

THIAZYL - [BIS (TRIFLUOROMETHYL) NITROXIDE] AND TRIS -  
{ THIAZYL - [BIS (TRIFLUOROMETHYL) NITROXIDE] }

G. HARTMANN<sup>+</sup>, R. MEWS<sup>++</sup>, G.M. SHELDICK, R. ANDERSKÉWITZ<sup>+++</sup>, M. NIEMEYER<sup>+++</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (F.R.G.)

H.J. EMELEUS  
University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge (U.K.)

and H. OBERHAMMER  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität,  
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen (F.R.G.)

Dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c.mult. Oskar Glemser on his 75th birthday

#### SUMMARY

The decomposition and trimerisation of  $(CF_3)_2NO$ -SN (2) are investigated, the structure determinations of 2 (by electron diffraction in the gas phase) and of  $[(CF_3)_2NOSN]_3$  (6) (by x-ray crystallography) are reported.

<sup>+</sup> neue Adresse: Degussa AG, Postfach 1345, D-6450 Hanau 1 (B.R.D.)

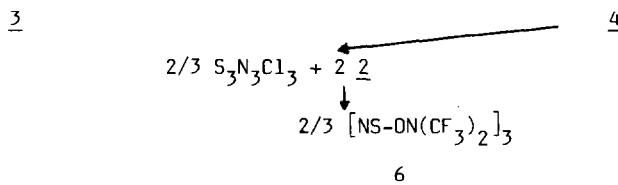
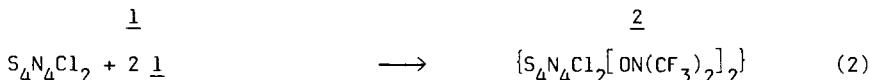
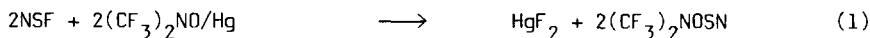
<sup>++</sup> neue Adresse: Fachbereich 2 - Biologie/Chemie der Universität Bremen,  
Leobener Strasse, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

<sup>+++</sup>Die Umsetzung von  $S_4N_4Cl_2$  mit  $(CF_3)_2NO$  wurde von R.A. und M.N. im Rahmen eines Vertiefungspraktikums durchgeführt.

Thiazylverbindungen  $R - S \equiv N$  sind im allgemeinen sehr instabil, lediglich das Fluorid  $F - S \equiv N$  [1] und das Bis (trifluormethyl)nitroxid  $(CF_3)_2 NO - S \equiv N$  [2] konnten bereits vor einiger Zeit in reiner Form isoliert werden. Außerordentlich stabil ist das kürzlich beschriebene Tetrakis (trifluormethylthio) pyrrolderivat  $(CF_3SC)_4 N - S \equiv N$  [3]. Notwendig für die Stabilisierung dieser Verbindungsklasse sind elektro-nenziehende, möglichst sperrige Substituenten, die das koordinativ ungesättigte  $SN$ -Bindungssystem abschirmen. Ist dieses nicht der Fall, dann treten als Folgereaktionen auf: (a) Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen (die am Beispiel von Alkyl-[4], Aryl-[5], Amino-[6] und Oxo-thiazylverbindungen [1b,7] untersucht worden sind); (b) Trimerisierung, Polymerisation [8] bzw. Cycloaddition [9]. Stabilisiert werden können Thiazylverbindungen an kationischen Übergangsmetallzentren [10], über derartige Stabilisierungen des  $(CF_3)_2 NO - SN$  haben wir bereits berichtet [10e]. In der nachfolgenden Arbeit wird die Trimerisierung des  $(CF_3)_2 NOSN$  näher untersucht, die Strukturen des Monomeren und Trimeren werden mitgeteilt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

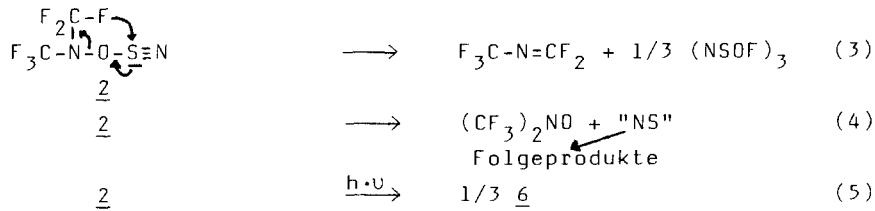
$(CF_3)_2 NO - SN$  (2) ist gut zugänglich durch nucleophile Substitution des schwefelgebundenen Fluors in  $NSF$  durch  $(CF_3)_2 NO$  (1) in Gegenwart von Quecksilber. Im Primärschritt bildet sich wahrscheinlich  $[(CF_3)_2 NO]_2 Hg$ :



Es entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von 3 mit dem Radikal 1 als Zwischenprodukt. Aus den bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen Produkten dieser Umsetzung scheiden sich farblose Kristalle ab. Das gemischte Tetrathiatetrazocin 4 ist also ebenso instabil wie das Tetra-chlorid  $(NSCl)_4$ , im Gegensatz zu dem Tetra[bis(trifluormethyl)nitroxid]

$[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]_4$  [2,11], das chemisch inert und bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar ist.

