

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-

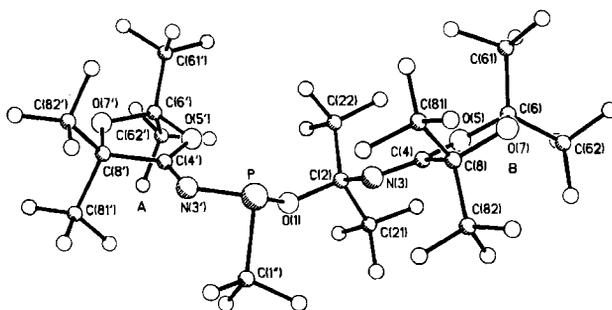
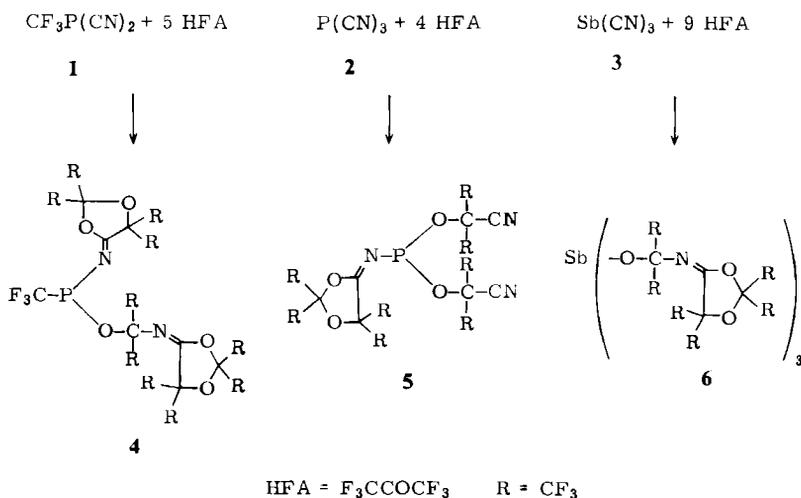
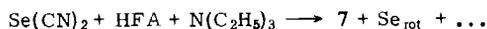


Abb. 1. Molekülstruktur von 4

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 $34,8^\circ$ 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.

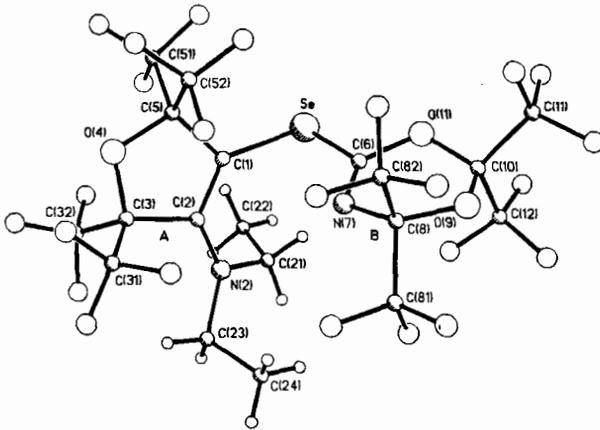


Abb. 2. Molekülstruktur von 7

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.

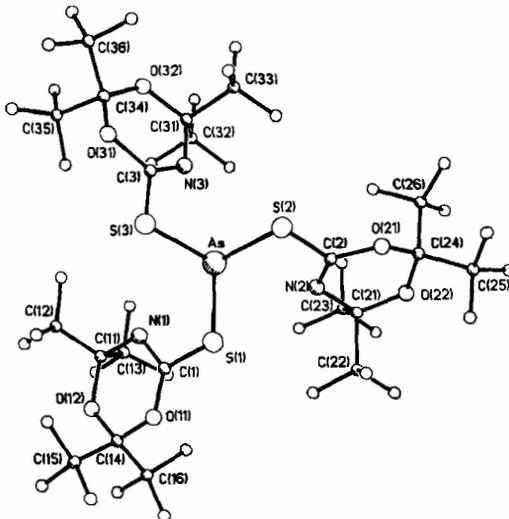
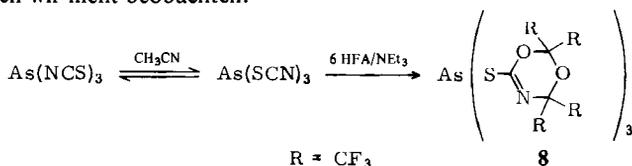


Abb. 3. Molekülstruktur von 8

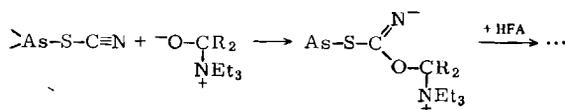
Unter ähnlich milden Bedingungen wie die Nitrile **1–3** reagiert auch das nach der Methode von *Sowerby*⁵⁾ in flüssigem SO₂ dargestellte As(NCS)₃ mit HFA/NEt₃. Neben einem gelben Polymeren, wie es für die Zersetzung von As(NCS)₃ beobachtet wird, isolierten wir **8** als einziges fluorhaltiges Produkt. Abb. 3 zeigt die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von **8**, einem Derivat des Arsen-trithiocyanats. 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 Einschlebung 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 Einschlebung 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-Dioxaphospholanen^{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} ⁶⁾. 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⁾.

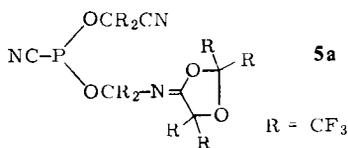
Die NMR-Daten (¹³C, ¹⁹F, ³¹P, ⁷⁷Se), Tab. 1, geben eindeutige Hinweise auf die Konstitution von **4–7**. In den ¹⁹F-NMR-Spektren werden für die CF_3 -Gruppen der eingebauten HFA-Moleküle mit einer Ausnahme breite Multipletts beobachtet (Halbwertsbreite 15–25 Hz). Das Singulett im Spektrum von **6** (Halbwertsbreite 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 CF₃-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)	9971(15)	25(3)
C(62)	1553(16)	4330(3)	8717(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)	-251(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)-P(1)	119,1(2)
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)-C(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(6)-C(8)-C(81)	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(6)-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(6')-C(8')	108,6(8)
				C(4')-O(5')-C(6')	109,3(8)	O(5')-C(6')-O(7')	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)	C(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(3)-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(11)
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)	C(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(2)-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(22)	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(23)	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(21)-C(21)-C(22)	111,0(11)	C(21)-O(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(34)	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]