

## Methylenschwefeltetrafluorid, $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$ , Darstellung, Struktur und Chemie

Gert Kleemann und Konrad Seppelt \*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstr. 34 – 36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 26. Mai 1982

Die Darstellung von Methylenschwefeltetrafluorid,  $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$ , gelingt durch Brom-Lithium-Austausch am  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$  bei tiefen Temperaturen und anschließende Lithiumfluorid-Eliminierung.  $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$  ist ein farbloses Gas vom Siedepunkt  $-19^\circ\text{C}$  und Festpunkt  $-139^\circ\text{C}$ . Seine Struktur ist angenähert trigonal-bipyramidal mit äquatorialer Stellung der Methylengruppe und Koplanarität der Wasserstoffatome mit den axialen Fluoratomen. Das Molekül ist vollkommen starr. Die Bindung zur Methylengruppe wird am besten als Doppelbindung mit nur geringer ylidischer Polarität beschrieben. – Die Doppelbindung geht zahlreiche Additionsreaktionen mit polaren Reaktanten ein, wobei es ausschließlich zur Ausbildung *cis*-konfigurierter Systeme  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{SF}_4-\text{Y}$  kommt. Eine seltenere Reaktionsweise ist die Eliminierung von  $\text{SF}_4$  unter intermediärer Freisetzung von Carben.

### Methylenesulfurtetrafluoride, $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$ , Formation, Structure, and Chemistry

The preparation of methylenesulfurtetrafluoride,  $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$ , is achieved by bromine-lithium exchange on  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$  at low temperatures and subsequent lithium fluoride elimination.  $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$  is a colourless gas with b.p.  $-19^\circ\text{C}$  and m.p.  $-139^\circ\text{C}$ . The structure is essentially trigonal-bipyramidal, the methylene group occupying an equatorial position. The protons lie in the plane of the axial fluorine atoms. The molecule is rigid. The carbon-sulfur bond is best described as strong double bond with only little ylidic polarity. – The double bond undergoes numerous addition reactions with polar species under formation of *cis*-configured  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{SF}_4-\text{Y}$  systems. Less often elimination of  $\text{SF}_4$  and formation of carbene is observed.

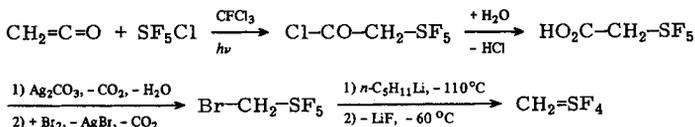
Grundkörper der Schwefel-Ylide sind entweder  $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ <sup>1)</sup>. Beide sind jedoch nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil. Auch ist die Anwendung der Schwefel-Ylide in der organischen Synthese generell nicht so breit wie die der Phosphor-Ylide, siehe hierzu Lit.<sup>2)</sup>.

Am Anfang unserer Arbeiten stand der Wunsch, Hauptgruppenelement-Kohlenstoff-Doppelbindungen herzustellen, die vielleicht den Carbenkomplexen der metallorganischen Chemie vergleichbar wären. Als Hauptgruppenelement bot sich wegen seiner Elektronegativität und relativen Kleinheit zuallererst der Schwefel an. Um den Schwefel koordinativ zu sättigen, empfiehlt sich Substitution mit Fluor, da es einen Elektronenmangel am Schwefel erzeugt und damit die ylidische Natur der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung herabsetzen sollte. Somit ergab sich als Modellverbindung  $\text{CH}_2 = \text{SF}_4$ , welches dann systematisch präpariert wurde. Über die Ergebnisse ist bereits in Kurzmitteilungen publiziert worden<sup>3,4)</sup>.

## Darstellung von $\text{CH}_2=\text{SF}_4$

Methylschwefeltetrafluorid wurde entsprechend Schema 1 synthetisiert.

Schema 1



Die Reaktionskette bis zum  $\text{Br-CH}_2\text{-SF}_5$  war schon anderweitig publiziert<sup>5,6</sup>. Allerdings ist im experimentellen Teil eine erhebliche Verbesserung der kritischen Additionsreaktion von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  an Keten aufgeführt.

Die Reinigung von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  erfolgte über Tieftemperaturrektifikation. Eine kleine Verunreinigung ist stets *n*-Pentan aus dem Pentyllithium. Da Butan und  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  sich als untrennbar erwiesen, wurde Pentyllithium verwendet.

$\text{CH}_2=\text{SF}_4$  kann entweder unter fortwährender Kühlung bei  $-78^\circ\text{C}$  oder in kleineren Mengen im Stahlzylinder bei Raumtemperatur jahrelang unzersetzt gelagert werden.

Kürzlich ist es gelungen, das Ethylidenschwefeltetrafluorid ebenfalls herzustellen, den zweiten Vertreter dieser Molekülklasse<sup>7</sup>.

## Struktur

Inzwischen stehen umfangreiche Strukturuntersuchungen am  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  zur Verfügung, die z. T. schon im Detail publiziert sind, wie eine Kristallstruktur<sup>8</sup>, eine Elektronenbeugung<sup>9</sup>, die Schwingungsspektroskopie<sup>10</sup>, die Kernresonanz<sup>3</sup> (s. auch weiter unten), eine ab-initio-Berechnung<sup>11</sup>, ein Photoelektronenspektrum<sup>4</sup> sowie spezielle massenspektroskopische Untersuchungen<sup>12,13</sup>.

Die Struktur ist angenähert trigonal-bipyramidal mit der Methylengruppe in äquatorialer Position, wobei die Protonen in der Ebene der axialen Fluoratome liegen, s. Abb. 1 und Tab. 1.

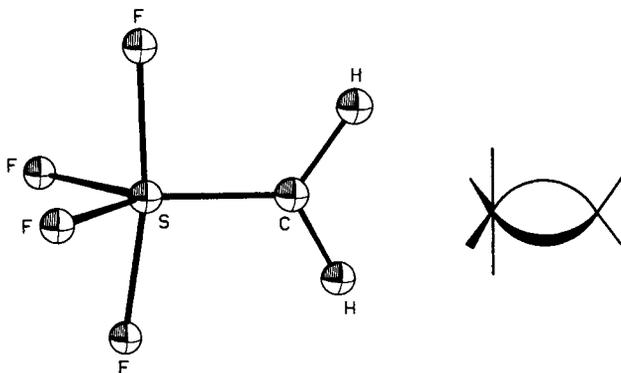


Abb. 1 (links). Struktur von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  nach Lit.<sup>8)</sup>

Abb. 2 (rechts). Schematische Strukturklärung für  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ : Ein Oktaeder ist über zwei gebogene Bindungen (Doppelbindung) mit einem Tetraeder verknüpft

Tab. 1. Strukturdaten von  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ 

		Kristallstruktur <sup>8)</sup>	Elektronenbeugung <sup>9)</sup>	ab initio SCF <sup>11)</sup>
Abstände [pm]	S–F <sub>a</sub>	159.2, 159.4	159.5 (15)	159.1
	S–F <sub>c</sub>	156.0, 156.1	157.5 (15)	156.2
	S=C	155.3	155.0 (20)	154.2
	C–H	(82.2, 92.2)	108 <sup>a)</sup>	106.6
Winkel [°]	F <sub>a</sub> SF <sub>a</sub>	170.44	170.0 (2.0)	169.9
	F <sub>c</sub> SF <sub>c</sub>	96.44	97.0 (2.0)	98.8
	HCH	120.91	122.0 <sup>a)</sup>	123.3

a) Geschätzt.

Die Schwefel-Kohlenstoffbindung ist kurz, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang wie im  $\text{CS}_2$ . Sie wird also am besten als echte Doppelbindung beschrieben, und eine Bindungsordnung von 1.8 ist berechnet worden<sup>10)</sup>. Die CH-Bindungsstärke ist außerordentlich hoch und übertrifft noch die von  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  und  $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$ <sup>10)</sup>.

