

Untersuchungen zur möglichen Existenz des $S_4N_4^{\oplus}$ -Radikalkations und die Kristallstruktur von $S_4N_4H[FeCl_4]$

Investigations Concerning the Possible Existence of the $S_4N_4^{\oplus}$ Radical Cation and the Crystal Structure of $S_4N_4H[FeCl_4]$

Ulf Thewalt*, Konrad Holl

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Udo Demant, Ulrich Müller und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **41b**, 1061–1066 (1986); eingegangen am 7. Mai 1986

Bromination of $S_4N_4Cl[FeCl_4]$, Preparation of $S_4N_4H[FeX_4]$ ($X = Cl, Br$), IR Spectra, Crystal Structure of $S_4N_4H[FeCl_4]$

$S_4N_4H[FeCl_4]$ as well as $S_4N_4D[FeCl_4]$ were prepared in CH_2Cl_2 by reaction of S_4N_4 with $FeCl_3$ and CH_3COOH and CH_3COOD , respectively. Bromination of $S_4N_4Cl[FeCl_4]$ with Me_3SiBr in CH_2Cl_2 yields $S_4N_4H[FeBr_4]$; in this reaction, $S_4N_4Br^{\oplus}$ is presumably formed initially; it then decomposes by elimination of bromine and formation of the $S_4N_4^{\oplus}$ radical cation; the latter reacts with the solvent, yielding the $S_4N_4H^{\oplus}$ cation. Bromination of $S_3N_2Cl[FeCl_4]$ with Me_3SiBr affords $S_6N_4[FeBr_4]_2$. The IR spectra of the compounds are discussed. The crystal structure of $S_4N_4H[FeCl_4]$ was determined by X-ray diffraction (1210 observed reflexions, $R = 0.035$). Crystal data: $a = 803.8$, $b = 1003.9$, $c = 1507.7$ pm, $\beta = 104.52^\circ$, $Z = 4$, space group $P2_1/c$.

1. Einleitung

Von einer unserer Arbeitsgruppen stammt der Bericht über eine Verbindung, der aufgrund der Kristallstrukturanalyse die Zusammensetzung $S_4N_4[FeCl_4]$ mit cyclischem Radikalkation zugeschrieben worden war. Die Substanz war ein Nebenprodukt der Umsetzung von $FeCl_3$ mit Trithiazylchlorid in Dichlormethan [1]. Inzwischen ist es gelungen, durch Protonierung von S_4N_4 mit wasserfreier Essigsäure bei Anwesenheit von $FeCl_3$ in Dichlormethan das Salz $S_4N_4H[FeCl_4]$ herzustellen und kristallographisch zu charakterisieren. Das Ergebnis (s. u.) erbrachte eine auffallende Übereinstimmung der Kristalldaten und der Atomparameter mit denen des $S_4N_4[FeCl_4]$, so daß Zweifel an der Existenz des $S_4N_4^{\oplus}$ -Radikalkations entstanden sind. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem ursprünglich als $S_4N_4[FeCl_4]$ formulierten Salz ebenfalls um $S_4N_4H[FeCl_4]$. Wir berichten im folgenden über die Kristallstrukturanalyse einer authentischen Probe $S_4N_4H[FeCl_4]$ sowie über Bromierungsreaktionen am $S_4N_4Cl^{\oplus}$ -Ion, die aus nichtisolierbaren Zwischenstu-

fen Anhaltspunkte über eine mögliche Existenz des $S_4N_4^{\oplus}$ -Ions ergeben.

2. Synthesen von $S_4N_4H[FeCl_4]$, $S_4N_4D[FeCl_4]$, $S_4N_4H[FeBr_4]$ und $S_6N_4[FeBr_4]_2$

Tetraschwefeltetranitrid läßt sich mit Protonensäuren leicht zum $S_4N_4H^{\oplus}$ -Kation protonieren. Bekannt sind die Verbindungen $S_4N_4H[BF_4]$ [2] und $S_4N_4H[SnCl_5(H_2O)]$ [3], die auch kristallographisch charakterisiert sind. Das Tetrachloroferrat(III) kann mit hoher Ausbeute durch Einwirkung von Essigsäure auf S_4N_4 bei Anwesenheit von Eisentrichlorid in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ dargestellt werden:

