C2	8f	1	0.28664(3)	0.22215(10)	0.85952(8)	
H2	8f	1	0.28263(3)	0.16305(10)	0.83227(8)	0.0630
C3	8f	1	0.27096(3)	0.30414(10)	0.82223(8)	
H3	8f	1	0.25647(3)	0.2999(1)	0.77002(8)	0.0710
C4	8f	1	0.27694(3)	0.39247(10)	0.86298(8)	
H4	8f	1	0.26644(3)	0.44732(10)	0.83803(8)	0.0780
C5	8f	1	0.29860(3)	0.39882(10)	0.94101(8)	
H5	8f	1	0.30260(3)	0.45792(10)	0.96827(8)	0.0770
C6	8f	1	0.31428(3)	0.31683(10)	0.97831(8)	
H6	8f	1	0.32876(3)	0.32107(10)	1.03054(8)	0.0600

C7	8f	1	0.30717(3)	0.01687(10)	0.95817(8)	
C8	8f	1	0.27354(3)	0.01829(10)	0.94758(8)	
H8	8f	1	0.26274(3)	0.0763(1)	0.94959(8)	0.0620
C9	8f	1	0.25605(3)	-0.0670(1)	0.93399(8)	
H9	8f	1	0.23355(3)	-0.06605(10)	0.92690(8)	0.0850
C10	8f	1	0.27218(3)	-0.15371(10)	0.93100(8)	
H10	8f	1	0.26047(3)	-0.21078(10)	0.92192(8)	0.0850
C11	8f	1	0.30581(3)	-0.15513(10)	0.94159(8)	
H11	8f	1	0.31660(3)	-0.21315(10)	0.93959(8)	0.0710
C12	8f	1	0.32331(3)	-0.06984(10)	0.95518(8)	
H12	8f	1	0.34581(3)	-0.0708(1)	0.96227(8)	0.0580
C13	8f	1	0.34106(3)	0.13815(10)	1.09526(8)	
C14	8f	1	0.37328(3)	0.14076(10)	1.13835(8)	
H14	8f	1	0.38989(3)	0.13718(10)	1.10799(8)	0.0600
C15	8f	1	0.38068(3)	0.14872(10)	1.22682(8)	
H15	8f	1	0.40224(3)	0.15046(10)	1.25565(8)	0.0710
C16	8f	1	0.35585(3)	0.15407(10)	1.27221(8)	
H16	8f	1	0.36080(3)	0.15939(10)	1.33141(8)	0.0730
C17	8f	1	0.32363(3)	0.15146(10)	1.22912(8)	
H17	8f	1	0.30702(3)	0.15504(10)	1.25949(8)	0.0740
C18	8f	1	0.31623(3)	0.1435(1)	1.14065(8)	
H18	8f	1	0.29467(3)	0.14175(10)	1.11183(8)	0.0630
C19	8f	1	0.37121(12)	0.1091(3)	0.8780(3)	
C20	8f	1	0.3601(2)	0.1006(4)	0.7319(4)	
C21	8f	1	0.4119(2)	0.1001(4)	0.7921(5)	
P1A	8f	1	0.10951(3)	0.12701(9)	0.48843(7)	
N1A	8f	1	0.14236(9)	0.1252(3)	0.5623(2)	
N2A	8f	1	0.11488(10)	0.1101(3)	0.6772(2)	
N3A	8f	1	0.14611(12)	0.0991(3)	0.8210(3)	
N4A	8f	1	0.20336(13)	0.1023(4)	0.8250(3)	
N5A	8f	1	0.22020(12)	0.1116(4)	0.7611(3)	
N6A	8f	1	0.20119(11)	0.1189(3)	0.6849(3)	
N7A	8f	1	0.17075(9)	0.1131(3)	0.7009(2)	
N8A	8f	1	0.09130(13)	0.0999(4)	0.7983(3)	
N9A	8f	1	0.06529(14)	0.1011(5)	0.7466(3)	
N10A	8f	1	0.04016(3)	0.10198(10)	0.70998(8)	
C1A	8f	1	0.12358(3)	0.13797(10)	0.39048(8)	
C2A	8f	1	0.15657(3)	0.14221(10)	0.39013(8)	
H2A	8f	1	0.17171(3)	0.1410(1)	0.44139(8)	0.0600
C3A	8f	1	0.16694(3)	0.14826(10)	0.31316(8)	
H3A	8f	1	0.18901(3)	0.1511(1)	0.31292(8)	0.0730
C4A	8f	1	0.14432(3)	0.15007(10)	0.23654(8)	
H4A	8f	1	0.15126(3)	0.15412(10)	0.18504(8)	0.0730
C5A	8f	1	0.11133(3)	0.14583(10)	0.23689(8)	
H5A	8f	1	0.09620(3)	0.14704(10)	0.18562(8)	0.0700
C6A	8f	1	0.10096(3)	0.13978(10)	0.31385(8)	
H6A	8f	1	0.07889(3)	0.13694(10)	0.31408(8)	0.0610
C7A	8f	1	0.08693(3)	0.01751(10)	0.48312(8)	
C8A	8f	1	0.05379(3)	0.01189(10)	0.44943(8)	
H8A	8f	1	0.04209(3)	0.06734(10)	0.43108(8)	0.0710
C9A	8f	1	0.03815(3)	-0.07659(10)	0.44317(8)	
H9A	8f	1	0.01598(3)	-0.08035(10)	0.42062(8)	0.0910
C10A	8f	1	0.05564(3)	-0.15946(10)	0.47061(8)	
H10A	8f	1	0.04518(3)	-0.21866(10)	0.46643(8)	0.0860
C11A	8f	1	0.08878(3)	-0.15385(10)	0.50430(8)	
H11A	8f	1	0.10048(3)	-0.2093(1)	0.52264(8)	0.0700
C12A	8f	1	0.10442(3)	-0.06537(10)	0.51056(8)	
H12A	8f	1	0.12659(3)	-0.06162(10)	0.53310(8)	0.0580
C13A	8f	1	0.08371(3)	0.22752(10)	0.49571(8)	
C14A	8f	1	0.08969(3)	0.31346(10)	0.45738(8)	
H14A	8f	1	0.10674(3)	0.31767(10)	0.42854(8)	0.0640
C15A	8f	1	0.07019(3)	0.3931(1)	0.46215(8)	
H15A	8f	1	0.07419(3)	0.4506(1)	0.43650(8)	0.0920
C16A	8f	1	0.04472(3)	0.3868(1)	0.50524(8)	
H16A	8f	1	0.03168(3)	0.44009(10)	0.50843(8)	0.1000
C17A	8f	1	0.03874(3)	0.30087(10)	0.54357(8)	
H17A	8f	1	0.02170(3)	0.29666(10)	0.57239(8)	0.0920
C18A	8f	1	0.05824(3)	0.22123(10)	0.53881(8)	
H18A	8f	1	0.05424(3)	0.16374(10)	0.56446(8)	0.0690
C19A	8f	1	0.14100(12)	0.1163(3)	0.6430(3)	
C20A	8f	1	0.11914(14)	0.1027(4)	0.7633(3)	
C21A	8f	1	0.17254(14)	0.1038(4)	0.7871(3)	
Cl1	8f	1	0.46541(7)	0.1434(3)	1.1790(2)	
C22	8f	1	0.4911(2)	0.0492(6)	1.2074(5)	
H22A	8f	1	0.4786(2)	-0.0097(6)	1.1980(5)	0.1320
H22B	8f	1	0.5064(2)	0.0480(6)	1.1696(5)	0.1320

C11A	8f	1	0.01690(6)	0.1493(2)	0.1636(2)	
C22A	8f	1	-0.0031(2)	0.2440(6)	0.2031(5)	
H22C	8f	1	0.0042(2)	0.3045(6)	0.1834(5)	0.1270
H22D	8f	1	-0.0263(2)	0.2386(6)	0.1809(5)	0.1270

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0385(7)	0.0424(8)	0.0315(6)	0.0000(6)	0.0088(5)	-0.0030(6)
N1	0.043(2)	0.053(3)	0.041(2)	0.001(2)	0.012(2)	0.000(2)
N2	0.070(3)	0.045(3)	0.038(2)	0.002(2)	0.023(2)	-0.002(2)
N3	0.122(5)	0.057(4)	0.081(4)	-0.007(3)	0.068(4)	-0.008(3)
N4	0.097(5)	0.080(5)	0.146(7)	-0.007(4)	0.080(5)	-0.011(5)
N5	0.061(4)	0.079(4)	0.171(7)	0.000(3)	0.058(4)	0.001(5)
N6	0.055(3)	0.066(4)	0.121(5)	-0.001(3)	0.035(3)	0.005(3)
N7	0.059(3)	0.037(3)	0.075(3)	0.000(2)	0.039(3)	-0.001(2)
N8	0.141(6)	0.090(5)	0.042(3)	0.000(5)	0.027(4)	-0.008(3)
N9	0.146(7)	0.090(5)	0.043(3)	0.006(5)	-0.002(4)	-0.016(3)
N10	0.146(7)	0.185(9)	0.060(4)	-0.001(7)	-0.005(5)	-0.018(5)
C1	0.037(3)	0.043(3)	0.036(3)	-0.004(2)	0.013(2)	-0.001(2)
C2	0.052(3)	0.060(4)	0.046(3)	-0.002(3)	0.009(3)	-0.003(3)
C3	0.053(3)	0.063(4)	0.060(4)	0.005(3)	0.004(3)	0.012(3)
C4	0.061(4)	0.053(4)	0.084(4)	0.013(3)	0.022(3)	0.022(3)
C5	0.079(4)	0.036(3)	0.080(4)	0.008(3)	0.024(4)	-0.002(3)
C6	0.057(3)	0.051(3)	0.043(3)	-0.002(3)	0.013(3)	-0.008(3)
C7	0.051(3)	0.037(3)	0.029(2)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.003(2)
C8	0.049(3)	0.045(3)	0.057(3)	-0.006(3)	0.001(3)	-0.003(3)
C9	0.066(4)	0.073(5)	0.069(4)	-0.022(4)	0.004(3)	0.000(3)
C10	0.100(5)	0.055(4)	0.051(4)	-0.026(4)	0.003(3)	-0.002(3)
C11	0.092(5)	0.039(3)	0.047(3)	0.000(3)	0.017(3)	-0.002(3)
C12	0.058(3)	0.051(3)	0.038(3)	0.007(3)	0.013(2)	0.000(2)
C13	0.047(3)	0.037(3)	0.040(3)	0.000(2)	0.008(2)	0.004(2)
C14	0.051(3)	0.051(3)	0.046(3)	-0.004(3)	0.005(2)	-0.003(3)
C15	0.065(4)	0.058(4)	0.047(3)	-0.003(3)	-0.006(3)	0.001(3)
C16	0.098(5)	0.050(4)	0.034(3)	-0.001(3)	0.012(3)	0.002(3)
C17	0.075(4)	0.075(4)	0.039(3)	0.003(3)	0.021(3)	-0.005(3)
C18	0.055(3)	0.060(4)	0.044(3)	0.003(3)	0.011(3)	-0.005(3)
C19	0.054(3)	0.028(3)	0.055(3)	-0.001(2)	0.022(3)	0.003(2)
C20	0.110(5)	0.036(3)	0.052(4)	-0.003(3)	0.037(4)	-0.005(3)
C21	0.089(5)	0.038(4)	0.108(6)	-0.008(3)	0.069(5)	-0.006(4)
P1A	0.0393(7)	0.0397(7)	0.0295(6)	0.0001(6)	0.0050(5)	0.0018(6)
N1A	0.044(2)	0.048(3)	0.033(2)	-0.001(2)	0.003(2)	0.002(2)
N2A	0.051(2)	0.047(3)	0.031(2)	-0.010(2)	0.003(2)	0.000(2)
N3A	0.077(3)	0.058(3)	0.036(2)	-0.001(3)	0.001(2)	-0.003(2)
N4A	0.072(3)	0.070(4)	0.050(3)	0.009(3)	-0.012(3)	-0.008(3)
N5A	0.057(3)	0.073(4)	0.072(4)	0.005(3)	-0.019(3)	-0.016(3)
N6A	0.050(3)	0.059(3)	0.058(3)	-0.005(2)	-0.001(2)	-0.009(2)
N7A	0.043(2)	0.040(2)	0.041(2)	0.001(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
N8A	0.074(3)	0.091(4)	0.043(3)	-0.006(3)	0.016(3)	0.001(3)
N9A	0.075(4)	0.119(5)	0.050(3)	-0.022(4)	0.021(3)	0.007(3)
N10A	0.080(5)	0.231(10)	0.080(5)	-0.031(6)	0.016(4)	0.022(5)
C1A	0.049(3)	0.035(3)	0.034(3)	0.003(2)	0.009(2)	0.001(2)
C2A	0.049(3)	0.053(3)	0.047(3)	0.000(3)	0.008(2)	0.000(3)
C3A	0.062(4)	0.063(4)	0.065(4)	0.002(3)	0.031(3)	0.003(3)
C4A	0.086(4)	0.055(4)	0.048(3)	0.001(3)	0.029(3)	0.003(3)
C5A	0.078(4)	0.063(4)	0.033(3)	0.003(3)	0.011(3)	0.000(3)
C6A	0.056(3)	0.057(4)	0.039(3)	0.003(3)	0.007(2)	-0.001(3)
C7A	0.039(3)	0.044(3)	0.030(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.002(2)
C8A	0.048(3)	0.053(4)	0.072(4)	-0.003(3)	0.000(3)	0.002(3)
C9A	0.056(4)	0.074(5)	0.091(5)	-0.019(3)	-0.001(3)	-0.003(4)
C10A	0.099(5)	0.056(4)	0.058(4)	-0.028(4)	0.013(4)	-0.004(3)
C11A	0.086(4)	0.043(3)	0.046(3)	0.002(3)	0.011(3)	0.003(3)
C12A	0.058(3)	0.047(3)	0.039(3)	-0.001(3)	0.004(2)	0.002(2)
C13A	0.049(3)	0.038(3)	0.036(3)	0.001(2)	0.010(2)	0.003(2)
C14A	0.060(3)	0.052(4)	0.051(3)	0.001(3)	0.015(3)	0.001(3)
C15A	0.093(5)	0.051(4)	0.090(5)	0.010(4)	0.026(4)	0.009(3)
C16A	0.085(5)	0.065(5)	0.100(5)	0.019(4)	0.021(4)	-0.019(4)
C17A	0.070(4)	0.072(5)	0.099(5)	0.013(4)	0.041(4)	-0.007(4)
C18A	0.058(4)	0.054(4)	0.064(4)	0.006(3)	0.025(3)	0.005(3)
C19A	0.047(3)	0.028(3)	0.042(3)	-0.007(2)	0.001(2)	-0.005(2)
C20A	0.069(4)	0.043(3)	0.037(3)	-0.003(3)	0.007(3)	-0.002(2)
C21A	0.066(4)	0.040(3)	0.038(3)	0.003(3)	-0.016(3)	-0.006(2)
C1I	0.106(2)	0.205(3)	0.227(4)	0.028(2)	-0.002(2)	0.097(3)
C22	0.106(7)	0.105(7)	0.118(7)	-0.009(5)	0.020(5)	-0.001(5)
C1IA	0.098(2)	0.201(3)	0.148(2)	-0.012(2)	0.008(2)	-0.085(2)
C22A	0.062(4)	0.109(6)	0.147(8)	-0.009(5)	0.023(6)	0.032(5)

