

tigter wäßriger NaHCO₃-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 dünnschichtchromatographisch 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%. $F_p = 176^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -47.2^\circ$, $[\alpha]_{346}^{20} = -52.0^\circ\text{C}$ ($c = 0.2$, C₂H₅OH).

Eingegangen am 19. Juli 1976 [Z 521]

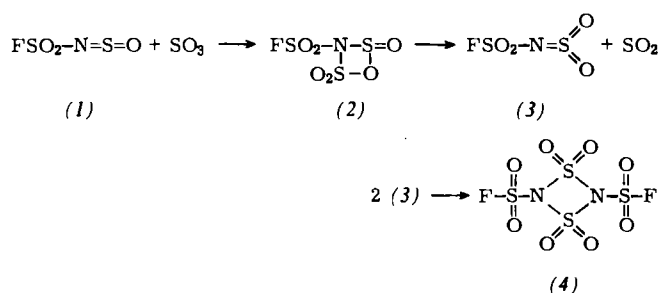
[1] R. Urban u. I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975).

[2] G. Eberle u. I. Ugi, Angew. Chem., im Druck.

Eine neue SN-Ringverbindung: 1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiazaz-λ⁶-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 FCONSF₂ mit SO₃^[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 Sulimids, 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].

[*] 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.

Vom Typ (RNSO₂)_n kennt man neben dem von uns jetzt gefundenen viergliedrigen Ring mit $n = 2$ noch höhergliedrige Ringe mit $n = 3$ oder 4 (R = CH₃ etc.)^[8] sowie mit $n = 6$ in (HNSO₂)₆^[9].

1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiazaz-λ⁶-thian (4)

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

Zu 120.8 g (0.833 mol) FSO₂NSO₂ werden unter Eiskühlung 66.7 g (0.833 mol) stabilisiertes SO₃ getropft, und unter Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Im Verlauf einiger Tage kondensieren in der Schutzfalle 49.8 g SO₂. Nach N₂-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 CaF₂-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 FSO₂NSO₂ (100%), 142 SO₂NSO₂ (20%), 83 FSO₂ (58%), 67 SOF (10%), 64 SO₂ (49%), 48 SO (20%), 46 NS (5%). – ¹⁹F-NMR-Spektrum: δ_{SF} = -58.7 ppm (rel. CFCl₃ ext.).

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

CAS-Registry-Nummern:

(1): 16829-30-4 / (4): 60153-70-0 / SO₃: 7446-11-9.

[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. Benseler 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-diethylamino-fluorcarben-chrom^[1]

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

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

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