

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°C und Festpunkt -139°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 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°C and m.p. -139°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 SF_4 and formation of carbene is observed.

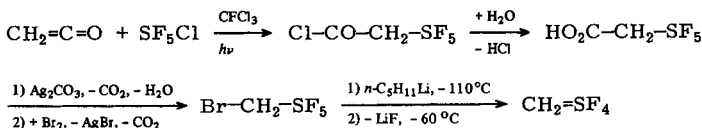
Grundkörper der Schwefel-Ylide sind entweder $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ ¹⁾. Beide sind jedoch nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil. Auch ist die Anwendung der Schwefel-Ylide in der organischen Synthese generell nicht so breit wie die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

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^{3,4)}.

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^{5,6}. Allerdings ist im experimentellen Teil eine erhebliche Verbesserung der kritischen Additionsreaktion von SF_5Cl 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°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 Molekülklasse⁷.

Struktur

Inzwischen stehen umfangreiche Strukturuntersuchungen am $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ zur Verfügung, die z. T. schon im Detail publiziert sind, wie eine Kristallstruktur⁸, eine Elektronenbeugung⁹, die Schwingungsspektroskopie¹⁰, die Kernresonanz³ (s. auch weiter unten), eine ab-initio-Berechnung¹¹, ein Photoelektronenspektrum⁴ sowie spezielle massenspektroskopische Untersuchungen^{12,13}.

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.

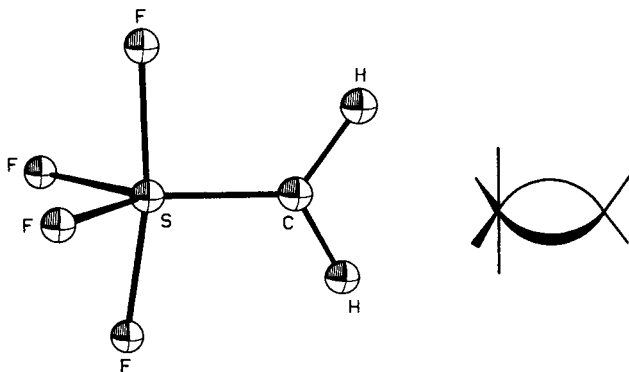


Abb. 1 (links). Struktur von $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ nach Lit.⁸⁾

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 ⁸⁾	Elektronenbeugung ⁹⁾	ab initio SCF ¹¹⁾
Abstände [pm]	S-F _a	159.2, 159.4	159.5 (15)	159.1
	S-F _c	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 ^{a)}	106.6
Winkel [°]	F _a SF _a	170.44	170.0 (2.0)	169.9
	F _c SF _c	96.44	97.0 (2.0)	98.8
	HCH	120.91	122.0 ^{a)}	123.3

a) Geschätzt.

Die Schwefel-Kohlenstoffbindung ist kurz, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang wie im CS_2 . Sie wird also am besten als echte Doppelbindung beschrieben, und eine Bindungsordnung von 1.8 ist berechnet worden¹⁰⁾. Die CH-Bindungsstärke ist außerordentlich hoch und übertrifft noch die von $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ und $\text{CH}_2=\text{N}=\text{N}$ ¹⁰⁾.

Nach der ab-initio-Rechnung ist die π -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°) abweichen als die axialen Fluoratome ($\angle \text{SF}_2\text{ax} = 170^\circ$, ideal 180°). Dieser bemerkenswerte Befund, im Vergleich zu SF_4 und $\text{O}=\text{SF}_4$, hat zu bindungstheoretischen Diskussionen geführt¹⁴⁾. Leider war die Genauigkeit der Kristallstruktur nicht groß genug, um die π -Elektronendichte sichtbar zu machen.

Vereinfacht läßt sich die Geometrie des $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ durch Kondensation eines Oktaeders (SF_6) und eines Tetraeders (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 hoch¹¹⁾, 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 $\overset{+}{\text{S}}-\bar{\text{C}}\text{H}_2$ wäre frei drehbar.

Die Bindungsenergie der Doppelbindung ist durch Photoionisations-Massenspektrometrie zu 81.5 ± 8 kcal/mol bestimmt worden¹³⁾.

