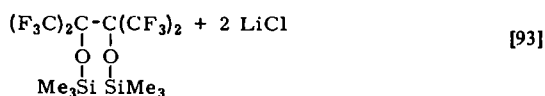
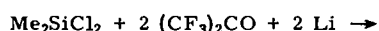


metrie, Lösungsmittel und Metall auf Struktur und Stereochemie der Produkte besser als der Mechanismus mit Silylen-Zwischenverbindungen.

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

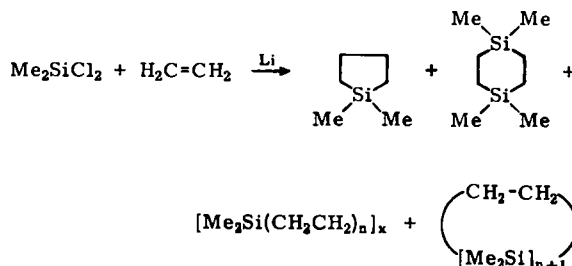


[92] R. A. Braun, J. Amer. chem. Soc. 87, 5516 (1965).

[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-



oder „Silylenoid“-Zwischenverbindungen zu verstehen (Abschnitt 4.3)^[39a]. 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.

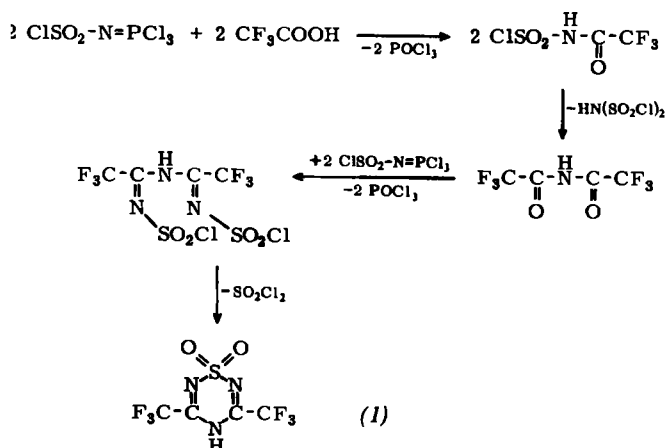
Eingegangen am 8. Juli 1968 [A 702]
Übersetzt von Dr. K. W. Bödeker, Karlsruhe

ZUSCHRIFTEN

3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,6-thiatriaza-2,5-cyclohexadien-1,1-dion^[1]

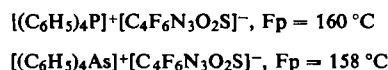
Von H. W. Roesky^[*]

N-Chlorsulfonyliminotrichlorphosphoran, $\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$, hergestellt aus Amidoschwefelsäure und Phosphorpentachlorid^[2], reagiert mit Trifluoressigsäure zu 3,5-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,6-thiatriaza-2,5-cyclohexadien-1,1-dion (1); als weitere Produkte konnten POCl_3 , SO_2Cl_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}F - und ^1H -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 Moleküllion bei $m/e = 269$ (25.5%) Fragmentionen mit $m/e = 250$ (4.5%; (1)-F) und 205 (75.8%; (1)- SO_2) sowie eine Vielzahl mit kleinerer Masse auf.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (CD_3CN) zeigt ein Singulett bei +73.0 ppm gegen CCl_3F als äußerer Standard. Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) beobachtet man ein Singulett bei -11.5 ppm gegen TMS als äußerer Standard.

IR-Spektrum (NaCl- und KBr-Bereich): ≈ 3200 m, ≈ 3100 m, 1690 st, 1515 st, 1385 m, 1375 sst, 1325 m, 1250 sst, 1170 sst, 792 sst, 758 m, 736 s, 682 sst, 597 sst, 568 st 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).