

Reaktionen von Hexafluoraceton mit Nitrilen der V. und VI. Hauptgruppe

Herbert W. Roesky*, Joachim Lucas, Karl-Ludwig Weber,
Habibollah Djarrah, Ernst Egert, Mathias Noltemeyer
und George M. Sheldrick

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

Eingegangen am 28. Mai 1984

Hexafluoraceton (HFA) reagiert mit Nitrilen der V. Hauptgruppe, wie $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$ (1), $\text{P}(\text{CN})_3$ (2) und $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (3), unter Spaltung der E–CN-Bindungen zu den Verbindungen 4–6. Triethylamin katalysiert die unter milden Bedingungen ablaufenden Reaktionen. Ein vollständig anderer Reaktionstyp wird im Fall des $\text{Se}(\text{CN})_2$ beobachtet; hier wird ein Molekül Triethylamin in die entstehende Verbindung 7 eingebaut. $\text{As}(\text{NCS})_3$ addiert je zwei Moleküle HFA über die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung zum symmetrischen Trithioarsenit (8). Von 4, 7 und 8 werden die Kristallstrukturen mitgeteilt.

Reactions of Hexafluoroacetone with Nitriles of Main Groups V and VI

Hexafluoroacetone (HFA) reacts with nitriles of group V elements like $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$ (1), $\text{P}(\text{CN})_3$ (2), and $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (3) via E–CN bond cleavage to yield compounds 4–6. The reactions are catalyzed by triethylamine and proceed under mild conditions. A completely different reactivity is observed for $\text{Se}(\text{CN})_2$, where triethylamine is incorporated into the resulting compound 7. $\text{As}(\text{NCS})_3$ adds two molecules of HFA per ligand across the $\text{C}\equiv\text{N}$ triple bond forming the symmetric trithioarsenite (8). The crystal structures of 4, 7, and 8 are reported.

Hexafluoraceton (HFA) hat sich in der Vergangenheit besonders in Reaktionen mit Phosphanen als sehr vielseitiges Reagenz erwiesen^{1a,b}. Wir berichteten kürzlich über die basenkatalysierte Reaktion von HFA mit $\text{As}(\text{CN})_3$, die zu einem 14gliedrigen Ring mit einem Gerüst aus As-, O-, N- und C-Atomen führt². Zum besseren Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte, die über die Spaltung der drei Arsen-Kohlenstoff-Bindungen zu dem heterocyclischen Ring führen, untersuchten wir das Reaktionsverhalten der folgenden Nitrile der V. Hauptgruppe gegenüber HFA: $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$ (1), $\text{P}(\text{CN})_3$ (2) und $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (3). Unter sehr milden Bedingungen (-20°C) in CH_3CN als Lösungsmittel und katalytischem Zusatz von Triethylamin lassen sich die Verbindungen 4–6 isolieren.

Die spektroskopischen Daten (IR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR, ^{31}P -NMR, hochaufgelöste MS) sind im Einklang mit den in 4 und 5 formulierten Phosphanen mit (1,3-Dioxolan-4-yliden)amino-Substituenten sowie dem Antimonit 6.

Für 4 wurde zusätzlich die Struktur röntgenographisch bestimmt.

Abb. 1 zeigt, daß außer dem direkt an das Phosphoratom gebundenen (1,3-Dioxolan-4-yliden)amino-Rest (A) ein zweiter Substituent über ein eingeschobenes HFA-

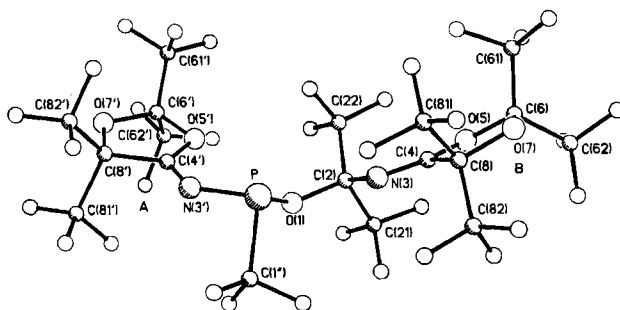
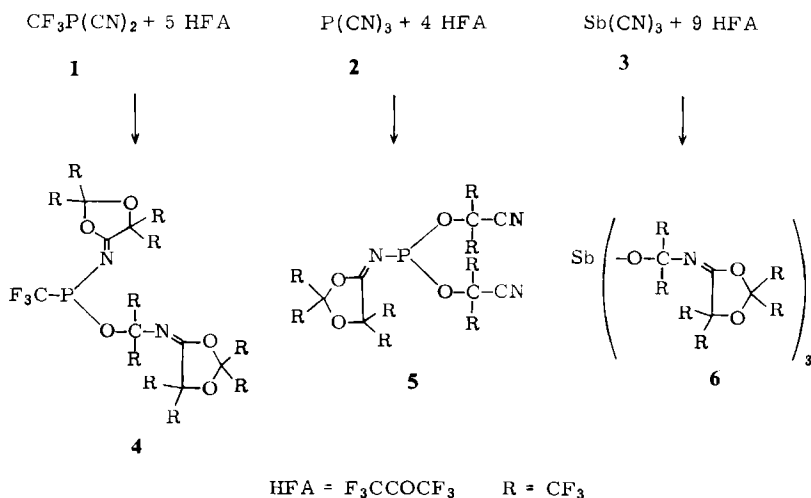
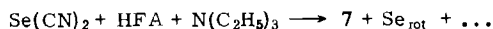


Abb. 1. Molekülstruktur von 4

Molekül gebunden ist (B). Aufgrund der drei unterschiedlichen Substituenten resultiert ein chirales Phosphan. In dem röntgenographisch vermessenen Kristall wird nur eines der beiden Enantiomeren gefunden. Das auffälligste Strukturmerkmal von 4 ist die Planarität innerhalb der neugebildeten Substituenten. Von der durch den Substituenten B gelegten besten Ebene hat O(5) mit 13 pm die größte Abweichung. Im Rest A ist es O(5') mit 5 pm. Die beiden Ebenen schließen einen Winkel von 34,8° ein.

Analoge Reaktionen mit Nitrilen der VI. Hauptgruppe konnten wir bislang nicht beobachten. Die Reaktion von $\text{Se}(\text{CN})_2$ mit HFA und Triethylamin führt nach Aufarbeiten mit Methanol zu Verbindung 7.



Zur vollständigen Charakterisierung wurde die Struktur von 7 röntgenographisch bestimmt.