Trigonal-bipyramidal aufgebaute Moleküle sind häufig nicht starr. Hauptsächlich zwei Mechanismen zur intramolekularen Umlagerung wurden diskutiert, die Berry-Pseudorotation und die Turnstile-Rotation¹⁶⁾. Die Turnstile-Rotation findet im $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ sicher nicht statt, da sie zu einer Äquilibrierung der Fluoratome führen müßte. Die Berry-Pseudorotation, auf die Fluoratome angewandt, führt nicht zu einer Äquilibrierung der Fluoratome, sondern zu einer Umwandlung des Moleküls in eines

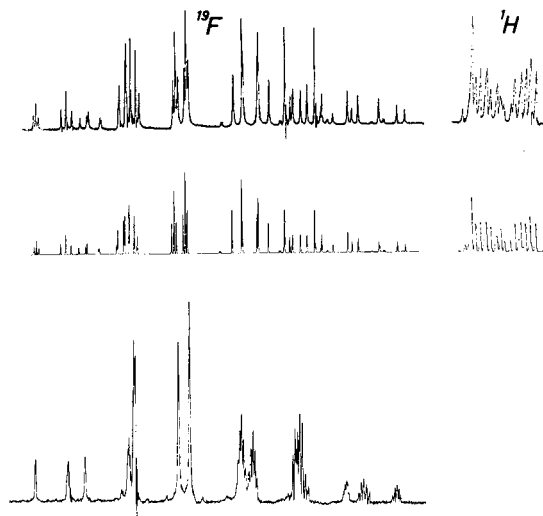


Abb. 3. Kernresonanzspektren von $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ (oben) und $\text{CD}_2=\text{SF}_4$ (unten). Für $\text{CH}_2=\text{SF}_4$ sind die Spektren als $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$ überzeugend computersimuliert worden (Mitte), womit die Einschränkung der freien Drehbarkeit bewiesen ist¹⁵⁾. Das ^{19}F -Spektrum von $\text{CD}_2=\text{SF}_4$ ist dem eines typischen A_2B_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}F -Spektrum des $\text{CD}_2=\text{SF}_4$ durch eine scharfe Linie, kommt das ideale symmetrische A_2B_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.

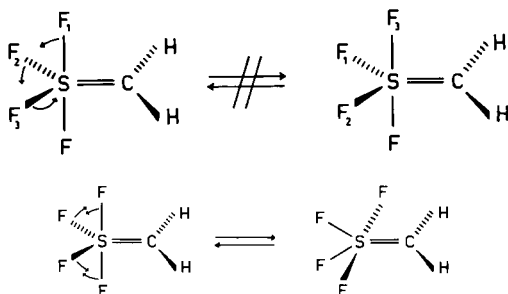
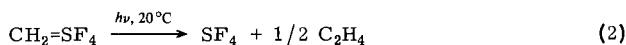


Abb. 4. Turnstile-Rotation (oben) und Berry-Pseudorotation (unten), angewendet auf $\text{CH}_2=\text{SF}_4$. Die Turnstile-Rotation kann auf Grund der Kernresonanzspektren ausgeschlossen werden. Die Berry-Pseudorotation führt zu einer Umwandlung von der Grundstruktur in diejenige, in der die Wasserstoffatome in der äquatorialen Ebene stehen. Erst eine nachfolgende CH_2 -Torsion würde den ursprünglichen Zustand wiederherstellen. Insofern ist die Berry-Pseudorotation an die Torsion gekoppelt und damit verhindert

Chemische Eigenschaften des CH₂=SF₄

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) SF₄ 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≡SF₃ zu synthetisieren. Dies gelang jedoch weder durch Basen in kondensierter Phase noch durch Gasreaktionen an festen HF-Absorbieren. Anscheinend ist die Verbindung HC≡SF₃ so leicht aus CH₂=SF₄ nicht darstellbar. Im Massenspektrum des CH₂=SF₄ wird unter anderem ein Peak CHSF₃⁺ beobachtet. Eine genauere massenspektroskopische Untersuchung zeigt jedoch, daß dieses Fragment nicht direkt aus dem Molekül CH₂SF₄⁺ entsteht¹²⁾.

