

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 7 · SEITE 2399 – 2716

Dieses Heft wurde am 4. Juli 1983 ausgegeben.

Sulfuranonium-Ionen, $R-SF_4^+$, Darstellung, Nachweis und Stabilität

*Jürgen Wessel, Gert Kleemann und Konrad Seppelt**

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

Eingegangen am 2. November 1982

Sulfuranonium-Ionen des Typs $R-SF_4^+$ sind durch Fluorid-Abstraktion mittels SbF_5 aus $R-SF_5$ erhältlich. Trotz großer Variation von R (CH_3 , $CH=CH_2$, $C\equiv CH$ u. a.) ist keines dieser Ionen bei Raumtemperatur stabil. Der Nachweis erfolgte ausschließlich durch die Kernresonanz. Bildungstendenz und Zerfall werden stark von R beeinflusst.

Sulfuranonium Ions, $R-SF_4^+$, Preparation, Evidence, and Stability

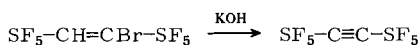
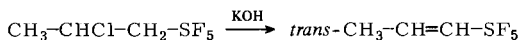
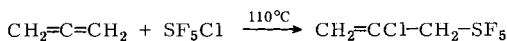
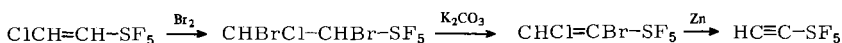
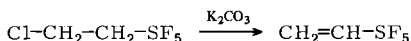
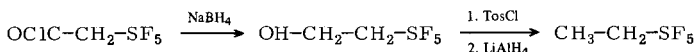
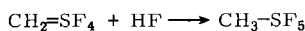
Sulfuranonium Ions of the type $R-SF_4^+$ are generated from $R-SF_5$ by fluoride ion abstraction with SbF_5 . In spite of large variation of R (CH_3 , $CH=CH_2$, $C\equiv CH$ a.o.) none of the ions is stable at room temperature. The ions were identified by NMR methods. Formation and decomposition are strongly influenced by R .

Schwefelhexafluorid ist praktisch gegen alle chemischen Angriffe unter nicht zu extremen Bedingungen stabil. Der Grund wird allgemein in der nahezu perfekten Abschirmung des Moleküls durch die dichte Packung der sechs Fluoratome gesehen. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die perfluororganischen Derivate wie CF_3-SF_5 . Demgegenüber ist es auffallend, daß Dialkylschwefeltetrafluoride R_2SF_4 nur bei tiefen Temperaturen mit der Kernresonanz nachgewiesen werden konnten, und daß diese gegen Hydrolyse außerordentlich instabil sind¹⁾.

Unsere Synthesen von Verbindungen des Typs $R-SF_5$ eröffneten nun die Möglichkeit, diesem Phänomen auf den Grund zu gehen. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Derivate $R-SF_5$ gezielt synthetisiert, zum Teil nach bekannten Methoden, und auf ihre Stabilität gegen basischen und sauren Angriff hin untersucht.

Chem. Ber. **116**, 2399 – 2407 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983
0009 – 2940/83/0707 – 2399 \$ 02.50/0



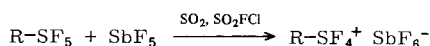
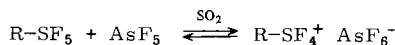
Mit Ausnahme von $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ ist R stets ein einfacher Kohlenwasserstoffrest. Die Herstellung von Allylschwefelpentafluorid, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{SF}_5$, gelang nicht. Entgegen älteren Angaben entsteht dies nur in verschwindend geringen Mengen bei der basischen HCl-Eliminierung aus $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2-\text{SF}_5$. Hauptprodukt ist *trans*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{SF}_5$ neben wenig *cis*-Isomeren.

Verhalten gegen basischen Angriff

Bereits die Herstellung vieler dieser Verbindungen deutet an, daß diese gegen basischen Angriff stabil sein müßten. In der Tat sind CH_3-SF_5 und $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SF}_5$ gegen konzentrierte Alkalilaugen stabil. Diese Inertheit wird verständlich, weil basischer Angriff, z. B. mittels OH^- u. a., zu einer vorübergehenden Koordinationsaufweitung führen müßte ($\text{R}-\text{SF}_5\text{OH}^-$). Dieses ist aus sterischen Gründen wohl tatsächlich unmöglich. In einem anderen Fall wurde $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SF}_5$ bei 50°C mit Butyllithium unter Rückfluß erhitzt, ohne beobachtbare Reaktion!

Verhalten gegen sauren Angriff

Vorversuche ergaben, daß viele Verbindungen $\text{R}-\text{SF}_5$ mit AsF_5 zu einem kristallinen, sublimierbaren Festkörper reagierten, der sich als $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ erwies. Kernresonanzuntersuchungen von $\text{R}-\text{SF}_5/\text{AsF}_5$ -Lösungen in SO_2 bei tiefen Temperaturen zeigten einen Austausch aller Fluoratome, der sich mit abnehmender Temperatur verlangsamte, bis bei -100°C die Fluorresonanzen der Ausgangsverbindungen sichtbar wurden.