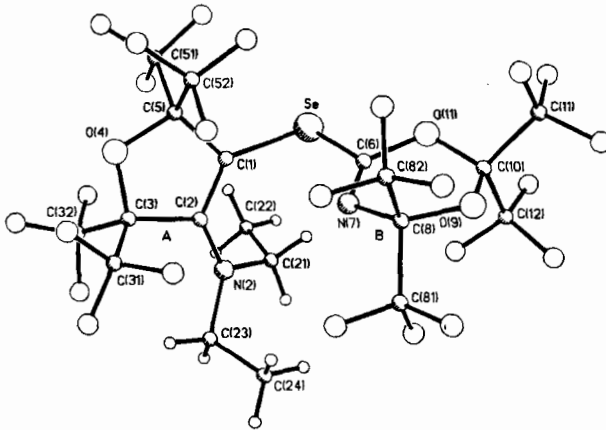


Abb. 2. Molekülstruktur von 7

Abb. 2 zeigt, daß zwei Moleküle HFA mit einem Nitrilrest zu einem 1,3,5-Dioxazin-Ring cyclisieren (Ring B). Dieser Reaktionstyp wurde bereits von *Hermes* und *Braun*³⁾ bei der Umsetzung von Cyanamid mit HFA beobachtet. Unerwartet war die Einbeziehung eines Triethylamin-Moleküls in die Bildung von Ring A. Zwar berichteten *Knuyants* et al.⁴⁾ über die partielle Dehydrierung von Triethylamin zum Enamin in einer Reaktion mit Hexafluorpropenoxid; über die vollständige Dehydrierung einer Ethylgruppe des Triethylamins ist unseres Wissens jedoch nichts bekannt. 7 ist kein primäres Reaktionsprodukt, sondern es wird erst durch Aufarbeiten mit trockenem Methanol erhalten. Über mechanistische Details können wir keine Angaben machen.

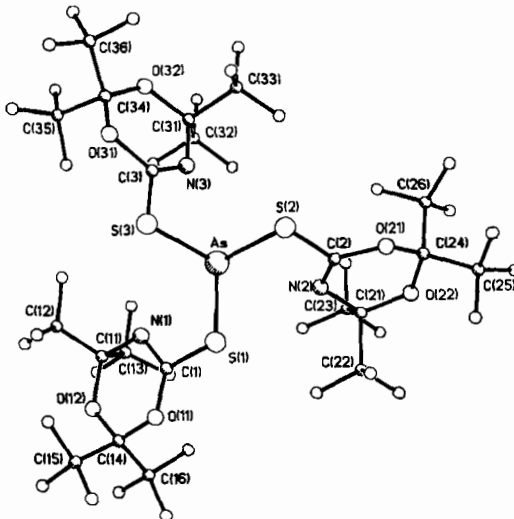
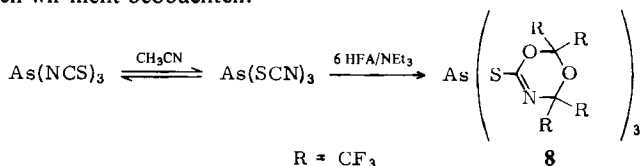


Abb. 3. Molekülstruktur von 8

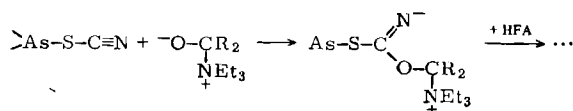
Unter ähnlich milden Bedingungen wie die Nitrile **1–3** reagiert auch das nach der Methode von *Sowerby*⁵⁾ in flüssigem SO₂ dargestellte As(NCS)₃ mit HFA/NEt₃. Neben einem gelben Polymeren, wie es für die Zersetzung von As(NCS)₃ beobachtet wird, isolierten wir **8** als einziges fluorhaltiges Produkt. Abb. 3 zeigt die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **8**, einem Derivat des Arsentrithiocyanats. In dem polaren Lösungsmittel Acetonitril scheint somit ein Isothiocyanat-Thiocyanat-Isomerisierungsgleichgewicht vorzuliegen, aus dem das As(SCN)₃ bereits bei –30°C mit HFA/NEt₃ zu unlöslichem **8** abreagiert. Reaktionsprodukte des Isothiocyanats mit HFA konnten wir nicht beobachten.



Diskussion des Reaktionsablaufes

Untersuchungen über das Lewis-Säure-Base-Verhalten von P(CN)₃ mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie legen nahe, daß das Molekül ein schwacher σ-Donor ist. Mit Lewis-Basen (wie z. B. Pyridin) wird jedoch eine starke Wechselwirkung beobachtet^{6,7)}. Wir nehmen daher an, daß der erste Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Carbonyl-Sauerstoffatoms auf das Phosphoratom (bzw. As, Sb) ist. Trotz der unterschiedlichen, von Phosphor zu Antimon abnehmenden Element-Kohlenstoff-Bindungsenergien⁸⁾ werden unabhängig von der Ausgangsverbindung (vgl. Lit.²⁾ alle E–C-Bindungen gespalten. Die Einschubung von HFA in diese Bindung ist das gemeinsame Merkmal aller bisher untersuchten Reaktionen. Die Einführung der CF₃-Gruppe am Phosphor ändert dieses Reaktionsverhalten nicht. Kommt es nach der Einschubung zur Ausbildung von Isonitrilen, so reagieren diese mit HFA zu den Iminodioxolanen weiter (vgl. **6**). Dieser Reaktionstyp wurde von *Knunyants* et al.⁹⁾ und *Middleton* et al.¹⁰⁾ für Alkylisonitrile beschrieben. Die am Kohlenstoff gebundenen Nitrilgruppen wie in **5** reagieren nicht weiter. Interessanterweise beobachten wir in keinem Fall die oxidative Addition am Phosphor unter Ausbildung von 1,3,4- oder 1,3,2-Dioxaphosphanen^{1a,11)}.

Wir nehmen an, daß im Fall des As(NCS)₃/As(SCN)₃-Systems das aktivierte Keton den Kohlenstoff der >As–S–C≡N-Einheit nucleophil angreift und das resultierende dipolare Additionsprodukt mit einem weiteren HFA-Molekül zum 1,3,5-Dioxazin-Ring cyclisiert.



Einschubreaktionen in die S–CN- oder As–S-Bindung konnten wir nicht beobachten. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen am System (SCN)₂/HFA¹²⁾. Hier reagieren ebenfalls die C≡N-Dreifachbindungen unter Cyclisierung zu

1,3,5-Dioxazinen. Reaktionsprodukte, ausgehend von Arsenitriothiocyanat, $\text{As}(\text{NCS})_3$, konnten wir ebensowenig beobachten wie von Arsenitriocyanat, $\text{As}(\text{NCO})_3$.

Spektroskopischer Teil

Die 70-eV-Massenspektren zeigen in allen Fällen Molekül-Ionen M^+ . Untersuchungen mittels hochauflösender Massenspektroskopie für **5** und den 100-%-Peak von **6** ($\text{C}_{20}\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ ¹²¹Sb, $\text{C}_{20}\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ ¹²³Sb) bestätigen die angegebenen Summenformeln. Außer für **6** und **8** beobachten wir die Fragmentierungen $\text{M}^+ - \text{F}$ und $\text{M}^+ - \text{CF}_3$. Für **4** ist $\text{M}^+ - \text{A}$ (624, 5%) und die folgende Abspaltung von CF_3PO zum 100-%-Peak $\text{C}_{10}\text{F}_{18}\text{NO}_2^+$ (508) charakteristisch. Der 100-%-Peak in **5** ergibt sich aus der Fragmentierung $\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2\text{CCN}$ (597). Die vollständige Abspaltung dieses Substituenten führt zu $\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ (581, 25%). Aus der Spaltung einer Sb-O-Bindung in **6** resultiert der Peak höchster Intensität mit $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{F}_{18}\text{NO}_3$ (1119, 100%). Für **7** ist $\text{M}^+ - \text{B}$ (492, 48%) charakteristisch. Der 100-%-Peak ist CF_3^+ (69). In **8** ist es die Spaltung einer As-S-Bindung, die zum 100-%-Peak $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{S}$ (855) führt.

