

## Neue Alkylidenschwefeltetrafluoride: $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ und $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$

Brigitte Pötter, Gert Kleemann und Konrad Seppelt\*

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

Eingegangen am 30. November 1983

(2,2,2-Trifluorethyliden)schwefeltetrafluorid,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$  (**9a**), entsteht in einer Vielstufensynthese aus  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OR}$  (**1a, b**) und  $\text{SF}_5\text{Cl}$ . In der letzten Stufe wird es zusammen mit dem Isomeren  $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SF}_5$  (**10a**) durch LiF-Eliminierung von  $\text{LiCHCF}_3-\text{SF}_5$  (**8a**) gebildet. Gleichermaßen entstehen aus  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{OR}$  (**1c, d**) und  $\text{SF}_5\text{Cl}$  in mehreren Stufen  $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$  (**9c**) und  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{SF}_5$  (**10c**). Die beiden neuen Alkylidenschwefeltetrafluoride **9a, c** sind der dritte und vierte Vertreter dieser Verbindungsklasse; sie sind besonders stabil. Die Struktur der beiden Verbindungen ist analog zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  und  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ .

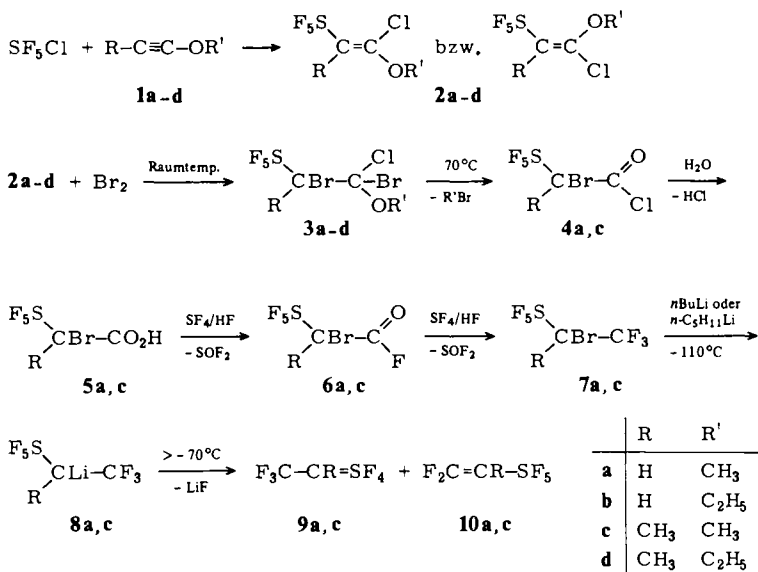
### New Alkylidenesulfur Tetrafluorides: $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ and $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$

(2,2,2-Trifluoroethylidene)sulfur tetrafluoride,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$  (**9a**), is made from  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OR}$  (**1a, b**) and  $\text{SF}_5\text{Cl}$  in a multistep preparation. In the last step **9a** is formed along with the isomer  $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SF}_5$  (**10a**) by LiF elimination from  $\text{LiCHCF}_3-\text{SF}_5$  (**8a**).  $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$  (**9c**) and  $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{SF}_5$  (**10c**) are formed likewise in several steps from  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{OR}$  (**1c, d**) and  $\text{SF}_5\text{Cl}$ . The new alkylidenesulfur tetrafluorides **9a, c** are the third and fourth members of this class of compounds, and they are especially stable. Their structure is analogous to the structures of  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  and  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ .

1978 gelang die Synthese von  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ , und bald darauf wurde die Struktur dieser Verbindung neuen Typs geklärt<sup>1-6</sup>. Sofort tauchte die Frage auf, ob diese Verbindung erwartungsgemäß nur das Anfangsglied einer ganzen Reihe von Alkylidenschwefeltetrafluoriden sei. Aber erst 1982 gelang die Synthese des einfachsten Homologen,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ , welches sich darüber hinaus als deutlich instabiler herausstellte<sup>7</sup>. Durch Eliminierung von  $\text{BrF}$  aus  $\text{Br}_2\text{CHSF}_5$  mittels Zinkamalgam gelang vermutlich die Synthese des sehr instabilen  $\text{BrCH}=\text{SF}_4$ <sup>8</sup>. Dieses konnte aber nur durch ein schlechtes <sup>19</sup>F-Kernresonanzspektrum identifiziert werden. Versuche zur Darstellung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{SF}_4$  sind bislang ebenfalls gescheitert. Das Kernproblem der gelungenen und mißlungenen Synthesen war immer die Herstellung der vorletzten Stufe,  $\text{RR}'\text{CBr}-\text{SF}_5$ . War dieses einmal vorhanden, sollte der  $\text{Br}-\text{Li}$ -Austausch bei tiefen Temperaturen gut möglich sein und damit die Herstellung von  $\text{RR}'\text{C}=\text{SF}_4$  durch LiF-Eliminierung. Die Substituenten R und R' sollten also schon möglichst vor Einführung der  $\text{SF}_5$ -Gruppe vorhanden sein.