Erst die Anwendung der stärkeren Lewisäure SbF_5 verschob dieses Gleichgewicht so weit zur rechten Seite, daß die Kernresonanzen der Alkyltetrafluorsulfuranonium-Ionen sichtbar wurden, siehe Abb. 1–4.

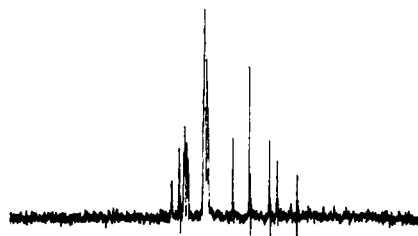
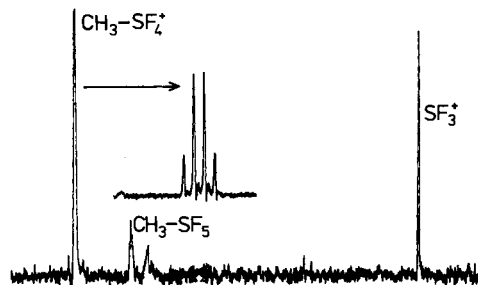
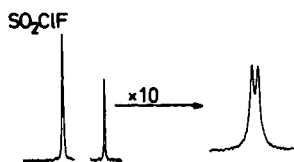
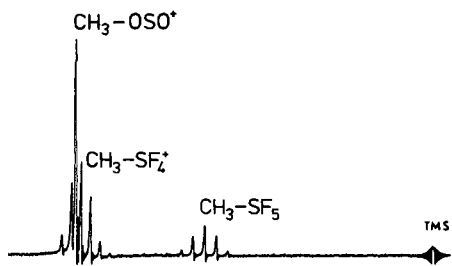


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. ¹H- (oben) und ¹⁹F-NMR-Spektrum (unten) von CH₃-SF₄⁺ in SO₂, -70°C. Das SbF₆⁻-Anion ist bei viel höherem Feld als breite Linie zu finden und hier nicht gezeigt. Die Spektren enthalten noch CH₃-SF₅ sowie die Zersetzungsprodukte²⁾

Abb. 2. ¹⁹F-NMR-Spektrum von HC≡C-SF₄⁺ (oben) in SO₂FCl, -50°C, und HC≡C-SF₅ (unten). Die (Sb)F-Resonanzen bei höherem Feld sind hier nicht gezeigt

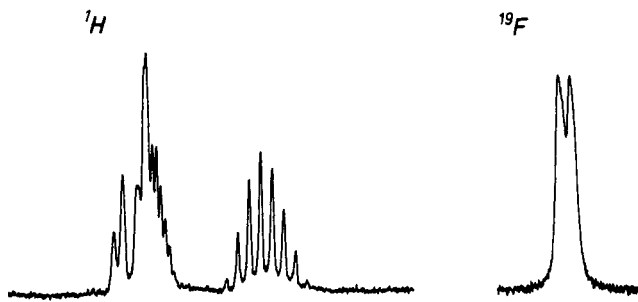


Abb. 3. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von H₂C=CH-SF₄⁺ in SO₂, -40°C. Die (Sb)F-Resonanzen bei höherem Feld sind hier nicht gezeigt

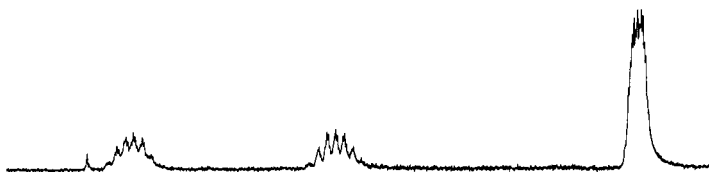


Abb. 4. ¹H-Spektrum von *trans*-CH₃CH=CH-SF₄⁺ in SO₂, -16°C. Auffallend ist die starke Verschiebung des Signals des H-Atoms, welches der SF₄⁺-Gruppe am nächsten steht

Zahlenwerte der Kernresonanzen siehe Tab. 1.