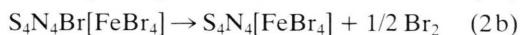


Die Verbindung fällt als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Beim Kontakt mit Wasser wird S_4N_4 gebildet. Nach Reaktion (1) läßt sich mit CH_3COOD auch die deuterierte Verbindung $S_4N_4D[FeCl_4]$ herstellen. Im EPR-Spektrum des $S_4N_4H[FeCl_4]$ wird nur das zum $[FeCl_4]^{\ominus}$ -Ion gehörende Signal (Singulett, $g = 2,017$) beobachtet.

Auf der Suche nach einem direkten Zugang zu dem $S_4N_4^{\oplus}$ -Radikalkation haben wir das früher von uns beschriebene $S_4N_4Cl[FeCl_4]$ [4] mit Trimethylsilylbromid umgesetzt, in der Erwartung, daß hierbei primär entstehendes $S_4N_4Br[FeBr_4]$ unter Bindungs-

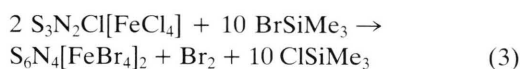
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt oder Prof. Dr. K. Dehnicke.

bruch der SBr-Bindung in $S_4N_4[FeBr_4]$ überführt werden kann:



Zwar beobachten wir tatsächlich die Abspaltung von Brom, anstelle des erwarteten $S_4N_4[FeBr_4]$ entsteht jedoch ausschließlich $S_4N_4H[FeBr_4]$ als dunkelrotes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver. Wir müssen daher annehmen, daß ein primär entstandenes $S_4N_4^{\oplus}$ -Ion spontan ein H-Atom des Lösungsmittels CH_2Cl_2 abstrahiert. Versuche zur Bromierung von $S_4N_4Cl[FeCl_4]$ im protonenfreien System, bei dem wir $SiBr_4$ in CCl_4 einwirken ließen, blieben bei Raumtemperatur ohne Umsetzung. Beim Erwärmen entstehen ölige Polymere, die wir nicht näher untersucht haben.

Für den Reaktionsverlauf *via* (2) spricht auch die völlig analog ablaufende Umsetzung von $S_3N_2Cl[FeCl_4]$ [4] mit Trimethylbromsilan, die in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur unter Bromabspaltung zu $S_6N_4[FeBr_4]_2$ führt:



Das diamagnetische $S_6N_4^{2\oplus}$ -Ion ist mit verschiedenen Gegenionen gut untersucht [5]; mit Hexafluoroarsenat ist neben dem $S_6N_4[AsF_6]_2$ [6] auch die monomere Verbindung $S_3N_2[AsF_6]$ [7] mit dem Radikalkation $S_3N_2^{\oplus}$ kristallographisch charakterisiert worden. Für den Verlauf der Reaktion (3) nehmen wir daher ebenfalls einen radikalischen Mechanismus an, bei dem zunächst $S_3N_2Br^{\oplus}$ entsteht, das in $S_3N_2^{\oplus}$ und Brom zerfällt, während sich das $S_3N_2^{\oplus}$ -Kation durch Dimerisierung stabilisiert. Im EPR-Spektrum des $S_6N_4[FeBr_4]_2$ tritt daher nur ein Signal bei $g = 2,065$ auf, das dem Fe^{III} des Anions zuzuordnen ist. Zum Vergleich findet man für Fe^{III} in AgBr-Matrix einen g -Wert von 2,045 [8].

Im IR-Spektrum des $S_6N_4[FeBr_4]_2$ sind die Banden des $S_6N_4^{2\oplus}$ -Kations nahezu identisch mit denen des $S_6N_4Cl_2$ [9]. Für das $FeBr_4^{\ominus}$ -Ion treten starke Banden bei 295 und 290 cm^{-1} sowie eine Bande mittlerer Intensität bei 255 cm^{-1} auf, die Valenzschwingungen entsprechen. Da für ungestörte Tetraedersymmetrie T_d nur die Valenzschwingung der Rasse F_2 IR-aktiv ist [10], muß das $FeBr_4^{\ominus}$ -Ion im $S_6N_4[FeBr_4]_2$ deutlich verzerrt sein. Dies wurde auch für $S_6N_4[FeCl_4]_2$

gefunden, bei dem die Fe–Cl-Abstände zwischen 216 und 224 pm variieren [11].

