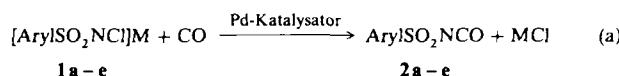


1 bei 20–100 °C und einem CO-Druck von 20–50 bar in CH_2Cl_2 oder 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel katalytisch zu Arylsulfonylisocyanaten **2** carbonyliert werden können [Gl. (a), M = Na, K]. Geeignete Katalysatoren sind Palladiumsalze und Komplexe wie $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2]$ und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = Dibenzylidenacetone). Die Edukte **1a–e** sowie die typischen Aus-

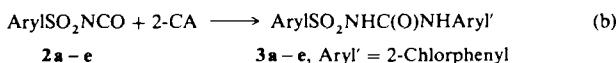


beutens für die entsprechenden Isocyanate **2a–e** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Letztere wurden durch die starke $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 2250–2230 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert, die direkt im Spektrum des verdünnten Produktgemis-

Tabelle 1. Ausbeute an Arylsulfonylisocyanaten **2** durch katalytische Carbonylierung von *N*-Chlarylsulfonylamiden ($p(\text{CO}) = 40 \text{ bar}$; Lösungsmittel CH_2Cl_2). Rechte Spalte: Durch FAB-MS ermittelte Molmassen der entsprechenden Arylsulfonylharnstoffe **3**.

1 Aryl	M	T [°C]	Katalysator/Additiv	Ausb. an 2 [%]	($M^\oplus + H$) von 3
a Phenyl	K [⊕]	20	$[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2]$	76	311
a Phenyl	Na [⊕]	20	$\text{PdCl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$	71	311
b 4-Methylphenyl	K [⊕]	55	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$	80	325
b 4-Methylphenyl	Na [⊕]	20	$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\text{CH}_3\text{CN}$	72	325
c 2-Chlorphenyl	K [⊕]	20	$\text{PdCl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$	76	345
d 2-Bromphenyl	K [⊕]	80	$\text{PdCl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$	72	389
e 2-Naphthyl	K [⊕]	20	$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\text{CH}_3\text{CN}$	76	361

sches beobachtet wurde. Bei Zugabe von wenig Ethanol verschwindet die $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Bande und bei $\tilde{\nu} = 3600$ und 1750 cm^{-1} erscheinen neue Banden, die auf überschüssigem Ethanol und Ethyl-*N*-arylsulfonylcarbamat beruhen. Die Ausbeuten in Tabelle 1 wurden durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit der theoretisch erforderlichen Menge an 2-Chloranilin (2-CA) und nachfolgende Isolierung der gebildeten *N*-Arylsulfonyl-*N'*-(2-chlorphenyl)harnstoffe **3a–3e** ermittelt [Gl. (b)]. Die Identifizierung erfolgte durch FAB (Fast Atom Bombardement)-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.



Die gegenwärtig beste verfügbare Methode zur Synthese von Arylsulfonylisocyanaten beinhaltet die Phosgenierung von *N*-Arylsulfonyl-*N'*-butylharnstoffen^[3]. Reaktion (a) eröffnet einen neuen und bequemen, phosgenfreien Weg zu Arylsulfonylisocyanaten, die wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese von Herbiziden und pharmazeutischen Produkten vom Sulfonylharnstofftyp sind.

Für Reaktion (a) sind zwei Mechanismen denkbar, entweder über ein Arylsulfonylcarbamoylchlorid oder über ein Arylsulfonylnitren als Zwischenprodukt. Die einzige uns bekannte N-Cl-Carbonylierung ist die Reaktion von *N*-Chlaraminen mit CO, die zu substituierten Carbamoylchloriden führt^[4]. Wir konnten keine Carbamoylbande ($\tilde{\nu} = 1760–1810 \text{ cm}^{-1}$) im Reaktionsgemisch nachweisen, was die Akkumulation eines Carbamoylchlorid-Zwischenprodukts ausschließt. Sofern dieses Zwischenprodukt gebildet wird, sollte es sofort unter Eliminierung des Alkalimetallchlorids in das

Isocyanat übergehen. Die Möglichkeit eines Nitren-Zwischenprodukts wird durch eine Arbeit gestützt, die behauptet, daß *N*-Chlor-*p*-toluolsulfonamidat eine potentielle Quelle von Tosylnitren ist^[5]. Es ist vernünftig anzunehmen, daß ein eventuell beteiligtes Nitren an das Palladium-Ion koordiniert, welches auch einen Carbonylliganden binden könnte und so einen Weg für die Nitren-Carbonylierung in der Koordinationssphäre bereiten würde.