Wir konnten  $\text{SF}_5\text{Cl}$  unter Bestrahlung an  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OR}$  und  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{OR}$  (**1a-d**) addieren. Die Additionsrichtung ist stets so, daß die  $\text{SF}_5$ -Gruppe an den elektronenrei-

cheren, das Chlor an den elektronärmeren Kohlenstoff addiert (Radikalische Addition). Zweifellos können die Additionsprodukte **2** noch in einer *E*- bzw. *Z*-Anordnung auftreten. Es wird aber stets nur ein Isomeres beobachtet, und für die Weiterreaktion ist dies ohnehin unerheblich.



Zur Einführung des Bromatoms wurde an die Doppelbindung in **2** Brom addiert. Die gebildeten  $\alpha,\alpha$ -Dihalogenether **3** eliminieren beim Erwärmen Alkylbromid und es entstehen Säurechloride **4**. Aus diesen sind die  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -(pentafluorthio)essig- und -propionsäuren **5** leicht erhältlich. In bekannter Weise werden diese Säuren mittels SF<sub>4</sub> über die Zwischenstufe der Säurefluoride **6** in die Trifluormethylverbindungen **7** umgewandelt, wobei recht drastische Bedingungen nötig sind.

(1-Brom-2,2,2-trifluorethyl)schwefelpentafluorid (**7a**) und (1-Brom-2,2,2-trifluor-1-methylethyl)schwefelpentafluorid (**7c**) sind nun die eigentlichen Ausgangsverbindungen für die neuen Alkylidenschwefeltetrafluoride **9**. Der Brom-Lithiumaustausch zu **8** findet bei  $-110^\circ\text{C}$  mittels *n*-Butyllithium oder *n*-Pentyllithium in Methylcyclohexan statt. Etherische Lösungsmittel sind zu vermeiden. Der Vorteil des verwendeten Methylcyclohexans ist abgesehen von seinem hohen Siedepunkt und tiefen Schmelzpunkt, daß es die intermediären Lithiumverbindungen **8** nicht löst. Die Zersetzung der ausgefallenen Lithiumsalze oberhalb  $-70^\circ\text{C}$  findet somit nicht in Gegenwart der reaktiven Endprodukte statt. Die Alkylidenschwefeltetrafluoride **9a,c** entstehen zusammen mit den Vinylschwefelpentafluoriden **10a,c**, in beiden Fällen etwa im Verhältnis 50:50. Dies hat zunächst überrascht, sind doch die Vinylschwefelpentafluoride die thermodynamisch stabileren Verbindungen, s. unten. Es muß sich also um eine kinetisch kontrollierte Eliminierung handeln, wobei die Ähnlichkeit der S-F- und C-F-Bindungen den Ausschlag für das nahezu gleiche Verhältnis gibt. Die beiden neuen Alkylidenschwefeltetrafluoride, CF<sub>3</sub>CH=SF<sub>4</sub> (**9a**) und CF<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)=SF<sub>4</sub> (**9c**), sind auffallend stabil,



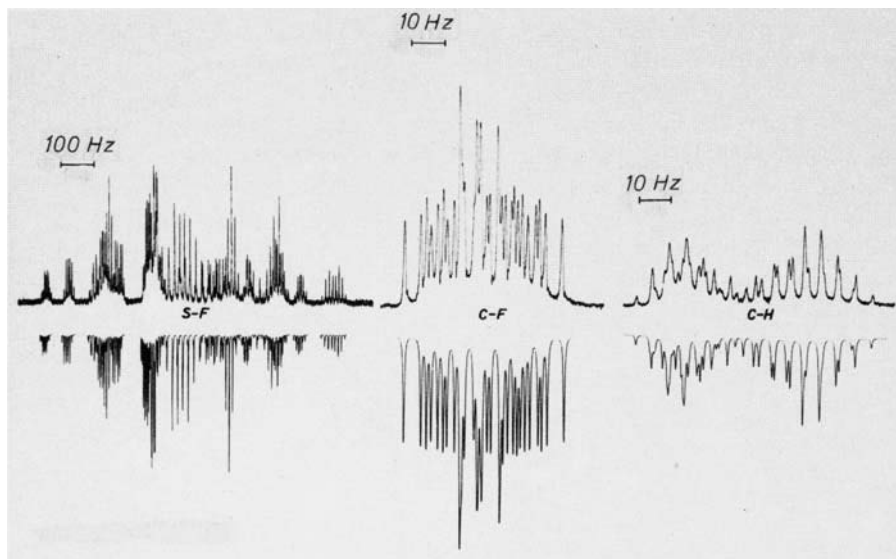


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren von  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$  (9a) bei 56.4 bzw. 60 MHz. Oben: Experimentelles Spektrum, unten: Simulation: Im (Schwefel-)Fluorbereich sind die einzelnen Linien noch weitgehend aufgelöst, im (Kohlenstoff-)Fluorbereich und im  $^1\text{H}$ -Spektrum wird eine sehr komplizierte Überlagerung vieler Resonanzlinien beobachtet

