

λ^6 -Thiadiazetidinone

Frank-M. Tesky und Rüdiger Mews*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

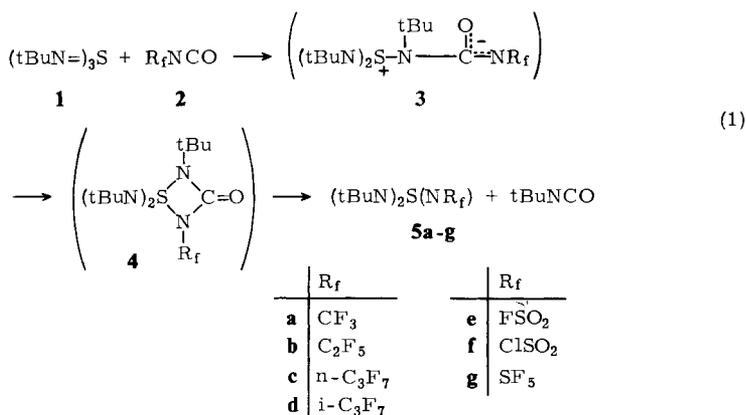
Eingegangen am 15. November 1979

Aus den Schwefeltriimiden $(t\text{BuN})_2\text{S}(\text{NR}_f)$ (**5**) und überschüssigem R_fNCO (**2**) entstehen die λ^6 -Thiadiazetidinone **9**. Reaktionsmechanismen für die Bildung von **9** werden vorgeschlagen und die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse diskutiert.

λ^6 -Thiadiazetidinones

From sulfur triimides $(t\text{BuN})_2\text{S}(\text{NR}_f)$ (**5**) and excess R_fNCO (**2**) λ^6 -thiadiazetidinones **9** are obtained. Reaction mechanisms for the formation of **9** and the properties of this class of compounds are discussed.

Durch die Umsetzung von Tris(*tert*-butylimino)schwefel(VI) (**1**) mit Isocyanaten **2**, die stark elektronenziehende Reste besitzen, gelang uns vor kurzem die Synthese von Bis(*tert*-butylimino)schwefeltriimiden **5**¹⁾.



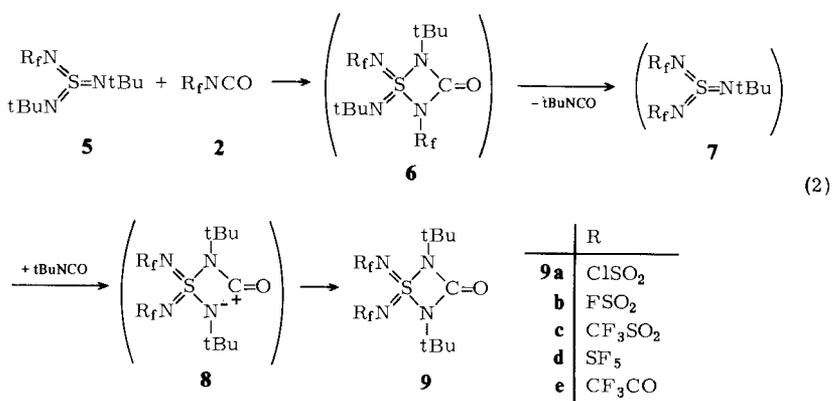
Die als Zwischenprodukte formulierten Betaine **3** und Cycloharnstoffe **4** konnten nicht in Substanz isoliert werden. Nach diesem Reaktionsmechanismus reagiert das Triimid als Nucleophil. Im Gegensatz dazu besitzen die – nur als Zwischenprodukte nachgewiesenen – Sulfene $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$ ²⁾ und Sulfonylimine RNSO_2 ³⁾ elektrophilen Charakter.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Reaktionsverhalten der Triimide **5** untersucht, wie sich der Ersatz einer *tert*-Butylimino-Gruppe durch einen elektronenziehenden Rest