H5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2,4-Bis(triphenylphosphanimino)tetrazolo[5,1-*a*]-[1,3,5]triazin (32)

H5.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

		32
Formel		C ₃₉ H ₃₀ N ₈ P ₂ · 2 CHCl ₃
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]		911.39
Gitterkonstanten [Å]		<i>a</i> = 11.013(2), <i>b</i> = 23.182(5), <i>c</i> = 17.195(3) β = 101.580(9)
Zellvolumen [Å ³]		4300(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		4
Dichte (ber.) [g · cm ⁻³]		1.408
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Kristallgröße [mm]		0.35 × 0.3 × 0.25
Messgerät		Siemens SMART Area detector
Strahlung		Mo-K _α λ = 0.71073
Messtemperatur		173(2) K
Messbereich		θ = 2.98–58.54
Indexbereich	<i>h</i> _{min/max}	–14/14
	<i>k</i> _{min/max}	–28/28
	<i>l</i> _{min/max}	–18/23
Zahl der gemessenen Reflexe		24656
Zahl der unabhängigen Reflexe		7509 [R(int) = 0.0292]
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2σ		6006
F(000)		1864
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix gegen <i>F</i> ²
Anzahl der Parameter		514
Verwendete Rechenprogramme		SHELXL-97, SHELXS-97
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²		1.109
Gütefaktoren <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ)		<i>R</i> 1 = 0.0481; <i>wR</i> 2 = 0.0976
Restelektronendichten [e · Å ⁻³]		Δρ _{max} = 0.404; Δρ _{min} = –0.425

H5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
P1	4e	1	0.56645	0.09445	0.61359	
P2	4e	1	0.18206	0.05329	0.86396	
CL1	4e	1	0.48498	0.21627	1.01473	
CL2	4e	1	0.32741	0.17104	1.11493	
CL3	4e	1	0.48075	0.26961	1.16564	
CL4	4e	1	0.89075	0.25049	0.30574	
CL5	4e	1	0.96826	0.13745	0.26445	
CL6	4e	1	0.81713	0.20844	0.14563	
N1	4e	1	0.55354	0.02956	0.64494	
N2	4e	1	0.27540	0.07373	0.80843	
N3	4e	1	0.41619	0.05389	0.72999	
N4	4e	1	0.46657	–0.04122	0.71060	
N5	4e	1	0.52178	–0.08811	0.68369	
N6	4e	1	0.47131	–0.13230	0.71033	
N7	4e	1	0.38492	–0.11721	0.75344	
N8	4e	1	0.31237	–0.02347	0.78564	
C1	4e	1	0.47940	0.01727	0.69438	
C2	4e	1	0.33552	0.03301	0.77470	
C3	4e	1	0.38188	–0.05956	0.75270	
C100	4e	1	0.46855	0.20448	1.11324	
H10A	4e	1	0.53550	0.17891	1.13903	–1.2000
C101	4e	1	0.85050	0.18949	0.24650	
H10B	4e	1	0.77566	0.17267	0.25987	–1.2000
C111	4e	1	0.42246	0.12452	0.55990	

C112	4e	1	0.39917	0.12490	0.47762	
H11A	4e	1	0.46015	0.11268	0.45096	-1.2000
C113	4e	1	0.28544	0.14341	0.43481	
H11B	4e	1	0.27052	0.14391	0.37962	-1.2000
C114	4e	1	0.19469	0.16104	0.47416	
H11C	4e	1	0.11798	0.17292	0.44555	-1.2000
C115	4e	1	0.21748	0.16107	0.55594	
H11D	4e	1	0.15591	0.17323	0.58213	-1.2000
C116	4e	1	0.33053	0.14327	0.59953	
H11E	4e	1	0.34537	0.14376	0.65471	-1.2000
C121	4e	1	0.66820	0.08656	0.54417	
C122	4e	1	0.73325	0.13373	0.52327	
H12A	4e	1	0.72593	0.16965	0.54597	-1.2000
C123	4e	1	0.80853	0.12693	0.46879	
H12B	4e	1	0.85155	0.15846	0.45457	-1.2000
C124	4e	1	0.82050	0.07370	0.43519	
H12C	4e	1	0.87157	0.06949	0.39856	-1.2000
C125	4e	1	0.75702	0.02679	0.45578	
H12D	4e	1	0.76544	-0.00910	0.43331	-1.2000
C126	4e	1	0.68065	0.03324	0.51004	
H12E	4e	1	0.63738	0.00161	0.52370	-1.2000
C131	4e	1	0.63809	0.14419	0.68880	
C132	4e	1	0.61557	0.20315	0.68313	
H13A	4e	1	0.55790	0.21791	0.64079	-1.2000
C133	4e	1	0.67923	0.23994	0.74073	
H13B	4e	1	0.66434	0.27944	0.73704	-1.2000
C134	4e	1	0.76441	0.21806	0.80333	
H13C	4e	1	0.80660	0.24286	0.84202	-1.2000
C135	4e	1	0.78766	0.15980	0.80915	
H13D	4e	1	0.84590	0.14544	0.85149	-1.2000
C136	4e	1	0.72517	0.12266	0.75261	
H13E	4e	1	0.74089	0.08325	0.75686	-1.2000
C211	4e	1	0.24901	0.00816	0.94697	
C212	4e	1	0.22953	-0.05124	0.94873	
H21A	4e	1	0.17414	-0.06898	0.90777	-1.2000
C213	4e	1	0.29263	-0.08372	1.01142	
H21B	4e	1	0.27845	-0.12322	1.01278	-1.2000
C214	4e	1	0.37617	-0.05818	1.07177	
H21C	4e	1	0.41828	-0.08026	1.11380	-1.2000
C215	4e	1	0.39705	0.00031	1.06956	
H21D	4e	1	0.45439	0.01756	1.10996	-1.2000
C216	4e	1	0.33382	0.03359	1.00807	
H21E	4e	1	0.34799	0.07312	1.00752	-1.2000
C221	4e	1	0.04293	0.01938	0.80981	
C222	4e	1	0.02138	0.02043	0.72717	
H22A	4e	1	0.07881	0.03725	0.70120	-1.2000
C223	4e	1	-0.08661	-0.00386	0.68386	
H22B	4e	1	-0.10126	-0.00312	0.62869	-1.2000
C224	4e	1	-0.17193	-0.02893	0.72152	
H22C	4e	1	-0.24311	-0.04569	0.69186	-1.2000
C225	4e	1	-0.15231	-0.02928	0.80270	
H22D	4e	1	-0.21076	-0.04581	0.82810	-1.2000
C226	4e	1	-0.04503	-0.00494	0.84731	
H22E	4e	1	-0.03233	-0.00499	0.90244	-1.2000
C231	4e	1	0.13175	0.11848	0.90529	
C232	4e	1	0.14191	0.17123	0.86911	
H23A	4e	1	0.17929	0.17335	0.82526	-1.2000
C233	4e	1	0.09645	0.22086	0.89817	
H23B	4e	1	0.10353	0.25616	0.87377	-1.2000
C234	4e	1	0.04096	0.21806	0.96293	
H23C	4e	1	0.01054	0.25145	0.98215	-1.2000
C235	4e	1	0.03028	0.16580	0.99948	
H23D	4e	1	-0.00733	0.16405	1.04325	-1.2000
C236	4e	1	0.07556	0.11591	0.97103	
H23E	4e	1	0.06846	0.08075	0.99579	-1.2000

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.02351	0.02429	0.02067	-0.00036	0.00714	-0.00022
P2	0.02415	0.02740	0.02103	-0.00094	0.00630	-0.00163
CL1	0.11175	0.07890	0.04451	0.01081	0.00926	0.00027
CL2	0.05347	0.08888	0.12187	-0.02914	0.02078	-0.04605
CL3	0.08340	0.06196	0.06874	-0.02735	0.02761	-0.01995
CL4	0.07185	0.07992	0.08165	-0.00132	0.03504	-0.03328
CL5	0.05175	0.03966	0.10269	0.00356	0.00483	0.01291
CL6	0.05560	0.05849	0.05754	-0.00176	0.00933	0.00827
N1	0.02635	0.02641	0.02477	-0.00094	0.01002	0.00244
N2	0.03089	0.02978	0.02595	-0.00009	0.01052	0.00086
N3	0.02761	0.02850	0.02018	-0.00208	0.00677	0.00078
N4	0.02560	0.02854	0.02040	-0.00153	0.00765	-0.00076
N5	0.04126	0.02980	0.03471	0.00227	0.01749	-0.00005
N6	0.04929	0.02992	0.04364	0.00001	0.02299	0.00196
N7	0.03907	0.02944	0.03633	-0.00214	0.01632	0.00190
N8	0.02500	0.03046	0.02325	-0.00256	0.00738	0.00069
C1	0.02351	0.02679	0.01858	-0.00377	0.00318	0.00203
C2	0.02433	0.03165	0.01989	-0.00241	0.00440	0.00031
C3	0.02489	0.03083	0.01692	-0.00435	0.00326	0.00305
C100	0.04190	0.04559	0.04715	-0.00252	-0.00100	-0.00069
C101	0.03483	0.04564	0.05611	-0.00247	0.01705	0.00767
C111	0.02852	0.02304	0.02362	-0.00049	0.00240	-0.00050
C112	0.04077	0.03114	0.02601	0.00341	0.00509	-0.00316
C113	0.05104	0.04036	0.02771	0.00818	-0.00741	-0.00298
C114	0.03721	0.04899	0.04886	0.01255	-0.00991	-0.00587
C115	0.03316	0.05435	0.04704	0.01375	0.00592	-0.00479
C116	0.03474	0.03586	0.03243	0.00552	0.00854	-0.00030
C121	0.02369	0.02956	0.02231	-0.00043	0.00727	0.00201
C122	0.04670	0.03174	0.04587	-0.00843	0.02294	-0.00274
C123	0.05617	0.05025	0.05617	-0.01530	0.03216	0.00213
C124	0.03866	0.06394	0.03501	-0.00084	0.02204	-0.00168
C125	0.03608	0.04224	0.02898	0.00182	0.00949	-0.00792
C126	0.02763	0.02994	0.02699	-0.00145	0.00731	-0.00061
C131	0.02463	0.03126	0.02441	-0.00043	0.00793	-0.00370
C132	0.03283	0.03374	0.03741	0.00461	0.00403	-0.00361
C133	0.03888	0.03299	0.06549	0.00240	0.00666	-0.01853
C134	0.03759	0.05272	0.05280	-0.00168	0.00265	-0.02727
C135	0.04424	0.05577	0.03273	0.00291	-0.00809	-0.00861
C136	0.04076	0.03246	0.03213	-0.00057	0.00074	-0.00302
C211	0.02498	0.03609	0.01903	0.00261	0.00616	-0.00163
C212	0.04117	0.03968	0.02790	-0.00283	0.00010	0.00246
C213	0.05718	0.04097	0.04050	0.00118	0.00484	0.01172
C214	0.04700	0.06432	0.03101	0.01280	0.00167	0.01111
C215	0.04510	0.06144	0.03086	0.00462	-0.00618	-0.00692
C216	0.03743	0.04082	0.02965	0.00439	-0.00068	-0.00385
C221	0.02494	0.02731	0.02991	0.00236	0.00289	-0.00467
C222	0.03140	0.04451	0.03048	0.00812	0.00157	-0.00478
C223	0.04033	0.06238	0.04147	0.01714	-0.01015	-0.01855
C224	0.02761	0.04455	0.07414	0.00647	-0.00917	-0.02576
C225	0.03072	0.03798	0.08019	-0.00325	0.01140	-0.00644
C226	0.03349	0.03786	0.04557	-0.00571	0.01068	-0.00330
C231	0.02322	0.02999	0.02638	-0.00103	0.00306	-0.00453
C232	0.03943	0.03203	0.04158	-0.00349	0.01193	-0.00208
C233	0.04969	0.03180	0.05150	-0.00045	0.00455	-0.00267
C234	0.04040	0.04131	0.05177	0.00696	0.00023	-0.02197
C235	0.03848	0.05414	0.03585	0.00659	0.01032	-0.01478
C236	0.03355	0.03685	0.03303	0.00254	0.00916	-0.00428

H6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2,4-Dichloro-6-isocyanato-1,3,5-triazin (35)

H6.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle D11.

