

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3a), (3b), und (4a), (4m).

OR <sup>1</sup>	Ar	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]
(3a)		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	43	130-132
(3b)	[c]		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41	221-223
(4a)	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47	135-136
(4b)	OC <sub>3</sub> H-(n)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53	123-124
(4c)	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	21	137-139
(4d)	OCH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33	121-123
(4e)	OCH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8	134-136
(4f)	OCH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59	147-149
(4g)	OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> [b]	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24	171-172
(4h)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	149-151
(4i)	OCH <sub>3</sub>	[e]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	23	203-205
(4j)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[c]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	198-200
(4k)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[c]	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35	217-219
(4l)	OCH <sub>3</sub>	[c]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[d]	12	249-251
(4m)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[c]	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[d]	3.5	237-239

[a] Analysenreine Substanz, Ausbeute nicht optimiert.

[b] Cyclohexyloxy.

[c] 2-Methyl-4-nitrophenyl.

[d] 2'-Methyl-4'-nitro-4-biphenylyl.

In kleinen Mengen (Ausbeuten um 5%) entstehen aus  $\lambda^3$ -Phosphorinen, die in 4-Stellung einen Phenylrest tragen, in Gegenwart von überschüssigem 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat auch zweifach arylierte  $\lambda^5$ -Phosphorine (5); sie wurden auch aus (4) und dem Diazoniumsalz (2) unter Stickstoffentwicklung gebildet, so daß (4) sicher Zwischenprodukt ist.

Die neue Synthese ist sehr variationsfähig. In ihrem Verlauf erinnert sie an die Bildung von Jodbenzol aus Arendiazoniumsalzen und Jodid-Ionen, wobei anstelle des leicht polarisierbaren und oxidierbaren Jodids das  $\lambda^3$ -Phosphorin tritt. Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch ihre Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten gesichert. 1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin haben bereits Märkl et al.<sup>[4]</sup> aus 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat mit Phenylphosphan und Methanol erhalten.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen (3a) und (3b), da sie zu den ersten 1-Fluor- $\lambda^5$ -phosphorinen<sup>[5]</sup> gehören. Für (3a) z. B. fanden wir folgende NMR-Daten in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (TMS intern): neben Multiplett der aromatischen Protonen  $\delta$ =8.01 ppm (2 H/q, J<sub>H-p</sub>=33 Hz; J<sub>F-H</sub>=6 Hz); <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub> extern):  $\delta$ =25.6 ppm (Sext., J<sub>F-p</sub>=1115 Hz; J<sub>F-H</sub>=5.5 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern):  $\delta$ =48.98 ppm (2 m, J<sub>F-p</sub>=1113 Hz).

#### 1-Aryl-1-fluor-2,4,6-trisubstituierte $\lambda^5$ -Phosphorine (3)

1 mmol (1) wird in 20 ml trockenem Dimethoxyäthan gelöst. Unter Röhren und mäßiger Kühlung gibt man 1 mmol (2) portionsweise zu. Die unter N<sub>2</sub>-Entwicklung gebildeten tiefroten 1-Fluor- $\lambda^5$ -phosphorine (3) lassen sich durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] K. Dimroth u. W. Städle, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).

[3] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städle u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 81, 784 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 770 (1969).

[4] G. Märkl, A. Mersz u. H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989.

[5] H. Kanter, Diplomarbeit, Universität Marburg 1972; H. Kanter u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 1145 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 12 (1972).

Benzol/Petroläther (1:1) als Laufmittel isolieren und aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren.

#### 1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-trisubstituierte $\lambda^5$ -Phosphorine (4)

1 mmol (1) wird in 15 ml trockenem Benzol und 10 ml des gewünschten Alkohols gelöst. Reaktion und Aufarbeitung der ebenfalls stark farbigen 1-Alkoxy- $\lambda^5$ -phosphorine (4) erfolgen wie oben.

