

Komplexbildung durch alkylierende oder arylierende metallorganische Verbindungen

Herbert W. Roesky* und Lothar Schönfelder

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

Eingegangen am 25. August 1981

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ (**1**) reagiert mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ und den Übergangsmetallderivaten $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ unter Bildung der 1:1-Addukte **2a**, **b** und **4a–c**. Mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ beobachtet man eine Addition an beide Doppelbindungen unter Ausbildung eines viergliedrigen Ringes **3**. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{CH}_3$ und $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -**(4)** reagieren mit $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ zu den Produkten **5a–c**. Aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ entsteht **4a** unter SO_2 -Eliminierung, während $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{Cl}_2$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ unter Substitution der Chloratome zu **6** reagiert. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ gibt mit **1** unter CO -Eliminierung **7**. Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang diskutiert.

Formation of Complexes by Alkylating or Arylating Metalorganic Compounds

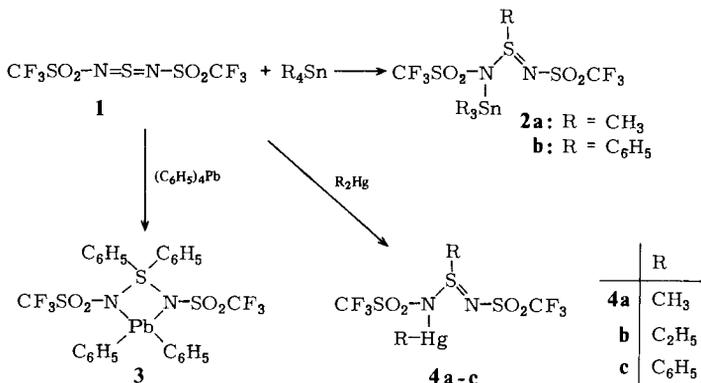
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ (**1**) reacts with $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$, and the transition metal derivatives $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$, and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ to form the 1:1 adducts **2a**, **b** and **4a–c**. However, with $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ an addition to both double bonds was observed with formation of a four-membered ring **3**. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{CH}_3$ and $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -**(4)** react with $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ to yield **5a–c**. From $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ **4a** results under elimination of SO_2 , while reaction of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{Cl}_2$ with $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ leads to substitution of the chlorine atoms to yield **6**. $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ reacts with **1** with elimination of CO to give **7**. The compounds are characterized spectroscopically. The results are discussed in connection.

Die Umsetzung von *N,N*-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonamid mit überschüssigem Schwefeldichlorid führt in hoher Ausbeute zu *N,N'*-Bis(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(trimethylstannyl)methansulfonamidin (**2a**)^{1–3}. **2a** wurde anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert²⁾. Für uns ergaben sich daraus folgende Fragen:

1. Kann diese Verbindung durch direkte Addition von Tetramethylzinn an das Schwefeldiimid **1** dargestellt werden?
2. Welche metallorganischen Verbindungen addieren an die $\text{S}=\text{N}$ -Bindung?
3. Welche Rolle spielen die Substituenten an den Stickstoffatomen der $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$ Gruppe?
4. Gelingen auch Additionen an die zweite $\text{S}=\text{N}$ -Bindung?

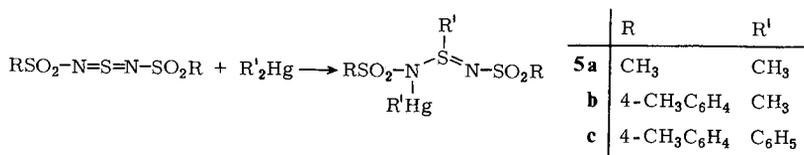
Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir **1** mit Tetramethylzinn umgesetzt. **2a** entsteht dabei in quantitativer Ausbeute. IR- und NMR-Spektren stimmen mit den Anga-

ben in der Literatur³⁾ überein. Auch Tetraphenylzinn reagiert mit dem Schwefeldiimid zum 1:1-Addukt **2b**, das sich in feuchter Luft zersetzt. Im Gegensatz dazu konnte mit $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ keine Reaktion beobachtet werden. Verbindungen der übrigen Elemente der 4. Hauptgruppe verhalten sich unterschiedlich: Während $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ in unübersichtlicher Weise reagiert, nehmen wir für das Additionsprodukt mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ einen viergliedrigen Ring **3** an.

