

Darstellung der ersten Sulfin-imide (Thion-*S*-imide) mit Perfluormethylgruppen unter Verwendung von Natrium-hexamethyldisilazanid als schonendes Dehydrohalogenierungsreagenz

Andrew May, Herbert W. Roesky*, Dietmar Stalke, Frank Pauer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 19. Januar 1990

Key Words: Heterocumulenes / Thione *S*-imide / Isothiazolidine

Preparation of the First Thione *S*-Imides with Perfluoromethyl Groups by the Use of Sodium Hexamethyldisilazanide as a Mild Dehydrohalogenation Reagent

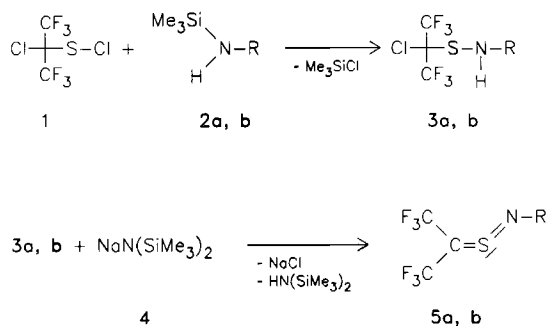
From the reaction of the sulfonyl chloride **1** with the monosilylated amines **2a, b** the sulfenamides **3a, b** are obtained in good yields. 1,3-Dehydrohalogenation of **3a, b** with sodium hexamethyldisilazanide yields the thione *S*-imides **5a, b**. Imide

5a reacts with norbornene (**6**) to produce the isothiazolidine derivative **7**. The structures of **5b** and **7** are confirmed by X-ray analyses.

Heterocumulene sind wichtige Ausgangsverbindungen für Cycloadditionen¹. Die bisher bekannten Sulfin-imide werden durch aromatische Reste am Kohlenstoff stabilisiert². Trifluormethylgruppen sollten wesentlich zur elektronischen Stabilisierung des Heterocumulens beitragen. Bis(trifluormethyl)sulfin-imide besitzen beträchtliches Interesse als zentrale Synthesebausteine zum Aufbau neuer, trifluormethylsubstituierter Heterocyclen mit breitem Wirkungsspektrum³ und, ähnlich den bekannten Schwefeldiimiden, als Liganden für Übergangsmetalle⁴.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Reaktion des Sulfonylchlorids **1**⁵ mit silylierten Aminen **2a, b** erhält man unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan die Sulfenamide **3a, b**. Bei der folgenden baseninduzierten 1,3-Dehydrohalogenierung mit Natrium-hexamethyldisilazanid (**4**)⁶ bei -78 bis -80°C entstehen die gelben Sulfin-imide **5a, b**. Die Verbindung **5a** ist eine Flüssigkeit, **5b** ein Feststoff.



a: R = 1,1,3,3-Tetramethylbutyl; b: R = 1-Adamantyl

Versuche, *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium oder Trichylamin als Basen einzusetzen, waren nicht erfolgreich. Von **5b** konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Strukturanalyse von *N*-(1-Adamantyl)bis(trifluormethyl)sulfin-imid (**5b**) und spektroskopische Untersuchungen von **5a, b**

Die Verbindung kristallisiert als Monomer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 1). Der kürzeste nichtbindende S–F-Abstand ist der zwischen S(1) und F(3) mit 273 pm. Kürzere, nichtbindende intermolekulare S–F-Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden. Die Werte für die C=S-Bindung mit 164.6 pm und für die N=S-Bindung mit 154.4 pm liegen im Bereich entsprechender Abstände für bereits bekannte Systeme^{7–9}. Auch der C–S–N- und S–N–C-Winkel sind mit 108.9 bzw. 116.8° nicht signifikant verschieden von entsprechenden Systemen^{7–9}. Das Einführen der beiden CF_3 -Gruppen hat somit keinen Einfluß auf die C=S=N-Gerüstgeometrie.

