

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, ν_{CO} [cm^{-1}]: Kristalle (Nujol, KBr) von (2a) 1998 sh, 1962 vs, 1940 s, 1825 w, 1775 s, 1745 s; (2a') 1994 sh, 1973 vs, 1932 s, 1820 m, 1738 vs; (2b) 1998 m, 1952 vs, 1930 s, 1802 sh, 1780 s. In CH_2Cl_2 -Lösung: 1985 vs, 1943 s, 1782 s (cis/trans 3:1). – ^1H -NMR, δ -Werte (300 MHz, 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, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{P}_2$, $n_D^{20} = 1.4900$, $d_4^{20} = 1.2277$, $c = 656.7$ (16) pm, $\beta = 103.69$ (27)°, $Z = 4$; 752 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), 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. B35, 680 (1980).
[7] C. E. Sumner Jr., P. E. Reley, R. E. Davis, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 1752 (1980).
[8] IR [cm^{-1}]: (10a) ν_{CO} 1927 vs, 1867 vs, 1855 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} 1690 m; (10b) ν_{CO} 1922 vs, 1863 vs, 1852 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} 1690 s. – ^1H -NMR (300 MHz, δ -Werte, 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}P -NMR (90 MHz, δ -Werte, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): (10b) 95.92 (br). – MS, m/z : (10b) 494 (Molekülion, 3.5%); (9) 304 (Molekülion, 100%).
[9] Tetragonale Kristalle aus Ether/Pentan, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{P}_4$, $a = 1003.5$ (4), $c = 2392.2$ (9) pm, $Z = 4$; 779 Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), $R_w = 0.046$.

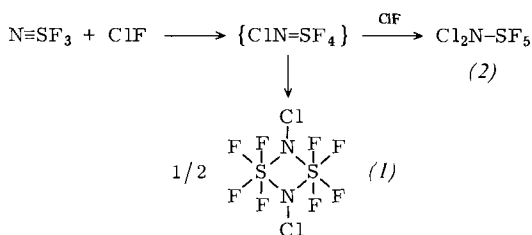
Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclodiazaz- λ^6 -thian mit hexakoordiniertem Schwefel^[**]

Von Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Cyclodiazaz- λ^6 -thiane^[1] enthalten ausschließlich tetrakoordinierte Schwefelatome. Bei der Umsetzung von NSF_3 mit ClF konnten wir neben dem als Produkt dieser Reaktion schon beschriebenen^[2] *N,N*-Dichloramino-schwefelpentafluorid (2) auch das neue Cyclodiazaz- λ^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.

ionische Zwischenstufen entsteht, ist noch ungeklärt. *N*-Alkylimino-schwefeltetrafluoride wie z. B. CH_3NSF_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), CINSF_4^+ 157 (85), CINSF_3^+ 138 (34), SF_5^+ 127 (40), NSF_3^+ 103 (12), SF_3^+ 89 (100). Im FI-Massenspektrum wird neben M^+ auch $(M-\text{ClF})^+$ gefunden. Die IR- und Raman-Spektren weisen keine Koinkidenzen auf^[4], das Molekül ist wahrscheinlich zentrosymmetrisch mit *trans*-Anordnung der beiden Chloratome. Die NMR-Daten sind unter der vereinfachten Annahme eines A_2B_2 -Spektrums näherungsweise: $\delta(\text{F}_A) = 76.1$, $\delta(\text{F}_B) = 49.4$, $J(\text{AB}) = 141$ Hz.

Arbeitsvorschrift

In einen Monelzylinder werden 22.9 g (0.42 mol) ClF und 21.8 g (0.212 mol) 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 Ölpumpenvakuum ergibt in der ersten Kühlfalle 1.2 g (1) (3.6% Ausbeute) und in der zweiten Falle 5.3 g (2) (11.8%)^[2], das geringe Anteile Verunreinigungen^[5] enthält.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 910]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 79593-52-5 / (2): 22650-46-0 / ClF: 7790-89-8 / 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. Schönfelder, 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] SF_3NSF_4 und $(\text{SF}_3)_2\text{NH}$, die auf anderem Wege besser zugänglich sind (A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht).

Cyanierung tertiärer Alkylchloride: Eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen^[**]

Von Manfred T. Reetz und Ioannis Chatziiosifidis^[*]

Die ambidenten Cyanid-Ionen^[1] reagieren mit $\text{S}_{\text{N}}2$ -aktiven primären und sekundären Alkylhalogeniden gemäß der Kornblum-Regel^[2] und dem HSAB-Prinzip^[3] am C-Atom unter Bildung von Nitrilen^[4]. Bei tertiären Alkylhalogeniden wird lediglich HX eliminiert^[5]. Werden $\text{S}_{\text{N}}1$ -Bedingungen gewählt, so findet in einer Ritter-Reaktion *N*-Alkylierung statt^[6]. Um das klassische Problem der Cyanierung tertiärer Alkylhalogenide [(1)→(3)] dennoch zu lösen, setzten wir diese mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylcyanid^[7] (2) in Gegenwart katalytischer Mengen SnCl_4 um.

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

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