

# Zwischenverbindungen des zweiseitigen Siliciums (Silylene)

Von W. H. Atwell und D. R. Weyenberg<sup>[\*]</sup>

*Silylene werden ähnlich wie Carbene bei vielen Reaktionen als Zwischenstufen angenommen. Neben den reduktiven und thermolytischen Darstellungsmethoden wird das reaktive Verhalten dieser Spezies ausführlich behandelt; Einschiebungs- und Absangereaktionen betonen die formale Verwandtschaft zu den Carbenen. Die Isolierung von Silacycloprenen und Silacyclopropanen ist bisher nicht gelungen.*

## 1. Einführung und Nomenklatur

Das den Verbindungen zweiseitigem Kohlenstoff (Carbenen) entgegengebrachte Interesse hat die organische Chemie nachhaltig beeinflusst. Obwohl die systematische Untersuchung der Chemie der Verbindungen des zweiseitigen Siliciums (Silylene) weit unvollständiger ist, scheinen sie ähnliche Bedeutung für die siliciumorganische Chemie zu erlangen.

Zur Benennung dieser zweiseitigen Verbindungen, die gleichermaßen der klassischen organischen und anorganischen Chemie angehören, sind mehrere Nomenklatursysteme in Gebrauch. Besonders oft werden Verbindungen als „Silylene“ bezeichnet, wenn das Siliciumradikal unsubstituiert oder teilweise substituiert ist (z.B. :SiH<sub>2</sub> = Silylen, :SiHF = Fluorsilylen) oder wenn ein direkt an das Siliciumatom gebundener Rest substituierbar ist (z.B. :SiMe<sub>2</sub> = Dimethylsilylen). Derivate des zweiseitigen Siliciums mit nicht weiter substituierbaren Gruppen erhalten häufig in der anorganischen Chemie übliche Namen (z.B. :SiF<sub>2</sub> = Siliciumdifluorid, :Si(CN)<sub>2</sub> = Siliciumdicyanid)<sup>[1]</sup>.

Allgemein wurden bisher Verbindungen mit zweiseitigem Silicium als „Silene“ bezeichnet; dieser Name ist wegen der möglichen Verwechslung mit ungesättigten Siliciumverbindungen, falls diese existieren, ungeeignet<sup>[1, 2]</sup>. Auch der Name „Silcene“ hat sich nicht durchgesetzt<sup>[3]</sup>. Der Begriff „Silylene“ wird in diesem Aufsatz für die Gesamtheit der Reaktionszwischenprodukte des zweiseitigen Siliciums verwendet. Da die von den Substituenten (und deren weiterer Substituierbarkeit) abhängige Unterscheidung in der Benennung nicht eindeutig ist, werden alle Zwischenverbindungen zu den Abkömmlingen des „Silylens“ gerechnet.

Während über Darstellung und spektroskopische Daten „anorganischer“ Silylene (vor allem des Dichlorsilylens) schon vor über 30 Jahren berichtet worden ist<sup>[4]</sup>, sind erst vor kurzem eingehende Untersuchungen über derartige Verbindungen erschienen<sup>[5]</sup>. Silylene sind als Zwischenprodukte bei der

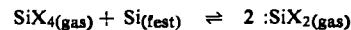
„direkten“ Synthese von Chlorsilanen vorgeschlagen<sup>[6–8]</sup> und als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Silicium durch Reduktion von Chlorsilanen mit Wasserstoff nachgewiesen worden<sup>[9–14]</sup>. Dieser Aufsatz faßt die wichtigsten Untersuchungen über Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Silylene zusammen<sup>[15]</sup>.

## 2. Darstellungsmethoden

Fast alle Silylene können durch Reduktion von Halogensilanen oder thermische Zersetzung geeigneter Substrate synthetisiert werden. Abwandlungen beider Verfahren sind zur Darstellung anorganischer und organischer Silylene herangezogen worden.

### 2.1. Reduktionsmethoden

Sehr eingehend wurden die Umsetzungen von Silicium mit Siliciumtetrahalogeniden untersucht.



Solche Reaktionen sind für X = Fluor<sup>[16, 17]</sup>, Chlor<sup>[9, 14, 18–22]</sup>, Brom<sup>[23]</sup> und Jod<sup>[24–26]</sup> studiert

- [6] S. A. Golubtsov, K. A. Andrianov, R. A. Turetskaya, Z. V. Belikova, I. V. Trofimova u. N. G. Morozov, Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (engl. Übersetzung) 151, 656 (1963).
- [7] V. I. Zubkov, M. V. Tikhomirov, K. A. Andrianov u. S. A. Golubtsov, Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (engl. Übersetzung) 159, 599 (1964).
- [8] J. Joklik u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 603, 834 (1964).
- [9] H. Schaefer u. J. Nickl, Z. anorg. allg. Chem. 274, 250 (1953).
- [10] E. G. Bylander, J. electrochem. Soc. 109, 1171 (1962).
- [11] E. Sirtl u. K. Reuschel, Z. anorg. allg. Chem. 332, 113 (1964).
- [12] W. Steinmaier, Philips Res. Rep. 18, 75 (1963).
- [13] R. R. Monchamp, W. J. McAleer u. P. I. Pollak, J. electrochem. Soc. 111, 879 (1964).
- [14] O. Alstrup u. C. O. Thomas, J. electrochem. Soc. 112, 319 (1965).
- [15] Das umfangreiche Untersuchungsmaterial über Siliciumsuboxide und -subsulfide wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.
- [16] D. C. Pease, US-Pat. 2840588 (24. Juni 1958); Chem. Abstr. 52, 19245 (1958).
- [17] P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert u. J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. 87, 2824 (1965).
- [18] K. Wieland u. M. Heise, Angew. Chem. 63, 438 (1951).
- [19] P. F. Antipin u. V. V. Sergeev, Ž. prikl. Chim. 27, 737 (1954).
- [20] T. Ishino u. A. Matsumoto, Technol. Rep. Osaka Univ. 13, 487 (1963); Chem. Abstr. 61, 6449 (1964).
- [21] R. Teichmann u. E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 347, 145 (1966).

[\*] Dr. W. H. Atwell und Dr. D. R. Weyenberg  
Organometallic Research  
Dow Corning Corporation  
Midland, Mich. 48640 (USA)

[1] Wir danken Dr. K. L. Loening (Chemical Abstracts Service) für diesen Hinweis.

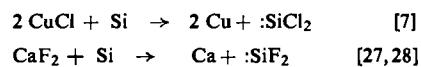
[2] P. P. Gaspar, B. D. Pate u. W. Eckelman, J. Amer. chem. Soc. 88, 3878 (1966); s. auch [6].

[3] Nähere Angaben und Diskussion s. V. Bažant, V. Chvalovský u. J. Rathouský: Organosilicon Compounds. Academic Press, New York 1965, Bd. 2.

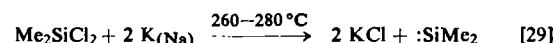
[4] R. Schwartz u. G. Pietsch, Z. anorg. allg. Chem. 232, 249 (1937); R. K. Asundi, M. S. Karim u. R. Samuel, Proc. phys. Soc. 50, 581 (1938).