Die IR-Spektren von **4–6** zeigen die für die exocyclischen C=N-Valenzschwingungen typischen hohen Absorptionen zwischen 1760 und 1785 cm^{-1} ^b. Die Werte von 1658 und 1650 cm^{-1} für die C=N-Valenzschwingung in **7** liegen im erwarteten Bereich. Das Raman-Spektrum von **5** zeigt im Nitril-Bereich nur eine Bande bei 2262 cm^{-1} . Dieser Wert ist charakteristisch für Alkyl-nitrile und zu hoch für eine P-C≡N-Gruppierung¹³.

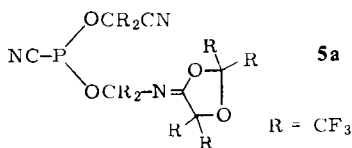
Die NMR-Daten (¹³C, ¹⁹F, ³¹P, ⁷⁷Se), Tab. 1, geben eindeutige Hinweise auf die Konstitution von **4–7**. In den ¹⁹F-NMR-Spektren werden für die CF_3 -Gruppen der eingebauten HFA-Moleküle mit einer Ausnahme breite Multipletts beobachtet (Halbwertsbreite 15–25 Hz). Das Singulett im Spektrum von **6** (Halbwertsbreite 4 Hz) ordnen wir den magnetisch äquivalenten CF_3 -Gruppen der verbrückenden HFA-Moleküle zu. In **4** und **5** ist diese Äquivalenz aufgehoben, was unterschiedliche chemische Verschiebungen zur Folge hat.

Tab. 1. ¹³C-, ¹⁹F-, ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Daten von **4–8** (δ in ppm, J in Hz)

	δ_{C}	δ_{F}	δ_{P}	$\delta_{\text{Se}}^{\text{a)}$
4		– 77.7 (12F), – 73.3 (12F), – 76.9 (3F), – 76.3 (3F), – 70.3 (3F) (² $J_{\text{PF}} = 94$)	89.3	
5		– 75.8 (6F), – 72.4 (6F), – 72.3 (6F), – 69.5 (6F)	139.7	
6	147.5, 122.1 (¹ $J_{\text{CF}} = 290$), 120.5 (¹ $J_{\text{CF}} = 288$), 119.6 (¹ $J_{\text{CF}} = 289$), 105.0 (² $J_{\text{CF}} = 38$), 89.7 (² $J_{\text{CF}} = 35$), 84.4 (² $J_{\text{CF}} = 35$)	– 76.7 (18F) ^b , – 75.2 (18F) ^c , – 70.6 (18F) ^b		
7	158.3, 152.2, 120.4 (¹ $J_{\text{CF}} = 289$), 120.0 (¹ $J_{\text{CF}} = 287$), 118.3 (¹ $J_{\text{CF}} = 289$), 117.7 (¹ $J_{\text{CF}} = 290$), 91.2 (² $J_{\text{CF}} = 37$), 89.6 (² $J_{\text{CF}} = 32$), 88.9 (² $J_{\text{CF}} = 31$), 83.0 (² $J_{\text{CF}} = 34$), 82.9, 45.2, 11.0	– 80.6, – 79.1, – 73.7, – 71.3		397.9
8	164.1, 119.6 (¹ $J_{\text{CF}} = 228$), 118.9 (¹ $J_{\text{CF}} = 289$), 93.2 (² $J_{\text{CF}} = 37$), 84.4 (² $J_{\text{CF}} = 35$)	– 80.6 (18F), – 79.7 (18F)		

^{a)} $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ als externer Standard. – ^{b)} 20–25 Hz Halbwertsbreite. – ^{c)} 4 Hz Halbwertsbreite.

Charakteristisch für die ^{31}P -NMR-Spektren von **4** und **5** sind die starken Änderungen in den chemischen Verschiebungen, verglichen mit den Ausgangsverbindungen ($\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$ – 80.0 ppm, **4** + 89.3 ppm, $\text{P}(\text{CN})_3$ – 138.3 ppm, **5** + 139.7 ppm). Die Tieffeldverschiebung von + 139.7 ppm für **5** sowie das Ergebnis der Raman-Spektroskopie schließen das Isomere **5a** aus.



Jones und *Coskran*¹³⁾ geben für die Cyanphosphane $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PCN}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCN}$ mit + 122.4 und + 117.0 ppm Verschiebungen nach wesentlich höherem Feld an.

^{13}C -NMR-Spektren wurden nur für die phosphorfreien Verbindungen **6**, **7** und **8** aufgenommen. Die Septetts mit der jeweils größten Tieffeld-Verschiebung ordnen wir den $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Kohlenstoffatomen zu, die von zwei Sauerstoffatomen umgeben sind¹⁴⁾. Wird ein Sauerstoff durch Stickstoff oder Kohlenstoff ersetzt, erfolgt Resonanz bei höherem Feld. Die äquivalenten geminalen CF_3 -Kohlenstoffe ergeben Quartetts im erwarteten Bereich zwischen + 118 und + 112 ppm. Die C = N-Kohlenstoffe erscheinen für **6** bei 147.5, für **7** bei 158.3 und für **8** bei 164.1 ppm. Neben dem NCH_2CH_3 - und dem NCH_2CH_3 -Signal bei + 11.0 bzw. + 45.2 ppm erscheint im Spektrum von **7** ein Singulett bei 152.2 ppm, das wir dem zu Stickstoff α -ständigen Kohlenstoff der C = C-Doppelbindung zuordnen, sowie ein hochfeldverschobenes Singulett bei + 82.9 ppm für den zu Selen α -ständigen Kohlenstoff der C = C-Doppelbindung.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Lotto Niedersachsen* für die Förderung dieser Arbeit. E. E. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums sowie Herrn *Paul Seiler* (ETH Zürich) für die Hilfe bei der Tieftemperatur-Datensammlung.

Experimenteller Teil

^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz), TMS und CFCl_3 als interner Standard. – ^{13}C -, ^{77}Se -NMR-Spektren: Bruker AM-250 (62.9, 47.152 MHz), TMS als interner Standard, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ als externer Standard. – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP80SY (32.442 MHz), 85proz. H_3PO_4 als externer Standard. – IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735 B, Verreibungen in Nujol. – Massenspektren: Finnigan MAT 8230. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Reaktionen wurden in Glasdruckgefäßen durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen, gelöst in CH_3CN , wurden auf -180°C gekühlt und Hexafluoraceton (HFA) einkondensiert. Anschließend wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Lösungsmittel und Reaktionsgefäße wurden nach üblichen Methoden getrocknet.

