

## Reaktionen von Hexafluoraceton mit Alkalicyanaten

Herbert W. Roesky\*, Joachim Lucas, Klaus Keller,  
Kaveripatnam S. Dhathathreyan, Mathias Noltemeyer  
und George M. Sheldrick

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

Eingegangen am 2. Juli 1984

NaSCN und KOCN reagieren mit Hexafluoraceton (HFA) im Molverhältnis 1 : 2 unter Abbau des Anions in einem Schritt zu den Hexafluorpropanimin-Derivaten  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NC}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$  (**2a**, **b**) ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ), wahrscheinlich über  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}^-$  als Zwischenstufe. Die Hydrolyse von **2a** in Gegenwart wäßriger Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung ergibt ein kristallines Hydrat der Zusammensetzung  $[(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^- \text{Ph}_4\text{P}^+$  (**3**). Im Kristall liegen dimere Dianionen vor, die über vier asymmetrische und zwei symmetrische Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpft sind. In einer unübersichtlichen Reaktion entsteht bei einem Reaktandenverhältnis KSCN/HFA von 1 : 1 die polycyclische Bisspiroverbindung **5**. Kaliumselenocyanat reagiert mit HFA unter C–Se-Bindungsspaltung und nachfolgender Bildung des  $\text{CF}_3$ -substituierten Oxazolidins **6**. Die Röntgenstrukturanalysen von **2a**, **3**, **5** und **6** werden mitgeteilt.

### Reactions of Hexafluoroacetone with Alkali Cyanates

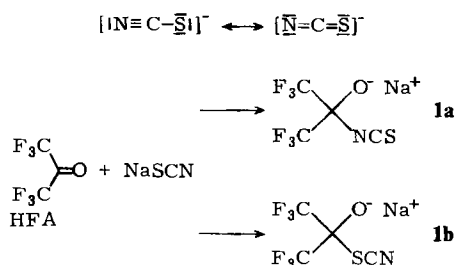
NaSCN and KOCN react with hexafluoroacetone (HFA) in a molar ratio of 1 : 2 in a one-step reaction to yield the hexafluoropropanimine derivatives  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NC}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$  (**2a**, **b**) ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ).  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}^-$  is a possible intermediate. Hydrolysis of **2a** in aqueous tetraphenylphosphonium chloride solution yields a crystalline hydrate of composition  $[(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]^- \text{Ph}_4\text{P}^+$  (**3**). In the solid state dimeric dianions are observed, which are connected via four asymmetrical and two symmetrical  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  bonds. Starting with a 1 : 1 KSCN/HFA stoichiometry the polycyclic bisspiro compound **5** is formed in a complex reaction. In the reaction of potassium selenocyanate with HFA the C–Se bond is cleaved and the  $\text{CF}_3$ -substituted oxazolidine **6** is formed. The X-ray structure analyses of **2a**, **3**, **5**, and **6** are reported.

Vor kurzem zeigten wir<sup>1)</sup>, daß die  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Dreifachbindungen in Thiocyanaten unter sehr milden Bedingungen mit zwei Molekülen Hexafluoraceton (HFA) unter Bildung von  $\text{CF}_3$ -substituierten 1,2,5-Dioxazin-Ringen  $-\text{S}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$  reagieren. So bilden sich aus  $\text{P}(\text{NCS})_3$  und  $\text{As}(\text{NCS})_3$  über das vorgelagerte Isomerisierungsgleichgewicht  $\text{E}(\text{NCS})_3 \rightleftharpoons \text{E}(\text{SCN})_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) bei  $-30^\circ\text{C}$  nur die Derivate der entsprechenden Thiocyanate<sup>1)</sup>. Ebenfalls unter Addition und Cyclisierung über die  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Dreifachbindung reagiert das Dithiocyan-Molekül  $(\text{SCN})_2$  mit HFA. Die S–S-Bindung wird überraschenderweise nicht gespalten<sup>2)</sup>. Bedingung für die beschriebenen Reaktionen mit HFA ist die Anwesenheit eines basischen Katalysators wie z. B. Triethylamin. Ohne Katalysator können mit  $(\text{SCN})_2$  und  $\text{As}(\text{NCS})_3$  keine fluorhaltigen Produkte isoliert werden. Mit  $\text{P}(\text{NCS})_3$  beobachten wir bei Raumtemperatur oxidative