H6.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z
Cl1	8c	1	0.17573(9)	0.21304(6)	0.02693(3)
Cl2	8c	1	-0.41626(8)	-0.00717(8)	0.11040(4)
O9	8c	1	0.0833(4)	-0.3308(3)	0.26730(13)
N3	8c	1	0.1678(3)	0.0177(2)	0.11551(10)
N4	8c	1	-0.1041(3)	-0.0903(2)	0.15049(9)
N5	8c	1	-0.1114(3)	0.0928(2)	0.07140(9)
N7	8c	1	0.1753(3)	-0.1586(3)	0.19190(12)
C6	8c	1	0.0736(3)	-0.0742(2)	0.15089(11)
C8	8c	1	-0.1866(3)	-0.0014(2)	0.11091(11)
C10	8c	1	0.0652(3)	0.0953(2)	0.07652(11)
C11	8c	1	0.1183(4)	-0.2454(3)	0.2297(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl1	0.0559(4)	0.0472(4)	0.0535(4)	-0.0080(3)	0.0098(3)	0.0097(3)
Cl2	0.0318(4)	0.0763(5)	0.0882(6)	-0.0063(3)	-0.0026(3)	0.0046(4)
O9	0.126(2)	0.094(2)	0.098(2)	-0.007(2)	-0.004(2)	0.057(2)
N3	0.0353(10)	0.0460(11)	0.0503(12)	0.0010(9)	0.0032(9)	0.0071(9)
N4	0.0387(11)	0.0418(11)	0.0432(11)	-0.0048(9)	0.0040(9)	0.0002(9)
N5	0.0383(11)	0.0445(11)	0.0462(11)	-0.0008(9)	-0.0043(9)	0.0032(9)
N7	0.0495(13)	0.0674(15)	0.0700(14)	0.0045(12)	-0.0017(12)	0.0294(13)
C6	0.0420(14)	0.0405(13)	0.0423(13)	0.0045(11)	0.0029(10)	0.0030(11)
C8	0.0355(12)	0.0439(13)	0.0428(13)	-0.0028(11)	-0.0001(10)	-0.0054(11)
C10	0.0396(13)	0.0354(12)	0.0378(11)	-0.0007(10)	0.004(1)	-0.0011(10)
C11	0.064(2)	0.068(2)	0.069(2)	0.010(2)	-0.009(2)	0.020(2)

H7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-Chloro-4,6-diisocyanato-1,3,5-triazin (36)

H7.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle D11.

H7.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z
Cl1	4e	1	1.4849(2)	-0.0263(2)	0.18225(15)
O1	4e	1	0.8124(6)	0.3058(5)	-0.0304(4)
O2	4e	1	1.3122(6)	-0.2695(5)	0.6046(4)
N1	4e	1	1.1486(5)	0.0630(4)	0.1561(3)
N2	4e	1	0.9711(4)	0.0030(4)	0.2942(3)
N3	4e	1	1.2769(5)	-0.0905(4)	0.3221(3)
N4	4e	1	0.8483(5)	0.1524(5)	0.1335(4)
N5	4e	1	1.0942(5)	-0.1471(5)	0.4525(3)
C1	4e	1	1.2805(6)	-0.0177(5)	0.2242(4)
C2	4e	1	0.9965(6)	0.0689(5)	0.1979(4)
C3	4e	1	1.1156(6)	-0.0755(5)	0.3510(4)
C4	4e	1	0.8406(7)	0.2286(7)	0.0514(5)
C5	4e	1	1.2127(8)	-0.2073(6)	0.5259(5)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl1	0.0609(8)	0.1017(12)	0.1206(13)	0.0145(8)	0.0516(8)	0.0287(10)
O1	0.081(3)	0.130(4)	0.114(4)	0.024(3)	0.016(3)	0.067(3)
O2	0.107(3)	0.120(4)	0.079(3)	0.038(3)	0.026(2)	0.042(3)
N1	0.046(2)	0.052(2)	0.055(2)	0.000(2)	0.015(2)	0.008(2)
N2	0.045(2)	0.053(2)	0.048(2)	-0.001(2)	0.012(2)	0.002(2)
N3	0.050(2)	0.050(2)	0.054(2)	0.002(2)	0.015(2)	0.000(2)
N4	0.047(2)	0.069(3)	0.065(3)	0.007(2)	0.009(2)	0.013(2)
N5	0.062(2)	0.070(3)	0.048(2)	0.008(2)	0.020(2)	0.009(2)
C1	0.048(2)	0.042(3)	0.063(3)	0.000(2)	0.019(2)	0.000(2)
C2	0.042(2)	0.043(2)	0.051(3)	-0.004(2)	0.006(2)	-0.005(2)
C3	0.054(3)	0.043(2)	0.042(2)	-0.003(2)	0.012(2)	-0.003(2)
C4	0.045(3)	0.080(4)	0.085(4)	0.015(3)	0.012(3)	0.024(4)
C5	0.078(4)	0.071(4)	0.063(4)	0.004(3)	0.037(3)	0.005(3)

H8 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von

[K([18]krone-6)(N₃)(OPPh₃)]

H8.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E7.

H8.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	Occ.	x	y	z	U
K1	3a	3m		2/3	1/3	0.31685(5)	
P2	3a	3m		2/3	1/3	0.01641(5)	
O1	9b	.m		0.78127(7)	0.56254(13)	0.31073(14)	
O2	9b	.m		0.89143(14)	0.44572(7)	0.28419(12)	
O3	3a	3m		2/3	1/3	0.1230(2)	
C1	18c	1		0.9431(2)	0.5549(2)	0.3153(2)	
H1A	18c	1		1.0189(2)	0.5922(2)	0.2961(2)	0.0790
H1B	18c	1		0.9399(2)	0.5577(2)	0.3846(2)	0.0790
C2	18c	1		0.8872(2)	0.6084(2)	0.2718(2)	
H2A	18c	1		0.9276(2)	0.6857(2)	0.2849(2)	0.0750
H2B	18c	1		0.8830(2)	0.5982(2)	0.2028(2)	0.0750
C3	9b	.m		0.59806(10)	0.1961(2)	-0.0294(2)	
C4	9b	.m		0.58436(12)	0.1687(2)	-0.1264(2)	
H4	9b	.m		0.61153(12)	0.2231(2)	-0.1728(2)	0.0770
C5	9b	.m		0.5304(2)	0.0609(3)	-0.1536(2)	
H5	9b	.m		0.5216(2)	0.0432(3)	-0.2184(2)	0.0980
C6	9b	.m		0.49010(14)	-0.0198(3)	-0.0871(3)	
H6	9b	.m		0.45395(14)	-0.0921(3)	-0.1064(3)	0.0960
C7	9b	.m		0.50276(13)	0.0055(3)	0.0084(3)	
H7	9b	.m		0.47518(13)	-0.0496(3)	0.0539(3)	0.0830
C8	9b	.m		0.55638(11)	0.1128(2)	0.0373(2)	
H8	9b	.m		0.56462(11)	0.1292(2)	0.1023(2)	0.0610
N1	9b	.m	0.33	0.6401(12)	0.3201(6)	0.5144(5)	
N2	3a	3m		2/3	1/3	0.5916(5)	
N3	9b	.m	0.33	0.7121(11)	0.3560(5)	0.6692(6)	

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K1	0.0385(3)	0.0385(3)	0.0361(4)	0.01924(14)	0.00000	0.00000
P2	0.0419(4)	0.0419(4)	0.0258(5)	0.0209(2)	0.00000	0.00000
O1	0.0486(7)	0.0396(10)	0.0515(10)	0.0198(5)	-0.0017(5)	-0.0034(9)
O2	0.0388(9)	0.0478(7)	0.0545(10)	0.0194(4)	-0.0069(7)	-0.0035(4)
O3	0.0623(12)	0.0623(12)	0.0274(12)	0.0312(6)	0.00000	0.00000
C1	0.0408(10)	0.0504(11)	0.094(2)	0.0138(9)	-0.0098(10)	-0.0146(10)
C2	0.0518(11)	0.0392(10)	0.0836(14)	0.0134(8)	0.0097(10)	0.0038(9)
C3	0.0397(8)	0.0443(13)	0.0434(11)	0.0222(6)	-0.0020(5)	-0.0041(10)
C4	0.0767(14)	0.062(2)	0.0498(14)	0.0309(9)	-0.0072(6)	-0.0144(12)
C5	0.086(2)	0.073(2)	0.081(2)	0.0365(11)	-0.0193(10)	-0.039(2)
C6	0.0503(12)	0.061(2)	0.133(3)	0.0306(10)	-0.0195(11)	-0.039(2)
C7	0.0414(10)	0.047(2)	0.122(3)	0.0235(8)	0.0081(9)	0.016(2)
C8	0.0416(10)	0.051(2)	0.063(2)	0.0255(8)	0.0042(7)	0.0085(14)

N1	0.059(6)	0.249(16)	0.041(4)	0.029(3)	0.000(4)	0.000(2)
N2	0.130(3)	0.130(3)	0.046(3)	0.065(2)	0.00000	0.00000
N3	0.207(20)	0.151(10)	0.043(4)	0.103(10)	-0.037(7)	-0.019(3)

H9 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [K([18]krone-6)(OCN)(OPPh₃)]

H9.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E7.