3. IR-Spektren von $S_4N_4H[FeCl_4]$, $S_4N_4D[FeCl_4]$ und $S_4N_4H[FeBr_4]$

Die Ergebnisse der IR-Spektren sind in Tab. I enthalten. Die Ringschwingungen der S_4N_4 -Gerüste aller drei Verbindungen weichen nur sehr wenig voneinander ab; sie werden nicht im einzelnen zugeordnet. Von Interesse sind die Schwingungen der NH-Gruppe sowie der FeX_4^{\ominus} -Anionen. Die Zuordnung von νNH und von δNH wurde durch den Vergleich mit dem IR-Spektrum von $S_4N_4D[FeCl_4]$ gesichert; wir beobachten νND bei 2320 cm^{-1} und δND bei 742 cm^{-1} , was der erwarteten Relation zu den NH-Schwingungen entspricht [10]. Unter Verwendung des Zweimassenmodells und ohne Berücksichtigung der Anharmonizität ergibt sich näherungsweise [10, 12] folgendes Ergebnis für die Valenzkraftkonstanten NH bzw. ND:

	$f[N \cdot cm^{-1}]$
$S_4N_4H[FeCl_4]$	5,4
$S_4N_4H[FeBr_4]$	5,4
$S_4N_4D[FeCl_4]$	5,5
$S_4N_4H[BF_4]$ [2]	5,6

Die Abweichung des Betrages von f für $S_4N_4H[FeCl_4]$ und $S_4N_4D[FeCl_4]$ dürfte im wesentlichen auf die nicht berücksichtigte Anharmonizitäts-

Tab. I. IR-Spektren von $S_4N_4H[FeCl_4]$ und $S_4N_4H[FeBr_4]$.

$S_4N_4H[FeCl_4]$ [cm^{-1}]	Int.*	$S_4N_4H[FeBr_4]$ [cm^{-1}]	Int.	Zuordnung**
3120	s, br	3100	m, br	νNH
1272	m	1271	s–m	δNH
		1163	ss	
1047	sst	1038	sst	G
990	sst	987	sst	G
780	m	778	m	G
669	m	671	m–st	G
615	st	617	st	G
558	s	557	m	G
512	sst	511	sst	G
385	sst, br	388	st	G
		371	m	G
360	st	358	m	G
385	sst, br	295	sst, br	$\nu_{as} FeX_4$
330	m	255	m	$\nu_s FeX_4$

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit; ** G = Schwingungen des S_4N_4 -Ringgerüsts.

korrektur zurückzuführen sein [10]. In allen Fällen ist die Kraftkonstante kleiner als im NH_3 -Molekül (7,05 [12]), worin sich Wasserstoffbrückenbindungen zu den Halogenatomen der Anionen kundtun. Sie sind bei den Tetrahalogenoferraten noch etwas stärker als im $S_4N_4H[BF_4]$. Dieser Effekt gibt sich auch in der Verzerrung der Anionen zu erkennen: Die asymmetrische FeX_4 -Valenzschwingung ist relativ breit und strukturiert; zugleich wird auch $\nu_s FeX_4$ IR-aktiv, die für T_d -Symmetrie inaktiv ist [10]. Wir beobachten sie als mittelstarke Bande für $X = Cl$ bei 330 cm^{-1} und für $X = Br$ bei 255 cm^{-1} , was gut mit den Werten anderer Tetrahalogenoferrate(III) übereinstimmt [13]. Ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen wurden auch aufgrund IR-spektroskopischer Beobachtungen bei $Et_3NH[BF_4]$ festgestellt [14].

4. Die Kristallstruktur von $S_4N_4H[FeCl_4]$

Der Vergleich der Kristalldaten von $S_4N_4H[FeCl_4]$ mit den Kristalldaten für $S_4N_4[FeCl_4]$ nach [1] zeigt eine auffällige Übereinstimmung aller Werte (Tab. II). Auch die Atomkoordinaten stimmen innerhalb der doppelten Standardabweichungen überein (siehe Fußnote zu Tab. II; Werte für $S_4N_4H[FeCl_4]$ siehe Tab. III). Aufgrund dieser Daten müßte das beschriebene $S_4N_4[FeCl_4]$ in Wirklichkeit $S_4N_4H[FeCl_4]$ gewesen sein. Das Wasserstoffatom konnte allerdings in keinem Fall in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden.