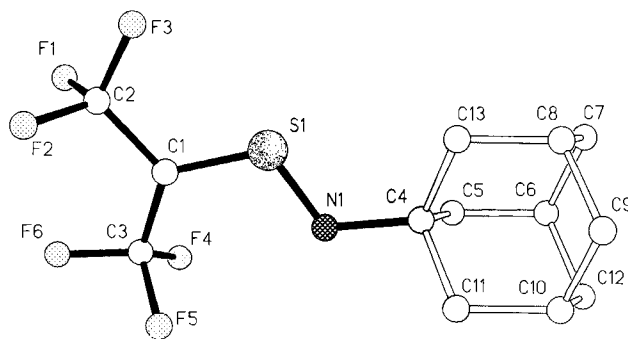


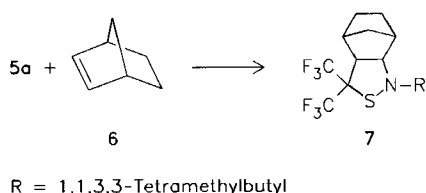
Abb. 1. Die Molekülstruktur von **5b** im Kristall

Die CF_3 -Gruppen sind in **5a, b** erwartungsgemäß nicht äquivalent. Ihre Signale werden im ^{19}F -NMR-Spektrum durch ^{19}F - ^{19}F -Kopplung in Quartetts aufgespalten. Die Lage und Aufspaltungsmuster der ^{19}F -Signale sind mit denen des bekannten $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ vergleichbar¹⁰. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **5a, b** weisen neben den erwarteten Kopplungs-

mustern eine Besonderheit auf. Bei beiden Verbindungen erscheint das Resonanzsignal für das dem Schwefel benachbarte C-Atom bei $\delta = 117.4$. Normalerweise sollten diese Signale bei ca. 50 ppm tieferem Feld erscheinen¹¹⁾.

Cycloadditionsreaktion von **5a** zu 3-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan (**7**)

Als erstes Beispiel für eine [2 + 3]-Cycloaddition der Bis(trifluormethyl)sulfon-imide wurde **5a** mit Norbornen (**6**) zu dem Isothiazolidin **7** umgesetzt. Dieses ist ein farbloser Feststoff vom Schmelzpunkt 66–67°C, der in *n*-Hexan und Diethylether sehr gut löslich ist.



Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Durch die [2 + 3]-Cycoaddition kommt es zur Ausbildung eines Isothiazolidinrings (Abb. 2). Der Cyclopentan-Ring richtet sich so aus, daß nur das Kohlenstoffatom C(10) über diesem Ring steht. So werden sterische Wechselwirkungen minimiert. Die C–S- und N–S-Abstände mit 181.1 und 172.4 pm belegen, daß es sich um Element-Schwefel-Einfachbindungen handelt. Durch die Bildung des fünfgliedrigen Rings wird der Winkel am Schwefel auf 97.4° reduziert. Entsprechendes gilt für den S–N–C(4)-Winkel. Er beträgt nur noch 111.7°.

Die Winkelsumme an N(1) mit 342.9° zeigt, daß das Stickstoffatom von seinen Nachbarn nicht trigonal planar umgeben ist und ausgesprochenen Lone-Pair-Charakter besitzt.

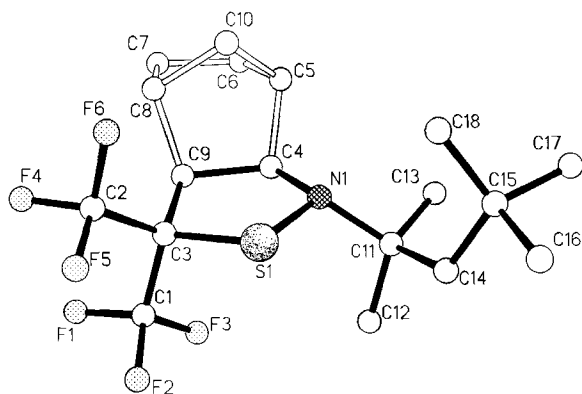


Abb. 2. Die Molekülstruktur von **7** im Kristall

Während die Methylengruppe in **5a** ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum liefert, zeigt die Methylengruppe in **7** wegen der asymmetrischen Umgebung ein aus zwei Dubletts bestehendes AB-Kopplungsmuster. Die Zuordnung der ¹³C-