Auch das potentiell existenzfähige Molekül CH₂=SOF₂ 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 CH₂=SF₄ noch eine kleine ylidische Restpolarität hat.

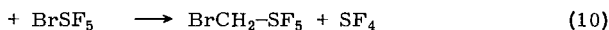
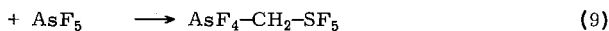
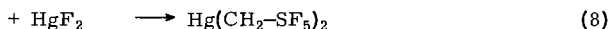
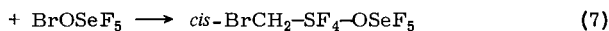
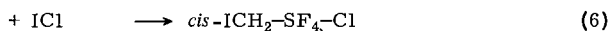
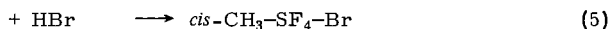
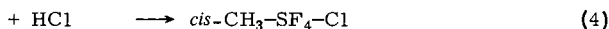
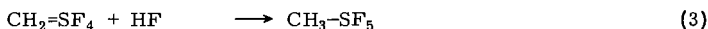


Abb. 5. ¹⁹F-Kernresonanzspektren von *cis*-H₃C-SF₄-Cl. Das hochaufgelöste Spektrum beweist die Existenz von drei verschiedenen Arten von Fluoratomen im Verhältnis 1:2:1. Die zur Methylgruppe *cis*-ständigen Fluoratome (F_B und F_C) zeigen eine Quartettaufspaltung wegen der Kopplung zu den Methylprotonen. 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 TaF_5 , XeF_2 , MoF_6 , WF_6 , UF_6 u. a., s. experimenteller Teil, erbrachten bislang keine neuen Verbindungen. Die Addition von HI ergab nicht, wie erhofft, eine $\text{S}-\text{I}$ -Verbindung („ $\text{CH}_3-\text{SF}_4-\text{I}$ “), sondern selbst bei -100°C nur dessen Zerfallsprodukte Iod und CH_3-SF_3 .

Bei der Reaktion von 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 AsF_5 vor. Die genaue strukturelle Umgebung um das Arsenatom herum ist jedoch nicht bekannt. Es ist bemerkenswert, daß AsF_5 nur einfach substituiert wird. Mit der schwächeren Lewis-Säure BF_3 kommt es bei -78°C zur Ausbildung eines Adduktes, welches bei Temperaturerhöhung in die Ausgangsverbindungen zurückreagiert.

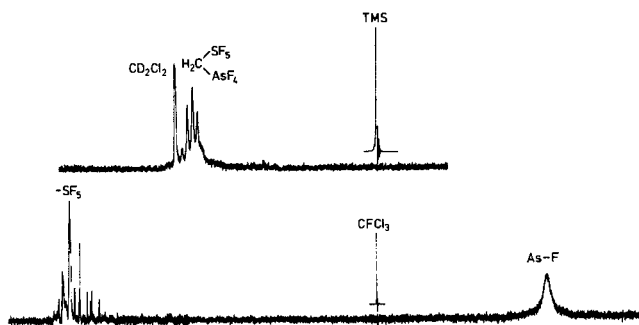
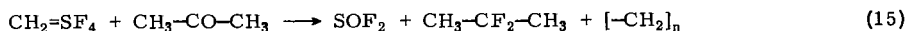
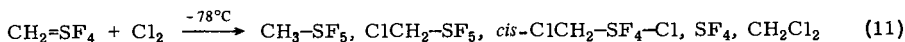


Abb. 6. ^1H - (oben) und ^{19}F -Kernresonanzen (unten) von $\text{F}_4\text{As}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$. Die (S)F-Region zeigt ein typisches AB_4 -Spektrum. Die Signale der (As)F-Atome sind wegen des Quadrupolmoments stark verbreitert. Die Protonen zeigen die Kopplung mit den vier äquatorialen (S)F-Atomen

$\text{CH}_2=\text{SF}_4$ 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 Cl_2 wurde das erwartete Additionsprodukt nur in kleiner Menge beobachtet. Unter drastischen Reaktionsbedingungen entstanden die Methylenhalogenide und 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 Methylen-Gruppe 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}F - und ^1H -NMR-Spektren: Gerät C 60 HL der Fa. Jeol Co. Ltd. und EM 360 L der Fa. Varian. ^1H : 60 MHz, chemische Verschiebungen gegen TMS als äußeren Standard, ^{19}F : 56.4 MHz, chemische Verschiebungen gegen 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.¹⁷⁾: 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 SF_6 , SF_4 , SOF_2 und Chlor auf. SF_5Cl 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.¹⁸⁾: 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.