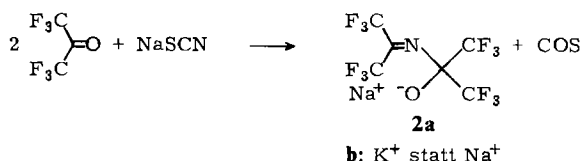
Addition von HFA am Phosphoratom. Unter Einbeziehung eines Isothiocyanat-Restes bildet sich ein bicyclisches Phosphoran<sup>3,4</sup>. Im Anschluß an die oben beschriebenen Reaktionen berichten wir über das Reaktionsverhalten der Nucleophile  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  und  $\text{NCSe}^-$  gegenüber HFA.

## Ergebnisse und Diskussion

Das Thiocyanat-Anion kann als ambidenten Nucleophil<sup>5,6</sup> durch die zwei dargestellten Resonanzstrukturen beschrieben werden. In nucleophilen Substitutionsreaktionen werden daher, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Thiocyanate, Isothiocyanate oder Gemische erhalten. Die Reaktion mit HFA, in Acetonitril als Lösungsmittel, verläuft unkatalsiert unter milden Bedingungen. Ein ionisches 1:1-Addukt der Konstitution **1a** oder **b** können wir nicht isolieren.



Statt dessen beobachten wir einen Abbau des Thiocyanat-Anions unter Bildung von **2a**, wenn HFA im Überschuß eingesetzt wird.



Bei **2a** handelt es sich um das Na-Salz des 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-[(hexafluoroisopropyliden)amino]-2-propanols, das hier in einem Reaktionsschritt zugänglich wird, während aus HFA und  $\text{NH}_3$  bzw. prim. oder sek. Aminen dargestellte Aminoalkohole nur durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$  zu den entsprechenden Iminen entwässert werden können<sup>7</sup>. Durch Umkristallisieren unter Zusatz von Dimethoxyethan (DME) erhielten wir von **2a** geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Abb. 1 zeigt, daß **2a** als Dimeres im Kristall vorliegt. Zwei Anionen sind über zwei Sauerstoffatome und zwei  $\text{Na}^+$ -Ionen miteinander verknüpft. Eine kristallographische zweizählige Drehachse geht durch die Mitte des von O(1), O(1'), Na und Na' aufgespannten Rhombus. Diese Drehachse liegt nahezu in der durch die Gerüstatome O(1), N, C(4), C(5) und C(6) der Anionen aufgespannten Ebene. Durch Chelatisierung mit je einem zweizähligen DME weisen die  $\text{Na}^+$ -Ionen verzerrt tetraedrische Koordination auf. Von den Bindungswinkeln und -längen sei der C=N-Doppelbindungsabstand mit

120.9(9) pm erwähnt. Für die Stammverbindung, Hexafluor-2-propanimin, ergeben Mikrowellenuntersuchungen einen C=N-Abstand von 129.4(2.9) pm<sup>8)</sup>.

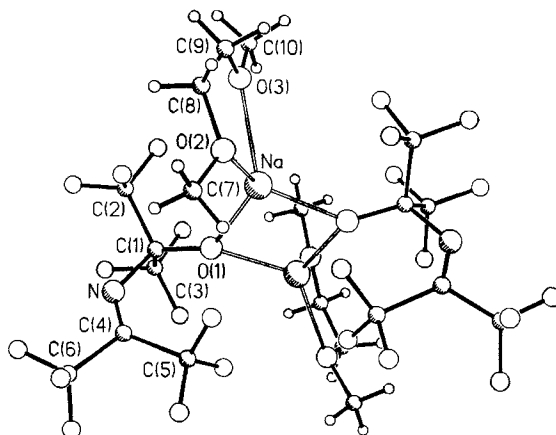
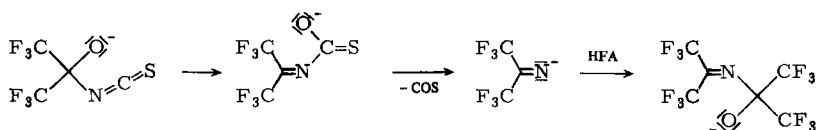


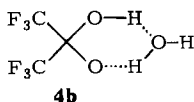
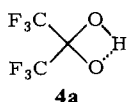
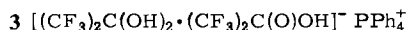
Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (zwei asymmetrische Einheiten)

Zur Erklärung des Reaktionsablaufes nehmen wir an, daß das primär gebildete ionische 1:1-Addukt zum substituierten Imin umlagert und anschließend COS abspaltet. Nucleophile Addition des resultierenden Imin-Anions an ein weiteres HFA-Molekül ergibt **2a**.