Tab. 1. ^1H - und ^{19}F -Kernresonanzen (δ -Werte in ppm), von $\text{R}-\text{SF}_4^+$ und $\text{R}-\text{SF}_5$: Im Fall von $\text{R} = \text{CH}_2 = \text{CH}$ und *trans*- $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}$ sind die Werte nicht ganz eindeutig, wegen sehr kleiner Kopplungskonstanten eventuell auch ungenau

$\text{R}-\text{SF}_5$		$\text{R}-\text{SF}_4^+$	
CH_3-SF_5	H 3.40 AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -84.0$, $\delta_{\text{B}} = -70.5$, $J_{\text{AB}} = 150$, $J_{\text{HF}_{\text{B}}} = 10.25$ Hz	$\text{CH}_3-\text{SF}_4^+$ -80°C , SO_2	H 5.28, $\delta_{\text{F}} = -80.7$ $J_{\text{HF}} = 8.7$ Hz
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SF}_5$	CH_3 1.6, CH_2 3.8 $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -82.3$, $\delta_{\text{B}} = -59.1$ $J_{\text{AB}} = 143$, $J_{\text{CH}_2, \text{F}_{\text{B}}} = 7.65$ $J_{\text{CH}_3, \text{F}_{\text{B}}} = 1.35$ Hz	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SF}_4^+$ -100°C , SO_2	ist offenbar bereits bei -100°C zerfallen
$\text{H}^2 > \text{C} = \text{C} < \text{H}^3$	H^1 6.7, H^2 5.6 H^3 6.1, $J_{1,2} = 9.8$ $J_{1,3} = 16.7$, $J_{2,3} < 1$ Hz AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -80.3$, $\delta_{\text{B}} = -59.1$, $J_{\text{AB}} = 146.6$, $J_{\text{H}^2, \text{F}_{\text{B}}} = 6.6$ $J_{\text{H}^1, \text{F}_{\text{B}}} = 2.8$ Hz	$\text{H}^2 > \text{C} = \text{C} < \text{H}^3$	H^1 6.7, H^2 7.9 H^3 8.3, $J_{1,2} = 5.0$ $J_{1,3} = 6.6$, $J_{2,3} = 0.4$ Hz $\delta_{\text{F}} = -74.6$, $J_{\text{H}^2, \text{F}} = 6.6$, $J_{\text{H}^1, \text{F}} = 2.8$ Hz -40°C , SO_2
<i>trans</i> - $\text{CH}_3-\text{CH}^2 = \text{CH}^1-\text{SF}_5$	CH_3 1.8, H^1, H^2 6.5, $J_{\text{CH}_3, \text{H}^2} = 2.5$ Hz AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -83.3$, $\delta_{\text{B}} = -61.7$ $J_{\text{AB}} = 149.1$, $J_{\text{H}^1, \text{F}_{\text{B}}} = 5$, $J_{\text{H}^2, \text{F}_{\text{B}}} = 2.2$ Hz	$\text{CH}_3\text{CH}^2 = \text{CH}^1-\text{SF}_4^+$	CH_3 2.8, H^1 8.8, H^2 6.0, $J_{\text{CH}_3, \text{H}^2} \approx 1.5$ $J_{\text{CH}_3, \text{H}^1} \approx 3$, $J_{1,2} \approx 7$ Hz $\delta_{\text{F}} = -64.3$, $J_{\text{H}^1, \text{F}} \approx 6$ $J_{\text{H}^2, \text{F}} \approx 2$, $J_{\text{CH}_3, \text{F}} \approx 1$ Hz -40°C , SO_2
$\text{CH}_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$	H^1 4.36 H^2 5.57 AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -79.6$, $\delta_{\text{B}} = -64.6$ $J_{\text{AB}} = 141.6$, $J_{\text{H}^1, \text{F}_{\text{B}}} = 7.25$ Hz	$\text{CH}_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_4^+$	ist offenbar bereits bei -100°C zerfallen
$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{SF}_5$	H 2.7 AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -72.0$, $\delta_{\text{B}} = -80.3$, $J_{\text{AB}} = 162.9$, $J_{\text{H}, \text{F}_{\text{B}}} = 3.1$ Hz	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{SF}_4^+$	H 5.8, $\delta_{\text{F}} = -95.5$, $J_{\text{H}, \text{F}} = 3.8$ Hz -50°C , SO_2FCl
$\text{F}_5\text{S}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{SF}_5$	AB_4 : $\delta_{\text{A}} = -64.2$, $\delta_{\text{B}} = -78.8$, $J_{\text{AB}} = 156.7$ Hz	keine Reaktion mit SbF_5	

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SF}_4^+$ und $\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2-\text{SF}_4^+$ konnten nicht nachgewiesen werden. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß beide Lösungen sich selbst bei -80°C sofort dunkel verfärben, im Fall von $\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2-\text{SF}_4^+$ wurde auch Polymerisation beobachtet.

$\text{CH} \equiv \text{C}-\text{SF}_4^+$ kann nicht mehr in SO_2 nachgewiesen werden. SO_2 selbst ist stärker basisch als $\text{HC} \equiv \text{C}-\text{SF}_5$. Deshalb mußte auf das weniger basische SO_2ClF ausgewi-

chen werden. F₃S - C≡C - SF₅ reagierte selbst mit unverdünntem SbF₅ bei Raumtemperatur nicht mehr.