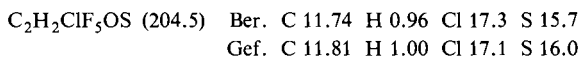
(Pentafluorschwefel)acetylchlorid, vgl. Lit.^{5,6)}

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 CFCl_3 und anschließend 82 g (0.5 mol) SF_5Cl . Nach 1tägigem Rühren bei Raumtemp. wird unumgesetztes SF_5Cl 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.

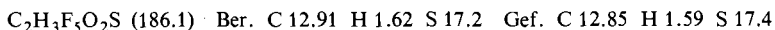
Diese Methode der Darstellung ergibt nur dann gute Ausbeuten, wenn der Autoklav vollkommen sauber (alkalifrei) und nicht oberflächlich angegriffen ist, da dies die Polymerisation des Monoketens begünstigt. Es muß reines SF_5Cl verwendet werden.

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) SF₅Cl und 250 ml trockenes CFCl₃ 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°C nach 4–7 h auf den Siedepunkt des CFCl₃ an (+23°C). Nach beendeter Reaktion wird wie unter a) beschrieben destilliert. Ausb. 100 g (96%). - ¹H-NMR: δ = 4.9, quint; J_{H-F} = 6.0 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe, δ_A = -79.9, δ_B = -71.1; J_{A-B} = 157 Hz, J_{H-F} = 6 Hz.

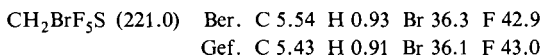


(*Pentafluorschwefel*)essigsäure, vgl. Lit.^{5,6}): 97 g (0.47 mol) SF₅CH₂COCl werden unter Rühren zu 100 ml Wasser zugetropft, wobei die Temperatur auf 25–30°C gehalten wird. Nach der Zugabe läßt man noch 2 h weiterrühren. Die Lösung wird 8mal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert, eingengt, und der Rückstand i. Ölpumpenvak. sublimiert: Badtemp. 65°C, Kühlung -20°C. Ausb. 82 g (93%), farbloser Feststoff, Sdp. 170°C; Schmp. 62–64°C. - ¹H-NMR (in CD₂Cl₂): δ_{CH₂} = 4.9, quint, δ_H = 12.2, s; J_{H-F} = 6.6 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe, δ_A = -77.6, δ_B = -70.9; J_{A-B} = 154 Hz.



Silbersalz der (Pentafluorschwefel)essigsäure, vgl. Lit.⁶): 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) SF₅CH₂CO₂H, gelöst in 200 ml Wasser, zugetropft. Nach der Zugabe läßt man über Nacht weiterrühren. Die Lösung wird abfiltriert und im Rotationsverdampfer eingengt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Anschließend wird das Produkt i. Ölpumpenvak. bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das trockene Silbersalz wurde ohne weitere Charakterisierung sofort weiter eingesetzt.