A. May, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick

und ¹H-NMR-Signale von **7** erfolgte unter Zuhilfenahme von CH-Korrelationspektren.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* gefördert. Herrn Dr. *J. Sundermeyer* danken wir für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Glasgeräte wurden sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter trockenem Stickstoff durchgeführt. – IR: Spektrophotometer Perkin-Elmer 735 B, Nujol-Verreibung, KBr-Preßling oder kapillarer Film. Es werden nur die stärksten Banden mitgeteilt. – UV: Perkin-Elmer 320. – NMR: Bruker WP 80 SY, 250 M, Referenz für ¹H- und ¹³C-NMR TMS, für ¹⁹F-NMR CFCl₃. – MS: Finnigan MAT 8230 und Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1-Chlor-N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-1,1-bis(trifluormethyl)methansulfenamid (3a): Zu 92.6 g (0.46 mol) **2a** in 250 ml Diethylether werden unter Rühren 116.3 g (0.46 mol) **1** getropft. Anschließend wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis im ¹⁹F-NMR-Spektrum kein Edukt mehr nachzuweisen ist. Solvens und entstandenes Chlortrimethylsilan werden bei reduziertem Druck entfernt. Fraktionierte Destillation liefert 130.5 g (82%) einer blaßgelben Flüssigkeit vom Sdp. 100–102°C/14 Torr. – IR (Kap): $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ st, 1250 sst, 1190 sst, 1140 st, 920 st, 700 st. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.12$ (s, 1 H, NH), 1.47 (s, 2 H, CH₂), 1.24 (s, 6 H, 1'-CH₃), 1.00 (s, 9 H, 3'-CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -70.58$ (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 122.6$ [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 284 Hz, CF₃], 75.1 [sept, ²J(¹³C, ¹⁹F) = 29 Hz, C-1], 59.1 (s, C-1'), 56.3 (s, C-2'), 31.7 [s, (CH₃)₂], 29.0 [s, (CH₃)₃]. – EI-MS: *m/z* (%) = 274 [M – C₅H₁₁] (15); 57 [C₄H₉] (100).

C₁₁H₁₈ClF₆NS (345.8) Ber. C 38.2 H 5.3 N 4.1
Gef. C 38.6 H 5.3 N 4.0

N-(1-Adamantyl)-1-chlor-1,1-bis(trifluormethyl)methansulfenamid (3b): Einer Lösung von 21.2 g (95 mmol) **2b** in 80 ml Diethylether werden 24.0 g (95 mmol) **1** zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. solange gerührt (12 h), bis die Umsetzung beendet ist (¹⁹F-NMR Kontrolle). Der Diethylether und das Chlortrimethylsilan werden i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. bei 40°C sublimiert. Man erhält 31.1 g (89%) farbloses **3b** mit Schmp. 68°C. – IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} = 3920 \text{ cm}^{-1}$ sst, 3850 sst, 1450 st, 1250 sst, 1200 sst. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.06$ (s, 1 H, NH), 2.10 (s, 3 H), 1.73–1.55 (m, 12 H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -70.46$ (s). – EI-MS: *m/z* (%) = 367 [M] (8), 135 [C₁₀H₁₅] (100), 93 [ClCSN] (30), 79 [ClCS] (28).

C₁₃H₁₆ClF₆NS (367.8) Ber. C 42.5 H 4.4 N 3.8 S 8.7
Gef. C 42.3 H 4.4 N 3.8 S 8.9

N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)bis(trifluormethyl)sulfonimid (5a): Zu 25.7 g (0.14 mol) **4** in 150 ml Diethylether werden bei –80°C langsam 43.2 g (0.125 mol) **3a** getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. auftauen und entfernt die flüchtigen Bestandteile i. Vak. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Solvens wird anschließend i. Vak. entfernt. Durch wiederholtes fraktioniertes Kondensieren können 15.7 g (43%) **5a** isoliert werden. Sdp. 45–46°C/0.6 Torr (Zers.). – IR (Kap): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$ st, 2910 m, 1330 sst, 1300 sst, 1250 st, 1210 st, 1150 sst, 1120 sst, 1050 st, 970 st. – UV, λ_{max} (ϵ) = 319 nm (9460). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.40$ (s, 2 H, CH₂), 1.02 [s, 6 H, 1'-(CH₃)₂], 0.83 [s, 9 H, 3'-(CH₃)₃]. – ¹⁹F-NMR (C₆D₆): $\delta = -56.0$ [q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 5 Hz], –59.0 [q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 5 Hz]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 124.1$ [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 270 Hz]; 121.3 [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 270 Hz], 117.4 (m, C=S), 68.8 (s, C-1'), 57.3 (s, C-2'), 31.8 [s, 1'-

(CH₃)₂, 31.5 (s, C-3'), 31.4 [s, 3'-(CH₃)₃]. — EI-MS: *m/z* (%) = 238 [M - C₅H₁₁] (10), 71 [C₅H₁₁] (35), 69 [CF₃] (35), 57 [C₄H₉] (100).