Eingegangen am 11. September 1972 [Z. 717 b]

#### Reaktion von ClO<sub>5</sub> mit OF<sub>2</sub>: Darstellung und Eigenschaften von Chloroxidtrifluorid und zur Existenz von Chloroxidpentafluorid<sup>[1]</sup>

Von Klaus Züchner und Oskar Glemser<sup>[1]</sup>

ClO<sub>5</sub>- und OF<sub>2</sub>-Gas reagieren unter Bestrahlung in einem Quarzgefäß zu weißem, kristallinem [ClOF<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>[SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, das unter dem eigenen Druck bei 50.5°C schmilzt. Dabei dissoziert dieses Produkt in ClOF<sub>3</sub> und SiF<sub>4</sub>, die beide in der Gasphase IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurden. Beim Abkühlen bildet sich [ClOF<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>[SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> zurück, das auch aus ClOF<sub>3</sub> und SiF<sub>4</sub> bei Raumtemperatur entsteht.

Chloroxidtrifluorid ClOF<sub>3</sub> (1), vor kurzem auf anderem Wege dargestellt<sup>[2][\*\*]</sup>, wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren charakterisiert<sup>[\*\*]</sup>. Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): <sup>37</sup>ClOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (30), <sup>35</sup>ClOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (100); <sup>37</sup>ClF<sub>2</sub><sup>+</sup> (0.8), <sup>35</sup>ClF<sub>2</sub><sup>+</sup> (2.8); <sup>37</sup>ClOF<sup>+</sup> (25.6), <sup>35</sup>ClOF<sup>+</sup> (78.9); <sup>37</sup>ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> (1.1), <sup>35</sup>ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> (2.2); <sup>37</sup>ClF<sup>+</sup> (2.6), <sup>35</sup>ClF<sup>+</sup> (7.8); <sup>37</sup>ClO<sup>+</sup> (11.1), <sup>35</sup>ClO<sup>+</sup> (32.8); <sup>37</sup>HCl<sup>+</sup>

[\*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Phys. K. Züchner  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (26. 10. 1972): Inzwischen ist eine Serie von Arbeiten über ClOF<sub>3</sub> publiziert worden: D. Pilipovich, C. B. Lindahl, C. J. Schack, R. D. Wilson u. K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 2189 (1972); D. Pilipovich, H. H. Rogers u. R. D. Wilson, ibid. 11, 2192 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2196 (1972); C. J. Schack, C. B. Lindahl, D. Pilipovich u. K. O. Christe, ibid. 11, 2201 (1972); K. O. Christe, C. J. Schack u. D. Pilipovich, ibid. 11, 2205 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2209 (1972); K. O. Christe, E. C. Curtis u. C. J. Schack, ibid. 11, 2212 (1972).

(0.6),  $^{37}\text{Cl}^+$  (2.8),  $^{35}\text{HCl}^+$  (2.4),  $^{35}\text{Cl}^+$  (8.9);  $\text{HF}^+$  (2.8),  $\text{F}^+$  (2.2);  $\text{O}^+$  (1.5).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CFCl}_3$  als externer Standard):  $\delta_{\text{CIF}} = 253$  ppm. In Tabelle 1 sind die Schwingungsspektren mit der versuchsweisen Zuordnung der Banden unter Annahme von  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls aufgeführt. Wir halten unsere Zuordnung für wahrscheinlicher als die von Bougon et al.<sup>[2]</sup>, die  $C_{3v}$ -Symmetrie annahmen.