[5] Kurzer allgemeiner Überblick über anorganische, metallorganische und organische Analoga der Carbenen s. O. M. Nefedov u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966).

worden. Sie verlaufen erst oberhalb 800 °C. Bei der Mehrzahl der zitierten Untersuchungen wurde das Siliciumtetrahalogenid bei 1000–1500 °C über Silicium geleitet; es wurden sehr gute Ausbeuten an Difluorsilylen (90 %)<sup>[27]</sup> und Dichlorsilylen (95 %)<sup>[22]</sup> bei 1450 bzw. 1350 °C erzielt. Unter anderem sind Siliciumcarbid, Siliciumlegierungen und binäre Silicide mehrwertiger Metalle für die Synthese von Difluorsilylen eingesetzt worden<sup>[16]</sup>. Ferner ist über die Reduktion anderer Metallhalogenide mit Silicium berichtet worden.

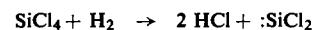


Entsprechende Reduktionen in der Gasphase eignen sich zur Darstellung von Dimethylsilylenen<sup>[29]</sup>.



Viele der bei der Reaktion von Dichlor-diorganosilanen mit Metallen in aprotischen Lösungsmitteln erhaltenen Produkte sind unter der Annahme von Silylenen als Reaktionszwischenstufen gedeutet worden<sup>[5]</sup>. Zweifelsfrei nachgewiesen worden ist das Auftreten von Silylenen bei vielen dieser Reaktionen allerdings nicht (s. Abschnitt 5).

Mehrere Arbeiten zeigen, daß die Hochtemperatur-Reduktion von Siliciumtetrachlorid zu Silicium mit Wasserstoff über die intermediäre Bildung von Dichlorsilylen verläuft<sup>[10–13]</sup>.

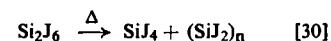


Eine Anwendung des so erzeugten Dichlorsilylens zu anderen Synthesen ist jedoch nicht bekannt.

## 2.2. Thermische Verfahren

Die zweite allgemeine Methode zur Darstellung von Silylenen besteht im thermischen Abbau eines geeigneten Substrats. Zwei dieser Prozesse, die Thermolyse von Polysilanen und die von 7-Silanorbornadienen, haben einen sehr bequemen Zugang zu Silylenen bei 170–300 °C geschaffen.

Der thermische Abbau von Hexahalogendisilanen, zuerst von Friedel und Ladenburg beobachtet<sup>[30]</sup>, liefert Silane und höhere Polysilanverbindungen<sup>[5, 31–33]</sup>.

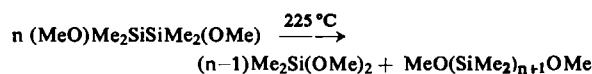


- [22] P. Timms, Chem. Engng. News 45, Nr. 39, S. 57 (1967); Inorg. Chem. (Washington) 7, 387 (1968).
- [23] a) E. Wolf u. C. Herbst, Z. anorg. allg. Chem. 347, 113 (1966); b) Z. Chem. 7, 34 (1967).
- [24] H. Schafer u. B. Morcher, Z. anorg. allg. Chem. 290, 279 (1967).
- [25] R. C. Newman u. J. Wakefield, J. electrochem. Soc. 110, 1068 (1963).
- [26] D. M. Schmeißer u. K. Friederick, Angew. Chem. 76, 782 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 699 (1964).
- [27] J. C. Thompson u. J. L. Margrave, Science (Washington) 155, 669 (1967).
- [28] A. S. Kana'an u. J. L. Margrave, Inorg. Chem. 3, 103 (1964).
- [29] P. S. Skell u. E. J. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 86, 1442 (1964); Chem. Engng. News 42, 40 (1964).
- [30] C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 203, 241 (1880).

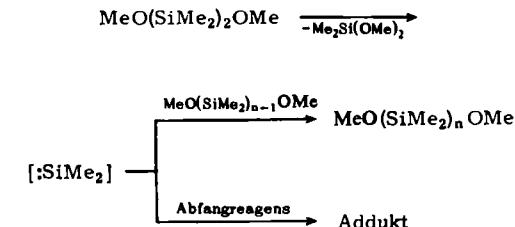
Erst in den letzten Jahren sind Silylene als Zwischenstufen bei diesen Thermolysereaktionen nachgewiesen worden.



Die sehr viel leichter ablaufende Thermolyse von Alkoxydisilanen<sup>[34]</sup> hat Organosilylene bei tieferer Temperatur (170–300 °C) zugänglich gemacht. Diese Thermolysen verlaufen mit Halbwertszeiten von 1–3 Std. in geschlossenen Rohren und liefern ein Silan und eine Reihe von Polysilanen über eine formale Umverteilung von Silicium-Silicium- und Silicium-Sauerstoff-bindungen<sup>[\*]</sup>.

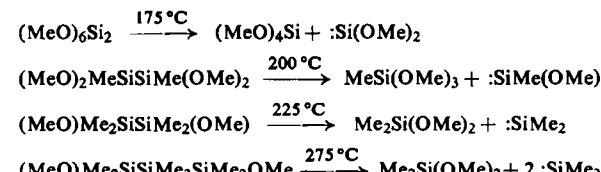


Neuere erfolgreiche Versuche, die reaktiven Zwischenprodukte abzufangen, sowie kinetische Untersuchungen mit *sym*-Dimethoxytetramethyldisilan gab überzeugende Hinweise, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die unimolekulare Thermolyse des Disilans unter Bildung eines Silans und eines Silylens ist.



Die Thermolyse des *sym*-Dimethoxytetramethyldisilans ist erster Ordnung in Bezug auf das Disilan und wird in Gegenwart von Abfangreagenten wie Alkinen, Dienen, Alkoholen usw. nicht beschleunigt. Bei der Darstellung von Silylenen aus Alkoxydisilanen muß beachtet werden, daß die Reaktivität des Ausgangs-Disilans gegenüber dem Silylen die Synthesen erschwert: das Abfangreagens muß mit dem Ausgangsmaterial konkurrieren. Das Auffangen des Silylens durch das Disilan und andere Abfänger wird in Abschnitt 4 behandelt.

Die Reaktion scheint für Alkoxydisilane allgemein gültig zu sein, wobei die Thermolyse der höher alkoxylierten Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Die Reaktionen

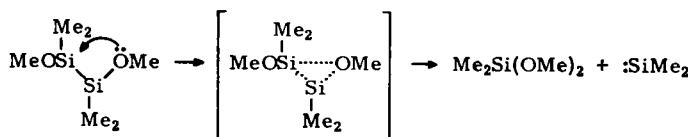


- [31] M. Schmeißer u. K. P. Ehlers, Angew. Chem. 76, 281 (1962).
- [32] N. W. Kohlschütter u. H. Mattner, Z. anorg. allg. Chem. 282, 169 (1955).
- [33] A. Pflugmacher u. I. Rohrmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 101 (1957).
- [34] a) W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, J. organometallic Chem. 5, 594 (1966); b) Chem. Engng. News 45, Nr. 38, S. 30 (1967); c) J. Amer. chem. Soc. 90, 3438 (1968).

[\*] Es werden folgende Abkürzungen verwendet: Me = Methyl, Et = Äthyl, Ph = Phenyl.

verlaufen auch gut in der Gasphase bei 400 °C mit Reaktionszeiten von nur wenigen Sekunden.

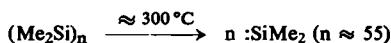
Wahrscheinlich sind diese Reaktionen  $\alpha$ -Eliminierungen und somit eine Variante der  $\alpha$ -Eliminierungen, die



zu Carbenen führen. Es handelt sich anscheinend um eine allgemeine Reaktion hetero-substituierter Polysilane, bei denen das Heteroatom ein freies Elektronenpaar hat [34, 35].