Die Trimerisierung von 2 zu 6 nach Gl. (2) scheint durch Nebenprodukte katalysiert zu werden. Reines 2 zerfällt bei Raumtemperatur langsam hauptsächlich zu  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$  (7) [12] und  $(\text{NSOF})_3$  (8) [13], daneben entstehen geringe Mengen nicht rein isolierbarer Produkte, die  $(\text{CF}_3)_2\text{N}/\text{S}/\text{O}$ -Einheiten enthalten. Dominierend ist die NO-Bindungsspaltung unter gleichzeitiger Fluoridwanderung (Gl.(3)), die homolytische Spaltung der S-O-Bindung erfolgt nur im untergeordneten Maße.



Wird 2 jedoch mit einer Xenon-Hochdrucklampe bestrahlt (3h), so kristallisieren aus dem sich abscheidenden gelben Öl innerhalb von zwei Tagen farblose Kristalle. Flüchtige Produkte werden im Ölumpenvakuum entfernt, die anschließende Sublimation ergibt reines 6. Im Massenspektrum wird das höchste Bruchstück dem Ion  $\text{N}_3\text{S}_3[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2^+$  zugeordnet, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [2] wird kein Molekülpeak gefunden.

#### Molekülstruktur von $(\text{CF}_3)_2\text{NO-SN}$ (2)

Die Strukturparameter von 2, die durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt wurden, sind in Tab. 1 angegeben. Die molekularen Streuintensitäten sind in Abb. 1 und die Radialverteilungsfunktion mit einem Molekülmodell in Abb. 2 gezeigt.

Der N-S-Abstand in 2 (142.3 pm [9]) ist, verglichen mit dem im  $\text{NSF}$  (144.8 pm) [14], leicht verkürzt, die Winkel N-S-X ( $X=\text{O}, \text{F}$ ) ( $119.8$  ( $3.2$ ) $^\circ$  bzw.  $116.9$  ( $0.25$ ) $^\circ$ ) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Substituenten X scheinen nur einen geringen Einfluß auf die Geometrie der Thiazylgruppe auszuüben.

In 2 sind die Atome der NSON-Kette - bezogen auf die SO - Bindung - in trans - Position angeordnet. Hierdurch wird ein maximaler Abstand der freien Elektronenpaare der beteiligten Atome gewährleistet. Die Winkel an N (1) und O bzw. S sprechen für

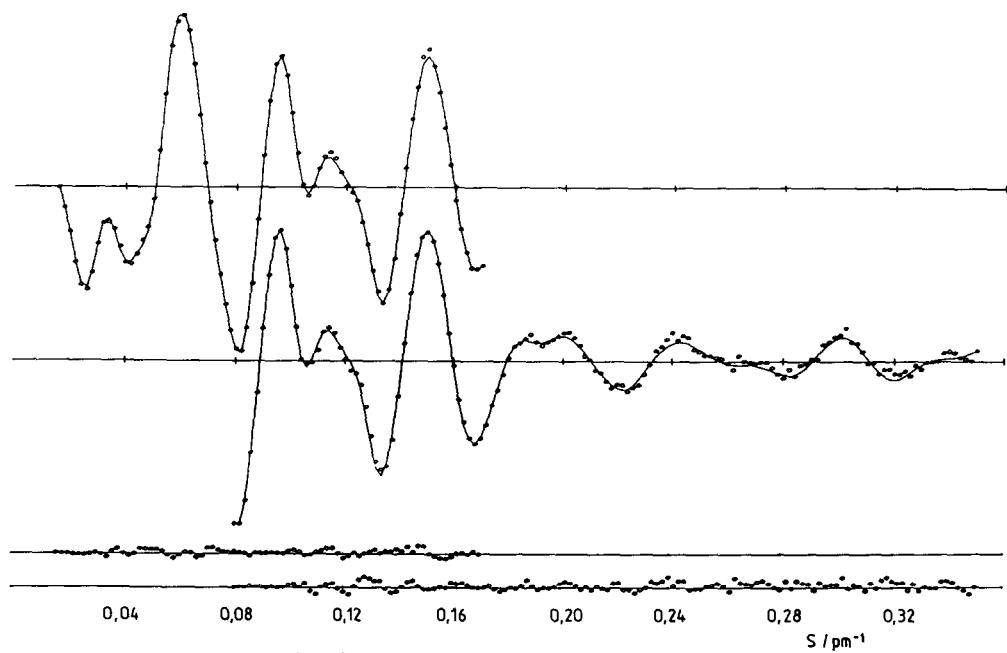


ABB. 1. Experimentelle (...) und theoretische (—) molekulare Intensitäten und Differenzen.