Nach der ab-initio-Rechnung ist die  $\pi$ -Elektronendichte in der Ebene der äquatorialen Fluoratome am größten. Die anisotrope Elektronenverteilung bewirkt, daß die äquatorialen Fluoratome weit mehr von der idealen Geometrie ( $\angle \text{SF}_2\text{äq} = 97^\circ$ , ideal  $120^\circ$ ) abweichen als die axialen Fluoratome ( $\angle \text{SF}_2\text{ax} = 170^\circ$ , ideal  $180^\circ$ ). Dieser bemerkenswerte Befund, im Vergleich zu  $\text{SF}_4$  und  $\text{O}=\text{SF}_4$ , hat zu bindungstheoretischen Diskussionen geführt<sup>14)</sup>. Leider war die Genauigkeit der Kristallstruktur nicht groß genug, um die  $\pi$ -Elektronendichte sichtbar zu machen.

Vereinfacht läßt sich die Geometrie des  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  durch Kondensation eines Oktaeders ( $\text{SF}_6$ ) und eines Tetraeders ( $\text{CH}_4$ ) über eine gemeinsame Kante erklären, s. Abb. 2.

Natürlich ist die doppelt gebundene Methylengruppe nicht frei drehbar. Dies ergab sich schon aus den Kernresonanzspektren, die als  $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$ -Spektren erklärt werden konnten, Abb. 3. Die Natur dieser Spektren ändert sich im Bereich von  $-100$  bis  $+100^\circ\text{C}$  nicht, so daß man eine Torsionsbarriere von mindestens 25 kcal/mol abschätzen kann.

Die ab-initio-Berechnung dieser Torsionsbarriere von 76 kcal/mol ist sicher sehr ungenau und zu hoch<sup>11)</sup>, weil der Übergangszustand mit den Methylenprotonen in der äquatorialen Ebene nicht verfeinert werden kann. Das Molekül weicht der Verfeinerung durch Bewegung der Fluoratome aus, so daß das Molekül wieder in den Grundzustand zurückfällt.

Wenn man Torsionsbarriere und Doppelbindungsanteil gleichsetzt und mit min. 25 und max. 76 kcal/mol abschätzt, so gibt das doch einen Eindruck über die Natur der Doppelbindung. In einer rein ylidischen Anordnung wäre der Doppelbindungsanteil gleich Null, und die Gruppierung  $\overset{+}{\text{S}}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$  wäre frei drehbar.

Die Bindungsenergie der Doppelbindung ist durch Photoionisations-Massenspektrometrie zu  $81.5 \pm 8$  kcal/mol bestimmt worden<sup>13)</sup>.

Trigonal-bipyramidal aufgebaute Moleküle sind häufig nicht starr. Hauptsächlich zwei Mechanismen zur intramolekularen Umlagerung wurden diskutiert, die Berry-Pseudorotation und die Turnstile-Rotation<sup>16)</sup>. Die Turnstile-Rotation findet im  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  sicher nicht statt, da sie zu einer Äquilibration der Fluoratome führen müßte. Die Berry-Pseudorotation, auf die Fluoratome angewandt, führt nicht zu einer Äquilibration der Fluoratome, sondern zu einer Umwandlung des Moleküls in eines

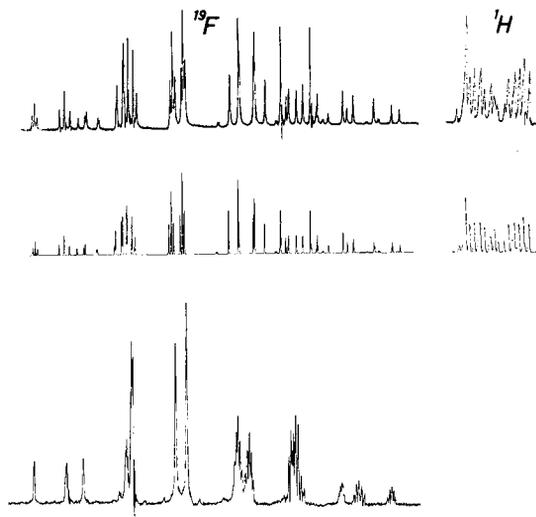


Abb. 3. Kernresonanzspektren von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  (oben) und  $\text{CD}_2=\text{SF}_4$  (unten). Für  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  sind die Spektren als  $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$  überzeugend computersimuliert worden (Mitte), womit die Einschränkung der freien Drehbarkeit bewiesen ist<sup>15)</sup>. Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum von  $\text{CD}_2=\text{SF}_4$  ist dem eines typischen  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrums ähnlich, weil die Kopplungskonstanten  $J_{\text{F-D}}$  kleiner als  $J_{\text{F-H}}$  sind. Die Computersimulation von Kernresonanzspektren mit Kernspin  $> 1/2$  ist unseres Wissens zur Zeit noch nicht möglich. Ersetzt man jedoch jede einzelne Peakgruppe im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum des  $\text{CD}_2=\text{SF}_4$  durch eine scharfe Linie, kommt das ideale symmetrische  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrum zustande. Zahlenwerte der Kernresonanzspektren s. experimenteller Teil

mit falscher Orientierung der Methylengruppe, s. Abb. 4. Diese Bewegung ist damit ein  $=\text{CH}_2$ -Torsion gleichbedeutend und findet deshalb ebenfalls nicht zwischen  $-100$  und  $+100^\circ\text{C}$  statt.

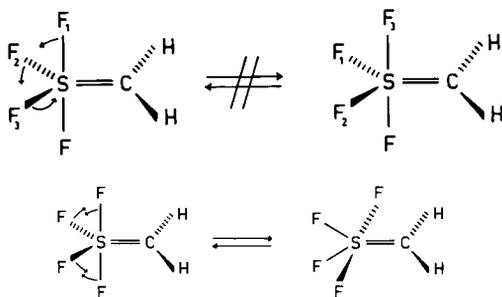
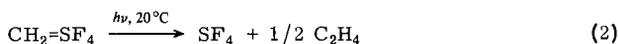


Abb. 4. Turnstile-Rotation (oben) und Berry-Pseudorotation (unten), angewendet auf  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ . Die Turnstile-Rotation kann auf Grund der Kernresonanzspektren ausgeschlossen werden. Die Berry-Pseudorotation führt zu einer Umwandlung von der Grundstruktur in diejenige, in der die Wasserstoffatome in der äquatorialen Ebene stehen. Erst eine nachfolgende  $\text{CH}_2$ -Torsion würde den ursprünglichen Zustand wiederherstellen. Insofern ist die Berry-Pseudorotation an die Torsion gekoppelt und damit verhindert

### Chemische Eigenschaften des CH<sub>2</sub>=SF<sub>4</sub>

Bei Strömungs-Pyrolyseversuchen in heißen Rohren erwies sich Methylschwefeltetrafluorid als außerordentlich stabil. Erst ab 650 °C wurde Zersetzung beobachtet gemäß (1). Beim Stehenlassen in Licht in Glasgefäßen wurde gemäß (2) SF<sub>4</sub> und Ethylen entwickelt. Hier zeigt sich schon das Vermögen der Verbindung, Carben zu erzeugen.



Ein wichtiges Ziel war, durch gezielte Eliminierung von HF das unbekannte Molekül HC≡SF<sub>3</sub> zu synthetisieren. Dies gelang jedoch weder durch Basen in kondensierter Phase noch durch Gasreaktionen an festen HF-Absorbieren. Anscheinend ist die Verbindung HC≡SF<sub>3</sub> so leicht aus CH<sub>2</sub>=SF<sub>4</sub> nicht darstellbar. Im Massenspektrum des CH<sub>2</sub>=SF<sub>4</sub> wird unter anderem ein Peak CHSF<sub>3</sub><sup>+</sup> beobachtet. Eine genauere massenspektroskopische Untersuchung zeigt jedoch, daß dieses Fragment nicht direkt aus dem Molekül CH<sub>2</sub>SF<sub>4</sub><sup>+</sup> entsteht<sup>12)</sup>.

Auch das potentiell existenzfähige Molekül CH<sub>2</sub>=SOF<sub>2</sub> konnte nicht nachgewiesen werden.