(0.6),  $^{35}\text{ClOF}_4^-$  (1.8);  $^{37}\text{ClF}_4^-$  (1.0),  $^{35}\text{ClF}_4^-$  (2.9);  $^{37}\text{ClOF}_3^-$  (1.1),  $^{35}\text{ClOF}_3^-$  (3.3);  $^{37}\text{ClF}_3^-$  (8.7),  $^{35}\text{ClF}_3^-$  (28.3);  $^{37}\text{ClOF}_2^-$  (32.6),  $^{35}\text{ClOF}_2^-$  (100.0);  $^{37}\text{ClO}_3^-$  (15.2),  $^{35}\text{ClO}_3^-$  (50.0);  $^{37}\text{ClF}_2^-$  (28.3),  $^{35}\text{ClF}_2^-$  (95.7);  $^{37}\text{ClOF}^-$  (8.7),  $^{35}\text{ClOF}^-$  (23.9);  $^{37}\text{ClF}^-$  (3.3),  $^{35}\text{ClF}^-$  (11.9);  $^{37}\text{ClO}^-$  (0.7),  $^{35}\text{ClO}^-$  (2.2);  $\text{F}_2^-$  (52.2);  $^{37}\text{Cl}^-$  (56.5),  $^{35}\text{Cl}^-$  (193.5);  $\text{F}^-$  (>100);  $\text{O}^-$  (>100).

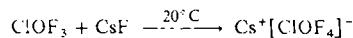
Tabelle 1. Schwingungsspektren von  $\text{ClOF}_3$  (1).

	Raman (flüssig) [ $\text{cm}^{-1}$ ]		IR (gasförmig) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	
1233	m	p	1370	s	$\nu_2 + \nu_7$
			1226	st	$\nu_1$
			1216	m	$\nu_1$
			1165	s	$\nu_2 + \nu_3$
			1155	s	$\nu_5 + \nu_7$
			980	s	$\nu_4 + \nu_5$
			900	s	$\nu_4 + \nu_6$
695	st	p	730	Sch, s	$\nu_4 + \nu_9$
			697	Sch, m	$\nu_2$
			(684) [a]		$\nu_{s,m.} (\text{Cl}-\text{F})$
668	Sch, m	dp?	676	sst	$\nu_3$
498	Sch, s	p	500	m	$\nu_7$
467	sst	p	478	m	$\nu_4$
406	s	p?	400	s	$\nu_5$
320	s	dp	325	m	$\nu_6$
230	m	dp	230	s	$\nu_8$
					$\nu_9$
					$\nu''$

[a] Ermittelt aus Kombinations-Schwingung.

Wir haben (1) sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen umgesetzt. Mit  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  und  $\text{SiF}_4$  erhält man die weißen Salze  $[\text{ClOF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{ClOF}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  und  $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$ . Die beiden erstgenannten Verbindungen bilden sich auch aus  $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$  durch Reaktion mit  $\text{AsF}_5$  bzw.  $\text{SbF}_5$  bei Raumtemperatur unter Abgabe von  $\text{SiF}_4$ . Die Raman-Spektren der das  $[\text{ClOF}_2]^+$ -Ion enthaltenden Salze stimmen mit den in der Literatur angegebenen<sup>[3]</sup> überein. Als Beispiel seien das Hexafluoroarsenat und das neue Hexafluorosilikat angeführt. Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $[\text{ClOF}_2]^+[\text{ClOF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (Werte in Klammern:<sup>[3]</sup>):  $\nu_1$  1335 (1332),  $\nu_1$  1325 (1321);  $\nu_2$  763 (760);  $\nu_3$  513 (511);  $\nu_4$  410 (408);  $\nu_5$  700 (725);  $\nu_6$  nicht beobachtet.  $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$ :  $\nu_1$  1333,  $\nu_1$  1324;  $\nu_2$  728;  $\nu_3$  521;  $\nu_4$  428;  $\nu_5$  nicht beobachtet;  $\nu_6$  383.

Mit dem Fluorid-Ion als Lewis-Base bildet sich aus (1) das bisher unbekannte Oxotetrafluorochlorat-Ion  $[\text{ClOF}_4]^-$  nach



Die Banden im Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ] des  $[\text{ClOF}_4]^-$ -Ions wurden nach einem Vorschlag für die Zuordnung der Banden im Spektrum von  $\text{XeOF}_4$ <sup>[4]</sup> wie folgt zugeordnet:  $\nu_1$  1202 (s);  $\nu_2$  455 (sst);  $\nu_3$  410 (st);  $\nu_4$  349 (sst);  $\nu_5$  –;  $\nu_6$  285 (m);  $\nu_7$  –;  $\nu_8$  –;  $\nu_9$  204 (s).