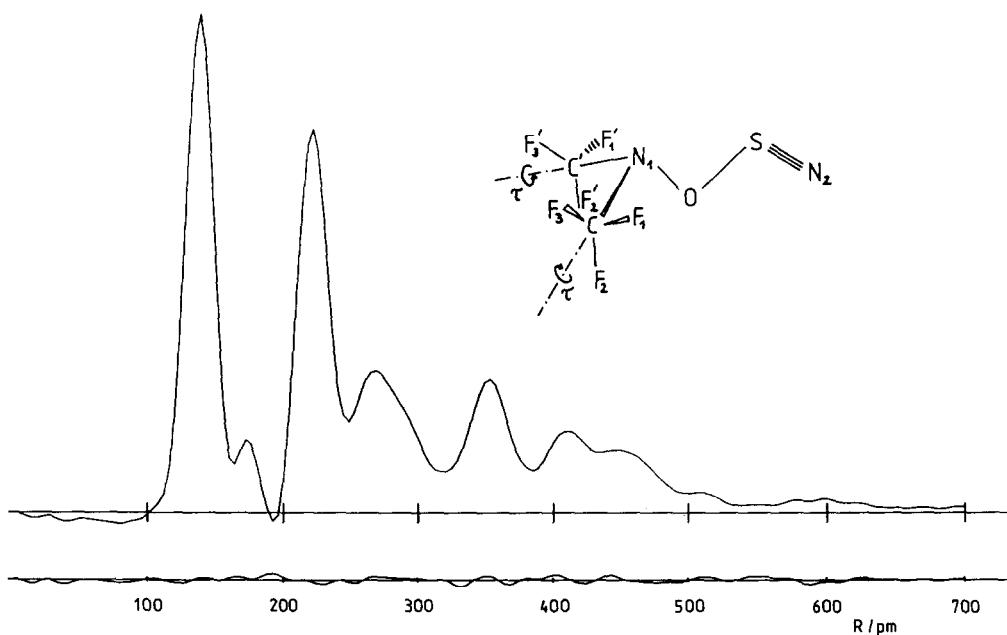


ABB. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion mit Differenzkurve und Molekülmodell.

TABELLE 1

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) in 2 (Elektronenbeugung<sup>a</sup>)

C-F	132.2 (4)	F-C-F	108.6 (2)
N(1)-C	144.6 <sup>b</sup>	C-N(1)-C	120.2 (26)
N(1)-O	145.6 (14)	C-N(1)-O	106.4 (11)
O-S	175.1 (7)	N(1)-O-S	108.0 (11)
S-N(2)	142.3 (9)	O-S-N(2)	119.8 (32)
		$\tau(\text{CF}_3)$	8.3 (42)
		tilt ( $\text{CF}_3$ )	2.0 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $r$  Werte. Als Fehlergrenzen sind  $3\sigma$  Werte angegeben.<sup>b</sup> nicht verfeinert (s. Text).

fast ungestörten  $sp^3$ - bzw.  $sp^2$ -Charakter der von diesen Atomen ausgehenden Bindungen. Die NO- und SO-Abstände sind, zieht man die unterschiedlichen Aggregatzustände und Beugungsmethoden in Betracht, vergleichbar mit den in  $[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]_4$  gefundenen Werten und deuten auf Einfachbindungen hin. Die CF-Bindungslängen entsprechen denen in  $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$  [15] und  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  [16].

### Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]_3$ (6)

6 kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit  $a=866.2$  (1),  $b=1019.6$   $c=1258.2$  (2) pm;  $\alpha=78.9$  (2),  $\beta=85.4$  (2),  $\gamma=68.4$  (1) $^{\circ}$ ;  $V=1.0137$   $\text{nm}^3$ . Mit zwei Formeleinheiten/Elementarzelle ergibt sich  $D_{\text{ber}}=2.104$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})=0.53$   $\text{mm}^{-1}$ . In Tab. 2 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel, in Abb. 3 ist die Molekülstruktur mit Atombezeichnungen angegeben, in Abb. 4 die Ringkonfiguration von 6. In dem Molekül liegt ein leicht gewellter sechsgliedriger (SN)<sub>3</sub>-Ring mit axial-ständigen Substituenten vor. Die Atome N(3) und S(1) weichen aus der Ebene der restlichen Ringatome um ~29 bzw. 30 pm ab. Daraus ergibt sich eine abgeflachte Sesselkonformation. Wie bei allen bisher durch Strukturuntersuchungen eindeutig charakterisierten Verbindungen des Typs  $\text{N}_3\text{S}_3\text{X}_3$  (X=F[17], Cl[18]) sind auch hier die Substituenten in cis-Position angeordnet, Hinweise auf weitere Isomere wurden bisher nicht gefunden.