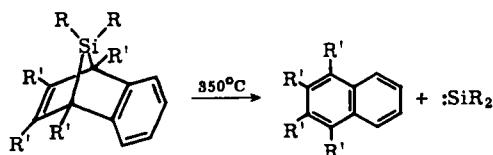
Diese Betrachtungen sind nur auf die thermischen Umwandlungen von Polysilananen anwendbar. Man kennt inzwischen mehrere basen-katalysierte Umordnungen von Silicium-Siliciumbindungen mit Silicium-Halogen- und Silicium-Sauerstoffbindungen [5, 36], aber es gibt keinen Hinweis, daß dabei Silylene auftreten [34c, 36]. Mit Alkinen wurden bei der basen-katalysierten Umlagerung von Alkoxydisilananen keine Silylene abgefangen [34c].

Bei der thermischen Zersetzung von Polydimethylsilylenen entsteht Dimethylsilylen [5, 37–39].



Da sich aber nicht alle Polydimethylsilylene so leicht zersetzen lassen [40] und die Ausbeuten an Silylen-Abfangprodukten im allgemeinen niedrig sind (1–6 %) [37], ist dieser Weg zur Darstellung solcher Zwischenprodukte unwichtig [41].

Ein zweites thermisches Verfahren zur Darstellung von Silylenen ist die Thermolyse von 7-Silanorbornadienen, z.B. für Dimethyl- und Diphenylsilylen [5, 40, 42].



Es wird angenommen [43], daß Silylene bei der photolytischen und thermischen Zersetzung einiger Metall-Silicium-Verbindungen entstehen.

[35] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, unveröffentlicht.

[36] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, J. organometallic Chem. 7, 71 (1967).

[37] M. E. Vol'pin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova u. D. N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).

[38] O. M. Nefedov, G. Garzo, T. Szekei u. V. I. Shiryaev, Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (engl. Übersetzung) 164, 945 (1965).

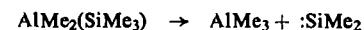
[39] a) O. M. Nefedov u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 76, 270 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964); b) Chem. Engng. News 42, S. 40 (1964).

[40] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, J. Amer. chem. Soc. 86, 1596 (1964).

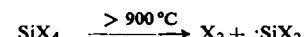
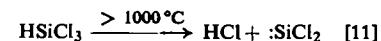
[41] Daß die Bildung von Dimethylsilylen aus diesen Polymeren entweder auf Siloxan-Verunreinigungen oder auf eine homolytische Zersetzung ähnlich wie beim Hexamethyldisilan zurückgehen kann, ist unseres Wissens nicht in Betracht gezogen worden.

[42] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, J. Amer. chem. Soc. 86, 5584 (1964).

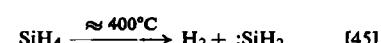
[43] E. Wiberg, O. Stecker, H. J. Andrascheck, Z. Kreuzbichler u. E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).



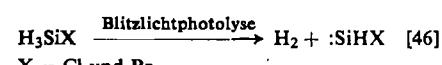
Mit diesen Reaktionen könnten Silylene möglicherweise photolytisch oder bei tiefer Temperatur erzeugt werden. Silylene sollen sich auch bei der thermischen



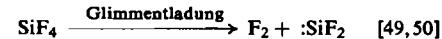
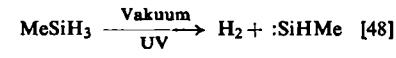
X = Cl [18, 44], J [23b, 26]



Zersetzung einiger Monosilane sowie bei Photolyse [46–48], Glimmentladung [4, 49, 50] und Neutronenbestrahlung [2] bilden.



X = Cl und Br



### 3. Struktur und physikalische Eigenschaften

Neuere Untersuchungen von Margrave [27] an Difluorsilylen haben wichtige Daten über die spektralen und physikalischen Eigenschaften der Silylene geliefert. Das Difluorsilylen mit einer Halbwertslebensdauer von ungefähr 150 sec bei Raumtemperatur und 0.1 Torr ist das stabilste Silylen, deutlich stabiler als das Kohlenstoffanalogon Difluormethylen. Nur das Difluorsilylen kann daher aus der Reaktionszone in der Gasphase abgezogen und untersucht werden; bisher fehlen aber quantitative Angaben.

Difluorsilylen ist in der Gasphase mikrowellen- [27, 51], ESR- [52], UV- [27, 53, 54] und IR-spektrometrisch [55] – auch in einer festen Matrix bei tiefer Temperatur [56] – untersucht worden. Die Strukturen weiterer Silylene sind mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen

[44] H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 274, 2651 (1963).

[45] J. H. Purnell u. R. Walsh, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 293, 543 (1966).

[46] G. Herzberg u. R. D. Verma, Canad. J. Physics 42, 395 (1964).

[47] I. Dubois, G. Herzberg u. R. D. Verma, J. chem. Physics 47, 2462 (1967).

[48] a) O. P. Strausz, K. Obi u. W. K. Duholke, J. Amer. chem. Soc. 90, 1359 (1968); b) ibid. 91, 1622 (1969).

[49] J. W. C. Johns, A. W. Chantry u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. 54, 1580 (1958).

[50] D. R. Rao u. P. Venkateswarlu, J. molecular Spectroscopy 7, 287 (1961).

[51] V. M. Rao, R. F. Curl jr., P. L. Timms u. J. L. Margrave, J. chem. Physics 43, 2557 (1965).

[52] H. P. Hopkins, J. C. Thompson u. J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. 90, 901 (1968).

[53] V. M. Rao u. R. F. Curl jr., J. chem. Physics 45, 2032 (1966).

[54] V. M. Khanna, G. Besenbruch u. J. L. Margrave, J. chem. Physics 46, 2310 (1967).

[55] V. M. Khanna, R. Hauge, R. F. Curl jr. u. J. L. Margrave, J. chem. Physics 47, 5031 (1967).

[56] J. M. Bassler, P. L. Timms u. J. L. Margrave, Inorg. Chem. 5, 729 (1966).

bestimmt worden (s. Tabelle 1). In allen Fällen ist der Winkel  $\Theta$  zwischen den beiden Substituenten am Silicium kleiner als der Tetraederwinkel, was auch bei den Carbenen beobachtet wird; z.B. beträgt der Bindungswinkel im Difluormethylen  $104.9^\circ$  [58].

Tabelle 1. Strukturparameter von Silylenen [a].

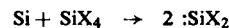
$\begin{array}{c} R \\   \\ \text{Si} : \\   \\ R^1 \end{array}$	$\Theta (\circ)$	$r_0 \text{SiR}$ (Å)	$r_0 \text{SiR}^1$ (Å)	Lit.
$R = H$ $R^1 = Cl$	102.8	1.56	2.06	[46]
$R = H$ $R^1 = Br$	102.9	1.56	2.23	[46]
$R = H$ $R^1 = H$	92 [b]	1.52	1.52	[47]
$R = F$ $R^1 = F$	101 [c]	1.59 [c]	1.59 [c]	[27, 51]

[a] Die Werte beziehen sich auf den Singulett-Grundzustand der Moleküle.

[b] Vorausgesagt war ein Winkel von  $95^\circ$  (vgl. [57]).