(*Brommethyl*)schwefelpentafluorid, vgl. Lit.⁶): 75 g (0.25 mol) SF₅CH₂CO₂Ag werden feinst pulverisiert und mit 100 ml trockenem CFCl₃ 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°C geschüttelt. Nach dem Abkühlen läßt man das entstandene Kohlendioxid langsam abblasen, filtriert den Inhalt ab und wäscht den Rückstand mit CFCl₃ 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°C; Schmp. -100°C. - IR (gasf.): 3095 (w), 3020 (w), 1411 (w), 890 (vs), 878 (s), 840 (m), 735 (m), 680 (w), 592 (m), 562 cm⁻¹ (w). - ¹H-NMR: δ = 5.4, quint; J_{H-F} = 7.5 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum der SF₅-Gruppe, δ_A = -75.5, δ_B = -60.1; J_{A-B} = 150 Hz. - MS (die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein): m/e = 220 (SF₅CH₂Br⁺, 32%), 127 (SF₅⁺, 6%), 112 (CH₂FBr⁺, 16%), 93 (CH₂Br⁺, 100%), 89 (SF₃⁺, 43%), 70 (SF₂⁺, 4%), 33 (CH₂F⁺, 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) BrCH_2SF_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 CH_2SF_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. CH_2SF_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 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 cm^{-1} (s, dp). - $^1\text{H-NMR}$ (nach Computersimulation⁵⁾): $\delta = 2.6$. - $^{19}\text{F-NMR}$ (nach Computersimulation⁵⁾): $\delta_{\text{aq}} = -59.0$, $\delta_{\text{ax}} = 53.6$; $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{cis}}} = -9.7$ 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: $m/e = 122$ (CH_2SF_4^+ , 100%), 103 (CH_2SF_3^+ , 19.5%), 102 (CHSF_3^+ , 1%), 89 (SF_3^+ , 63%), 70 (SF_2^+ , 11%), 65 (CH_2SF^+ , 7%), 51 (SF^+ , 7%), 33 (CH_2F^+ , 56%).

Dideuteriomethylschwefeltetrafluorid: Ausgehend von CD_3COCD_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 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 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 CH_2SF_4 und 1.0 g Wasser in ein Kel-F-Gefäß kondensiert. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. werden mit NMR- und Gas-IR-Spektren CH_3SF_5 , SOF_2 und SO_2 als Reaktionsprodukte bestimmt, $\text{CH}_2=\text{SOF}_2$ ist nicht entstanden.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Selendioxid: In einem Kel-F-Gefäß werden 5.0 g (45 mmol) frisch sublimiertes SeO_2 vorgelegt und 2.0 g (16 mmol) CH_2SF_4 zukondensiert. Nach 2tägigem Rühren bei Raumtemp. wird alles Flüchtige abkondensiert und IR- bzw. NMR-spektroskopisch untersucht. Es enthält CH_2F_2 , SOF_2 , CH_3SF_5 und CH_2SF_4 . Auch das Absenken der Reaktionstemp. führt nicht zur Bildung von $\text{CH}_2=\text{SOF}_2$.

Methylschwefelpentafluorid

a) **Aus CH_2SF_4 und HF:** An einer Metallapparatur werden 5.0 g (40 mmol) CH_2SF_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°C -Falle gepumpt.

b) **Aus BrCH_2SF_5 (vgl. Lit.⁶⁾:** 30 g (0.14 mol) BrCH_2SF_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°C ; Schmp. -11.5°C . – IR (gasf.): 2995 (w, CH), 2932 (w, CH), 1450 (w), 1361 (w, PQR), 1042 (s), 902 (s, PQR), 583 (s, PQR), 568 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 cm^{-1} (1, dp). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{H}} = 3.4$, quint; $J_{\text{H-F}} = 9.75\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: 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): $m/e = 127$ (SF_5^+ , 100%), 123 (SF_4CH_3^+ , 14%), 108 (SF_4^+ , 2%), 89 (SF_3^+ , 52%), 70 (SF_2^+ , 2%), 51 (SF^+ , 1%), 33 (CH_2F^+ , 1%), 15 (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) CH_2SF_4 und 10 g CFCl_3 werden in eine Glasfalle kondensiert. Man erwärmt auf -78°C und kondensiert unter Rühren langsam 2.0 g (55 mmol) HCl zu. Man läßt 1 h bei -78°C rühren und destilliert über eine Drehbandkolonne auf. Ausb. 6 g (94%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C ; Schmp. 8°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 cm^{-1} (m). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.0$; $J_{\text{H-F}} = 9.3\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: AB_2C -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -163.0$, $\delta_{\text{B}} = -118.4$, $\delta_{\text{C}} = -68.2$; $J_{\text{A-B}} = 139.3$, $J_{\text{B-C}} = 80.7\text{ Hz}$. – MS (die Intensitäten schließen alle Isotope ein): $m/e = 143$ (SF_4Cl^+ , 34%), 139 ($\text{ClSF}_3\text{CH}_3^+$, 8%), 127 (SF_3^+ , 8%), 123 (SF_4CH_3^+ , 100%), 105 (SF_2Cl^+ , 23%), 89 (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°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.7$; $J_{\text{H-F}} = 9.6\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: AB_2C -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -184.1$, $\delta_{\text{B}} = 131$, $\delta_{\text{C}} = -64.9$; $J_{\text{A-B}} = 163.5$, $J_{\text{A-C}} = 134.4$, $J_{\text{B-C}} = 73.7\text{ Hz}$.