H9.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²] von

Atom	Wyck.	Symm.	Occ.	x	y	z	U
O1	9b	.m		-0.11454(7)	1.11454(7)	0.04555(15)	
O2	9b	.m		-0.2244(2)	0.88780(8)	0.07218(14)	
O3	3a	3m		0	1.00000	0.2337(2)	
P2	3a	3m		0	1.00000	0.34061(6)	
K1	3a	3m		0	1.00000	0.03805(6)	
C1	18c	1		-0.2200(2)	1.0546(2)	0.0852(2)	
H1A	18c	1		-0.2605(2)	1.0914(2)	0.0724(2)	0.0740
H1B	18c	1		-0.2153(2)	1.0487(2)	0.1544(2)	0.0740
C2	18c	1		-0.2761(2)	0.9452(2)	0.0416(2)	
H2A	18c	1		-0.3516(2)	0.9069(2)	0.0613(2)	0.0780
H2B	18c	1		-0.2734(2)	0.9511(2)	-0.0280(2)	0.0780
C3	9b	.m		0.06845(11)	0.93155(11)	0.3867(2)	
C4	9b	.m		0.08191(14)	0.91809(14)	0.4843(2)	
H4	9b	.m		0.05473(14)	0.94527(14)	0.5307(2)	0.0790
C5	9b	.m		0.1355(2)	0.8645(2)	0.5115(3)	
H5	9b	.m		0.1442(2)	0.8558(2)	0.5767(3)	0.1000
C6	9b	.m		0.1760(2)	0.8240(2)	0.4457(3)	
H6	9b	.m		0.2119(2)	0.7881(2)	0.4657(3)	0.0990
C7	9b	.m		0.16369(14)	0.83631(14)	0.3489(3)	
H7	9b	.m		0.19135(14)	0.80865(14)	0.3034(3)	0.0830
C8	9b	.m		0.11001(12)	0.88999(12)	0.3197(2)	
H8	9b	.m		0.10177(12)	0.89823(12)	0.2544(2)	0.0600
O4	9b	.m	0.33	-0.0412(8)	0.9794(4)	-0.1557(5)	
C9	3a	3m		0	1.00000	-0.2356(6)	
N1	18c	1	0.17	0.0363(54)	1.0426(21)	-0.3141(7)	

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	0.0491(8)	0.0491(8)	0.0471(10)	0.0286(10)	-0.0018(5)	0.0018(5)
O2	0.0379(9)	0.0484(8)	0.0532(11)	0.0189(5)	-0.0071(8)	-0.0035(4)
O3	0.0644(14)	0.0644(14)	0.0235(13)	0.0322(7)	0.00000	0.00000
P2	0.0429(4)	0.0429(4)	0.0232(6)	0.0214(2)	0.00000	0.00000
K1	0.0391(3)	0.0391(3)	0.0343(5)	0.01953(15)	0.00000	0.00000
C1	0.0531(12)	0.0653(13)	0.080(2)	0.0392(10)	0.0101(11)	0.0061(11)
C2	0.0426(11)	0.0669(13)	0.089(2)	0.029(1)	-0.0100(11)	0.0037(12)
C3	0.0407(9)	0.0407(9)	0.0420(12)	0.0175(12)	-0.0020(5)	0.0020(5)
C4	0.082(2)	0.082(2)	0.0450(15)	0.051(2)	-0.0073(7)	0.0073(7)
C5	0.090(2)	0.090(2)	0.079(2)	0.052(2)	-0.0203(11)	0.0203(11)
C6	0.0522(14)	0.0522(14)	0.135(4)	0.020(2)	-0.0202(13)	0.0202(13)
C7	0.0411(11)	0.0411(11)	0.120(3)	0.0176(13)	0.0084(10)	-0.0084(10)
C8	0.0419(11)	0.0419(11)	0.060(2)	0.0163(13)	0.0049(8)	-0.0049(8)
O4	0.158(14)	0.128(7)	0.050(4)	0.079(7)	0.002(4)	0.001(2)
C9	0.110(4)	0.110(4)	0.051(4)	0.055(2)	0.00000	0.00000
N1	0.134(40)	0.198(30)	0.032(3)	0.112(14)	0.027(9)	0.035(8)

H10 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von

[K([18]krone-6)(SCN)(OPPh₃)]

H10.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E7.

H10.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	Occ.	x	y	z	U
O1	9b	.m		1.11369(8)	0.2274(2)	0.91024(15)	
O2	9b	.m		0.88834(8)	0.11166(8)	0.88310(13)	
O3	3a	3m		1.00000	0	0.7213(2)	
P2	3a	3m		1.00000	0	0.61662(7)	
K1	3a	3m		1.00000	0	0.90528(6)	
C1	18c	1		1.0547(2)	0.2730(2)	0.8725(2)	
H1A	18c	1		1.0486(2)	0.2630(2)	0.8051(2)	0.0900
H1B	18c	1		1.0915(2)	0.3497(2)	0.8854(2)	0.0900
C2	18c	1		0.9457(2)	0.2197(2)	0.9155(2)	
H2A	18c	1		0.9516(2)	0.2210(2)	0.9833(2)	0.0940
H2B	18c	1		0.9079(2)	0.2574(2)	0.8979(2)	0.0940
C3	9b	.m		0.93217(12)	0.06783(12)	0.5720(2)	
C4	9b	.m		0.89082(14)	0.10918(14)	0.6365(3)	
H4	9b	.m		0.89858(14)	0.10142(14)	0.7003(3)	0.0810
C5	9b	.m		0.8378(2)	0.1622(2)	0.6066(4)	
H5	9b	.m		0.8101(2)	0.1899(2)	0.6505(4)	0.1110
C6	9b	.m		0.8258(2)	0.1742(2)	0.5138(4)	
H6	9b	.m		0.7900(2)	0.2100(2)	0.4945(4)	0.1250
C7	9b	.m		0.8657(2)	0.1343(2)	0.4497(3)	
H7	9b	.m		0.8572(2)	0.1428(2)	0.3862(3)	0.1360
C8	9b	.m		0.9195(2)	0.0805(2)	0.4775(3)	
H8	9b	.m		0.9467(2)	0.0533(2)	0.4328(3)	0.1130
S1	9b	.m	0.33	0.9711(3)	-0.0579(5)	1.2563(4)	
C9	18c	1	0.17	0.9676(30)	-0.0015(49)	1.1592(12)	
N1	18c	1	0.17	0.9800(52)	0.0430(46)	1.1117(7)	

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	0.0553(8)	0.0450(11)	0.0752(14)	0.0225(5)	-0.0021(5)	-0.0042(10)
O2	0.0541(8)	0.0541(8)	0.0803(14)	0.0308(10)	0.0061(5)	-0.0061(5)
O3	0.078(2)	0.078(2)	0.043(2)	0.0390(8)	0.0000	0.0000
P2	0.0528(5)	0.0528(5)	0.0407(6)	0.0264(2)	0.0000	0.0000
K1	0.0453(3)	0.0453(3)	0.0546(6)	0.0226(2)	0.0000	0.0000
C1	0.0730(15)	0.0441(12)	0.107(2)	0.0286(11)	-0.0045(14)	0.0010(12)
C2	0.0728(14)	0.0584(13)	0.113(2)	0.0400(12)	-0.0006(13)	-0.0145(12)
C3	0.0491(10)	0.0491(10)	0.070(2)	0.0225(12)	-0.0026(7)	0.0026(7)
C4	0.0502(12)	0.0502(12)	0.097(2)	0.0207(14)	0.0055(8)	-0.0055(8)
C5	0.0489(14)	0.0489(14)	0.173(4)	0.020(2)	0.0071(13)	-0.0071(13)
C6	0.063(2)	0.063(2)	0.181(5)	0.027(2)	-0.022(2)	0.022(2)
C7	0.125(3)	0.125(3)	0.113(3)	0.080(3)	-0.0237(14)	0.0237(14)
C8	0.111(2)	0.111(2)	0.077(2)	0.069(3)	-0.0109(9)	0.0109(9)
S1	0.177(4)	0.210(6)	0.134(3)	0.105(3)	0.006(2)	0.013(4)
C9	0.094(26)	0.098(29)	0.104(11)	-0.056(25)	0.072(20)	-0.032(25)
N1	0.110(48)	0.045(9)	0.067(6)	-0.007(22)	-0.002(15)	-0.017(10)

H11 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3\cdot\text{ICN}$

H11.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E2.

H11.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U
C1	8f	1	0.8123(4)	-0.0328(14)	0.4608(3)	
C2	8f	1	0.6614(5)	-0.4180(15)	0.2921(3)	
C3	8f	1	0.5595(3)	-0.2639(12)	0.4327(2)	
C4	8f	1	0.5192(4)	-0.1650(12)	0.4264(2)	
H4	8f	1	0.5241(4)	-0.0625(12)	0.4185(2)	0.0660
C5	8f	1	0.4721(4)	-0.2172(15)	0.4317(2)	
H5	8f	1	0.4452(4)	-0.1494(15)	0.4276(2)	0.0760
C6	8f	1	0.4642(4)	-0.3670(17)	0.4429(2)	
H6	8f	1	0.4322(4)	-0.4018(17)	0.4465(2)	0.0810
C7	8f	1	0.5039(5)	-0.4667(13)	0.4487(2)	
H7	8f	1	0.4987(5)	-0.5696(13)	0.4563(2)	0.0950
C8	8f	1	0.5511(4)	-0.4161(13)	0.4434(2)	
H8	8f	1	0.5776(4)	-0.4855(13)	0.4471(2)	0.0760
C9	8f	1	0.6170(3)	-0.0607(12)	0.3951(2)	
C10	8f	1	0.6317(3)	0.0966(14)	0.3962(2)	
H10	8f	1	0.6453(3)	0.1387(14)	0.4147(2)	0.0680
C11	8f	1	0.6267(4)	0.1933(13)	0.3701(3)	
H11	8f	1	0.6367(4)	0.3000(13)	0.3711(3)	0.0960
C12	8f	1	0.6070(4)	0.1318(18)	0.3427(3)	
H12	8f	1	0.6040(4)	0.1970(18)	0.3251(3)	0.0990
C13	8f	1	0.5918(4)	-0.0253(18)	0.3410(2)	
H13	8f	1	0.5782(4)	-0.0664(18)	0.3224(2)	0.0960
C14	8f	1	0.5969(3)	-0.1216(12)	0.3671(3)	
H14	8f	1	0.5867(3)	-0.2281(12)	0.3661(3)	0.0790
C15	8f	1	0.6631(3)	-0.3472(10)	0.4227(2)	
C16	8f	1	0.6837(4)	-0.3755(12)	0.3938(2)	
H16	8f	1	0.6749(4)	-0.3114(12)	0.3767(2)	0.0700
C17	8f	1	0.7169(4)	-0.4990(16)	0.3908(3)	
H17	8f	1	0.7300(4)	-0.5199(16)	0.3714(3)	0.0950
C18	8f	1	0.7310(3)	-0.5915(13)	0.4158(4)	
H18	8f	1	0.7542(3)	-0.6725(13)	0.4136(4)	0.0930
C19	8f	1	0.7110(4)	-0.5657(13)	0.4445(3)	
H19	8f	1	0.7202(4)	-0.6308(13)	0.4613(3)	0.0810
C20	8f	1	0.6773(3)	-0.4434(12)	0.4482(2)	
H20	8f	1	0.6641(3)	-0.4250(12)	0.4676(2)	0.0690
C21	8f	1	0.5995(4)	-0.0133(11)	0.1423(2)	
C22	8f	1	0.6364(4)	0.0359(13)	0.1231(2)	
H22	8f	1	0.6677(4)	-0.0099(13)	0.1254(2)	0.0860
C23	8f	1	0.6281(6)	0.1511(17)	0.1004(3)	
H23	8f	1	0.6534(6)	0.1839(17)	0.0877(3)	0.1200
C24	8f	1	0.5819(9)	0.2155(15)	0.0972(3)	
H24	8f	1	0.5761(9)	0.2944(15)	0.0821(3)	0.1330
C25	8f	1	0.5435(6)	0.1683(17)	0.1153(4)	
H25	8f	1	0.5119(6)	0.2119(17)	0.1123(4)	0.1180
C26	8f	1	0.5532(5)	0.0537(14)	0.1381(2)	
H26	8f	1	0.5279(5)	0.0214(14)	0.1509(2)	0.0920
C27	8f	1	0.5587(3)	-0.2723(12)	0.1766(2)	
C28	8f	1	0.5396(5)	-0.3566(14)	0.1511(3)	
H28	8f	1	0.5560(5)	-0.3529(14)	0.1324(3)	0.1090
C29	8f	1	0.4967(5)	-0.4459(16)	0.1526(4)	
H29	8f	1	0.4840(5)	-0.4991(16)	0.1350(4)	0.1290
C30	8f	1	0.4734(6)	-0.4556(18)	0.1797(5)	
H30	8f	1	0.4455(6)	-0.5205(18)	0.1811(5)	0.1500
C31	8f	1	0.4899(6)	-0.3726(24)	0.2047(4)	
H31	8f	1	0.4728(6)	-0.3778(24)	0.2232(4)	0.1540
C32	8f	1	0.5327(5)	-0.2779(16)	0.2034(3)	
H32	8f	1	0.5435(5)	-0.2188(16)	0.2207(3)	0.1150
C33	8f	1	0.6634(4)	-0.2704(11)	0.1627(2)	
C34	8f	1	0.7086(5)	-0.2535(14)	0.1775(2)	
H34	8f	1	0.7123(5)	-0.1809(14)	0.1939(2)	0.0940