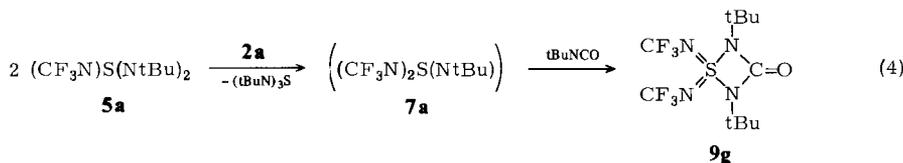
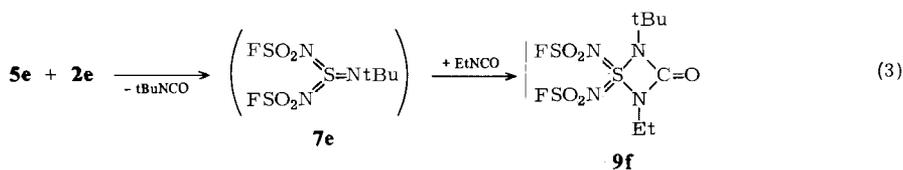
auswirkt, und ob auf einem zu (1) analogen Wege disubstituierte Derivate des Typs $(R_fN)_2S(NtBu)$ darstellbar sind.

Ergebnisse und Diskussion

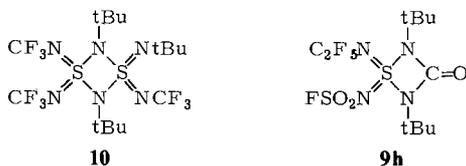
Die Triimide **5** reagieren mit weiterem Isocyanat zu den Thiadiazetidinonen **9**. Das Trifluoracetylderivat **9e** wurde direkt aus **1** und überschüssigem $CF_3C(O)NCO$ gebildet.



Die bisher nicht isolierten Mono-*tert*-butyl-Derivate **7** (mit zwei elektronenziehenden Gruppen) reagieren – im Gegensatz zu **1** und **5** – als Elektrophile. Selbst bei einem großen Überschuß an R_fNCO setzt sich **7** nur mit dem elektrophilen $tBuNCO$ zu dem stabilen Endprodukt **9** um. Als Beweis für das Auftreten von freiem **7** sehen wir die Bildung von **9f** aus **5e** und **2e** in $EtNCO$ als Lösungsmittel an.



Alternativ zu dem in Gl. (2) vorgeschlagenen Mechanismus ist eine Dismutierung von **5** nach **7** denkbar, z. B. gemäß Gl. (4). **9g** bildet sich in 64proz. Ausbeute, wenn die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt und **1** durch überschüssiges **2a** rasch in **5a** umgewandelt wird. Bei Raumtemperatur entsteht aus **5a** und überschüssigem $tBuNCO$ langsam ein Gemisch aus **1**, **10⁴** und **9g**.



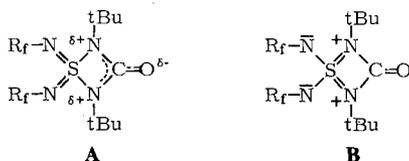
Bei reaktiven Isocyanaten $R_f\text{NCO}$ ($R_f = \text{XSO}_2, \text{SF}_5, \text{CF}_3\text{CO}$) erfolgt also Umsetzung nach Gl. (2), perfluoralkylimino-substituierte Thiadiazetidindione sind über die langsame Dismutierung nach Gl. (4) erhältlich. Erwartungsgemäß entsteht **9h** in glatter Reaktion aus **5b** und **2e**.

Über Thiadiazetidindione ist bisher in der Literatur wenig berichtet worden. Die Bildung von $1\lambda^4, 2, 4$ -Thiadiazetidindinen bei der Umsetzung von Sulfinylimiden RNSO und Schwefeldiimididen RNSNR' mit Isocyanaten⁵⁾, Thioisocyanaten⁶⁾, Carbodiimididen⁷⁾ ist möglich, stabile Vertreter dieser Substanzklasse wurden auf diesem Wege jedoch nicht isoliert. Jedoch entstehen bei der Reaktion von N -Sulfinylsulfonamiden $\text{RSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ mit Carbodiimididen⁸⁾ und Keteniminen⁹⁾ die recht stabilen Derivate **11** und **12**.



Strukturuntersuchungen von solchen Systemen liegen jedoch nicht vor, lediglich von **9b** haben wir das durch Röntgenstrukturuntersuchung gewonnene Molekülbild publiziert¹⁰⁾.