[c] Frühere Werte:  $\Theta = 124^\circ$ ,  $r_0 \text{SiF} = 1.49$  Å (vgl. [50]).

Die Bildungsenthalpien der Dihalogensilylene sind in Tabelle 2 aufgeführt. In Verbindung mit den Bildungsenthalpien der entsprechenden Siliciumtetrahalogenide [23, 59] erhält man die Enthalpie der Reaktion



(Tabelle 2). Wie aus den Daten hervorgeht, ist  $: \text{SiF}_2$ , das unter den Halogensilylenen die höchste Lebensdauer hat, das instabilste Halogensilylen relativ zu den null- und vierwertigen Siliciumverbindungen. Diese Instabilität könnte eine Folge der thermodynamischen Stabilität sein, die mit wachsender Zahl der Fluoratome um das Siliciumatom beobachtet worden ist [60].

Tabelle 2. Bildungsenthalpien der Dihalogensilylene und berechnete Reaktionsenthalpien für die Reaktion  $\text{Si} + \text{SiX}_4 \rightarrow 2 : \text{SiX}_2$ .

$: \text{SiX}_2$	$\Delta H_f^\circ, 298$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_R^\circ, 298$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )
$: \text{SiF}_2$	-139 [28]	108
$: \text{SiCl}_2$	-39.5 [21, 23a][a]	82.6
$: \text{SiBr}_2$	-10.0 [23a]	79.8
$: \text{SiJ}_2$	+18.7 [23b]	86.0

[a] Vgl. auch [9, 19, 20].

#### 4. Reaktionen

Erst in den letzten Jahren ist die Chemie der Silylene untersucht worden, und es wurden Abfangreagentien gefunden. Wie bei allen hochreaktiven Verbindungen

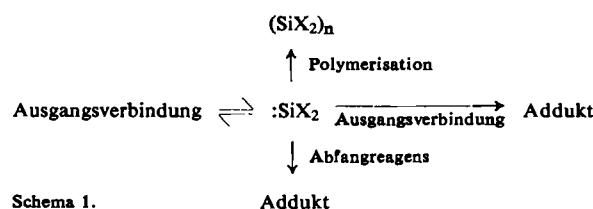
[57] P. C. Jordan, J. chem. Physics 44, 3400 (1966).

[58] F. X. Powell u. D. R. Lide jr., J. chem. Physics 45, 1067 (1966).

[59] J. C. McDonald, C. H. Williams, J. C. Thompson u. J. L. Margrave, Proceedings of Symposium „Applications of Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry“, Advances in Chemistry Series, Washington 1966.

[60] D. R. Weyenberg, A. E. Bey, H. F. Stewart u. W. H. Atwell, J. organometallic Chem. 6, 583 (1966).

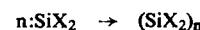
besteht die Chemie eines Silylens im Prinzip aus konkurrierenden Reaktionen, in die es unter den Darstellungsbedingungen eintreten kann, wie in Schema 1 gezeigt ist. Das durch Reduktion oder Thermolyse



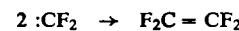
(vgl. Abschnitt 2) gebildete Silylen kann entweder polymerisieren, mit den Ausgangsverbindungen reagieren, oder durch Reaktion mit einem zugesetzten Abfangreagens aus dem Gemisch entfernt werden. Das Schicksal des Silylens und der Reaktionsprodukte hängt von den relativen Geschwindigkeiten der drei Prozesse ab. Im folgenden soll versucht werden, die Ergebnisse der Silylenchemie nach wenigen allgemeinen Reaktionen zu ordnen. Die behandelten Reaktionstypen sind Polymerisation, Einschiebung in Einfachbindungen und Addition an Mehrfachbindungen – drei Reaktionen, durch die auch der größte Teil der Carbenchemie charakterisiert ist.

#### 4.1. Polymerisation

In Abwesenheit anderer Reagentien erzeugte Silylene polymerisieren normalerweise zu Polysilanen.



Zu den zahlreichen Beispielen für derartige Silylenpolymerisationen zählen Fälle mit  $X = F$  [16, 17, 31],  $Cl$  [22, 23, 44, 61],  $Br$  [33, 62] und  $J$  [24, 26, 30, 63]. Die Reaktion entspricht der Dimerisierung von Carbenen zu Olefinen [64], wobei der Unterschied der Produkte auf die bekannte [3] Instabilität von Mehrfachbindungen zwischen Siliciumatomen zurückgeht.



Eine Abfangreaktion kann in den meisten Fällen, abgesehen vielleicht vom Difluorsilylen, mit dem Polymerisationsprozeß konkurrieren. Difluorsilylen ist in der Gasphase recht reaktionsträge [17], setzt sich jedoch bei tiefer Temperatur unter Cokondensation mit vielen Substraten um; dabei entstehen hauptsächlich Produkte mit Silicium-Siliciumbindungen, und es scheint, daß eine Teipolymerisation (Dimerisierung, Trimerisierung usw.) vor der Reaktion mit den zugesetzten Abfangreagentien stattfindet. Eine kürzlich

[61] H. Schäfer u. B. Morcher, Colloquium Soc. inorg. Chem. internat. Union pure appl. Chem. 1954, S. 24.

[62] D. M. Schmeißer u. M. Schwarzmüller, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).

[63] E. Wolf u. M. Schönkerr, Z. Chem. 2, 154 (1962).

[64] J. Hine: Divalent Carbon. The Roland Press Company, New York 1964; W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964.

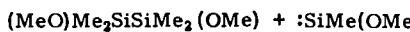
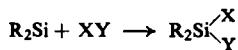
durchgeführte ESR-Untersuchung<sup>[28]</sup> an  $\text{SiF}_2/\text{SiF}_4$ -Mischungen hat das Auftreten paramagnetischer,



möglicherweise diradikalischer Spezies,  $[\cdot(\text{SiF}_2)_n\cdot]$ , unter diesen Bedingungen bestätigt.

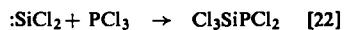
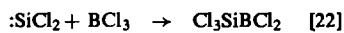
#### 4.2. Einschiebung in Einfachbindungen

Zu diesem Reaktionstyp sind sehr verschiedenartige Reaktionen mitgeteilt worden. In allen Fällen war X oder Y entweder ein Wasserstoffatom oder ein stark

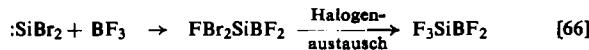


elektronegatives Element wie eines der Halogene oder der Sauerstoff einer Alkoxygruppe.

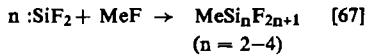
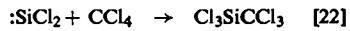
Der Einbau von Silylenen in ElX-Bindungen (worin El Bor, Kohlenstoff oder Phosphor ist und X Halogen oder die Alkoxygruppe) ist ebenfalls eine recht allgemeine Reaktion. Sowohl Dichlorsilylen<sup>[22]</sup> als auch Difluorsilylen<sup>[27,65]</sup> reagieren mit Bor- und Phosphorhalogeniden. Bei der Reaktion von Difluorsilylen mit Phosphortrifluorid entstehen instabile Silicium-Phos-



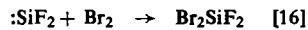
phorverbindungen<sup>[27]</sup>. Die Systeme Difluorsilylen-Bortrichlorid und Dibromsilylen-Bortrifluorid ergeben ähnliche Produkte, sind aber wegen der Halogen-austauschreaktionen unübersichtlicher.