Innerhalb des Ringes zeigen sich zwei alternierende SN-Abstände (Mittelwerte 157.9 (5) und 160.6 (2) pm). Die absolute Differenz dieser Werte ist zu gering, um sie als "Einfach"- und "Doppel"-Bindungen

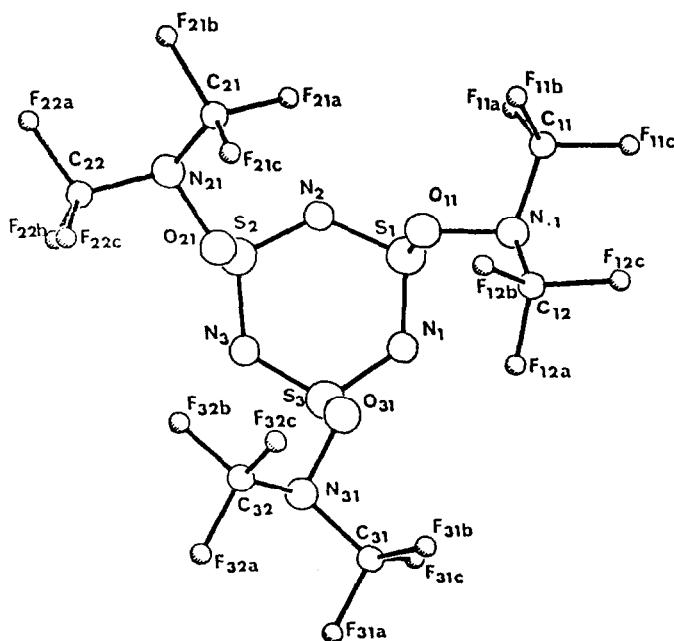


ABB. 3. Molekülstruktur von 6 (Röntgenbeugung) mit Atombezeichnungen.

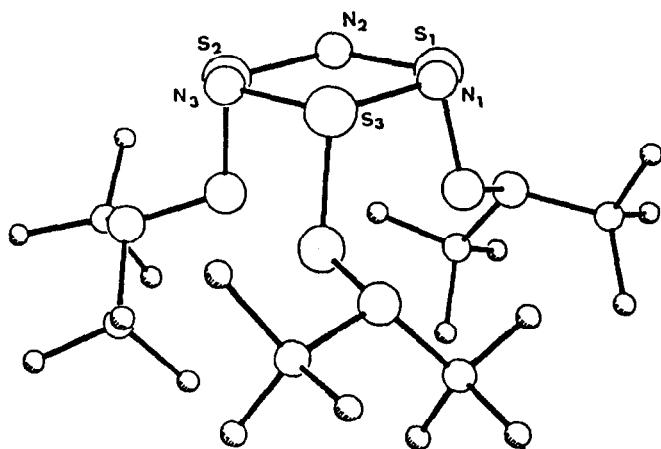
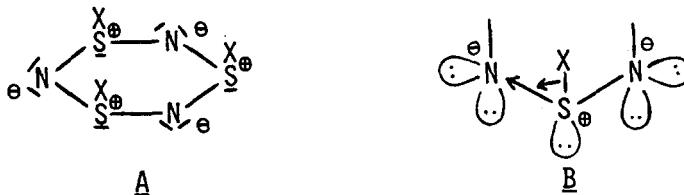


ABB. 4. Ringkonfiguration von 6c.

zu unterscheiden. Die Differenz kann aber bei einem größten Standardfehler von 0.5 pm als signifikant angesehen werden. Die unterschiedlichen Bindungslängen lassen sich durch Wechselwirkung zwischen schwefelgebundenen Substituenten und den Bindungselektronen der SN-Bindung innerhalb des Rings erklären. Aufgrund theoretischer Untersuchungen [19] lassen sich die Bindungsverhältnisse in den Trithiatriazinen in erster Näherung durch die polare Grenzstruktur A beschreiben.



Bei  $sp^3$ -Hybridisierung der Ringatome sollte ein kleinerer N-S-X-Winkel mit einer längeren SN-Bindung korrelieren (s. B) (und umgekehrt). In 6 werden zwei unterschiedliche NSO-Winkel gefunden (Mittelwerte 96.9 (0.2) und 106.4 (0.4) $^\circ$ ), der Winkelvergrößerung um 9.5 $^\circ$  entspricht einer Abstandsverkleinerung von 2.7 pm. In dem tetrameren  $[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]^4$  [11] gehört zu  $\Delta(\text{NSO})=19^\circ$  eine etwa doppelt so große Abstands differenz  $\Delta(\text{NS})=-6$  pm. Diese Winkel-Bindungslängen-Abhängigkeit wird in gleicher Weise in dem  $(\text{NSF})_{3,4}$ -System beobachtet  $((\text{NSF})_3$  [17]:  $\Delta(\text{NSF})=1.2^\circ$ ,  $\Delta(\text{NS})=-1.1$  pm;  $(\text{NSF})_4$  [20]:  $\Delta(\text{NSF})=15^\circ$ ,  $\Delta(\text{NS})=-10$  pm). Die Torsionswinkel NSNS in 6 variieren von 24.1 (3) bis 25.8 (3) $^\circ$ , in  $(\text{NSF})_3$  von 28.4 bis 28.5 $^\circ$ . Danach besteht kein direkter Zusammenhang zwischen Ringfaltung und Bindungsalternanz.