Der Vierring ist eben, auch die beiden zentralen C-Atome der *tert*-Butylgruppen liegen in der Ringebene. Die trigonal planare Struktur der Stickstoffatome deutet auf eine Bindungsbeteiligung der freien Elektronenpaare hin. Der endocyclische CN-Abstand ist gegenüber dem exocyclischen CN-Abstand erheblich verkürzt, die Bindung zum Ketokohlenstoff besitzt Mehrfachbindungscharakter. Die Bindungsverhältnisse in diesem cyclischen Harnstoff können, wie beim Harnstoff selbst, durch die Grenzstruktur **A** beschrieben werden.



In **9b** ist der CN-Doppelbindungscharakter nicht so stark ausgeprägt wie im Harnstoff¹¹⁾ ($d(\text{CN})$ 1.33 Å, $d(\text{CO})$ 1.27 Å).

Daß die Grenzstruktur **B** keine große Bedeutung besitzen dürfte, läßt sich aus dem wesentlich längeren endocyclischen SN-Abstand, verglichen mit $d(\text{SN})$ (exocyclisch), schließen. Der SN-Abstand im Ring liegt mit 1.65 Å in einem Bereich, der für stabile viergliedrige Thiazin-Ringe charakteristisch zu sein scheint (z. B. S_2N_2 1.65 Å¹²⁾; $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot 2 \text{SbCl}_5$ 1.62 Å¹³⁾; Cyclodiazaz- λ^6 -thiane 1.67–1.68 Å⁴⁾).

Wie aufgrund des recht kurzen CO-Abstandes erwartet, beobachtet man $\nu(\text{CO})$ bei sehr hohen Wellenzahlen (s. Tab. 1).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **9a**–**h** (in CH_2Cl_2)

	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$		$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
9a	1842	1.65	9f	1865	1.65
9b	1840	1.65	9h	1835	1.58
9c	1840	1.63	9e	1840	1.51
9d	1830	1.65	9g	1835	1.51

Wie bei Thiazetidionon-*S*-oxiden¹⁴⁾ und -*S,S*-dioxiden^{14a)} findet man die CO-Valenzschwingung nahe 1800 cm^{-1} , hier bei den *N,N'*-Di-*tert*-butylthiadiazetidinen **9a**–**e**, **g**, **h** sogar im Bereich 1830 – 1842 cm^{-1} . Stickstoffgebundene Substituenten mit einem geringeren + I-Effekt (in **9f** ist eine *tert*-Butylgruppe durch einen Ethylrest ersetzt) bewirken eine weitere Verschiebung nach höheren Wellenzahlen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die chemische Verschiebung der *tert*-Butylgruppen abhängig von dem – I-Effekt der Substituenten. Bei den Sulfonyl- bzw. Pentafluorsulfonyl-derivaten liegt δ_{H} bei + 1.65, bei den Perfluoralkylderivaten bei 1.51. Für das gemischte Fluorsulfonyl-Perfluorethyl-Derivat **9h** findet man mit $\delta = 1.58$ exakt das arithmetische Mittel.

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

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – ^{19}F - bzw. $^1\text{H-NMR}$: Bruker E 60 (CFCl_3 bzw. TMS int. Stand., Solvens CH_2Cl_2). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Die Ausgangsverbindungen **1**¹⁵⁾, **5**¹⁾, FSO_2NCO ¹⁶⁾, SF_5NCO ¹⁷⁾, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ ¹⁸⁾, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ ¹⁹⁾, CF_3NCO ^{20a)} und $\text{C}_2\text{F}_5\text{NCO}$ ^{20b)} wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

2,4-Di-*tert*-butyl-1,1-bis(chlorsulfonylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9a): Zu 8.2 mmol (2.0 g) **1**, in 120 ml *n*-Pentan gelöst, wird bei $+10^\circ\text{C}$ unter Rühren die Lösung von 17 mmol ClSO_2NCO in 70 ml *n*-Pentan getropft. Nach 12 h dekantiert man von dem an der Kolbenwand haftenden Polymeren, kühlt die Lösung auf -50°C und filtriert das ausgefallene Produkt unter Stickstoff ab. Ausb. 0.84 g (24%), Schmp. 90°C .