**2** ist unserer Meinung nach eine interessante Vorstufe, mit der in einem Schritt vier Trifluormethylgruppen übertragen werden können. Den gleichen Reaktionsverlauf beobachten wir bei der Umsetzung von KOCN mit HFA. Freigesetztes CO<sub>2</sub> konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Ausbeute des Kalium-Salzes **2b** beträgt 80%.

In wäßriger Lösung wird **2** erwartungsgemäß vollständig hydrolysiert. Führt man die Hydrolyse in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid durch, so scheiden sich nach einigen Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung **3** ab. Es ist ein Charakteristikum von fluorierten Alkoholen, daß sie in wäßriger Lösung wesentlich stärker



dissoziiert sind als die nicht fluorierten Verbindungen. Dabei werden neben dem induktiven Effekt auch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen oder die Bildung ringförmiger Assoziatete wie in **4a** und **b** zur Erklärung der gesteigerten Acidität herangezogen<sup>9)</sup>.

Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **3** konnten die Positionen der Wasserstoffe lokalisiert werden. Es liegen zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen vor.

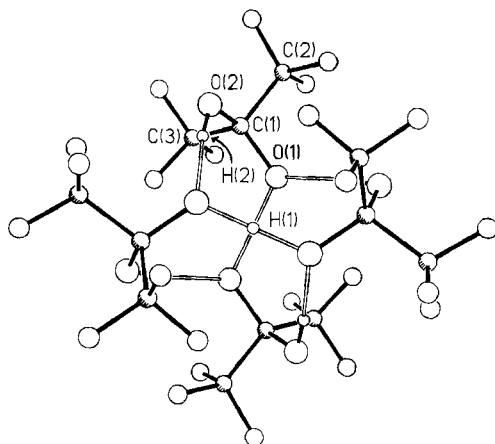


Abb. 2. Struktur des Anions von **3**

Das wesentliche Strukturmerkmal von **3** ist das dimere Dianion (Abb. 2). Die Tetraphenylphosphonium-Kationen sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet. Strukturen wie in **4a** oder **b** können wir im Festkörper somit nicht bestätigen. In Abb. 2 ist nur ein Satz von symmetrieunabhängigen Atomen numeriert, die restlichen Atome gehen aus diesen durch Drehung um die vierzählige Drehspiegelachse hervor. Neben zwei symmetrischen Wasserstoffbrücken, mit H(1) unterhalb und dem symmetrieäquivalenten H(1') oberhalb der Zeichenebene, liegen weitere vier unsymmetrische Wasserstoffbrücken vor.

1:1-Addukte vom Typ **1a** oder **b** können wir auch durch Variieren der Stöchiometrie nicht nachweisen. So beobachten wir sowohl bei äquimolaren Mengen wie auch bei einem Unterschub von HFA einen komplexen Reaktionsverlauf und können in 7proz. Ausbeute die kovalente Verbindung **5** in Form farbloser Kristalle isolieren<sup>10)</sup>. Elementaranalyse und hochauflösende Massenspektrometrie ergeben die molekulare Zusammensetzung zu  $(C_{22}F_{30}N_6S_6)$ . Die zur vollständigen Charakterisierung durchgeführte röntgenographische Strukturanalyse zeigt, daß **5** aus zwei identischen 1-Thia-4,6,9-triazaspiro[4.5]deca-3,6,9-trienen aufgebaut ist, die durch zwei Disulfidbrücken in 3,7'- und 3',7-Position miteinander verknüpft sind.