C35	8f	1	0.7492(5)	-0.3415(21)	0.1688(3)	
H35	8f	1	0.7799(5)	-0.3266(21)	0.1789(3)	0.1270
C36	8f	1	0.7439(6)	-0.4510(17)	0.1450(4)	
H36	8f	1	0.7707(6)	-0.5135(17)	0.1394(4)	0.1300
C37	8f	1	0.6989(7)	-0.4675(18)	0.1297(3)	
H37	8f	1	0.6953(7)	-0.5393(18)	0.1131(3)	0.1560
C38	8f	1	0.6594(4)	-0.3795(16)	0.1384(3)	
H38	8f	1	0.6290(4)	-0.3928(16)	0.1279(3)	0.1300
C39	8f	1	0.5644(3)	-0.1358(11)	0.5083(2)	0.069(3)
H39A	8f	1	0.5399(3)	-0.1670(11)	0.4927(2)	0.1040
H39B	8f	1	0.5486(3)	-0.0801(11)	0.5248(2)	0.1040
H39C	8f	1	0.5808(3)	-0.2296(11)	0.5165(2)	0.1040
C40	8f	1	0.6568(3)	0.0541(12)	0.5216(2)	0.076(3)
H40A	8f	1	0.6733(3)	-0.0407(12)	0.5293(2)	0.1140
H40B	8f	1	0.6403(3)	0.1055(12)	0.5383(2)	0.1140
H40C	8f	1	0.6807(3)	0.1263(12)	0.5133(2)	0.1140
C41	8f	1	0.5799(4)	0.1869(12)	0.4765(2)	0.085(3)
H41A	8f	1	0.5557(4)	0.1618(12)	0.4603(2)	0.1270
H41B	8f	1	0.6043(4)	0.2583(12)	0.4685(2)	0.1270
H41C	8f	1	0.5639(4)	0.2375(12)	0.4936(2)	0.1270
C42	8f	1	0.5854(7)	0.1690(29)	0.2484(5)	0.246(9)
H42A	8f	1	0.5874(7)	0.0879(29)	0.2643(5)	0.3690
H42B	8f	1	0.5528(7)	0.1679(29)	0.2386(5)	0.3690
H42C	8f	1	0.5916(7)	0.2722(29)	0.2577(5)	0.3690
C43	8f	1	0.6220(6)	0.2926(21)	0.1918(4)	0.185(7)
H43A	8f	1	0.6451(6)	0.2805(21)	0.1755(4)	0.2780
H43B	8f	1	0.6275(6)	0.3936(21)	0.2021(4)	0.2780
H43C	8f	1	0.5888(6)	0.2895(21)	0.1830(4)	0.2780
C44	8f	1	0.6900(7)	0.1570(27)	0.2433(5)	0.242(9)
H44A	8f	1	0.7175(7)	0.1384(27)	0.2301(5)	0.3630
H44B	8f	1	0.6913(7)	0.0822(27)	0.2603(5)	0.3630
H44C	8f	1	0.6917(7)	0.2644(27)	0.2513(5)	0.3630
N1	8f	1	0.6407(2)	-0.0916(7)	0.46001(13)	0.043(2)
N2	8f	1	0.8547(4)	-0.0270(13)	0.4620(2)	0.115(3)
N3	8f	1	0.6252(2)	-0.0637(8)	0.20672(15)	0.058(2)
N4	8f	1	0.6664(4)	-0.5017(15)	0.3137(3)	0.134(4)
Si1	8f	1	0.61070(9)	-0.0013(3)	0.49050(5)	
Si2	8f	1	0.63044(14)	0.1297(4)	0.21997(6)	
P1	8f	1	0.62178(8)	-0.1836(3)	0.42996(5)	
P2	8f	1	0.61281(9)	-0.1475(3)	0.17487(5)	
I1	8f	1	0.73765(2)	-0.05623(7)	0.46044(1)	
I2	8f	1	0.64752(3)	-0.27019(9)	0.25488(1)	

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.037(7)	0.098(10)	0.161(11)	-0.005(6)	0.004(7)	-0.033(8)
C2	0.165(13)	0.099(10)	0.083(8)	0.013(9)	0.012(8)	0.027(7)
C3	0.044(7)	0.037(7)	0.058(6)	-0.010(6)	0.001(5)	0.002(5)
C4	0.043(7)	0.053(7)	0.070(6)	0.000(7)	0.006(5)	0.007(5)
C5	0.040(8)	0.069(10)	0.081(7)	-0.010(6)	0.008(5)	-0.011(6)
C6	0.040(8)	0.076(9)	0.086(7)	-0.025(8)	0.013(6)	-0.009(6)
C7	0.058(9)	0.061(8)	0.119(9)	-0.020(8)	0.018(7)	0.018(6)
C8	0.039(8)	0.056(9)	0.096(7)	-0.002(6)	0.005(5)	0.003(6)
C9	0.035(5)	0.052(8)	0.047(6)	-0.011(5)	0.002(4)	-0.001(5)
C10	0.053(6)	0.060(8)	0.056(7)	-0.011(6)	-0.005(5)	0.009(6)
C11	0.086(9)	0.063(8)	0.091(9)	-0.007(6)	0.007(7)	0.015(9)
C12	0.088(9)	0.094(12)	0.065(9)	0.010(8)	0.008(7)	0.041(8)
C13	0.093(9)	0.094(11)	0.053(8)	-0.012(7)	-0.001(6)	0.017(7)
C14	0.066(7)	0.065(7)	0.065(7)	-0.012(5)	0.000(6)	0.011(7)
C15	0.034(6)	0.036(6)	0.056(6)	-0.009(4)	0.002(5)	-0.003(5)
C16	0.056(7)	0.052(7)	0.066(8)	0.007(6)	-0.002(6)	-0.009(5)
C17	0.075(9)	0.095(10)	0.067(8)	0.004(8)	0.008(6)	-0.022(8)
C18	0.042(7)	0.077(9)	0.114(10)	0.019(6)	0.006(8)	-0.038(9)
C19	0.055(7)	0.057(8)	0.089(9)	0.004(6)	-0.013(7)	-0.005(6)
C20	0.048(7)	0.053(7)	0.070(7)	0.004(6)	-0.005(5)	-0.008(6)
C21	0.069(8)	0.047(7)	0.040(6)	-0.004(6)	-0.003(6)	0.002(5)
C22	0.102(9)	0.063(8)	0.050(6)	-0.005(6)	0.000(7)	0.010(6)
C23	0.159(15)	0.079(10)	0.064(9)	-0.021(9)	0.010(8)	0.009(8)
C24	0.205(19)	0.047(9)	0.077(10)	-0.012(12)	-0.047(13)	0.004(7)
C25	0.124(13)	0.072(10)	0.097(10)	0.021(9)	-0.036(10)	-0.012(8)
C26	0.100(11)	0.061(8)	0.068(8)	0.008(7)	-0.020(6)	0.002(7)
C27	0.053(7)	0.068(7)	0.050(6)	0.008(5)	0.000(6)	0.007(6)
C28	0.086(10)	0.082(9)	0.107(10)	-0.011(8)	0.035(8)	-0.026(8)
C29	0.074(11)	0.089(11)	0.158(15)	-0.009(9)	-0.007(9)	-0.016(9)
C30	0.099(12)	0.098(12)	0.178(16)	-0.025(9)	0.007(14)	0.040(12)

C31	0.082(12)	0.201(17)	0.103(12)	-0.031(11)	0.018(9)	0.030(11)
C32	0.079(9)	0.150(12)	0.058(8)	-0.027(9)	-0.008(7)	0.004(7)
C33	0.063(8)	0.050(7)	0.059(6)	-0.003(5)	0.017(6)	0.003(6)
C34	0.069(9)	0.103(10)	0.064(7)	0.007(8)	-0.001(7)	0.000(6)
C35	0.068(10)	0.148(13)	0.103(10)	0.037(10)	0.012(8)	0.005(10)
C36	0.099(14)	0.079(10)	0.152(13)	0.016(8)	0.066(11)	0.001(10)
C37	0.097(12)	0.128(13)	0.169(14)	-0.037(11)	0.048(12)	-0.076(10)
C38	0.056(9)	0.125(11)	0.146(11)	-0.003(8)	0.023(8)	-0.068(10)
Si1	0.044(2)	0.049(2)	0.058(2)	0.0008(12)	0.0076(13)	-0.0026(12)
Si2	0.145(3)	0.068(2)	0.063(2)	0.006(2)	-0.014(2)	-0.010(2)
P1	0.0345(14)	0.041(2)	0.0510(14)	-0.0036(11)	0.0043(11)	0.0018(11)
P2	0.061(2)	0.051(2)	0.0413(14)	0.0008(13)	0.0008(12)	0.0020(12)
I1	0.0402(4)	0.0559(5)	0.0693(5)	-0.0062(3)	0.0045(3)	-0.0058(3)
I2	0.0880(6)	0.0827(6)	0.0556(4)	0.0034(4)	-0.0035(4)	0.0095(3)

H12 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (PN(NCS)₂)₃

H12.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E12.

H12.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z
N1	4e	1	0.1514(6)	0.23603(12)	0.4697(3)
N2	4e	1	0.2144(6)	0.24102(13)	0.2842(3)
N3	4e	1	0.0938(6)	0.30289(12)	0.3665(3)
N4	4e	1	0.2194(7)	0.30223(15)	0.5588(4)
N5	4e	1	-0.0898(6)	0.28362(14)	0.4977(4)
N6	4e	1	0.3971(6)	0.19562(15)	0.4199(4)
N7	4e	1	0.0932(6)	0.17704(14)	0.3487(4)
N8	4e	1	0.2169(7)	0.3090(2)	0.2047(4)
N9	4e	1	-0.0693(7)	0.2749(2)	0.1937(4)
N10	4e	1	0.0186(6)	0.50661(13)	0.8628(3)
N11	4e	1	0.1428(6)	0.44679(12)	0.7739(3)
N12	4e	1	0.0974(6)	0.51576(13)	0.6824(3)
N13	4e	1	0.1427(7)	0.5717(2)	0.8151(4)
N14	4e	1	-0.1572(7)	0.5531(2)	0.7309(4)
N15	4e	1	-0.0715(7)	0.4350(2)	0.8900(4)
N16	4e	1	0.2256(6)	0.4552(2)	0.9658(4)
N17	4e	1	0.0506(7)	0.4527(2)	0.5789(4)
N18	4e	1	0.3506(7)	0.4713(2)	0.6640(4)
P1	4e	1	0.0977(2)	0.27986(4)	0.46518(9)
P2	4e	1	0.2111(2)	0.21595(4)	0.37949(10)
P3	4e	1	0.1177(2)	0.28075(4)	0.26943(10)
P4	4e	1	0.0298(2)	0.53363(4)	0.77180(11)
P5	4e	1	0.0779(2)	0.46349(4)	0.86594(10)
P6	4e	1	0.1548(2)	0.47263(4)	0.68153(10)
S1	4e	1	0.3747(3)	0.36036(6)	0.6747(2)
S2	4e	1	-0.4177(2)	0.30941(6)	0.4363(2)
S3	4e	1	0.7420(2)	0.19134(5)	0.44597(14)
S4	4e	1	-0.1450(2)	0.14462(5)	0.19941(13)
S5	4e	1	0.1765(3)	0.36992(5)	0.07739(14)
S6	4e	1	-0.4039(2)	0.25470(6)	0.1803(2)
S7	4e	1	0.3238(3)	0.63677(6)	0.8067(2)
S8	4e	1	-0.4211(4)	0.58948(11)	0.6159(2)
S9	4e	1	-0.3950(2)	0.41488(6)	0.9019(2)
S10	4e	1	0.4619(2)	0.47616(6)	1.13045(12)
S11	4e	1	-0.0580(3)	0.39260(5)	0.45499(13)
S12	4e	1	0.6591(3)	0.46107(9)	0.6204(2)
C1	4e	1	0.2850(7)	0.3280(2)	0.6063(4)
C2	4e	1	-0.2314(8)	0.2952(2)	0.4684(4)
C3	4e	1	-0.0103(7)	0.16346(14)	0.2815(4)
C4	4e	1	0.5461(7)	0.19491(14)	0.4289(4)
C5	4e	1	0.1940(7)	0.3356(2)	0.1495(4)
C6	4e	1	-0.2134(8)	0.2657(2)	0.1902(4)
C7	4e	1	0.2200(8)	0.6000(2)	0.8091(4)
C8	4e	1	-0.2694(8)	0.5687(2)	0.6789(5)
C9	4e	1	-0.2136(8)	0.4273(2)	0.8948(4)