{[2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden](amino)(trifluormethyl){2,2,2-trifluor-1-[[2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden]amino]-1-(trifluormethyl)ethoxy}-phosphan (**4**): 1.52 g (10.0 mmol) **1**, 0.1 g (1.0 mmol) NET_3 und 8.3 g (50 mmol) HFA wurden in 50 ml CH_3CN umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde unumgesetztes HFA abgezogen und die Mutterlauge vom unlöslichen Produkt dekantiert. Kristallisation aus $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ sowie Sublimation bei $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr ergaben 1.18 g (12%) reines **4** als farblose Kristalle. Schmp. $35 - 37^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 982$ (M^+ , 2%), 963 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 6), 913 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 5), 624 ($\text{M}^+ - \text{CN}$

– 2 HFA, 4), 508 ((CF₃)₂CNC · 2 HFA, 100) und weitere Bruchstücke. – IR: 1790 st (C=N), 1310 st, 1280 st, 1260 st, 1250 sst, 1200 m, 1180 m, 1140 st, 1115 m, 1085 m, 985 st cm⁻¹.

C₁₈F₃₃N₂O₅P (982.1) Ber. C 22.01 F 63.83 P 3.15 Gef. C 22.1 F 63.4 P 3.7

{[2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden]amido}phosphorigsäure-bis[1-cyan-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethylester] (**5**): 2.2 g (20.0 mmol) **2**, 0.1 g (1.0 mmol) NEt₃ und 13.3 g (80 mmol) HFA wurden in 50 ml CH₃CN zur Reaktion gebracht und wie bei **4** aufgearbeitet. Ausb. 1.4 g (9%) farblose Kristalle, Schmp. 32–34°C. – MS: *m/e* = 772.9244 Peakmatchwert für M⁺ (9%) (Abweichung 0.2 mmu), 754 (M⁺ – F, 30), 597 (M⁺ – NCC(CF₃)₂, 88), 581 (M⁺ – CN – HFA, 25) und weitere Bruchstücke. – IR: 2265 s (C≡N), 1760 st (C=N), 1305 st, 1295 m, 1250 br st, 1150 m, 1130 m, 1115 st, 1070 m, 1055 st, 985 m, 975 m, 915 m, 855 m, 805 m, 795 m, 730 m cm⁻¹. – Raman-Spektrum: 2262 (C≡N), 1761 cm⁻¹ (C=N).

C₁₅F₂₄N₃O₄P (772.9) Ber. C 23.31 F 58.99 N 5.44 P 4.01
Gef. C 23.9 F 58.6 N 5.5 P 3.7

Tris[2,2,2-trifluor-1-[[2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dioxolan-4-yliden]amino]-1-(trifluormethyl)]-antimonit (**6**): 2.0 g (10.0 mmol) **3**, 0.1 g (1.0 mmol) NEt₃ und 15 g (90 mmol) HFA wurden in 50 ml CH₃CN zur Reaktion gebracht. Zweimaliges Umkristallisieren aus C₂F₃Cl₃ ergab 5.8 g (34%) **6** als farblose Kristalle. Schmp. 129–130°C (Zers.). – MS: *m/e* = 1693 (M⁺, 2%), 1168.8216 Peakmatchwert für C₂₀F₃₆N₂O₆¹²¹Sb⁺ (Abweichung – 0.3 mmu), 1170.8230 Peakmatchwert für C₂₀F₃₆N₂O₆¹²³Sb⁺ (Abweichung 0.8 mmu), 1119 (M⁺ – C₁₀F₁₈NO₃, 100), 837 (M⁺ – CN – 5HFA, 40), 671 (M⁺ – CN – 6HFA, 56) und weitere Bruchstücke. – IR: 1760 st (C=N), 1300 st, 1250 br st, 1210 sh m, 1135 st, 1110 st, 1100 sh m, 1080 m, 995 sh m, 980 st, 720 cm⁻¹ m.

C₃₀F₃₄N₃O₉Sb (1693.0) Ber. C 21.27 F 60.56 Sb 7.19 Gef. C 20.5 F 59.3 Sb 9.5

[4-(Diethylamino)-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-3-furyl]-[2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-yl]-selenid (**7**): 2.95 g (22.6 mmol) Se(CN)₂, 0.45 g (4.5 mmol) NEt₃ und 11.3 g (68 mmol) HFA wurden in 80 ml CH₃CN zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 5 h bei 20°C gerührt und die rote Lösung i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mit 60 ml warmem Hexan aufgenommen, 1 h gerührt und von rotem Öl dekantiert. Nach erneutem Einengen i. Vak. wurde mit 10 ml heißem Methanol aufgenommen. Bei –30°C kristallisierten neben rotem Selen farblose Kristalle, die mehrmals umkristallisiert wurden. Ausb. 0.1 g (3%, bezogen auf NEt₃), Schmp. 105°C. – MS: *m/e* = 850 (M⁺, 14%), 831 (M⁺ – F, 10), 781 (M⁺ – CF₃, 1), 492 (M⁺ – CN – 2HFA, 48), 477 (M⁺ – CN – 2HFA – CH₃, 25), 463 (M⁺ – CN – 2HFA – C₂H₅, 16), 438 (M⁺ – C₁₂H₁₀F₁₂NO, 1), 423 (M⁺ – CN – 2HFA – CF₃, 5), 69 (CF₃⁺, 100) und weitere Bruchstücke. – ¹H-NMR (CFCl₃): δ = 1.14 (t, 6H), 3.59 (q, 4H). – IR (Verreibung mit Kel-F-Öl): 3000 s, 2950 s, 1658 sh (C=N), 1650 st (C=N), 1588 st (C=C), 1280–1230 cm⁻¹ st.

Tris[2,2,4,4-tetrakis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-dioxazin-6-yl]-trithioarsenit (**8**): 2.5 g (10.0 mmol) As(NCS)₃, 0.1 g (1.0 mmol) NEt₃ und 9.7 g (60 mmol) HFA wurden in 50 ml CH₃CN zur Reaktion gebracht. Nach Auftauen und Abziehen von unumgesetztem HFA wurde filtriert und der Rückstand mit C₂F₃Cl₃ digeriert. **8** ging hierbei in Lösung, während ein gelbes, unlösliches Produkt zurückblieb. Abziehen des Lösungsmittels und zweimaliges Umkristallisieren aus C₆F₆ ergab 3.4 g (27%) **8** als farblose Kristalle. Schmp. 111–112°C (Zers.). – MS: *m/e* = 1245 (M⁺, <1%), 855 (M⁺ – SCN – 2HFA, 100), 629 (M⁺ – SCN – 3HFA – COS, 50), 523 (M⁺ – SCN – 4HFA, 10), 465 (M⁺ – 2SCN – 4HFA, 20) und weitere Bruchstücke. – IR: 1640 st (C=N), 1320 st, 1290 st, 1270 sst, 1230 sst, 1170 br st, 1080 m, 975 st, 875 m, 740 sh m, 725 m, 705 cm⁻¹ m.

C₂₁AsF₃₆N₃O₆S₃ (1245.3) Ber. C 20.25 As 6.01 F 54.92 Gef. C 20.4 As 5.9 F 56.6

Kristallstrukturanalysen von 4, 7 und 8

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten für die drei Strukturen wird in Tab. 5 gegeben. Intensitäten für 4 wurden wegen des niedrigen Schmelzpunktes (35–37°C) bei –175°C mit einem Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, die anderen zwei bei 19°C mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) wurde in allen drei Fällen verwendet. Für 7 und 8 wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt; für 4 war eine Korrektur unnötig.