Wird die photochemische Reaktion von  $\text{ClF}_5$  und  $\text{OF}_2$  in einem Nickelgefäß mit Saphirfenster durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt  $\text{ClOF}_3$  (1), daneben in geringem Anteil  $\text{ClOF}_5$  (2), das aber noch nicht rein isoliert werden konnte. Im Massenspektrum (negative Ionen!) des Reaktionsprodukts treten die Fragmente  $^{37}\text{ClOF}_4^-$ ,  $^{35}\text{ClOF}_4^-$ ,  $^{37}\text{ClOF}_3^-$  und  $^{35}\text{ClOF}_3^-$  auf, die nur von (2) stammen können, da das Spektrum des reinen (1) diese Ionen nicht aufweist. Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %):  $^{37}\text{ClOF}_4^-$

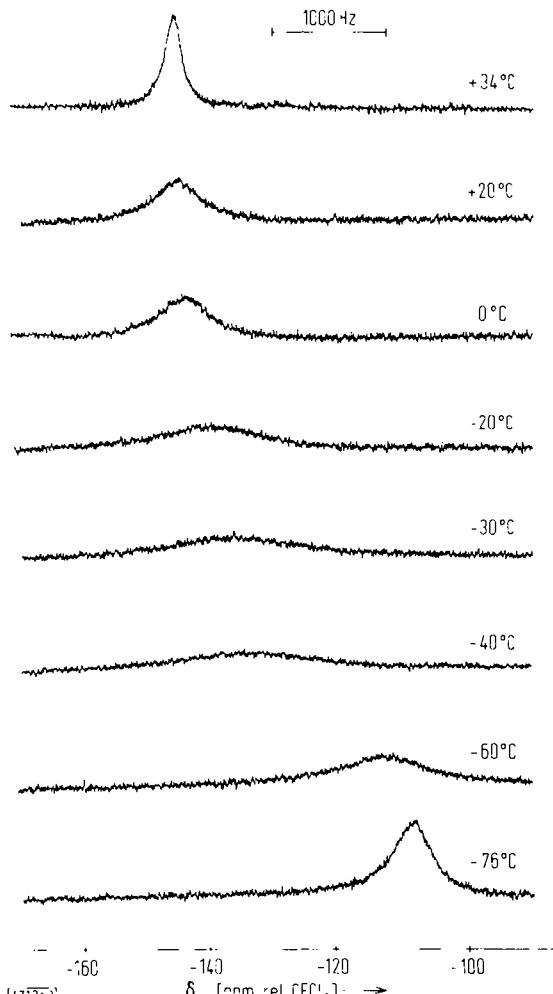


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ClOF}_5$  (2) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Aufnahme des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums war schwierig, da noch ungeklärte Austauscheffekte zu starken Linienverbreiterungen führten, die im Spektrometer nicht aufgelöst wurden. Das beste Spektrum zeigte bei Raumtemperatur ein breites Signal bei  $-146$  ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$ , extern; Halbwertsbreite  $180$  Hz), das sich bei Temperaturniedrigung verbreiterte und bei  $-30^\circ\text{C}$  fast verschwunden war (Abb. 1). Bei  $-76^\circ\text{C}$  trat ein neues Signal bei  $-103$  ppm auf (Halbwertsbreite  $480$  Hz). Die Probe enthielt noch  $\text{ClF}_5$ , das durch ein scharfes Dublett bei  $-256$  ppm identifiziert wurde<sup>[5]</sup>. Wir vermuten, daß bei  $-76^\circ\text{C}$  die Platzwechselvorgänge in  $\text{ClOF}_5$  so langsam sind, daß man die verschiedenen gebundenen F-Atome unterscheiden kann. Nimmt man für die Molekülstruktur eine tetragonale Bipyramide an, dann röhrt das Signal bei  $-103$  ppm von den vier äquivalenten F-Atomen in äquatorialer Position her. Das Signal des axialen F-Atoms konnte nicht beobachtet werden, da die durch Kernquadrupolwechselwirkungen sehr breiten Linien sich über einer viermal größeren Grundlinie mit nur  $1/4$  der Fläche aufspannen sollten. Bei Raumtemperatur sind durch raschen Platzwechsel alle F-Atome äquivalent und zeigen nur ein Signal bei  $-146$  ppm.