Die C = S-Doppelbindung eignet sich zur Addition von polaren Agentien. Diese Reaktionen, (3)–(10), sind außerordentlich schnell. Die Additionsrichtung – der positive Teil addiert an Kohlenstoff – legt nahe, daß das CH<sub>2</sub>=SF<sub>4</sub> noch eine kleine ylidische Restpolarität hat.

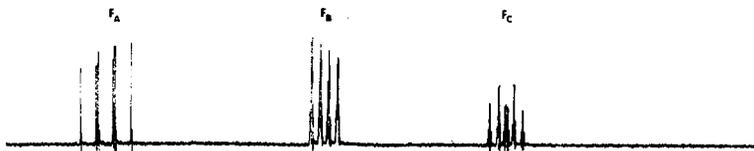
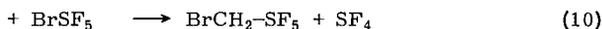
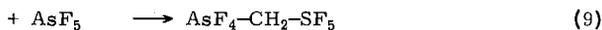
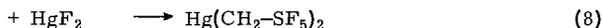
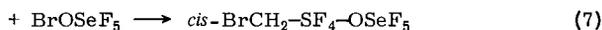
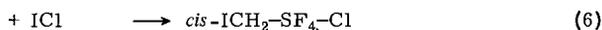
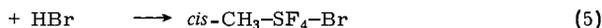
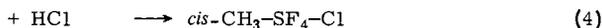
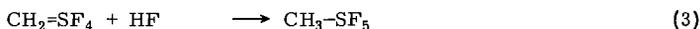


Abb. 5. <sup>19</sup>F-Kernresonanzspektren von *cis*-H<sub>3</sub>C-SF<sub>4</sub>-Cl. Das hochaufgelöste Spektrum beweist die Existenz von drei verschiedenen Arten von Fluoratomen im Verhältnis 1:2:1. Die zur Methylgruppe *cis*-ständigen Fluoratome (F<sub>B</sub> und F<sub>C</sub>) zeigen eine Quartettaufspaltung wegen der Kopplung zu den Methylprotonen. Zahlenwerte siehe experimenteller Teil

Bei Addition von Fluoriden kommt es zur Ausbildung von  $-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ -Verbindungen, bei Addition von anderen Halogeniden zur Ausbildung von ausschließlich *cis*-substituierten  $-\text{CH}_2-\text{SF}_4-\text{X}$ -Verbindungen. Dieses deutet auf einen polaren Vierring-additionsmechanismus hin. Die *cis*-substituierten  $-\text{CH}_2-\text{SF}_4-\text{X}$ -Verbindungen können leicht an ihren typischen  $\text{AB}_2\text{C}-^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektren erkannt werden, Abb. 5.

Zahlreiche andere Additionsversuche, z. B. mit  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{UF}_6$  u. a., s. experimenteller Teil, erbrachten bislang keine neuen Verbindungen. Die Addition von  $\text{HI}$  ergab nicht, wie erhofft, eine  $\text{S}-\text{I}$ -Verbindung („ $\text{CH}_3-\text{SF}_4-\text{I}$ “), sondern selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  nur dessen Zerfallsprodukte Iod und  $\text{CH}_3-\text{SF}_3$ .

Bei der Reaktion von  $\text{AsF}_3$  mit  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  gab es im Prinzip drei Möglichkeiten, die Ausbildung von  $\text{CH}_2=\text{SF}_3^+ \text{AsF}_6^-$ , von  $\text{AsF}_5-\text{CH}_2-\text{SF}_4$  oder von  $\text{AsF}_4-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ . Das farblose, kristalline, sublimierbare Produkt erwies sich als  $\text{AsF}_4-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ , kenntlich durch das typische  $\text{AB}_4-^{19}\text{F}$ -Spektrum im Bereich der  $\text{S}-\text{F}$ -Resonanzen, s. Abb. 6. Hiermit liegt ein organisches Derivat von  $\text{AsF}_5$  vor. Die genaue strukturelle Umgebung um das Arsenatom herum ist jedoch nicht bekannt. Es ist bemerkenswert, daß  $\text{AsF}_5$  nur einfach substituiert wird. Mit der schwächeren Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  kommt es bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Ausbildung eines Adduktes, welches bei Temperaturerhöhung in die Ausgangsverbindungen zurückreagiert.

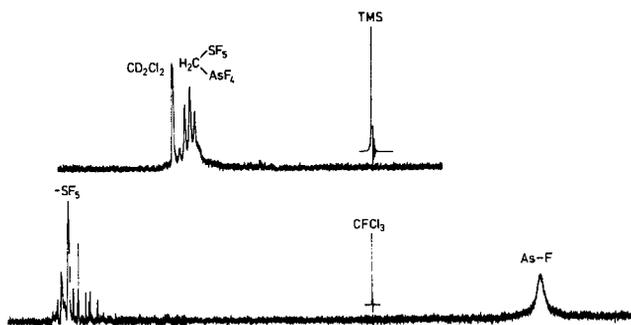
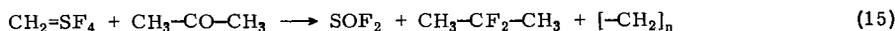
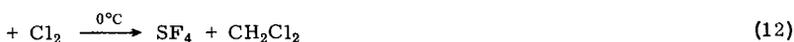
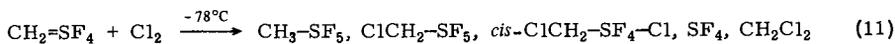


Abb. 6.  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzen (unten) von  $\text{F}_4\text{As}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ . Die (S)F-Region zeigt ein typisches  $\text{AB}_4$ -Spektrum. Die Signale der (As)F-Atome sind wegen des Quadrupolmoments stark verbreitert. Die Protonen zeigen die Kopplung mit den vier äquatorialen (S)F-Atomen

$\text{CH}_2=\text{SF}_4$  reagiert auch mit Lewis-Basen wie  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , jedoch unter vollständiger Zersetzung.

Die Addition von unpolaren Species verlief völlig anders, Gl. (11)–(14).



Bei vorsichtiger Reaktion mit  $\text{Cl}_2$  wurde das erwartete Additionsprodukt nur in kleiner Menge beobachtet. Unter drastischen Reaktionsbedingungen entstanden die Methylhalogenide und  $\text{SF}_4$ . Dies deutete sehr auf einen Mechanismus hin, bei dem Carben intermediär auftritt. Ein weiterer Hinweis (s. auch die photolytische Zersetzung) ist die Reaktion mit Ketonen gemäß (15). Eine typische Wittig-Reaktion wird nicht beobachtet, vielmehr die typische Keton-Difluorierung durch Schwefelfluoride. Die Methylengruppe wird als ein polyethylenähnliches Polymeres wiedergefunden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Firma *Kali-Chemie*, Hannover, für die kostenlose Überlassung von Fluor-Chlor-Kohlenstoffen, sowie der Arbeitsgruppe Prof. *Friebolin*, Universität Heidelberg, für die Hilfe bei der Computersimulation der Kernresonanzspektren.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457 und Beckman Acculab 10. – Raman-Spektren: Gerät Coderc PH 1 in Verbindung mit einem He-Ne-Laser 190 mW. –  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Gerät C 60 HL der Fa. Jeol Co. Ltd. und EM 360 L der Fa. Varian.  $^1\text{H}$ : 60 MHz, chemische Verschiebungen gegen TMS als äußeren Standard,  $^{19}\text{F}$ : 56.4 MHz, chemische Verschiebungen gegen  $\text{CFCl}_3$  als äußeren Standard. – Massenspektren: Geräte CH 5 und CH 7 der Firma Varian MAT, Anregungsenergie 70 bzw. 80 eV. – Elementaranalysen wurden von der Firma Beller & Co., Göttingen, ausgeführt.

Übliche Glas- und Metallvakuumapparaturen wurden zur Handhabung flüchtiger Substanzen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Argon-Gastrocknung der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, gehandhabt.