Experimentelles

Ein 45mL-Reaktor aus rostfreiem Stahl (Parr-Modell 4712) wurde mit 10 mL trockenem CH_2Cl_2 , 2,7 g (0,01 mol) Kalium-*N*-chlor-2-chlorbenzolsulfonamidat **1c** [6], 70 mg PdCl_2 und 1 mL CH_3CN beschickt. Nach Spülen mit CO wurde der Reaktor bis zu einem Druck von 40 bar mit CO gefüllt. Das Gemisch wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Druck wurde abgelassen, 0,5 mL der Reaktionslösung wurden zur IR-Messung mit CH_2Cl_2 auf 20 mL verdünnt. Die beobachtete intensive Bande bei 2230 cm^{-1} verschwand bei Zugabe von EtOH. Zu dem restlichen Gemisch wurden unter N_2 tropfenweise 1,2 g (0,01 mol) 2-Chloranilin gegeben. Eine heftige Reaktion fand statt, die äußere Kühlung benötigte. Eindampfen zur Trockene ergab 3,54 g eines blaßgelben Rohprodukts, das neben KCl und dem Katalysator 76% *N*-(2-Chlorphenylsulfonyl)-*N'*-(2-chlorphenyl)harnstoff **3c** und 10% 2-Chlorbenzolsulfonamid enthielt, wie durch HPLC gezeigt wurde. – IR (KBr) [cm^{-1}]: **2c**: $\tilde{\nu} = 2230$ ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$); **3c**: $\tilde{\nu} = 1690$ (νCO), 1535 (Amid II), 1435, 1335 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1155 (νSO_2), 755 (γCH), 745 (γCH); im Bereich von $3370–2820 \text{ cm}^{-1}$ dominieren die Schwingungen freier und assoziierter NH-Gruppen. MS (FAB): m/z 345 ($M^\oplus + H$, 10%).

Eingegangen am 12. Juni 1990 [Z 4010]

- [1] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Lett.* 1967, 961–962.
- [2] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti in R. Ugo (Hrsg.): *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 6, Reidel, Dordrecht 1988, S. 97–198; *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Band E4, 1983, S. 189–192, 365–367, zit. Lit.
- [3] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78 (1966) 761–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 704–712.
- [4] T. Saegusa, T. Tsuda, Y. Isegawa, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 858.
- [5] D. Carr, T. P. Seden, R. W. Turner, *Tetrahedron Lett.* 1969, 477.
- [6] Zur Synthese von aromatischen *N*-Chlorsulfonamiden siehe: *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Band IX 1955, S. 641–648; M. M. Campbell, G. Johnson, *Chem. Rev.* 78 (1978) 65–79; D. H. Bremner: *Chloramin T*, in J. S. Pizey (Hrsg.): *Synthetic Reagents*, Vol. 6, Wiley, New York, S. 9–59.

Synthese und Struktur eines Diphosphadigalletans: ein neuartiges, basenstabilisiertes Ga_2P_2 -Ringsystem **

Von Alan H. Cowley*, Richard A. Jones*, Miguel A. Mardones, Jaime Ruiz, Jerry L. Atwood* und Simon G. Bott

Die Suche nach neuen Halbleiter-Vorstufen trägt wesentlich zum wiedererwachten Interesse an der Synthesechemie der schwereren Elemente der Gruppen 13 und 15 bei. Abgesehen von Lewis-Säure-Base-Addukten liegt der Schwerpunkt gegenwärtig hauptsächlich auf Verbindungen des allgemeinen Typs $(\text{R}_2\text{MER}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Ga, In}$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$)^[1]. Wir haben unsere Aufmerksamkeit jedoch vor kurzem Ver-

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, M. A. Mardones, Dr. J. Ruiz
Department of Chemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

