

Schwefel-Anionen mit der Koordinationszahl 3: Synthese, Struktur und Existenzbereich

Herbert W. Roesky*^a, Wilfried Schmieder^a, Wilhelm Isenberg^a,
William S. Sheldrick^b und George M. Sheldrick^a

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

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^b,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 14. Dezember 1981

Die Umsetzungen von Sulfonylschwefeldiimiden mit Alkalialkoholaten führen zu den Salzen **1a–g**. Eine Röntgenstrukturanalyse von **1f** zeigt die erwartete Geometrie mit dem zentralen dreifach koordinierten Schwefelatom. **1c** reagiert mit elementarem Chlor zum Natriumsalz **2** der azaanalogen Chlorsulfonsäure. Setzt man NaNH_2 als Nucleophil mit Bis(phenylsulfonyl)schwefeldiimid um, so entsteht als Hauptprodukt Tris(phenylsulfonylimido)sulfit (**3**), dessen Struktur ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Analog dem SO_3^{2-} -Anion besitzt in **3** das zentrale Schwefelatom trigonal pyramidale Konfiguration. Die azaanaloge Verbindung **4** der Fluorsulfinsäure entsteht bei der Reaktion von Bis(phenylsulfonyl)schwefeldiimid mit sorgfältig getrocknetem CsF. Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit CsF, das etwa 7% Wasser enthält, bildet sich das monomere Caesiumsalz des Sulimid, das nach Kationenaustausch in Form der Salze **5a** und **b** charakterisiert wurde. Tetraphenylphosphoniummethoxid reagiert mit 5-(Trimethylsilyloxy)-1,3λ⁴,2,4,6-dithiatiazin-1,1-dioxid (**6**) unter $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Abspaltung zu **7**. Das Anion von **7** enthält eine Carbonylgruppe.

Anions of Sulfur with the Coordination Number 3: Synthesis, Structure, and Range of Existence

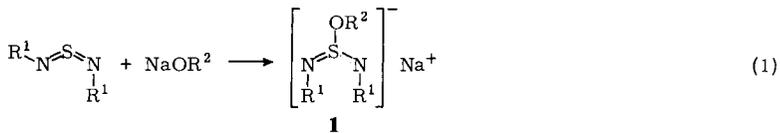
Sulfonylsulfur diimides react with alkali alcoxides to form the salts **1a–g**. An X-ray structural analysis of **1f** shows the expected geometry with the central threefold coordinated sulfur atom. **1c** reacts with elemental chlorine to yield the sodium salt **2**, the aza analogue of chlorosulfonic acid. When NaNH_2 is used as a nucleophile for the reaction with bis(phenylsulfonyl)sulfur diimide, tris(phenylsulfonylimido)sulfite (**3**) is formed as the main product. Also the structure of **3** was elucidated by means of an X-ray analysis. Analogous to the SO_3^{2-} -anion, **3** has a central sulfur atom with trigonal pyramidal configuration. The analogous aza compound of the fluorosulfonic acid **4** is formed by the reaction of bis(phenylsulfonyl)sulfur diimide with carefully dried CsF. By the reaction of bis(trimethylsilyl)sulfur diimide with CsF, which contains about 7% of water, the monomeric cesium salt of sulfonimide is formed. The salts **5a** and **b** were obtained by cation exchange of the cesium salt. Tetraphenylphosphonium methoxide reacts with 5-(trimethylsilyloxy)-1,3λ⁴,2,4,6-dithiatiazin 1,1-dioxide (**6**) by elimination of $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ to yield **7**. The anion of **7** contains one carbonyl group.

Kationen des Schwefels mit der Koordinationszahl 3 werden in zahlreichen Publikationen^{1–3)} beschrieben. Entsprechende Anionen des Schwefels sind praktisch nur vom

Sulfit-Dianion SO_3^{2-} und einigen Derivaten^{4,5)} wie FSO_2^- oder $\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$ eindeutig nachgewiesen worden, obwohl sie bei nucleophilen Reaktionen am S_8 - oder S_4N_4 -Ring als Zwischen- bzw. Endprodukte auftreten sollten. Bekanntlich lassen sich aber zum Beispiel bei der Einwirkung von S^{2-} -Ionen auf S_8 in Lösung⁶⁻⁸⁾ keine „verzweigten“ Sulfide, sondern nur Abbauprodukte mit der Koordinationszahl 1 oder 2 am Schwefel isolieren. Ebenso reagiert S_4N_4 mit $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ zu Schwefel und $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}=\text{S}=\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$ ⁹⁾. Kürzlich haben wir gezeigt, daß im Gegensatz dazu der achtegliedrige $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ -Ring mit Natriumalkoholat zu einem dreifach koordinierten Schwefel-Anion reagiert¹⁰⁾.

Synthese

Überträgt man diese Reaktion auf acyclische Schwefeldiimide¹¹⁾, so erhält man sehr stabile Anionen **1** mit der Koordinationszahl 3 am Schwefel.

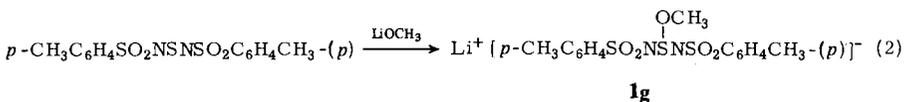


1	a	b	c	d	e	f*)
R^1	CF_3SO_2	CF_3SO_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$	CF_3SO_2
R^2	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5

*) Ph_4P^+ statt Na^+

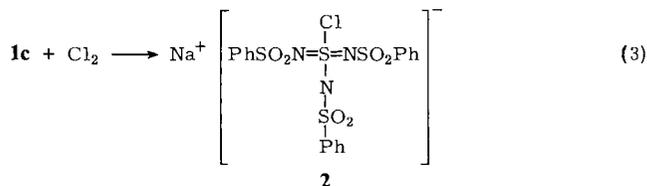
Als Lösungsmittel für **1a** und **b** können Methanol bzw. Ethanol verwendet werden. Zur Darstellung von **1c–e** muß Acetonitril verwendet werden. Benutzt man Alkohole, so entstehen quantitativ die entsprechenden Sulfonamide.