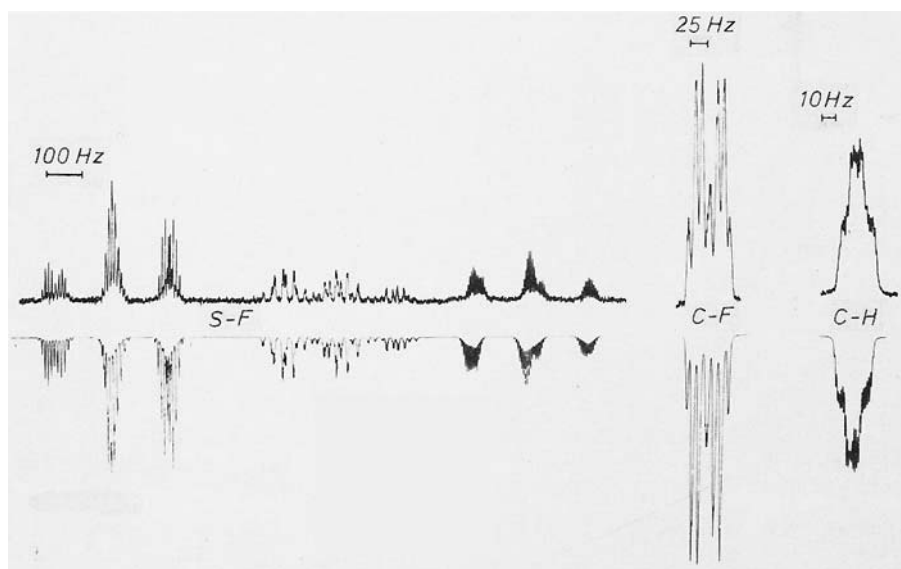


Abb. 2.  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren von  $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$  (9c) bei 56.4 bzw. 60 MHz. Oben: Experimentelles Spektrum, unten: Simulation: In diesem 10-Spinsystem sind alle Signale das Resultat der Überlagerung vieler einzelner Resonanzlinien. Die Gesamtzahl der Linien ist größer als  $10^4$

austausch, dieser ist durch die Fixierung der axialen Ebene durch die Kohlenstoffsubstituenten verhindert. Demzufolge sind die Kernresonanzen sehr kompliziert, konnten aber mit Hilfe von Spektrensimulation vollständig geklärt werden, s. Abb. 1 und 2.

Vergleicht man die durch Simulation gewonnenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_4$  (**9a**) und  $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$  (**9c**), so ergibt sich ein weitgehend einheitliches Bild, siehe Tab. 1 und 2. Da die Spektren in keinem Fall in 1. Ordnung erklärt werden können, gelingt in den meisten Fällen die Bestimmung der Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Wegen der unterschiedlichen Substitution außer in  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  treten zwei verschiedene axiale SF-Resonanzen auf.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der bekannten Alkyldenschwefeltetrafluoride in ppm (gegen  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS, nach IUPAC). Die äquatorialen Fluoratome sind jeweils äquivalent und treten bei höherer Frequenz als die axialen Fluoratome auf, die in unsymmetrisch substituierten Derivaten  $\text{RR}'\text{C}=\text{SF}_4$  in zwei getrennte Resonanzen aufspalten

	$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4^{1,6)}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4^{2)}$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ ( <b>9a</b> )	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$ ( <b>9c</b> )
$F_{\text{eq}}$	+ 59.0	+ 65.3	+ 56.5	+ 66.7
$F_{\text{ax}}$	+ 53.6	+ 51.4; + 38.6	+ 51.5; + 47.8	+ 56.1; + 46.6
H	2.6	2.5	3.3	—
$\text{CH}_3$	—	1.2	—	1.9
$\text{CF}_3$	—	—	— 57.3	— 53.8

Tab. 2. Kopplungskonstanten (in Hz) der bekannten Alkyldenschwefeltetrafluoride, nach Computersimulation. Vergleichbare Kopplungen haben fast immer sehr ähnliche Kopplungskonstanten einschließlich derselben Vorzeichen

<i>J</i>	$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4^{1,6)}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4^{7)}$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ ( <b>9a</b> )	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{SF}_4$ ( <b>9c</b> )
$F_{\text{eq}}F_{\text{ax}}$	154.4	151.9; 159.3	149.5; 157.4	159.1; 156.1
$F_{\text{ax}}F_{\text{ax}}$	18.8	16.2	17.5	13.9
$F_{\text{eq}}\text{H}$	10.5	11.1	9.55	—
$F_{\text{eq}}\text{CH}_3$	—	10.5	—	9.29
$F_{\text{eq}}\text{CF}_3$	—	—	— 6.72	(±?) 10.04
$F_{\text{ax}}\text{H}$ ( <i>cis</i> )	— 9.7	— 11.5	— 10.53	—
$F_{\text{ax}}\text{H}$ ( <i>trans</i> )	— 58.1	— 39.4	— 43.51	—
$F_{\text{ax}}\text{CH}_3$ ( <i>cis</i> )	—	— 2.9	—	— 5.1
$F_{\text{ax}}\text{CH}_3$ ( <i>trans</i> )	—	— 1.7	—	— 2.9
$F_{\text{ax}}\text{CF}_3$ ( <i>cis</i> )	—	—	— 19.47	— 32.8
$F_{\text{ax}}\text{CF}_3$ ( <i>trans</i> )	—	—	— 10.27	— 10.2
H-H	1.55	—	—	—
H- $\text{CH}_3$	—	5.7	—	—
H- $\text{CF}_3$	—	—	— 5.06	—
$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	—	—	—	(±?) 1.3

Versuche zur Darstellung von  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{SF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{SF}_4$  und anderen Alkyldenschwefeltetrafluoriden sind bislang gescheitert. Der erfolgreichen Synthese von  $\text{O}=\text{C}=\text{SF}_4$  werden wenig Chancen eingeräumt, da der Zerfall in CO und  $\text{SF}_4$  zu leicht möglich sein sollte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, sowie Herrn Dr. H. Nies, Herrn Dipl.-Chem. P. Gentz und Herrn Dr. A. Parlow für die Hilfe bei der Computersimulation der Kernresonanzspektren.

## Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: EM 360 L der Firma Varian (60 MHz) und FX 90 Q der Firma Jeol (90 MHz), die Substanzen wurden lösungsmittelfrei vermessen. Simulation der NMR-Spektren: Programm BIGLAME, das dankenswerterweise von Herrn P. Gentz zur Verfügung gestellt wurde. Die Plot-Routine wurde für die Simulation des Spektrums von **9c** von Herrn Dr. A. Parlow erweitert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Massenspektren: Varian MAT 711, 80 eV; die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein. – Präparative Gaschromatographie: Fractovap 2457 T der Firma Erba Science. – Elementaranalysen: Firma Beller Co., Göttingen.

Zur Handhabung leicht flüchtiger Verbindungen wurden übliche Glas- bzw. Metallvakuumapparaturen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Trocknungseinrichtung der Firma Braun Co. unter Argon gehandhabt.

Ausgangsverbindungen  $\text{HC}\equiv\text{COCH}_3$  (**1a**)<sup>12</sup>,  $\text{HC}\equiv\text{COC}_2\text{H}_5$  (**1b**)<sup>12</sup>,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{COCH}_3$  (**1c**)<sup>13,14</sup>,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{COC}_2\text{H}_5$  (**1d**)<sup>13,14</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und Methylcyclohexan standen zur Verfügung.

### (2-Chlor-2-methoxyethenyl)schwefelpentafluorid (**2a**)

a) *Im Autoklaven*: 12 g (0.21 mol) Methoxyacetylen (**1a**), 60 ml trockenes Frigen 11 und 37 g (0.22 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  werden mittels einer Vakuumapparatur in einen 220-ml-Edelstahlautoklaven kondensiert. Man läßt langsam von  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemp. aufwärmen und rührt 12 h. Nach Abblasen des verbliebenen  $\text{SF}_5\text{Cl}$  wird der Inhalt über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, Sdp.  $30-31^\circ\text{C}/16$  mbar. Ausb. 31 g (68%).

b) *Im Kolben*: 37 g (0.22 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  werden mit 100 ml trockenem Frigen 11 in einen 250-ml-Dreihalskolben kondensiert, der mit Rückflußkühler ( $-50^\circ\text{C}$ ), Innenthermometer, Tropftrichter (ohne Druckausgleich) mit in die Flüssigkeit eintauchendem Auslauf und Trockeneisfalle als Feuchtigkeitsschluß versehen ist. Sobald der Kolbeninhalt siedet, ca.  $-12^\circ\text{C}$ , bestrahlt man mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe und gibt langsam unter Rühren 12 g (0.21 mol) **1a**, das mit 50 ml Frigen 11 verdünnt ist, zu. Das Zutropfen ist von einem Aufsieden des  $\text{SF}_5\text{Cl}$  begleitet. Nach der Zugabe hat die Innentemp.  $23^\circ\text{C}$  erreicht. Die Reindarstellung erfolgt durch Destillation über eine Vigreuxkolonne. Ausb. 44 g (94%), Sdp.  $30-31^\circ\text{C}/16$  mbar. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 3.7$ ,  $\text{CH}$  5.8 ( $J_{\text{H,F}} = 7.5$  Hz). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -80.9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -65.7$  ( $J_{\text{AB}} = 163$  Hz).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClF}_5\text{OS}$  (218.6) Ber. C 16.48 H 1.84 Gef. C 16.49 H 1.92

(2-Chlor-2-ethoxyethenyl)schwefelpentafluorid (**2b**): Ausgehend von Ethoxyacetylen (**1b**) wie vorstehend. Ausb. 90%, Sdp.  $43-45^\circ\text{C}/16$  mbar. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.1$ ,  $\text{CH}_2$  4.0 ( $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$  Hz),  $\text{CH}$  5.7 ( $J_{\text{CH,F}} = 7.5$  Hz). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -81$ ,  $\delta_{\text{B}} = -67$  ( $J_{\text{AB}} = 165$  Hz). – MS:  $m/e = 232$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 204 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 69), 185 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , -F, 38), 184 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , -HF, 60), 168 ( $\text{SF}_3\text{CHCO}^+$ , 63), 165 ( $\text{SF}_3\text{CHCOCl}^+$ , 38), 149 ( $\text{SF}_4\text{CHCO}^+$ , 50), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 27) und weitere Fragmente. – IR (fl.): 3139 (m), 3005 (m), 2954 (w), 2922 (w), 1652 (s), 1482 (m), 1452 (m), 1398 (m), 1380 (m), 1311 (s), 1178 (m), 1110 (s), 1022 (m), 875 (s, br), 734 (s), 648 (s), 603 (s),  $572\text{ cm}^{-1}$  (s).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{ClF}_5\text{OS}$  (232.6) Ber. C 20.66 H 2.58 Gef. C 20.96 H 2.78