Die Strukturen wurden mit Hilfe „Direkter Methoden“ und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen gelöst, obwohl die große thermische Bewegung der CF $_3$ -Gruppen für erhebliche

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 4.

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
F	2524(4)	2307(1)	3441(4)	17(1)*
C(1 ^m)	-12(16)	2332(4)	1406(15)	24(2)
O(1)	1237(10)	2204(2)	4608(9)	15(2)
C(2)	1509(16)	2541(3)	5863(14)	14(2)
N(3)	2039(13)	3038(3)	5485(11)	12(2)
C(4)	2382(16)	3434(3)	6309(14)	14(2)
O(5)	2310(11)	3540(2)	7738(9)	16(2)
C(6)	3203(15)	4017(3)	8339(13)	9(2)
O(7)	3445(10)	4262(2)	7053(9)	15(2)
C(8)	2894(15)	3928(3)	5683(13)	11(2)
C(21)	-804(15)	2566(3)	5775(13)	12(2)
C(22)	3238(16)	2326(4)	7555(14)	19(2)
C(61)	5385(18)	3949(4)	9913(15)	25(3)
C(62)	1553(16)	4330(3)	8771(14)	17(2)
C(81)	4888(17)	3886(4)	5385(15)	19(2)
C(82)	929(16)	4129(3)	4162(14)	16(2)
N(3')	3129(14)	1727(3)	3085(12)	14(2)
C(4')	3734(14)	1333(3)	3927(13)	7(2)
O(5')	3793(10)	1249(2)	5451(9)	16(2)
C(6')	4703(15)	777(3)	6044(13)	15(2)
O(7')	5023(10)	528(2)	4786(9)	16(2)
C(8')	4435(16)	847(3)	3434(14)	10(2)
C(61')	6830(18)	848(4)	7577(15)	27(3)
C(62')	3146(16)	463(4)	6484(15)	23(3)
C(81')	2494(16)	613(4)	1843(14)	16(2)
C(82')	6365(16)	924(3)	2996(15)	19(3)
F(1 ^m)	450(12)	2343(3)	145(10)	52(4)*
F(1 ^m a)	-1075(11)	2756(2)	1360(10)	48(4)*
F(1 ^m b)	-1341(9)	1946(2)	1177(9)	36(3)*
F(21)	-791(10)	2831(2)	7050(9)	29(3)*
F(21a)	-1511(10)	2105(2)	5844(10)	36(4)*
F(21b)	-2146(9)	2772(2)	4372(9)	35(3)*
F(22)	5046(10)	2292(2)	7404(9)	35(3)*
F(22a)	2703(10)	1865(2)	7807(9)	30(3)*
F(22b)	3559(10)	2607(2)	8837(9)	35(3)*
F(61)	5156(11)	3801(2)	11185(9)	39(3)*
F(61a)	6516(9)	3592(2)	9545(9)	32(3)*
F(61b)	6519(9)	4372(2)	10228(9)	28(3)*
F(62)	2564(10)	4737(2)	9610(9)	32(3)*
F(62a)	-69(10)	4462(2)	7380(9)	25(3)*
F(62b)	938(10)	4053(2)	9671(9)	33(3)*
F(81)	6557(10)	3723(2)	6645(9)	35(3)*
F(81a)	4490(9)	3573(2)	4082(8)	28(3)*
F(81b)	5330(10)	4339(2)	4902(10)	34(4)*
F(82)	-81(9)	4080(2)	4431(8)	20(3)*
F(82a)	539(10)	3882(2)	2797(8)	27(3)*
F(82b)	1137(10)	4615(2)	3926(9)	35(3)*
F(61c)	7984(10)	1208(2)	7344(9)	35(3)*
F(61d)	8028(9)	421(2)	7945(9)	33(3)*
F(61e)	6570(10)	964(2)	8929(9)	36(4)*
F(62c)	1429(9)	326(2)	5047(8)	19(3)*
F(62d)	2391(10)	729(2)	7340(8)	29(3)*
F(62e)	4034(10)	50(2)	7274(9)	29(3)*
F(81c)	2166(10)	851(2)	454(8)	35(3)*
F(81d)	705(9)	650(2)	2056(8)	22(3)*
F(81e)	2830(10)	130(2)	1708(9)	33(3)*
F(82c)	5972(10)	1259(2)	1835(9)	35(4)*
F(82d)	6909(9)	491(2)	2627(9)	28(3)*
F(82e)	8010(9)	1094(2)	4391(9)	31(3)*

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 7.

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Se	760(1)	5480(1)	7203(1)	49(1)*
O(1)	1417(1)	5157(3)	6901(3)	37(1)*
O(2)	1796(1)	4894(3)	7464(3)	40(1)*
N(2)	1827(1)	4873(3)	8394(3)	58(1)*
C(21)	1503(2)	5450(4)	8972(4)	97(3)*
C(22)	1608(3)	6437(4)	8883(5)	136(3)*
C(23)	2142(2)	4233(3)	8925(3)	72(2)*
C(24)	1856(2)	3425(4)	9315(5)	113(3)*
C(3)	2243(1)	4686(3)	6833(3)	47(1)*
C(31)	2396(2)	3643(4)	6747(4)	72(2)*
F(31)	2241(1)	3456(2)	5896(3)	117(2)*
F(32)	2768(1)	3413(2)	7288(3)	116(2)*
F(33)	2023(1)	3102(2)	6943(3)	105(2)*
C(32)	2698(2)	5305(4)	7042(4)	69(2)*
F(34)	2568(1)	6177(2)	7027(3)	106(1)*
F(35)	2910(1)	5132(3)	7834(2)	101(1)*
F(36)	3037(1)	5184(3)	6393(2)	113(2)*
O(4)	2092(1)	4956(2)	5935(2)	44(1)*
C(5)	1584(1)	5207(3)	5921(3)	41(1)*
C(51)	1768(2)	6209(3)	5521(4)	60(2)*
F(51)	1356(1)	6805(2)	6094(2)	98(1)*
F(52)	1811(1)	6280(2)	4730(2)	95(1)*
F(53)	1538(1)	4533(2)	4431(2)	102(1)*
C(52)	1328(2)	4542(3)	5243(3)	62(2)*
F(54)	1114(1)	6492(2)	5369(2)	90(1)*
F(55)	856(1)	4701(2)	5150(2)	110(1)*
F(56)	1365(1)	3687(2)	5566(2)	87(1)*
O(6)	491(1)	4280(3)	7376(3)	41(1)*
N(7)	721(1)	3529(2)	7412(2)	45(1)*
C(8)	437(2)	2699(3)	7458(3)	47(1)*
C(81)	688(2)	2038(3)	8148(4)	69(2)*
F(81)	1143(1)	1838(2)	7888(3)	103(1)*
F(82)	705(1)	2401(2)	8963(2)	91(1)*
F(83)	436(1)	1241(2)	8205(3)	107(1)*
C(82)	400(2)	2271(3)	6474(4)	73(2)*
F(84)	215(1)	2896(2)	5910(2)	94(1)*
F(85)	834(1)	2024(2)	6164(3)	110(2)*
F(86)	102(1)	1547(2)	6471(2)	111(1)*
O(9)	-61(1)	2781(2)	7776(2)	50(1)*
C(10)	-267(1)	3655(3)	7903(3)	48(1)*
C(11)	-785(2)	3627(4)	7455(4)	88(2)*
F(11)	-295(1)	3361(3)	6607(2)	129(2)*
F(12)	-995(1)	4445(2)	7488(3)	135(2)*
F(13)	-1066(1)	3037(2)	7917(3)	120(2)*
C(12)	-282(2)	3872(4)	8958(4)	76(2)*
F(14)	169(1)	4057(2)	9254(2)	104(1)*
F(15)	-454(1)	3168(2)	9421(2)	110(1)*
F(16)	-567(1)	4597(2)	9120(3)	132(2)*
O(11)	-12(1)	4379(2)	7469(2)	58(1)*