1a–e zeigen typisch salzartige Eigenschaften und sind bis ca. 200°C thermostabil. Sie sind unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln und können nur aus Acetonitril, besser jedoch aus Alkoholen, umkristallisiert werden. Gegen Luftfeuchtigkeit sind **1a–e** wenig empfindlich. Bei direkter Reaktion mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung des jeweiligen Sulfonamids. Während sich die entsprechenden $[\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{OR}]^-$ -Salze¹⁰⁾ durch Auflösen im Überschuß eines anderen Alkohols und Ausfällen mit Benzol wechselseitig ineinander überführen lassen, ist dies bei **1a–e** nicht möglich. Nachdem wir in **1b** das Natrium gegen ein Tetraphenylphosphonium-Kation ausgetauscht hatten, ließen sich Einkristalle von **1f** für eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen. Die Umsetzung von Bis(*p*-tolylsulfonyl)schwefeldiimid mit Lithiummethylat in Acetonitril ergibt das ebenfalls ionogen aufgebaute **1g**, das in seinen Eigenschaften völlig mit **1a–e** übereinstimmt.

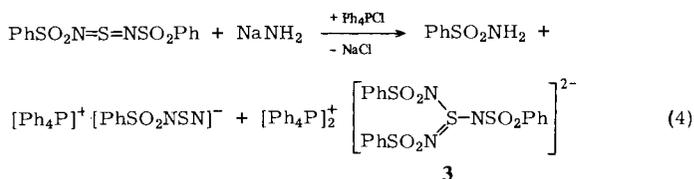


Versuche, die neuen Verbindungen als Komplexligenanden einzusetzen und sie mit $\text{Ni}(\text{ac})_2$ oder $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ zur Reaktion zu bringen, blieben genauso erfolglos wie Methylierungsversuche mit Methyljodid oder Meerweinsalz. Die eingesetzten Salze können

stets quantitativ zurückgewonnen werden. Die Umsetzung von elementarem Chlor mit **1c** führt unter Abspaltung der Methoxygruppe in einer komplexen Reaktion zu **2**.



Ein Reaktionsmechanismus kann nicht angegeben werden. **2** ist das Natriumsalz einer substituierten Chlorsulfonsäure. Setzt man Bis(phenylsulfonylschwefeldiimid mit NaNH_2 als Nucleophil in flüssigem Ammoniak um, so ist im Gegensatz zu (1) und (2) der Reaktionsverlauf uneinheitlich.

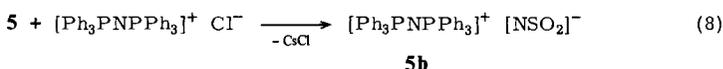
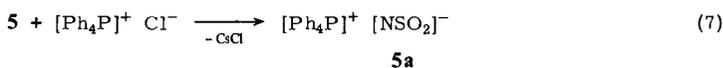
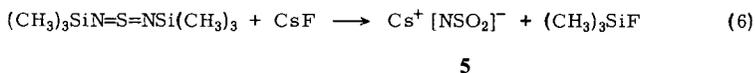
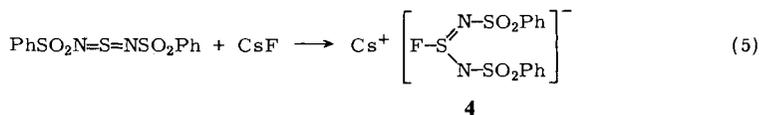


Neben PhSO_2NH_2 und (nach Kationenaustausch) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{PhSO}_2\text{NSN}]^-$ entsteht als Hauptprodukt das Dianion **3**, dessen farblose quaderförmige Kristalle sich für eine Röntgenstrukturuntersuchung eignen. **3** ist der zweite Vertreter einer dem Sulfid-Dianion stickstoffanalogen Verbindungsklasse¹¹). Formal entsteht **3**, indem man in SO_3^{2-} die Sauerstoffatome durch $-\text{N}-\text{SO}_2\text{Ph}$ -Gruppen ersetzt. Da wir von den Reaktionen (1) und (2) der Schwefeldiimide mit Alkoholaten wissen, daß der nucleophile Angriff der Alkoxy-Gruppe am zentralen Schwefel(IV)-Atom erfolgt, kann man von einem analogen ersten Reaktionsschritt des NaNH_2 ausgehen. Durch anschließend erfolgende Umlagerungen unter Bildung und Abspaltung von PhSO_2NH_2 und $\text{PhSO}_2\text{NSN}^- \text{Ph}_4\text{P}^+$ entsteht schließlich **3**. Um dreifach stickstoffkoordinierte, einfach negativ geladene Schwefel-Anionen zu synthetisieren, setzten wir Bis(*p*-tolylsulfonyl)schwefeldiimid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid um. IR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß der Reaktionsverlauf Gleichung (4) entspricht. Anstelle von PhSO_2NH_2 entsteht $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Die beiden übrigen *p*-Tolylsulfonyl-Reste enthaltenden Produkte lassen sich nicht voneinander trennen und reinigen.

Als weiteres Nucleophil setzten wir sorgfältig getrocknetes CsF mit Bis(phenylsulfonyl)schwefeldiimid um. **4** kann als azaanaloge Verbindung des bereits in der Einleitung erwähnten Fluorsulfinats, FSO_2^- , angesehen werden. Die Eigenschaften stimmen weitgehend mit denen der Substanzen **1a**–**e** überein. Lediglich die thermische Belastbarkeit ist geringer. **4** zersetzt sich bereits bei 126°C .

Läßt man Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in CH_2Cl_2 mit CsF reagieren, das etwa 7% Wasser enthält, so erhält man unter Disproportionierung das Caesiumsalz des Sulfimids **5**. Das schwach gelbe, amorphe, hydrolyseempfindliche Caesiumsalz **5** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zur besseren Charakterisierung und für eine Einkristallstrukturanalyse tauschten wir deshalb das Caesium- gegen

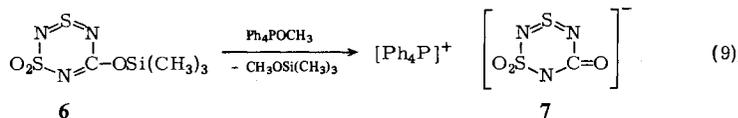
ein Tetraphenylphosphonium- (**5a**) bzw. ein Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium- (**5b**)-Kation aus.



5a und **b** sind blaßgelbe, kristalline Substanzen, die sich aus Acetonitril umkristallisieren lassen. Im Felddesorptions-Massenspektrum tritt für beide Verbindungen M^+ auf. Mit der Charakterisierung von **5a** und **b** gelang es zum ersten Mal, monomere Salze des Sulfimids zu isolieren. Salze des Sulfimids, z. B. $(\text{AgNSO}_2)_x$, $(\text{NaNSO}_2)_x$, $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_x$, sind schon lange bekannt. Sie liegen aber, wie Sulfimid selbst, polymer, trimer oder tetramer in einer der Formel des polymeren γ -Schwefeltrioxids entsprechenden ringförmigen Struktur vor.