2-Brom-2-(pentafluorothio)acetylchlorid (**4a**): Zu 109 g (0.50 mol) **2a** oder 116 g (0.50 mol) **2b** in einem 250-ml-Kolben mit Innenthermometer und Feuchtigkeitsschluß werden unter Rühren

bei 20–30 °C langsam 160 g (1.0 mol) wasserfreies destilliertes Brom getropft. Nach der Zugabe läßt man noch 24 h rühren und destilliert dann über eine Drehbandkolonne (wirksame Länge 100 cm). Ausb. 120 g (85%), Sdp. 57 °C/80 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR: CH δ = 6.5 ( $J_{H,F} = 5.3$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum, δ<sub>A</sub> = –71.2, δ<sub>B</sub> = –62.9 ( $J_{AB} = 161$  Hz). – MS:  $m/e = 247$  (M<sup>+</sup> – Cl, 64%), 200 (SF<sub>4</sub>CHBr<sup>+</sup>, 8), 168 (SF<sub>5</sub>CHCO<sup>+</sup>, 7), 139 (CHBrFCO<sup>+</sup>, 48), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 28), 120 (CHBrCO<sup>+</sup>, 20), 111 (CHBrF<sup>+</sup>, 25) und weitere Fragmente.

**2-Brom-2-(pentafluorthio)essigsäure (5a):** 100 g (0.353 mol) **4a** werden bei 20–30 °C während 3 h zu 100 ml Wasser getropft. Nach der Zugabe läßt man über Nacht rühren und schüttelt anschließend achtmal mit 50-ml-Portionen Methylenchlorid aus. Die organische Fraktion wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird bei 60 °C im Ölpumpenvak. an einen –20 °C kalten Finger sublimiert. Ausb. 88 g (94%), nach Sublimation bei 40 °C/10<sup>–2</sup> mbar Schmp. 74 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): CH δ = 6.4 ( $J_{H,F} = 5.3$  Hz), OH 12.1. – <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum, δ<sub>A</sub> = –74.4, δ<sub>B</sub> = –59.6 ( $J_{AB} = 160$  Hz). – MS:  $m/e = 264$  (M<sup>+</sup>, 8%), 200 (M<sup>+</sup> – F, – CO<sub>2</sub>H, 7), 137 (M<sup>+</sup> – SF<sub>5</sub>, 100), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 7), 120 (M<sup>+</sup> – SF<sub>5</sub>, – OH, 5), 109 (M<sup>+</sup> – SF<sub>5</sub>, – CO, 22), 92 (CHBr<sup>+</sup>, 18) und weitere Fragmente.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>BrF<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S (265.0) Ber. C 9.06 H 0.75 S 12.07 Gef. C 9.47 H 0.89 S 12.48

**(1-Brom-2,2,2-trifluorethyl)schwefelpentafluorid (7a):** Zu 26.5 g (0.10 mol) **5a** in einem 220-ml-Edelstahlautoklaven werden 50 g (0.46 mol) SF<sub>4</sub> und an einer Metallvakuumapparatur 5.0 g (0.26 mol) HF kondensiert. Der Autoklav wird zuerst langsam auf Raumtemp. erwärmt, dann auf 100–110 °C geheizt. Bei dieser Temp. wird 48 h gerührt. SF<sub>4</sub>, SOF<sub>2</sub> und HF werden durch eine fraktionierte Kondensation von Raumtemp. nach –78 und –196 °C vom Produkt getrennt. **7a** wird in der –78 °C-Kühlfalle aufgefangen. Die gelbe Flüssigkeit wird über eine Mikro-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 24.0 g (83%), Sdp. 77.0 °C, Schmp. –69.0 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: CH δ = 5.4 ( $J_{CH,F_A} = 2.0$ ,  $J_{CH,F_B} = 5.7$ ,  $J_{CH,CF_3} = 5.7$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum: δ<sub>A</sub> = –68.8, δ<sub>B</sub> = –58.8 ( $J_{AB} = 150.4$  Hz), CF<sub>3</sub> 69.3 ( $J_{CF_3,F_A} = 0.94$ ,  $J_{CF_3,F_B} = 10.81$  Hz). – IR (gasf.): 3020 (vw), 1328 (st), 1277 (vst), 1231 (st), 1198 (st), 1144 (st), 899 (vst), 812 (st), 738 (w), 710 (w), 682 (st), 612 cm<sup>–1</sup> (st). – MS (80 eV, die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf <sup>79</sup>Br):  $m/e = 288$  (SF<sub>5</sub>CHBrCF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 6,1%), 180 (CHFBrCF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 13.1), 161 (CHBrCF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100), 142 (CHBrCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3.6), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 9.8), 111 (CHBrF<sup>+</sup>, 25.9), 101 (CF<sub>3</sub>CHF<sup>+</sup>, 12.7), 89 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 47.8), 82 (CF<sub>3</sub>CH<sup>+</sup>, 6.9), 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 3.9), 50 (CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 11.9).