Die fünf- und sechsgliedrigen Ringe sind planar und über die Spirokohlenstoffe senkrecht zueinander verknüpft. Die S-S-Abstände in den Disulfidbrücken betragen 202.6(3) bzw. 202.7(3) pm. Diese sind nahezu gleich dem S-S-Abstand in dem Reaktionsprodukt aus  $(SCN)_2$  und HFA (202.0(2) pm)<sup>2)</sup>. Am Aufbau des Molekülgerüsts

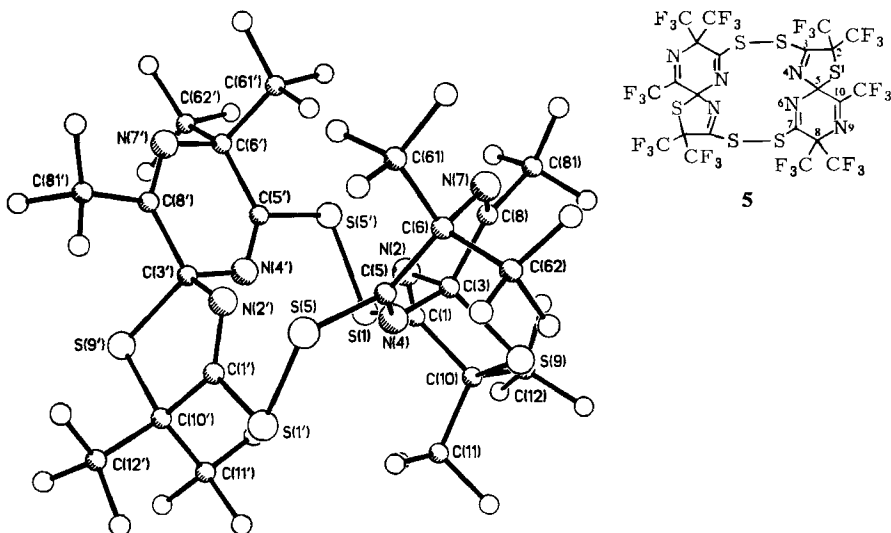
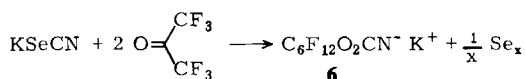


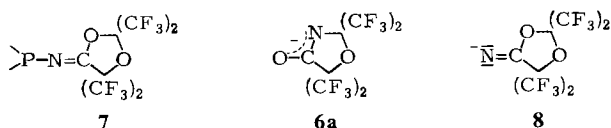
Abb. 3. Molekülstruktur von 5. Nur eine Komponente der ungeordneten  $\text{CF}_3$ -Gruppe C81 wird gezeigt

sind sechs SCN-Einheiten und sechs HFA-Fragmente beteiligt, wobei die Ketone vollständig desoxygeniert wurden. In zwei Fällen wurden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebrochen und  $\text{CF}_3$ -Gruppen abgespalten. Für eine C-C-Bindungsspaltung an HFA unter derartig milden Bedingungen gibt es bislang nur wenige Beispiele<sup>11-13</sup>.

Mit dem von Schwefel zu Selen zunehmenden metallischen Charakter wird die Element-Kohlenstoff-Bindung im  $\text{NCE}^-$ -Anion ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) labiler. So reagiert Kaliumselenocyanat mit HFA unter Abscheidung von elementarem Selen und Bildung des Salzes 6. Auch hier erhalten wir, wie bei 2, durch Kristallisieren unter Zusatz von DME gut ausgebildete farblose Kristalle.



Die Struktur von 6 kann mittels spektroskopischer Methoden nicht aufgeklärt werden. Einerseits beobachten wir in Reaktionen von HFA mit Nitrilen der V. Hauptgruppe wie  $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$  und  $\text{P}(\text{CN})_3$  das Strukturelement 7 mit exocyclischer C=N-Doppelbindung<sup>1</sup>, andererseits berichteten *Middleton* et al.<sup>14,15</sup> über die Reaktion von HFA mit NaCN, in der das Anion 6a durch eine Chapman-Umlagerung<sup>16</sup> aus dem instabilen Zwischenprodukt 8 entsteht.



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist die Struktur **6a** die wahrscheinlichere. Die Strukturbestimmung, speziell die Unterscheidung zwischen Stickstoff und Sauerstoff, wird durch die hohe thermische Bewegung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen sehr erschwert.