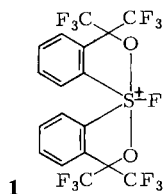
Einige Alkyltetrafluorsulfuranonium-Ionen können also nachgewiesen werden. Dies gelingt immer dann, wenn der Elektronenzug von R nicht zu stark wird. So ist selbst SbF₅ nicht mehr in der Lage, von SF₅ - C≡C - SF₅ ein Fluorid-Ion zu abstrahieren. In der Reihenfolge HC≡C - SF₅, CH₂ = CH - SF₅, CH₃CH = CH - SF₅ und CH₃ - SF₅ wird das Sulfuranonium-Ion leichter gebildet, weil der Elektronenzug von R in einen Elektronenschub übergeht, die Basizität also erhöht wird.

Im Fall von C₂H₅ - SF₅ und CH₂ = CClCH₂ - SF₅ ist der Elektronenschub so stark, daß der nachfolgende Zerfall in R⁺ und SF₄ spontan stattfindet. Allerdings wurden R⁺ nicht nachgewiesen, allenfalls seine Zersetzungsprodukte. Nur im Fall von CH₃⁺ gelang der spektroskopische Nachweis von CH₃OSO⁺²⁾. Die Sulfuranonium-Ionen sind also nur in einem engen Bereich existenzfähig.

Das Schwefelatom in diesen Ionen hat sicher eine trigonal-bipyramidale Konfiguration mit der organischen Gruppe in äquatorialer Position. Dennoch wird immer nur ein Signal der unterschiedlichen Fluoratome in der Kernresonanz beobachtet. Wie im isoelektronischen PF₅ gelingt auch hier das Einfrieren des intramolekularen Fluoraustausches nicht. Die intramolekulare Natur dieses Austausches wird durch die nachweisbare Kopplung (C)H - (S)F bewiesen.

Die kinetische Stabilität gegenüber saurem Angriff von SF₆ oder R - SF₅ mit sehr stark elektronenanziehenden Gruppen R wie in CF₃ - SF₅ rührt also daher, daß die Fluoridatome nicht basisch genug sind, um als F⁻ herauszugehen. Demgegenüber ist der basische Angriff auf SF₆ oder R - SF₅ allein schon durch die sterische Abschirmung verhindert.

Wird das Schwefel(VI)-atom gänzlich anders substituiert, wie in **1**, so ist dies bei Raumtemperatur stabil³⁾. Dies kann auf Stabilisierung durch die Ringe zurückgeführt werden.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 10. - ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren: Gerät EM 360 L der Fa. Varian, ¹H: 60 MHz, TMS äußerer Standard, ¹⁹F: 56.4 MHz, CFCl₃ äußerer Standard. - Wenn nicht anders angegeben, wurden die Messungen lösungsmittelfrei durchgeführt. - Massenspektren: CH 5 Firma Varian MAT, 80 eV. - Elementaranalysen: Fa. Beller & Co., Göttingen.

Übliche Glasvakuumapparaturen wurden zur Handhabung leicht flüchtiger Substanzen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Gastrocknung der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, gehandhabt.

SF₅Cl, SO₂, SO₂FCl, C₂H₄, C₂H₂, CH₂=C=CH₂ und CH₃CH=CH₂ standen zur Verfügung. Käufliches SbF₅ wurde im dynamischen Vakuum in einer Metallvakuumapparatur durch Destillation gereinigt. SF₅CH₂COCl wurde nach Lit.⁴⁾ hergestellt.

Herstellung der Ausgangsverbindungen: Methylschwefelpentafluorid, CH₃-SF₅, aus CH₂=SF₄ und HF, vgl. Lit.⁵⁾.

Ethylschwefelpentafluorid, C₂H₅-SF₅

1. *2-(Pentafluorsulfonyl)ethanol, HOCH₂CH₂-SF₅*: Die Lösung von 102 g (0.50 mol) SF₅CH₂COCl in 300 ml absol. Ether wird zu einer Suspension von 20 g (0.52 mol) Lithiumalanat in 500 ml Ether getropft. Nach der Zugabe erhitzt man noch 1 h unter Rückfluß, kühlt dann mit Eis ab und tropft vorsichtig Wasser zu, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Schließlich werden 250 ml 10proz. Schwefelsäure zugegeben, wodurch der entstandene Niederschlag sich auflöst. Der Ether wird abgetrennt, die wäßrige Phase 3mal mit je 150 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation über Vigreux- und Drehbandkolonne Ausb. 75 g (87%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 76°C/65 mbar. - ¹H-NMR: CH₂ δ = 4.4 (m), OH 5.0 (s). - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -83.5; δ_B = -64.5; J_{AB} = 159, J_{F,H} = 5.3 Hz.