*Schwefelchloridpentafluorid*, vgl. Lit.<sup>17)</sup>: In einem 350-ml-Monelautoklaven mit 200 at Berstscheibe werden 120 g (0.79 mmol) Caesiumfluorid, das zuvor geschmolzen und in einer Kugelmühle feinst pulverisiert wurde, vorgelegt. 76 g (0.7 mol) Schwefeltetrafluorid und 50 g (0.7 mol) destilliertes Chlor werden zukondensiert. Der Autoklav wird 2 h bei 100°C, 2 h bei 150°C und schließlich 2 d bei 200°C Innentemperatur geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt in einen Kolben kondensiert und über eine 100-cm-Füllkörperkolonne, beschickt mit 3-mm-Braunschweiger Edelstahlwendeln, destilliert. Als Vorlauf treten  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$  und Chlor auf.  $\text{SF}_5\text{Cl}$  wird ab -25°C abgenommen. Um Spuren Chlor abzutrennen, wird das destillierte Produkt bei Raumtemp. in einem Edelstahlgefäß 10 min mit Quecksilber geschüttelt. Ausb. 90 g (80%).

*Monomeres Keten*, vgl. Lit.<sup>18)</sup>: Das bei der Pyrolyse von Aceton entstehende Keten/Methan-Gemisch kann entweder gasförmig verwendet oder in einer auf -130°C (schmelzendes Methylcyclohexan) gekühlten Quarzfalle ausgefroren werden.

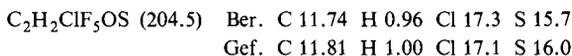
*(Pentafluorschwefel)acetylchlorid*, vgl. Lit.<sup>5,6)</sup>

a) *Im Autoklaven*: 21 g (0.5 mol) Monoketen, gewonnen durch Ausfrieren bei der Aceton-Pyrolyse, werden aus einem Trockeneisbad in einen mit Salpetersäure gereinigten 220-ml-Edelstahlautoklaven einkondensiert. Dazu kondensiert man 90 ml trockenes  $\text{CFCl}_3$  und anschließend 82 g (0.5 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$ . Nach 1tägigem Rühren bei Raumtemp. wird unumgesetztes  $\text{SF}_5\text{Cl}$  durch Abblasen entfernt und die verbleibende Flüssigkeit über eine 50-cm-Vigreuxkolonne aufdestilliert. Ausb. 98 g (95%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 48–49°C/130 mbar.

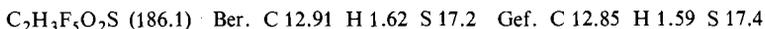
Diese Methode der Darstellung ergibt nur dann gute Ausbeuten, wenn der Autoklav vollkommen sauber (alkalifrei) und nicht oberflächlich angegriffen ist, da dies die Polymerisation des Monoketens begünstigt. Es muß reines  $\text{SF}_5\text{Cl}$  verwendet werden.

b) *Im Kolben*: Diese Methode stellt weniger hohe Anforderungen an das verwendete Material, liefert aber gleich gute Ausbeuten. Hierbei wird das Monoketen/Methan-Gemisch direkt eingesetzt.

In einen 500-ml-Dreihals-Glaskolben werden 82 g (0.5 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und 250 ml trockenes  $\text{CFCl}_3$  einkondensiert. Anschließend wird der Kolben mit Argon belüftet und mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Gasleitungsrohr versehen. Der Rückflußkühler ist mit einer Trockeneisfalle als Feuchtigkeitsausschluß verbunden. Während das bei der Aceton-Pyrolyse entstehende Monoketen/Methan-Gemisch eingeleitet wird, bestrahlt man mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe. Die Innentemperatur steigt von anfänglich  $-18^\circ\text{C}$  nach 4–7 h auf den Siedepunkt des  $\text{CFCl}_3$  an ( $+23^\circ\text{C}$ ). Nach beendeter Reaktion wird wie unter a) beschrieben destilliert. Ausb. 100 g (96%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.9$ , quint;  $J_{\text{H-F}} = 6.0$  Hz. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum der  $\text{SF}_5$ -Gruppe,  $\delta_{\text{A}} = -79.9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -71.1$ ;  $J_{\text{A-B}} = 157$  Hz,  $J_{\text{H-F}} = 6$  Hz.

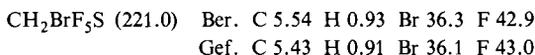


(*Pentafluorschwefel*)essigsäure, vgl. Lit.<sup>5,6</sup>): 97 g (0.47 mol)  $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{COCl}$  werden unter Rühren zu 100 ml Wasser zugetropft, wobei die Temperatur auf  $25-30^\circ\text{C}$  gehalten wird. Nach der Zugabe läßt man noch 2 h weiterrühren. Die Lösung wird 8mal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert, eingeengt, und der Rückstand i. Ölpumpenvak. sublimiert: Badtemp.  $65^\circ\text{C}$ , Kühlung  $-20^\circ\text{C}$ . Ausb. 82 g (93%), farbloser Feststoff, Sdp.  $170^\circ\text{C}$ ; Schmp.  $62-64^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{CH}_2} = 4.9$ , quint,  $\delta_{\text{H}} = 12.2$ , s;  $J_{\text{H-F}} = 6.6$  Hz. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum der  $\text{SF}_5$ -Gruppe,  $\delta_{\text{A}} = -77.6$ ,  $\delta_{\text{B}} = -70.9$ ;  $J_{\text{A-B}} = 154$  Hz.



Silbersalz der (*Pentafluorschwefel*)essigsäure, vgl. Lit.<sup>6</sup>): 102 g (0.6 mol) Silbernitrat werden in 500 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 32 g (0.3 mol) Natriumcarbonat in 300 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene Silbercarbonat wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das noch feuchte Silbercarbonat wird in 500 ml Wasser aufgeschlämmt und 93 g (0.5 mol)  $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , gelöst in 200 ml Wasser, zugetropft. Nach der Zugabe läßt man über Nacht weiterrühren. Die Lösung wird abfiltriert und im Rotationsverdampfer eingeengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Produkt i. Ölpumpenvak. bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das trockene Silbersalz wurde ohne weitere Charakterisierung sofort weiter eingesetzt.

(*Brommethyl*)schwefelpentafluorid, vgl. Lit.<sup>6</sup>): 75 g (0.25 mol)  $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag}$  werden feinst pulverisiert und mit 100 ml trockenem  $\text{CFCl}_3$  in einen 220-ml-Autoklaven gegeben. 48 g (0.3 mol) über Schwefelsäure getrocknetes und destilliertes Brom werden zukondensiert. Der Autoklav wird 12 h bei  $60^\circ\text{C}$  geschüttelt. Nach dem Abkühlen läßt man das entstandene Kohlendioxid langsam abblasen, filtriert den Inhalt ab und wäscht den Rückstand mit  $\text{CFCl}_3$  aus. Die Lösung wird über eine Drehbandkolonne aufdestilliert. Das gewünschte Produkt kann zur Entfernung von Bromspuren mit Quecksilber digeriert werden; eine Trocknung ist mit Phosphorpentoxid möglich. Ausb. 48 g (85%), farblose Flüssigkeit, Sdp.  $75^\circ\text{C}$ ; Schmp.  $-100^\circ\text{C}$ . – IR (gasf.): 3095 (w), 3020 (w), 1411 (w), 890 (vs), 878 (s), 840 (m), 735 (m), 680 (w), 592 (m),  $562\text{ cm}^{-1}$  (w). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.4$ , quint;  $J_{\text{H-F}} = 7.5$  Hz. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum der  $\text{SF}_5$ -Gruppe,  $\delta_{\text{A}} = -75.5$ ,  $\delta_{\text{B}} = -60.1$ ;  $J_{\text{A-B}} = 150$  Hz. – MS (die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein):  $m/e = 220$  ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{Br}^+$ , 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%).