Eine an **5a** von *Krebs*¹²⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse brachte leider keine vollständige Klärung. Wie sich herausstellte, liegt das NSO_2 -Anion im Kristall dynamisch oder statistisch stark fehlgeordnet vor. Dadurch sind nur relativ ungenaue Bindungsdaten erhältlich.

Für die Darstellung eines cyclischen dreifach koordinierten Schwefel-Anions schien uns 5-(Trimethylsilyloxy)-1,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatriazin-1,1-dioxid (**6**)¹³⁾ geeignet zu sein. Anstelle einer $-\text{N}=\text{S}(\text{OCH}_3)=\text{N}-$ -Bildung verläuft die Umsetzung (9) mit Tetraphenylphosphoniummethoxid jedoch unter Abspaltung von $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ und führt zu **7**.



7 ist ein hellgelber, hydrolyseempfindlicher Feststoff. Im IR-Spektrum tritt die starke Bande der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1640 cm^{-1} auf. **7** besitzt wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie das von *Roesky* und *Grosse-Böwing*¹⁴⁾ dargestellte Anion $[\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4]^-$. Von diesem gelangt man formal durch den Austausch einer SO_2 - gegen eine $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zu **7**.

Strukturen*)

Röntgenstrukturanalyse von 1f

Die Strukturbestimmung wurde auf einem STOE-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung bei einer Meßtemperatur von 17°C durchgeführt ($\lambda = 71.069$ pm, $\mu = 2.77$ cm $^{-1}$).

1f kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 897.9(2)$, $b = 1133.7(3)$, $c = 3188.1(8)$ pm und $\beta = 97.05(2)^\circ$. Die Elementarzelle besteht aus vier Ionenpaaren ($Z = 4$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst bis $R = 0.064$ und $R_w = 0.049$ für 2568 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$.

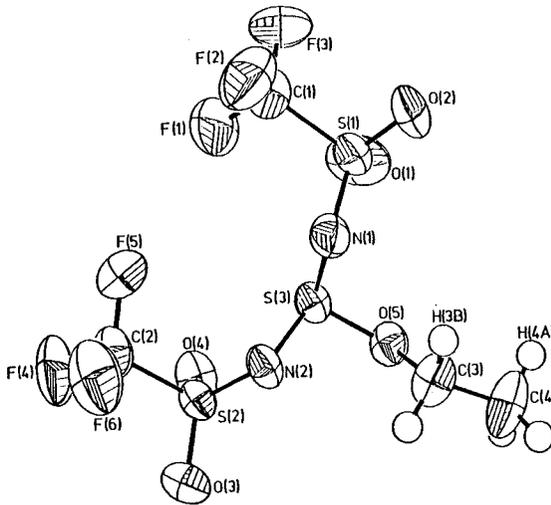


Abb. 1. Struktur des $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NS}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NSO}_2\text{CF}_3]^-$ -Anions (1f):
Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für C, F, N, S und O

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die erwartete Geometrie mit dem zentralen dreifach koordinierten Schwefelatom (Abb. 1). Durch die Einführung der Ethoxygruppe hat die ursprüngliche Pseudoallengruppe N(1)–S(3)–N(2) ihren Charakter völlig eingebüßt. Der N=S-Bindungsabstand der Pseudoallengruppe beträgt 153 pm¹⁵). Dagegen sind die Abstände S(3)–N(1) 161.3 pm und S(3)–N(2) 160.5 pm (Tab. 1) erheblich aufgeweitet. Das Anion liegt in der *trans,trans*-Konfiguration vor, während Schwefeldiimide in der Regel die energetisch günstigere *cis,trans*-Konfiguration einnehmen¹⁵). Die tetraedrische Umgebung von C(1) und C(2) ist fast ideal. Für die Bindungen S(3)–O(5) und O(5)–C(3) besteht gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungen im $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{OCH}_3^-$ -Anion¹⁰).

Die Abstände S(1)–N(1) und S(2)–N(2) (Mittelwert 157.5 pm) mit den Koordinationszahlen 4 am Schwefel und 2 am Stickstoff sind kürzer als die des dreifach koordinierten Schwefels S(3) zu den zweifach koordinierten N(2)- bzw. N(1)-Atomen (Mittel-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50163, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

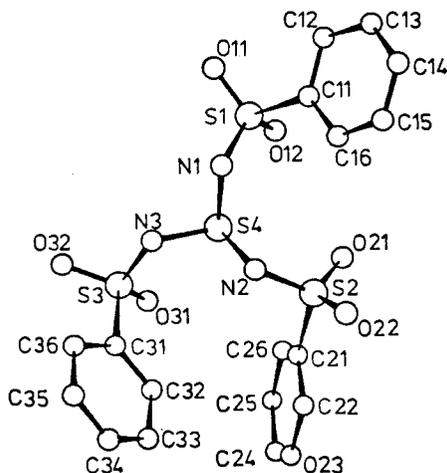
Tab. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) für **1f**

C(1)-F(1)	132.1(7)	C(2)-F(4)	131.8(9)
C(1)-F(2)	131.1(7)	C(2)-F(5)	129.2(9)
C(1)-F(3)	131.8(7)	C(2)-F(6)	131.9(9)
S(1)-C(1)	183.1(6)	S(2)-C(2)	180.6(8)
S(1)-O(1)	142.6(4)	S(2)-O(3)	140.8(5)
S(1)-O(2)	142.4(4)	S(2)-O(4)	143.3(5)
S(1)-N(1)	156.8(4)	S(2)-N(2)	158.3(4)
S(3)-N(1)	161.3(4)	S(3)-N(2)	160.5(4)
S(3)-O(5)	159.1(3)	O(5)-C(3)	145.1(6)
C(3)-C(4)	148.9(9)		
C(1)-S(1)-O(1)	104.2(2)	C(2)-S(2)-O(3)	104.2(3)
C(1)-S(1)-O(2)	103.3(2)	C(2)-S(2)-O(4)	103.3(3)
C(1)-S(1)-N(1)	102.6(2)	C(2)-S(2)-N(2)	102.5(3)
N(1)-S(1)-O(1)	116.3(2)	N(2)-S(2)-O(3)	110.8(3)
N(1)-S(1)-O(2)	110.6(2)	N(2)-S(2)-O(4)	114.9(3)
O(1)-S(1)-O(2)	117.5(2)	O(3)-S(2)-O(4)	118.7(3)
N(1)-S(3)-O(5)	103.7(2)	N(2)-S(3)-O(5)	104.2(2)
N(1)-S(3)-N(2)	100.2(2)	S(3)-O(5)-C(3)	119.5(3)
S(3)-N(1)-S(1)	116.1(2)	S(3)-N(2)-S(2)	114.5(2)
F(1)-C(1)-S(1)	110.7(3)	F(2)-C(1)-S(1)	111.3(4)
F(3)-C(1)-S(1)	109.7(4)	F(2)-C(1)-F(1)	108.4(5)
F(3)-C(1)-F(1)	108.2(5)	F(3)-C(1)-F(2)	108.4(4)
F(4)-C(2)-S(2)	110.3(5)	F(5)-C(2)-S(2)	112.0(6)
F(6)-C(2)-S(2)	111.3(5)	F(5)-C(2)-F(4)	108.9(6)
F(6)-C(2)-F(4)	106.8(7)	F(6)-C(2)-F(5)	107.4(6)
C(4)-C(3)-O(5)	107.2(4)		