Bei der Verfeinerung ergeben sich für die Atome N(3), N(4) und S(4) auffällig große und stark anisotrope Ellipsoide der thermischen Schwingung. Wir

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $S_4N_4H[FeCl_4]^*$.

	$S_4N_4H[FeCl_4]$	$S_4N_4[FeCl_4]$ [1]
<i>a</i>	803,8(2) pm	804,0(3) pm
<i>b</i>	1003,9(3) pm	1004,5(7) pm
<i>c</i>	1507,7(6) pm	1507,2(4) pm
β	104,52(4)°	104,66(3)°
<i>V</i>	$1178 \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$	$1178 \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$
<i>Z</i>	4	4
Dichte (berechnet)	$2,16\text{ gcm}^{-3}$	$2,16\text{ gcm}^{-3}$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
ausgelöschte Reflexe	$0k0$ mit $k = 2n + 1$, $h0l$ mit $l = 2n + 1$	$0k0$ mit $k = 2n + 1$, $h0l$ mit $l = 2n + 1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100	Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	$MoK\alpha$, $\lambda = 71,07\text{ pm}$	$MoK\alpha$, $\lambda = 71,07\text{ pm}$
Meßtemperatur	20 °C	25 °C
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 23^\circ$	$1^\circ < \theta < 22^\circ$
Abtastung	$\theta/2\theta$ -scan	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	1697	1556
Symmetrieunabhängige Reflexe	1634	1556
Unbeobachtete Reflexe ($F < 2\sigma(F)$)	424	390
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption [21]	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption
Linearer Absorptionskoeffizient μ	$27,1\text{ cm}^{-1}$	$27,1\text{ cm}^{-1}$
Strukturbestimmung	Patterson- und Differenzfouriersynthesen	Patterson- und Differenzfouriersynthesen
Verfeinerung	Minimalisieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0005F^2)$	Minimalisieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$, $w = 1$
Bemerkungen	Atome N(3), N(4) und S(4) statistisch auf je 2 Positionen verfeinert	Auffällig hohe anisotrope Temperaturfaktoren für N(3), N(4) und S(4)
Verwendete Rechenprogramme	[15, 21]	[15, 16]
Atomformfaktoren, f' , f''	[17, 18]	[17, 18]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	3,5% für 1210 beobachtete Reflexe	4,6% für 1116 beobachtete Reflexe
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	4,7%	
Hinterlegungsnummer	CSD 51481	CSD 50664

* Die Parameter für die anisotropen Temperaturfaktoren und die Tabellen der Strukturfaktoren sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt. Sie können unter Angabe der Hinterlegungsnummer angefordert werden.

Tab. III. Atomkoordinaten für $S_4N_4H[FeCl_4]$. Soweit Atome des S_4N_4 -Rings für beide Ringorientierungen separat verfeinert wurden, sind sie mit „a“ bzw. „b“ gekennzeichnet. Die mitverfeinerten Besetzungsfaktoren für die a- und b-Orientierung sind 0,45(1) bzw. 0,55(1).

Atom	x	y	z
Anion			
Fe	0,2335(1)	0,1398(1)	0,2442(1)
Cl(1)	0,3184(2)	0,2464(2)	0,3748(1)
Cl(2)	0,1922(2)	0,2733(2)	0,1255(1)
Cl(3)	−0,0122(2)	0,0413(2)	0,2380(1)
Cl(4)	0,4344(2)	−0,0037(2)	0,2360(1)
Kation			
S(1)	0,6313(2)	0,2526(2)	0,1073(1)
S(2)	0,8710(3)	0,2440(2)	−0,1045(1)
S(3)	0,7476(2)	0,4501(2)	−0,0028(2)
S(4a)	0,7906(10)	0,0393(4)	0,0141(3)
S(4b)	0,7174(9)	0,0423(3)	−0,0033(3)
N(1)	0,8706(7)	0,1176(5)	−0,0436(3)
N(2)	0,6341(7)	0,1187(5)	0,0537(3)
N(3a)	0,7242(18)	0,3349(14)	−0,0969(9)
N(3b)	0,7954(15)	0,3799(11)	−0,0801(7)
N(4a)	0,7021(20)	0,3837(13)	0,0749(9)
N(4b)	0,7857(15)	0,3457(11)	0,0946(7)