C₁₁H₁₇F₆NS (309.3) Ber. C 42.7 H 5.5 N 4.5 S 10.4
Gef. C 42.9 H 5.8 N 4.5 S 10.7

N-(1-Adamantyl)bis(trifluormethyl)sulfonimid (**5b**): Eine Lösung von 18.5 g (0.10 mol) **4** in 150 ml Diethylether wird auf -80°C gekühlt. Eine Lösung von 30.9 g (0.08 mol) **3b** in 100 ml desselben Solvens wird langsam unter Rühren zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. auftauen und filtriert vom Ungelösten ab. Das Solvens und entstandenes Hexamethyldisilazan

Tab. 1. Kristallographische Daten zu **5b** und **7**

	5b	7
Summenformel	C ₁₃ H ₁₅ NF ₆ S	C ₁₈ H ₂₇ NF ₆ S
Molekulargewicht	331	403.5
Datensammlung bei T [°C]	-85	-85
Kristallgröße [mm ³]	0.6 × 0.6 × 0.6	0.8 × 0.7 × 0.6
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [pm]	1109.7(1)	1092.4(1)
b [pm]	1099.6(1)	1596.5(3)
c [pm]	1231.9(1)	1205.5(1)
β [°]	111.46(1)	112.85(1)
Zellvolumen [nm ³]	1.399	1.937
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	4
Berechn. Dichte [Mgm ⁻³]	1.573	1.383
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.28	0.21
F(000)	680	848
Gemessener 2θ-Bereich [°]	8-50	8-55
Anzahl der gemessenen Reflexe	5532	4913
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2446	4426
Anzahl der beobachteten Reflexe	2182	3589
Übereinstimmung äquivalenter Reflexe (R _{int})	0.0260	0.0065
F > p σ(F); p =	3	4
R	0.0298	0.0464
R _w	0.0309	0.0524
wR	0.0350	0.0627
Goodness of Fit	1.9970	2.3781
Gewichtungsfaktor g	0.0001	0.0003
Verfeinerte Parameter	190	235
Letzte Differenz-Fourier-Synthese		
Größtes Maximum [e ⁻ nm ⁻³]	2.5 × 10 ²	4.0 × 10 ²
Größtes Minimum [e ⁻ nm ⁻³]	2.4 × 10 ²	3.5 × 10 ²
Extinktionskorrektur	-	-

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und U_{eq}-Werte (pm² · 10⁻¹) von **5b** (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	7656(1)	6184(1)	4959(1)	27(1)
C(1)	8611(1)	7075(1)	5989(1)	28(1)
C(2)	8533(2)	8401(1)	5742(1)	34(1)
F(1)	8187(1)	9040(1)	6504(1)	51(1)
F(2)	9653(1)	8876(1)	5783(1)	56(1)
F(3)	7659(1)	8647(1)	4685(1)	49(1)
C(3)	9482(1)	6621(1)	7143(1)	32(1)
F(4)	8843(1)	6101(1)	7755(1)	47(1)
F(5)	10321(1)	5783(1)	7061(1)	42(1)
F(6)	10188(1)	7518(1)	7803(1)	54(1)
N(1)	7820(1)	4862(1)	5412(1)	33(1)
C(4)	7015(1)	3923(1)	4605(1)	26(1)
C(5)	6083(1)	3430(1)	5158(1)	30(1)
C(6)	5302(1)	2373(1)	4435(1)	33(1)
C(7)	4533(1)	2804(2)	3192(1)	42(1)
C(8)	5468(2)	3285(2)	2640(1)	39(1)
C(9)	6392(2)	2267(2)	2605(1)	42(1)
C(10)	7157(2)	1832(1)	3850(1)	35(1)
C(11)	7933(1)	2895(1)	4570(1)	32(1)
C(12)	6225(2)	1355(1)	4407(1)	34(1)
C(13)	6241(2)	4351(1)	3356(1)	34(1)