wert 160.9 pm). Die Bindungslängen entsprechen den Werten, die in $\text{FSO}_2\text{NS}_3\text{N}_2$ ¹⁶⁾ gefunden wurden und stimmen gut mit der empirisch ermittelten Regel der Abhängigkeit der Bindungslängen von der Koordinationszahl¹⁵⁾ der beteiligten Atome überein.

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Die Strukturbestimmung wurde auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer durchgeführt. **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 3552.6(8)$, $b = 1320.3(6)$, $c = 1243.0(6)$ pm, $\beta = 97.56(4)^\circ$; $Z = 4$, $D_{\text{calc.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde

Abb. 2. Molekülstruktur des $[(\text{PhSO}_2\text{N})_3\text{S}]^{2-}$ -Anions in **3** mit AtombezeichnungenTab. 2. Bindungslängen (pm) des Dianions in **3**

O(11)–S(1)	138.9(9)	O(12)–S(1)	147.7(10)
N(1)–S(1)	151.2(10)	C(11)–S(1)	178.6(13)
O(21)–S(2)	143.5(10)	O(22)–S(2)	143.7(9)
N(2)–S(2)	158.4(9)	C(21)–S(2)	179.0(12)
O(31)–S(3)	142.9(11)	O(32)–S(3)	141.6(11)
N(3)–S(3)	159.0(11)	C(31)–S(3)	177.1(12)
N(1)–S(4)	162.4(11)	N(2)–S(4)	164.4(8)
N(3)–S(4)	159.5(11)	C(41)–P(2)	179.4(10)
C(51)–P(2)	180.2(11)	C(61)–P(2)	181.7(11)
C(71)–P(2)	178.6(11)		

mit direkten Methoden gelöst bis $R = 0.082$ und $R_w = 0.078$ für 4111 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 130^\circ$, $F^2 \geq 2.5\sigma(F^2)$, Cu- K_α , $\mu = 23.4 \text{ cm}^{-1}$.

Das Dianion hat keine dreizählige Symmetrieachse, da nur zwei PhSO_2 -Gruppen in *cis*-Konfiguration stehen.

Analog dem $[\text{SO}_3]^{2-}$ -Ion besitzt das zentrale Schwefelatom S(4) pyramidale Konfiguration (Abb. 2) mit den Bindungswinkeln N(3)–S(4)–N(1) $98.7(6)^\circ$, N(3)–S(4)–N(2) $104.9(5)^\circ$ und N(2)–S(4)–N(1) $106.1(5)^\circ$ (Tab. 3) sowie den Bindungslängen N(1)–S(4) 162(1), N(2)–S(4) 164(1) und N(3)–S(4) 160(1) pm (Tab. 2).

Interessant ist, daß keine Korrelation zwischen benachbarten N–S(O₂)-Bindungen besteht; so folgt zum Beispiel auf einen kurzen S–N-Abstand von S(4) kein langer N–S(O₂)-Abstand und umgekehrt [N(1)–S(1) 151(1), N(2)–S(2) 158(1) und N(3)–S(3)

159(1) pm]. Daraus kann man schließen, daß die negative Ladung des Dianions über das ganze $S(NSO_2)_3$ -Gerüst delokalisiert wird.

Tab. 3. Bindungswinkel (Grad) des Dianions in **3**

O(12)–S(1)–O(11)	110.6(5)	N(1)–S(1)–O(11)	115.8(6)
N(1)–S(1)–O(12)	112.6(6)	C(11)–S(1)–O(11)	106.8(5)
C(11)–S(1)–O(12)	105.3(5)	C(11)–S(1)–N(1)	104.7(6)
O(22)–S(2)–O(21)	117.0(6)	N(2)–S(2)–O(21)	115.8(5)
N(2)–S(2)–O(22)	106.5(5)	C(21)–S(2)–O(21)	105.6(6)
C(21)–S(2)–O(22)	103.3(6)	C(21)–S(2)–N(2)	107.5(5)
O(32)–S(3)–O(31)	120.0(6)	N(3)–S(3)–O(31)	114.7(6)
N(3)–S(3)–O(32)	103.5(6)	C(31)–S(3)–O(31)	108.2(6)
C(31)–S(3)–O(32)	104.3(6)	C(31)–S(3)–N(3)	104.6(5)
N(2)–S(4)–N(1)	106.1(5)	N(3)–S(4)–N(1)	98.7(6)
N(3)–S(4)–N(2)	104.9(5)	S(4)–N(1)–S(1)	122.9(7)
S(4)–N(2)–S(2)	116.7(5)	S(4)–N(3)–S(3)	119.3(7)

Existenzbereich

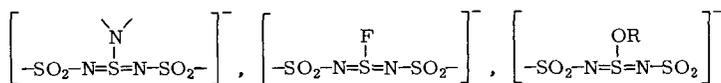
Die Stabilität der Anionen beruht im wesentlichen auf der Delokalisierung der negativen Ladung über das $-SO_2-NS(OR^2)N-SO_2$ -System. Umsetzungen mit Schwefeldiimiden, die keine Sulfonylgruppen enthalten, zum Beispiel $R^1 = C_6F_5$ oder $(CH_3)_3C$, verlaufen unübersichtlich und ergeben keine stabilen isolierbaren Anionen. Dies zeigt, daß Mesomerie über die $-N=S=N$ -Gruppe allein nicht ausreicht, diese Anionen zu stabilisieren und weist auf die Bedeutung der SO_2 -Gruppen für die Delokalisierung der negativen Ladung hin.