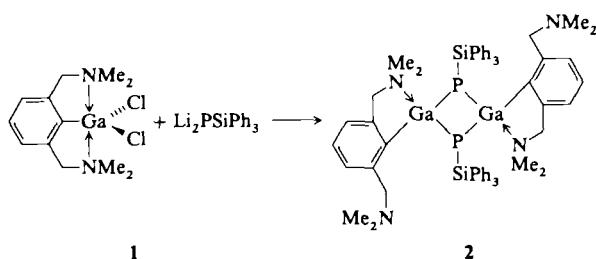
Prof. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott
Department of Chemistry
University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem U.S. Army Research Office gefördert.

bindungen der empirischen Zusammensetzung RMER' zu gewandt. Derartige Verbindungen sind aufgrund der potentiellen Vielfalt ihrer Strukturen und neuartiger Bindungsweisen von Interesse. Die bekannten Verbindungen des Typs $(\text{RMER}')_n$ beschränken sich auf Fälle mit $\text{M} = \text{B}$, Al und $\text{E} = \text{N}^{[2]}$. Wir berichten hier über ein erstes Beispiel, in dem sowohl M als auch E schwerere Hauptgruppenelemente sind.

Unsere ersten Versuche konzentrierten sich auf basenunterstützte Dehydrochlorierungen von $[\text{iBu}(\text{Cl})\text{GaP}(\text{H})\text{Ar}']_2$, das durch Umsetzung von $(\text{iBu}\text{GaCl}_2)_2$ mit $\text{Ar}'\text{PHLi}$ ($\text{Ar}' = 2,4,6\text{-iBu}_2\text{C}_6\text{H}_2$) dargestellt wurde^[3]. Diese Versuche wurden jedoch durch die starke Lewis-Acidität des Ga-Atoms vereitelt. Wir prüften dann, ob eine intramolekulare Stabilisierung der gewünschten Struktur durch Lewis-Basen möglich ist. Hierfür schien der monoanionische Ligand $[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ aufgrund seiner Fähigkeit zur Stabilisierung ungewöhnlicher Übergangsmetallkomplexfragmente^[4] gut geeignet.

Die Umsetzung von $\text{Li}[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ ^[5] mit einer äquimolaren Menge von GaCl_3 in Toluollösung bei -78°C führt zu **1**, das spektroskopisch^[6] und durch eine



Röntgenstrukturanalyse^[7] charakterisiert wurde. Das Ga-Atom in **1** ist annähernd trigonal-bipyramidal koordiniert (Abb. 1): Die beiden N-Atome nehmen axiale Plätze ein,

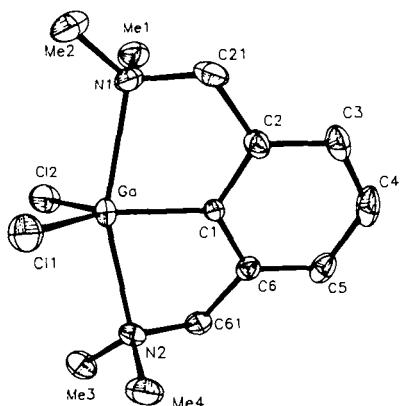


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ga-Cl1 2.189(1), Ga-Cl2 2.189(2), Ga-N1 2.359(4), Ga-N2 2.351(4), Ga-C1 1.924(4); Cl1-Ga-Cl2 111.01(8), N1-Ga-N2 158.2(1), Cl1-Ga-C1 124.5(1), Cl2-Ga-Cl 124.4(1).

während die äquatorialen Positionen von zwei Cl-Atomen und dem *ipso*-C-Atom der Arylgruppe besetzt werden. Die Abweichung von den idealen Winkeln ist jedoch beträchtlich, z. B. ist $\text{Cl}-\text{Ga}-\text{Cl} = 110.01(8)^\circ$ und $\text{N}-\text{Ga}-\text{N} = 158.2(1)^\circ$.

