

tigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung, extrahiert mit Ether, wäscht den Extrakt mehrmals mit Wasser und engt im Vakuum ein. Als Rückstand verbleibt das noch nicht acidolytisch gespaltene ($5n$) oder bei kurzen Reaktionszeiten ein an ($5n$) angereichertes Gemisch von ($5n$) und ($5p$).

Acidolyse von (5n): Man verfährt wie für das Gemisch von (5n) und (5p) beschrieben und lässt so lange reagieren, bis dünnenschichtchromatographisch kein (5n) mehr nachweisbar ist. Die Lösung wird mit Wasser extrahiert, der Extrakt neutralisiert und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Beim Eindampfen des Dichlormethan-Extraktes im Vakuum hinterbleibt (6n) mit einer auf (5n) bezogenen Ausbeute von 92 %. Fp = 176 °C, $[\alpha]_D^{20} = -47.2^\circ$, $[\alpha]_{346}^{20} = -52.0^\circ$ (c = 0.2, C₆H₅OH).

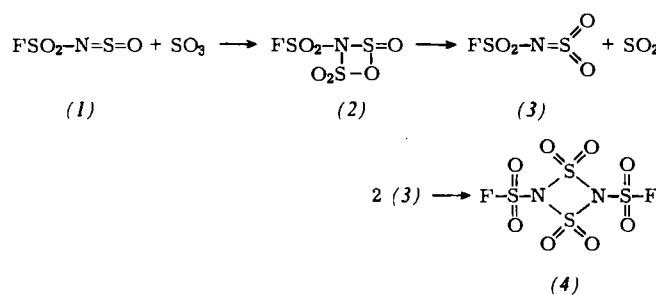
Eingegangen am 19. Juli 1976 [Z 521]

- [1] R. Urban u. I. Ugi, *Angew. Chem.* 87, 67 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 61 (1975).
 [2] G. Eberle u. I. Ugi, *Angew. Chem.*, im Druck.

Eine neue SN-Ringverbindung: 1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiazia- λ^6 -thian^[**]

Von Klaus-Dieter Schmidt, Rüdiger Mews und Oskar Glemser^[*]

N-(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid (1)^[1] reagiert mit Schwefeltrioxid zum cyclischen Endprodukt (4). Aufgrund der Ergebnisse anderer Untersuchungen^[2] nehmen wir an, daß diese Reaktion in Analogie zur Bildung von Sultonen verläuft. Im Gegensatz zur Reaktion von FCONSF_2 mit SO_3 ^[2b], bei der das β -Sulton isoliert werden konnte, zerfällt das Sulton (2) sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxid, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Primärprodukt (3), formal ein Derivat des Sulfimid, scheint als Monomer nicht beständig zu sein; es dimerisiert sofort zu (4).



Zusammensetzung und Struktur der Verbindung sind durch Elementaranalyse, die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum und durch IR- sowie Ramanspektren gesichert. (4) ist eine wasserklare, an der Luft stark nebelbildende Flüssigkeit ($F_p +16.5^\circ\text{C}$), die mit organischen Verbindungen heftig reagiert. Beim Erwärmen tritt oberhalb 30°C Zersetzung ein.

(FSO₂NSO₂)₂ repräsentiert einen neuen Typ der sehr seltenen viergliedrigen SN-Ringsysteme. Schon länger bekannt sind das planare^[3] S₂N₂^[4] und seine Additionsverbindungen S₂N₂·2A und S₂N₂·A (A = SbCl₅, BCl₃)^[5]. Wenig sicher ist die Existenz von S₂N₂·R₂ (R = *tert*-Butyl)^[6]. (F₃C—S=N)₂ ist nur schwierig und in sehr geringen Mengen darstellbar^[7].

Vom Typ $(RNSO_2)_n$ kennt man neben dem von uns jetzt gefundenen viergliedrigen Ring mit $n=2$ noch höhergliedrige Ringe mit $n=3$ oder 4 ($R=CH_3$ etc.)¹⁸⁾ sowie mit $n=6$ in $(HNSO_2)_6$ ¹⁹⁾.

1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-disluorsulfonyl-cyclodiaza- λ^6 -thian (4)

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig vorgetrockneten Glasgeräten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Zu 120.8 g (0.833 mol) FSO_2NSO werden unter Eiskühlung 66.7 g (0.833 mol) stabilisiertes SO_3 getropft, und unter Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Im Verlauf einiger Tage kondensieren in der Schutzfalle 49.8 g SO_2 . Nach N_2 -Druckfiltration des Reaktionsgemisches sammelt sich bei der Vakuum-Tieftemperaturkondensation der flüssigen Phase das Produkt (4) in einer auf -20°C gekühlten Falle. Durch mehrmalige Destillation erhält man 107.9 g (0.34 mol; 80%) der reinen Verbindung.