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

a) 1.0 g (8.0 mmol) CH_2SF_4 werden zusammen mit 5 ml CF_2Cl_2 in eine Glasfalle kondensiert und bei -120°C die äquimolare Menge wasserfreies HI zukondensiert. Die Lösung färbt sich so

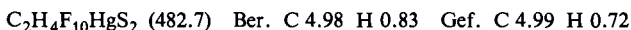
fort durch Ausfallen von Iod dunkel. Eine trap-to-trap-Kondensation ($-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$) ergibt als Reaktionsprodukt CH_3SF_5 , $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{I}$ oder $\text{CH}_3\text{SF}_4-\text{SF}_4\text{CH}_3$ treten nicht auf.

b) In einen 250-ml-Kolben werden über den Vakuum-Rechen 100 mbar CH_2SF_4 und 100 mbar gasförmiges HI eingefüllt. Es tritt sofortige Iodbildung ein, unter anderem ist CH_3SF_3 nachzuweisen.

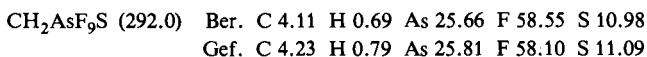
cis-(Iodmethyl)schwefelchloridtetrafluorid: In einem NMR-Röhrchen werden 0.3 g (2.0 mmol) Iodchlorid mit 1 ml CFCl_3 vorgelegt und 0.25 g (2.0 mmol) CH_2SF_4 zukondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und auf Raumtemp. erwärmt. Gemäß dem NMR-Spektrum entsteht nahezu quantitativ *cis*- $\text{ICH}_2\text{SF}_4\text{Cl}$. Diese Substanz wurde lediglich auf ihre NMR-Werte hin untersucht. $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.1$; $J_{\text{H-F}} = 8$ Hz. $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$: AB_2C -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)schwefeltetrafluorid-pentafluoroselenat: 5.0 g (18 mmol) BrOSeF_5 werden zusammen mit 30 ml trockenem CFCl_3 in einen Kolben kondensiert und durchmischt. Nach erneutem Abkühlen werden 2.4 g (20 mmol) CH_2SF_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 F_{C} und F_{D} ; $J_{\text{H-F(C)}} = 6$, $J_{\text{H-F(D)}} = 8.5$ Hz. $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$: AB_4 -Spektrum der OSeF_5 -Gruppe; C_2DE -Spektrum der SF_4 -Einheit; F_{E} *trans* zu $\text{CH}_2\text{-Br}$; F_{D} *trans* zu OSeF_5 ; Kopplung zwischen F_{C} und OSeF_5 ; $\delta_{\text{A}} = -69.1$, $\delta_{\text{B}} = -71.7$; $J_{\text{A-B}} = 214$ Hz; $J_{\text{7Se-A}} = 1328$, $J_{\text{7Se-B}} = 1400$ 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 CFCl_3 vorgelegt, 1.5 g (12 mmol) CH_2SF_4 zukondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Nach 12stdg. Schütteln bei Raumtemp. wird alles Flüchtige abgepumpt und der Rückstand i. Vak. gegen 0°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 (HgFCH_2^+ , 18%); 216 (HgCH_2^+ , 14%); 127 (SF_5^+ , 3%); 122 (SF_4CH_2^+ , 100%); und weitere Fragmente.