#### Arbeitsvorschrift:

Ein 1:1-Gemisch von  $\text{ClF}_5$ <sup>[6]</sup> und  $\text{OF}_2$ <sup>[6]</sup> (500 Torr) wird in einem 3 l-Quarzkolben 48 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wird in eine Quarzfalle kondensiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum von  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{OF}_2$  und flüchtigeren Produkten befreit. In der Falle bleibt weißes, kristallines  $[\text{ClOF}_2]_2^+ [\text{SiF}_6]^{2-}$ .

Analog verfährt man bei Verwendung eines Nickelkolbens (31), wobei die Reaktionsprodukte in eine KEL-F-Falle kondensiert werden.

Eingegangen am 18. Januar 1971, in erweiterter und veränderter Fassung am 18. September 1972 [Z 719 a]

[1] Nach einem Vortrag von K. Züchner auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, am 28. August 1972.

[2] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. A. Acad. Sci. Paris C 271, 1366 (1970).

[3] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. R. Acad. Sci. Paris 273, 415 (1971).

[4] G. M. Begun, W. H. Fletscher u. D. F. Smith, J. Chem. Phys. 42, 2236 (1965).

[5] D. Pilipovich, W. Maya, E. A. Lawton, H. F. Bauer, D. F. Sheehan, N. N. Ogimachi, R. D. Wilson, F. C. Gunderloy jr. u. V. E. Bedwell, Inorg. Chem. 6, 1918 (1967).

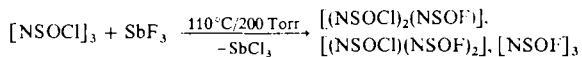
Unser hochaufgelöstes Spektrum von reinem  $\text{ClF}_5$  zeigt die chemische Verschiebung für die Chlorisotope.

$\delta^{35}\text{ClF}_4 = -260.35$  ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$ , extern);  $\delta^{37}\text{ClF}_4 - \delta^{35}\text{ClF}_4 = 0.076$  ppm;  ${}^2J_{\text{FF}}({}^{35}\text{ClF}_4-\text{F}) = {}^2J_{\text{FF}}({}^{37}\text{ClF}_4-\text{F}) = 134.2 \pm 0.2$  Hz.

[6] Wir danken Herrn Dr. Massonne, Kalichemie AG Hannover, für Überlassung von  $\text{ClF}_5$  und  $\text{OF}_2$ .

sowie  $\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_3\text{Cl}_4^+$  (372) mit entsprechender Cl-Isotopenverteilung auf. Sie lassen sich jedoch nicht eindeutig den größeren Ringen  $[\text{NSOCl}]_5$  und  $[\text{NSOCl}]_4$  zuordnen. Der voll fluorierte achtgliedrige Ring  $[\text{NSOF}]_4$  wurde durch Thermolyse von  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  dargestellt. Das Massenspektrum zeigt eine Fragmentierung analog der von  $[\text{NSOF}]_3$ .

