

Über Synthese und Eigenschaften von [Alkyl(perfluoralkyl)amino]schwefel(IV)- und -schwefel(II)-Verbindungen

Hartmut Henle und Rüdiger Mews*

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

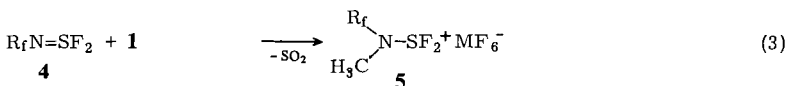
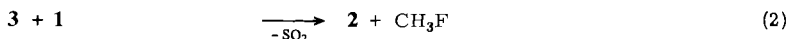
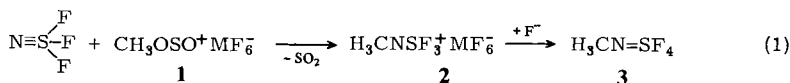
Eingegangen am 18. Februar 1982

Salze des Typs $R_fRNSF_2^+SbF_6^-$ (**5a–e**, $R = CH_3$, $R_f = CF_3$, C_2F_5 , $i-C_3F_7$, FSO_2 , SF_5) bieten einen allgemeinen Zugang zu [Alkyl(perfluoralkyl)(bzw. -sulfonyl- und -sulfanyl)amino]schwefel(IV)- und -schwefel(II)-Verbindungen. So werden durch Umsetzung von **5** mit NaF in flüssigem SO_2 Aminosulfinylfluoride R_fRNSOF (**7a–e**), mit NaF in Sulfolan Aminoschwefeltrifluoride (**8a, b**, $R = CH_3$, $R_f = CF_3$, C_2F_5) und mit $NOCl$ bzw. $(CH_3)_3N$ Aminosulfenyl-Derivate und -sulfide $[CF_3CH_3NSCl]$ (**10**), $(CF_3CH_3N)_2S_x$ (**11–13**, $x = 1–3$) erhalten. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden näher diskutiert.

Synthesis and Properties of [Alkyl(perfluoroalkyl)amino]sulfur(IV) and -sulfur(II) Derivatives

The salts $R_fRNSF_2^+SbF_6^-$ (**5a–e**, $R = CH_3$, $R_f = CF_3$, C_2F_5 , $i-C_3F_7$, FSO_2 , SF_5) provide a general route to [alkyl(perfluoroalkyl)(or -sulfonyl and -sulfanyl)amino]sulfur(IV) and sulfur (II) compounds. Thus, from the reaction of **5** with NaF in liquid SO_2 aminosulfinyl fluorides R_fRNSOF (**7a–e**), with NaF in TMSO aminosulfur trifluorides R_fRNSF_3 (**8a, b**, $R = CH_3$, $R_f = CF_3$, C_2F_5), and with $NOCl$ or $(CH_3)_3N$ aminosulfenyl derivatives and sulfides $[CF_3CH_3NSCl]$ (**10**), $(CF_3CH_3N)_2S_x$ (**11–13**, $x = 1–3$) are obtained. The spectroscopic properties of these compounds are discussed.

Vor kurzem haben wir über die zweistufige Addition von Methylfluorid an die NS-Dreifachbindung des Thiazyltrifluorids berichtet¹⁾. Auf diesem Wege gelangt man zu *N*-Alkylschwefeltetrafluoriden **3** (12-S-5-Persulfuranen²⁾), Verbindungen mit einer formalen S=N-Doppelbindung.



4, 5	a	b	c	d	e	f
R_f	CF_3	C_2F_5	$i-C_3F_7$	FSO_2	SF_5	C_6F_5

sulfinylfluoride **7a–c** in hoher Ausbeute erfolgt, treten bei der Umsetzung zu **7d** und **e** in starkem Maße Nebenreaktionen auf; das Pentafluorsulfonylderivat **7e** wurde lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen.

Die eindeutige Charakterisierung der Sulfinylfluoride **7a–d** erfolgte spektroskopisch. Charakteristisch in den NMR-Spektren (s. Tab. 1) der Verbindungen des Typs $R-CA_2-N(CH_3)-\overset{\ominus}{S}OF$ ($A = F, CF_3$) ist das AA'-Aufspaltungsmuster für die prochirale CA_2 -Gruppe.