Über verwandte Reaktionen mit Halogenalkanen ist ebenfalls berichtet worden. Auch die Reaktionen von Difluorsilylen mit Trifluoräthylen oder Fluorbenzol



(s. Abschnitt 4.3.2) sind formal eine Einschiebung in die Kohlenstoff-Fluorbindung. Das Ausnahmeverhalten des Difluorsilylen tritt auch in den obigen Beispielen hervor, wenn auch mit anderen ElX-Verbindungen 1:1-Addukte erhalten werden.

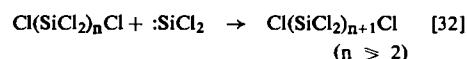
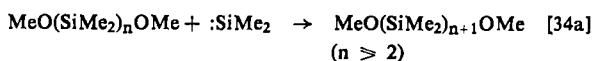


Mehrere Beispiele für Reaktionen von Silylenen mit alkoxy- oder halogensubstituierten Polysilanen sind inzwischen bekannt geworden.

[65] P. L. Timms, T. C. Ehlert u. J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. 87, 3819 (1965).

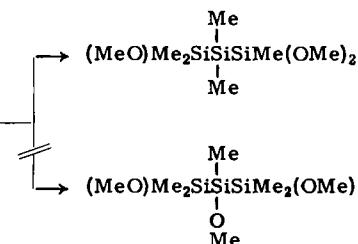
[66] P. L. Timms, unveröffentlicht.

[67] J. L. Margrave, vorgetragen auf dem Polysilan-Symposium, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., 15. April 1967.



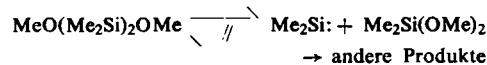
Während diese Produkte auch durch Reaktion mit der Silicium-Siliciumbindung entstanden sein könnten, zeigt das folgende Beispiel, daß diese Reaktion über eine Einschiebung in die Si-X-Bindung verläuft.

Dies stimmt mit dem vorgeschlagenen Zersetzungsmechanismus dieser alkoxysubstituierten Polysilane



überein, der eine  $\alpha$ -Eliminierung des endständigen Siliciums vorsieht, d.h. die Umkehr der obigen Silicium-Sauerstoff-Einschiebungsreaktion<sup>[34c]</sup>.

Die angeführten Beispiele lassen erwarten, daß die Reaktion von Silylenen mit Silicium-Sauerstoff- oder Silicium-Halogenbindungen von Polysilanen allgemeingültig ist, doch sind Versuche mit Monosilanen fehlgeschlagen. So reagiert Siliciumtetrafluorid nicht mit Difluorsilylen<sup>[17]</sup>, und die Reaktion von Dimethylsilylen mit Dimethyldimethoxysilan spielt bei der Thermolyse des zugrundeliegenden Disilans kinetisch eine untergeordnete Rolle<sup>[35]</sup>. Mit zusätzlichen Informationen über die Reaktivitäten verschiedener Si-X-



Bindungen könnte diese Reaktion einen wertvollen synthetischen Zugang zu Polysilanen eröffnen.

Silylene reagieren mit den verschiedenartigsten X-H-Bindungen unter 1:1-Addition, wie die folgenden Reaktionen zeigen.

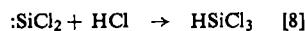


Die beiden letzten Reaktionen sind zugleich weitere Beispiele für 1:1-Addukte des Difluorsilylen. Dieser Reaktionstyp spielt vielleicht bei der „direkten“ Syn-

[68] P. S. Skell u. P. W. Owen, J. Amer. chem. Soc. 89, 3933 (1967).

[69] A. G. MacDiarmid u. Y. L. Baay, unveröffentlicht.

these von Trichlorsilan aus Silicium und Chlorwasserstoff eine Rolle.



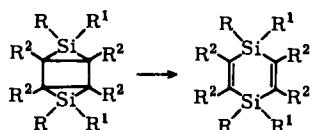
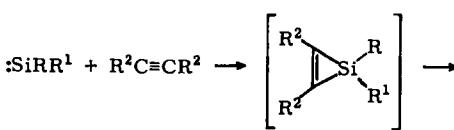
Die Ähnlichkeit dieser Reaktionen mit den Reaktionen der Carbene mit Halogenwasserstoffen<sup>[70]</sup>, Alkoholen<sup>[64, 70, 71]</sup> und Silanen sowie Germanen<sup>[70]</sup> ist auffallend. Die Einschiebung in Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen, eine für Carbene normale Reaktion, wurde bei Silylenen nicht beobachtet; dies ist als Beleg gewertet worden, daß Dimethylsilylen reaktiver als Methylen ist<sup>[29]</sup>.

#### 4.3. Afsangreagenten

Zum Afsangen von Carbenen werden sehr oft ungesättigte Kohlenwasserstoffe benutzt. Die meisten Informationen über die Chemie der Carbene stammen von derartigen Reaktionen, die Cyclopropane oder Cyclopropene liefern. Auch Silylene reagieren mit ungesättigten organischen Verbindungen, doch sind bis heute keine stabilen, isolierbaren Silacyclopropane oder Silacyclopropene bekannt<sup>[72]</sup>.

##### 4.3.1. Alkine

Nachdem die erste Mitteilung<sup>[37]</sup>, daß Diphenylacetylen als Afsänger für Dimethylsilylen verwendet werden kann, ebenso wie die ursprünglich inkorrekt angegebene Struktur der Produkte berichtigt worden ist<sup>[5, 34c]</sup>, sind mehrere Alkine und Silylene in diese Reaktion eingesetzt worden. Es bildet sich in allen Fällen das entsprechende 1,4-Disilacyclohexadien, das über ein



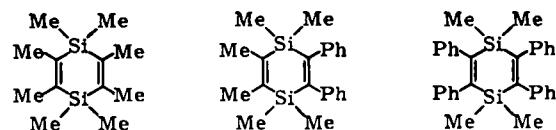
$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ , $\text{R}^2 = \text{Ph}$	[5, 34, 37, 40]
$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ , $\text{R}^2 = \text{Et}$	[35]
$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ , $\text{R}^2 = \text{Ph}$	[42]
$\text{R} = \text{Me}$ , $\text{R}' = \text{OMe}$ , $\text{R}^2 = \text{Ph}$	[34]
$\text{R} = \text{Me}$ , $\text{R}' = \text{OMe}$ , $\text{R}^2 = \text{Me}$	[35]
$\text{R} = \text{Me}$ , $\text{R}' = \text{OMe}$ , $\text{R}^2 = \text{H}$	[35]

Silacyclopropen entsteht, dessen Dimerisierung über das  $\pi$ -System erfolgen soll<sup>[40]</sup>. Die Reaktion von Dimethylsilylen mit einem Gemisch aus Dimethyl- und Diphenylacetylen lieferte nur drei Disilacyclohexadiene.

[70] D. Seyferth in: Proc. R. A. Welch Foundation Conference Chem. Res. IX Organometallic Compounds, Robert A. Welch Foundation, Houston, Texas, 1966, S. 84ff.

[71] A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, K. Kristinsson u. I. Sarkar, J. Amer. chem. Soc. 89, 3357 (1967).