2. *[2-(4-Methylphenylsulfonyloxy)ethyl]schwefelpentafluorid*: 43 g (0.25 mol) HOCH₂CH₂-SF₅ werden unter Feuchtigkeitsausschluß zu 42 g (0.22 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid und 80 ml trockenem Methylenchlorid gegeben. Bei 0°C werden 20.5 g (0.26 mol) Pyridin zugetropft. Anschließend läßt man 3 h bei Raumtemp. rühren, gibt dann auf 200 g Eis und 70 ml konz. Salzsäure, trennt das Methylenchlorid ab, extrahiert die wäßrige Phase 2mal mit je 50 ml Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das rohe Tosylat aus 1.8 l Petrolether (Siedebereich 40-60°C) umkristallisiert. Ausb. 63 g (77%), farbloses Kristallpulver, Schmp. 56°C. - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 2.4 (s), [CH₂]₂ 4.3 (m), C₆H₄ 7.7. - ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton): AB₄-Spektrum, δ_A = -82.5, δ_B = -64.5, J_{AB} = 161 Hz.

C₉H₁₁F₅O₃S₂ (326.3) Ber. C 33.13 H 3.37 S 19.63 Gef. C 33.19 H 3.50 S 19.51

3. *Ethylschwefelpentafluorid*: Zur Suspension von 40 g (0.13 mol) des Tosylats in 200 ml absol. Dibutylether werden langsam 10 g (0.26 mol) Lithiumalanat gegeben. Es tritt Erwärmung auf 45°C ein. Nach der Zugabe hält man noch 4 h bei 70°C. 100 ml werden abkondensiert und über eine Drehbandkolonne destilliert. Erhalten werden 18 g (90%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 60-61°C. - ¹H-NMR: CH₃ δ = 1.6; CH₂ 3.8; J_{CH₃,CH₂} = 7.5; J_{CH₃,F} = 1.35, J_{CH₂,F} = 7.65 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -82.3, δ_B = -59.1, J_{AB} = 143 Hz. - IR (flüssig): 3038 (schw), 3006 (m), 2962 (m), 2907 (schw), 1468 (m), 1092 (m), 870 (vs), 788 (m), 743 (m), 682 (schw), 562 (s) cm⁻¹.

C₂H₅F₅S (156.1) Ber. C 15.38 H 3.23 Gef. C 15.66 H 3.48

Vinylschwefelpentafluorid, CH₂=CH-SF₅, vgl. Lit.⁶⁾

1. *2-Chlorethylschwefelpentachlorid, ClCH₂CH₂-SF₅*: In einen 220-ml-Edelstahlautoklaven werden 50 ml trockenes CFCl₃ gegeben und 15.5 g (0.55 mol) Ethylen sowie 91.0 g (0.56 mol) SF₅Cl aufkondensiert. Der Autoklav wird 14 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der verbleibende Überdruck abgelassen und die Flüssigkeit an der Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 87.1 g (82%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 92-93°C. - ¹H-NMR: δ = 4.0 (m). - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -80.8, δ_B = -64.4, J_{AB} = 141, J_{H,F} = 8 Hz.

2. CH₂=CH-SF₅: 15 g KOH, 20 ml Wasser und 50 ml *n*-Propanol werden zum Sieden erhitzt. Dazu werden 21.0 g (0.11 mol) ClCH₂CH₂-SF₅ getropft, die Lösung wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man stellt die Wasserkühlung ab, fängt das entweichende CH₂=CH-SF₅ in einer -78°C-Kühlfalle auf und reinigt es weiter in einer Drehbandkolonne. Ausb. 14.4 g (85%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 39.5°C. - NMR-Spektren siehe Tab. 1.

Ethynylschwefelpentafluorid, HC≡C-SF₅, vgl. Lit.⁷⁾

1. (2-Chlorvinyl)schwefelpentafluorid, ClCH=CH-SF₅: 100 ml CFCl₃ werden in einem mit Tieftemperaturthermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 250-ml-Dreihalskolben eingefroren. Dann werden 54.3 g (0.33 mol) SF₅Cl bei -196°C einkondensiert, anschließend wird Argon durch die Apparatur geleitet. Der Rückflußkühler wird mit -70°C kaltem Methanol beschickt und der Kolbeninhalt bis zum beginnenden Rückfluß aufgetaut. Dann wird ein schwacher Acetylenstrom eingeleitet. Die Lösung wird gerührt und mit einer fokussierbaren 500-Watt-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Sobald die Innentemperatur auf +26°C gestiegen ist (nach ca. 24 h), wird die gesamte Lösung an der Drehbandkolonne destilliert. Bei Sdp. 69°C werden 40.3 g (64%) reines ClCH=CH-SF₅ als farblose Flüssigkeit erhalten. - ¹H-NMR: H¹ δ = 6.7 (m), H² 7.1 (d), J_{HH} = 12.4 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum mit δ_A = -79.0, δ_B = -64.9, J_{AB} = 141.1, J_{H¹,F} = 4.9, J_{H²,F} = 2.8 Hz. - IR(Gas): 3135 (schw), 1660 (schw), 1619 (m), 1228 (schw), 1102 (schw), 939 (ss), 900 (ss), 870 (s), 759 (s), 677 (s), 629 (s) cm⁻¹.

