

## Methylschwefelpentafluorid und einige seiner Derivate

Gert Kleemann und Konrad Seppelt\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 19. Juni 1978

---

Methylschwefelpentafluorid (**5**) wurde systematisch synthetisiert, ausgehend von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und Keten. Es ist bei Raumtemperatur stabil gegen HF-Eliminierung. Die Reaktion von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und Diketen führt zu einer Vielzahl anderer Verbindungen des Typs  $\text{SF}_5-\text{CH}_2-\text{X}$ , in einfacher Weise jedoch nicht zur Titelverbindung.

### Methylsulfurpentafluoride and Some of its Derivatives

Methylsulfurpentafluoride (**5**) was systematically synthesized, starting with  $\text{SF}_5\text{Cl}$  and ketene. It is stable at room temperature against HF elimination. The reaction of  $\text{SF}_5\text{Cl}$  and diketene gives compounds of the type  $\text{SF}_5-\text{CH}_2-\text{X}$ , but the title compound is not produced in this way.

---

Die Herstellung von Methylschwefelpentafluorid ( $\text{CH}_3-\text{SF}_5$ , **5**) war aus mehreren Gründen wünschenswert. In der Reihe der isoelektronischen Verbindungen  $\text{SF}_6$ ,  $\text{HO}-\text{SF}_5$ <sup>1)</sup> und  $\text{NH}_2-\text{SF}_5$ <sup>2)</sup> ist nur die Verbindung  $\text{SF}_6$  stabil, während die Pentafluor Schwefelsäure(VI) schnell und das Aminschwefelpentafluorid langsam HF eliminieren und in  $\text{SOF}_4$  bzw.  $\text{N}\equiv\text{SF}_3$  übergehen. Sollte  $\text{CH}_3-\text{SF}_5$  ebenfalls Fluorwasserstoff eliminieren, wäre z. B.  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  zugänglich, was inzwischen auf anderem Wege gelang<sup>3)</sup>. Falls es jedoch bei Raumtemperatur kein HF eliminiert, hat man damit erstmals ein stabiles, zum  $\text{SF}_6$  isoelektronisches Molekül in Händen und kann gegebenenfalls dessen Bindungsproblematik besser verstehen.

Die Entstehung von  $\text{CH}_3-\text{SF}_5$  im Gemisch mit anderen Verbindungen bei der Fluorierung von  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  ist schon vermutet worden, jedoch mangels Reinheit und wegen Fehlens praktisch aller physikalischen Daten unklar geblieben<sup>4)</sup>.

Zur Einführung einer  $\text{SF}_5$ -Gruppe sind theoretisch  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_5\text{Cl}$ ,  $\text{SF}_5\text{Br}$  und  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  geeignet. Während  $\text{SF}_6$  zu inert ist, um gezielt zu reagieren, sind  $\text{SF}_5\text{Br}$  und  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  nur sehr schwer in präparativen Mengen rein zu erhalten<sup>5)</sup>. Somit mußte  $\text{SF}_5\text{Cl}$  als Ausgangsverbindung gewählt werden. Die Synthese von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  aus  $\text{SF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{CsF}$  ist nur dann anwendbar, wenn das Reaktionsgemisch mittels Tieftemperaturdestillation getrennt werden kann. Der Ersatz des teuren Caesiumfluorids durch Kaliumfluorid mindert die Ausbeute stark.

$\text{SF}_5\text{Cl}$  addiert sich an Doppelbindungen in eindeutiger Richtung<sup>6,7)</sup>. So ergibt die Reaktion mit Keten  $\text{SF}_5-\text{CH}_2-\text{COCl}$  (**1**)<sup>8)</sup>. Problematisch ist hierbei, das unverdünnte monomere Keten in einen Autoklaven zu destillieren.





Herrn Dipl.-Chem. G. Rettig danken wir für die Hilfe bei der Herstellung von Keten, Herrn Dr. Geist für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Hackbusch für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Gerät C-60-HL der Firma Jeol Co., Ltd., 60 kW, 56,4 MHz.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: PFT-Spektrometer SXP-4-100 der Firma Bruker. Raman-Spektren: Coderg PH 1 mit He-Ne-Laser-Anregung. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Massenspektren: CH 7 der Firma Varian, Anregungsenergie 74 eV.