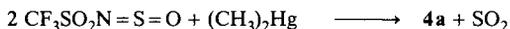


Weiterhin interessierte uns, ob diese Reaktionen auch mit Verbindungen der Übergangsmetalle möglich sind. Mit Quecksilberverbindungen R_2Hg entstehen **4a - c**, kristalline, farblose Verbindungen, die in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und Acetonitril löslich sind und ohne Zersetzung daraus umkristallisiert werden können. Versuche, in **4a** die am Quecksilber gebundene Methylgruppe durch Umsetzen mit überschüssigem **1** zur Reaktion zu bringen, waren nicht erfolgreich. Es ließ sich kein weiteres Dimethylquecksilber an die verbliebene S=N-Bindung addieren. Auch Methylquecksilberchlorid addiert sich nicht an **1**.

Ersetzt man in **1** die stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe durch den Methyl- oder Tolyrest, so erhält man mit Quecksilberorganylen ebenfalls Additionsprodukte an nur einer Schwefel-Stickstoff-Bindung. **5a - c** sind farblose kristalline Festkörper, die an trockener Luft stabil sind.



Schwefeldiimide, die anstelle der RSO_2 -Gruppe Pentafluorphenyl-, Trimethylsilyl- oder *tert*-Butylreste tragen, reagieren mit Quecksilberorganylen unter den angegebenen Bedingungen nicht. Versuche, Metallkomplexe auch durch Reaktion von Schwefeloxidimiden zu erhalten, führten beispielsweise unter Schwefeldioxid-Eliminierung zu **4a**.



senspektrums die analoge Struktur an. Die für **A** charakteristischen Bruchstücke $m/e = 351$ (14%, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 187 (61, $\text{SO}_2\text{NSC}_6\text{H}_5$) und 109 (77, SC_6H_5) treten mit hohen relativen Intensitäten auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man das zu erwartende Intensitätsverhältnis von 1 : 3 für die Resonanzsignale der Phenylsubstituenten.

Dagegen zeigt **3** ein Signalverhältnis von 1 : 1 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Molekülmasse wurde massenspektroskopisch bestimmt. Neben dem Molekül-Ion treten auch u. a. die charakteristischen Bruchstücke $m/e = 480$ (15%, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$) und 186 (32%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$) auf. Für **4a** – **c** und **5a** – **c** nehmen wir ebenfalls den Strukturtyp **A** an. Der Vergleich der IR-Absorptionen für **2a** und **4a** ergibt eine gute Übereinstimmung³⁾. Zum Strukturvergleich eignen sich wegen der Einfachheit auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methylderivate **2a**, **4a**, **5a** und **b** (Tab. 1). Die Verschiebung der δ -Werte von **4a** bis **5b** nach höherem Feld ist durch die unterschiedliche Stärke der elektronenziehenden Substituenten an den Stickstoffatomen bedingt. Dieser Einfluss zeigt sich sowohl für die chemische Verschiebung der HgCH_3 -Resonanzsignale als auch für die Kopplungskonstanten $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$.