Versetzt man Ph_3SiPH_2 ^[8] mit zwei Äquivalenten iBuLi in Et_2O , so erhält man $\text{Li}_2\text{PSiPh}_3$, das wiederum mit **1** bei -78°C zum Dimer **2** reagiert, wie die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Daten^[6] und der intensivste M^\oplus -Peak im hochauflösten Massenspektrum zeigen (gefunden: 1102.295630, berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Ga}^{+1}\text{GaN}_4\text{P}_2\text{Si}_2$: 1102.296064). Nach einer Röntgenstrukturanalyse weist **2** (Abb. 2) ein Symmetriezentrum auf. Im zentralen Ga_2P_2 -Rhombus ist der Bindungswinkel am Ga-Atom ($94.25(5)^\circ$) etwas größer als der am P-Atom ($85.75(5)^\circ$). Die Ga-P-Bindungslänge ist mit

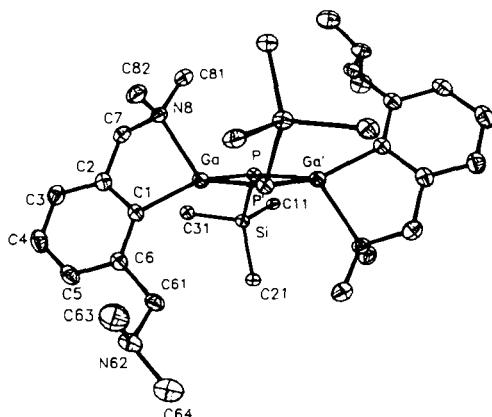


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ga-P 2.388(1), P-Si 2.210(2), Ga-N8 2.139(4), Ga-C1 1.982(4); P-Ga-P 94.25(5), P'-Ga-C1 129.4(1), P-Ga-N8 119.1(1), Ga'-P-Ga 85.75(5), Ga-P-Si 125.21(6), Ga'-P-Si 114.56(6), C1-Ga-N8 84.2(2), P-Ga-N8 119.1(1).

2.338(1) \AA über 0.1\AA kürzer als die in Dimeren oder Trimeren der Zusammensetzung $\text{RR}'\text{GaPR''R''}$ gefundene^[11]. Man ist versucht, hier einen kleinen Anteil an dative P \rightarrow Ga- π -Bindung zu vermuten; es ist jedoch zu beachten, daß das P-Atom pyramidal koordiniert ist (Summe der Winkel am Phosphor = 325.52°). Wenn also im Ga_2P_2 -Ring eine Delokalisierung vorliegt, ist sie beträchtlich kleiner als in Diazadiboretiden^[2], die daher viel bessere Cyclobutadien-Analoga sind. Man beachte auch, daß jedes Ga-Atom vierfach koordiniert ist, da beide Arylliganden nur über je eine Dimethylaminogruppe koordinieren. Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei Raumtemperatur jedoch nur eine entsprechende Signalgruppe beobachtet, was auf einen Austausch zwischen freien und koordinierten Me_2N -Gruppen in Lösung hinweist.^[6] Selbst bei -78°C treten keine signifikanten Veränderungen im Spektrum auf.

Die Thermolyse von **2** wurde mit temperaturprogrammierter EI- und CI-Massenspektrometrie untersucht. Erhöht man die Temperatur der Probe um 20 K min^{-1} , so taucht ab $\approx 130^\circ\text{C}$ eine Gruppe von Peaks auf, die dem Monomer zugeordnet werden kann, beispielsweise bei 200°C für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{GaN}_2\text{PSi}$: gefunden 550.147365, berechnet 550.148472. Dem Dimer zuzuordnende Peaks sind bei dieser Temperatur nicht mehr zu beobachten.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 7.38 mmol von $\text{Li}[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ [5] in 30 mL Toluol wurde zu einer gekühlten Lösung (-78°C) von GaCl_3 (1.3 g, 7.38 mmol) in 25 mL Toluol getropft. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde es weitere 24 h gerührt. Durch Filtration und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man eine trübe Flüssigkeit, aus der nach Zusatz von Benzol farblose Kristalle von **1** ($F_p = 58^\circ\text{C}$) mit einer Ausbeute von 61 % erhalten wurden. MS (EI, 70 eV): 332 (M^\oplus , 32.20%), 297 (M^\oplus -Cl, 8.76), 289 (M^\oplus -NMe₂, 42.14), 191 (M^\oplus -GaCl₂, 99.71), 105 (GaCl, 26.32), 58 (CH₂NMe₂, 100).