Die SO- und NO-Bindungslängen in 6 entsprechen denen in  $[\text{NSON}(\text{CF}_3)_2]^4$  und können als Einfachbindungen angesehen werden. Verglichen mit dem freien Radikal  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  [16] ist der  $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Teil unverändert, die  $\text{CF}_3$ -Gruppen stehen gestaffelt zur CN-Bindung.

Die Strukturbestimmungen an Cyclotrithiatriazinen stehen in Einklang mit den theoretischen Arbeiten von Ahlrichs und Ehrhard [19]. Für die Stabilität des  $(\text{NS})_3$ -Ring-Systems ist die günstige elektrostatische Wechselwirkung (s. A) verantwortlich,  $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkungen lassen sich durch Populationsanalysen nicht bestätigen. Die für das  $(\text{NSF})_3$  berechnete Trimerisierungsenergie ist für das cis-Isomere größer als für die entsprechende trans-Verbindung. Für letztere gibt es bisher noch keine experimentellen Hinweise.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

TABELLE 2

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) für 6

S(1)-N(1)	158.3(3)	S(1)-N(2)	160.4(3)
S(1)-O(11)	171.4(2)	S(2)-N(2)	157.4(3)
S(2)-N(3)	160.7(4)	S(2)-O(21)	171.7(2)
S(3)-N(1)	160.7(3)	S(3)-N(3)	157.9(3)
S(3)-O(31)	171.8(3)	O(11)-N(11)	141.8(3)
N(11)-C(11)	145.2(7)	N(11)-C(12)	142.5(7)
N(21)-O(21)	142.1(4)	N(21)-C(21)	144.3(5)
N(21)-C(22)	144.6(5)	N(31)-O(31)	142.4(4)
N(31)-C(31)	143.5(7)	N(31)-C(32)	144.1(5)
C(11)-F(11a)	129.1(6)	C(11)-F(11b)	130.6(7)
C(11)-F(11c)	131.4(5)	C(12)-F(12a)	129.1(6)
C(12)-F(12b)	128.0(5)	C(12)-F(12c)	130.2(5)
C(21)-F(21a)	129.5(5)	C(21)-F(21b)	130.5(6)
C(21)-F(21c)	128.5(8)	C(22)-F(22a)	131.6(7)
C(22)-F(22b)	130.0(6)	C(22)-F(22c)	129.6(7)
C(31)-F(31a)	130.9(6)	C(31)-F(31b)	129.3(6)
C(31)-F(31c)	128.9(5)	C(32)-F(32a)	130.2(5)
C(32)-F(32b)	128.1(7)	C(32)-F(32c)	128.9(6)

N(1)-S(1)-N(2)	112.8(1)	N(1)-S(1)-O(11)	106.1(1)
N(2)-S(1)-O(11)	96.9(1)	N(2)-S(2)-N(3)	112.3(2)
N(2)-S(2)-O(21)	106.7(1)	N(3)-S(2)-O(21)	96.7(1)
N(1)-S(3)-N(3)	113.0(2)	N(1)-S(3)-O(31)	97.0(1)
N(3)-S(3)-O(31)	106.3(1)	S(1)-N(1)-S(3)	123.7(2)
S(1)-N(2)-S(2)	124.5(2)	S(2)-N(3)-S(3)	124.1(2)
S(1)-O(11)-N(11)	107.6(2)	O(11)-N(11)-C(11)	107.5(3)
O(11)-N(11)-C(12)	107.6(3)	C(11)-N(11)-C(12)	116.8(3)
O(21)-N(21)-C(21)	106.7(3)	O(21)-N(21)-C(22)	108.1(3)
C(21)-N(21)-C(22)	115.5(3)	S(2)-O(21)-N(21)	108.3(2)
O(31)-N(31)-C(31)	107.5(3)	O(31)-N(31)-C(32)	107.3(3)
C(31)-N(31)-C(32)	116.7(4)	S(3)-O(31)-N(31)	108.3(2)
N(11)-C(11)-F(11a)	114.5(4)	N(11)-C(11)-F(11b)	107.4(4)
F(11a)-C(11)-F(11b)	108.4(5)	N(11)-C(11)-F(11c)	107.9(4)
F(11a)-C(11)-F(11c)	108.9(4)	F(11b)-C(11)-F(11c)	109.7(4)
N(11)-C(12)-F(12a)	109.5(4)	N(11)-C(12)-F(12b)	114.8(4)
F(12a)-C(12)-F(12b)	107.1(4)	N(11)-C(12)-F(12c)	109.6(4)
F(12a)-C(12)-F(12c)	107.8(4)	F(12b)-C(12)-F(12c)	107.8(4)
N(21)-C(21)-F(21a)	108.1(3)	N(21)-C(21)-F(21b)	109.4(4)
F(21a)-C(21)-F(21b)	108.0(4)	N(21)-C(21)-F(21c)	114.0(4)
F(21a)-C(21)-F(21c)	108.5(4)	F(21b)-C(21)-F(21c)	108.8(4)
N(21)-C(22)-F(22a)	108.6(4)	N(21)-C(22)-F(22b)	107.9(4)
F(22a)-C(22)-F(22b)	109.7(5)	N(21)-C(22)-F(22c)	114.2(4)
F(22a)-C(22)-F(22c)	108.2(4)	F(22b)-C(22)-F(22c)	108.2(4)
N(31)-C(31)-F(31a)	109.1(3)	N(31)-C(31)-F(31b)	115.5(4)
F(31a)-C(31)-F(31b)	106.6(5)	N(31)-C(31)-F(31c)	108.1(5)
F(31a)-C(31)-F(31c)	109.8(4)	F(31b)-C(31)-F(31c)	107.7(4)
N(31)-C(32)-F(32a)	109.5(4)	N(31)-C(32)-F(32b)	108.8(4)
F(32a)-C(32)-F(32b)	109.3(4)	N(31)-C(32)-F(32c)	113.9(3)
F(32a)-C(32)-F(32c)	107.8(4)	F(32b)-C(32)-F(32c)	107.4(5)

