

erste Zone enthält (7a) und (8a), die gelbe zweite Zone (9) und die ebenfalls gelbe dritte Zone (10a). – Die luftstabilen Kristalle von (10a) bzw. (10b) schmelzen bei 168 bzw. 170°C unter Zersetzung, (9) bei 143°C. Die Ausbeuten an (10a) bzw. (10b) betragen 2 bzw. 6%.

Eingegangen am 20. Oktober 1980,  
in geänderter Fassung am 24. März 1981 [Z 911]

- [1] a) L. Knoll, J. Organomet. Chem. 148, C25 (1978); b) 193, 47 (1980).
- [2] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, Z. Naturforsch. B35, 1289 (1980).
- [3] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); b) H. Blau, W. Malisch, Angew. Chem. 92, 1063 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1019 (1980).
- [4] IR,  $\nu_{\text{CO}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: Kristalle (Nujol, KBr) von (2a) 1998 sh, 1962 vs, 1940 s, 1825 w, 1775 s, 1745 s; (2d) 1994 sh, 1973 vs, 1932 s, 1820 m, 1738 vs; (2b) 1998 m, 1952 vs, 1930 s, 1802 sh, 1780 s. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung: 1985 vs, 1943 s, 1782 s (*cis/trans* 3 : 1). –  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ -Werte (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -Lösung, int. TMS, Raumtemperatur): (2a) 10.29 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 4.74 (s, 10H); (2b) 9.54 (s, 2H), 4.77 (s, 10H). – MS,  $m/z$ : (2a) 340 (Molekülion, 16.5%); (2b) 340 (Molekülion, 30%).
- [5] Monokline Kristalle aus Ether/Pentan,  $C_2^5\text{-P}_2/\text{n}$ ,  $a=900.0(12)$ ,  $b=2277.2(22)$ ,  $c=656.7(16)$  pm,  $\beta=103.69(27)$ °,  $Z=4$ ; 752 Reflexe ( $I>3\sigma(J)$ ), vorläufiger  $R$ -Wert 0.098.
- [6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978); W. A. Herrmann, J. Planck, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 103, 63 (1981); W. A. Herrmann, J. Planck, Z. Naturforsch. B85, 680 (1980).
- [7] C. E. Sumner Jr., P. E. Reley, R. E. Davis, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 1752 (1980).
- [8] IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: (10a)  $\nu_{\text{CO}}$  1927 vs, 1867 vs, 1855 vs, 1830 sh,  $\nu_{\text{COCH}_3}$ , 1690 m; (10b)  $\nu_{\text{CO}}$  1922 vs, 1863 vs, 1852 vs, 1830 sh,  $\nu_{\text{COCH}_3}$ , 1690 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, 20°C): (10a) 7.89 (m, 1H), 7.46, 7.32 (m, 13H), 4.34 (s, 5H), 1.89 (s, 3H); (10b) 7.89 (br, 1H), 7.42, 7.30 (m, 13H), 4.16 (d, 4H), 1.96 (s, 3H), 1.92 (s, 3H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.): (10b) 95.92 (br). – MS,  $m/z$ : (10b) 494 (Molekülion, 3.5%); (9) 304 (Molekülion, 100%).
- [9] Tetragonale Kristalle aus Ether/Pentan,  $C_2^2\text{-P}_4$ ,  $a=1003.5(4)$ ,  $c=2392.2(9)$  pm,  $Z=4$ ; 779 Reflexe ( $I>2.5\sigma(J)$ ),  $R_w=0.046$ .

ionische Zwischenstufen entsteht, ist noch ungeklärt. *N*-Alkylimino-schwefeltetrafluoride wie z. B.  $\text{CH}_3\text{NSF}_4^{[3]}$  dimerisieren nicht.

Die farblose Verbindung (1) schmilzt bei 4°C, der Dampfdruck bei 20°C beträgt etwa 7 Torr. Während sie sich in Glasgefäßen bei Raumtemperatur zersetzt, scheint sie in passivierten Metallgefäßen stabil zu sein.