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 8.* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U	x	y	z	U	
As	5818(2)	2930(1)	3746(1)	67(1)*	F(23a)	9765(16)	1054(5)	3004(6)	192(7)*
S(1)	4214(5)	2953(1)	2814(2)	82(1)*	F(23b)	9673(11)	1456(4)	3842(5)	158(5)*
S(2)	3892(5)	2344(1)	4160(2)	79(1)*	F(23c)	9644(14)	1877(4)	3001(6)	185(6)*
S(3)	4386(5)	3646(1)	4138(2)	81(1)*	O(22)	6588(11)	927(3)	3480(4)	83(3)*
C(1)	5681(16)	3386(4)	2493(5)	72(5)*	C(24)	5427(19)	892(5)	3952(5)	81(5)*
O(11)	5294(12)	3475(3)	1915(4)	98(4)*	C(25)	4025(21)	435(5)	3791(7)	110(7)*
N(1)	6926(13)	3627(4)	2842(4)	78(4)*	F(25a)	3392(12)	495(3)	3219(4)	124(4)*
C(11)	8037(18)	3997(6)	2560(6)	92(6)*	F(25b)	2865(14)	409(3)	4193(5)	147(5)*
O(12)	7780(11)	4074(3)	1915(4)	91(4)*	F(25c)	5035(14)	-7(3)	3804(4)	138(4)*
C(12)	7925(44)	4513(8)	2876(8)	223(15)*	C(26)	6538(27)	829(8)	4580(8)	128(9)*
F(12a)	6303(31)	4669(6)	2793(7)	339(13)*	F(26a)	7215(16)	1293(4)	4757(4)	148(5)*
F(12b)	9502(33)	4772(7)	2650(6)	381(14)*	F(26b)	7746(16)	485(4)	4550(4)	182(6)*
F(12c)	8308(28)	4470(6)	3477(5)	285(11)*	F(26c)	5493(17)	667(4)	5039(5)	183(6)*
C(13)	10030(27)	3782(10)	2628(9)	192(12)*	C(3)	5812(14)	3609(4)	4804(5)	65(4)*
F(13a)	10459(14)	3709(7)	3192(6)	275(10)*	O(31)	5577(13)	4041(4)	5176(4)	111(4)*
F(13b)	9924(22)	3291(8)	2350(7)	321(11)*	N(3)	6798(14)	3261(4)	4904(4)	85(4)*
F(13c)	11144(17)	3935(12)	2249(10)	429(18)*	C(31)	7958(20)	3251(5)	5488(6)	101(6)*
C(14)	6370(23)	3815(6)	1584(6)	117(7)*	C(32)	10048(37)	3192(10)	5349(9)	216(13)*
C(15)	5026(31)	4288(8)	1339(12)	223(12)*	F(32a)	10012(21)	2715(5)	5038(6)	221(7)*
F(15a)	3736(20)	4067(8)	1024(7)	326(11)*	F(32b)	10842(19)	3124(9)	5864(8)	321(12)*
F(15b)	6161(29)	4526(13)	1004(19)	731(30)*	F(32c)	10346(16)	3544(6)	5015(7)	235(8)*
F(15c)	4427(32)	4500(8)	1879(17)	420(21)*	C(33)	7300(32)	2779(8)	5889(8)	158(10)*
C(16)	7711(46)	3476(9)	1037(10)	270(17)*	F(33a)	8042(27)	2754(5)	6424(6)	268(10)*
F(16a)	8008(25)	3071(6)	1469(10)	329(13)*	F(33b)	7240(23)	2331(4)	5599(6)	227(8)*
F(16b)	8507(39)	3766(12)	882(9)	562(21)*	F(33c)	5512(22)	2881(5)	5992(6)	233(8)*
F(16c)	5974(29)	3360(8)	699(6)	332(12)*	O(32)	7922(12)	3698(3)	5867(4)	95(4)*
C(2)	5088(17)	1812(4)	3837(5)	73(5)*	C(34)	6555(20)	4103(5)	5684(5)	95(6)*
O(21)	4263(10)	1344(3)	4009(3)	75(3)*	C(35)	8167(43)	4588(8)	5524(11)	171(13)*
N(2)	6405(13)	1877(4)	3507(4)	68(3)*	F(35a)	8510(23)	4433(6)	4901(6)	255(9)*
C(21)	7093(18)	1420(5)	3235(6)	89(6)*	F(35b)	9384(26)	4623(7)	5863(10)	276(11)*
C(22)	6342(20)	1408(6)	2517(6)	99(6)*	F(35c)	7084(27)	5010(5)	5463(10)	337(13)*
F(22a)	4562(12)	1423(3)	2521(3)	125(4)*	C(36)	5798(55)	4271(16)	6252(15)	311(24)*
F(22b)	6822(14)	978(4)	2256(4)	144(4)*	F(36a)	4559(26)	4591(7)	6135(7)	319(11)*
F(22c)	6826(15)	1831(4)	2222(4)	146(5)*	F(36b)	6940(30)	4444(7)	6673(6)	313(12)*
C(23)	9017(20)	1476(7)	3262(8)	114(7)*	F(36c)	4934(34)	3872(9)	6445(10)	300(13)*

Tab. 5. Datensammlung und Kristalldaten von 4, 7 und 8

Verbindung	4	7	8
Molekülformel	$\text{C}_{18}\text{F}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Se}$	$\text{C}_{21}\text{AsF}_{36}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$
M	982.1	925.2	1245.3
Raumgruppe	$P2_1$	$Pbca$	$P2_1/n$
a [pm]	698.2(2)	2700.5(5)	746.9(3)
b [pm]	2650.4(7)	1442.3(3)	2536.1(9)
c [pm]	896.2(2)	1446.6(3)	2147.3(14)
β [°]	116.77(2)	90	93.12(5)
V [nm ³]	1.481	5.634	4.061
Z	2	8	4
d_r [Mgm ⁻³]	2.203	2.181	2.036
μ [mm ⁻¹]	0.33	1.53	1.18
Anzahl der Reflexe:			
Gesammelt	2198	7316	6109
Unabhängig	2055	3665	5284
Beobachtet [$F > p\sigma(F)$]	1705	2845	3684
p	3	4	3
Max. 2θ [°]	46	45	45
R	0.070	0.044	0.105
R_w	0.047	0.042	0.104
g	0.0	0.0003	0.001
Anzahl der verfeinerten Parameter	407	448	628