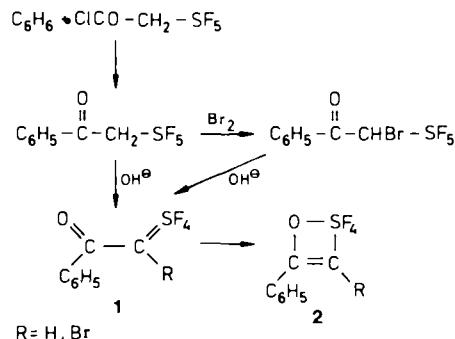
2: Durch Zugabe von 1.8 mL iBuLi (1.7 M in Pentan) zu einer gekühlten Suspension (-78°C) von Ph_3SiPH_2 [8] (0.44 g, 1.5 mmol) in 25 mL Et_2O wurde eine Suspension von $\text{Li}_2\text{PSiPh}_3$ dargestellt. Nachdem sich die gerührte Suspension auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde sie zu der -78°C kalten Suspension von **1** (0.73 g, 1.5 mmol) in 25 mL Et_2O gegeben. Das Reaktionsge-

misch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 h gerührt. Nach Filtration und Konzentrieren des Filtrats bildeten sich durch Abkühlen auf -20°C farblose Kristalle von **2** ($\text{Fp} = 234\text{--}237^{\circ}\text{C}$) mit einer Ausbeute von 43%. **2** löst sich in Et_2O , THF und Toluol, in *n*-Hexan jedoch nur wenig.

Eingegangen am 10. Juni 1990 [Z 4021]

- [1] Übersicht: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem. 101* (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1208.
- [2] Repräsentative Beispiele finden sich bei P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. 31* (1987) 123; H. Nöth, *Angew. Chem. 100* (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1603; K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *ibid. 100* (1988) 1765 bzw. 27 (1988) 1699; P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1433.
- [3] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, unveröffentlicht.
- [4] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics 9* (1990) 903.
- [5] G. van Koten, A. Leusink, J. G. Noltes, *J. Chem. Soc. D* 1970, 1107.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS ext.): **1**: $\delta = 2.12$ (s, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3.03 (s, 4 H, CH_2N), 6.95 (m, 3 H, H-Aryl). **2**: $\delta = 2.32$ (s, 24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3.52 (s, 8 H, CH_2N), 7.20 (m, 18 H, m + p-H, Si-Ph), 7.29 (m, 6 H, m + p-H, Ga-Aryl), 7.49 (m, 12 H, o-H, Si-Ph). $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (75.48 MHz, 295 K, C_6D_6 , TMS ext.): **1**: $\delta = 46.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 63.5 (CH_2N), 124.7 (breit, C-Ga), 129.9 (p -C, Ga-Aryl), 130.1 (m -C, Ga-Aryl) 143.3 (o -C, Ga-Aryl). **2**: $\delta = 46.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 66.1 (CH_2N), 125.3 (breit, C-Ga), 127.6 (m + p-C, Ga-Aryl), 128.9 (breit, o-C, SiPh₃), 136.2 (breit, C-Si), 144.8 (o -C, Ga-Aryl). $^{31}\text{P}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (121.5 MHz, 295 K, C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): **2**: $\delta = -205$ (s).
- [7] Röntgenstrukturanalysen: **1**: C_6H_6 ; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{GaN}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 8.2851(3)$, $b = 9.4420(3)$, $c = 14.5120(5)$ Å, $\alpha = 85.505(3)$, $\beta = 79.723(3)$, $\gamma = 63.981(3)$ °, $V = 1004(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.361$ g cm⁻³, $(\text{Cu}_\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 43.80$ cm⁻¹), 2530 unabhängige Reflexe (8/2θ-Scan, $2.0 \leq 2\theta \leq 110.0$ °), davon 2255 mit $I > 3\sigma(I)$, zur Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt.
- [8] $2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $a = 11.3298(8)$, $b = 12.1100(7)$, $c = 14.7970(9)$ Å, $\alpha = 66.342(5)$, $\beta = 68.596(6)$, $\gamma = 77.947(5)$ °, $V = 1727(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.242$ g cm⁻³ ($\text{Cu}_\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 20.56$ cm⁻¹), 3411 unabhängige Reflexe (8/2θ-Scan, $2.0 \leq 2\theta \leq 110.0$ °), davon 3271 mit $I > 3\sigma(I)$, zur Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt. Beide Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer bei 293 K gesammelt; es wurden Lorentz-, Polarisations-, „crystal decay“- und Absorptionskorrekturen durchgeführt (empirische Ψ -Scan-Methode). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELX 86) gelöst. Verfeinerung (Vollmatrix, kleinste Quadrate) bis $R = 0.512$ und $R_w = 0.0544$ für **1** und $R = 0.0418$ und $R_w = 0.0457$ für **2**. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. H. Cowley, P. C. Knüppel, C. M. Nunn, *Organometallics 8* (1989) 2490.