Wie die oben beschriebenen Versuche mit $NaNH_2$ (**4**) und $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ zeigen, sind dreifach stickstoffkoordinierte einfach negativ geladene Schwefel-Anionen offensichtlich instabiler als die entsprechenden alkoxysubstituierten Verbindungen **1a–g**. Nach dem Angriff des Nucleophils am S^{IV} -Atom erfolgen Zersetzungen bzw. Umlagerungen, die zu den aufgeführten Folgeprodukten (**4**) führen. Ähnliches Verhalten beobachtete man auch bei den Anionen $[S_4N_4O_2NH_2]^-$ und $\{S_4N_4O_2N[Si(CH_3)_3]_2\}^-$.

Man kann daraus folgern, daß in **1a–g** auch das Sauerstoffatom der Alkoxygruppe zur Delokalisierung der negativen Ladung und damit zur Stabilisierung dieser Systeme beiträgt.

Das stärker elektropositive Stickstoffatom (ohne elektronenziehende SO_2 -Gruppe, wie sie in **3** vorliegt) scheint dazu weit weniger in der Lage zu sein.

Dagegen ist offenbar eine Einbeziehung des Fluoratoms in **4** besser möglich. Dies zeigt sich auch in der großen Hochfeldverschiebung des Signals im ^{19}F -NMR-Spektrum, $\delta_F = -136.7$. Da sich **4** bereits bei $126^\circ C$ zu zersetzen beginnt (**1a–e** $\approx 200^\circ C$), liegt es mit seiner Stabilität zwischen den mit Stickstoff- und Alkoxy-Gruppen am S^{IV} -Atom substituierten Sulfonylschwefeldiimiden.



instabil

—————→
Zunehmende Stabilität der dreifach koordinierten Schwefel-Anionen

Die hohe Ladungsdichte des F-Atoms ist wahrscheinlich für die relative Instabilität von **4** gegenüber **1a–e** verantwortlich.

Sieht man sich die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen (1)–(8) im Zusammenhang mit den bereits erwähnten dreifach koordinierten Schwefelanionen SO_3^{2-} , $\text{R}-\text{SO}_2^-$ und $[\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{OR}]^-$ an, so erkennt man, daß in allen Salzen ausgezeichnete Möglichkeiten zur Mesomerie gegeben sind. Der daraus resultierende Energiegewinn scheint mitentscheidend, wenn nicht entscheidend für die Stabilität dieser Anionen zu sein. Die Folge ist ein relativ eng begrenzter Existenzbereich für dreifach koordinierte Schwefel-Anionen, und es ist verständlich, daß bei vielen nucleophilen Reaktionen, die an S–N-Systemen durchgeführt wurden, bisher keine derartigen Anionen isoliert worden sind.

Mit der Isolierung der beschriebenen Verbindungen ist an mehreren acyclischen N–S-Systemen ein nucleophiler Angriff auf ein Schwefelatom (als einleitender Reaktionsschritt) nachgewiesen worden¹⁷⁾. Dadurch sind viele in der anorganischen Schwefel-Stickstoff-Chemie aufgestellte Reaktionsmechanismen plausibler geworden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt; nur sorgfältig getrocknete Lösungsmittel fanden Verwendung. Die Trocknung erfolgte nach Standardmethoden und über Molekularsieve (Fa. Merck, Art. 5708, 4 Å, Perlfom 2 mm).

Infrarotspektren: Perkin-Elmer-Spektrographen 157, 180, 457 und 735 B (nur charakteristische Banden sind angegeben). Feststoffe wurden als Nujolverreibung zwischen NaCl und KBr Platten vermessen. – ¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektren: XL-100 Kernresonanzspektrometer der Firma Varian sowie Geräte 60E und HX 90 der Firma Bruker, Si(CH₃)₄ interner bzw. CFCl₃ externer Standard. – Massenspektren: Gerät MAT CH 5 (Felddesorptions-Methode) der Firma Varian. – Die Schmelzpunktbestimmung der hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in mit einem Schliffetpfropfen verschlossenen Glasröhrchen. – Die Atomkoordinaten aus den Röntgenstrukturanalysen von **1f** und **3** enthalten die Tabellen 4 und 5.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1a–d: Zu einer Lösung von 4.5 mmol Schwefeldiimid in 50 ml Methanol (**1a**), Ethanol (**1b**) bzw. Acetonitril (**1c**, **d**) läßt man unter Kühlung (–40 bis –50°C) und Rühren langsam 4.5 mmol NaOC₂H₅ (**1b**, **d**) bzw. NaOCH₃ (**1a**, **e**) in 50 ml des entsprechenden Lösungsmittels tropfen. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und 14 h ge-

rührt. Nach Einengen (60%) wird der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und aus Acetonitril oder Methanol umkristallisiert.

Natrium-bis(trifluormethylsulfonylimido)methoxysulfinat (1a): Ausb. 1.69 g (99%), Zers.-P. 199 °C. – IR: 1463 sst, 1380 st, 1348 sst, 1328 st, 1225 sst, 1210 sst, 1190 sst, 985 sst, 942 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.70 (s; OCH₃). – ¹⁹F-NMR (Methanol): δ = –80.58 (s; CF₃).

C₃H₃F₆N₂NaO₅S₃ (380.2) Ber. C 9.48 H 0.79 F 29.98 N 7.37 S 25.29
Gef. C 9.1 H 0.8 F 28.8 N 7.4 S 24.9

Natrium-bis(trifluormethylsulfonylimido)ethoxysulfinat (1b): Ausb. 1.76 g (99%), Zers.-P. 210 °C. – IR: 1460 st, 1342 sst, 1222 st, 1208 st, 1189 sst, 987 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.25, 4.17 (t; q; OC₂H₅). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = –80.17 (s; CF₃).

C₄H₅F₆N₂NaO₅S₃ (394.2) Ber. C 12.19 H 1.28 F 28.91 N 7.11 S 24.40
Gef. C 12.0 H 1.3 F 28.4 N 7.1 S 24.1

Natrium-bis(phenylsulfonylimido)methoxysulfinat (1c): Ausb. 1.55 g (87%), Zers.-P. 190 °C. – IR: 1448 st, 1308 sst, 1285 st, 1175 st, 1152 st, 1090 st, 1004 st, 987 sst, 947 st, 690 cm⁻¹ st. – ¹H-NMR (CH₃CN): δ = 3.20 (s; OCH₃), 7.56 (m, Ph).