*Schwefelchloridpentafluorid*, vgl. Lit.<sup>10</sup>): 120 g (0,79 mol) Caesiumfluorid, erschmolzen und unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß feinst gemahlen, werden in einen 350-ml-Monelautoklaven gegeben. Dazu werden 76 g (0,7 mol) Schwefeltetrafluorid und 50 g (0,7 mol) Chlor einkondensiert. Der Autoklav wird bei 200°C 2 Tage lang geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der flüchtige Autoklaveninhalt in einen 250-ml-Kolben einkondensiert und über eine 1 m lange Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) langsam destilliert. Nach einem Vorlauf von  $\text{SF}_4/\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ$  bis  $-25^\circ\text{C}$  wird ab  $-25^\circ\text{C}$  nahezu reines  $\text{SF}_5\text{Cl}$  abgenommen. Spuren von Chlor werden dadurch entfernt, daß in das metallene Aufbewahrungsgefäß einige Tropfen Quecksilber gegeben werden. Erhalten werden ca. 50 g reines, farbloses  $\text{SF}_5\text{Cl}$  (80% Ausb., bezogen auf  $\text{SF}_4$ ). Der Destillationsvorlauf kann erneut eingesetzt und das entstandene Caesiumchlorid wieder in Caesiumfluorid übergeführt werden.

Bei Einsatz von Kaliumfluorid anstelle des Caesiumfluorids muß die Reaktionstemperatur auf 250°C gesteigert werden. Auch dann erhält man nur Ausbeuten von ca. 40%.

*Monomeres Keten* wurde nach Lit.<sup>11</sup>) durch Pyrolyse von Aceton hergestellt und bei  $-135^\circ\text{C}$  ausgefroren.

(*Pentafluorschwefel*)*acetylchlorid* (1), vgl. Lit.<sup>8</sup>): 21,2 g (0,5 mol) monomeres Keten werden aus einem Trockeneis/Methanol-Bad in einen sorgfältig mit Salpetersäure gereinigten 300-ml-V4A-Stahlautoklaven einkondensiert. Dazu werden langsam 90 ml  $\text{CFCl}_3$  und anschließend 82 g (0,5 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  kondensiert. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen und rührt 2 Tage mittels Magnetrührer. Gelegentlich wurde eine mäßig exotherme Reaktion beobachtet. Der gesamte Autoklaveninhalt wird über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Dabei erhält man 98,5 g (95,4%) 1 als farblose Flüssigkeit. Sdp. 48–49°C/130 mbar.

$^{19}\text{F}$ -NMR (gegen  $\text{CFCl}_3$ , ext.):  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_{\text{A}} = -76,9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -71,1$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 157$  Hz. Die Resonanzen des  $\text{B}_4$ -Teils sind zusätzlich in Triplets aufgespalten,  $J_{\text{HF}} = 6$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: quint bei  $\delta = 4,9$ ,  $J_{\text{HF}} = 6,0$  Hz.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_5\text{OS}$  (204,5) Ber. C 11,74 H 0,96 Cl 17,3 S 15,7

Gef. C 11,81 H 1,00 Cl 17,1 S 16,0

(*Pentafluorschwefel*)*essigsäure* (2): 97 g 1 (0,474 mol) werden unter Rühren zu ca. 100 ml Wasser getropft, wobei die Temperatur auf 25–35°C gehalten wird. Nach der Zugabe läßt man noch 2 h weiterrühren. Die Lösung wird etwa 8 mal mit jeweils 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird rohes 2 i. Ölpumpenvak. an einen auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Finger sublimiert: 82 g (93%) Säure 2. Schmp. 62–64°C, Subl. 40°C/0,4 mbar. Bis zur Siedetemp. der Säure bei 170°C beobachtet man keine Zersetzung.

$^{19}\text{F}$ -NMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_{\text{A}} = -77,6$ ,  $\delta_{\text{B}} = 70,9$ ,  $J_{\text{AB}} = 154$  Hz. Der  $\text{B}_4$ -Teil zeigt Tripletaufspaltung mit  $J_{\text{HF}} = 6,5$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: quint bei  $\delta = 4,9$  mit  $J_{\text{HF}} = 6,6$  Hz, und das Säureproton bei  $\delta = 12,2$  im Verhältnis 2:1. — MS (75 eV):  $m/e = 186$  ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$ ,

20%), 169 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}^+$ , 21%), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 48%), 122 ( $\text{SF}_4\text{CH}_2^+$ , 58%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 100%), 61 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{FO}^+$ , 30%), 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 48%), 45 ( $\text{CO}_2\text{H}^+$ , 33%), 31 ( $\text{CF}^+$ , 39%).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$  (186.1) Ber. C 12.91 H 1.62 S 17.2 Gef. C 12.85 H 1.59 S 17.4