*n*-Pentyllithium in Methylcyclohexan: In einem 1-l-Kolben, ausgerüstet mit Innenthermometer, zwei Tropftrichtern und Rückflußkühler, dieser verbunden mit einer Trockeneisfalle als Feuchtigkeitsabschluß, werden 21 g (3.0 mol) Lithiumgranulat und 250 ml über Natrium getrocknetes Methylcyclohexan gegeben. Man läßt über den ersten Tropftrichter 116 g (1.1 mol) Pentylchlorid langsam zufließen. Sobald die Reaktion eingesetzt hat und eine Temperatur von 65°C erreicht ist, legt man über einen Vakuumkonstanthalter soviel Unterdruck an, daß das Methylcyclohexan siedet (ca. 200 mbar). Auf diese Weise wird die Zersetzung des Pentyllithiums durch höhere Temperaturen vermieden. Parallel zur Zugabe des Pentylchlorids läßt man ca. 500 ml weiteres Methylcyclohexan zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion füllt man den Kolben auf 1 l auf und erhält so eine etwa 1 M Lösung von Pentyllithium, die sich nach 3wöchigem Stehenlassen geklärt hat. Eine genaue Gehaltsbestimmung wird durchgeführt, indem eine Probenmenge hydrolysiert und das entstandene Lithiumhydroxid mit Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert wird.

*Methylschwefeltetrafluorid*: In einem 1-l-Kolben, der sich in einem Methylcyclohexan-Kühlbad befindet und mit Innenthermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer und Gasableitung zu zwei auf -78°C gekühlten Fallen ausgerüstet ist, die zweite dient als Feuchtigkeitsabschluß, werden 74 g (0.3 mol)  $\text{BrCH}_2\text{SF}_5$  und 500 ml trockenes Methylcyclohexan vorgelegt. Durch Einrühren von flüssigem Stickstoff, der zur Vermeidung von Explosionen unbedingt sauerstofffrei sein muß, in das Methylcyclohexan-Bad wird die Innentemperatur auf -100 bis -110°C gebracht. Nach Erreichen der Temperatur wird langsam die äquimolare Menge obiger Pentyllithium-Lösung zugetropft, wobei die Temperatur weiterhin unter -100°C gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe läßt man auf Raumtemp. aufwärmen, kühlt die erste der Trockeneisfallen mit flüssigem Stickstoff und legt sehr langsam Ölpumpenvak. an. Dabei wird das im Methylcyclohexan gelöste  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  abkondensiert; Lösungsmittel geht ebenfalls über. Nach dem Abkondensieren von ca. 100 ml werden diese über eine 50-cm-Füllkörperkolonne, gefüllt mit Braunschweiger Wendeln aus Glas, Länge 3–4 mm, sorgfältig aufdestilliert. Der Kolonnenkopf ist auf -60°C gekühlt.  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  wird bei -19 bis -18°C abgenommen. Ausb. 26 g (64%), farbloses Gas, Sdp. -19°C; Schmp. -139°C. - IR (gasf.): 3210 (m), 3092 (m), 1630 (schw), 1550 (schw), 1426 (m), 1307 (m), 1157 (s), 1124 (m), 1018 (s), 890 (schw), 818 (ss), 760 (s), 676 (ms), 647 (schw), 604 (schw), 565 (ms), 505 (schw), 457 (schw), 298  $\text{cm}^{-1}$  (schw). - Raman (fl.): 3216 (schw, dp), 3092 (s, p), 1210 (schw, p), 1149 (s, p), 1124 (schw, p), 1014 (schw, dp), 797 (schw), 739 (ss, p), 693 (schw, p), 684 (schw, p), 656 (schw, p), 590 (m, dp), 566 (schw, dp), 502 (schw, dp), 449 (ms, dp), 430 (schw, dp), 298 (schw, p), 207  $\text{cm}^{-1}$  (s, dp). -  $^1\text{H-NMR}$  (nach Computersimulation<sup>5)</sup>):  $\delta = 2.6$ . -  $^{19}\text{F-NMR}$  (nach Computersimulation<sup>5)</sup>):  $\delta_{\text{aq}} = -59.0$ ,  $\delta_{\text{ax}} = 53.6$ ;  $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{cis}}} = -9.7$  Hz,  $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{trans}}} = -58.1$  Hz,  $J_{\text{F}_{\text{aq}}\text{H}} = 10.5$  Hz,  $J_{\text{F}_{\text{aq}}\text{F}_{\text{ax}}} = 154.4$  Hz (sowie  $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{F}_{\text{ax}}} = +18.8$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 1.55$  Hz). - MS:  $m/e = 122$  ( $\text{CH}_2\text{SF}_4^+$ , 100%), 103 ( $\text{CH}_2\text{SF}_3^+$ , 19.5%), 102 ( $\text{CHSF}_3^+$ , 1%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 63%), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 11%), 65 ( $\text{CH}_2\text{SF}^+$ , 7%), 51 ( $\text{SF}^+$ , 7%), 33 ( $\text{CH}_2\text{F}^+$ , 56%).

*Dideuteriomethylschwefeltetrafluorid*: Ausgehend von  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  wurde Dideuterioketen hergestellt, welches wie oben in  $\text{CD}_2=\text{SF}_4$  umgewandelt wurde. Der Deuterierungsgrad war etwa 89%. Die physikalischen Daten sind, soweit nicht identisch mit  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ , folgende: IR (gasf.): 2435 (m), 2300 (schw), 2261 (m), 2070 (schw), 1300 (schw), 1230 (schw), 1202 (s), 1125 (schw), 1049 (m), 981 (m), 957 (schw), 830 (ss), 780 (ms), 741 (s), 668 (schw), 568 (ms), 523 (m), 448  $\text{cm}^{-1}$  (m). - Raman (fl.): 2432 (schw, dp), 2258 (s, p), 1222 (schw, p), 1193 (s, p), 1054 (schw, p), 974 (schw), 870 (schw), 721 (ss, p), 646 (schw, p), 584 (schw, dp), 566 (schw, dp), 527 (schw, dp), 445 (s, dp), 300 (schw, p), 201  $\text{cm}^{-1}$  (s, dp). -  $^{19}\text{F-NMR}$ : siehe Abb. 3.

*Reaktion von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  mit Wasser*: An einer Vakuum-Apparatur werden 2.0 g  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 1.0 g Wasser in ein Kel-F-Gefäß kondensiert. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. werden mit NMR- und Gas-IR-Spektren  $\text{CH}_3\text{SF}_5$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{SO}_2$  als Reaktionsprodukte bestimmt,  $\text{CH}_2=\text{SOF}_2$  ist nicht entstanden.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Selendioxid:** In einem Kel-F-Gefäß werden 5.0 g (45 mmol) frisch sublimiertes  $\text{SeO}_2$  vorgelegt und 2.0 g (16 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Nach 2tägigem Rühren bei Raumtemp. wird alles Flüchtige abkondensiert und IR- bzw. NMR-spektroskopisch untersucht. Es enthält  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SF}_5$  und  $\text{CH}_2\text{SF}_4$ . Auch das Absenken der Reaktionstemp. führt nicht zur Bildung von  $\text{CH}_2=\text{SOF}_2$ .