C₁₃H₁₃N₂NaO₅S₃ (396.4) Ber. C 39.39 H 3.31 N 7.07 S 24.26
Gef. C 38.6 H 3.5 N 6.8 S 23.5

Natrium-bis(phenylsulfonylimido)ethoxysulfinat (1d): Ausb. 1.48 g (80%), Zers.-P. 150 °C. – IR: 1459 st, 1313 sst, 1290 st, 1180 st, 1162 st, 1100 st, 1012 st, 981 sst, 761 st, 699 cm⁻¹ st. – ¹H-NMR ((CD₃)₂SO): δ = 0.98, 3.78 (t; q; OC₂H₅); 7.71 (m, Ph).

C₁₄H₁₅N₂NaO₅S₃ (410.4) Ber. C 40.97 H 3.68 N 6.83 S 23.43
Gef. C 40.7 H 3.7 N 6.9 S 22.3

Natrium-bis(p-tolylsulfonylimido)isopropoxysulfinat (1e): Die Lösung von 1.63 g (4.4 mmol) CH₃C₆H₄SO₂N=S=NSO₂C₆H₄CH₃ in 80 ml Acetonitril wird auf –40 °C abgekühlt. Aus einem Säbelkolben werden 0.36 g (4.4 mmol) NaOCH(CH₃)₂ portionsweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 12 h gerührt. Anschließend wird die braunorangefarbene Reaktionslösung zu 50% i. Vak. eingengt. Der dabei ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.48 g (74%), Zers.-P. 182 °C. – IR: 1460 st, 1450 st, 1378 st, 1295 st, 1160 st, 996 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.06, 4.66 (d; sp; OCH(CH₃)₂); 2.38 (s, Ar-CH₃); 7.37 (m; C₆H₄).

C₁₇H₂₁N₂NaO₅S₃ (452.5) Ber. C 45.12 H 4.68 N 6.19 S 21.25
Gef. C 43.1 H 4.5 N 6.3 S 20.2

Tetraphenylphosphonium-bis(trifluormethylsulfonylimido)ethoxysulfinat (1f): 1.42 g (3.8 mmol) Ph₄PCl werden in 10 ml Methanol gelöst und zu 1.5 g (3.8 mmol) **1b** in 150 ml Methanol getropft. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumchlorids kristallisiert **1f** bei –60 °C in farblosen Nadeln aus. Diese werden so lange aus Methanol umkristallisiert, bis ein Cl⁻-Nachweis negativ verläuft. Ausb. 2.43 g (90%), Schmp. 101 °C. – IR: 1460 st, 1440 st, 1335 st, 1320 sst, 1220 st, 1195 sst, 1168 sst, 1122 st, 1105 st, 1052 st, 978 sst, 882 sst, 722 cm⁻¹ sst. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.25, 4.17 (t; q; OC₂H₅); 7.74 (m; Ph). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = –80.1 (s; CF₃).

C₂₈H₂₅F₆N₂O₅PS₃ (710.6) Ber. C 47.32 H 3.55 N 3.94 Gef. C 47.9 H 3.4 N 4.0

Lithium-bis(p-tolylsulfonylimido)methoxysulfinat (1g): Zu einer Lösung von 1.85 g (5.0 mmol) CH₃C₆H₄SO₂N=S=NSO₂C₆H₄CH₃ in 80 ml Acetonitril werden bei –40 °C portionsweise 0.19 g (5.0 mmol) LiOCH₃ gegeben. Hierbei fällt **1g** bereits langsam aus. Nachdem auf Raumtemp. erwärmt ist, wird noch 1 h gerührt und anschließend der gebildete Feststoff aus der orange-

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) für **1f** mit Standardabweichungen

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}		\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
S(1)	6883(2)	7077(1)	1980(1)	C(13)	11290(9)	8445(6)	4945(2)
S(2)	7382(2)	7875(2)	436(1)	C(14)	12618(10)	7856(7)	5018(2)
S(3)	6265(1)	7115(1)	1130(1)	C(15)	13165(8)	7260(7)	4704(2)
O(1)	5871(4)	8049(3)	1963(1)	C(16)	12415(6)	7271(5)	4302(2)
O(2)	6777(4)	6212(3)	2299(1)	C(21)	8678(5)	6561(4)	3713(1)
O(3)	7815(5)	7329(4)	73(1)	C(22)	8132(6)	5971(5)	3342(2)
O(4)	6045(5)	8577(4)	394(1)	C(23)	7041(7)	5142(6)	3350(2)
O(5)	5016(3)	6195(3)	946(1)	C(24)	6466(7)	4868(6)	3714(2)
N(1)	7080(4)	6473(3)	1548(1)	C(25)	6986(7)	5440(5)	4085(2)
N(2)	7549(4)	6993(3)	824(1)	C(26)	8092(6)	6288(5)	4082(2)
F(1)	9106(4)	8433(3)	1830(1)	C(31)	8977(5)	9090(4)	3584(1)
F(2)	9769(3)	6931(3)	2212(1)	C(32)	7614(6)	9064(5)	3331(2)
F(3)	8695(4)	8382(3)	2477(1)	C(33)	6860(7)	10091(5)	3217(2)
F(4)	8906(5)	9721(4)	284(1)	C(34)	7457(8)	11148(6)	3360(2)
F(5)	8656(5)	9480(3)	932(1)	C(35)	8801(8)	11195(5)	3610(2)
F(6)	10178(5)	8425(4)	647(1)	C(36)	9566(6)	10169(5)	3725(2)
C(1)	8729(6)	7740(5)	2133(2)	C(41)	11268(5)	7488(4)	3335(1)
C(2)	8850(9)	8937(7)	586(2)	C(42)	11877(6)	8434(5)	3138(2)
C(3)	5435(6)	4976(4)	884(2)	C(43)	12973(7)	8239(6)	2877(2)
C(4)	4098(8)	4372(6)	658(2)	C(44)	13477(7)	7127(7)	2815(2)
P	9991(1)	7750(1)	3711(1)	C(45)	12867(8)	6192(6)	3006(2)
C(11)	11068(5)	7864(5)	4224(1)	C(46)	11766(7)	6370(5)	3264(2)
C(12)	10507(7)	8442(5)	4547(2)				

farbenen Reaktionslösung abfiltriert. Ausb. 1.7 g (83%), Zers.-P. 175 °C. – IR: 1308 st, 1162 st, 1145 st, 951 sst, 672 cm^{-1} sst. – $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 3.32 (s; OCH_3); 2.59 (s; Ar-CH_3); 7.58 (m; C_6H_4).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{LiN}_2\text{O}_5\text{S}_3$ (408.4) Ber. C 44.11 H 4.20 N 6.86 O 19.59 S 23.55