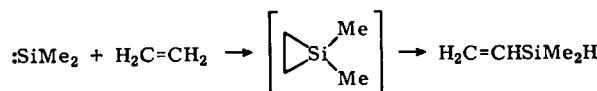
[72] K. A. Andrianov u. L. M. Khanashvili, Organometallic Chem. Rev. 2, 141 (1967).



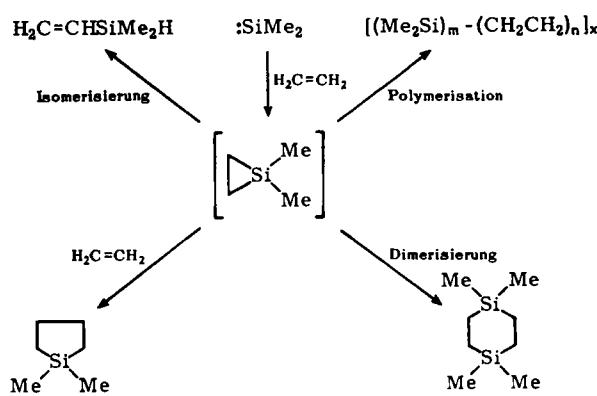
Die Struktur des „gemischten“ Disilacyclohexadiens schließt den  $\pi$ -Dimerisierungsmechanismus aus. Ein Alternativvorschlag sieht eine spezifische Dimerisierung über die Kohlenstoff-Silicium-Ringbindungen des intermediären Silacycloprens vor<sup>[34c]</sup>.

#### 4.3.2. Alkene

Die Reaktion von Dimethylsilylen mit Äthylen ist in der Gasphase untersucht worden<sup>[29]</sup>. Als Produkt wurde zwar Vinyldimethylsilan isoliert, doch wird die



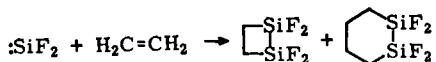
intermediäre Bildung und Isomerisierung von 1,1-Dimethyl-1-silacyclopropan diskutiert<sup>[29]</sup>, nicht aber die direkte Einlagerung des Silylens in die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung. In kondensierter Phase reagiert Dimethylsilylen (aus 7-Silanorbornadien) mit Äthylen zusätzlich zum Vinyldimethylsilan zu cyclischen und polymeren Produkten, die ebenfalls als Abkömmlinge des Silacycloprens angesehen werden<sup>[5]</sup>.



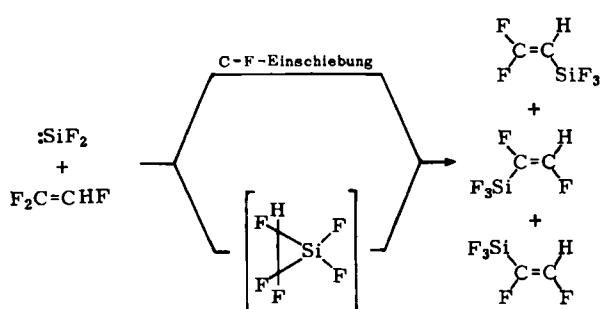
Diese Beispiele zeigen, daß sich Dimethylsilylen mit einfachen Olefinen umsetzt. Silylene reagieren bei Anwesenheit nicht-konjugierter Olefine und einfacher Alkoxydisilane bevorzugt mit den Alkoxydisilanen, so daß das bequeme Verfahren zur Erzeugung von Silylenen aus Disilanen hier nicht angewendet werden kann. Die relativen Reaktivitäten ungesättigter organischer Verbindungen werden im Abschnitt 4.4 miteinander verglichen.

Bei den Reaktionen von Difluorsilylen mit Äthylen<sup>[16]</sup>, Acrylnitril<sup>[16]</sup> und Tetrafluoräthylen<sup>[16, 73]</sup> wurden feste, polymere Produkte erhalten. In einer neueren Untersuchung konnten auch zwei monomere Produkte – 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-disilacyclobutan und -hexan – bei der Reaktion mit Äthylen identifiziert werden<sup>[73]</sup>.

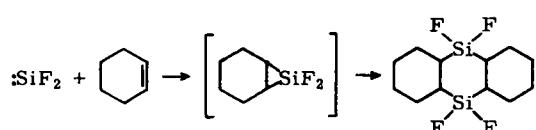
[73] J. C. Thompson, P. L. Timms u. J. L. Margrave, Chem. Commun. 1966, 566.



Die Reaktion von Difluorsilylen mit Trifluoräthylen lieferte mehrere Vinylsilanderivate<sup>[73]</sup>. Die Bildung dieser Produkte kann durch eine Einschiebung in die

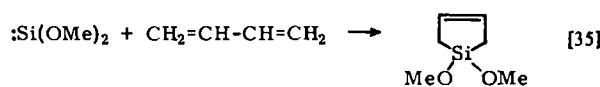
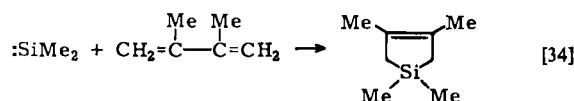


C-F-Bindung gedeutet werden (vgl. Abschnitt 4.2), ebensogut aber auch durch eine Isomerisierung eines intermediären Silacyclop propane. Die Reaktion von Difluorsilylen mit Cyclohexen ist gründlich untersucht worden<sup>[74]</sup>; auch hier kann die Bildung der Produkte

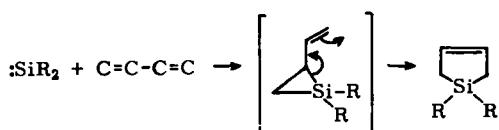


aus der Dimerisierung eines Silacyclop propane verstanden werden.

Konjugierte Olefine, z. B. Butadiene, sind ebenfalls als Abfangreagentien verwendet worden. Difluorsilylen und 2,3-Dimethylbutadien gaben nur feste polymere Produkte<sup>[16]</sup>. Mit Silylenen, die durch Pyrolyse von Alkoxydisilanen und von 7-Silanorbornadienen erzeugt worden waren, wurden jedoch Silacyclop entene erhalten. Wie die Alkine konkurrieren auch

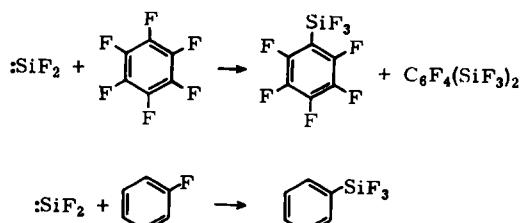


die Diene erfolgreich mit den Alkoxydisilanen um die Silylene. Formal ist das Silacyclop enten ein Produkt der 1,4-Addition des Silylens, doch spricht manches für die intermediäre Bildung und thermische Isomerisierung eines vinylsubstituierten Silacyclop propane<sup>[34]</sup>.

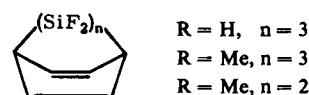


[74] A. G. MacDiarmid u. F. M. Rabel, unveröffentlicht.

Pyrolytisch erzeugtes Dimethylsilylen wird von einfachen aromatischen Verbindungen nicht abgefangen<sup>[35, 40, 42]</sup>. Dagegen sind aus Cokondensaten von Difluorsilylen mit Benzol oder Fluorbenzolen mehrere Derivate isoliert worden<sup>[75]</sup>.