werden i. Vak. entfernt. Sublimation (10⁻² mbar/35°C) liefert 15.6 g (56%) eines gelben Feststoffs mit Schmp. 51°C. — IR (KBr/Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹ sst, 2860 sst, 1450 st, 1320 vs, 1310 sst, 1290 sst, 1110 st, 1090 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3H), 1.85 (m, 6H), 1.68 (m, 6H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -56.6 [q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 5.5 Hz], -60.0 [q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 5.5 Hz]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, Numerierung entsprechend Abb. 1): δ = 123.7 [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 270 Hz], 120.8 [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 270 Hz], 117.4 (m, C-1), 65.7 (s, C-4), 44.9 (s, C-5, -11, -13), 35.8 (s, C-6, -8, -10), 29.9 (s, C-7, -9, -12). — EI-MS: *m/z* (%) = 149 (60); 135 [C₁₀H₁₅N] (100). — FI-MS: *m/z* (%) = 331 [M] (100); 135 [C₁₀H₁₅N] (20).

C₁₃H₁₅F₆NS (331.3) Ber. C 47.1 H 4.6 N 4.2 S 9.7
Gef. C 47.9 H 4.8 N 4.2 S 9.6

3-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**7**): Eine Lösung von 1.9 g (20 mmol) **6** in 20 ml Diethylether wird unter Rühren mit 3.2 g (10 mmol) **5a** versetzt. Nach 12 h ist die Umsetzung vollständig (¹⁹F-NMR-Kontrolle). Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus Diethylether/Acetonitril (2:1) umkristallisiert. Man erhält 3.8 g (95%) eines farblosen Feststoffs mit Schmp. 66–67°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹ sst, 1470 st, 1370 st, 1300–1800 sst, 1150 st, 1130 st, 1090 st, 1070 st. — ¹H-NMR (CDCl₃, Numerierung entsprechend Abb. 2): δ = 3.45 [d, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, 1H, 9-H], 2.63 [(d, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, 1H, 4-H], 2.55 (s, 1H, 8-H), 2.36 (m, 1H, 5-H), 2.05 (m, 1H, 10-H), 1.62 [(d, ²J(¹H, ¹H) = 15 Hz, 1H, 14-H], 1.54 (m, 1H, 7-H), 1.45 (m, 1H, 6-H), 1.29 (s, 3H, 13-H), 1.27 [d, ²J(¹H, ¹H) = 15 Hz, 1H, 14-H], 1.20 (m, 1H, 10-H), 1.12 (m, 1H, 7-H), 1.10 (m, 1H, 6-H), 1.08 (s, 3H, 12-H), 1.01 (s, 9H, 15-CH₃). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -62.2 [(q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 11.8 Hz, CF₃], -69.2 [(q, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 11.8 Hz, CF₃)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, Nu-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **5b**

S(1)-C(1)	164.6 (1)	C(1)-S(1)-N(1)	108.9(1)
S(1)-N(1)	154.4 (1)	S(1)-C(1)-C(2)	117.0(1)
C(1)-C(2)	148.5 (2)	S(1)-C(1)-C(3)	123.3(1)
C(1)-C(3)	148.3 (2)	S(1)-N(1)-C(4)	116.8(1)

Tab. 4. Atomkoordinaten (× 10⁴) und U_{eq}-Werte (pm² · 10⁻¹) von **7** (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1702(1)	1860(1)	2545(1)	33(1)
N(1)	364(1)	1232(1)	2398(1)	27(1)
C(1)	2846(2)	1049(1)	1170(2)	43(1)
F(1)	3727(1)	500(1)	1070(1)	65(1)
F(2)	3166(2)	1793(1)	864(1)	69(1)
F(3)	1673(1)	838(1)	322(1)	49(1)
C(2)	4188(2)	1237(1)	3371(2)	40(1)
F(4)	5076(1)	656(1)	3383(1)	55(1)
F(5)	4633(1)	1971(1)	3155(1)	60(1)
F(6)	4219(1)	1277(1)	4477(1)	45(1)
C(3)	2790(2)	1042(1)	2421(2)	29(1)
C(4)	686(2)	335(1)	2380(2)	30(1)
C(5)	572(2)	-138(1)	3449(2)	40(1)
C(6)	771(3)	-1077(1)	3282(2)	55(1)
C(7)	2282(2)	-1148(1)	3618(2)	53(1)
C(8)	2752(2)	-232(1)	3854(2)	38(1)
C(9)	2190(2)	201(1)	2604(2)	30(1)
C(10)	1874(2)	109(1)	4473(2)	42(1)
C(11)	-934(2)	1532(1)	1463(2)	34(1)
C(12)	-985(2)	1478(1)	177(2)	45(1)
C(13)	-2032(2)	963(2)	1552(2)	50(1)
C(14)	-1143(2)	2458(1)	1694(2)	40(1)
C(15)	-1308(2)	2792(2)	2837(2)	48(1)
C(16)	-1270(5)	3727(2)	2773(3)	120(3)
C(17)	-2647(3)	2554(3)	2870(3)	103(2)
C(18)	-235(2)	2523(2)	4004(2)	57(1)