Tab. 1. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CH_2Cl_2) von Methansulfinamidinen

Verbindung	SCH_3 (δ)	$J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ (Hz)	HgCH_3 (δ)
4a	3.25	227	1.45
5a	3.04	215	1.17
2a	2.95		
5b	2.90	214	0.96

Im Gegensatz zu den Methansulfinamidinen liegt das CH_3 -Signal von **7** bei -0.42 ppm (in C_6H_6 , ext. TMS) und somit im vergleichbaren Bereich mit der Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ($\delta = -0.12$, CH_2Cl_2 , int. TMS).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Hoechst AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 735 B, Nujol- und Kel-F-Öl-Verreibung. – ^{19}F - bzw. $^1\text{H-NMR}$: Bruker E 60 (CFCl_3 bzw. TMS als int. Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

N,N'-Bis(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(trimethylstannyl)methansulfinamidin (**2a**): Zur Lösung von 1.2 g (3.7 mmol) **1** in 30 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 0.60 g (3.7 mmol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in 40 ml CH_2Cl_2 getropft. Während des Zutropfens fällt ein weißes Pulver aus. Es wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend abfiltriert und der Feststoff im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.7 g (94%), Schmp., IR- und NMR-Messungen stimmen mit den Literaturangaben³⁾ überein.

N,N'-Bis(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(triphenylstannyl)benzolsulfonamidin (**2b**): Zur Suspension von 1.2 g (3.0 mmol) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in 30 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 0.90 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei tritt Auflösung der Suspension ein. Nach 48 h Rühren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. vollständig abgezogen. Der pulvrige schwach braune Rückstand wird aus 15 ml CH_2Cl_2 umkristallisiert. Die Verbindung fällt in Form farbloser quaderförmiger Kristalle aus und wird im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (66%), Schmp. 117 °C (Zers., geschlossenes Rohr). – IR: 1385 st, 1325 sst, 1310 sst, 1230 st, 1220 st, 1210 sst, 1199 st, 1185 st, 1139 st, 1085 sst, 990 sst, 930 st, 740 st, 605 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 755$ (2%, M), 421 (25, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 351 (14, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 187 (61, $\text{SO}_2\text{NSC}_6\text{H}_5$), 109 (77, SC_6H_5), 69 (100, CF_3) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril): $\delta = 7.60$ (m; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.85 (m; SC_6H_5). – $^{19}\text{F-NMR}$ (Acetonitril): $\delta = -78.40$ (s).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Sn}$ (753.3) Ber. C 41.45 H 2.68 F 15.13 N 3.72 S 12.75
Gef. C 41.1 H 2.8 F 14.9 N 3.7 S 12.6

1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(trifluormethylsulfonyl)-1 λ^4 ,2,4,3-thiadiazaplumbetidin (**3**): Zur Suspension von 2.0 g (4.0 mmol) $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in 40 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 1.3 g (4.0 mmol) **1**, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , getropft. Dabei löst sich die Suspension auf, und innerhalb 48 h fällt ein weißes Pulver aus. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand aus 90 ml CH_2Cl_2 umkristallisiert. Bei + 5 °C scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach Abfiltrieren im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Beim Umkristallisieren wird CH_2Cl_2 im Kristall eingeschlossen. Ausb. 2.3 g (68%), Schmp. 160 °C (Zers.). – IR: 1425 st, 1320 sst, 1300 sst, 1218 sst, 1205 sst, 1190 st, 1170 st, 1138 sst, 1099 sst, 1090 sst, 1020 st, 980 sst, 730 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 842$ (1%, M), 765 (35, M – C_6H_5), 480 (15, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$), 285 (100, PbC_6H_5), 186 (32, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril): $\delta = 6.20$ (m), 6.0 (m). – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6F_6 Standard, Acetonitril): $\delta = -85.40$ (s).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{PbS}_3$ (841.8) Ber. C 37.09 H 2.40 F 13.54 N 3.39 Pb 24.61
Gef. C 37.2 H 2.4 F 13.4 N 3.3 Pb 24.6