TABELLE 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>U</u>
S(1)	7243(1)	4316(1)	8724(1)	53(1)
S(2)	4091(1)	6414(1)	8199(1)	57(1)
S(3)	6154(1)	6844(1)	9610(1)	56(1)
N(1)	7389(4)	5228(3)	9571(2)	57(1)
N(2)	5403(3)	4847(3)	8257(2)	59(1)
N(3)	4407(3)	7215(3)	9095(2)	60(1)
O(11)	8160(3)	4861(2)	7552(2)	53(1)
N(11)	9869(3)	3986(3)	7590(2)	56(1)
N(21)	3860(4)	7346(3)	6165(2)	63(1)
O(21)	4616(3)	7449(2)	7091(2)	61(1)
N(31)	6884(4)	9072(3)	8929(2)	60(1)
O(31)	7215(3)	7684(2)	8687(2)	56(1)
C(11)	10150(6)	3018(5)	6826(4)	89(2)
F(11a)	9880(4)	3644(4)	5828(2)	130(2)
F(11b)	9153(4)	2308(3)	7098(3)	130(2)
F(11c)	11700(4)	2127(3)	6917(3)	139(2)
C(12)	10796(5)	4909(5)	7420(4)	85(2)
F(12a)	10531(4)	5601(3)	8216(3)	118(2)
F(12b)	10451(5)	5842(4)	6548(3)	151(2)
F(12c)	12377(4)	4149(4)	7395(4)	154(2)
C(21)	5154(7)	6978(5)	5357(3)	90(2)
F(21a)	6119(4)	5660(3)	5662(2)	127(1)
F(21b)	4495(4)	7065(3)	4438(2)	134(2)
F(21c)	6041(5)	7769(4)	5207(3)	158(2)
C(22)	2487(6)	8678(5)	5858(4)	88(2)
F(22a)	1655(4)	8533(4)	5087(3)	137(2)
F(22b)	1535(4)	8932(3)	6705(3)	132(2)
F(22c)	2926(5)	9773(3)	5511(3)	134(2)
C(31)	8375(6)	9058(5)	9360(4)	81(2)
F(31a)	8097(4)	10306(3)	9625(3)	127(2)
F(31b)	9647(4)	8815(4)	8712(3)	130(2)
F(31c)	8770(4)	8072(4)	10209(3)	139(2)
C(32)	6248(6)	10094(4)	7959(4)	91(2)
F(32a)	5983(4)	11380(3)	8129(3)	134(2)
F(32b)	4877(4)	10022(3)	7717(3)	154(2)
F(32c)	7227(5)	9880(4)	7130(2)	156(2)

## EXPERIMENTELLES

Die Ausgangsverbindungen  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  [20], NSF [2] und  $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$  [22] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. IR: Perkin Elmer 180 bzw. 325; MS: Varian MAT - CH 5 (EI 70eV, bzw. F.I.).

 $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ SN (2)

Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift [2]. Für die Darstellung größerer Mengen 2 werden in eine 300 ml Glasbombe mit Teflonventil bei  $-196^\circ\text{C}$  zu überschüssigem Hg (15 g, 75 mMol) äquimolare Mengen NSF und  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  kondensiert (jeweils 12 mMol). Das

Reaktionsgefäß wird nur bis zu der Schmelztemperatur des Hg erwärmt, die dann eintretende stark exotherme Reaktion durch Eintauchen in Kühlbäder (-30 bis -80°C) moderiert. Nach dem Abklingen der Reaktion lässt man eine Stunde bei -10°C abreagieren. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum abgesaugt, der Rückstand bei 40°C ausgeheizt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierende Kondensation (-20, -55, -196°C), Ausbeute: > 80%. 2 lässt sich über einen längeren Zeitraum bei -80°C lagern. Im Massenspektrum von 2 (70eV, kalte Quelle) wird kein Molekülion gefunden:  $m/z=168$  ( $(CF_3)_2NO$ , 6 %), 149 ( $CF_3(CF_2)NO$ , 11), 133 ( $CF_3NCF_2$ , 9), 114 ( $CF_3NCF$ , 20), 96 ( $CF_2NS$ , 35), 85 ( $CF_3O(SiF_3)$ , 31), 82 (18), 76 ( $CF_2NC$ , 27), 69 ( $CF_3$ , 100), 64 ( $SO_2$ , 13), 48 ( $SO$ , 21), 46 (NS, 80).