IR-Spektrum (aufgenommen mit CaF_2 -Platten, da KBr - und NaCl -Platten mit der Substanz reagieren; kapillarer Film) [cm^{-1}]: 1490 sst, 1450 sst, 1330 s, 1230 sst, 1205 sst. – Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 1482 s (br), 1445 s (br), 1372 ss, 1263 sst, 1247 s, 1218 s, 915 ss, 847 s (br), 832 s, 803 s (br), 659 sst, 576 s, 541 s, 517 ss, 472 s, 454 s, 432 s, 383 s, 338 sst, 324 s, 278 st, 261 m, 216 st, 179 s, 135 s. – Massenspektrum (m/e): 322 M^+ (16 %), 161 FSO_2NSO_2 (100 %), 142 SO_2NSO_2 (20 %), 83 FSO_2 (58 %), 67 SOF (10 %), 64 SO_2 (49 %), 48 SO (20 %), 46 NS (5%). – ^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta_{\text{SF}} = -58.7$ ppm (rel. CFCl_3 , ext.).

Eingegangen am 7. April.
ergänzt am 6. Mai 1976 [Z 507]

CAS-Registry-Nummern:

- [1] *H. W. Roesky*, *Angew. Chem.* 79, 724 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 711 (1967).
 - [2] a) *R. Mews*, *Dissertation, Universität Göttingen* 1970; b) *K.-D. Schmidt*, *Diplomarbeit, Universität Göttingen* 1973.
 - [3] *J. R. Warn* u. *D. Chapman*, *Spectrochim. Acta* 22, 1379 (1966); *G. W. Schuelle* u. *R. G. Parr*, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8974 (1972); *R. Adkins*, *R. Dell* u. *A. G. Turner*, *J. Mol. Struct.* 31, 403 (1976).
 - [4] *M. Goehring* u. *D. Vogt*, *Naturwissenschaften* 40, 482 (1953); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 285, 181 (1956).
 - [5] *R. L. Patton* u. *W. L. Jolly*, *Inorg. Chem.* 8, 1389, 1392 (1969); *R. L. Patton* u. *K. N. Raymond*, *ibid.* 8, 2426 (1969).
 - [6] *D. A. Clements*, *US-Pat.* 3365495 (1968).
 - [7] *E. Benselyer* u. *A. Haas*, *Chem.-Ztg.* 95, 757 (1971).
 - [8] *J. Haiduc*: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part II*. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 960.
 - [9] *H. A. Lehmann*, *W. Schneider* u. *R. Hiller*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365, 157 (1969).

Pentacarbonyl-diethylaminofluorcarben-chrom^[1]

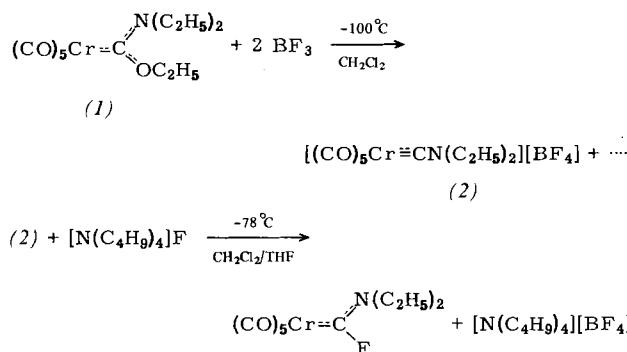
Von *Ernst Otto Fischer, Willi Kleine und Fritz Roland Kreißl* [•]

Analog zur Darstellung von Pentacarbonyl-diethylaminochlorcarben-chrom^[2] wollten wir durch Einleiten von Bortrifluorid in eine Lösung von Pentacarbonyl-diethylaminoethoxy-carben-chrom (1)^[3] einen ersten Fluorcarbenkomplex synthetisieren, konnten als Reaktionsprodukt jedoch zunächst nur Pentacarbonyl-diethylaminocarbin-chrom-tetrafluoroborat (2) in dunkelroten, luft- und wärmeempfindlichen Kristallen isolieren. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit Tetrabutylammoniumfluorid erhielten wir schließlich doch hellgelbes, ebenfalls kristallines Pentacarbonyl-diethylaminofluorcarben-chrom (3), $F_p = 40^\circ\text{C}$.

- [*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Kleine und Dr. F. R. Kreiß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. K.-D. Schmidt und Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe (2) und (3) sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Die IR-Spektren von (1), (2) und (3) (Lösung in CH_2Cl_2) zeigen im ν_{CO} -Bereich jeweils zwei Absorptionen, entsprechend einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung mit Pseudo- C_{4v} -Symmetrie; im Vergleich mit den Carbenkomplexen (1) und (3) (2053 s, 1920 sst bzw. 2064 s, 1930 sst cm^{-1}) erfahren beide Banden beim Carbenkomplex (2) (2132 s, 2024 sst cm^{-1}) eine beträchtliche kurzwellige Verschiebung, die durch die positive Ladung hervorgerufen wird.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für die Diethylamino-gruppe in (2) ein Quartett und ein Tripplett im Intensitätsverhältnis 4:6 (Tabelle 1). Durch die Umwandlung von (2) in den Fluorcarbenkomplex (3) werden die beiden *N*-Ethylgruppen infolge eines $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Doppelbindungsanteils zwischen dem Carbenkohlenstoff- und dem Stickstoffatom^[4] in verschiedener Umgebung fixiert, was eine Signalaufspaltung bewirkt; eine zusätzliche Aufspaltung für die *N*-Methylenprotonen in *Z*-Stellung ist auf die Wechselwirkung mit dem Fluoratom zurückzuführen.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (2) und (3) in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei -20°C ; δ -Werte in ppm, rel. $\text{CHD}_2\text{COCD}_3 = 2.03$ ppm.