N-(Methylmercurio)-*N,N'*-bis(trifluormethylsulfonyl)methansulfonamidin (**4a**): Zu 1.7 g (5.0 mmol) **1**, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , werden unter Rühren 1.2 g (5.0 mmol) $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wird ca. 48 h bei Raumtemp. gerührt, bis die anfangs gelbe Lösung fast farblos geworden ist. Beim Einengen fällt ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Zur vollständigen Ausfällung wird die Lösung bei ca. – 15 °C aufbewahrt. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Ölpumpenvak. ist die Verbindung analysenrein. Ausb. 1.7 g (62%). Durch Aufarbeiten der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute noch steigern. Schmp. 133 °C. – IR: 1362 st, 1340 st, 1234 st, 1224 st, 1208 st, 1202 sst, 1195 sst, 1185 sst, 1140 sst, 1125 sst, 615 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 558$ (2%, M), 543 (12, M – CH_3), 292 (17, $\text{HgCH}_3\text{NSNCH}_3$), 277 (17, HgCH_3NSN), 69 (199, CF_3) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 1.45$ (s; HgCH_3), 3.25 (s; SCH_3); $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}} = 227$ Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -77.63$ (s).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_6\text{HgN}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (556.3) Ber. C 8.63 H 1.09 F 20.48 N 5.03 S 17.42
Gef. C 8.8 H 1.2 F 20.5 N 5.0 S 17.5

4a aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$: Zu 2.8 g (14.3 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ in 40 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren langsam 3.3 g (14.3 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in 60 ml CH_2Cl_2 getropft. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt fast vollständige Entfärbung der Lösung ein. Anschließend werden die leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvak. abgezogen, und der Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Bei ca. – 15 °C fällt ein mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Ausb. 2.2 g (58%). Schmp., IR-, NMR- und Massenspektrum stimmen mit den obigen Werten überein.

N-(Ethylmercurio)-*N,N'*-bis(trifluormethylsulfonyl)ethansulfonamidin (**4b**): Zu 1.6 g (4.0 mmol) **1** in 30 ml CH₂Cl₂ werden 1.2 g (4.9 mmol) Hg(C₂H₅)₂ in 60 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 48 h Röhren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. vollständig abgezogen und der hellbraune pulverige Rückstand aus 10 ml CH₂Cl₂ umkristallisiert. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fallen farblose Kristalle aus. Ausb. 2.0 g (71%), Schmp. 122°C. – IR (Nujol): 1360 sst, 1345 st, 1330 sst, 1218 sst, 1205 sst, 1180 sst, 1130 sst, 990 sst, 925 sst, 810 sst, 730 st, 600 sst, 585 cm⁻¹ sst. – MS: *m/e* = 586 (4%, M), 305 (11, C₂H₅HgNSNCH₂), 208 (21, CF₃SO₂NSC₂H₅), 75 (53, NSC₂H₅), 69 (100, CF₃) und weitere Bruchstücke. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 1.45 (m; SCH₃ u. HgCH₃), 2.38 (q; HgCH₃), 3.36 (q; SCH₂). – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = -77.40 (s).

C₆H₁₀F₆HgN₂O₄S₃ (584.8) Ber. C 12.32 H 1.72 F 19.49 N 4.79

Gef. C 12.3 H 1.4 F 19.1 N 4.6

N-(Phenylmercurio)-*N,N'*-bis(trifluormethylsulfonyl)benzolsulfonamidin (**4c**): Zur Lösung von 1.8 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml CH₂Cl₂ werden 1.9 g (5.0 mmol) Hg(C₆H₅)₂, gelöst in 50 ml CH₂Cl₂, getropft. Dann wird 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird der farblose voluminöse Rückstand in wenig CH₂Cl₂ kalt aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. In der Lösung fallen nach mehreren Tagen bei ca. -15°C farblose nadelförmige Kristalle aus, die abfiltriert und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. 2.1 g (62%), Schmp. 85°C. – IR: 1385 sst, 1340 sst, 1225 sst, 1210 sst, 1190 sst, 1170 sst, 1130 sst, 1075 st, 1020 sst, 995 sst, 910 sst, 805 st, 750 st, 610 cm⁻¹ st. – MS: *m/e* = 682 (4%, M), 403 (26, M - C₆H₅Hg), 279 (56, C₆H₅Hg), 123 (68, C₆H₅SN), 77 (100, C₆H₅) und weitere Bruchstücke. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 7.93 (m), 7.26 (m). – ¹⁹F-NMR (C₆F₆ Standard, CH₂Cl₂): δ = -85.85 (s).