Das IR-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben: 1355 m, 1318 vs, 1270 vs, 1230 vs, 1038 s, 980 s, 800 m, 720 s, 665 s, 685 s, 535 s,  $380\text{ cm}^{-1}$  w.

### Zersetzung von 2

#### a) Ohne Lichtzufuhr

2.01 g 2 (9.39 mMol) wurden 8 d unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die anschließende Fraktionierung der flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum ergab drei Verbindungen, die durch MS und IR identifiziert wurden:  $(NSOF)_3$  (0.747 g, 98%),  $CF_3N=CF_2$  (1.25 g, quant.) und in Spuren  $(CF_3)_2NO$ . Die geringen Mengen an festem Rückstand zeigten im FI-MS Peaks bei  $m/z=246$ , 230, 216; die Fragmentierung im EI-MS wies auf  $CF_3$ - und NS-Gruppen hin.

#### b) Durch Bestrahlung

1.43 g 2 (6.68 mMol) wurden 3 h mit einer Xe-Hochdrucklampe bestrahlt. Aus dem entstehenden gelben Öl schieden sich nach 2 d farblose Kristalle ab. Die flüchtigen Produkte wurden im Vakuum abgezogen und der Rückstand sublimiert (40°C, 0.01 Torr). Es wurden 0.96 g 6 isoliert (67% Ausbeute).

### Umsetzung von $S_4N_4Cl_2$ (3) mit $(CF_3)_2NO$ (1)

Zu 0,90 g 3 (3.53 mMol) wurden in einer Steckfalle 1.19 g 1 (7.08 mMol) kondensiert, das Gemisch langsam aufgetaut und über Nacht bei -10°C gerührt. Die charakteristische violette Farbe des Radikals 1 verschwand,

es bildete sich eine braune Lösung. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte verblieb ein gelber Festkörper (nach IR und MS:  $S_4N_4$  und  $S_3N_3Cl_3$ ). Beim Stehenlassen der flüchtigen Produkte bei Raumtemperatur bildeten sich nach einigen Tagen farblose Kristalle, bei denen es sich nach MS und Röntgenstrukturanalyse um 6 handelt.

6 ist ein farbloser Festkörper, Zers. 72°C (Gelbfärbung).

MS: m/z=474 ( $S_3N_3[ON(CF_3)_2]_2$ , 22%); 306 ( $S_3N_3 ON(CF_3)_2$ , 100); 168 ( $ON(CF_3)_2$ , 22); 149 ( $CF_3(CF_2) NO$ , 42); 138 ( $S_3N_3$ , 34); 114 ( $CF_3NCF$ , 18); 92 ( $N_2S_2$ , 13); 85 ( $CF_3O$ , 22); 69 ( $CF_3$ , 70); 50 ( $CF_2$ , 16); 46 (NS, 27).

IR: (Nujol): 1378 w, 1305 s, 1260/1250 s, 1205 s, 1070 w, 1010 w, 970 m, 800 m, 755 m, 710 s, 665 m, 600 s, 522 w, 505 w, 440 w, 395  $cm^{-1}$  m.

### Experimentelles zur Elektronenbeugung an 2

Die Streuintensitäten wurden mit dem Balzers Gasdiffractionograph KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) aufgenommen. Die Proben-temperatur betrug -25°C und Einlaßvorrichtung und Düse hatten Zimmer-temperatur. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Photoplatte mit den üblichen Verfahren [23] ausgewertet. Die gemittelten molekularen Streu-intensitäten in den Bereichen  $0.014 < S < 0.17$  und  $0.08 < S < 0.35$  pm<sup>-1</sup> sind in Abb. 1 gezeigt.

Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb. 2) ergibt eindeutig die Konformation von 2: trans-Struktur für die NOSN-Kette und cis-Stellung des freien Elektronenpaares von N(1) bezüglich der O-S Bin-dung (s. Abb. 2). Aus Modellrechnungen kann der Beitrag von anderen Konformeren zu < 10% abgeschätzt werden. In den least-squares Verfah-ren wurden die Streuamplituden und -phasen von J. Haase [24] verwendet. Wegen sehr großer Korrelationen zwischen den ähnlichen Bindungslängen N-C, N-O und S≡N, wurde der N-C Abstand bei 144.6 pm (Wert für  $(CF_3)_2NF$  [15]) festgehalten. Für die  $CF_3$  Gruppen wurde  $C_{3v}$  Symmetrie mit einem tilt Winkel von 2° (Wert für  $(CF_3)_2NF$  [15]) zwischen der  $C_3$ -Achse und der N-C Bindung angenommen. Der Torsionswinkel  $\tau$  beschreibt die Verdrehung der  $CF_3$  Gruppen um die N-C Bindungen, wobei  $\tau=0$  der zur N-C Bindung gestaffelten Position entspricht. Die  $CF_3$  Gruppen sind in entgegengesetzten Richtungen verdreht ( $C_s$ -Symmetrie für das Mole-kül).