MS (70 eV): $m/e = 428$ (2.0%, M^+), 413 (13.8, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 357 (50.0), 321 (20), 314 (7.0, $[\text{M} - 2\text{tBu}]^+$), 201 (6.3), 120 (8.6), 102 (18.7), 84 (81.0, Me_2CNCO^+), 64 (62.0, SO_2^+), 57 (100, $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$). – IR (KBr/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2870 vw, 1842 s, 1460 m, 1400 sh, 1375 w, 1260 w, 1220 m, 1170 s, 1100 vs, 965 s, 820 s, 795 s, 715 s, 700 s, 600 vs, 580 vw, 555 w, 545 w, 470 s, 415 w, 392 m, 370 cm^{-1} w. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.65$ (s, tBu).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$ (429.4) Ber. C 25.18 H 4.23 Cl 16.51 N 13.05 S 22.4
Gef. C 25.0 H 4.2 Cl 16.7 N 13.1 S 22.7

2,4-Di-*tert*-butyl-1,1-bis(fluorsulfonylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9b): In einer Steckfalle werden 8.2 mmol (2.0 g) **1** in ca. 10 ml *n*-Pentan gelöst, dann bei -196°C etwa 20 mmol FSO_2NCO hinzukondensiert. Innerhalb von 36 h erwärmt man unter Rühren von -60 auf $+10^\circ\text{C}$. Lösungsmittel und leichtflüchtige Produkte werden bei 10 Torr abgezogen, der verbleibende Rest wird bei 50 – 55°C Ölbadtemperatur i. Vak. sublimiert. Ausb. 2.76 g (85%), Schmp. 126°C , Zers.-P. 131°C .

MS (70 eV) (EI): $m/e = 396$ (2.26%, M^+), 381 (39.0, $[M - CH_3]^+$), 325 (39.9), 305 (7.5), 282 (7.5, $[M - 2 tBu]^+$), 185 (6.8), 120 (6.8), 102 (12.8), 84 (61.6, $Me_2CNC O^+$), 76 (21.0), 64 (45.1, SO_2^+), 57 (100, $C(CH_3)_3^+$). – (FI): $m/e = 396$ (100%, M^+), 381 (10.5, $[M - CH_3]^+$), 376 (48.6, $[M - HF]^+$), 366 (52.5, $[M - 2 (CH_3)]^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2870 vw, 1840 s, 1420 m, 1400 w, 1370 m, 1260 m, 1235 sh, 1210 s, 1160 vs, 1065 w, 970 m, 845 m, 800 vs, 775 vs, 742 w, 715 vw, 615 vw, 600 vw, 585 vw, 540 w, 505 m, 470 cm^{-1} vw. – 1H -NMR: $\delta = 1.65$ (s, tBu). – ^{19}F -NMR: $\delta = 60.7$ (s).

$C_9H_{18}F_2N_4O_5S_3$ (396.5) Ber. C 27.27 H 4.55 F 9.58 N 14.13 S 24.28
Gef. C 27.3 H 4.3 F 9.7 N 14.1 S 24.4

2,4-Di-tert-butyl-1,1-bis(trifluormethylsulfonylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9c): In einer Steckfalle werden 4.1 mmol (1.0 g) **1** in ca. 5 ml n-Pentan gelöst, dann bei $-196^\circ C$ etwa 15 mmol CF_3SO_2NCO hinzukondensiert. Innerhalb von 36 h erwärmt man unter Rühren von $-60^\circ C$ auf Raumtemp. Man dekantiert von dem unlöslichen Polymeren, zieht die leichtflüchtigen Produkte und das Lösungsmittel bei 2 Torr ab und nimmt den verbleibenden Rest in n-Pentan auf. Daraus scheiden sich nach einigen Tagen bei $-15^\circ C$ farblose Kristalle ab. Ausb. 0.80 g (39.5%), Schmp. $79^\circ C$, Zers.-P. $100^\circ C$.