*Silbersalz der (Pentafluorschwefel)essigsäure (3)*: 205 g (1.2 mol) Silbernitrat in 500 ml Wasser werden mit einer wäßrigen Lösung von 74 g Natriumcarbonat (0.7 mol) versetzt. Das ausgefallene Silbercarbonat wird abfiltriert und mit viel Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachgewaschen. Das noch feuchte Silbercarbonat wird in 1 l Wasser aufgeschlämmt und 186 g (1 mol) **2**, gelöst in 600 ml Wasser, zugetropft.  $\text{CO}_2$ -Entwicklung führt zu starkem Schäumen. Das nicht umgesetzte Silbercarbonat wird abfiltriert, die wäßrige Lösung in der Wärme und i. Wasserstrahlvak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt; anschließend wird das noch feuchte Salz i. Ölpumpenvak. bei 50°C mehrere Tage bis zur vollständigen Trockenheit belassen. Ausb. 292 g (100%). Da das farblose, pulverige Silbersalz **3** sofort umgesetzt wurde, erfolgte keine weitere Charakterisierung.

*(Brommethyl)schwefelpentafluorid (4)*: 75 g **3** (0.26 mol) werden in einer Kugelmühle staubfein gemahlen und in einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven gegeben. Dazu werden 100 ml  $\text{CFCl}_3$  und 40 g (0.25 mol) trockenes Brom gegeben. Anschließend wird der Autoklav schnell verschlossen und 1 h bei Raumtemp. sowie 12 h bei 50°C geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt abfiltriert und das Silberbromid mit  $\text{CFCl}_3$  gründlich nachgewaschen. Die gesamte Lösung wird über eine Drehbandkolonne bei Normaldruck destilliert. **4** siedet bei 75°C. Zur Entfernung von Spuren Brom wird die Flüssigkeit mit wenig Quecksilber geschüttelt und im statischen Vakuum umkondensiert. Ausb. an farbloser Flüssigkeit **4** 42 g (75%).

IR (gasf.): 3095 (schw), 3020 (schw), 1411 (schw), 890 (ss), 878 (s), 840 (m), 735 (m), 680 (schw), 592 (m), 562  $\text{cm}^{-1}$  (schw). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_A = -75.5$ ,  $\delta_B = -60.1$ ,  $J_{AB} = 150.2$  Hz. Die  $\text{B}_4$ -Linien zeigen Triplettaufspaltung mit  $J_{\text{HF}} = 7.4$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: quint bei  $\delta = 5.4$  mit  $J_{\text{HF}} = 7.5$  Hz. — MS:  $m/e = 220$  ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{Br}^+$ , 32%), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 6%), 112 ( $\text{CH}_2\text{FBr}^+$ , 16%), 93 ( $\text{CH}_2\text{Br}^+$ , 100%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 43%), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 4%), 33 ( $\text{CH}_2\text{F}^+$ , 20%).

$\text{CH}_2\text{BrF}_5\text{S}$  (220.1) Ber. C 5.54 H 0.93 Br 36.3 F 42.9 S 14.6  
Gef. C 5.43 H 0.91 Br 36.12 F 43.0 S 14.5

*Methylschwefelpentafluorid (5)*: 30 g (0.14 mol) **4** werden in einer Suspension von 20 g Zink in 60 ml Eisessig gelöst. Während 4–5 h wird jeweils so viel konz. Salzsäure zugegeben, daß gelinde Wasserstoffentwicklung stattfindet. Danach wird die Hälfte des Kolbeninhalts im dynamischen Vak. in eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Falle gezogen. Nach dem Erwärmen wird diese Menge in der Drehbandkolonne abdestilliert. Bei 26°C wird eine farblose Flüssigkeit abgenommen. Ausb. 55 g (27%) **5**. Schmp. –11.5°C.

IR (gasf.): 2995 (schw, CH), 2932 (schw, CH), 1450 (schw), 1361 (schw, PQR), 1042 (s), 902 (s, PQR), 850 (ss, PQR), 583 (s, PQR), 568  $\text{cm}^{-1}$  (m). — Raman-Spektrum (fl.): 3064 (3, dp), 2972 (50, p), 2898 (4, p), 2847 (2), 2697 (2), 1437 (2), 843 (1), 822 (2, dp), 692 (93, p), 685 (100, p), 605 (10, p), 589 (11, dp), 574 (18, p), 534 (1), 475 (4, dp), 455 (7), 352 (1), 315  $\text{cm}^{-1}$  (1, dp). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_A = -80.7$ ,  $\delta_B = -70.5$ ,  $J_{AB} = 150$  Hz sowie einer Quartettaufspaltung im  $\text{B}_4$ -Teil mit  $J_{\text{HF}} = 9.75$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: quint bei  $\delta = 3.4$ ,  $J_{\text{HF}} = 9.75$  Hz. — MS:  $m/e = 127$  ( $\text{SF}_5^+$ , 100%), 123 ( $\text{SF}_4\text{CH}_3^+$ , 14%), 108 ( $\text{SF}_4^+$ , 2%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 52%), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 2%), 51 ( $\text{SF}^+$ , 1%), 33 ( $\text{CH}_2\text{F}^+$ , 1%), 15 ( $\text{CH}_3^+$ , 8%).