haben deshalb für diese Atome je zwei Atomlagen mit partieller Besetzungswahrscheinlichkeit angenommen; die Verfeinerung dieses Modells führt zu einem vernünftigen Modell mit normalen (isotropen) Werten für die thermische Schwingung. Danach liegen in der Struktur zwei im wesentlichen gleich aufgebaute, aber verschieden orientierte $S_4N_4H^+$ -Ionen vor (Abb. 1). Die beiden unterschiedlichen Orientierungen werden offenbar durch zwei energetisch etwa gleich günstige Möglichkeiten für die Lage des H-Atoms bedingt. Nimmt man die Lage des H-Atoms koplanar mit den Atomen S(1), S(3) und N(4b) bzw. S(2), S(3) und N(3a) und im Abstand von 100 pm vom jeweiligen N-Atom an, so erkennt man verzweigte Wasserstoffbrücken zu jeweils zwei Cl-Atomen des Anions. Die Verhältnisse wären somit ganz ähnlich wie beim $S_4N_4H[BF_4]$ [2] und $S_4N_4H[SnCl_5(H_2O)]$ [3].

Im Rahmen der durch die Fehlordnung bedingten begrenzten Genauigkeit stimmen die Bindungswinkel und -abstände der beiden verschieden orientierten Kationen miteinander überein (Tab. III). Sie

Tab. IV. Interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] im $S_4N_4H[FeCl_4]$. Wegen der statistischen Überlagerung von zwei Kationenorientierungen sind alle Werte, an denen die Atome N(3a), N(3b), N(4a), N(4b), S(4a) und S(4b) beteiligt sind, weniger genau; die tatsächlichen Fehler dürften etwa das Dreifache der Standardabweichungen betragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die Kationen im $S_4N_4H[BF_4]$ und $S_4N_4H[SnCl_5(H_2O)]$ in der jeweils gleichen Zeile mit aufgeführt.

$S_4N_4H[FeCl_4]$ Orientierung a		$S_4N_4H[FeCl_4]$ Orientierung b		$S_4N_4H[BF_4]$ [2]	$S_4N_4H[SnCl_5(H_2O)]$ [3]
N(3a)–S(2)	152(1)	N(4b)–S(1)	160(1)	165,6(3)	165,0(7)
N(3a)–S(3)	180(1)	N(4b)–S(3)	177(1)	164,3(3)	164,0(7)
N(1)–S(2)	156,7(5)	N(2)–S(1)	157,2(5)	158,2(2)	157,8(6)
N(1)–S(4a)	143,9(7)	N(2)–S(4b)	143,7(6)	157,3(2)	153,8(7)
N(4a)–S(3)	147(1)	N(3b)–S(2)	158(1)	159,5(3)	160,4(7)
N(4a)–S(1)	156(1)	N(3b)–S(3)	149(1)	153,9(3)	151,3(7)
N(2)–S(4a)	171,8(8)	N(1)–S(4b)	168,3(7)	156,9(2)	157,8(7)
N(2)–S(1)	157,2(5)	N(1)–S(2)	156,7(5)	155,5(2)	157,8(7)
S(2)–N(3a)–S(3)	121,0(9)	S(1)–N(4b)–S(3)	117,8(7)	118,4(1)	121,3(4)
S(2)–N(1)–S(4a)	149,8(5)	S(1)–N(2)–S(4b)	146,4(4)	138,9(2)	139,1(4)
S(1)–N(4a)–S(3)	144,5(9)	S(2)–N(3b)–S(3)	141,4(7)	138,1(1)	139,3(5)
S(1)–N(2)–S(4a)	132,9(4)	S(2)–N(1)–S(4b)	133,2(4)	138,0(2)	136,0(5)
N(3a)–S(2)–N(1)	109,0(6)	N(4b)–S(1)–N(2)	109,1(4)	109,7(1)	111,3(4)
N(3a)–S(3)–N(4a)	109,8(6)	N(4b)–S(3)–N(3b)	110,1(5)	111,1(1)	110,7(3)
N(1)–S(4a)–N(2)	115,7(4)	N(1)–S(4b)–N(2)	118,4(4)	119,3(1)	118,8(3)
N(2)–S(1)–N(4a)	120,5(5)	N(1)–S(2)–N(3b)	120,5(4)	118,8(1)	118,5(4)
N(3a)⋯Cl(1 _c)	329	N(4b)⋯Cl(2)	327		341
N(3a)⋯Cl(4 _c)	342	N(4b)⋯Cl(3 ₂)	335		352
Fe–Cl(1)	219,4(2)	Cl(1)–Fe–Cl(2)	112,6(1)	Cl(2)–Fe–Cl(3)	106,9(1)
Fe–Cl(2)	219,3(2)	Cl(1)–Fe–Cl(3)	109,4(1)	Cl(2)–Fe–Cl(4)	108,6(1)
Fe–Cl(3)	219,0(2)	Cl(1)–Fe–Cl(4)	107,7(1)	Cl(3)–Fe–Cl(4)	111,7(1)
Fe–Cl(4)	219,0(2)				