2. (1,2-Dibrom-2-chlorethyl)schwefelpentafluorid, CHClBr-CHBr-SF₅: In einem 100-ml-Kolben werden 40.3 g ClCH=CH-SF₅ (0.21 mol) und 34.2 g (0.21 mol) Brom bei 20°C unter Rühren mit einer fokussierbaren 500-Watt-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Nach ca. 8 h ist der Kolbeninhalt vollständig entfärbt. Die leichter flüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das verbleibende Rohprodukt (61.3 g, 82%) wird ohne weitere Reinigung weiter verwendet. - ¹H-NMR: δ = 6.0, 6.1, J_{H,H} = 3 Hz. - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum mit δ_A = -76.2, δ_B = -62.5, J_{AB} = 150.4 Hz.

3. *cis*- und *trans*-(1-Brom-2-chlorvinyl)schwefelpentafluorid, CHCl=CBr-SF₅: 61.3 g (0.18 mol) CHBrCl-CHBr-SF₅ werden zusammen mit 35 g Kaliumcarbonat (0.25 mol) und 150 ml Aceton 70 h bei Raumtemp. gerührt. Zu Beginn der Reaktion ist eine leichte Erwärmung unter schwacher Gelbfärbung zu beobachten. Nach Filtrieren wird die Lösung destilliert. Bei 42-44°C/50 mbar werden 38.2 g (81%), reines Produkt erhalten. - ¹H-NMR: H(*trans*) δ = 6.8 (Quintett), H(*cis*) 7.5 (s). - ¹⁹F-NMR: Zwei direkt überlagerte AB₄-Spektren mit δ_A = -74.4, δ_B = -61.4, J_{AB} = 152.9, J_{H^F(*trans*)} = 3.2 Hz.

4. HC≡C-SF₅: 12 g (0.18 mol) Zinkstaub werden in 100 ml absol. Diglyme suspendiert und in einem Paraffinbad auf 140°C erhitzt. Unter Inertgasspülung werden 19 g (0.071 mol) CHCl=CBr-SF₅ zugetropft. Das entweichende Gas wird bei -78°C aufgefangen, nach 3 h ist die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wird zweimal von -78 nach -196°C i. Vak. destilliert. Ausb. 7.0 g (65%) reines, farbloses Produkt, Sdp. 6°C. - ¹H-NMR: δ = 2.7 (Quintett). - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -72.0, δ_B = -80.3, J_{AB} = 162.9, J_{H,F} = 3.1 Hz. - IR (Gas): 3125 (m), 2064 (m), 1740 (sschw), 1622 (sschw), 1520 (sschw), 1349 (schw), 1228 (schw), 905 (ss), 741 (schw), 731 (schw), 688 (s), 637 (m), 628 (m), 595 (m) cm⁻¹. - MS: m/e = 152 (C₂HSF₃⁺, 9%), 133 (C₂HSF₄⁺, 28), 127 (SF₅⁺, 28), 89 (SF₃⁺, 100), 44 (C₂HF⁺, 22).

cis- und *trans*-1-Propenylschwefelpentafluorid, CH₃CH=CH-SF₅, vgl. Lit.⁶⁾

1. (2-Chlorpropyl)schwefelpentafluorid, CH₃CHClCH₂SF₅: Zu 50 ml trockenem CFCl₃ in einem 220-ml-Autoklaven werden 20.8 g (0.49 mol) Propen und 83.2 g (0.51 mol) SF₅Cl kondensiert. Der Inhalt wird 5¹/₂ h auf 100°C erhitzt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden im statischen Ölpumpenvakuum über zwei Kühlfallen von -78 und -196°C abgezogen. Die flüssigen

Reaktionsrückstände im Autoklaven und in der -78°C -Falle werden vereinigt und über eine Drehbandkolonne rektifiziert. Ausb. 79.6 g (77%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.0$ (2H); 4.5 (1H); 1.7 (3H); $J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.4$; $J_{\text{CH}_2,\text{CH}} = 6.5$; $J_{\text{F,CH}_2} = 8.2$ Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: AB_4 -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -82.2$; $\delta_{\text{B}} = -65.1$; $J_{\text{AB}} = 144.8$ Hz.