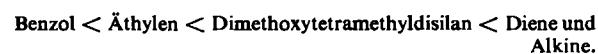


Die Reaktion mit Benzol oder Toluol nimmt einen anderen Verlauf und ergibt Strukturen des Typs



#### 4.4. Relative Reaktivitäten

Das Auffangen von Silylenen, die durch Pyrolyse von Methoxydisilanen erzeugt wurden, gewährt Aufschluß über die relative Reaktivität eines Auffangreagens, das ja stets mit dem Ausgangs-Disilan um das Silylen konkurriert muß. Diese und ähnliche Experimente mit 7-Silanorbornadienen zeigen, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe und Benzol ziemlich inert sind und nicht mit der Polymerisation des Silylens konkurrieren können. Äthylen reagiert mit dem Silylen, aber kann nicht mit dem Disilan konkurrieren. Acetylene und konjugierte Diene sind gegenüber Dimethylsilylen reaktiver als Methoxydisilan. Es ergibt sich also die folgende Reaktivitätsordnung gegenüber Dimethylsilylen:



#### 5. Intermediäres Auftreten von Silylenen bei anderen siliciumorganischen Reaktionen

Zusätzlich zu den oben diskutierten ist eine Anzahl siliciumorganischer Reaktionen bekannt, bei denen formal eine  $\text{R}_2\text{Si}$ -Gruppe übertragen wird. Obgleich einige dieser Reaktionen mit denen zur Silylenerzeugung nahe verwandt sind und unter der Annahme von Silylen-Zwischenverbindungen gedeutet worden sind, weisen die derzeitigen Untersuchungsergebnisse auf andere Mechanismen. In einigen Fällen sind sogar die intermediären „Silylenoid-Verbindungen“<sup>[76]</sup> unwahrscheinlich.

[75] P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent u. J. L. Margrave, J. Amer. chem. Soc. 88, 940 (1966).

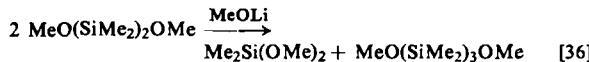
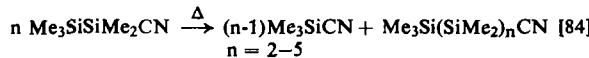
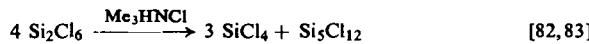
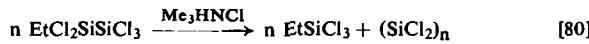
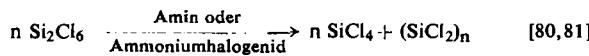
[76] Die dem „Carbenoid“<sup>[77, 78]</sup> analoge Bezeichnung „Silylenoid“ wird für die Gesamtheit der Zwischenverbindungen vorgeschlagen, die qualitativ ähnliche Reaktionen wie die Silylene zeigen, ohne unbedingt freie zweiwertige Siliciumverbindungen sein zu müssen.

[77] G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964).

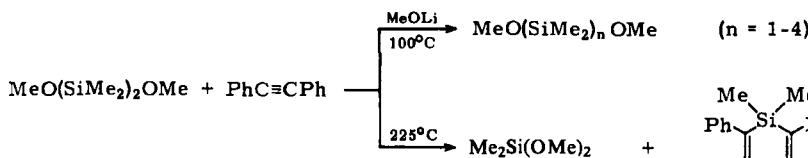
[78] G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

## 5.1. Katalytische Disproportionierung von Polysilanen

Man kennt eine Anzahl base-katalysierter Disproportionierungsreaktionen substituierter Polysilane<sup>[79]</sup>.



Für einige dieser Reaktionen<sup>[5]</sup>, die formal den thermischen Disproportionierungen ähnlich sind (Abschnitt 2.2), wurden Silylen-Zwischenverbindungen vorgeschlagen. Es gibt gegenwärtig keine direkten Hinweise, die diese Annahme bestätigen würden, und die einzige diesbezügliche Untersuchung weist auf einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Während bei der Thermolyse von 1,2-Dimethoxytetramethylsilan in Gegenwart von Diphenylacetylen ein Disilacyclohexadien-Derivat entsteht, wird bei der base-katalysierten Reaktion dieses Disilans keine solche Verbindung erhalten<sup>[34c]</sup>.



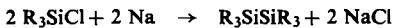
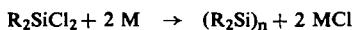
Diese base-katalysierten Reaktionen können als eine Silicium-Silicium (SiSi)- und Silicium-Ligand (SiL)-Umordnung nach dem Schema<sup>[36, 79, 85]</sup>



gedeutet werden.

## 5.2. Reaktion von $\text{R}_2\text{SiX}_2$ mit Metallen

Die überzeugendsten Hinweise auf das Dimethylsilylen stammen aus der Reaktion von Dichlordinethylsilan mit Kalium in der Gasphase<sup>[29]</sup> (Abschnitt 2.1). Die Reaktion von Alkalimetallen mit Dihalogendiorganosilanen in kondensierter Phase ist komplizierter. In Lösungsmitteln bilden sie Polysilane<sup>[79, 86]</sup>, und eine ähnliche, langsamere Reaktion wird bei Halogenetriorganosilanen beobachtet<sup>[79, 86]</sup>.



[79] M. Kumada u. K. Tamao, *Advances organometallic Chem.* 6, 19 (1968).

[80] C. J. Wilkins, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 3409.

[81] G. D. Cooper u. A. R. Gilbert, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5042 (1960).

[82] G. Urry, *J. inorg. nuclear Chem.* 26, 409 (1964).

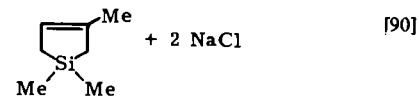
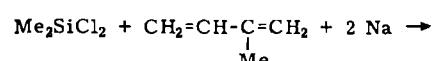
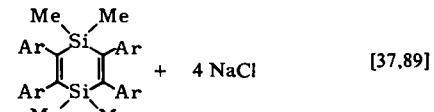
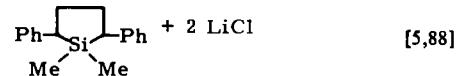
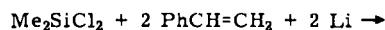
[83] E. Wiberg u. A. Neumaier, *Angew. Chem.* 74, 514 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 517 (1962).

[84] J. V. Urenovitch u. A. G. MacDiarmid, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3372 (1963).

[85] Eine Ausnahme könnten die thermisch induzierten Reaktionen der cyansubstituierten Polysilane sein [84].

[86] H. Gilman, W. H. Atwell u. F. K. Cartledge, *Advances organometallic Chem.* 4, 1 (1966); H. Gilman u. G. L. Schwebke, *ibid.* 1, 89 (1964).

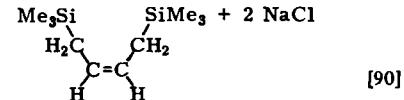
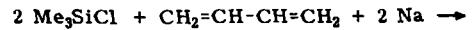
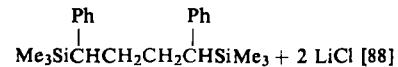
Ein Versuch, Silylen-Zwischenverbindungen bei der Reaktion von Dichlordinphenylsilan und Lithium in Cyclohexen abzufangen, blieb erfolglos<sup>[87]</sup>.