Die Ergebnisse für die geometrischen Parameter sind in Tab. 1 angege-ben. Die Fehlergrenzen sind dreifache Standardabweichungen und enthal-

ten auch einen möglichen systematischen Fehler aufgrund der Annahmen für den N-C Abstand und CF<sub>3</sub>-tilt Winkel. Dieser Beitrag wurde durch Variation von N-C um  $\pm 2$  pm und des tilt Winkels um  $\pm 2^\circ$  abgeschätzt. Die Verfeinerung führte zu R Faktoren für die beiden Kameraabstände von R<sub>50</sub>=3.5 und R<sub>25</sub>=8.9%.

#### Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse von 6

Von einem Kristall (0.5x0.5x0.5 mm) wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung im "profile-fitting"-Verfahren [25] im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$  4025 Reflexe gemessen. Die Struktur konnte mit automatischen direkten Methoden gelöst werden. Eine abschließende Verfeinerung (alle Atome anisotrop) führte zu R=0.044 und R<sub>w</sub>=0.049 für 2307 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und mit dem Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0045 F_o^2$ . Alle Berechnungen erfolgten auf einer Eclipse S 250 mit dem SHELXTL-System von G.M.S. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind von dem Autor G.M.S. zu erhalten.

#### LITERATUR

- 1a O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, Z. Anorg. Allg. Chem., 279 (1955) 28.
- 1b O. Glemser, H. Richert, Z. Anorg. Allg. Chem., 307 (1961) 313.
- 1c Übersicht bei: O. Glemser, R. Mews, Angew. Chemie, 92 (1980) 904; Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch), 19 (1980) 883.
- 2 H.J. Emeléus, R.J. Poulet, J. Fluor. Chem., 1 (1971/72) 13.
- 3 A. Haas, C. Klare, J. Fluor. Chem., 29 (1985) 128.
- 4 W. Bludbus, R. Mews, Chem. Ber., 114 (1981) 1539.
- 5 R.S. Atkinson, B.D. Judkins, J.C.S. Chem. Comm., 1979, 832, 833.
- 6 W. Isenberg, R. Mews, G.M. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 307 (1985) 313.
- 7a G. Hartmann, R. Hoppenheit, R. Mews, Inorg. Chim. Acta, 76 (1983) L 201.
- 7b R. Hoppenheit, R. Mews, Chem. Ber., 118 (1985) 4276.
- 8 O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, Chem. Ber., 97 (1964) 1704.
- 9 W. Bludbus, R. Mews, J.C.S. Chem. Comm., 1979, 35.
- 10a B. Buß, P. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, Angew. Chem., 91 (1979) 253; Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch), 18 (1979) 231.

10b R. Mews, C.S. Liu, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 156; *Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch)*, 22 (1983) 158.

10c G. Hartmann, P.G. Jones, R. Mews, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 35b (1980) 1191.

10d G. Hartmann, R. Mews, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch)*; 22 (1983) 723.

10e G. Hartmann, R. Mews, G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 195.

10f G. Hartmann, R. Mews, *Z. Naturforsch.*, 40b (1985) 343.

11a H.J. Emeléus, R.A. Forder, R.J. Poulet, G.M. Sheldrick, *Chem. Comm.*, 1970, 1483.

11b R.A. Forder, G.M. Sheldrick, *J. Fluor. Chem.*, 1 (1971/72) 23.

12 D.A. Barr, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2532.

13 F. Seel, G. Simon, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 354.

14 W.H. Kirchhoff, E.B. Wilson jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1726.

15 H. Oberhammer, H. Günther, F. Heyder, G. Pawelke, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 664.

16 C. Clidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, S.M. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 1971, 478.

17a B. Krebs, S. Pohl, O. Glemser, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1976, 548.

17b B. Krebs, S. Pohl, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1069.

18 G.A. Wiegers, A. Vos, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 192.

19 R. Ahlrichs, C. Ehrhard, *Privatmitteilung*; C. Ehrhard, *Dissertation, Karlsruhe* 1985.

20 H.G. Ang, *Chem. Comm.*, 1968, 1320.

21 O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1523.

22 L. Zborilova, P. Gebauer, *Z. Chem.*, 19 (1977) 33.

23 H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.*, 70 (1981) 273.

24 J. Haase, *Z. Naturforsch.*, A25 (1970) 936.

25 W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect.*, A37 (1981) 22, 437.