C<sub>2</sub>HBrF<sub>8</sub>S (289.0) Ber. C 8.30 H 0.34 Br 27.68 S 11.07  
Gef. C 8.42 H 0.47 Br 27.82 S 10.93

**(2,2,2-Trifluorethyliden)schwefeltetrafluorid (9a):** Die Lösung von 24 g (83 mmol) **7a** in 200 bis 250 ml trockenem Methylcyclohexan in einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer und Gasableitung zu zwei hintereinander geschalteten Trockeneisfallen, wird auf –110 °C gekühlt (Kältemischung Methylcyclohexan/flüssiger Stickstoff). Unter kräftigem Rühren wird langsam die Lösung von 83 mmol Butyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Dabei entsteht ein weißer Feststoff, wahrscheinlich **8a**. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 15 min bei –100 °C gerührt. Man läßt dann den Reaktionskolben langsam auf Raumtemp. kommen, wobei sich der Feststoff löst und eine klare gelbe Lösung entsteht. In die sich an den Reaktionskolben anschließende Kühlfalle von –196 °C werden i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile kondensiert. Die Lösung wird über eine kurze Drehbandkolonne bis zum Siedepunkt von *n*-Hexan destilliert, wobei alle Fraktionen in einem Kolben gesammelt werden. Die Lösung wird auf –78 °C abgekühlt, und bei dieser Temp. wird die obere Kohlenwasserstoffphase, bestehend aus Butan und *n*-Hexan, abpipettiert. Das verbleibende Gemisch aus **9a** und **10a** wird durch sorgfältige Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne getrennt. Ausb. 4.4 g (28%) **9a**, Sdp. 17.0 °C, Schmp. –98.0 °C. – NMR-Spektren: siehe Tab. 1 und 2. – IR (gasf.): 3180 (w), 1415

(st), 1371 (m), 1281 (st), 1185 (st), 1169 (st), 894 (st), 866 (st), 810 (st), 722 (w), 700 (w), 645  $\text{cm}^{-1}$  (w). – MS (80 eV):  $m/e = 190$  ( $\text{C}_2\text{HSF}_7^+$ , 100%), 171 ( $\text{C}_2\text{HSF}_6^+$ , 12.42), 152 ( $\text{C}_2\text{HSF}_5^+$ , 1.2), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 10.12), 82 ( $\text{CHCF}_3^+$ , 3.6).

(2,2-Difluorethenyl)schwefelpentafluorid (**10a**)<sup>10</sup> wird bei der oben beschriebenen Drehbanddestillation als Vorlauf erhalten, Sdp. 28 °C, jedoch verunreinigt mit *n*-Butan (vermutlich aus dem Butyllithium). Die physikalischen Daten entsprechen ansonsten denen in Lit.<sup>10</sup>.

(2-Chlor-2-methoxy-1-methylethenyl)schwefelpentafluorid (**2c**): In einen 500-ml-Dreihalskolben werden 162 g (1.0 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und 250 ml über Phosphorpentoxid getrocknetes Frigen 11 ( $\text{CFCl}_3$ ) kondensiert. Der Kolben wird mit Argon belüftet und mit einem Innenthermometer, einem auf – 50 °C gekühlten Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen. Der Auslauf des Tropftrichters wird mit einem Kel-F-Schlauch so verlängert, daß er bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht. Es werden tropfenweise 70 g (1 mol) 1-Methoxy-1-propin (**1c**) in 50 ml trockenem Frigen 11 zugegeben, während der Reaktionskolben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt wird. Die Temp. steigt dabei von – 19 °C (Siedepunkt von  $\text{SF}_5\text{Cl}$ ) auf + 24 °C (Siedepunkt von  $\text{CFCl}_3$ ) an. Das Lösungsmittel wird über eine 50-cm-Vigreuxkolonne bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt, eine farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit, destilliert man bei 20 mbar. Ausb. 209 g (90%), Sdp. 40–45 °C/20 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\text{OCH}_3$   $\delta = 3.79$ ,  $\text{CH}_3$  2.17 ( $J_{\text{CH}_3,\text{F}} = 0.8$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -83.83$ ,  $\delta_{\text{B}} = -63.25$  ( $J_{\text{AB}} = 151.3$  Hz).

(2-Chlor-2-ethoxy-1-methylethenyl)schwefelpentafluorid (**2d**): Analog zur Darstellung von **2c** mit 1-Ethoxy-1-propin (**1d**). Ausb. 221 g (90%), Sdp. 45 °C/20 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\text{CH}_3\text{CH}_2$   $\delta = 1.37$ ,  $\text{CH}_3\text{C} = 2.20$ ,  $\text{CH}_2$  4.16 ( $J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.0$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum:  $\delta_{\text{A}} = -83.63$ ,  $\delta_{\text{B}} = -63.33$  ( $J_{\text{AB}} = 147.3$  Hz).