#### Methylschwefelpentafluorid

a) **Aus  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und HF:** An einer Metallapparatur werden 5.0 g (40 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 10 g  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$  in ein Kel-F-Reaktionsgefäß einkondensiert. Man erwärmt, um die beiden Komponenten zu mischen, und kondensiert anschließend 1.0 g (50 mmol) HF hinzu. Die Mischung wird 2 h gerührt, dann in ein Edelstahlgefäß mit 10 g trockenem KF übergeführt und nach 1stdg. Stehenlassen durch eine  $-100^\circ\text{C}$ -Falle gepumpt.

b) **Aus  $\text{BrCH}_2\text{SF}_5$  (vgl. Lit.<sup>6))</sup>:** 30 g (0.14 mol)  $\text{BrCH}_2\text{SF}_5$  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 Vakuum in eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Falle gezogen. Nach dem Erwärmen wird diese Menge über eine Drehbandkolonne aufdestilliert. Ausb. 5.5 g (27%), farblose Flüssigkeit, Sdp.  $26^\circ\text{C}$ ; Schmp.  $-11.5^\circ\text{C}$ . – IR (gasf.): 2995 (w, CH), 2932 (w, CH), 1450 (w), 1361 (w, PQR), 1042 (s), 902 (s, PQR), 583 (s, PQR),  $568\text{ cm}^{-1}$  (m). – Raman (fl.): 3064 (3, dp), 2972 (50, p), 2898 (4, p), 2847 (2), 2697 (2), 1437 (2), 841 (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). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}} = 3.4$ , quint;  $J_{\text{H-F}} = 9.75\text{ Hz}$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -80.7$ ,  $\delta_{\text{B}} = -70.5$ ;  $J_{\text{A-B}} = 150\text{ Hz}$ . – MS (die Intensitäten schließen alle Isotope ein):  $m/e = 127$  ( $\text{SF}_5^+$ , 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%).

$\text{CH}_3\text{F}_3\text{S}$  (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

**cis-Methylschwefelchloridtetrafluorid:** 5.0 g (40 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 10 g  $\text{CFCl}_3$  werden in eine Glasfalle kondensiert. Man erwärmt auf  $-78^\circ\text{C}$  und kondensiert unter Rühren langsam 2.0 g (55 mmol) HCl zu. Man läßt 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  rühren und destilliert über eine Drehbandkolonne auf. Ausb. 6 g (94%), farblose Flüssigkeit, Sdp.  $60^\circ\text{C}$ ; Schmp.  $8^\circ\text{C}$ . – IR (gasf.): 2986 (w), 2925 (vw), 1456 (w), 1437 (w), 1422 (w), 1346 (w, PQR), 1069 (m), 1037 (vs, PQR), 909 (vs, PQR), 865 (vs), 837 (vs), 770 (vs, PQR), 656 (m, PQR), 571 (m),  $524\text{ cm}^{-1}$  (m). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.0$ ;  $J_{\text{H-F}} = 9.3\text{ Hz}$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_2\text{C}$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -163.0$ ,  $\delta_{\text{B}} = -118.4$ ,  $\delta_{\text{C}} = -68.2$ ;  $J_{\text{AB}} = 139.3$ ,  $J_{\text{BC}} = 80.7\text{ Hz}$ . – MS (die Intensitäten schließen alle Isotope ein):  $m/e = 143$  ( $\text{SF}_4\text{Cl}^+$ , 34%), 139 ( $\text{ClSF}_3\text{CH}_3^+$ , 8%), 127 ( $\text{SF}_3^+$ , 8%), 123 ( $\text{SF}_4\text{CH}_3^+$ , 100%), 105 ( $\text{SF}_2\text{Cl}^+$ , 23%), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 95%); und weitere Fragmente.

$\text{CH}_3\text{ClF}_4\text{S}$  (158.5) Ber. C 7.56 H 1.91 Cl 22.36 F 47.93 S 20.22

Gef. C 7.75 H 2.07 Cl 21.48 F 47.60 S 20.33

**cis-Methylschwefelbromidtetrafluorid:** Die Darstellung verläuft analog zu der des  $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ . *cis*- $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{Br}$  ist eine Flüssigkeit von unangenehm fauligem Geruch, die sich bei Raumtemp. und Lichteinwirkung langsam unter Bromabscheidung zersetzt. Ausb. 80%, Sdp.  $35^\circ\text{C}/170\text{ mbar}$ ; Schmp.  $-46^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.7$ ;  $J_{\text{H-F}} = 9.6\text{ Hz}$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_2\text{C}$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -184.1$ ,  $\delta_{\text{B}} = 131$ ,  $\delta_{\text{C}} = -64.9$ ;  $J_{\text{AB}} = 163.5$ ,  $J_{\text{AC}} = 134.4$ ,  $J_{\text{BC}} = 73.7\text{ Hz}$ .

#### Reaktion von $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ mit Iodwasserstoff

a) 1.0 g (8.0 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  werden zusammen mit 5 ml  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  in eine Glasfalle kondensiert und bei  $-120^\circ\text{C}$  die äquimolare Menge wasserfreies HI zukondensiert. Die Lösung färbt sich so

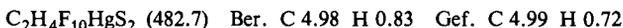
fort durch Ausfallen von Iod dunkel. Eine trap-to-trap-Kondensation ( $-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) ergibt als Reaktionsprodukt  $\text{CH}_3\text{SF}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{I}$  oder  $\text{CH}_3\text{SF}_4-\text{SF}_4\text{CH}_3$  treten nicht auf.

b) In einen 250-ml-Kolben werden über den Vakuum-Rechen 100 mbar  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 100 mbar gasförmiges HI eingefüllt. Es tritt sofortige Iodbildung ein, unter anderem ist  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  nachzuweisen.

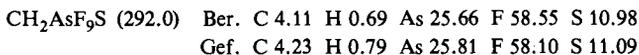
*cis-(Iodmethyl)schwefelchloridtetrafluorid*: In einem NMR-Röhrchen werden 0.3 g (2.0 mmol) Iodchlorid mit 1 ml  $\text{CFCl}_3$  vorgelegt und 0.25 g (2.0 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und auf Raumtemp. erwärmt. Gemäß dem NMR-Spektrum entsteht nahezu quantitativ *cis*- $\text{ICH}_2\text{SF}_4\text{Cl}$ . Diese Substanz wurde lediglich auf ihre NMR-Werte hin untersucht.  $-\text{}^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.1$ ;  $J_{\text{H-F}} = 8$  Hz.  $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_2\text{C}$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -146$ ,  $\delta_{\text{B}} = -123$ ,  $\delta_{\text{C}} = -104$ ;  $J_{\text{AB}} = 135$ ,  $J_{\text{AC}} = 150$ ,  $J_{\text{BC}} = 91$  Hz.

*cis-(Brommethyl)schwefel tetrafluorid-pentafluoroselenat*: 5.0 g (18 mmol)  $\text{BrOSeF}_5$  werden zusammen mit 30 ml trockenem  $\text{CFCl}_3$  in einen Kolben kondensiert und durchmischt. Nach erneutem Abkühlen werden 2.4 g (20 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Die Mischung wird langsam auf Raumtemp. aufgewärmt und nach 1/2 h Rühren durch eine auf Trockeneisttemperatur gekühlte Falle gezogen. Das hierin erhaltene Rohprodukt wird über eine Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 6 g (83%), Sdp.  $80^\circ\text{C}/130$  mbar, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.  $-\text{}^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}} = 5.7$ , Dublett von Triplet durch Kopplung mit zwei  $\text{F}_{\text{C}}$  und  $\text{F}_{\text{D}}$ ;  $J_{\text{H-F(C)}} = 6$ ,  $J_{\text{H-F(D)}} = 8.5$  Hz.  $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum der  $\text{OSeF}_5$ -Gruppe;  $\text{C}_2\text{DE}$ -Spektrum der  $\text{SF}_4$ -Einheit;  $\text{F}_{\text{E}}$  *trans* zu  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ;  $\text{F}_{\text{D}}$  *trans* zu  $\text{OSeF}_5$ ; Kopplung zwischen  $\text{F}_{\text{C}}$  und  $\text{OSeF}_5$ ;  $\delta_{\text{A}} = -69.1$ ,  $\delta_{\text{B}} = -71.7$ ;  $J_{\text{A-B}} = 214$  Hz;  $J_{77\text{Se-A}} = 1328$ ,  $J_{77\text{Se-B}} = 1400$  Hz;  $\delta_{\text{B(C)}} = -73$ ,  $\delta_{\text{F(D)}} = -56.5$ ,  $\delta_{\text{F(E)}} = -92$ ;  $J_{\text{C-D}} = 92.8$ ,  $J_{\text{C-E}} = 149$ ,  $J_{\text{E-D}} = 138$  Hz.