MS (70 eV): $m/e = 496$ (1.75%, M^+), 481 (29.6, $[M - CH_3]^+$), 424 (100, $[M - CH_3, -C_4H_8]^+$), 382 (33.4, $[M - 2 tBu]^+$), 268 (10.5), 235 (18.1), 203 (12.3), 188 (22.8), 102 (61.3), 84 (84.3, $Me_2CNC O^+$), 80 (79.0), 76 (38.0), 70 (46.7), 69 (90.5, CF_3^+), 64 (68.0, SO_2^+), 57 (94.0, $C(CH_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2990 w, 2940 vw, 2880 vw, 1840 vs, 1465 w, 1380 vs, 1260 sh, 1212 s, 1170 sh, 1112 s, 965 m, 825 w, 780 m, 770 w, 720 m, 630 s, 565 w, 530 cm^{-1} w. – 1H -NMR: $\delta = 1.63$ (s, tBu). – ^{19}F -NMR: $\delta = -78.1$ (s).

$C_{11}H_{18}F_6N_4O_5S_3$ (496.5) Ber. C 26.62 H 3.62 F 22.99 N 11.28 S 19.38
Gef. C 26.7 H 3.7 F 22.9 N 11.3 S 19.1

2,4-Di-tert-butyl-1,1-bis(pentafluorsulfanylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9d): Analog zur Darstellung von **9c** erfolgt die Umsetzung mit SF_5NCO . Nach 16 h wird 3 h auf $40^\circ C$ erwärmt. Die leichtflüchtigen Produkte werden dann bei 2 Torr abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen. Bei $-10^\circ C$ kristallisiert das Produkt aus. Ausb. 0.60 g (30%), Schmp. $62^\circ C$.

MS (70 eV): $m/e = 485$ (4.5%, M^+), 470 (40.4, $[M - CH_3]^+$), 414 (28.8, $[M - CH_3, -C_4H_8]^+$), 393 (16.7), 371 (100, $[M - 2 tBu]^+$), 312 (15.4), 230 (14.7), 127 (37.8, SF_5^+), 117 (7.7, $tBuNSN^+$), 103 (43.6, $tBuNS^+$), 89 (63.5, SF_3^+), 84 (92.9, $Me_2CNC O^+$), 76 (32.0), 74 (21.8), 70 (29.5, SF_2^+), 57 (100, $C(CH_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2870 vw, 1830 s, 1420 s, 1400 w, 1370 s, 1300 sh, 1255 sh, 1235 s, 1205 s, 1190 vw, 1115 w, 1065 w, 970 m, 885 vw, 880 vs, 843 vs, 820 vs, 740 w, 715 m, 675 m, 635 w, 600 s, 585 s, 575 s, 560 m, 515 m, 435 vw, 400 cm^{-1} vw. – 1H -NMR: $\delta = 1.65$ (s, tBu). – ^{19}F -NMR: $\delta = 83.65$ (A), 81.88 (B) ($J_{AB} = 160.9$ Hz).

$C_9H_{18}F_{10}N_4OS_3$ (485.3) Ber. C 22.46 H 3.74 F 39.15 N 11.54 S 19.82
Gef. C 22.5 H 3.8 F 39.5 N 11.6 S 19.4

2,4-Di-tert-butyl-1,1-bis(trifluoracetyl-*limino*)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9e): Analog zur Darstellung von **9c** erfolgt die Umsetzung mit $CF_3C(O)NCO$. Das Reaktionsgemisch läßt man nur bis $+15^\circ C$ erwärmen. Die leichtflüchtigen Anteile werden bei 2 Torr abgezogen, der verbleibende Rest wird in n-Pentan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert bei $+5^\circ C$ aus. Es wird zweimal aus n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (7.2%), Schmp. $89^\circ C$, Zers.-P. $126^\circ C$.

MS (70 eV): $m/e = 424$ (0.5%, M^+), 409 (13.6, $[M - CH_3]^+$), 367 (1.5, $[M - tBu]^+$), 353 (96.1, $[M - CH_3, -C_4H_8]^+$), 311 (47.6, $[M - tBu, -C_4H_8]^+$), 244 (30.1), 104 (21.3, $tBuNSH^+$), 84 (99.0, $Me_2CNC O^+$), 76 (34.0), 74 (15.5), 69 (71.8, CF_3^+), 57 (100, $C(CH_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2880 vw, 1840 vs, 1720 vs, 1700 vs, 1465 w, 1400 vw, 1365 m,