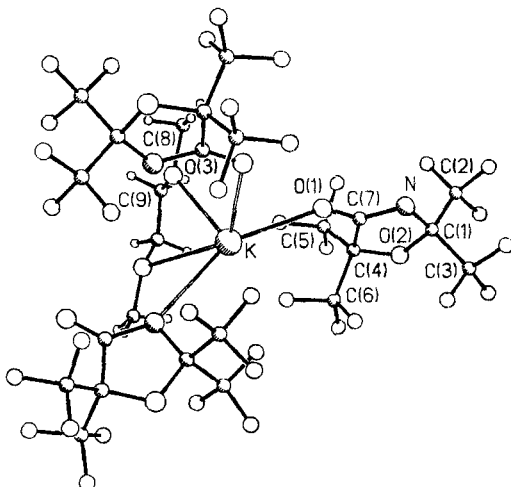


Abb. 4. Koordination von Kalium in **6**. Nur die symmetrieunabhängigen Atome sind nummeriert

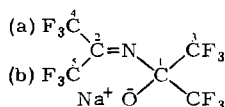
Im Gegensatz zu **2a** liegen im Kristall von **6** keine isolierten Dimeren vor. Das Kalium-Ion ist verzerrt fünffach koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei Ethersauerstoffe, die exocyclischen Sauerstoffe zweier Anionen sowie das Stickstoffatom eines dritten Anions gebildet. Eine weitere Koordination des Kalium-Ions wird durch die abschirmende Wirkung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen verhindert.

## Spektren

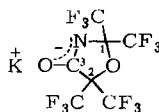
Die IR-Absorption der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung in **2a** liegt bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  und hat eine erstaunlich geringe Intensität. Für die drei unterschiedlichen  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen der polycyclischen Verbindung **5** beobachten wir zwei Absorptionen mittlerer Intensität bei  $1635$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

Die zwei Arten von Wasserstoffbrücken in **3** geben Anlaß zu zwei Absorptionen. Bei einer Messung in  $\text{KBr}$  absorbiert die symmetrische  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Gruppe bei  $3140$ , die asymmetrische bei  $3440\text{ cm}^{-1}$ .

Wertvolle Hinweise zur Strukturbestimmung von **2a** liefert die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Neben dem Septett des tetraedrischen Kohlenstoffes C-1 bei  $95.4\text{ ppm}$  beobachten wir bei  $142.7\text{ ppm}$  ein weiteres Septett, das eindeutig im Erwartungsbereich für Iminkohlenstoffe liegt<sup>17)</sup> (C-2). Die Absorptionen von C-3 – C-5 fallen bei  $122.3\text{ ppm}$  zusammen.



**2a**



**6a**

Die für C-1 in **6** zu erwartende Signalverbreiterung durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Stickstoffatoms können wir nicht beobachten. Dem von Stickstoff und Sauerstoff flankierten C-1 ordnen wir das Septett bei 101.6 ppm, C-2 das Septett bei 81.4 ppm zu<sup>18)</sup>. Das Resonanzsignal des trigonalen Kohlenstoffs C-3 liegt bei 166.9 ppm. Obwohl im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2a** für alle CF<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome nur ein Signal gefunden wird, zeigt die <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchung, daß die Inversion am Stickstoff bei Raumtemperatur gehindert ist. CF<sub>3</sub>(a) und CF<sub>3</sub>(b) sind nicht äquivalent, zeigen jedoch schon eine deutliche Signalverbreiterung. Die Energiebarriere ist niedriger als in dem von *Abel* und *Burton*<sup>19)</sup> dargestellten kovalenten Me<sub>3</sub>SnOC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in dem die CF<sub>3</sub>-Gruppen am Iminkohlenstoff bei Raumtemperatur scharfe Signale ergeben. Für die polycyclische Verbindung **5** finden wir im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum drei komplexe Multipletts mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:1, wobei die CF<sub>3</sub>-Gruppen am Iminkohlenstoff mit -65.0 ppm (CFCl<sub>3</sub> int.) die größte Tieffeldverschiebung aufweisen. Dagegen ist im planaren Anion von **6** die Fluor-Fluor-Kopplung mit <sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 5 Hz gut aufgelöst.