C10	4e	1	0.3269(7)	0.46561(15)	1.0369(4)
C11	4e	1	0.0069(7)	0.4258(2)	0.5269(4)
C12	4e	1	0.4810(8)	0.4667(2)	0.6442(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N1	0.074(3)	0.053(2)	0.043(2)	0.007(2)	0.011(2)	0.005(2)
N2	0.065(3)	0.061(3)	0.061(3)	0.004(2)	0.020(2)	-0.006(2)
N3	0.071(3)	0.048(2)	0.052(2)	0.005(2)	0.010(2)	0.002(2)
N4	0.088(4)	0.076(3)	0.058(3)	-0.008(3)	0.002(3)	-0.015(3)
N5	0.067(3)	0.069(3)	0.070(3)	0.005(3)	0.024(3)	0.001(2)
N6	0.050(3)	0.081(3)	0.100(4)	0.006(3)	0.005(3)	0.004(3)
N7	0.065(3)	0.066(3)	0.067(3)	-0.007(2)	0.012(2)	-0.006(2)
N8	0.086(4)	0.083(4)	0.070(3)	0.000(3)	0.029(3)	0.023(3)
N9	0.064(3)	0.114(4)	0.057(3)	-0.007(3)	-0.003(2)	0.003(3)
N10	0.071(3)	0.068(3)	0.050(2)	0.011(2)	0.021(2)	-0.001(2)
N11	0.071(3)	0.053(3)	0.060(3)	0.011(2)	0.008(2)	-0.003(2)
N12	0.082(3)	0.064(3)	0.056(3)	0.005(2)	0.023(2)	0.003(2)
N13	0.095(4)	0.064(3)	0.091(4)	-0.008(3)	0.006(3)	-0.008(3)
N14	0.070(3)	0.091(4)	0.098(4)	0.023(3)	0.010(3)	0.020(3)
N15	0.070(4)	0.092(4)	0.089(4)	-0.021(3)	0.011(3)	0.012(3)
N16	0.067(3)	0.087(4)	0.057(3)	-0.005(3)	0.000(3)	0.008(3)
N17	0.078(3)	0.087(4)	0.060(3)	0.003(3)	0.002(3)	-0.018(3)
N18	0.060(3)	0.123(5)	0.102(4)	0.002(3)	0.033(3)	-0.022(4)
P1	0.0557(8)	0.0531(8)	0.0428(7)	-0.0018(6)	0.0078(6)	-0.0034(6)
P2	0.0476(7)	0.0532(8)	0.0541(8)	0.0025(6)	0.0082(6)	-0.0020(6)
P3	0.0589(8)	0.0641(9)	0.0421(7)	-0.0024(7)	0.0095(6)	0.0041(6)
P4	0.0571(8)	0.0544(8)	0.0580(8)	0.0064(6)	0.0107(6)	-0.0005(7)
P5	0.0521(8)	0.0600(8)	0.0525(8)	0.0001(6)	0.0067(6)	0.0048(7)
P6	0.0500(8)	0.0653(9)	0.0534(8)	0.0013(7)	0.0115(6)	-0.0098(7)
S1	0.0968(13)	0.0943(13)	0.1002(14)	-0.0277(11)	-0.0020(11)	-0.0299(11)
S2	0.0675(11)	0.1077(14)	0.1088(14)	0.0134(10)	0.0211(10)	0.0125(11)
S3	0.0524(9)	0.0946(12)	0.1024(13)	0.0009(8)	0.0194(8)	-0.0101(10)
S4	0.0915(12)	0.0924(12)	0.0707(10)	-0.0234(10)	0.0036(9)	-0.0130(9)
S5	0.157(2)	0.0677(11)	0.0814(12)	-0.0067(11)	0.0274(12)	0.0176(9)
S6	0.0787(12)	0.1026(14)	0.0990(13)	-0.0207(10)	0.015(1)	-0.0077(11)
S7	0.152(2)	0.0808(13)	0.143(2)	-0.0388(14)	0.036(2)	-0.0134(13)
S8	0.145(2)	0.236(4)	0.132(2)	0.108(2)	-0.023(2)	0.025(2)
S9	0.0760(12)	0.0956(13)	0.134(2)	-0.0094(10)	0.0421(11)	-0.0049(12)
S10	0.0726(10)	0.1087(13)	0.0637(10)	-0.0096(9)	0.0008(8)	-0.0066(9)
S11	0.165(2)	0.0694(11)	0.0626(10)	-0.0269(12)	-0.0011(11)	-0.0016(8)
S12	0.0641(12)	0.193(3)	0.164(2)	-0.0058(14)	0.0461(13)	-0.056(2)
C1	0.051(3)	0.070(3)	0.047(3)	0.003(3)	0.008(2)	-0.001(3)
C2	0.075(4)	0.053(3)	0.057(3)	-0.007(3)	0.027(3)	-0.001(3)
C3	0.061(3)	0.046(3)	0.062(3)	0.002(2)	0.026(3)	0.004(3)
C4	0.061(3)	0.045(3)	0.052(3)	-0.001(2)	0.010(2)	-0.002(2)
C5	0.073(4)	0.065(4)	0.055(3)	-0.004(3)	0.019(3)	-0.008(3)
C6	0.075(4)	0.070(4)	0.047(3)	0.001(3)	0.001(3)	-0.003(3)
C7	0.084(4)	0.056(4)	0.060(4)	0.012(3)	0.009(3)	-0.007(3)
C8	0.078(4)	0.077(4)	0.063(4)	0.018(3)	0.010(3)	-0.003(3)
C9	0.073(4)	0.052(3)	0.060(3)	0.000(3)	0.010(3)	-0.002(3)
C10	0.057(3)	0.055(3)	0.055(3)	0.004(2)	0.020(3)	0.011(3)
C11	0.060(3)	0.071(4)	0.049(3)	0.003(3)	0.010(3)	0.005(3)
C12	0.064(4)	0.064(4)	0.066(4)	-0.003(3)	0.008(3)	-0.017(3)

H13 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von



H13.1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Siehe Tabelle E6.

H13.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [in Å²]

Atom	Wyck.	x	y	z	U
Br1	8c	0.13273(2)	0.17481(2)	0.12233(2)	
P1	8c	0.00195(4)	0.40472(4)	0.12476(4)	
P2	8c	-0.06022(5)	0.32835(4)	0.24473(4)	
N1	8c	-0.00055(15)	0.35329(13)	0.18622(13)	
C1	8c	0.10284(17)	0.40633(14)	0.09161(15)	
C2	8c	0.14728(19)	0.34857(16)	0.09218(18)	
H2	8c	0.12570	0.31030	0.11300	0.0420
C3	8c	0.2228(2)	0.34726(18)	0.06237(19)	
H3	8c	0.25300	0.30790	0.06220	0.0510
C4	8c	0.2546(2)	0.40316(19)	0.03281(18)	
H4	8c	0.30650	0.40200	0.01240	0.0510
C5	8c	0.2112(2)	0.46089(18)	0.03281(18)	
H5	8c	0.23340	0.49930	0.01280	0.0480
C6	8c	0.13504(19)	0.46255(16)	0.06212(16)	
H6	8c	0.10500	0.50200	0.06200	0.0390
C7	8c	-0.02332(18)	0.48612(14)	0.15327(16)	
C8	8c	0.0188(2)	0.51184(16)	0.20973(17)	
H8	8c	0.06150	0.48770	0.23000	0.0440
C9	8c	-0.0016(2)	0.57252(17)	0.23642(19)	
H9	8c	0.02680	0.58960	0.27520	0.0550
C10	8c	-0.0625(2)	0.60787(17)	0.2071(2)	
H10	8c	-0.07660	0.64920	0.22610	0.0560
C11	8c	-0.1037(2)	0.58404(17)	0.1502(2)	
H11	8c	-0.14490	0.60950	0.12940	0.0540
C12	8c	-0.0849(2)	0.52252(16)	0.12298(17)	
H12	8c	-0.11380	0.50570	0.08430	0.0420
C13	8c	-0.06216(18)	0.38338(14)	0.05268(15)	
C14	8c	-0.0310(2)	0.37053(15)	-0.01284(16)	
H14	8c	0.02520	0.37410	-0.02060	0.0390
C15	8c	-0.0813(2)	0.35235(18)	-0.06750(18)	
H15	8c	-0.05940	0.34340	-0.11220	0.0490
C16	8c	-0.1628(2)	0.34742(18)	-0.05673(19)	
H16	8c	-0.19730	0.33560	-0.09410	0.0500
C17	8c	-0.1945(2)	0.35969(18)	0.00853(19)	
H17	8c	-0.25070	0.35560	0.01600	0.0510
C18	8c	-0.1449(2)	0.37788(18)	0.06319(17)	
H18	8c	-0.16710	0.38660	0.10780	0.0450
C19	8c	-0.13724(19)	0.38626(15)	0.26879(16)	
C20	8c	-0.1160(2)	0.44219(16)	0.30591(17)	
H20	8c	-0.06360	0.44620	0.32480	0.0450
C21	8c	-0.1713(2)	0.49169(18)	0.31520(19)	
H21	8c	-0.15670	0.52980	0.34040	0.0550
C22	8c	-0.2475(2)	0.48606(18)	0.28813(19)	
H22	8c	-0.28510	0.52040	0.29460	0.0580
C23	8c	-0.2695(2)	0.43055(18)	0.2514(2)	
H23	8c	-0.32220	0.42670	0.23300	0.0570
C24	8c	-0.2143(2)	0.38075(17)	0.24174(17)	
H24	8c	-0.22910	0.34270	0.21650	0.0450
C25	8c	-0.10954(19)	0.25429(15)	0.21767(16)	
C26	8c	-0.0874(2)	0.22467(16)	0.15557(17)	
H26	8c	-0.04710	0.24400	0.12720	0.0440
C27	8c	-0.1236(2)	0.16732(18)	0.1348(2)	
H27	8c	-0.10720	0.14690	0.09270	0.0540
C28	8c	-0.1834(2)	0.13925(18)	0.1747(2)	

H28	8c	-0.20850	0.10010	0.15970	0.0560
C29	8c	-0.2066(2)	0.16828(17)	0.2367(2)	
H29	8c	-0.24750	0.14900	0.26440	0.0540
C30	8c	-0.1700(2)	0.22573(16)	0.25804(17)	
H30	8c	-0.18600	0.24580	0.30040	0.0450
C31	8c	-0.0009(2)	0.30989(15)	0.32043(16)	
C32	8c	-0.0331(2)	0.31262(18)	0.38775(17)	
H32	8c	-0.08720	0.32570	0.39460	0.0510
C33	8c	0.0146(3)	0.29611(19)	0.44452(18)	
H33	8c	-0.00710	0.29810	0.49030	0.0580
C34	8c	0.0934(3)	0.27683(18)	0.43465(19)	
H34	8c	0.12580	0.26600	0.47370	0.0600
C35	8c	0.1250(2)	0.2733(2)	0.3685(2)	
H35	8c	0.17900	0.25960	0.36220	0.0580
C36	8c	0.07856(11)	0.28960(8)	0.31085(10)	
H36	8c	0.10060	0.28700	0.26530	0.0470
N1A	8c	0.14525(11)	0.04908(8)	-0.07488(10)	
C1A	8c	0.09422(11)	0.03958(8)	-0.03774(10)	
C2A	8c	0.02618(11)	0.02678(8)	0.0119(1)	
N2A	8c	0.01393(11)	0.05688(8)	0.06769(10)	
H2A	8c	0.04440	0.09320	0.07460	0.0780

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br1	0.0433(2)	0.0369(2)	0.0425(2)	0.00030(15)	0.00126(15)	0.00408(14)
P1	0.0241(4)	0.0260(4)	0.0250(4)	0.0011(3)	0.0007(3)	0.0013(3)
P2	0.0295(4)	0.0280(4)	0.0250(4)	0.0002(3)	0.0025(3)	0.0013(3)
N1	0.0307(13)	0.0326(13)	0.0281(13)	0.0033(11)	0.0058(11)	0.0070(11)
C1	0.0233(14)	0.0316(15)	0.0246(14)	0.0005(12)	-0.0012(12)	-0.0010(12)
C2	0.0323(17)	0.0328(16)	0.0400(18)	0.0029(14)	0.0015(14)	0.0002(14)
C3	0.0324(18)	0.0428(19)	0.052(2)	0.0104(15)	0.0034(16)	-0.0038(16)
C4	0.0282(17)	0.058(2)	0.0422(19)	0.0004(16)	0.0071(15)	-0.0019(16)
C5	0.0322(17)	0.049(2)	0.0393(18)	-0.0090(16)	0.0009(14)	0.0102(15)
C6	0.0294(16)	0.0354(17)	0.0320(16)	0.0025(14)	-0.0014(13)	0.0037(13)
C7	0.0292(16)	0.0271(15)	0.0301(15)	0.0009(13)	0.0049(13)	0.0015(12)
C8	0.0344(18)	0.0362(18)	0.0393(18)	-0.0006(14)	-0.0018(14)	-0.0017(14)
C9	0.054(2)	0.0404(19)	0.043(2)	-0.0118(18)	0.0074(18)	-0.0124(16)
C10	0.056(2)	0.0307(17)	0.053(2)	0.0006(17)	0.0203(19)	-0.0054(16)
C11	0.045(2)	0.0349(18)	0.056(2)	0.0124(16)	0.0113(18)	0.0056(17)
C12	0.0369(18)	0.0357(17)	0.0334(16)	0.0050(14)	0.0017(14)	0.0016(14)
C13	0.0276(15)	0.0262(14)	0.0294(15)	0.0002(12)	-0.0019(12)	0.0024(12)
C14	0.0305(16)	0.0348(16)	0.0316(15)	-0.0001(13)	-0.0014(13)	-0.0021(13)
C15	0.043(2)	0.0454(19)	0.0328(17)	-0.0020(16)	-0.0014(15)	-0.0070(15)
C16	0.0399(19)	0.0419(19)	0.043(2)	-0.0011(16)	-0.0121(16)	-0.0061(15)
C17	0.0307(17)	0.049(2)	0.048(2)	-0.0067(16)	-0.0040(15)	-0.0007(16)
C18	0.0328(18)	0.048(2)	0.0328(17)	-0.0023(15)	0.0023(14)	-0.0001(15)
C19	0.0348(17)	0.0306(15)	0.0291(15)	0.0029(13)	0.0099(13)	0.0008(12)
C20	0.0398(19)	0.0367(18)	0.0358(17)	-0.0020(15)	0.0094(14)	-0.0021(14)
C21	0.056(2)	0.0350(19)	0.046(2)	-0.0018(17)	0.0144(18)	-0.0025(15)
C22	0.051(2)	0.041(2)	0.052(2)	0.0163(17)	0.0171(19)	0.0052(17)
C23	0.039(2)	0.049(2)	0.054(2)	0.0090(17)	0.0074(17)	0.0026(17)
C24	0.0343(17)	0.0393(18)	0.0389(18)	0.0016(15)	0.0058(14)	-0.0012(14)
C25	0.0313(16)	0.0286(15)	0.0305(15)	0.0020(13)	-0.0014(13)	0.0030(12)
C26	0.0358(18)	0.0388(18)	0.0357(17)	-0.0001(15)	0.0015(14)	-0.0008(14)
C27	0.043(2)	0.046(2)	0.045(2)	0.0005(16)	-0.0017(16)	-0.0145(16)
C28	0.040(2)	0.0384(19)	0.061(2)	-0.0034(16)	-0.0115(18)	-0.0080(17)
C29	0.039(2)	0.043(2)	0.054(2)	-0.0090(16)	-0.0020(17)	0.0081(17)
C30	0.0439(19)	0.0360(17)	0.0336(17)	-0.0026(15)	0.0057(15)	0.0020(14)
C31	0.0401(18)	0.0251(15)	0.0281(15)	-0.0053(13)	-0.0020(13)	-0.0008(12)
C32	0.051(2)	0.0434(19)	0.0316(17)	-0.0016(17)	0.0011(16)	0.0014(14)
C33	0.072(3)	0.046(2)	0.0279(17)	-0.011(2)	-0.0022(17)	0.0029(15)
C34	0.065(3)	0.042(2)	0.043(2)	-0.0130(19)	-0.0227(19)	0.0083(16)
C35	0.050(2)	0.047(2)	0.049(2)	0.0014(17)	-0.0136(18)	0.0063(17)
C36	0.045(2)	0.0374(18)	0.0353(17)	0.0015(16)	-0.0042(15)	0.0035(14)
N1A	0.060(3)	0.081(3)	0.089(3)	-0.003(2)	0.012(2)	0.002(2)
C1A	0.053(3)	0.047(2)	0.068(3)	-0.0009(19)	-0.015(2)	-0.007(2)
C2A	0.045(2)	0.041(2)	0.060(2)	0.0046(17)	-0.0110(19)	-0.0012(18)
N2A	0.068(2)	0.052(2)	0.075(3)	-0.0091(18)	-0.004(2)	-0.0171(19)

