

tigter wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -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 Ein dampfen des Dichlormethan-Extraktes im Vakuum hinter bleibt ( $6n$ ) mit einer auf ( $5n$ ) bezogenen Ausbeute von 92 %.  $F_p = 176^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -47.2^\circ$ ,  $[\alpha]_{346}^{20} = -52.0^\circ\text{C}$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Eingegangen am 19. Juli 1976 [Z 521]

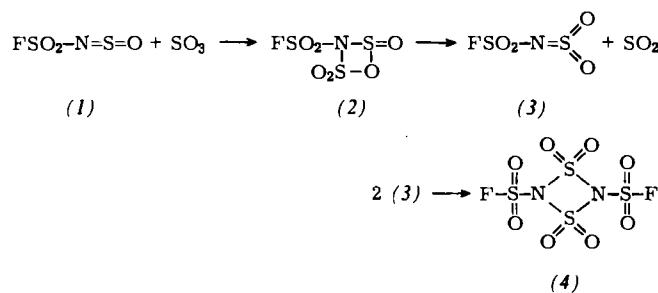
[1] R. Urban u. I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975).

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

### Eine neue SN-Ringverbindung: 1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiaz-a- $\lambda^6$ -thian<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus-Dieter Schmidt, Rüdiger Mews und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

$N$ -(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid (1)<sup>[1]</sup> reagiert mit Schwefeltrioxid zum cyclischen Endprodukt (4). Aufgrund der Ergebnisse anderer Untersuchungen<sup>[2]</sup> nehmen wir an, daß diese Reaktion in Analogie zur Bildung von Sultonen verläuft. Im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{FCONSF}_2$  mit  $\text{SO}_3$ <sup>[2b]</sup>, bei der das  $\beta$ -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 Sulfimids, 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  $30^\circ\text{C}$  Zersetzung ein.

( $\text{FSO}_2\text{NSO}_2$ )<sub>2</sub> repräsentiert einen neuen Typ der sehr seltenen viergliedrigen SN-Ringsysteme. Schon länger bekannt sind das planare<sup>[3]</sup>  $\text{S}_2\text{N}_2$ <sup>[4]</sup> und seine Additionsverbindungen  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{A}$  und  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{A}$  ( $\text{A} = \text{SbCl}_5, \text{BCl}_3$ )<sup>[5]</sup>. Wenig sicher ist die Existenz von  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{tert-Butyl}$ )<sup>[6]</sup>. ( $\text{F}_3\text{C}-\text{S}=\text{N}$ )<sub>2</sub> ist nur schwierig und in sehr geringen Mengen darstellbar<sup>[7]</sup>.

[\*] 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  $(\text{RNSO}_2)_n$  kennt man neben dem von uns jetzt gefundenen viergliedrigen Ring mit  $n=2$  noch höhergliedrige Ringe mit  $n=3$  oder 4 ( $\text{R} = \text{CH}_3$  etc.)<sup>[8]</sup> sowie mit  $n=6$  in  $(\text{HNSO}_2)_6$ <sup>[9]</sup>.

### 1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiaz-a- $\lambda^6$ -thian (4)

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

Zu 120.8 g (0.833 mol)  $\text{FSO}_2\text{NSO}$  werden unter Eiskühlung 66.7 g (0.833 mol) stabilisiertes  $\text{SO}_3$  getropft, und unter Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Im Verlauf einiger Tage kondensieren in der Schutzfalle 49.8 g  $\text{SO}_2$ . Nach  $\text{N}_2$ -Druckfiltration des Reaktionsgemisches sammelt sich bei der Vakuum-Tief temperaturkondensation der flüssigen Phase das Produkt (4) in einer auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Falle. Durch mehrmalige Destillation erhält man 107.9 g (0.34 mol; 80%) der reinen Verbindung.

IR-Spektrum (aufgenommen mit  $\text{CaF}_2$ -Platten, da  $\text{KBr}$ - und  $\text{NaCl}$ -Platten mit der Substanz reagieren; kapillarer Film) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1490 sst, 1450 sst, 1330 s, 1230 sst, 1205 sst. – Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 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  $\text{M}^+$  (16 %), 161  $\text{FSO}_2\text{NSO}_2$  (100 %), 142  $\text{SO}_2\text{NSO}_2$  (20 %), 83  $\text{FSO}_2$  (58 %), 67  $\text{SOF}$  (10 %), 64  $\text{SO}_2$  (49 %), 48  $\text{SO}$  (20 %), 46 NS (5%). –  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum:  $\delta_{\text{SF}} = -58.7$  ppm (rel.  $\text{CFCl}_3$  ext.).

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

CAS-Registry-Nummern:

(1): 16829-30-4 / (4): 60153-70-0 /  $\text{SO}_3$ : 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. Ward 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. Bensele 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<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Willi Kleine und Fritz Roland Kreißl<sup>[\*]</sup>

Analog zur Darstellung von Pentacarbonyl-diethylaminochlorcarben-chrom<sup>[2]</sup> wollten wir durch Einleiten von Bortrifluorid in eine Lösung von Pentacarbonyl-diethylaminoethoxy-carben-chrom (1)<sup>[3]</sup> einen ersten Fluorcarbenkomplex synthetisieren, konnten als Reaktionsprodukt jedoch zunächst nur Pentacarbonyl-diethylaminocarbonyl-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. Kreißl  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2