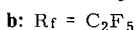
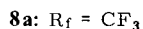
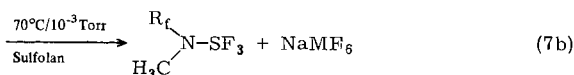
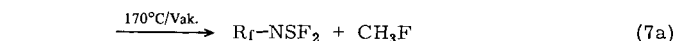
Tab. 1. NMR-Daten der Aminosulfinylfluoride **7a–d** $R_f(CH_3)NS(=O)F$ (n. b. = nicht bestimmt)

R_f	7a CF_3	7b C_2F_5	7c $i-C_3F_7$	7d FSO_2
<i>¹H-NMR</i>				
δ_{CH_3} [ppm]	2.95	3.03	3.05	3.24
$^4J_{CH_3SF}$ [Hz]	3.4	3.7	6.0	2.8
$^4J_{CH_3F_a}$ [Hz]	0.8	1.6/1.7	–	1.0
<i>¹⁹F-NMR</i>				
δ_{SOF} [ppm]	44.57	47.9	48.12	45.78
δ_{F_a} [ppm]	–59.82	–97.0/–99.55	–154.0	$\delta_{SO_2F} = 50.33$
δ_{F_β} [ppm]	–	–84.23	–76.1/–76.9	–
$J_{F_A F_B}$ [Hz]	–	224	–	–
$J_{F_a SOF}$ [Hz]	3	6.5/10.2	2	5
$J_{F_\beta SOF}$ [Hz]	–	3	n. b.	–
$J_{F_a F_\beta}$ [Hz]	–	–	5	–
$J_{CH_3 F_\beta}$ [Hz]	–	1.1	1.05	–
<i>¹³C-NMR</i>				
δ_{CH_3} [ppm]	21.85	22.14	30.75	–
δ_{C_a} [ppm]	121.39	113.20	≈96	–
δ_{C_β} [ppm]	–	118.28	119.58	–
$^1J_{HC}$ [Hz]	143.7	144.13	n. b.	–
$^1J_{F_{\alpha A, B} C_a}$ [Hz]	262.7	264.36/267.67	≈220	–
$^1J_{FC_\beta}$ [Hz]	–	287.9	292.26	–
$^3J_{CH_3 SF}$ [Hz]	≈1.5	≈1.5	n. b.	–
$^3J_{C_a SF}$ [Hz]	n. b.	1.47	n. b.	–
$^4J_{C_\beta SF}$ [Hz]	–	3.86	n. b.	–
$^3J_{HC_a}$ [Hz]	1.5	n. b.	n. b.	–
$^4J_{HC_\beta}$ [Hz]	–	n. b.	n. b.	–
$^2J_{F_{\alpha A, B} C_\beta}$ [Hz]	–	46.33/47.06	30.52	–
$^2J_{F_3 C_a}$ [Hz]	–	41.92	–	–

Während bisher eine ganze Reihe von Bis(sulfonyl)aminen bekannt ist, ist mit der Synthese des λ^4S , λ^6S -Amins **7d** auch Zugang zu den (Fluorsulfinyl)(fluorsulfonyl)aminen gewonnen worden.

b) [Methyl(perfluoralkyl)amino]schwefeltrifluoride

Erhitzt man die Salze **5** mit sorgfältig getrocknetem NaF auf 170°C, so wird ausschließlich die Rückbildung von Alkylfluorid und R_fNSF₂ (Reaktionsablauf nach II) beobachtet.