I Literaturverzeichnis

- [1] a) A. G. Sharpe, *Halogen Chem.* **1967**, *1*, 1–39;
b) A. I. Popov, *Halogen Chem.* **1967**, *1*, 225–264.
- [2] S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1321–1324.
- [3] E. W. Falconer, A. Buechler, J. L. Stauffer, W. J. Klemperer, *Chem. Phys.* **1968**, *48*, 312–318.
- [4] E. H. Appelman, J. G. Malm, *Prep. Inorg. React.* **1965**, *2*, 341.
- [5] a) L. Birkenbach, K. Kellermann, *Ber.* **1925**, *58b*, 786–794.
b) A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter: Berlin, New York **1995**.
c) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter: Berlin, New York **1988**.
- [6] M. J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Klüfers, P. Mayer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9052–9053.
- [7] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 1–15.
- [8] a) H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorous*; Academic: London **1980** und zit. Literatur;
b) T. Chivers, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 342–365 und zit. Literatur;
c) T. Chivers, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 47–51;
d) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1889–1890;
e) A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 508.
- [9] a) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwiss.* **1955**, *42*, 44;
b) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1955**, *279*, 28–37;
c) O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1956**, *284*, 97–100.
- [10] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 904–921.
- [11] a) S. C. Peake, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 859–864;
b) A. Müller, N. Mohan, F. Königer, *J. Mol. Struct.* **1976**, *30*, 297–310;

- c) A. W. Allaf, G. Y. Matti, R. J. Suffolk, J. D. Watts; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, *48*, 41–409.
- [12] a) H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1959**, *298*, 78–83;
b) L. Zborilova, P. Gebauer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1979**, *448*, 5–10;
c) H. Vincent, Y. Monteil, *Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1978**, *8*, 51–63;
d) J. Nelson, H. G. Heal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 429–433;
e) M. Goehring, J. Heinke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1955**, *278*, 53–57;
f) G. G. Alange, A. J. Banister, B. Bell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *22*, 2399–2400;
g) A. J. Banister, R. G. Hey, J. Passmore, M. N. S. Rao, *J. Fluor. Chem.* **1982**, *21*, 429–436;
h) W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 102–111;
i) A. J. Banister; D. Younger, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3763–3767;
j) W. L. Jolly, K. D. Maguire, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1304–1305;
k) T. Chivers, M. N. S. Rao, *Can J. Chem.* **1983**, *61*, 1957–1962;
l) H. J. Emeleus, R. A. Forder, J. Poulet, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1483–1483;
m) A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 731–735;
n) J. Varwig, H. Steinbeisser, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* **1974**, *29b*, 813–814.
- [13] a) H. Vincent, Y. Monteil, M. P. Berthet, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 5–7;
b) H. Vincent, Y. Monteil, M. P. Berthet, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1980**, *471*, 233–240;
c) H. Vincent, Y. Monteil, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 673–676.
- [14] J. Passmore, M. Schriver, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2749–2751.
- [15] W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 461–463.
- [16] E. Lork, S.-J. Chen, G. Knitter, R. Mews, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 309–311.

- [17] a) J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1787–1791;
b) O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1523–1528;
c) O. Glemser, S. P. v. Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 393–398.
- [18] a) W. Heilemann, R. Mews, *J. Fluor. Chem.* **1991**, *52*, 377–388;
b) B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1578–1579.
- [19] a) T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oakley, R. W. Reed, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 969–976;
b) B. Xu, G. Xu, C. Qin, Y. Xu, Q. Chu, S. Zhu, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 41–48;
c) O. Glemser, S. P. v. Halasz, U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 591–596.
- [20] CCSD(T)/6-311+G(3df): $\Delta H_{298} = -115.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{298} = -87.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
B3LYP/6-311+G(3df): $\Delta H_{298} = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_{298} = -96.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- [21] E. Keßenich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, im Druck.
- [22] A. Müller, N. Mohan, S. J. Cyvin, N. Weinstock, O. Glemser, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *59*, 161–170.
- [23] a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part A, 5th Ed., Wiley&Sons Inc., New York, **1997**, S. 178 (Anmerkung: ν_3 und ν_4 sind vertauscht.);
b) R. Steudel, D. Lautenbach, *Z. Naturforsch.* **1969**, *24b*, 350–351.
- [24] P. Bender, J. M. Wood, JR., *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1316–1317.
- [25] Die Pulverdiffraktometrische-Untersuchung ergab zweifelsfrei das Vorliegen von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{NSCl}_2]$ im Festkörper; jedoch war der R-Wert aufgrund des Vorliegens von mehreren Phasen, die nicht gelöst werden konnten, zu schlecht, um eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel zu erlauben.
- [26] $[(\text{Ph}_3\text{PN})_2\text{SCI}]^+$ ist bereits als Cl^- -Salz bekannt; H. Folkerts, D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, J. Magull, W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1986–1991.

- [27] F. Kunkel, H. Folkerts, S. Wocadlo, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, Z. *Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1455–1463.
- [28] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 334–336.
- [29] I. Hargittai, *Magy. Kem. Foly.* **1968**, *74(12)*, 596–599.
- [30] W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1726–1729.
- [31] T. Beppu, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *36*, 386–397.
- [32] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 548–554.
- [33] T. J. Murray, W. A. Little, Jr., Q. Williams, T. L. Weatherly, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65(3)*, 985–989.
- [34] B3LYP/aug-cc-pvTZ: $d(\text{SN}) = 1.453$, $d(\text{SCl}) = 2.503 \text{ \AA}$; $\angle(\text{NSCl}) = 114.0$, $\angle(\text{ClSCl}) = 104.0^\circ$; B3LYP/aug-cc-pv5Z: $d(\text{SN}) = 1.443$, $d(\text{SCl}) = 2.485 \text{ \AA}$; $\angle(\text{NSCl}) = 114.3$, $\angle(\text{ClSCl}) = 102.9^\circ$.
- [35] NBO-Analyse, *natural atomic population* (B3LYP/6-311+G(3df): $3d_{xz}(\text{S}) = 0.01367$, $3d_{yz}(\text{S}) = 0.02117$; Elektronenkonfiguration für S (NSCl_2^-): [core]3s(1.73)3p(3.12)3d(0.08)4s(0.03)4p(0.01).
- [36] Da $n=4, 5$ etc. AOs am Schwefel nur sehr gering an der Bindung im Grundzustand beteiligt sind, wird auf die Diskussion von energetisch-hochliegenden erweiterten Valenzschalen Lewis-Strukturen verzichtet.
- [37] R. D. Harcourt, A. Schulz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6510–6516.
- [38] B3LYP/6-311+G(3df), *Natural Localized Molecular Orbital* Bindungsordnung der NBO-Analyse; A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969–3987.
- [39] Siehe auch Diskussion von Ehrhardt und Ahlrichs zu Hypervalenten Schwefel Verbindungen des Typs NSX_mY_n ($X, Y = \text{O}, \text{Cl}, \text{F}$; $m = 1$; $n = 0, 1, 2$) in C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **1986**, *108*, 429–439.
- [40] Auf Grund der positiven Formalladung am Sauerstoff sollte Struktur **E** ein sehr geringes Gewicht haben.

- [41] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, Version 3.1, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI;
 b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218;
 c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073;
 d) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746;
 e) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926;
 f) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362–7373;
 g) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum: New York **1988**, S. 227.
- [42] NBO-Analyse: Die Störungsenergie 2. Ordnung wurde entsprechend folgender Gleichung berechnet: $\Delta_{\phi\phi^*} E^{(2)} = -2 \frac{(\langle \phi | \underline{h}^F | \phi^* \rangle)^2}{\epsilon_{\phi^*} - \epsilon_{\phi}}$, mit h^F als Fock Operator. $2 \times p\text{-LP}(\text{Cl}) \rightarrow \pi_x^*(\text{NS})$: $E^{(2)} = 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $2 \times p\text{-LP}(\text{Cl}) \rightarrow \pi_y^*(\text{NS})$: $E^{(2)} = 19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$
- [43] a) R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901–1916;
 b) R. D. Harcourt in *Valence Bond Theory and Chemical Structure*, Hrsg.: D. J. Klein, N. Trinajstić, Elsevier: New York **1990**;
 c) R. D. Harcourt, *Qualitative Valence Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules*, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag: Berlin **1982**, S. 30.
- [44] Die N- und S-Atome liegen auf der z-Achse.
- [45] Diese Beschreibung ist die einfachste Näherung mit idealisierten 90° Bindungswinkeln. Eine eingehendere Untersuchung würde bedeuten, dass die $3p_x(\text{Cl1})$ und $3p_y(\text{Cl2})$ durch die Hybridorbitale $(3p_x + k \cdot 3s)$ am Cl1 und $(3p_y + k \cdot 3s)$ am Cl2 ersetzt werden (k = Mischungskoeffizient (s-Anteil)).
- [46] a) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Sulfur, Sulfur-Nitrogen Compounds. Part 2*, 8. Ausgabe, Springer-Verlag: Berlin **1985**;
 b) J. J. Mayerle, G. Wolmerhauser, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1161–1165;
 c) K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *434*, 152–156;

- d) A. W. Cordes, R. F. Kroh, E. K. Gordon, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 681–684;
e) H. G. Stammler, J. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44B*, 1483–1487.
- [47] a) J. R. Galan-Mascaros, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, D. J. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4603–4605;
b) S. Aryal, I. Liu, *Spectrochim. Acta A* **2000**, *56*, 851–853.
- [48] a) K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluor. Chem.* **1990**, *47*, 117–120;
b) K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluor. Chem.* **1990**, *46*, 339–342.
- [49] a) M. Goehring, D. Voigt, *Naturwiss.* **1953**, *40*, 482;
b) M. Goehring, D. Voigt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *285*, 181–190;
c) M. Goehring, *Quart. Rev. (London)* **1956**, *10*, 437–450.
- [50] a) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774;
b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [51] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012–6020.
- [52] a) J. Hanich, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1467–1471;
b) J. Hanich, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, *506*, 75–86.
- [53] G. Beber, J. Hanich, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1984**, *40b*, 9–12.
- [54] B. M. Gimarc, A. Juric, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 105–112.
- [55] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1850–1853.
- [56] a) U. Kynast, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *515*, 61–68;
b) H. Wadle, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1314–1319.
- [57] a) J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 963–968;
b) P.F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2337–2340.
- [58] R. D. Shannon, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

- [59] L. Patton, K. Raymond, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2426–2431.
- [60] a) E. Keßenich, K. Polborn, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1102–1109;
b) E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013–2016 und dort aufgeführte Literatur.
c) J. Dannheim, Dystar Textilfarben GmbH u. Co., EP 1054041, **2000**.
d) P. C. Hamm, US-Pat. 3564092, **1971**.
- [61] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 635–646.
- [62] W. Kesting, *J. Prakt. Chem.* **1923**, *105* (2), 242–250.
- [63] a) N. Bragg, *Nature* **1934**, *134*, 138;
b) I. Knaggs, *Proc. Roy. Soc.* **1935**, *150*, 576–602;
c) L. Wöhler, *Angew. Chem.* **1922**, *35*, 545–552;
d) H. Koenen, K. H. Ide, W. Haupt, *Explosivstoffe* **1958**, *10*, 223–232;
e) H. Kast, A. Haid, *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 43–52;
f) W. Beck, M. Bauder, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 583–589;
g) J. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 437–439;
h) J. Shearer, J. I. Bryant, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, No.3, 1138–1144.
- [64] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 321–328.
- [65] M. Tisler, *Synthesis* **1974**, 123–136 und zit. Literatur.
- [66] C. Wentrup, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4969–4983.
- [67] a) R. N. Butler in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Hrsg.: A. R. Katrizky, C. W. Rens, E. F. V. Scriven, Pergamon: Oxford, U.K. **1996**, *4*, 621;
b) J. Elguero, R. M. Claramunt, A. J. H. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, *22*, 183–320;
c) E. Lieber, R. L. Minnis, C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 377–384;
- [68] a) E. Cubero, M. Orozco, F. J. Luque, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4723–4731.
b) L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1685–1690;
c) D. Kurz, J. Reinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *492*, 187–169.