$\text{CH}_3\text{F}_5\text{S}$  (142.1) Ber. C 8.45 H 2.12 F 66.8 S 22.6  
Gef. C 8.53 H 1.94 F 66.7 S 22.6

$\beta$ -Chlor- $\gamma$ -(pentafluorschwefel)- $\beta$ -butyrolacton (**6**): 42 g (0.5 mol) Diketen (Firma Merck) werden in einen 300-ml-V4A-Stahlautoklaven gegeben und mit 100 ml  $\text{CFCl}_3$  verdünnt. Dazu werden 82 g (0.5 mol)  $\text{SF}_3\text{Cl}$  einkondensiert. Nach dem Erwärmen wird der Autoklav bei 50°C

einen Tag lang geschüttelt. Destillation des Autoklaveninhalts ergab 118 g (95%) Lacton **6** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $62^{\circ}\text{C}/7$  mbar.

IR (fl): 3040 (schw), 2092 (schw), 1922 (schw), 1875 (s), 1413 (m), 1405 (m), 1325 (schw), 1258 (m), 1243 (schw), 1231 (m), 1208 (m), 1189 (schw), 1139 (s), 1100 (schw), 1045 (s), 1020 (sch), 962 (s), 941 (m), 902 (s), 889 (s), 840 (ss), 787 (m), 753 (schw), 708 (m), 648 (s), 621 (m), 605 (s), 562 (m), 503 (schw),  $409\text{ cm}^{-1}$  (schw). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_{\text{A}} = -80.1$ ,  $\delta_{\text{B}} = -68.9$ ,  $J_{\text{AB}} = 152$  Hz, der  $\text{B}_4$ -Teil zeigt Triplettaufspaltung mit  $J_{\text{HF}} = 7.5$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: quint bei  $\delta = 4.8$  mit  $J_{\text{HF}} = 7.5$ , sowie ein AB-Spektrum bei  $\delta_{\text{A}} = 4.4$  und  $\delta_{\text{B}} = 4.5$  mit  $J_{\text{AB}} = 17.3$  Hz, beweisend, daß die beiden Ringprotonen nicht äquivalent sind. — MS:  $m/e = 211$  ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2^+$ , 0.6%), 202 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^+$ , 1.5%), 169 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}^+$ , 78%), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 10%), 103 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}^+$ , 57%), 94 ( $\text{SFCl}^+$ , 35%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 70%), 77 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}^+$ , 52%), 75 ( $\text{C}_2\text{ClO}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}^+$ , 100%), 61 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{FO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^+$ , 65%), 49 ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ , 35%), 42 ( $\text{CH}_2\text{CO}^+$ , 93%).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{ClF}_5\text{O}_2\text{S}$  (246.6) Ber. C 19.47 H 1.62 Cl 14.4 S 13.0

Gef. C 20.00 H 1.93 Cl 15.7 S 13.1

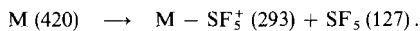
(*Pentafluorschwefel*) aceton (**7**): 5 g Lacton **6** werden mit 10 g Wasser bei  $80^{\circ}\text{C}$  einen Tag lang erhitzt. Die Lösung wird mit Ether extrahiert. Die Destillation ergibt 3 g (80%) **7** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $54^{\circ}\text{C}/63$  mbar.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum mit  $\delta_{\text{A}} = -80.0$ ,  $\delta_{\text{B}} = -70.4$  und  $J_{\text{AB}} = 151$  Hz. Der  $\text{B}_4$ -Teil ist in Triplets aufgespalten mit  $J_{\text{HF}} = 9$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: s bei  $\delta = 2.4$  ( $\text{CH}_3$ ) und quint bei 4.5 ( $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{HF}} = 9$  Hz) im Intensitätsverhältnis 3:2. — MS: 184\* ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3^+$ , 7%), 169 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}^+$ , 13%), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 8%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 34%), 61 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{FO}^+$ , 15%), 43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ , 100%), 42 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ , 12%), 29 ( $\text{CHO}^+$ , 8%), 27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , 8%), 15 ( $\text{CH}_3^+$ , 2%).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_5\text{OS}$  (184.1) Ber. C 19.57 H 2.73 S 17.4 Gef. C 19.21 H 2.55 S 17.5