Wird die Umsetzung jedoch in Sulfolan unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt, so lassen sich die Aminoschwefeltrifluoride **8a** und **b** in guten Ausbeuten (79 bzw. 49%) isolieren. Nach ihrem Entstehen werden die Produkte direkt aus dem Reaktionsgemisch abgezogen und bei -196°C in einer Kühlfalle aufgefangen. Die wasserklaren Flüssigkeiten sind äußerst reaktiv, Glas wird bei Raumtemperatur angegriffen. Bei der Umsetzung von **5e** gemäß Gl. (7b) bildet sich zwar das gewünschte λ⁴S, λ⁶S-Amin CH₃N(SF₃)SF₃, es ist jedoch so reaktiv, daß Folgereaktionen eintreten. Eine Abtrennung der Nebenprodukte SF₅N(CH₃)₂⁷⁾, SF₅-NH-CH₃⁸⁾, SF₅(CH₃)NSOF, SF₅NSF₂⁹⁾ und CH₃NSF₄¹⁾ gelang bisher noch nicht. (Dialkylamino)schwefeltrifluoride besitzen als Reagenzien zur Einführung von Fluor in organische Moleküle eine gewisse Bedeutung¹⁰⁾, als Synthesebausteine lassen sie sich ähnlich dem SF₄ einsetzen¹¹⁾. Für die *N*-(Perfluoralkyl)-*N*-alkylvertreter **8** wird eine ähnlich umfangreiche Chemie erwartet.

Äußerst interessant ist die Stereochemie der pseudo-trigonal-bipyramidalen (tbp) Verbindungen des Typs **8**. Strukturuntersuchungen an Aminoschwefeltrifluoriden liegen bisher nicht vor, aus NMR-Untersuchungen^{11b,12)} und theoretischen Betrachtungen¹³⁾ wird erwartet, daß die Aminogruppe und ein Fluorligand äquatoriale, die beiden anderen Fluorliganden die axialen Positionen der pseudo-tbp einnehmen. Ungeklärt ist bisher auch die Konformation der RR'N-Gruppe. Die theoretische Analyse des Modellsulfurans H₂N-SH₃¹⁴⁾ durch *Chen* und *Hoffmann* zeigt, daß eine dative π-Bindung von einem gefüllten N(2p)-Orbital die Konformation mit axial-ständigen Stickstoffresten (**A**) begünstigt, die wechselseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare am N und S die mit äquatorialen Resten (**B**).



Röntgenstrukturuntersuchungen an [(CH₃)₂N]₂SF₂ zeigen, daß die Stickstoffatome in den Aminogruppen pyramidale Struktur besitzen und daß die „freien Elektronenpaare“ einen Winkel von etwa 120° miteinander bilden¹⁵⁾.

Den NMR-Spektren (in Reinsubstanz vermessen) nach sind bei Raumtemperatur alle schwefelgebundenen Fluorliganden äquivalent, der rasche Austausch kann durch Berry-Pseudorotation¹⁶⁾ erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen ($< -40^\circ\text{C}$) zeigen die SF-Fluoratome ein A_2X -Aufspaltungsmuster. Starken Einfluß auf diesen Austausch haben jedoch auch Spuren von Verunreinigungen, wie z. B. Fluorwasserstoff. Wie bei den Untersuchungen an $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ ¹²⁾, so läßt sich auch hier durch Zugabe von Silylaminen bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ dieser Einfluß unterdrücken. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bereits bei Raumtemperatur Nichtäquivalenz der SF-Atome; bei Temperaturerhöhung zersetzen sich die Aminoschwefeltrifluoride, die Koaleszenztemperatur konnte deshalb nicht bestimmt werden. Aufspaltungsmuster und chemische Verschiebungen (s. Tab. 2) bestätigen die theoretischen Erwartungen mit einem äquatorialen und zwei axialen Fluorliganden.

Tab. 2. NMR-Daten der Aminoschwefeltrifluoride $R_f(\text{CH}_3)\text{NSF}_3$ (**8a** und **8b**) bei 232 K (Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$, J in Hz)

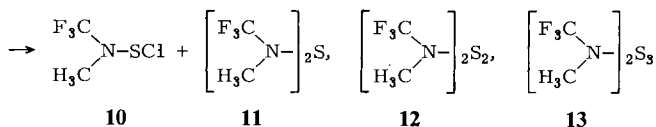
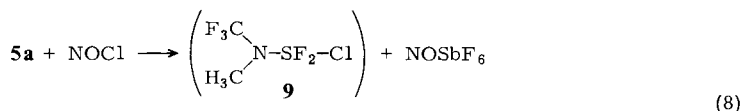
	R	R_f	δ_{CH_3}	δ_{CF_3}	δ_{CF_2}	δ_{SF}	δ_{SF_2}
8a	CH_3	CF_3	3.16	-52.66	-	4.1	66.89
8b	CH_3	C_2F_5	2.81	-84.07	-93.53	-1.85	68.86