	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_3 (E, Z)
(2)	3.98 (q)		1.53 (t)
(3)	4.36 (q)	3.66 (q) [a]	1.36 (t), 1.23 (t)

[a] $^4\text{J}_{\text{F-H}} = 5$ Hz.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind mit den Strukturen von (2) und (3) in Einklang (Tabelle 2). Im Vergleich mit (1) und (3) beobachtet man an (2) aufgrund der positiven Ladung eine paramagnetische Verschiebung des Carbenkohlenstoff-atoms, für die Carbonylliganden hingegen eine Hochfeldverschiebung; das Fehlen einer Aufspaltung der NEt_2 -Signale lässt auf eine lineare Anordnung $\text{Cr}=\text{C}(\text{Carbin})-\text{N}$ schließen. Das Signal des Carbenkohlenstoffs in (3) wird durch Wechselwirkung mit dem Fluoratom in ein Dublett aufgespalten; weitere F-C-Kopplungen finden sich für die *cis*-ständigen CO-Gruppen sowie die *Z*-ständige NCH_2 -Gruppe.

Tabelle 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe (2) und (3) in CD_2Cl_2 bei -30°C ; δ -Werte in ppm, rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm.

	Cr-C	CO_{cis}	CO_{trans}	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_3 (E, Z)
(2)	282.22	207.68	201.85		49.63	
(3)	245.70 [a]	216.52 [b]	221.48	49.30	43.85 [c]	14.35, 13.70

[a] $^1\text{J}_{\text{F-C}} = 393.1$ Hz; [b] $^3\text{J}_{\text{F-C}} = 9.8$ Hz; [c] $^3\text{J}_{\text{F-C}} = 17.1$ Hz.

Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte rel. CF_3COOH) zeigt (2) erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal bei -73.13 ppm für das tetraedrische Anion $[\text{BF}_4]^-$. (3) weist ein Tripplett bei

152.30 ppm auf, das durch Kopplung ($^4\text{J}_{\text{F-H}} = 5$ Hz) mit der *Z*- NCH_2 -Gruppe hervorgerufen wird.

Die an stark verdünnten Lösungen von (2) beobachtete lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration beweist den salzartigen Charakter des Carbinkomplexes.

Im Gegensatz zum analogen Chlorcarbenkomplex^[2] ist der Fluorcarbenkomplex (3) sehr stabil. So bildet sich aus dem Chlorcarbenkomplex in CH_2Cl_2 -Lösung bei Temperaturen bis 30°C *trans*-Chloro-tetracarbonyl-diethylaminocarben-chrom, und bei $35\text{--}40^\circ\text{C}$ entsteht Pentacarbonyl-ethylisocyanid-chrom. Entsprechende Reaktionen von (3) konnten wir unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachten.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter N_2 und mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

Zu 1.6 g (5 mmol) (1) in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei -100°C BF_3 eingeleitet; dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung rot. Nach Erwärmen auf -30°C engt man zur Trockne ein und wäscht den roten Rückstand mehrmals mit Ether. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in CH_2Cl_2 gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Kühlfritte gegeben. Nachdem Verunreinigungen mit CH_2Cl_2 und Ether herausgewaschen worden sind, wird (2) mit Methanol eluiert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Ausbeute: 1.45 g (80 %).

Zu 1.82 g (5 mmol) (2) in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C eine Lösung von 1.31 g (5 mmol) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{F}$ in 20 ml THF, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb eintritt. Nach 0.5 h wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit CH_2Cl_2 bei -20°C chromatographiert. Die gelbe Zone enthält das gewünschte Produkt (3), das aus Ether/Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 0.9 g (61 %).

Eingegangen am 12. Mai 1976 [Z 509]

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 94. Mitteilung. – 93. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreifl, A. Frank u. G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, W. Kleine u. F. R. Kreifl, J. Organomet. Chem. 107, C23 (1976).
- [3] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970).
- [4] E. Moser u. E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 13, 387 (1968); E. O. Fischer, F. R. Kreifl, E. Winkler u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 588 (1972).

Cyclisierungsreaktionen am elektropositiven Silicium^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[*]

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß nach Einführung voluminöser Substituenten in Monoalkylaminofluorsilane^[1, 2] bei der Cyclisierungsreaktion mit Butyllithium unter Abspal-

[*] Prof. Dr. A. Meller und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.