C₁₄H₁₀F₆HgN₂O₄S₃ (680.8) Ber. C 24.70 H 1.48 F 16.74 N 4.11 S 14.10

Gef. C 24.8 H 1.5 F 17.1 N 4.1 S 14.2

N-(Methylmercurio)-*N,N'*-bis(methylsulfonyl)methansulfonamidin (**5a**): Zur Suspension von 3.1 g (14 mmol) CH₃SO₂NSNSO₂CH₃ in 30 ml CH₂Cl₂ werden 3.3 g (14 mmol) Hg(CH₃)₂ in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Dabei wird die Lösung klar, und nach 24 h Röhren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. vollständig abgezogen. Das pulverige Rohprodukt wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Bei ca. +5°C fällt die Verbindung als mikrokristalliner farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Ausb. 5.8 g (91%), Schmp. 114°C (Zers.). – IR: 1305 sst, 1278 sst, 1140 st, 1130 st, 1120 st, 1108 st, 960 st, 910 st, 860 s, 830 cm⁻¹ st. – MS: *m/e* = 435 (1%, M - CH₃), 295 (5, CH₃SO₂NHg), 278 (3, CH₃HgNSCH₃), 93 (88, CH₃SO₂N), 79 (100, CH₃SO₂) und weitere Bruchstücke. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 1.17 (s; HgCH₃), 3.04 (s; SCH₃), 3.11 (s; CH₃SO₂); *J*_{H-199Hg} = 215 Hz.

C₄H₁₂HgN₂O₄S₃ (448.8) Ber. C 10.70 H 2.70 Hg 44.69 N 6.26 O 14.26

Gef. C 10.8 H 2.8 Hg 44.4 N 6.3 O 14.3

N-(Methylmercurio)-*N,N'*-bis(4-methylphenylsulfonyl)methansulfonamidin (**5b**): Zur Lösung von 1.3 g (3.0 mmol) 4-CH₃C₆H₄SO₂NSNSO₂C₆H₄CH₃-(4) in 40 ml CH₂Cl₂ werden unter Röhren 0.80 g (3.0 mmol) Hg(CH₃)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wird weitere 48 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgezogen. Als Rückstand bleibt eine gelbliche, aufgeschäumte Masse, die sich nach Trocknen im Ölpumpenvak. pulverisieren läßt. Zur weiteren Reinigung wird sie in wenig CH₂Cl₂ bei Raumtemp. aufgenommen und mit Petrolether als farbloser Feststoff ausgefällt. Ausb. 1.5 g (71%), Schmp. 138°C. – IR: 1370 st, 1320 sst, 1285 sst, 1270 sst, 1150 st, 1130 sst, 1070 sst, 1005 sst, 990 st, 950 st, 870 sst, 820 st, 798 st, 730 st, 630 cm⁻¹ st. – MS: *m/e* = 294 (14%, CH₃C₆H₄SO₂NSCH₃NSO₂), 155 (95, CH₃C₆H₄SO₂), 91

(100, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 0.96$ (s; HgCH_3), 2.47 (s; $p\text{-CH}_3$), 2.90 (s; SCH_3), 7.38 (m; C_6H_4); $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}} = 214$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{HgN}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (601.0) Ber. C 31.98 H 3.36 N 4.66 S 15.97
Gef. C 32.0 H 3.4 N 4.7 S 15.0