	$J_{\text{CH}_3\text{CF}_3}$	$J_{\text{CH}_3\text{CF}_2}$	$J_{\text{CH}_3\text{SF}}$	$J_{\text{CH}_3\text{SF}_2}$	$J_{\text{SF}_2\text{SF}}$	$J_{\text{CF}_3\text{SF}}$	$J_{\text{CF}_3\text{SF}_2}$	$J_{\text{CF}_2\text{SF}}$	$J_{\text{CF}_2\text{SF}_2}$
8a	1.5	-	3.0	4.2	32.8	3.0	13.1	-	-
8b	-	2	-	-	31.0	-	8.8	4.0	17.2

Aus den NMR-Spektren ergeben sich bis zur tiefsten erreichbaren Meßtemperatur (-63°C) keine Hinweise auf eine Behinderung der Rotation um die SN-Achse. Aussagen über eine bevorzugte Konformation der R' RN-Gruppe (axial gemäß **A** oder äquatorial gemäß **B**) lassen sich daher nicht machen.

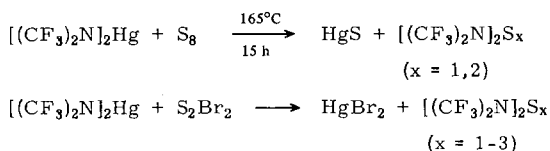
c) [Alkyl(perfluoralkyl)amino]sulfenyl-Derivate und -sulfide

Zur Übertragung von Chlorid-Ionen auf Schwefel-Stickstoff-Fluor-Kationen ist NOCl geeignet¹⁷⁾. Gemischte Chlor-Fluor-10-S-4-sulfurane sind noch nicht isoliert worden. Die bisher vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß für den λ^4 -Schwefel stabile S-Cl-Bindungen nur in 10-S-3 ($=\text{S}^{\leftarrow}$)- und 8-S-3 ($\rightarrow\text{S}^{\leftarrow}$)-Systemen zu finden sind.



Erwartungsgemäß ist das Primärprodukt **9** instabil und zerfällt unter Bildung von λ^2 S-Derivaten. In recht guter Ausbeute läßt sich das Sulfenylchlorid **10** isolieren (52%), eine Abtrennung von den in geringen Mengen entstandenen Sulfiden **11**, **12** und **13** ist durch fraktionierte Kondensation bei 10^{-3} Torr möglich. **12** und **13** konnten nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden, **11** entsteht auch bei der Zersetzung von **5a** in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ gemäß (9) in 21proz. Ausbeute. Der Mechanismus dieser Zersetzung ist unbekannt.

Während *N,N*-Dialkyl-Verbindungen des Typs **11** – **13**¹⁸⁾ sowie (Dialkylamino)sulfinylfluoride¹⁹⁾ und -schwefeltrifluoride^{4,11)} aus den entsprechenden Halogeniden und Aminen bzw. silylierten Aminen zugänglich sind, führt der Weg zu den [Bis(trifluormethyl)amino]sulfinyl-Derivaten über $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ²⁰⁾:



Entsprechende λ^4 -Vertreter sind bisher nicht beschrieben.

Die Umsetzung der Salze **5** mit Nucleophilen gemäß (6), (7), (8) und (9) bietet den bisher einzigen Zugang zu [Alkyl(perfluoralkyl)amino]- λ^4 S- und - λ^2 S-Derivaten.