2-Brom-2-(pentafluorathio)propionylchlorid (**4c**): Zu 75 g (0.30 mol) **2d** oder die entsprechende Menge der Methoxyverbindung **2c** läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß langsam 120 g (0.75 mol) Brom tropfen (Tropftrichter auf 0 °C). Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf Raumtemp. und läßt über Nacht rühren. Zur Erhöhung der Ausb. kann man den Reaktionskolben noch 1/2–1 h mit UV-Licht bestrahlen. Ethylbromid und Brom werden bei Normaldruck über eine Drehbandkolonne abdestilliert. Das Produkt destilliert man anschließend unter vermindertem Druck. Ausb. 84.7 g (95%), Sdp. 78.0 °C/42 mbar, Schmp. – 58.8 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 2.5$  ( $J_{\text{CH}_3,\text{F}} = 2.79$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -73.9$ ,  $\delta_{\text{B}} = -56.9$  ( $J_{\text{AB}} = 145.3$  Hz). – IR (fl.): 3020 (w), 2980 (vw), 1851 (st), 1780 (st), 1655 (vw), 1460 (w), 1395 (w), 1234 (m), 1188 (st), 959 (st), 895 (vst), 870 (vst), 786 (vw), 735 (vw), 688 (w), 612  $\text{cm}^{-1}$  (w).

2-Brom-2-(pentafluorathio)propionsäure (**5c**): 84 g (0.28 mol) **4c** werden langsam bei Raumtemp. in 200 ml Wasser getropft. Dabei ist eine schwach exotherme Reaktion zu beobachten. Man läßt über Nacht rühren, trennt dann die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige Phase mehrere Male mit Methylenchlorid aus. Im Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvak. sublimiert. Die Säure sublimiert bei 60–70 °C Ölbadtemp. an einen – 25 °C-Kühlfinger. Ausb. 74.2 g (95%), Schmp. 69.8 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{D}_6$ Aceton):  $\text{CH}_3$   $\delta = 2.44$ , OH 10.60, ( $J_{\text{CH}_3,\text{F}} = 2.8$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -74.2$ ,  $\delta_{\text{B}} = -54.1$  ( $J_{\text{AB}} = 145.38$  Hz). – IR (KBr): 2350 (m), 2335 (w), 1730 (st), 1445 (vw), 1410 (vw), 1275 (w), 1215 (w), 1120 (w), 1080 (w), 880 (st), 850 (vst), 785 (m), 665 (w), 590 (w), 570  $\text{cm}^{-1}$  (w). – MS (80 eV, die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf <sup>79</sup>Br):  $m/e = 278$  ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_3\text{Br}^+$ , 2.0%), 151 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}^+$ , 100), 133 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{OBr}^+$ , 49.9), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 23.4), 108 ( $\text{SF}_4^+$ , 30.6), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 42.2), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 21.4) und weitere Fragmente.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{BrF}_5\text{O}_2\text{S}$  (279.0) Ber. C 12.09 H 1.43 Br 28.07 F 34.0 S 11.46

Gef. C 13.3 H 1.51 Br 28.09 F 33.8 S 10.52



(1-Brom-2,2,2-trifluor-1-methylethyl)schwefelpentafluorid (7c): Zu 28 g (0.10 mol) **5c** in einem 220-ml-Edelstahlautoklaven werden 50 g (0.45 mol)  $\text{SF}_4$  und an einer Metallvakuumapparatur 5 g wasserfreies HF kondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. heizt man den Autoklaven auf 100–110°C und rührt bei dieser Temp. 48 h. Mittels einer fraktionierten Kondensation von Raumtemp. nach –78 und –196°C wird das Produkt von überschüssigem  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$  und HF getrennt. Anschließend wird über eine Mikro-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 24.2 g (80%), Sdp. 102.0°C, Schmp. 20.6°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 2.4. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3$   $\delta$  = 72.3 ( $J_{\text{CF}_3, \text{F}_B}$  = 11.2 Hz),  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A$  = –73.3,  $\delta_B$  = –54.6 ( $J_{\text{AB}}$  = 141.0 Hz). – IR: 2980 (vw), 1850 (w), 1465 (w), 1400 (w), 1275 (st), 1235 (st), 1200 (st), 1100 (st), 900 (vst), 875 (vst), 760 (st), 690 (st), 615  $\text{cm}^{-1}$  (st). – MS (80 eV, die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf  $^{79}\text{Br}$ ):  $m/e$  = 175 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrF}_3^+$ , 100%), 155 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrF}_2^+$ , 9.2), 129 ( $\text{CBrF}_2^+$ , 20.4), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 33.1), 111 ( $\text{CHBrF}^+$ , 53.9), 105 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}^+$ , 10.6), 95 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3^+$ , 27.4), 89 ( $\text{SF}_4^+$ , 32.3), 77 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$ , 6.4), 75 ( $\text{C}_3\text{HF}_2^+$ , 9.9), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 7.4), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 51.5) und weitere Fragmente.