Tab. 6. Bindungslängen (pm)* und Bindungswinkel (°) für 4

P-C(1'')	188,6(10)	P=O(1)	168,0(10)	C(1'')-P=O(1)	94,3(5)	C(1'')-P=N(3')	93,2(4)
P-N(3')	166,4(8)			O(1)-P=N(3')	102,8(5)	P=O(1)-N(3')	119,1(7)
O(1)-C(2)	138,1(13)	C(2)-N(3)	144,4(13)	O(1)-C(2)-N(3)	110,7(10)	O(1)-C(2)-C(21)	102,9(7)
C(2)-C(21)	158,3(17)	C(2)-C(22)	156,0(13)	N(3)-C(2)-C(21)	108,2(8)	O(1)-C(2)-C(22)	108,5(8)
N(3)-C(4)	124,4(13)	O(4)-O(5)	133,3(16)	N(3)-C(2)-C(22)	113,1(7)	C(21)-C(2)-C(22)	112,9(10)
C(4)-C(8)	152,9(15)	O(5)-O(6)	140,6(10)	C(2)-N(3)-C(4)	129,0(11)	N(3)-C(4)-O(5)	131,8(11)
C(6)-O(7)	139,8(16)	O(6)-C(6)-1	155,1(13)	N(3)-C(4)-C(8)	107,3(9)	C(6)-C(8)-C(81)	112,4(8)
O(6)-C(62)	157,5(17)	O(7)-C(8)	141,9(13)	C(4)-O(5)-C(6)	110,8(9)	O(5)-C(6)-O(7)	107,5(8)
O(8)-C(81)	153,9(19)	C(8)-C(82)	152,9(12)	O(5)-O(6)-C(61)	109,2(7)	O(7)-C(6)-C(61)	111,7(9)
N(3')-C(4')	124,7(11)	O(4')-O(5')	136,5(15)	O(5)-O(6)-C(62)	108,3(8)	O(7)-C(6)-C(62)	107,7(7)
C(4')-C(8')	151,3(14)	O(5')-C(6')	139,7(10)	C(61)-O(6)-C(62)	112,3(9)	C(6)-O(7)-C(8)	109,7(7)
O(6')-C(62')	140,8(15)	C(6')-C(81')	151,4(13)	C(4)-C(8)-C(7)	103,5(10)	C(6)-C(8)-C(81)	112,4(8)
C(6')-C(82')	155,4(18)	O(7')-C(8')	137,9(13)	O(7)-C(8)-C(81)	106,4(7)	C(4)-C(8)-C(82)	111,2(8)
C(8')-C(81')	158,5(12)	C(8')-C(82')	157,7(19)	O(7)-C(8)-C(82)	109,8(8)	C(81)-C(8)-C(82)	113,0(10)
				P=N(3')-C(4')	134,8(10)	N(3')-C(4')-O(5')	126,2(10)
				N(3')-C(4')-C(8')	127,1(11)	O(5')-C(4')-C(8')	108,6(8)
				C(4')-O(5')-C(6')	109,3(8)	O(5')-C(6')-C(61')	108,9(9)
				O(5')-C(6')-C(61')	109,0(7)	O(7')-C(6')-C(61')	109,9(9)
				O(5')-C(6')-C(62')	109,0(9)	O(7')-C(6')-C(62')	109,6(8)
				C(61')-C(6')-C(62')	110,5(10)	C(6')-O(7')-C(8')	109,0(7)
				C(4')-C(8)-C(81)	105,8(10)	C(6')-C(8)-C(81')	109,7(7)
				O(7')-C(8)-C(81')	110,3(8)	C(4')-C(8)-C(82')	112,8(8)
				O(7')-C(8)-C(82')	110,4(8)	C(81')-C(8)-C(82')	107,9(10)

* C-F-Abstände im Bereich 127,3 - 136,6 pm.

Tab. 7. Bindungslängen (pm)* und Bindungswinkel (°) für 7

Se-C(1)	188,6(4)	Se=C(6)	189,4(4)	C(1)-Se-C(6)	99,5(2)	Se-C(1)-C(2)	129,6(3)
O(1)-C(2)	136,1(5)	C(1)-C(5)	146,9(6)	Se-O(1)-C(5)	119,6(3)	C(2)-C(1)-C(5)	110,8(3)
C(2)-N(2)	134,9(6)	O(2)-C(3)	154,4(6)	O(1)-C(2)-N(2)	130,6(4)	C(1)-C(2)-C(3)	106,8(3)
N(2)-C(21)	146,8(7)	N(2)-C(23)	147,1(6)	N(2)-C(2)-C(3)	122,4(3)	C(2)-N(2)-C(21)	121,1(4)
O(21)-C(22)	145,8(8)	C(23)-C(24)	150,8(8)	C(2)-N(2)-C(23)	124,8(4)	C(21)-C(2)-C(23)	112,8(4)
C(3)-C(31)	136,4(7)	O(3)-C(32)	134,8(6)	N(2)-C(1)-C(2)	112,8(5)	N(2)-C(2)-C(24)	112,5(4)
C(3)-O(4)	141,6(5)			C(2)-C(3)-C(31)	116,1(4)	N(2)-C(2)-C(24)	113,1(4)
C(6)-N(7)	124,9(5)	C(6)-O(11)	137,2(5)	O(1)-C(3)-C(32)	111,1(4)	C(2)-C(3)-O(4)	105,3(3)
N(7)-C(8)	142,2(5)	C(8)-C(81)	153,7(6)	C(31)-C(3)-O(4)	105,5(3)	C(3)-C(3)-O(4)	104,4(3)
O(8)-O(82)	135,5(7)	C(8)-O(9)	142,8(5)	C(3)-O(4)-C(5)	111,1(3)	C(1)-C(3)-O(4)	105,5(3)
O(9)-O(10)	138,9(5)	C(10)-C(11)	154,2(6)	C(1)-C(5)-C(1)	113,0(3)	C(4)-C(5)-C(1)	105,6(3)
C(10)-C(12)	155,9(7)	O(10)-O(11)	139,9(5)	O(1)-C(5)-C(52)	116,2(3)	O(4)-C(5)-C(52)	106,5(3)
				C(51)-O(5)-O(52)	109,3(4)	Se-C(6)-N(7)	127,4(3)
				Se-C(6)-O(11)	107,3(3)	N(7)-C(6)-O(11)	125,3(3)
				C(6)-N(7)-O(8)	117,7(3)	N(7)-C(6)-C(81)	108,4(3)
				N(7)-C(8)-C(82)	109,1(3)	C(61)-C(8)-C(82)	112,1(4)
				N(7)-C(8)-O(9)	116,9(3)	C(81)-C(8)-O(9)	104,9(3)
				C(82)-C(8)-O(9)	105,4(3)	C(8)-C(81)-F(81)	111,3(4)
				O(9)-C(10)-O(11)	106,4(4)	F(81)-C(81)-F(82)	108,4(4)
				C(10)-C(10)-C(12)	113,1(4)	F(81)-C(81)-F(83)	107,7(4)
				C(11)-C(10)-O(11)	106,0(4)	C(8)-C(82)-F(84)	108,7(4)
				C(6)-O(11)-C(10)	116,9(3)	F(84)-C(82)-F(85)	108,4(4)
						F(84)-C(82)-F(86)	108,0(4)
						C(8)-O(9)-C(10)	119,6(3)
						O(9)-C(10)-C(12)	112,4(9)
						O(9)-C(10)-O(11)	115,0(3)
						C(12)-C(10)-O(11)	107,7(3)

* C-F-Abstände im Bereich 128,8 - 132,4 pm.