Gef. C 44.9 H 4.5 N 6.91 O 20.4 S 23.1

Natrium-tris(phenylsulfonylimido)chlorsulfonat (**2**): Die Lösung von 2.0 g (5.0 mmol) **1c** in 120 ml CH_2Cl_2 wird auf -40°C abgekühlt und die äquivalente Menge Chlor langsam unter Rühren eingeleitet. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 48 h gerührt. Der aus der gelben Lösung ausgefallene weiße Feststoff wird abgefrittet und i. Ölpumpenvak. getrocknet. **2** wird anschließend in Acetonitril gelöst. Das zurückbleibende NaCl wird abfiltriert. Bei 0°C fällt **2** als farbloses, amorphes Pulver aus. Ausb. 0.90 g (32%, bez. auf **1c**), Zers.-P. 198 °C. – IR: 1321 sst, 1303 st, 1165 st, 1095 st, 1078 sst, 1065 sst, 781 st, 753 st, 738 sst, 579 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_3CN): δ = 7.59 (m, Ph).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{NaO}_6\text{S}_4$ (556.0) Ber. C 38.88 H 2.72 Cl 6.38 N 7.56 S 23.06

Gef. C 36.2 H 2.8 Cl 6.5 N 7.2 S 22.3

Bis(tetraphenylphosphonium)-tris(phenylsulfonylimido)sulfid (**3**): 2.0 g (5.8 mmol) $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{Ph}$ werden in einem 250-ml-Zweihalskolben, versehen mit einem Aceton/Trockeneis-Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, vorgelegt. Nach Abkühlen auf -78°C werden 120 ml NH_3 aufkondensiert und anschließend 0.23 g (5.8 mmol) NaNH_2 aus einem Säbelkolben, der anstelle des Einleitungsrohres am Kolben angebracht wird, zugegeben. Danach wird auf Raumtemp.

erwärmt. Nach Abdampfen des NH_3 bleibt ein schwach rosafarbener Feststoff zurück. Das gebildete PhSO_2NH_2 wird daraus mit Acetonitril oder Ether extrahiert. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird in 150 ml Acetonitril suspendiert und mit 2.4 g Ph_4PCl versetzt. Nach 48 h Rühren wird das ausgefallene NaCl von der blaßgelben Reaktionslösung abfiltriert. Zieht man anschlie-

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) für 3 mit Standardabweichungen

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}		\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
S(1)	592(1)	3372(3)	4758(3)	C(54)	2676(4)	524(10)	11012(10)
S(2)	1423(1)	899(3)	5874(3)	C(55)	3053(4)	143(10)	10973(10)
S(3)	1622(1)	2244(3)	2545(3)	C(56)	3242(3)	320(9)	10047(9)
S(4)	1221(1)	2323(2)	4290(2)	C(61)	3274(3)	-54(8)	7206(9)
P	4552(1)	3157(2)	4129(2)	C(62)	3234(3)	-990(9)	7712(9)
P(2)	3277(1)	1095(2)	8010(2)	C(63)	3215(3)	-1888(10)	7046(11)
O(11)	404(2)	4176(7)	4203(6)	C(64)	3238(3)	-1791(10)	5943(11)
O(12)	397(2)	2406(7)	4453(7)	C(65)	3283(3)	-833(10)	5445(9)
O(21)	1026(3)	679(6)	5835(8)	C(66)	3302(3)	47(10)	6089(10)
O(22)	1649(3)	872(6)	6922(7)	C(71)	3750(3)	1527(9)	8426(9)
O(31)	1438(2)	1290(8)	2326(8)	C(72)	3790(3)	2338(10)	9158(10)
O(32)	1623(3)	2967(9)	1704(8)	C(73)	4154(4)	2759(11)	9452(11)
N(1)	1015(3)	3316(8)	4718(8)	C(74)	4463(4)	2338(12)	9050(13)
N(2)	1523(2)	1928(6)	5321(7)	C(75)	4423(4)	1496(11)	8351(12)
N(3)	1477(3)	2872(8)	3502(8)	C(76)	4059(4)	1066(9)	8036(10)
C(11)	549(3)	3546(8)	6161(10)	C(81)	-748(3)	1144(8)	-93(8)
C(12)	222(3)	4100(9)	6379(11)	C(82)	-617(3)	876(9)	973(9)
C(13)	191(4)	4235(9)	7479(12)	C(83)	-858(4)	283(10)	1521(11)
C(14)	468(4)	3853(11)	8323(11)	C(84)	-1222(4)	6(11)	1052(13)
C(15)	771(4)	3297(10)	8034(11)	C(85)	-1353(4)	262(12)	-36(12)
C(16)	815(3)	3136(9)	6950(10)	C(86)	-1120(3)	887(11)	-582(10)
C(21)	1614(4)	-112(8)	5155(10)	C(91)	-693(3)	2924(9)	-1445(11)
C(22)	1969(4)	-489(10)	5551(12)	C(92)	-885(4)	3553(12)	-783(12)
C(23)	2122(5)	-1301(12)	5022(16)	C(93)	-1057(4)	4460(13)	-1210(16)
C(24)	1915(6)	-1697(13)	4107(16)	C(94)	-1049(4)	4717(12)	-2321(18)
C(25)	1542(6)	-1328(13)	3694(11)	C(95)	-875(4)	4071(13)	-2974(14)
C(26)	1398(4)	-509(10)	4235(10)	C(96)	-703(3)	3164(11)	-2526(12)
C(31)	2108(3)	2017(11)	2991(9)	C(101)	-314(3)	1057(9)	-1949(8)
C(32)	2219(4)	1061(12)	3412(9)	C(102)	-487(3)	104(9)	-2169(10)
C(33)	2612(5)	882(13)	3803(10)	C(103)	-376(4)	-493(10)	-3003(10)
C(34)	2878(4)	1660(17)	3755(11)	C(104)	-90(4)	-130(10)	-3627(10)
C(35)	2761(5)	2588(15)	3345(11)	C(105)	81(3)	828(9)	-3402(9)
C(36)	2374(4)	2802(12)	2947(10)	C(106)	-24(3)	1425(9)	-2542(9)
C(42)	2667(3)	1735(9)	6611(9)	C(111)	-30(3)	2246(8)	-14(9)
C(43)	2437(3)	2441(10)	6011(9)	C(112)	-60(4)	3017(11)	758(11)
C(44)	2566(4)	3475(11)	5981(10)	C(113)	266(4)	3304(11)	1479(11)
C(45)	2919(4)	3753(9)	6548(11)	C(114)	606(3)	2815(11)	1421(10)
C(46)	3146(3)	3030(9)	7125(10)	C(115)	634(3)	2037(10)	663(11)
C(52)	2670(3)	1252(8)	9191(9)	C(116)	5309(3)	3276(8)	4949(9)
C(53)	2485(4)	1068(9)	10115(11)				

Bend i. Ölpumpenvak. 50% des Lösungsmittels ab, fällt bei -5°C zunächst $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{PhSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{N}]^-$ aus¹⁸⁾; bei -20°C kristallisiert dann **3** in farblosen, quaderförmigen Kristallen, die aus Acetonitril umkristallisiert werden können. Ausb. 1.1 g (32%), Zers.-P. 236°C . – IR: 1460 st, 1440 st, 1260 st, 1131 st, 1103 st, 1082 st, 975 sst, 950 st, 723 cm^{-1} sst. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = 7.44$ (m; Ph); 7.76 (M; Ph_4P).