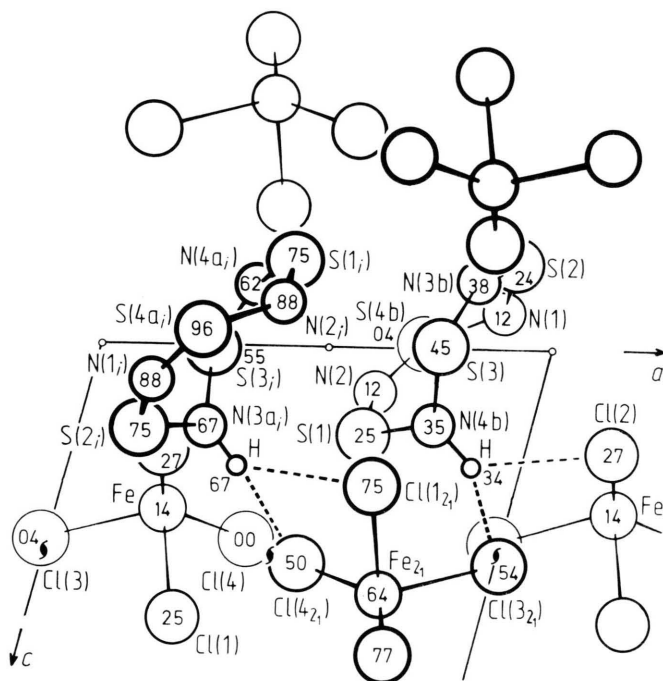


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $S_4N_4H[FeCl_4]$. Von den beiden fehlgeordneten $S_4N_4H^+$ -Ionen ist jeweils nur eine der zwei Orientierungen eingezeichnet. H-Atomlagen in angenommenen Positionen, y-Koordinaten sind als hundertfache Werte angegeben.

sind auch mit den entsprechenden Werten beim $S_4N_4H[BF_4]$ [2] und $S_4N_4H[SnCl_3(H_2O)]$ [3] vergleichbar; dies gilt auch für die Torsionswinkel. Die $S_4N_4H^+$ -Ionen der letzteren beiden Verbindungen zeigen beim protonierten N-Atom einen deutlich kleineren SNS-Winkel, verglichen zu den anderen SNS-Winkeln (Tab. III). Den verkleinerten Winkel beobachten wir ebenfalls an den Atomen N(3a) und N(4b), und damit scheint die Annahme gerechtfertigt, daß diese Atome jeweils das H-Atom tragen.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CH_2Cl_2 , CCl_4 und $BrSiMe_3$ wurden über P_4O_{10} destilliert. $FeCl_3$ wurde aus den Elementen hergestellt und zur Reinigung im Chlorstrom sublimiert. S_4N_4 und $(NSCl)_3$ erhielten wir nach Literaturvorschriften [19, 20]. $S_3N_2Cl[FeCl_4]$ stellt man aus $S_3N_2Cl_2$ mit der äquimolaren Menge $FeCl_3$ in CH_2Cl_2 her [4], $S_4N_4Cl[FeCl_4]$ wird durch Einwirkung von $(NSCl)_3$ auf $FeCl_3$ in CCl_4 bei 70 °C synthetisiert [4]. Deuteroessigsäure erhielten wir durch Umsetzung von D_2O mit der berechneten Menge Acetanhydrid. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 registriert, Nujol- bzw. Hostaflonöl-Verreibungen, CsBr-Scheiben.