Diese Arbeit wurde durch Mittel des *Landes Niedersachsen* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325. – ^1H -NMR, ^{19}F -NMR: Bruker 60 E (in SO_2 ; C_6F_6 bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ int. Standard, auf CFCl_3 umgerechnet). – ^{13}C -NMR: Bruker WP 80 Sy. (C_6D_6 bzw. CDCl_3 int. Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Die Aminoschwefeldifluorid-Salze **5a** – **f** wurden nach Literaturvorschrift dargestellt³⁾, NOCl nach l. c.²¹⁾. NaF wurde sorgfältig 48 h bei $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, SO_2 durch Aufbewahren über P_4O_{10} , Tetramethylensulfon durch zweimalige Destillation bei 10^{-3} Torr getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7a – e: In einer Glasbombe mit Teflonventil werden ca. 10 g Aminoschwefeldifluorid-Salz **5** mit einem Überschuß von trockenem NaF vermischt und 6 h bei Raumtemp. in ca. 10 ml SO_2 gerührt. Nach mehrmaligem fraktioniertem Kondensieren ($-40/-80/-196^\circ\text{C}$) erhält man **7a** – **c** als farblose Flüssigkeiten in der -80°C -Falle. **7d** läßt sich nur gaschromatographisch von Nebenprodukten trennen, **7e** ist massenspektroskopisch nachgewiesen.

Die Verbindungen **7** sind äußerst hydrolyseempfindlich und reagieren teilweise bei Raumtemp. mit Glas. Von **7d** und **e** wurden keine Elementaranalysen bestimmt. Die NMR-Daten von **7a** – **d** sind in Tab. 1 aufgeführt.

[*Methyl(trifluormethyl)amino*]sulfinylfluorid (**7a**): Ausb. 71%, Sdp. 63.2°C . – IR (Gas): 3010 ss, 2970 m, 2920 ss, 2850 ss, 1470 s, 1435 m, 1290 sst, 1250 sst, 1165 sst, 1080 sst, 910 st, 730

sch, 700 sst, 625 st, 565 st, 440 m, 405 cm^{-1} st. – MS (m/e , rel. Int.): 165 M^+ (67.2), 146 $\text{M} - \text{F}^+$ (14.6), 78 (100), 69 CF_3^+ (91.4).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_4\text{NOS}$ (165.1) Ber. C 14.54 H 1.82 F 46.03 S 19.38
Gef. C 14.8 H 1.91 F 45.2 S 19.8

[Methyl(pentafluorethyl)amino]sulfinylfluorid (**7b**): Ausb. 67%, Sdp. 75.6°C. – IR (Gas): 3020 ss, 2980 m, 2920 ss, 2860 ss, 1470 s, 1440 m, 1370 s, 1240 sst, 1135 st, 1100 st, 1030 sst, 990 sch, 845 st, 740 st, 705 sst, 660 st, 615 m, 590 st, 480 m, 445 cm^{-1} m. – MS (m/e , rel. Int.): 215 M^+ (13.2), 196 (6.2), 150 (9.7), 146 (100).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{NOS}$ (215.1) Ber. C 16.75 H 1.39 F 52.99 S 14.9
Gef. C 16.6 H 1.38 F 52.8 S 14.2

[Heptafluorisopropyl)methylamino]sulfinylfluorid (**7c**): Ausb. 57%, Sdp. 98.3°C. – IR (Gas): 3030 ss, 2980 s, 2920 ss, 2850 ss, 1470 s, 1410 s, 1330 s, 1295 st, 1250 sst, 1200 st, 1165 m, 1100 m, 1040 st, 1020 sch, 970 st, 835 ss, 795 s, 755 ss, 725 m, 705 st, 660 s, 640 s, 605 m, 550 s, 440 cm^{-1} m. – MS (m/e , rel. Int.): 265 M^+ (11.9), 246 (9.4), 198 (10.0), 196 (87.5), 177 (26.9), 160 (18.8), 144 (13.1), 134 (5.0), 128 (44.4), 114 (5.0), 110 (100).

$\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_8\text{NOS}$ (265.1) Ber. C 18.12 H 1.13 F 57.32 Gef. C 18.8 H 1.36 F 55.4