2. *cis-* und *trans-CH₃CH=CH-SF₅*: Die Lösung von 40 g (0.71 mol) KOH in 250 ml Methanol wird zum Sieden erhitzt. Nach Zutropfen von 79.5 g (0.39 mol) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{SF}_5$ wird noch 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 13 h ohne Wärmezufuhr gerührt. Die orangefarbene Lösung wird in Wasser gegeben, wobei sich zwei Phasen bilden. Nach Aussalzen der wäßrigen Phase wird die untere organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird zunächst über eine kurze Drehbandkolonne rektifiziert. Eine sorgfältige Destillation mit Hilfe einer 1-m-Drehbandkolonne ergibt ab $76.5-83^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch von *cis-* und *trans-CH₃CH=CH-SF₅* (4.4 g) mit einer Spur $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{SF}_5$, bei 84.2°C 16.3 g weitgehend reines *trans-CH₃CH=CH-SF₅*. – *trans-CH₃CH=CH-SF₅*: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.8$ (3H), 6.5 (2H), $J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 2.5$, $J_{\text{CH,F}} = 5$ bzw. 2.2 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: AB_4 -Spektrum: $\delta_{\text{A}} = -83.3$, $\delta_{\text{B}} = -61.7$; $J_{\text{AB}} = 149.1$ Hz. *cis-CH₃CH=CH-SF₅*: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.1$ (3H), 6.2 (2H); $J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 3$ Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: AB_4 -Spektrum: $\delta_{\text{A}} = -83.2$, $\delta_{\text{B}} = -64.1$; $J_{\text{AB}} = 153.5$ Hz.

(2-Chlorallyl)schwefelpentafluorid: 15.3 g (0.38 mol) Allen, 61.3 g (0.38 mol) SF_5Cl und 50 ml CFCl_3 werden in einen Edelstahllautoklaven kondensiert. Der Inhalt wird 20 h auf $105-110^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der nichtflüchtige Anteil des Reaktionsgemisches wird nach Abtrennen der gasförmigen Bestandteile destilliert. Neben 7.7 g eines braunschwarzen Rückstandes werden 33.9 g (44%) reines $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2-\text{SF}_2$ als farblose Flüssigkeit isoliert, Sdp. $59^{\circ}\text{C}/158$ mbar. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.36$ (Quintett), 5.57 (s); $J_{\text{H,F}} = 7.25$ Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{A}} = -79.6$; $\delta_{\text{B}} = -64.6$; $J_{\text{AB}} = 141.6$ Hz. – IR (Gas): 3125 (sschw), 3010 (sschw), 1640 (m), 920–861 (vs), 693 (m), 655 (s), 620 (s), 577 (m) cm^{-1} . – Raman (flüssig): 148 (27), 268 (21), 380 (20), 462 (63), 637 (39), 671 (100), 727 (36), 1629 (32), 2982 (22) cm^{-1} . – MS: $m/e = 202$ ($\text{C}_3\text{H}_4\text{ClSF}_5^+$, 61%), 127 (SF_5^+ , 27), 94 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{FCl}^+$, 70); 89 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{SF}^+$, 66), 75 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}^+$, 100), 59 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{F}^+$, 53), 49 (CH_2Cl^+ , 54), 39 (C_3H_3^+ , 86).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_5\text{ClS}$ (202.6) Ber. C 17.79 H 1.99 Cl 17.51 F 46.89 S 15.82

Gef. C 18.34 H 2.20 Cl 19.95 F 45.90 S 16.13

Ethindylbis(schwefelpentafluorid), $\text{F}_5\text{SC}\equiv\text{CSF}_5$, vgl. Lit.⁸⁾

1. Schwefelbromidpentafluorid, SF_5Br , vgl. Lit.⁹⁾: Brom wird mit konz. Schwefelsäure gewaschen und über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert. In einem Edelstahlbehälter werden äquimolare Mengen frisch destilliertes Brom und Bromtrifluorid ca. 14 d bei Raumtemp. geschüttelt, wobei sich Brommonofluorid (BrF) im Gleichgewicht mit Brom und Bromtrifluorid bildet. An einer Edelstahlvakuumapparatur werden auf 9.1 g Caesiumfluorid (60 mmol), die sich in einem Edelstahllautoklaven befinden, 127.1 g des Brom/ BrF -Gemisches und 71.0 g Schwefeltetrafluorid (0.66 mol) kondensiert. Nach dem Auftauen wird 15 h auf 90°C erhitzt. Anschließend werden die Reaktionsprodukte i. Ölpumpenvak. über -196°C aufgefangen, auf -90°C erwärmt (Methanol/flüssiger Stickstoff) und die bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Die Reinigung erfolgt durch Tieftemperaturdestillation über 30 g Quecksilber. Der Siedepunkt erhöht sich kontinuierlich von -33 bis $+4^{\circ}\text{C}$, wo er konstant bleibt. Die Vorlage wird bei $+4^{\circ}\text{C}$ gewechselt und SF_5Br als schwach grüngelbe Flüssigkeit in einer Falle von -78°C aufgefangen. Die Aufbewahrung erfolgt in einem verschlossenen Glasrohr in flüssigem Stickstoff. Das synthetisierte SF_5Br enthält nur noch in Spuren SiF_4 und SF_4 . Ausb. 48.4 g (36%), bezogen auf SF_4 . – IR (gasf.): 952 (schw), 900 (ss), 855 (ss), 700 (s), 591 (m) cm^{-1} .