*6-Oxo-2,4-bis(pentafluorschwefelmethyl)-6H-pyran-3-carbonsäure* (**8**): 10 g Lacton **6** (40 mmol) werden bei  $120-140^{\circ}\text{C}$  bis zum Ende der Gasentwicklung gehalten (ca. 4–5 h). Nach dem Abkühlen wird in  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit etwas Aktivkohle gekocht, filtriert und auskristallisiert, aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei  $100-110^{\circ}\text{C}$  sublimiert: 6 g (70%) der Pyroncarbonsäure **8** als farblose Kristalle mit Schmp.  $121^{\circ}\text{C}$ , Subl.  $100^{\circ}\text{C}/0.1$  mbar.

IR (fest, KBr): 3470 (schw), 3124 (schw), 3079 (schw), 3044 (m), 2995 (schw), 1745 (s), 1660 (s), 1627 (m), 1570 (s), 1456 (m), 1435 (schw), 1418 (m), 1382 (m), 1311 (m), 1270 (m), 1193 (m), 1010 (m), 981 (schw), 945 (m), 911 (m), 857 (ss), 832 (ss), 808 (s), 762 (m), 718 (m), 660 (m), 640 (m), 603 (schw), 562 (m), 515 (m), 502 (schw), 468 (schw), 415 (schw), 389 (schw),  $310\text{ cm}^{-1}$  (schw). —  $^{19}\text{F}$ -NMR: Überlagerung zweier gleich starker  $\text{AB}_4$ -Spektren mit  $\delta_{\text{A}} = -80.8$ ,  $\delta_{\text{B}} = -71.9$ ,  $\delta_{\text{A}'} = -78.5$ ,  $\delta_{\text{B}'} = -67.4$ ,  $J_{\text{AB}} = 153$  Hz,  $J_{\text{A}'}\text{B}'} = 160$  Hz. Beide  $\text{B}_4$ -Teile zeigen Triplettaufspaltung mit  $J_{\text{HF}} = 7.5$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR: Zwei quint. bei  $\delta = 5.2$  und  $5.6$  mit  $J_{\text{HF}} = 7.4$  Hz bzw.  $7.6$  Hz sowie zwei s bei  $\delta = 7.0$  (Ringproton) und  $15.7$  (breit), Säureproton. Die Intensitäten verhalten sich wie 2:2:1:1. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (gegen TMS): s. Abb. 2. Zwei überlagernde Multipletts bei  $\delta = 71.2$  ( $\text{CH}_2$ ), d bei  $\delta = 102.8$  (=CH—), s bei  $\delta = 111.3$ , 159.7, 179.8 und 193.7 (Ringkohlenstoffe) sowie s bei 158.5 (Carboxylgruppe). — MS: 420 (Molpeak<sup>+</sup>, 43%), 293 (Molpeak —  $\text{SF}_5$ , 100%), 279 (Molpeak —  $\text{SF}_5\text{CH}_2$ , 17%), 265 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3^+$ , 12%), 166 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}^+$ , 26%), 152 ( $\text{SF}_5\text{C}_2\text{H}^+$ ? 19%), 137 ( $\text{SF}_4\text{C}_2\text{H}_3^+$ ? 30%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 33%), 69 ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ , 29%), 55 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ , 38.4%). Ein metastabiler Peak bei  $m/e = 205$  beweist den Zerfall



$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$  (420.2) Ber. C 22.90 H 1.40 S 15.3 Gef. C 22.96 H 1.87 S 15.3

## Literatur

- <sup>1)</sup> K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 35 (1977).
- <sup>2)</sup> A. F. Clifford und L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **5**, 692 (1966).
- <sup>3)</sup> G. Kleemann und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **90**, 547 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 516 (1978).
- <sup>4)</sup> R. D. Dresdner und J. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 574 (1959).
- <sup>5)</sup> T. A. Kovacina, A. D. Berry und W. B. Fox, *J. Fluorine Chem.* **7**, 430 (1976).
- <sup>6)</sup> J. R. Case, N. H. Ray und H. C. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2066.
- <sup>7)</sup> F. W. Hoover und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **29**, 3567 (1964).
- <sup>8)</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. D. D. Coffman und C. W. Tullock), US-Pat. 3 102 903 (3. Sept. 1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 1599e (1964)].
- <sup>9)</sup> K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 65 (1973).
- <sup>10)</sup> G. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, 1. Bd., 3. Aufl., S. 186, Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- <sup>11)</sup> D. Borrmann in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 7/4, S. 68, Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

[233/78]