Tab. 8. Bindungslängen (pm)* und Bindungswinkel (°) für 8

As-S(1)	227,6(4)	As-S(2)	228,2(4)	S(1)-As-S(2)	92,7(1)	S(1)-As-S(3)	94,0(1)
As-S(3)	229,1(4)	S(1)-C(1)	172,1(12)	S(2)-As-S(3)	93,3(1)	As-S(1)-C(1)	93,0(4)
S(2)-O(2)	177,9(12)	S(3)-C(3)	173,9(11)	As-S(2)-C(2)	90,1(4)	As-S(3)-C(3)	89,0(4)
C(1)-O(11)	128,0(13)	C(1)-N(1)	131,2(14)	S(1)-C(1)-O(11)	112,6(8)	S(1)-C(1)-N(1)	121,1(8)
O(11)-C(14)	139,9(18)	N(1)-C(11)	140,9(17)	O(1)-C(1)-N(1)	126,0(11)	C(1)-O(11)-C(14)	119,7(10)
C(11)-O(12)	140,3(15)	C(11)-O(12)	147,9(25)	C(1)-N(1)-C(11)	118,7(9)	N(1)-C(1)-O(12)	117,7(10)
C(11)-C(13)	158,4(25)	O(12)-C(14)	140,2(18)	N(1)-C(11)-O(12)	110,1(14)	O(12)-C(1)-O(12)	108,7(12)
O(4)-C(15)	163,4(26)	C(14)-C(16)	180,1(31)	N(1)-C(11)-C(13)	107,7(13)	O(12)-C(1)-C(13)	102,5(11)
C(2)-C(21)	139,6(15)	C(2)-N(2)	125,5(16)	C(12)-C(11)-C(13)	109,8(17)	C(1)-O(12)-C(14)	119,6(10)
O(21)-C(24)	144,9(15)	N(2)-C(21)	140,8(16)	O(11)-C(14)-O(12)	117,9(10)	O(11)-C(14)-C(15)	104,4(10)
C(21)-C(22)	161,3(17)	O(21)-C(23)	144,2(20)	O(12)-C(14)-C(15)	106,4(12)	O(11)-C(14)-O(11)	113,1(13)
C(21)-O(22)	141,4(15)	O(22)-C(24)	137,3(16)	O(12)-C(14)-O(16)	97,2(14)	C(15)-C(14)-C(16)	119,6(14)
C(24)-C(25)	158,7(19)	C(23)-N(3)	116,3(14)	S(2)-C(2)-C(1)	105,7(8)	S(2)-C(2)-N(2)	123,0(8)
C(3)-O(31)	137,1(14)	C(3)-C(31)	148,6(16)	O(21)-C(2)-N(2)	129,3(10)	C(2)-C(21)-C(24)	117,2(9)
O(31)-C(34)	137,2(15)	N(3)-C(33)	148,6(16)	C(2)-N(2)-C(21)	116,1(10)	N(2)-C(21)-C(23)	107,2(10)
C(31)-C(32)	161,2(31)	O(31)-C(33)	156,9(24)	N(2)-C(21)-C(23)	106,7(11)	C(22)-C(21)-C(22)	109,5(12)
C(31)-O(32)	139,6(15)	O(32)-C(34)	139,0(16)	N(2)-C(21)-O(22)	117,8(10)	C(22)-C(21)-O(22)	104,6(10)
C(34)-C(35)	166,9(29)	C(34)-C(36)	150,8(38)	O(23)-C(21)-C(22)	111,0(11)	C(21)-C(22)-C(24)	121,6(9)
				O(21)-C(24)-O(22)	114,6(9)	O(21)-C(24)-C(25)	101,8(10)
				O(22)-C(24)-C(25)	108,8(10)	O(21)-O(24)-C(26)	107,6(11)
				O(22)-C(24)-O(26)	108,6(12)	C(25)-C(24)-C(26)	115,5(12)
				S(3)-C(3)-C(31)	110,1(9)	S(3)-C(3)-N(3)	123,1(9)
				C(3)-N(3)-C(31)	126,8(10)	C(3)-C(31)-C(36)	117,3(9)
				C(3)-N(3)-C(33)	120,1(10)	N(3)-C(31)-C(32)	111,7(12)
				N(3)-C(31)-C(33)	106,8(12)	C(32)-C(31)-C(33)	111,5(15)
				C(31)-C(31)-C(32)	116,8(10)	C(32)-C(31)-C(32)	103,5(13)
				C(31)-C(31)-O(32)	106,3(11)	C(31)-O(32)-C(34)	117,8(12)
				O(31)-C(34)-O(32)	120,3(10)	O(31)-C(34)-C(35)	117,8(12)
				O(32)-C(34)-C(35)	102,1(13)	O(31)-O(34)-C(36)	111,3(16)
				O(32)-C(34)-O(36)	107,3(16)	C(35)-C(34)-C(36)	107,0(19)

* C-F-Abstände im Bereich 117,3 - 142,9 pm.

Schwierigkeiten sorgte. Verfeinerung nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren mit allen Nicht-wasserstoffatomen anisotrop führte zu den R -Werten, die in Tab. 5 aufgeführt sind. Das Gewichtsschema betrug $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima. Die Atomparameter sowie die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2–4 und Tab. 6–8 zusammengestellt*).

- *) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 048, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 1) F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, *J. Org. Chem.* **33**, 3787 (1968). –
1b) A. N. Pudovik, G. V. Romanov und V. V. Volkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 1884 [Chem. Abstr. **98**, 54024 (1983)].
 - 2) H. W. Roesky, H. Djarrah, J. Lucas, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **95**, 1029 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1006 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1424.
 - 3) M. E. Hermes und R. A. Braun, *J. Org. Chem.* **31**, 2568 (1966).
 - 4) I. L. Knunyants, Yu. A. Cheburkov und V. V. Skokina, *Jzobret., Prom. Obratzsy, Tovarnye Znaki* **44**, 26 (1967) [Chem. Abstr. **69**, 43456 (1968)].
 - 5) D. B. Sowerby, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 205 (1961).
 - 6) P. G. Kirk und T. D. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2190.
 - 7) C. A. Wilkie und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **19**, 1499 (1980).
 - 8) H. A. Skinner, *Adv. Organomet. Chem.* **2**, 49 (1964).
 - 9) I. L. Knunyants, N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman und L. A. Simonyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **166**, 864 (1966) [Chem. Abstr. **64**, 15861 (1966)].
 - 10) W. J. Middleton, D. C. England und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32**, 948 (1967).
 - 11) E. Duff, D. R. Russel und S. Trippet, *Phosphorus* **4**, 203 (1974).
 - 12) H. W. Roesky, N. Homsy, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96**, 1002 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 1000 (1984).
 - 13) C. E. Jones und K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **10**, 1536 (1971).
 - 14) W. Bremser, B. Franke und H. Wagner, *Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim 1982.

[180/84]