$\text{C}_{66}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$ (1176.3) Ber. C 67.39 H 4.71 N 3.57 S 10.9
Gef. C 66.8 H 4.8 N 3.8 S 10.9

Caesium-bis(phenylsulfonylimido)fluorsulfinat (**4**): Zu 1.2 g (3.5 mmol) $\text{PhSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NSO}_2\text{Ph}$, gelöst in 80 ml Acetonitril, werden bei -30°C portionsweise 0.53 g (3.5 mmol) CsF aus einem Säbelkolben gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt und der ausgefallene weiße Feststoff aus der blaßgelben Reaktionslösung anschließend abfiltriert. **4** kann aus Acetonitril oder Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 1.5 g (87%), Zers.-P. 126°C . – IR: 1462 st, 1442 st, 1299 st, 1280 sst, 1159 st, 1081 sst, 1000 st, 986 sst, 742 st, 678 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1): $\delta = 7.63$ (m, Ph). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_3OH): $\delta = -136.7$ (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CsFN}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (494.3) Ber. C 29.16 H 2.02 N 5.67 S 19.46
Gef. C 30.7 H 2.1 N 5.9 S 19.9

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 5a und b: Zu einer Suspension von 5.0 g (3.3 mmol) CsF in 40 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. 6.8 g (33 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, verdünnt mit 40 ml CH_2Cl_2 , getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß gekocht und noch 16 h gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen (2×50 ml), in 180 ml Acetonitril suspendiert und mit 16 mmol $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$ (**5a**) bzw. 16 mmol $[\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3]\text{Cl}$ (**5b**) portionsweise aus einem Säbelkolben versetzt. Es wird weitere 14 h gerührt, danach das ausgefallene CsCl abfiltriert und die Lösung auf die Hälfte eingengt. Bei -30°C kristallisieren **5a** und **b** in durchsichtigen blaßgelben Kristallen aus. Sie werden solange aus Acetonitril umkristallisiert, bis ein Cl^- -Nachweis negativ verläuft.

Tetraphenylphosphonium-sulfimid (**5a**): Ausb. 6.2 g (45%), Zers.-P. 228°C . – IR: 1438 st, 1261 sst, 1110 sst, 981 st, 760 st, 726 sst, 695 cm^{-1} sst. – FD-MS (*m/e*, Bruchstück, %): 339 Ph_4P^+ (100%); 417 $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{NSO}_2^-$ (1); 756⁺ (Ph_4P^+)₂ NSO_2^- (0.1). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = 7.73$ (m, Ph_4P).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}$ (417.4) Ber. C 69.05 H 4.83 N 3.36 S 7.68
Gef. C 67.5 H 5.0 N 3.5 S 8.1

Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium-sulfimid (**5b**): Ausb. 6.2 g (45%), Zers.-P. 165°C . – IR: 1448 sst, 1308 st, 1290 st, 1269 sst, 1124 sst, 750 st, 731 sst, 699 cm^{-1} st. – FD-MS (*m/e*, Bruchstück, %): 538 $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+$ (100%); 616 $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+\text{NSO}_2^-$ (1). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = 7.59$ (m, Ph_3P).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (616.6) Ber. C 70.12 H 4.90 N 4.54 Gef. C 71.1 H 4.9 N 3.8

Tetraphenylphosphonium-1,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatriazin-5(6H)-on-1,1-dioxid (**7**): Zur Lösung von 0.80 g (3.34 mmol) 5-(Trimethylsilyloxy)-1,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatriazin-1,1-dioxid (**6**)¹³⁾ in 50 ml Ether werden bei -10°C langsam 1.24 g (3.34 mmol) $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{OCH}_3^-$ in 30 ml Ether getropft. Nach vollständiger Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 h gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Methylenchlorid/Petrolether (19:1) umkristallisiert. Ausb. 0.93 g (55%), Zers.-P. 145 bis 155°C . – IR: 1640 st, 1460 st, 1435 st, 1298 st, 1140 st, 1105 st, 718 st, 680 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 7.63$ (m; Ph_4P).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$ (505.5) Ber. C 59.39 H 3.98 N 8.31 S 12.68
Gef. C 57.6 H 4.0 N 8.3 S 13.1

- 1) *D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin und N. Bartlett*, *Inorg. Chem.* **11**, 2325 (1972).
- 2) *F. Seel und O. Detmer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 113 (1959).
- 3) *J. Bojes, T. Chivers, G. MacLean, R. T. Oakley und A. W. Cordes*, *Can. J. Chem.* **57**, 3171 (1979).
- 4) *F. Seel und L. Riehl*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 293 (1955).
- 5) *M. R. Truter*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3400.
- 6) *H. Ziemann und W. Bues*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **455**, 69 (1979).
- 7) *M. Schmidt*, *Angew. Chem.* **85**, 474 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 445 (1973).
- 8) *M. Schmidt und G. Talsky*, *Chem. Ber.* **90**, 1673 (1957).
- 9) *H. W. Roesky und H. Wiezer*, *Chem. Ber.* **107**, 3186 (1974).
- 10) *H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel und H. J. Korte*, *Chem. Ber.* **114**, 201 (1981).
- 11) *A. Gieren und P. Narayanan*, *Acta Crystallogr.* **A31**, 120 (1975).
- 12) *B. Krebs*, Privatmitteilung.
- 13) *H. W. Roesky und B. Kutz*, *Chem. Ber.* **107**, 1 (1974).
- 14) *H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 735.
- 15) *H. W. Roesky*, *Angew. Chem.* **91**, 112 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 91 (1979).
- 16) *B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl und H. W. Roesky*, *Chem. Ber.* **113**, 226 (1980).
- 17) *M. Witt*, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1980.
- 18) *W. Schmieder*, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1982.

[435/81]