1340 vw, 1220 vs, 1165 vs, 1150 vs, 1050 m, 980 m, 930 w, 920 w, 850 s, 800 w, 770 m, 725 s, 710 m, 630 m, 530 w, 515 vw, 485 m, 425 m, 415 cm^{-1} vw. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.51$ (s, tBu). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -77.2$ (s).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (424.4) Ber. C 36.79 H 4.28 F 26.86 N 13.2 S 7.56
Gef. C 36.6 H 4.2 F 26.9 N 13.1 S 7.7

2-tert-Butyl-4-ethyl-1,1-bis(fluorsulfonylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9f): In einer Steckfalle werden zu 3.0 mmol (0.81 g) **5e** in 5 ml n-Pentan bei -196°C 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ und 6.2 mmol FSO_2NCO kondensiert. Innerhalb von 36 h erwärmt man unter Rühren von -60°C auf Raumtemp. Von dem unlöslichen Polymeren wird dekantiert. Die leichtflüchtigen Produkte werden abgezogen. Der verbleibende Rest wird in n-Pentan aufgenommen und umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (45%), Schmp. 66°C .

MS (70 eV): $m/e = 368$ (0.4%, M^+), 353 (70.8, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 282 (47.4, $[\text{M} - \text{tBu}, - \text{C}_2\text{H}_5]^+$), 84 (72.3, Me_2CNCO^+), 71 (27.0, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}^+$), 64 (54.7, SO_2^+), 57 (83.9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2982 w, 2940 vw, 2880 vw, 1865 vs, 1825 sh, 1465 w, 1425 w, 1365 m, 1220 vs, 1155 vs, 1130 vs, 1050 w, 985 s, 955 s, 830 sh, 815 vs, 775 s, 750 s, 710 m, 625 s, 600 sh, 545 w, 515 m, 500 w, 440 cm^{-1} w. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.65$ (s, tBu), 1.46 (t, CH_3), 3.69 (q, CH_2) ($J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 60.16$ (s).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$ (368.4) Ber. C 22.82 H 3.83 F 10.31 N 15.21 S 26.11
Gef. C 22.3 H 3.9 F 10.5 N 15.3 S 25.6

2,4-Di-tert-butyl-1,1-bis(trifluormethylimino)-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9g): In einer Steckfalle werden zu 2.3 mmol (0.60 g) **5a**, in 5 ml Diethylether gelöst, bei -196°C 5.0 g tBuNCO und 2.4 mmol (0.27 g) CF_3NCO kondensiert. Unter Rühren erwärmt man auf Raumtemp. und danach 10 h auf 50°C . Die leichtflüchtigen Produkte werden bei 2 Torr abgezogen. Der Rückstand wird bei $50 - 60^\circ\text{C}$ Ölbadtemp. i. Ölpumpenvak. sublimiert. Ausb. 0.55 g (64%), Schmp. 77°C .

MS (70 eV): $m/e = 368$ (10.5%, M^+), 353 (33.3, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 297 (96.2, $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{C}_4\text{H}_8]^+$), 277 (18.1), 254 (53.3, $[\text{M} - 2\text{ tBu}]^+$), 74 (8.6), 69 (12.4, CF_3^+), 57 (100, $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2880 vw, 1835 vs, 1430 w, 1400 vw, 1365 s, 1320 s, 1300 vs, 1265 sh, 1235 m, 1200 sh, 1180 vs, 1140 vs, 1135 s, 1100 sh, 960 s, 925 w, 825 s, 802 s, 725 s, 700 s, 635 w, 610 w, 570 s, 505 m, 445 cm^{-1} w. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.51$ (s, tBu). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -46.6$ (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$ (368.3) Ber. C 35.87 H 4.93 F 30.95 N 15.21 S 8.70
Gef. C 36.0 H 4.9 F 30.6 N 15.3 S 8.8

2,4-Di-tert-butyl-1-fluorsulfonylimino-1-pentafluorethylimino-1 λ^6 ,2,4-thiadiazetid-3-on (9h): In einer Steckfalle werden zu 3.25 mmol (1.0 g) **5b**, in 6 ml n-Pentan gelöst, bei -196°C 4.0 mmol (0.50 g) FSO_2NCO kondensiert. Unter Rühren wird innerhalb 36 h von -60°C auf Raumtemp. erwärmt. Die niedrigsiedenden Produkte werden bei 2 Torr abgezogen, der Rest wird in n-Pentan aufgenommen. Bei 0°C kristallisiert **9h** aus. Ausb. 0.91 g (63%), Schmp. 62°C .