*Bis(pentafluorsulfanylmethyl)quecksilber*: 3.0 g (12 mmol) Quecksilber(II)-fluorid werden in einer Glasampulle zusammen mit 5 ml  $\text{CFCl}_3$  vorgelegt, 1.5 g (12 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Nach 12stdg. Schütteln bei Raumtemp. wird alles Flüchtige abgepumpt und der Rückstand i. Vak. gegen  $0^\circ\text{C}$  sublimiert. Ausb. 4 g (88%); farbloser, kristalliner Feststoff. Subl.  $45^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar.  $-\text{MS}$  (die Intensitäten schließen alle Isotope ein):  $m/e = 484$  ( $\text{HgC}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{F}_{10}$ , 1%); 465 ( $\text{HgC}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{F}_9$ , 4%), 451 ( $\text{HgCH}_2\text{S}_2\text{F}_9$ , 12%); 389 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{HgCH}_2\text{S}^+$ , 3%); 343 ( $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{HgCH}_2^+$ , 10%); 235 ( $\text{HgFCH}_2^+$ , 18%); 216 ( $\text{HgCH}_2^+$ , 14%); 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 3%); 122 ( $\text{SF}_4\text{CH}_2^+$ , 100%); und weitere Fragmente.



*Methylen(arsentetrafluorid)(schwefelpentafluorid)*: 3.0 g (24 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 50 ml trockenes  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$  werden in eine Glasfalle kondensiert. Die Falle wird mittels eines Kältebades, hergestellt durch Einrühren von sauerstofffreiem Flüssigstickstoff in Methylcyclohexan, auf eine Temperatur von  $-100^\circ\text{C}$  gebracht, und sodann werden unter Rühren mit einem Magnetrührer 4.0 g (24 mmol) Arsenpentafluorid langsam zukondensiert. Es fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden alle flüchtigen Komponenten abgepumpt und der verbleibende Rückstand im Handschuhkasten unter Feuchtigkeitsausschluss in einen Sublimator gefüllt. Die Sublimation erfolgt i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. gegen  $-20^\circ\text{C}$ . Farbloses, hydrolyseempfindliches Pulver. Ausb. 5 g (70%), Subl.  $20^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar.  $-\text{}^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.8$ , quint;  $J_{\text{H-F}} = 8$  Hz.  $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -System der  $\text{SF}_5$ -Gruppe,  $\delta_{\text{A}} = 75$ ,  $\delta_{\text{B}} = -81.6$ ;  $J_{\text{A-B}} = 225$  Hz.  $\text{AsF}_4$ -Gruppe: breites Signal bei  $\delta = 44.6$ .  $-\text{MS}$  (die Intensitäten schließen alle Isotope ein):  $m/e = 273$  ( $\text{CH}_2\text{AsSF}_8$ , 55%); 151 ( $\text{AsF}_4^+$ , 100%); 132 ( $\text{AsF}_3^+$ , 18%); 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 17%); 122 ( $\text{SF}_4\text{CH}_2^+$ , 6%); 113 ( $\text{AsF}_2^+$ , 26%); 103 ( $\text{SF}_3\text{CH}_2^+$ , 17%); 94 ( $\text{AsF}^+$ , 11%); 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 81%); 75 ( $\text{As}^+$ , 7%); 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 20%); 51 ( $\text{SF}_2^+$ , 6%); 32 ( $\text{S}^+$ , 41%).



**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Antimonpentafluorid:** 3.0 g (14 mmol) Antimonpentafluorid werden im Handschuhkasten in eine Glasampulle gefüllt, 10 ml trockenes  $\text{CFCl}_3$  und 2.0 g (16 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Beim Aufwärmen setzt Schwarzfärbung ein. Definierte Produkte konnten nicht isoliert werden.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{ClSF}_5$ :** 1.0 g (8.0 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$ , 2 ml  $\text{CFCl}_3$  und 3.9 g (24 mmol)  $\text{ClSF}_5$  werden in eine Glasampulle einkondensiert und diese abgeschmolzen. Weder bei Raumtemp., noch bei  $+60^\circ\text{C}$ , noch unter Bestrahlen ist eine Addition von  $\text{ClSF}_5$  an  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  nachzuweisen.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{BrSF}_5$ :** Gleiche Druckmengen an  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und  $\text{BrSF}_5$  werden zusammen mit 1 ml  $\text{CFCl}_3$  in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses abgeschmolzen. Läßt man aus Trockeneis langsam auf Raumtemp. aufwärmen, so zeigt das  $^1\text{H}$ -Spektrum ein Quintett und das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum ein  $\text{AB}_4$ -System. Die Signale sind der Verbindung  $\text{BrCH}_2\text{SF}_5$  zuzuordnen; daneben wird noch  $\text{SF}_4$  nachgewiesen.

**Umsetzung von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Tantalpentafluorid:** 1.3 g (5.0 mmol) frisch sublimiertes Tantalpentafluorid werden zusammen mit 10 ml  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  und 4.0 g (32 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  in ein Kel-F-Rohr gegeben und 6 h gerührt. Nach dem Abpumpen der flüchtigen Anteile bleiben 2.5 g eines orangefarbenen Feststoffs zurück. Diese Substanz läßt sich nicht sublimieren, zersetzt sich bei  $80^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung und ist in Dichlormethan unlöslich. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt  $\text{SF}_5$ -Gruppen an.

Obwohl die Ausbeute von 2.5 g für die Verbindung  $\text{TaF}_3(\text{CH}_2\text{SF}_5)_2$  spricht, zeigt die Elementaranalyse einen zu hohen  $\text{CH}_2$ -Gehalt an. Daraus wäre der Schluß auf eine Tantalverbindung mit  $\text{SF}_5$ -Gruppen und  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_3$ -Ketten zu ziehen. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

**Reaktionen von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Xenondifluorid:** 0.8 g (5.0 mmol) Xenondifluorid werden in einer Glove-Box in ein Kel-F-Röhrchen gefüllt und 10 ml Perfluor-*n*-hexan mit 1.2 g (10 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. ergibt sich keine spontane Reaktion, zumal das  $\text{XeF}_2$  schlecht löslich ist. In Acetonitril, ein besseres Lösungsmittel für Xenondifluorid, erfolgt ebenfalls keine Reaktion. Nach einigen Tagen erst haben sich die Zersetzungsprodukte der Ausgangskomponenten gebildet.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ :** Führt man obigen Versuch mit  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  anstatt mit  $\text{XeF}_2$  durch, so bleiben die Ausgangsverbindungen auch nach Tagen unverändert.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{FXeOTeF}_5$ :** Gibt man äquimolare Mengen an  $\text{XeF}_2$  und  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  zusammen, so bildet sich  $\text{FXeOTeF}_5$ . Doch auch mit dieser polaren Species erfolgt mit  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  keine Reaktion. Alle Umsetzungen von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Xenonverbindungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Wolfram- und Molybdänhexafluorid:** Äquimolare Mengen  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und  $\text{WF}_6$  bzw.  $\text{MoF}_6$  werden sowohl mit  $\text{CFCl}_3$  als auch ohne Lösungsmittel in ein Kel-F-Reaktionsgefäß kondensiert und gerührt. Selbst bei Erhöhung der Temperatur ( $50^\circ\text{C}$ ) oder mehrtägiger Dauer ist keine Reaktion nachzuweisen.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Uranhexafluorid:** 3.0 g (8.0 mmol) Uranhexafluorid werden an einem Metallrechen zusammen mit 3 ml  $\text{CFCl}_3$  und 1.5 g (12 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  in ein Kel-F-Röhrchen einkondensiert. Beim Aufwärmen ist bis  $-40^\circ\text{C}$  keine Reaktion festzustellen, bei steigender Temperatur fällt  $\text{UF}_5$  braungrün aus. Additionsverbindungen werden gemäß NMR-Untersuchungen nicht beobachtet.

**Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Chlor, Brom und Iod:** An einer Vakuumapparatur werden gleiche Druckmengen von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und Chlor bzw. Brom mit 1 ml  $\text{CFCl}_3$  in ein NMR-Röhrchen einkon-

densiert und dieses abgeschmolzen (Iod wird vorgelegt). Beim Aufwärmen erfolgt quantitative Bildung von  $\text{SF}_4$  und Dihalogenmethan.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Chlor bei  $-78^\circ\text{C}$ , cis-(Chlormethyl)schwefelchloridtetrafluorid:* Wie obenstehend werden gleiche Druckmengen von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und Chlor in 2 ml  $\text{CFCl}_3$  in ein NMR-Röhrchen einkondensiert und vorsichtig auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Analyse mittels Kernresonanz ergibt neben  $\text{SF}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auch  $\text{CH}_3\text{SF}_5$ , cis- $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{Cl}$  und ein  $\text{AB}_2\text{C}$ -Spektrum, welches in Analogie zu  $\text{ICH}_2\text{SF}_4\text{Cl}$  dem cis- $\text{ClCH}_2\text{SF}_4\text{Cl}$  zugeordnet wird. Die Gesamtausbeute von letzterem wird mit der Kernresonanz auf ca. 20% geschätzt.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Acetaldehyd:* 1.0 g (22 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd wird in einer Ampulle vorgelegt und 1.0 g (8.0 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Beim Aufwärmen färbt sich der Inhalt alsbald dunkel. Die NMR-spektroskopische Untersuchung führt zu  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ ,  $\text{SOF}_2$  und Ethylen.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit Aceton:* 3.0 g (51 mmol) wasserfreies Aceton und 2.0 g (16 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  werden in eine Glasampulle kondensiert. Beim Auftauen auf Raumtemp. tritt Dunkel-färbung ein.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigen das Vorliegen von  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  an.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{BF}_3$ :* Gleiche Druckmengen an  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und  $\text{BF}_3$  werden zusammen mit 1 ml  $\text{CFCl}_3$  als Lösungsmittel in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses i. Vak. abgeschmolzen. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. tritt leichte Gelbfärbung auf, beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  fällt reversibel ein gelber Niederschlag aus. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein Addukt der beiden Ausgangskomponenten; eine eingehendere Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ :* 1.0 g (3.0 mmol)  $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{19}$  werden in einer Glasampulle in wenig Ether gelöst und 0.6 g (5.0 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zukondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen. Beim Auftauen auf Raumtemp. ergibt sich eine weißlich-trübe Lösung; nach 1 h scheidet sich ein Öl ab, das sich nach 12 h wieder aufgelöst hat, wobei die Lösung eine klare, gelbe Farbe angenommen hat. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich kein Niederschlag. Kondensiert man alles Flüchtige ab, so bleibt ein rotes, goldhaltiges Öl zurück, dessen NMR-Spektrum keine konkrete Aussage zuläßt. Der Versuch der Trennung über eine Kieselgel-Säule mit Dichlormethan als Laufmittel ergibt 3 Fraktionen, von denen die erste an der Front, die zweite nur sehr langsam und die dritte nicht läuft. Eine Aufklärung der Reaktion und ihrer Produkte ist nicht gelungen.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit n-Pentyllithium bzw. tert-Butyllithium:* 5.0 g (40 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und 40 ml trockenes Methylcyclohexan werden in einen 100-ml-Kolben kondensiert und unter Feuchtigkeitsausschluß bei  $-100^\circ\text{C}$  die äquimolare Menge einer ca. 1 M Lösung von Pentyllithium in Methylcyclohexan zugetropft. Die Lösung wird gelb und trübe. Nach der Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt, wobei mehr Niederschlag gebildet wird. Kondensiert man etwa 10 ml der Reaktionsmischung in eine stickstoffgekühlte Falle ab, so erhält man beim Aufdestillieren 3.5 g unumgesetztes  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  zurück. Rotiert man die verbliebene Lösung bis zur Trockne ein, bleiben 1.0 g (40 mmol) Lithiumfluorid zurück. Die Verbindung  $\text{HCSF}_3$  kann nicht nachgewiesen werden. – Die Versuchsdurchführung mit *t*-BuLi führt zu dem gleichen Resultat.

*Reaktion von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiONa}$ :* In einer Glasampulle werden 2.0 g (16 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$ , 2 ml trockenes  $\text{CFCl}_3$  und 2.6 g (16 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin zusammengegeben und die Ampulle abgeschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemp. fällt ein Niederschlag an, bei dem es sich wahrscheinlich um  $\text{S}_4\text{N}_4$  handelt. Das NMR-Spektrum zeigt  $\text{R}_3\text{SiF}$  an, außer unumgesetztem  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  ist keine SF-Verbindung nachzuweisen. Bei einem Überschuß des Amins

erfolgt eine vollständige Zersetzung von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$ . – Das gleiche Ergebnis bezüglich der Zersetzung von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  erhält man mit Natrium-trimethylsilanolat.

*Umsetzung von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ :* 3.0 g (24 mmol)  $\text{CH}_2\text{SF}_4$ , 20 ml  $\text{CFCl}_3$  und 1.4 g (24 mmol) trockenes Trimethylamin werden in eine Falle kondensiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus. Dieser zersetzt sich bei Raumtemp., NMR-spektroskopisch sind in  $\text{CD}_3\text{CN}$  Trimethylammoniumfluorid und einige unbekannte CF-Verbindungen nachweisbar.

*Pyrolysen von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  und  $\text{CH}_3\text{SF}_5$ :* Die Pyrolyseversuche von  $\text{CH}_2\text{SF}_4$  wurden in einem Quarzrohr durchgeführt, das auf der einen Seite über einen Hahn mit dem auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Vorratsgefäß und auf der anderen über eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle mit der Vakuumapparatur verbunden war. Sowohl bei der reinen Pyrolyse als auch über Kalium- und Caesiumfluorid und Kaliumhydroxid erfolgt erst ab einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  Zerfall des Moleküls unter Bildung von  $\text{SF}_4$ ,  $\text{S}=\text{CF}_2$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$ , während mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits bei Raumtemp. hauptsächlich  $\text{SOF}_2$  und  $\text{CH}_3\text{SF}_5$  entsteht. Die Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{SF}_5$  ergibt ebenfalls keine definierten Reaktionsprodukte.

- 1) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- 2) B. U. Frost und L. S. Malvin jr., Sulfur Ylids, Vol. 31, Organic Chemistry, Academic Press, New York 1975.
- 3) G. Kleemann und K. Seppelt, Angew. Chem. **90**, 547 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 516 (1978).
- 4) H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon und B. Solouki, Angew. Chem. **91**, 1008 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 944 (1979).
- 5) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. D. D. Coffman und C. W. Tullock), U.S.-Pat. 3102903 (3. Sept. 1963) [Chem. Abstr. **60**, 1599e (1964)].
- 6) G. Kleemann und K. Seppelt, Chem. Ber. **112**, 1140 (1979).
- 7) B. Pötter und K. Seppelt, Inorg. Chem. **21**, 3147 (1982).
- 8) A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz und K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 7 (1980).
- 9) H. Oberhammer, in Vorbereitung.
- 10) S. Sunder, H. H. Eysel, G. Kleemann und K. Seppelt, Inorg. Chem. **11**, 3208 (1979).
- 11) H. Oberhammer und J. E. Boggs, J. Mol. Struct. **56**, 107 (1979).
- 12) H. Schwartz, unveröffentlicht.
- 13) U. Thimopoulos, H. Oertel und M. Baumgärtel, in Vorbereitung.
- 14) K. O. Christe und H. Oberhammer, Inorg. Chem. **20**, 296 (1981).
- 15) Programm für die Computersimulation: LAOCOON 3, Variante Autenrieth, Univ. Heidelberg.
- 16) Zusammenfassung über die topographischen Eigenschaften dieser Mechanismen: P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusaceck, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsois und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 69 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).
- 17) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., S. 186, Enke, Stuttgart 1975.
- 18) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/4, S. 68, Thieme, Stuttgart 1968.
- 19)  $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  wurde hergestellt nach G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. III, S. 1922, Enke, Stuttgart 1981.

[165/82]