(2,2,2-Trifluor-1-methylethyliden)schwefeltetrafluorid (9c): Zur Lösung von 24 g (80 mmol) **7c** in 200 ml trockenem Methylcyclohexan (Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer, KPG-Rührer und Gasableitung zu zwei hintereinandergeschalteten Trockeneisfallen) tropft man bei –110°C die Lösung von 80 mmol Butyllithium in 80 ml *n*-Hexan. Die Reaktion ist exotherm, die Temperatur soll aber –100°C nicht überschreiten. Es bildet sich ein weißer Feststoff, wahrscheinlich **8c**. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 15 min bei –100°C rühren und läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich der Niederschlag auflöst. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden i. Vak. in die an den Reaktionskolben angeschlossene Kühlfalle kondensiert und anschließend über eine Drehbandkolonne bis zum Siedepunkt von *n*-Hexan destilliert. Die Trennung der Isomeren und die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe geschieht durch präparative Gaschromatographie (Chromosorb PAW 80/100 mesh + 15% Halocarbonöl K 352, Länge 2 m, Durchmesser 15 mm). Ausb. 5.6 g (27%), Sdp. 41.0°C, Schmp. –89.7°C. – NMR-Spektren: Siehe Tab. 1 und 2. – IR (gasf.): 2970 (w), 1734 (w), 1460 (vw), 1360 (w), 1300 (st), 1215 (vw), 1169 (st), 1120 (m), 990 (m), 859 (st), 828 (st), 723 (m), 645  $\text{cm}^{-1}$  (w). – MS (80 eV):  $m/e$  = 204 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{SF}_7^+$ , 2.1%), 108 ( $\text{SF}_4^+$ , 0.4), 96 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3^+$ , 1.2), 95 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3^+$ , 3.4), 89 ( $\text{SF}_3^+$ , 11.3), 77 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$ , 1.0), 76 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2^+$ , 0.6), 75 ( $\text{C}_3\text{HF}_2^+$ , 1.0), 70 ( $\text{SF}_2^+$ , 1.0), 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 2.4), 51 ( $\text{SF}^+$ , 1.8), 46 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}^+$ , 2.5), 45 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}^+$ , 5.5), 44 ( $\text{C}_2\text{HF}^+$ , 100), 43 ( $\text{C}_2\text{F}^+$ , 7.8).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_7\text{S}$  (204.1) Ber. C 17.64 H 1.47 F 65.19 S 15.68

Gef. C 17.90 H 1.48 F 65.30 S 15.57

(2,2-Difluor-1-methylethenyl)schwefelpentafluorid (10c) entsteht bei der Darstellung von **9c** als Nebenprodukt. Ausb. 6.0 g (29%), Sdp. 56.0°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 2.0 ( $J_{\text{CH}_3, \text{F}_C}$  =  $J_{\text{CH}_3, \text{F}_D}$  = 3.76 Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum sowie zwei einzelne Liniengruppen C und D,  $\delta_A$  = –78.6,  $\delta_B$  = –62.5 ( $J_{\text{AB}}$  = 161.7 Hz),  $\text{F}_C$   $\delta$  = 71.3,  $\text{F}_D$  89.6 ( $J_{\text{F}_B, \text{F}_C}$  = 13.2,  $J_{\text{F}_B, \text{F}_D}$  = 22.0,  $J_{\text{F}_A, \text{F}_D}$  = 2.5 Hz). – MS (80 eV):  $m/e$  = 204 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{SF}_7^+$ , 12.8%), 127 ( $\text{SF}_5^+$ , 2.7), 95 ( $\text{C}_2\text{HSF}_2^+$ , 15.7), 75 ( $\text{C}_3\text{HF}_2^+$ , 13.0), 51 ( $\text{SF}^+$ , 34.7), 44 ( $\text{CS}^+$ , 2.7), 43 ( $\text{C}_2\text{F}^+$ , 100).

Reaktion von **9a** mit Cäsiumfluorid: 5.0 mmol **9a** werden zu 0.50 g (3.3 mmol) CsF kondensiert. Der Kolben wird erwärmt und 30 min bei Raumtemp. stehengelassen. In kurzen Abständen aufgenommene IR-Spektren zeigen, daß eine langsame Umlagerung zu **10a** stattfindet (IR-Daten von **10a** in der Literatur<sup>10</sup>).

- 1) G. Kleemann und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **90**, 547 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 516 (1978).
- 2) A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz und K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 7 (1980).
- 3) H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon und B. Soulouki, *Angew. Chem.* **91**, 1008 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 944 (1979).
- 4) H. Oberhammer und J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **56**, 107 (1979).
- 5) S. Sunder, H. Eysel, G. Kleemann und K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **18**, 3208 (1979).
- 6) G. Kleemann und K. Seppelt, *Chem. Ber.* **116**, 645 (1983).
- 7) B. Pötter und K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **21**, 3147 (1982).
- 8) G. Kleemann und K. Seppelt, unveröffentlicht.
- 9) H. Dürr, *Curr. Chem. Top.* **40**, 103 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 10) R. A. de Marco und W. B. Fox, *J. Fluorine Chem.* **12**, 137 (1978).
- 11) B. Pötter und K. Seppelt, *Angew. Chem.* **96**, 138 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 150 (1984).
- 12) *Org. Synth.*, Vol. **34**, S. 46 (1954).
- 13) J. R. Nooi und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **78**, 284 (1959).
- 14) H. J. Alkema und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, 1257 (1960).

[383/83]