Von speziellem Interesse sind Reaktionen, bei denen aus der Kombination von Alkalimetall, Dichlordinorganosilan und ungesättigter organischer Verbindung organische Produkte

mit der  $\text{R}_2\text{Si}$ -Gruppe hervorgehen. Solche Umsetzungen sind als Beispiele für Synthesen unter Silylen-Mitwirkung angeführt worden<sup>[5]</sup>.

Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß hierbei Silylene auftreten, da fast identische Reaktionen mit einem Chlor-triorganosilan ablaufen.



Es werden kurzlebige metallorganische Verbindungen abgefangen, d.h. es handelt sich um eine „Disilylierung“<sup>[88, 90]</sup>. Ein solches Konzept berücksichtigt die Einflüsse von Stöchiometrie.

[87] H. Gilman u. D. J. Peterson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2389 (1965).

[88] D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer u. A. E. Beay, *J. org. Chemistry* 30, 943 (1965).

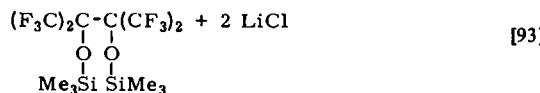
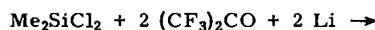
[89] R. West u. R. E. Bailey, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2871 (1963).

[90] D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer u. L. E. Nelson, *J. org. Chemistry* 33, 1975 (1968).

[91] D. R. Weyenberg u. A. E. Beay, unveröffentlicht.

metrie, Lösungsmittel und Metall auf Struktur und Stereochemie der Produkte besser als der Mechanismus mit Silylen-Zwischenverbindungen.

Auch für die verwandte Reaktion mit Hexafluoraceton wurde ursprünglich ein Silylen angenommen<sup>[92]</sup>, doch ist wahrscheinlicher, daß zunächst das Alkalimetall mit dem Keton reagiert<sup>[93,94]</sup>.

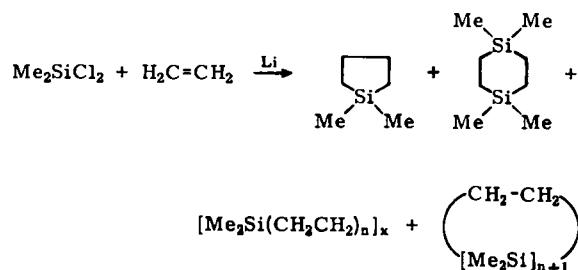


[92] R. A. Braun, J. Amer. chem. Soc. 87, 5516 (1965).

[93] C. L. Frye, R. M. Salinger u. T. J. Patin, J. Amer. chem. Soc. 88, 2343 (1966).

[94] A. F. Janzen, P. E. Rodesiler u. C. J. Willis, Chem. Commun. 1966, 672.

Die entsprechenden Umsetzungen mit Olefinen, die weniger gut mit Alkalimetallen reagieren, könnten allerdings mit einer Reaktion zwischen Chlorsilan und Metall einsetzen. Insbesondere ist die Reaktion von Dimethylchlorsilan, Lithium und Äthylen besser unter der Annahme von Silylen-Zwischenverbindungen.



oder „Silylenoid“-Zwischenverbindungen zu verstehen (Abschnitt 4.3)<sup>[39a]</sup>. Dieser Unsicherheiten wegen ist die Reaktion von Alkalimetallen mit Halogensilanen in aprotischen Lösungsmitteln von nur geringem Wert für die Untersuchung von Silylenen.

Wir danken den Herren Dr. A. G. MacDiarmid, Dr. J. L. Margrave und Dr. P. L. Timms für die Erlaubnis, noch unveröffentlichte Daten benutzen zu dürfen.

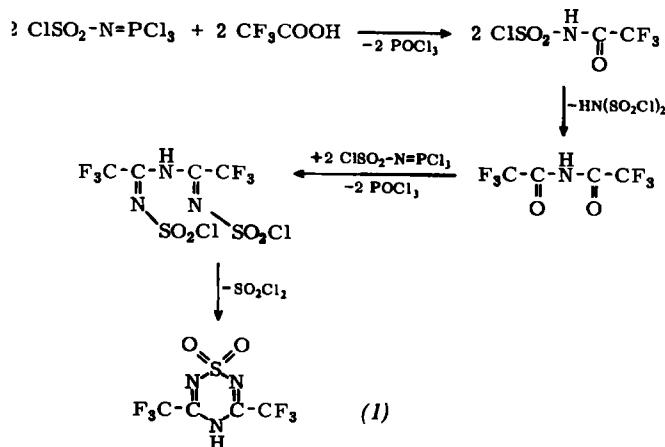
Eingegangen am 8. Juli 1968 [A 702]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

## ZUSCHRIFTEN

### 3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,6-thiatriaza-2,5-cyclohexadien-1,1-dion<sup>[1]</sup>

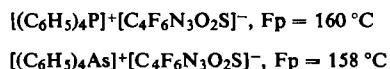
Von H. W. Roesky<sup>[\*]</sup>

*N*-Chlorsulfonyliminotrichlorphosphoran,  $\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ , hergestellt aus Amidoschwefelsäure und Phosphorpentachlorid<sup>[2]</sup>, reagiert mit Trifluoressigsäure zu 3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,6-thiatriaza-2,5-cyclohexadien-1,1-dion (1); als weitere Produkte konnten  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dies läßt auf folgenden Reaktionsablauf schließen:



Die Struktur von (1) wird durch die Elementaranalyse, die  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sowie durch das Massen- und IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht. (1) ist eine bei Raumtemperatur feste, im geschlossenen Rohr farblose, sublimierbare Verbindung, die sich sehr gut in Wasser löst. Aus einer wässrigen Lösung von (1) lassen sich mit Tetraphenylphos-

phonium- und Tetraphenylarsoniumchlorid entsprechende Salze fällen:



Das Massenspektrum von (1) weist neben dem Molekülion bei  $m/e = 269$  (25.5%) Fragmentionen mit  $m/e = 250$  (4.5%; (1)-F) und 205 (75.8%; (1)- $\text{SO}_2$ ) sowie eine Vielzahl mit kleinerer Masse auf.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zeigt ein Singulett bei +73.0 ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerer Standard. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) beobachtet man ein Singulett bei -11.5 ppm gegen TMS als äußerer Standard.

IR-Spektrum (NaCl- und KBr-Bereich):  $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 3100 \text{ cm}^{-1}$ , 1690 st, 1515 st, 1385 m, 1375 sst, 1325 m, 1250 sst, 1170 sst, 792 st, 758 m, 736 s, 682 sst, 597 sst, 568 st  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch aus 1 mol *N*-Chlorsulfonyliminotrichlorphosphoran und 1 mol Trifluoressigsäure wird 24 Std. auf 60 bis 70°C erwärmt. Aus dem breiigen Reaktionsprodukt läßt sich in einer Destillations-Sublimations-Apparatur (Ölpumpenvakuum) (1) isolieren. Die Verbindung wurde zweimal bei 175–180°C/0.05 Torr durch Sublimation gereinigt. Ausbeute: 33.5 g (50%).

Eingegangen am 20. März 1969, ergänzt am 28. Mai 1969 [Z 985]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Roesky  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] 20. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. — 19. Mitteilung: H. W. Roesky u. W. Grosse Böwing, Inorg. nuclear Chem. Letters, im Druck.

[2] A. V. Kirsanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1950, 426; Chem. Abstr. 45, 1503 (1951); Inorg. Syntheses 8, 105 (1966).