MS (70 eV): $m/e = 432$ (0.7%, M^+), 417 (4.3, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 361 (34.1, $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{C}_4\text{H}_8]^+$), 148 (5.1), 119 (1.8, C_2F_5^+), 104 (5.1, tBuNSH $^+$), 99 (4.3, tBuNCO $^+$), 84 (76.1, Me_2CNCO^+), 76 (22.4), 74 (21.0), 69 (31.9, CF_3^+), 64 (37.7, SO_2^+), 57 (100, $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$). – IR (Kel-F/Nujol): 2980 w, 2940 vw, 2880 vw, 1835 vs, 1420 m, 1400 vw, 1360 m, 1280 vs, 1255 vw, 1210 vs, 1170 vs, 1110 vs, 1095 vw, 1030 s, 960 s, 930 vw, 830 s, 810 vw, 785 m, 760 m, 710 m, 635 m, 600 m, 535 m, 500 m, 490 m, 460 m, 440 vw, 415 cm^{-1} vw. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.58$ (s, tBu). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 58.6$ (s, SO_2F), -87.3 (s, CF_3), -87.6 (s, CF_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ (432.4) Ber. C 30.55 H 4.20 F 26.36 N 12.96 S 14.83
Gef. C 30.0 H 4.3 F 25.7 N 13.0 S 15.2

Literatur

- 1) F. M. Tesky und R. Mews, Chem. Ber. **113**, 2183 (1980).
- 2) Z. B. J. F. King, Acc. Chem. Res. **8**, 10 (1975).
- 3) R. Appel und R. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. **327**, 114 (1964); R. Appel und R. Helwerth, Angew. Chem. **79**, 937 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 952 (1967); G. M. Atkins jr. und E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6135 (1972); B. Weinstein und H. H. Chang, Tetrahedron Lett. **1974**, 901; H. Quast und F. Kees, Angew. Chem. **86**, 816 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 742 (1974); K. D. Schmidt, R. Mews und O. Glemser, Angew. Chem. **88**, 646 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 614 (1976); H. W. Roesky und M. Aramaki, Angew. Chem. **90**, 127 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 129 (1978); H. W. Roesky, M. Aramaki und L. Schönfelder, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1072 (1978).
- 4) F. M. Tesky, R. Mews und B. Krebs, Angew. Chem. **91**, 231 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 235 (1979).
- 5) T. Minami, H. Miki und T. Agawa, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 1831 (1967).
- 6) T. Minami und T. Agawa, Tetrahedron Lett. **1968**, 2651.
- 7) H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3484 (1972).
- 8) T. Minami, M. Fukuda, M. Abe und T. Agawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2156 (1973).
- 9) T. Minami, F. Takimoto und T. Agawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 3259 (1975).
- 10) F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs und R. Udupa, Angew. Chem. **90**, 722 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 677 (1978).
- 11) P. Vaughan und J. Donohue, Acta Crystallogr. **5**, 530 (1952).
- 12) M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran und J. Kleppinger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3844 (1976).
- 13) R. L. Patton und K. N. Raymond, Inorg. Chem. **8**, 2426 (1969).
- 14) H. Beecken und F. Kork, Tetrahedron **18**, 1527 (1962). – ^{14a)} B. J. R. Nicolaus, E. Bellasio und E. Testa, Helv. Chim. Acta **45**, 717 (1962).
- 15) F. M. Tesky, R. Mews und O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. **452**, 103 (1979).
- 16) H. W. Roesky und A. Hoff, Chem. Ber. **101**, 162 (1968).
- 17) United States Atomic Energy Commission (Erf. A. F. Clifford, T. C. Rhyne und J. W. Thompson), US-Pat. 3666784 (30. Mai 1972) [Chem. Abstr. **77**, 100776r (1972)].
- 18) E. Behrend und A. Haas, J. Fluorine Chem. **4**, 83 (1974).
- 19) G. H. Sprenger, K. J. Wright und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **12**, 2890 (1973).
- 20) ^{20a)} W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **109**, 1491 (1976). – ^{20b)} Entsprechend Vorschrift ^{20a)} aus C₂F₅C(O)Cl und Me₃SiN₃ dargestellt.