[(Fluorsulfonyl)methylamino]sulfinylfluorid (**7d**): Ausb. 8.3%. Die Abtrennung von FSO_2NSF_2 und $\text{CH}_3(\text{H})\text{NSO}_2\text{F}$ erfolgte durch Gaschromatographie (Trennsäule: 3% SE 30 auf Chromosorb; $d = 1/8'$, $l = 2$ m; Säulentemp. 60°C $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C). – IR (Gas): 3010 ss, 2965 s, 2820 ss, 1465 sst, 1420 sch, 1265 st, 1230 sst, 1100 st, 850 sst, 805 sst, 755 sch, 730 sst, 665 m, 570 st, 530 m, 500 ss, 480 s, 445 cm^{-1} s.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **8a**, **b**: In einer Glasbombe mit Teflonventil werden ca. 20 g **5a** bzw. **5b** mit 6 g NaF und ca. 50 ml Sulfolan sorgfältig vermischt, langsam auf 70°C erwärmt, die Produkte aus dem Reaktionsgemisch bei 10^{-3} Torr innerhalb von 6 h abgezogen und in einer -196°C-Falle aufgefangen. Nach mehrmaliger fraktionierter Kondensation (-50/-70/-196°C) erhält man **8a** bzw. **8b** als wasserklare Flüssigkeiten in der 70°C-Falle. **8b** ist so reaktiv, daß es nur bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden kann.

[Methyl(trifluormethyl)amino]schwefeltrifluorid (**8a**): Ausb. 79%, Sdp. 74.6°C (extrapol.). – IR (Gas): 3030 ss, 2985 s, 2930 ss, 2860 ss, 1465 m, 1435 m, 1345 sch, 1280 sst, 1190 sst, 1160 st, 1140 sch, 1090 st, 1025 s, 940 m, 905 ss, 810 st, 740 s, 730 s, 675 sst, 615 st, 600 sch, 510 s, 470 s, 410 cm^{-1} s. – MS (m/e , rel. Int.): 187 M^+ (0.1), 168 $\text{M} - \text{F}^+$ (54.3), 149 (7.1), 130 (6.4), 98 (20), 96 (19.3), 89 SF_3^+ (100).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}$ (187.1) Ber. C 12.84 H 1.62 F 60.92 N 7.49 S 17.14
Gef. C 13.1 H 1.54 F 61.3 N 7.61 S 17.1

[Methyl(pentafluorethyl)amino]schwefeltrifluorid (**8b**): Ausb. 49%, Sdp. 85.9°C (extrapol.). – IR (Gas): 3040 ss, 2990 m, 2920 ss, 2860 ss, 1470 m, 1435 m, 1360 s, 1330 s, 1240 sst, 1170 st, 1120 sst, 1100 sst, 1030 sst, 990 sch, 840 sch, 820 st, 740 m, 700 st, 670 sst, 610 st, 590 sch, 525 m, 490 m, 450 m, 400 m, 380 st, 375 cm^{-1} m. – MS (m/e , rel. Int.): 218 $\text{M} - \text{F}^+$ (66.6), 199 (5.7), 180 (4.7), 134 (16.2), 128 (25.7), 119 (55.2), 100 (5.7), 89 SF_3^+ (100). – Wegen der Instabilität der Verbindung wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

[Methyl(trifluormethyl)amino]sulphenylchlorid (**10**): 14.9 g (3.7 mmol) **5a** und 2.7 g (4.1 mmol) NOCl werden in ca. 10 ml SO_2 bei -10°C 1 h gerührt. Bei der anschließenden fraktionierten Kondensation bei 10^{-3} Torr (-60/-80/-196°C) erhält man in der -80°C-Falle 4.9 g Rohprodukt. Massenspektroskopisch lassen sich **10**, **11**, **12** und **13** nachweisen. Nach mehrmaliger fraktionierter Kondensation erhält man 3.2 g (52%) **10** als gelbe Flüssigkeit, Sdp. 82.5°C. – IR (Gas): 3030 sch, 3005 s, 2960 m, 2910 sch, 1845 ss, 1550 s, 1470 m, 1430 st, 1360 m, 1270 sst, 1160

sst, 1100 sst, 1030 m, 930 st, 750 s, 610 s, 525 m, 470 st, 450 cm⁻¹ sch. – MS (*m/e*, rel. Int.): 166, 164 CF₃CH₂NSCl⁺ (11.8%, 34.1%), 162 (9.6), 130 (45.9), 128 (96.3), 69 CF₃⁺ (100). – ¹H-NMR: δ = 3.22 ppm (*J*_{HF} = 1.1 Hz). – ¹⁹F-NMR: δ = -63.24 ppm.