Charakterisiert wurde (1) durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden. Das EI-Massenspektrum (70 eV, kalte Quelle) zeigt neben dem Molekülion bei  $m/z$  314 (36%) die Fragmente  $(M-\text{ClF})^+$  260 (20),  $\text{CINSF}_4^+$  157 (85),  $\text{CINSF}_3^+$  138 (34),  $\text{SF}_3^+$  127 (40),  $\text{NSF}_3^+$  103 (12),  $\text{SF}_2^+$  89 (100). Im FI-Massenspektrum wird neben  $M^+$  auch  $(M-\text{ClF})^+$  gefunden. Die IR- und Raman-Spektren weisen keine Koinzidenzen auf<sup>[4]</sup>, das Molekül ist wahrscheinlich zentrosymmetrisch mit *trans*-Anordnung der beiden Chloratome. Die NMR-Daten sind unter der vereinfachenden Annahme eines  $A_2B_2$ -Spektrums näherungsweise:  $\delta(F_A)=76.1$ ,  $\delta(F_B)=49.4$ ,  $J(AB)=141$  Hz.

#### Arbeitsvorschrift

In einen Monelzylinder werden 22.9 g (0.42 mol) ClF und 21.8 g (0.212 mol)  $\text{NSF}_3$  bei –196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf –78°C, dann auf Raumtemperatur erwärmt (Vorsicht! Bei zu schnellem Erwärmen kommt es zu heftigen Explosionen). Fraktionierende Kondensation (–50, –95, –196°C) im Ölumpenvakuum ergibt in der ersten Kühlgefalle 1.2 g (1) (3.6% Ausbeute) und in der zweiten Falle 5.3 g (2) (11.8%)<sup>[2]</sup>, das geringe Anteile Verunreinigungen<sup>[5]</sup> enthält.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 910]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 79593-52-5 / (2): 22650-46-0 / CIF: 7790-89-8 /  $\text{NSF}_3$ : 15930-75-3.

- [1] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976); F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, ibid. 91, 231 (1979) bzw. 18, 235 (1979); H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönsfelder, Z. Naturforsch. B33, 1072 (1978).
- [2] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1969).
- [3] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
- [4] Allerdings wurden die Spektren in unterschiedlicher Phase aufgenommen [IR (gas): 970 (s), 930 (vw), 889 (vs), 854 (vw), 811 (s), 777 (m), 617 (w), 578 (sh), 568 (m); Raman (flüss.): 665 (m), 611 (w), 536 (w), 463 (w), 369 (vw), 350 (s), 293 (w), 207 (w), 182 (w)].
- [5]  $\text{SF}_3\text{NSF}_4$  und  $(\text{SF}_3)_2\text{NH}$ , die auf anderem Wege besser zugänglich sind (A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht).

#### Cyanierung tertärer Alkylchloride:

#### Eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred T. Reetz und Ioannis Chatziosifidis<sup>[\*]</sup>

Die ambidenten Cyanid-Ionen<sup>[1]</sup> reagieren mit  $S_N2$ -aktiven primären und sekundären Alkylhalogeniden gemäß der Kornblum-Regel<sup>[2]</sup> und dem HSAB-Prinzip<sup>[3]</sup> am C-Atom unter Bildung von Nitrilen<sup>[4]</sup>. Bei tertiären Alkylhalogeniden wird lediglich HX eliminiert<sup>[5]</sup>. Werden  $S_N1$ -Bedingungen gewählt, so findet in einer Ritter-Reaktion *N*-Alkylierung statt<sup>[6]</sup>. Um das klassische Problem der Cyanierung tertiärer Alkylhalogenide [(1) → (3)] dennoch zu lösen, setzten wir diese mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylcyanid<sup>[7]</sup> (2) in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{SnCl}_4$  um.

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. I. Chatziosifidis  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

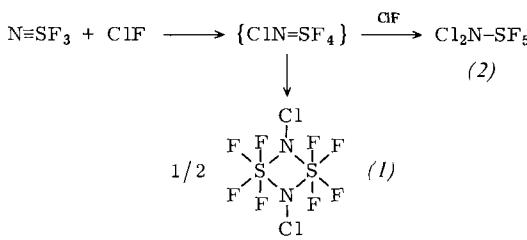
#### Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclodiaza- $\lambda^6$ -thian mit hexakoordiniertem Schwefel<sup>[\*\*]</sup>

Von Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Cyclodiaza- $\lambda^6$ -thiane<sup>[1]</sup> enthalten ausschließlich tetrakoordinierte Schwefelatome. Bei der Umsetzung von  $\text{NSF}_3$  mit ClF konnten wir neben dem als Produkt dieser Reaktion schon beschriebenen<sup>[2]</sup> *N,N*-Dichloramino-schwefelpentafluorid (2) auch das neue Cyclodiaza- $\lambda^6$ -thian (1) mit hexakoordinierten Schwefelatomen isolieren.

Ob der viergliedrige Heterocyclus durch direkte Dimerisierung des *N*-Chlorimino-schwefeltetrafluorids oder über



[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. A. Waterfeld  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.