Fluorierung von  $[\text{NSOCl}]_3$  mit  $\text{SbF}_3$  (1:1.2) bei  $110^\circ\text{C}$  und 200 Torr ergibt nach 24 Std. ca. 80% Ausbeute an  $[\text{NSOF}]_3$ , während die vorher mit anderen Fluorierungsmitteln<sup>[3]</sup> erzielten Ausbeuten wesentlich kleiner sind. Daneben entstehen noch zu ca. 10% teilfluorierte Produkte gemäß



Die fluorierten Produkte werden zuerst im Ölumpenvakuum abgezogen, sodann wird durch Destillation bei 12 Torr  $[\text{NSOF}]_3$  von den teilfluoruierten Verbindungen abgetrennt. Bei weiterer Destillation in einer Drehbandkolonne sind auch  $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$  und  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$  rein zu erhalten. Die *cis-trans*-Isomeren von  $[\text{NSOF}]_3$  wurden gaschromatographisch getrennt und ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt. Sie stimmen mit Literaturangaben überein<sup>[3]</sup>.

Die farblosen Verbindungen  $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$ ,  $K_p = 105$  bis  $110^\circ\text{C}/20$  Torr, und  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ ,  $K_p = 168$  bis  $175^\circ\text{C}/760$  Torr, treten in je drei Isomeren auf, die durch analytische Gaschromatographie vollständig trennbar sind und durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum charakterisiert werden.

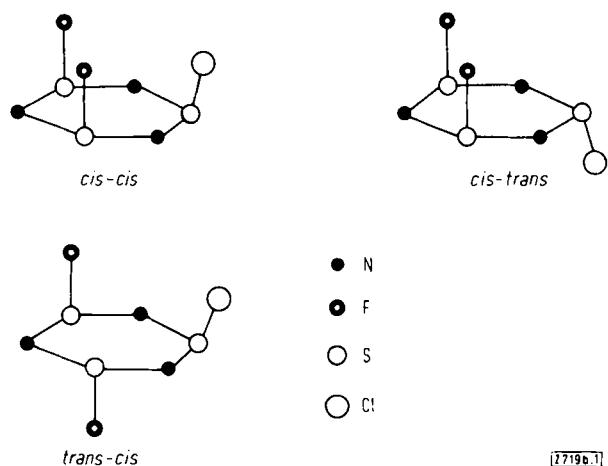


Abb. 1. Isomere von  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ ; vereinfachende Annahme eines ebenen Rings, vgl. die Struktur von  $[\text{NSOCl}]_3$  [4].

#### Oxohalogenyclothiazene<sup>[1]</sup>

Von Teh-Pei Lin, Uwe Klingebiel und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

Bei der thermischen Spaltung von  $\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$  im Vakuum entsteht 1,3,5-Trioxo-1,3,5-trichlor-1 $\lambda^6$ ,3 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6-trithiatriazin (Trioxotrichlorcyclotrithiazien, „trimeseres Sulfanurchlorid“)  $[-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{Cl}-]_3$ <sup>[2]</sup>. Im Massenspektrum des Produktes dieser Reaktion treten auch Bruchstücke wie  $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_5\text{Cl}_4^+$  (450),  $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_5\text{Cl}_3^+$  (415)

[\*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. T.-P. Lin und Dr. U. Klingebiel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

Trioxodichlorfluorcyclotrithiazien  $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$ : Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %):  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}_2^+$  (1),  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$  (7),  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}^+$  (21),  $\text{NS}_2\text{O}_2^+$  (1),  $\text{NSOCl}^+$  (2),  $\text{SOCI}^+$  (37),  $\text{SOF}^+$  (100),  $\text{NSO}^+$  (9),  $\text{SO}^+$  (43). IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1350 (sst), 1205 (s), 1133 (sst), 837 (st), 768 (sst), 691 (m), 557 (sst) und 512 (sst).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CFCl}_3$ , extern):  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-cis*)  $-59$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-trans*)  $-64.8$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*trans-cis*)  $-67.2$  ppm<sup>[5]</sup>.

Trioxochlordifluorcyclotrithiazien  $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$  (Abb. 1): Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %):  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$  (1),  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$  (4),  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2^+$  (100),