Methylen(arsentetrafluorid)(schwefelpentafluorid): 3.0 g (24 mmol) CH_2SF_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°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°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°C . Farbloses, hydrolyseempfindliches Pulver. Ausb. 5 g (70%), Subl. $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar. $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2): $\delta = 4.8$, quint; $J_{\text{H-F}} = 8$ Hz. $-\text{}^{19}\text{F-NMR}$: AB_4 -System der SF_5 -Gruppe, $\delta_{\text{A}} = 75$, $\delta_{\text{B}} = -81.6$; $J_{\text{A-B}} = 225$ Hz. AsF_4 -Gruppe: breites Signal bei $\delta = 44.6$. $-\text{MS}$ (die Intensitäten schließen alle Isotope ein): $m/e = 273$ (CH_2AsSF_8 , 55%); 151 (AsF_4^+ , 100%); 132 (AsF_3^+ , 18%); 127 (SF_5^+ , 17%); 122 (SF_4CH_2^+ , 6%); 113 (AsF_2^+ , 26%); 103 (SF_3CH_2^+ , 17%); 94 (AsF^+ , 11%); 89 (SF_3^+ , 81%); 75 (As^+ , 7%); 70 (SF_2^+ , 20%); 51 (SF_2^+ , 6%); 32 (S^+ , 41%).



Reaktion von CH_2SF_4 mit Antimonpentafluorid: 3.0 g (14 mmol) Antimonpentafluorid werden im Handschuhkasten in eine Glasampulle gefüllt, 10 ml trockenes CFCl_3 und 2.0 g (16 mmol) CH_2SF_4 zukondensiert. Beim Aufwärmen setzt Schwarzfärbung ein. Definierte Produkte konnten nicht isoliert werden.

Reaktion von CH_2SF_4 mit ClSF_5 : 1.0 g (8.0 mmol) CH_2SF_4 , 2 ml CFCl_3 und 3.9 g (24 mmol) 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 ClSF_5 an CH_2SF_4 nachzuweisen.

Reaktion von CH_2SF_4 mit BrSF_5 : Gleiche Druckmengen an CH_2SF_4 und BrSF_5 werden zusammen mit 1 ml CFCl_3 in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses abgeschmolzen. Läßt man aus Trockeneis langsam auf Raumtemp. aufwärmen, so zeigt das ^1H -Spektrum ein Quintett und das ^{19}F -Spektrum ein AB_4 -System. Die Signale sind der Verbindung BrCH_2SF_5 zuzuordnen; daneben wird noch SF_4 nachgewiesen.

Umsetzung von CH_2SF_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) CH_2SF_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°C unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung und ist in Dichlormethan unlöslich. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt 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 CH_2 -Gehalt an. Daraus wäre der Schluß auf eine Tantalverbindung mit SF_5 -Gruppen und C_2 - bis C_3 -Ketten zu ziehen. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

Reaktionen von CH_2SF_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) CH_2SF_4 zukondensiert. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. ergibt sich keine spontane Reaktion, zumal das 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 CH_2SF_4 mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$: Führt man obigen Versuch mit $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ anstatt mit XeF_2 durch, so bleiben die Ausgangsverbindungen auch nach Tagen unverändert.

Reaktion von CH_2SF_4 mit FXeOTeF_5 : Gibt man äquimolare Mengen an XeF_2 und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ zusammen, so bildet sich FXeOTeF_5 . Doch auch mit dieser polaren Species erfolgt mit CH_2SF_4 keine Reaktion. Alle Umsetzungen von CH_2SF_4 mit Xenonverbindungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Wolfram- und Molybdänhexafluorid: Äquimolare Mengen CH_2SF_4 und WF_6 bzw. MoF_6 werden sowohl mit CFCl_3 als auch ohne Lösungsmittel in ein Kel-F-Reaktionsgefäß kondensiert und gerührt. Selbst bei Erhöhung der Temperatur (50°C) oder mehrtägiger Dauer ist keine Reaktion nachzuweisen.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Uranhexafluorid: 3.0 g (8.0 mmol) Uranhexafluorid werden an einem Metallrechen zusammen mit 3 ml CFCl_3 und 1.5 g (12 mmol) CH_2SF_4 in ein Kel-F-Röhrchen einkondensiert. Beim Aufwärmen ist bis -40°C keine Reaktion festzustellen, bei steigender Temperatur fällt UF_5 braungrün aus. Additionsverbindungen werden gemäß NMR-Untersuchungen nicht beobachtet.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Chlor, Brom und Iod: An einer Vakuumapparatur werden gleiche Druckmengen von CH_2SF_4 und Chlor bzw. Brom mit 1 ml CFCl_3 in ein NMR-Röhrchen einkon-