C₂H₃ClF₃NS (165.6) Ber. C 14.51 H 1.81 F 34.42 Gef. C 15.8 H 1.96 F 35.3

Bis(methyl(trifluormethyl)amino)sulfid (11): In einer Glasfalle mit Teflonventil werden 27.9 g (6.9 mmol) **5a** in einem großen Überschuß (CH₃)₃N (12 g) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man zieht anschließend überschüssiges Amin und flüchtige Reaktionsprodukte bei 10⁻³ Torr über ein Falensystem ab (-30/-60/-196°C). 4.2 g Rohprodukt aus der -60°C-Falle werden durch zweimaliges Fraktionieren gereinigt. Ausb. 21%, Sdp. 93.7°C. – IR (Gas): 3030 ss, 3000 s, 2960 s, 2930 s, 2840 ss, 2780 ss, 1740 m, 1475 s, 1432 m, 1335 m, 1280 sst, 1250 sst, 1190 sch, 1145 sst, 1090 st, 1070 st, 905 m, 735 ss, 620 sch, 605 ss, 522 m, 400 cm⁻¹ m. – MS (*m/e*, rel. Int.): 228 M⁺ (66.6), 153 CF₃NSF₂⁺ (11.8), 130 CF₃CH₃NS⁺ (100). – ¹H-NMR: δ = 3.12 ppm (*J*_{HF} = 0.9). – ¹⁹F-NMR: δ = -60.23 ppm.

C₄H₆F₆N₂S (228.2) Ber. C 21.06 H 2.65 F 49.96 Gef. C 22.2 H 2.87 F 48.5

- 1) R. Mews, *Angew. Chem.* **90**, 561 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 530 (1978).
- 2) Von J. C. Martin et al. wurde eine systematische Klassifizierung der Moleküle mit elektronenreichen Mehrzentrenbindungen (hypervalente Moleküle) vorgeschlagen. Zur Beschreibung der Bindung um ein Zentralatom (X) in einer bestimmten Resonanzstruktur werden die Anzahl der Valenzelektronen (*N*) und die Anzahl der Liganden (*L*) angegeben. In diesem *N-X-L*-System kommt z. B. F₄S: die Bezeichnung 10-S-4 zu. C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7753 (1980).
- 3) H. Henle und R. Mews, *Chem. Ber.* **115**, 2935 (1982).
- 4) G. C. Demitras und A. G. Mac Diarmid, *Inorg. Chem.* **6**, 1903 (1967).
- 5) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **40**, 574 (1975).
- 6) F. Seel und L. Riehl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 293 (1955).
- 7) R. Höfer und O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 458 (1975).
- 8) R. Mews und R. Bartsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) ^{9a} A. F. Clifford und J. W. Thompson, *Inorg. Chem.* **5**, 1424 (1966). – ^{9b} A. F. Clifford und G. R. Zeilenga, *Inorg. Chem.* **8**, 1789 (1969).
- 10) ^{10a} L. N. Markovskij, V. E. Paschinnik und A. V. Kirsanov, *Synthesis* **1973**, 787. – ^{10b} L. N. Markovskij und V. E. Paschinnik, *Synthesis* **1975**, 801.
- 11) ^{11a} S. P. von Halasz und O. Glemser, *Chem. Ber.* **103**, 594 (1970). – ^{11b} S. P. von Halasz und O. Glemser, *Chem. Ber.* **104**, 1247 (1971).
- 12) D. G. Ibbott und A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **50**, 2428 (1972).
- 13) E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963).
- 14) M. M. L. Chen und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1647 (1976).
- 15) A. H. Cowley, P. E. Riley, J. C. Szobota und L. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5620 (1979).
- 16) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).
- 17) R. Mews, *J. Fluor. Chem.* **4**, 445 (1974).
- 18) Z. B. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulphur*, Bd. 2, S. 296, Chemical Publishing Co, New York 1960.
- 19) D. H. Brown, K. D. Crosbie, J. I. Darragh, D. S. Ross und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 914.
- 20) J. A. Young, S. N. Tsoukalas und R. D. Dresdner, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 396 (1960).
- 21) W. A. Tilden, *J. Chem. Soc.* **27**, 630 (1874).

[45/82]