merierung entsprechend Abb. 2): $\delta = 125.1$ [q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 284$ Hz, CF_3], 124.1 [q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 284$ Hz, CF_3], 75.6 (s, C-9), 70.0 [sept, $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 26$ Hz, C-3], 62.3 (s, C-11), 58.8 (s, C-4), 54.9 (s, C-14), 46.6 (s, C-5), 38.4 [(q, $^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3$ Hz, C-8)], 34.6 (m, C-10), 31.9 (s, 3 C, C-16–C-18), 31.4 (s, C-15), 30.2 (s, C-7), 27.8 (s, C-13), 24.3 (s, C-12), 23.8 (s, C-6). — EI-MS: m/z (%) = 291 [M + H – (C₈H₁₇)] (100); 57 [C₄H₉] (38); 403 [M] (8).

C₁₈H₂₇F₆NS (403.5) Ber. C 53.6 H 6.7 N 3.5 S 7.9
Gef. C 54.0 H 6.9 N 3.5 S 7.9

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **7**

S(1)-N(1)	172.4 (2)	N(1)-S(1)-C(3)	97.4 (1)
S(1)-C(3)	181.1 (2)	S(1)-N(1)-C(4)	111.7 (1)
N(1)-C(4)	147.7 (2)	S(1)-N(1)-C(11)	113.9 (1)
C(3)-C(9)	154.6 (3)	C(4)-N(1)-C(11)	117.3 (1)
C(4)-C(9)	157.3 (3)	S(1)-C(3)-C(9)	106.6 (1)

Röntgenstrukturanalyse von 5b und 7: Die Daten für beide Strukturuntersuchungen wurden bei -85°C auf einem Stoe-Siemens-AED mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, graphitmonochromatisiert) gesammelt. Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden (SHELXS-86) gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in einem Reitermodell mit festen thermischen Parametern in die Rechnungen miteinbezogen, nachdem sie geometrisch ideal positioniert worden waren. Eine Absorptionskorrektur war in beiden Fällen wegen der niedrigen Absorptionskoeffizienten unnötig. Die kristallographischen Daten der

A. May, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick

Verbindungen **5b** und **7** sind in Tab. 1, Atomkoordinaten in Tab. 2 und 4, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3 und 5 aufgeführt. — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54267, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 1539-95-3 / **2a:** 18052-73-8 / **2b:** 36960-58-4 / **3a:** 125542-08-3 / **3b:** 126542-11-8 / **4:** 1070-89-9 / **5a:** 126542-09-4 / **5b:** 126542-12-9 / **6:** 498-66-8 / **7:** 126542-10-7

- ¹⁾ A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley & Sons, New York 1984.
- ²⁾ B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. E11, S. 943, Thieme, Stuttgart 1985.
- ³⁾ K. Burger, K. Geith, K. Gaa, *Angew. Chem.* **100** (1988) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 848.
- ⁴⁾ P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron* **5** (1986) 607.
- ⁵⁾ W. J. Middleton, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1384.
- ⁶⁾ U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1540.
- ⁷⁾ P. A. J. Prick, *Cryst. Struct. Commun.* **7** (1978) 417.
- ⁸⁾ C. O. Haagensen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 3143.
- ⁹⁾ L. Schepper, K. Nielsen, R. Norrestam, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2940.
- ¹⁰⁾ A. Elsaßer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141.
- ¹¹⁾ A. Elsaßer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.

[22/90]