densiert und dieses abgeschmolzen (Iod wird vorgelegt). Beim Aufwärmen erfolgt quantitative Bildung von SF_4 und Dihalogenmethan.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Chlor bei -78°C , cis-(Chlormethyl)schwefelchloridtetrafluorid: Wie obenstehend werden gleiche Druckmengen von CH_2SF_4 und Chlor in 2 ml CFCl_3 in ein NMR-Röhrchen einkondensiert und vorsichtig auf -78°C erwärmt. Die Analyse mittels Kernresonanz ergibt neben SF_4 und CH_2Cl_2 auch CH_3SF_5 , cis- $\text{CH}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ und ein AB_2C -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 CH_2SF_4 mit Acetaldehyd: 1.0 g (22 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd wird in einer Ampulle vorgelegt und 1.0 g (8.0 mmol) CH_2SF_4 zukondensiert. Beim Aufwärmen färbt sich der Inhalt alsbald dunkel. Die NMR-spektroskopische Untersuchung führt zu CH_3CHF_2 , SOF_2 und Ethylen.

Reaktion von CH_2SF_4 mit Aceton: 3.0 g (51 mmol) wasserfreies Aceton und 2.0 g (16 mmol) CH_2SF_4 werden in eine Glasampulle kondensiert. Beim Auftauen auf Raumtemp. tritt Dunkel-färbung ein. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum zeigen das Vorliegen von $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, SOF_2 und C_2H_4 an.

Reaktion von CH_2SF_4 mit BF_3 : Gleiche Druckmengen an CH_2SF_4 und BF_3 werden zusammen mit 1 ml 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°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 CH_2SF_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) CH_2SF_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°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 CH_2SF_4 mit n-Pentyllithium bzw. tert-Butyllithium: 5.0 g (40 mmol) CH_2SF_4 und 40 ml trockenes Methylcyclohexan werden in einen 100-ml-Kolben kondensiert und unter Feuchtigkeitsausschluß bei -100°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 CH_2SF_4 zurück. Rotiert man die verbliebene Lösung bis zur Trockne ein, bleiben 1.0 g (40 mmol) Lithiumfluorid zurück. Die Verbindung HCSF_3 kann nicht nachgewiesen werden. – Die Versuchsdurchführung mit *t*-BuLi führt zu dem gleichen Resultat.

Reaktion von CH_2SF_4 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ bzw. Me_3SiONa : In einer Glasampulle werden 2.0 g (16 mmol) CH_2SF_4 , 2 ml trockenes 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 S_4N_4 handelt. Das NMR-Spektrum zeigt R_3SiF an, außer unumgesetztem CH_2SF_4 ist keine SF-Verbindung nachzuweisen. Bei einem Überschuß des Amins

erfolgt eine vollständige Zersetzung von CH_2SF_4 . – Das gleiche Ergebnis bezüglich der Zersetzung von CH_2SF_4 erhält man mit Natrium-trimethylsilanolat.

Umsetzung von CH_2SF_4 mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: 3.0 g (24 mmol) CH_2SF_4 , 20 ml CFCl_3 und 1.4 g (24 mmol) trockenes Trimethylamin werden in eine Falle kondensiert und auf -78°C erwärmt. Dabei fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus. Dieser zersetzt sich bei Raumtemp., NMR-spektroskopisch sind in CD_3CN Trimethylammoniumfluorid und einige unbekannte CF-Verbindungen nachweisbar.

Pyrolysen von CH_2SF_4 und CH_3SF_5 : Die Pyrolyseversuche von CH_2SF_4 wurden in einem Quarzrohr durchgeführt, das auf der einen Seite über einen Hahn mit dem auf -78°C gekühlten Vorratsgefäß und auf der anderen über eine auf -196°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°C Zerfall des Moleküls unter Bildung von SF_4 , $\text{S}=\text{CF}_2$, COS und CS_2 , während mit Al_2O_3 bereits bei Raumtemp. hauptsächlich SOF_2 und CH_3SF_5 entsteht. Die Pyrolyse von CH_3SF_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]