N,N'-Bis(4-methylphenylsulfonyl)-N-(phenylmercurio)benzolsulfinamidin (5c): 1.8 g (5.0 mmol) $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gelöst in 40 ml CH_2Cl_2 , werden unter Rühren zur Lösung von 1.9 g (5.00 mmol) 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NSNSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4) in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Dann wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird das schwach rötliche Rohprodukt bei Raumtemp. in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Bei ca. + 5°C fällt ein farblos mikrokristalliner Feststoff aus, der im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Der Feststoff schließt beim Auskristallisieren CH_2Cl_2 ein. Alternativ kann in der Siedehitze aus Acetonitril umkristallisiert werden, wobei das Produkt nadelförmig ausfällt. Ausb. 3.0 g (83%), Schmp. 168°C. – IR: 1275 st, 1135 sst, 985 st, 885 sst, 730 s, 720 s, 650 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 711$ (13%, M – CH_3), 109 (50, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 78 (100, SO_2N) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (s; $p\text{-CH}_3$), 7.45 (m).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{HgN}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (725.1) Ber. C 43.06 H 3.34 N 3.86 O 8.83 S 13.24
Gef. C 43.2 H 3.3 N 3.8 O 8.6 S 13.3

Dimethylschwefel-(trifluormethylsulfonyl)imid (6): Zur Lösung von 3.1 g (12.4 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSCl}_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 werden 5.6 g (24.8 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in 30 ml CH_2Cl_2 getropft, und das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird solange Lösungsmittel abgezogen, bis CH_3HgCl ausfällt. Das Filtrat wird vollständig eingeeengt und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (57%). Schmp., IR- und NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturangaben⁴⁾ überein.

[Bis(trifluormethylsulfonyl)schwefeldiimid]tetracarbonylmethylmangan (7): Zur Lösung von 0.60 g (3.0 mmol) $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ in 30 ml sauerstofffreiem CH_2Cl_2 werden 0.90 g (3.0 mmol) 1, gelöst in 40 ml sauerstofffreiem CH_2Cl_2 , getropft. Unter Rühren färbt sich die anfangs gelbe Lösung orange. Nach 72 h wird die Lösung eingeeengt und zur Kristallisation bei –80°C aufbewahrt. Das gelbliche bis rote Produkt wird abfiltriert und bei Raumtemp. in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Bei ca. –20°C fallen gelbe nadelförmige Kristalle aus, die abfiltriert und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. 0.30 g (20%). Durch Aufarbeiten der Mutterlauge läßt sich weiteres Produkt isolieren. Schmp. 120°C. – IR: 2120 m, 2050 sst, 2025 sst, 1995 sst, 1965 m, 1230 sst, 1220 sst, 1190 sst, 1180 sst, 1150 st, 1130 sst, 1040 st, 980 st, 930 sst, 620 cm^{-1} sst. – MS: $m/e = 424$ (2%, M – 3 CO), 396 (100, M – 4 CO), 326 (24, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSNSO}_2\text{CF}_3$), 263 (12, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NMnCH}_3\text{SN}$) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, TMS ext.): $\delta = -0.42$ (s; MnCH_3). – $^{19}\text{F-NMR}$ (Benzol): $\delta = -84.9$ (s; ext. C_6F_6 Standard).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_2\text{MnO}_8\text{S}_3$ (508.3) Ber. C 16.53 H 0.59 F 22.43 N 5.51 S 18.93
Gef. C 16.9 H 0.6 F 21.9 N 5.5 S 18.7

- 1) H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess und J. W. Bats, Angew. Chem. **90**, 73 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 58 (1978).
- 2) J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl und H. W. Roesky, Inorg. Chem. **17**, 3031 (1978).
- 3) H. W. Roesky, M. Diehl, B. Krebs und M. Hein, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 814 (1979).
- 4) H. W. Roesky und G. Holtschneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 168 (1970).
- 5) R. G. Severson, T. W. Leung und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **19**, 915 (1980).
- 6) K. Vrieze und G. van Koten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **99**, 145 (1980).

[313/81]