2. 1-Brom-1,2-ethendylbis(schwefelpentafluorid), SF₅CBr = CHSF₅, vgl. Lit.⁸⁾: Auf 5 ml CFC₃ in einer 50-ml-Glasampulle werden 4.05 g (19.6 mmol) SF₅Br und 2.86 g (18.8 mmol) HC≡CSF₅ kondensiert. Nach Abschmelzen wird die Ampulle in einem Paraffinölbad 3 h auf 105 °C erhitzt, wobei sich die zunächst schwach gelbe Lösung etwas verdunkelt. Die Ampulle wird in gefrorenem Zustand geöffnet, dann auf -30 °C erwärmt, um die flüchtigen Bestandteile (CFC₃, HC≡CSF₅, SF₅Br, S₂F₁₀) abzupumpen. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und der Ampulleninhalt i. Vak. in eine auf -78 °C gekühlte Falle destilliert. Dabei werden 4.7 g (70%) flüssiges Produkt erhalten. Es ist aufgrund nicht abtrennbarer Bromverunreinigungen leicht gelblich verfärbt. - ¹H-NMR: δ = 7.8 (Quintett), J_{H,F} = 6.6 Hz. - ¹⁹F-NMR: Zwei AB₄-Spektren: δ_A = -72.5, δ_B = -59.8, J_{AB} = 148.5 Hz, und δ_A = -74.2, δ_B = -64.6; J_{AB} = 147.9, J_{H,F} = 6.6 Hz.

3. SF₅C≡CSF₅: 4.7 g (13.1 mmol) SF₅CBr = CHSF₅ werden mit 5 ml Ethylenglycol verdünnt und unter trockener Argonatmosphäre in eine Lösung aus 6.3 g (0.11 mol) KOH in 30 ml Ethylenglycol getropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß der Kolbeninhalt stets eine Temperatur zwischen 30 und 40 °C aufweist. Aus der sich spontan gelb verfärbenden Reaktionsmischung wird F₅SC≡CSF₅ freigesetzt und vom Argonstrom in eine Kühlfalle von -78 °C mitgerissen, wo es sich sofort in farblosen Nadeln niederschlägt. Diese weisen im NMR-Spektrum keinerlei Verunreinigungen auf. Ausb. 1.0 g (28%). - ¹⁹F-NMR: AB₄-Spektrum, δ_A = -64.2, δ_B = -78.8; J_{AB} = 156.7 Hz. - IR (gasf.): 2219 (sschw), 1670 (schw), 1622 (sschw), 1545 (sschw), 1134 (schw), 980 (m), 940 (ss), 920 (ss), 864 (m), 780 (s), 765 (m), 611 (schw), 610 (s) cm⁻¹.

Darstellung der Sulfuranonium-Salze: Ein dickwandiges Kernresonanzröhrchen wird bei Raumtemp. unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß ca. 0.5 cm hoch mit SbF₅ gefüllt. Anschließend wird an der Vakuumparatur das Lösungsmittel (SO₂ bzw. SO₂ClF) bei -196 °C einkondensiert. Danach wird das SbF₅ durch Erwärmen auf -30 °C in Lösung gebracht. Anschließend wird das Alkylschwefelpentafluorid i. Vak. bei -196 °C einkondensiert oder bei schwerer flüchtigen Verbindungen bei -196 °C unter Feuchtigkeitsausschluß einpipettiert. Das Kernresonanzröhrchen wird abgeschmolzen. Durch Umschütteln bei -100 °C werden die Reagenzien durchgemengt. Anschließend wurden die Kernresonanzen bei Temperaturen steigend von -100 bis +20 °C aufgenommen. Zahlenwerte siehe Tab. 1.

- 1) D. B. Denney, D. Z. Denney und Y. F. Hsu, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8191 (1973).
- 2) G. Kleemann und K. Seppelt, Angew. Chem. **93**, 1096 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1037 (1981).
- 3) R. S. Michalak und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5921 (1980).
- 4) G. Kleemann und K. Seppelt, Chem. Ber. **112**, 1140 (1979).
- 5) G. Kleemann und K. Seppelt, Chem. Ber. **116**, 645 (1983).
- 6) J. R. Case, N. H. Ray und H. L. Roberts, J. Chem. Soc. **1961**, 2066.
- 7) F. W. Hoover und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **29**, 3567 (1964).
- 8) A. D. Berry, R. A. De Marco und W. B. Fox, J. Am. Chem. Soc. **101**, 737 (1979).
- 9) K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack und A. Roland, Spectrochim. Acta, Part A **33**, 69 (1977).

[330/82]