$S_4N_4H[FeCl_4]$ (382,9)

Zu einer Suspension von 1,96 g $FeCl_3$ (12,1 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei R.T. unter Rühren eine Lösung von 1,49 g S_4N_4 (8,1 mmol) in 100 ml CH_2Cl_2 , die 0,49 g Eisessig (8,2 mmol) enthält. Der entstandene feinkristalline rotbraune Niederschlag wird filtriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2,69 g (87%). Größere Kristalle bilden sich, wenn man eine Lösung von $FeCl_3$ in CH_3COOH -haltigem $CHCl_3$ vorsichtig mit einer Lösung von S_4N_4 in CH_2Cl_2 überschichtet und die Lösungen ungestört ineinander diffundieren läßt.

Gef. N 14,69 Fe 15,05,
Ber. N 14,63 Fe 14,58.

$S_4N_4D[FeCl_4]$ (383,9)

Man arbeitet wie für $S_4N_4H[FeCl_4]$ angegeben unter Verwendung von CH_3COOD . Ausbeute 2,62 g (84,5%).

Gef. N 14,71 Fe 15,01,
Ber. N 14,59 Fe 14,55.

$S_4N_4H[FeBr_4]$ (560,7)

Zu einer Suspension von 2,33 g $S_4N_4Cl[FeCl_4]$ (5,58 mmol) in 35 ml CH_2Cl_2 tropft man unter

Rühren 8,53 g $BrSiMe_3$ (55,8 mmol). Die Suspension ändert ihre Farbe innerhalb weniger Minuten von zinnoberrot nach dunkelrotbraun. Man filtriert und kristallisiert aus CH_2Br_2 um. Ausbeute 2,4 g (77%).

Gef. N 10,14 Fe 10,20,
Ber. N 9,99 Fe 9,96.

$S_6N_4[FeBr_4]_2$ (999,3)

Zu einer Suspension von 0,8 g $S_3N_2Cl[FeCl_4]$ (2,2 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Rüh-

ren 3,4 g $BrSiMe_3$ (22,3 mmol). Hierbei ändert sich die Farbe der Suspension von gelb nach braun. Nach 4 h ist die Reaktion beendet; man filtriert, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet i. Vak. Ausbeute 1,0 g (92%).

Gef. N 5,81 Br 63,03,
Ber. N 5,60 Br 63,97.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit mit Sachmitteln.

- [1] U. Müller, E. Conradi, U. Demant und K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **96**, 225 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 237 (1984).
- [2] A. W. Cordes, C. G. Marcellus, M. C. Noble, R. T. Oakley und W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6008 (1983).
- [3] K. Holl und U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* **41b**, 581 (1986).
- [4] U. Demant, E. Conradi, J. Pebler, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 69 (1984).
- [5] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., S-Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1985.
- [6] R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **53**, 3147 (1975).
- [7] R. J. Gillespie, J. P. Kent und J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **20**, 3784 (1981).
- [8] B. A. Goodman und J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**, 135 (1970).
- [9] A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 647 (1974).
- [10] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1982.
- [11] U. Thewalt und M. Burger, *Z. Naturforsch.* **36b**, 293 (1981).
- [12] A. Fadini und F.-M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie, Methoden, Anwendungen*. G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1985.
- [13] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1986.
- [14] B. Borak und J. L. Wood, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 237 (1974).
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge 1976.
- [16] U. Müller, *CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten*. Universität Marburg 1971.
- [17] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [18] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [19] M. Villena-Blanco und W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **9**, 98 (1967).
- [20] W. L. Jolly und K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **9**, 102 (1967).
- [21] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).