- [69] a) Anmerkung: Die Rechnungen gelten für ein einzelnes, isoliertes Molekül in der Gasphase. Aus diesem Grunde werden kleine Differenzen zwischen Gasphase und Festkörper oder Lösung erwartet.
b) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry* with an invited chapter by R. D. Harcourt, Wiley & Sons: Chichester **1998**.
- [70] Für diese Isomerisierungsart sollten die Werte für $\Delta G(298K)$ und $\Delta E(0K)$ nur wenig von einander abweichen.
- [71] S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley: New York **1971**.
- [72] W. S. McEwan, M. W. Rigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4725–4727.
- [73] a) L. Stefaniak, J. D. Roberts, M. Witanowski, G. A. Webb, B. T. Hamdi, *Org. Magn. Reson.* **1984**, 22, No. 4, 209–214;
b) J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum: New York **1987**;
c) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, *Nitrogen NMR*, Plenum: London **1973**, S.219;
d) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, 25, 1–480;
e) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme: Stuttgart **1995**.
- [74] I. Ruppert, R. Appel, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 751–758.
- [75] C. Zhaoxu, F. Jianfen, X. Heming, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 458, 249–256.
- [76] E. Keßenich, Diplomarbeit **1998**, München, LMU.
- [77] a) R. N. Butler, F. L. Scott, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3182–3187;
b) E. Lieber, E. Sherman, R. A. Henry, J. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2327–2329;
c) W. P. Norris, R. A. Henry, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 650–660;
d) R. A. Henry, W. G. Finnegan, E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2264–2270.
- [78] A. Schulz, *Trends in Inorganic Chemistry* **1999**, 6, 137–150.

- [79] R. N. Butler, S. Collier, A. F. M. Fleming, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 5, 801–803.
- [80] J. Kaiser, H. Hartung, R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 469, 188–196.
- [81] C. F. Campana, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3060–3064.
- [82] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103–169.
- [83] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 596–600.
- [84] U. Gizycki, *Angew. Chem.* **1971**, 11, 407–408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10(6), 403–404.
- [85] a) C. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, 10, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 260;
b) G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 152–153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 155–156;
c) T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8425–8430;
d) J. F. Sullivan, S. K. Nandy, M. J. Lee, J. R. Durig, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 51–60;
e) D. Klapstein, W. M. Nau, *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, 59–67.
- [86] a) M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3647–3655;
b) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4343–4346;
c) S. Cradock, J. R. Durig, J. F. Sullivan, *J. Mol. Struct.* **1985**, 131, 121–130;
d) J. R. Durig, T. S. Little, T. K. Gounev, J. K. Gardner, J. F. Sullivan, *J. Mol. Struct.* **1996**, 375, 83–94;
e) J. R. Durig, K. A. Guirgis, H. V. Krutules, Phan, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 221–232;
f) G. Klatt, A. Willetts, N. C. Handy, C. D. Esposti, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 273–278;
g) D. Yu, A. Rauk, D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6031–6038;
h) K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5405–5412.

- [87] M. P. Byrn, C. J. Curtis, Yu. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sausin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480–9497.
- [88] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1993; *SHELXS-86*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1990.
- [89] a) E. H. Sheers, M. A. Hughes, American Cyanamid Company, New York, US-Pat. 2864820, **1958**;
b) E. Kühle, K. Sasse, Bayer-AG, Leverkusen, DE-BP 1174772, **1962**.
- [90] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539;
b) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801–6806.
- [91] H. Hirao, K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5807–5811.
- [92] G. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3745–3751.
- [93] a) D. L. Fiacco, Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 484–493;
b) D. L. Fiacco, A. Torro, K. R. Leopold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 37–43;
c) D. L. Fiacco, S. W. Hunt, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8323–8328;
d) W. A. Burns, J. A. Phillips, M. Canagaratna, H. Goodfriend, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7445–7453;
e) M. Canagaratna, J. A. Phillips, H. Goodfriend, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5290–5295;
f) K. R. Leopold, M. Canagaratna, J. A. Phillips in *Advances in Molecular Structure Research*; Hrsg.: M. Hargittai, I. Hargittai, JAI Press, Greenwich, CT, **1996**; 2. 103.
- [94] D. A. Bahnick, W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5637–5645.
- [95] J. de Leeuw, T. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta A* **1976**, *32*, 617–623.
- [96] C. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2144–2145.
- [97] T. Gramstad, Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. **1997**, *3*, 241–246.

- [98] J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 183–186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 222–225.
- [99] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, New York **1994**.
- [100] J. Grebe, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1739–1743.
- [101] a) J. A. A. Ketelaar, J. W. Zwartsenberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1939**, *58*, 448–452;
b) R. Heiart, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 889–895.
- [102] G. Cazzoli, C. D. Esposti, P. G. Favero, *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 1–8.
- [103] a) C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1842–1854;
b) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2641–2649.
- [104] K. F. Tebbe, R. Fröhlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *505*, 7–18.
- [105] a) O. W. Webster, *Angew. Chem.* **1972**, *11*, 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 153;
b) D. L. David, L. Popovic, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *Spectrochim. Acta A* **1980**, *36*, 29–36.
- [106] C. Chen, D. Law, G. Lee, S. Peng, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 76–78.
- [107] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997; *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [108] D. L. Clark, D. W. Keogh, P. D. Palmer, B. L. Scott, C. D. Tait, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 173–175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 164–166 und zit. Literatur.
- [109] a) F. R. Fronczek, R. D. Gandour in *Cation Binding by Macrocycles: Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*, Hrsg.: Y. Inone and G. W. Gokel, M. Dekker Inc.: New York **1979**;
b) G. Gokel, *Crown Ethers & Cryptands. Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge **1991**;

- c) S. R. Cooper, *Crown Ether Compounds: Toward Future Applications*, VCH Verlagsgesellschaft: New York **1992**;
- d) H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2699–2700.
- [110] E. J. Walsh, E. Derby, J. Smegal, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, L9-L10.
- [111] a) M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647–3655;
b) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343–4346;
c) S. Craddock, J. R. Durig, J. F. Sullivan, *J. Mol. Struct.* **1985**, *131*, 121–130;
d) J. R. Durig, T. S. Little, T. K. Gounev, J. K. Gardner, J. F. Sullivan, *J. Mol. Struct.* **1996**, *375*, 83–94;
e) J. R. Durig, K. A. Guirgis, H. V. Krutules, Phan, H. D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, *25*, 221–232;
f) G. Klatt, A. Willetts, N. C. Handy, C. D. Esposti, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 273–278;
g) D. Yu, A. Rauk, D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6031–6038;
h) K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5405–5412.
- [112] *Single point* Rechnung unter Verwendung der Röntgenstrukturdaten auf Hartree-Fock Niveau mit einem 6-31G(d) Basissatz für alle Atome.
- [113] A. V. Bajaj, N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *87*, 55–213.
- [114] S. B. Larson, N. K. Dalley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1309–1312.
- [115] P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2744–2745.
- [116] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca, Cornell Univ. Press **1960**.
- [117] a) M. Atam, U. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 435–441;
b) S. Schlecht, N. Faza, W. Massa, S. Dapprich, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1011–1014;
c) B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1792–1796;

- d) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 81–84.
- [118] I. Dez, J. Levalois-Mitjaville, H. Grützmacher, V. Gramlich, R. de Jaeger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1673–1684.
- [119] a) J. B. Faught, T. Moeller, I. C. Paul, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1656–1660;
b) H. R. Allcock, J. S. Rutt, *Macromolecules* **1991**, 24, 2852–2857;
c) E. Steger, G. Bachmann, *Z. Chem.* **1970**, 8, 306–307;
d) F. L. Cook, C. W. Bowers, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3416–3418.
- [120] R. J. A. Otto, L. P. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5894–5895.
- [121] R. J. A. Otto, L. P. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 528–530.
- [122] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423–2429.
- [123] H. R. Allcock, J. S. Rutt, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1776–1782.
- [124] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1993; *SHELXS-86*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1990.
- [125] J. B. Faught, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1315–1320.
- [126] S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1295–1302.
- [127] E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, im Druck.
- [128] E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, On the Reactivity of the 1,3,5-Triazine Ring Systems Substituted with Pseudo Halogens – Synthesis and Characterisation of Novel Triazine Azides and Isocyanates, IRIS-Tagung, Saarbrücken **2000**.
- [129] E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, im Druck.
- [130] E. Keßenich, A. Schulz, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **2001**, angenommen.

- [131] K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum–Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**; *Laboriumstechnik der org. Chemie* **1961**, 641–663.
- [132] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 102–111.
- [133] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3rd Ed., Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, **1978**, 632–633.
- [134] J. Liebig, *Ann d. Chem.* **1846**, 58, 249–250.
- [135] a) M. W. Miller, L. F. Audrieth, *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 139–141;
b) G. R. Waitkins, R. Shutt, *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 186–188.
- [136] L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2750–2757.
- [137] a) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Ag*, [B3], Verlag Chemie GmbH: Weinheim **1973**, S. 340; [B1], Verlag Chemie GmbH: Weinheim **1971**, S. 147;
b) J. U. Nef, *Ann. d. Chem.* **1894**, 280, 308.
- [138] T. M. Klapötke, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 173–175.
- [139] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- [140] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K.

- Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
- [141] a) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277–282;
b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652;
c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100;
d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785;
e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [142] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [143] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ingo Elmar Keßenich

Geburtsdatum: 23.01.1970

Geburtsort: Bonn

Schulische Ausbildung

08/1976–07/1980 Finkenhof-Grundschule in Bonn

08/1980–05/1989 Hardtberg-Gymnasium in Bonn

Wehrdienst

06/1989–09/1990 LLPiKp260/PiBat310, Koblenz.

Hochschullaufbahn

10/1990–02/1994 Chemiestudium an der Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

12/1993 Vordiplom in Chemie

03/1994–03/1998 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München

03/1998 Hauptdiplom in Chemie

Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Th. M. Klapötke über

Synthese, Reaktionsverhalten und Untersuchungen zur physikalisch-chemischen Stabilität von Cyanurazid

04/1998– Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Th. M. Klapötke und Dr. Axel Schulz über

Beiträge zur Halogen und Pseudohalogenchemie

Berufstätigkeit

07/1997–03/1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der LMU München

04/1998–03/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der LMU München

04/1999– Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der LMU München

Publikationsliste:

- 1) E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013–2016.
- 2) E. Keßenich, K. Polborn, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1102–1109.
- 3) E. Keßenich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1955–1958;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2001**, *40*, 1904–1907.
- 4) E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, im Druck.
- 5) E. Keßenich, A. Schulz, K. Severin, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 241–250.
- 6) E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, im Druck.
- 7) E. Keßenich, A. Meyer, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2001**, eingereicht.
- 8) E. Keßenich, A. Schulz, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **2001**, angenommen.

Poster:

- 1) E. Keßenich, A. Schulz, K. Polborn, On the Reactivity of the 1,3,5-Triazine Ring Systems Substituted with Pseudo Halogens – Synthesis and Characterisation of Novel Triazine Azides and Isocyanates, IRIS-Tagung, Saarbrücken **2000**.