gen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CR}=\text{SF}_4$ **1** herzustellen, so sind diese entweder nur vorübergehend $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch ($\text{R} = \text{H}$) oder gar nicht ($\text{R} = \text{Br}$) beobachtbar, sondern isomerisieren sofort zu den Oxathiet-Derivaten **2**. Diese sind in Substanz isolierbar. Da die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren der Isomere **1** und **2** jeweils die von A_2BC -Systemen sind, erfordert eine



Zuordnung der Signale plausible Annahmen über chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Dazu fehlt jedoch bei den neuen *S*-Tetrafluordihydrooxathieten das Vergleichsmaterial. Röntgenstrukturanalytisch konnte aber das Vorhandensein des ungesättigten Vierrings eindeutig belegt werden (Abb. 1)^[13].

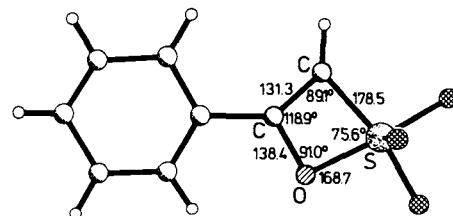
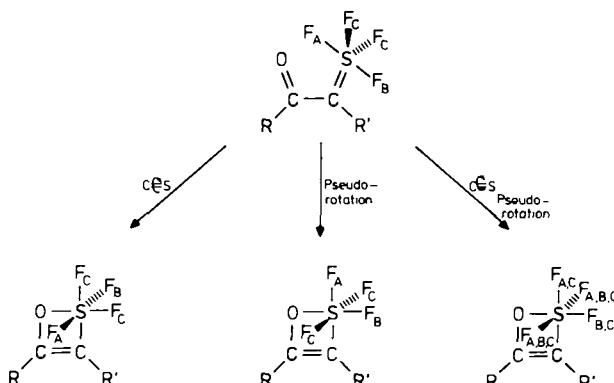


Abb. 1. Struktur von **2**, $\text{R} = \text{H}$, im Kristall bei -153°C , XP-Plot.

Wegen der speziellen Geometrie von Alkylidenschwefeltetrafluoriden wie **1** mit den Kohlenstoffsubstituenten in der durch das Schwefelatom und die axialen Fluoratome definierten Ebene erfordert eine Annäherung des Carbynylsauerstoffatoms an das Schwefelatom, daß ein axiales Fluoratom ausweicht. Die dazu nötige Verdrillung um die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung kann auf drei Arten erfolgen (Schema 1):



Schema 1. Mögliche Mechanismen der Isomerisierung **1** \rightarrow **2**. Das Ausweichen des axialen Fluoratoms kann durch eine Verdrillung um die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung (links), durch eine Berry-Pseudorotation der Fluoratome (Mitte) oder als Kombination beider Mechanismen (rechts) erfolgen. Wenn eine experimentelle Fluormarkierung analog der zeichnerischen möglich wäre, könnte zwischen diesen Mechanismen unterschieden werden.

Isomerisierung von Benzoylalkylidenschwefeltetrafluoriden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CR}=\text{SF}_4$ zu Dihydrooxathiet-Derivaten **

Von Thomas Henkel, Thomas Krügerke und Konrad Seppelt *

Von den sechs bekannten Alkylidenschwefeltetrafluoriden $\text{RR}'\text{C}=\text{SF}_4$ trägt nur $\text{F}-\text{CO}-\text{CH}=\text{SF}_4$ eine C-funktionelle Gruppe^[1]. Im Kristall bei -168°C hat diese Verbindung ein vollständig planares Molekülerüst mit *cis* angeordneten C=S- und C=O-Bindungen^[2], und sie ist wie die meisten Alkylidenschwefeltetrafluoride beachtlich stabil. Versucht man jedoch, die benzoylsubstituierten Verbindun-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. T. Henkel, Dr. T. Krügerke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

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