Tab. 1. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F-NMR-Daten von **2a**, **b**, **3**, **5** und **6** (δ in ppm, J in Hz)

	δ <sub>C</sub>	δ <sub>F</sub>
<b>2a</b> <sup>a)</sup>	95.4 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 28), 122.3 ( <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 297), 142.7 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 36)	-56.3 (3F), -69.7 (3F), -78.1 (6F)
<b>2b</b> <sup>a)</sup>	98.2 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 28), 124.3 ( <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 298), 144.1 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 36)	-56.0 (3F), -69.8 (3F), -78.8 (6F)
<b>3</b> <sup>b, d)</sup>	95.3 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 32), 124.4 ( <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 292)	-83.4
<b>5</b> <sup>c)</sup>		-65.0 (6F), -66.2 (12F), -69.2 (12F)
<b>6</b> <sup>b)</sup>	81.4 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 31), 101.6 ( <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 31), 121.9 ( <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 286), 122.5 ( <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 289), 166.9	-69.1 (6F) ( <sup>6</sup> J <sub>FF</sub> = 5), -74.8 (6F)

a) In DME. - b) In CH<sub>3</sub>CN. - c) In CFCl<sub>3</sub>. - d) δ<sub>H</sub> = 6.34 (3H), 7.73 (20H).

Nur **5** läßt sich massenspektroskopisch durch Elektronenstoßionisation untersuchen. Der Molekülpeak tritt mit einer relativen Intensität von 42% auf, und die Abspaltung einer CF<sub>3</sub>-Gruppe führt zum Basispeak. Der Peak mit *m/e* = 555 kann M/2 zugeordnet werden, da die S-S-Bindungen die niedrigsten Bindungsenergien im Molekül besitzen. Um **2** und **6** zu charakterisieren, wandten wir die „Fast Atom Bombardment“ (FAB) Ionisierungsmethode<sup>20,21)</sup> an. Im Spektrum von **2a** (negative FAB) treten neben dem Ion bei *m/e* = 164 ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=N) und 330 ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=NC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O) (22%) eine Vielzahl weiterer Bruchstücke auf. Für **6** erhalten wir dagegen ein sehr linienarmes Spektrum (negative FAB). Der Basispeak bei *m/e* = 358 ist dem Anion (A) von **6** zuzuordnen, bei *m/e* = 192 finden wir [A - HFA] (54%) und bei 755 einen Cluster aus zwei Anionen und einem Kation [2A + K] (44%). Erstaunlicherweise ist die Clusterbildung mit den Matrixmolekülen Glycerin weitgehend unterdrückt.

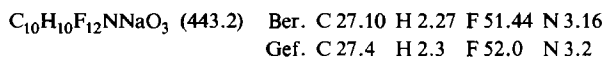
Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Land Niedersachsen*, K. S. D. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz), TMS und  $\text{CFCl}_3$  als interner Standard. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP80SY (10.15 Hz), TMS als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 735 B. – Massenspektren: Finnigan MAT 8230 (FAB-Matrix, Glycerin). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

*Allgemeine Vorschrift zu den Reaktionen mit Hexafluoracetone (HFA):* Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. 10 mmol Thio- bzw. Selenocyanat wurden jeweils in 25 ml Acetonitril in einem Glasdruckgefäß gelöst oder suspendiert. Es wurde auf  $-180^\circ\text{C}$  abgekühlt und die berechnete Menge HFA dazukondensiert. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde 24 h gerührt und zum Aufarbeiten alles Flüchtige i. Vak. abgezogen.

a) *Natrium-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-[(hexafluorisopropyliden)amino]-2-propanolat-1,2-Dimethoxyethan (2a):* 2.0 g (25 mmol)  $\text{NaSCN}$ , 8.3 g (50 mmol) HFA. Der feste Rückstand wird mit 10 ml kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DME}$  (20:1) umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (34%), farblose Kristalle. – IR (Nujol): 1700 s (C=N), 1305 st, 1230 sst, 1210 st, 1190 sst, 1150 m, 1135 m, 1085 m, 990 s, 970 st, 960 m, 860 s, 740 s,  $720\text{ cm}^{-1}$  m.

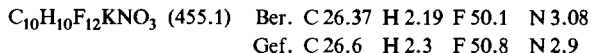


Tab. 2. Datensammlung und Kristalldaten

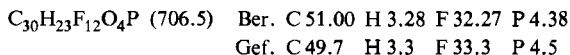
Verbindung	2a	3	5	6
Molekülformel	$\text{C}_6\text{F}_{12}\text{NNaO}$ $\cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]^+$ $[\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_{12}\text{O}_4]^-$	$\text{C}_{22}\text{F}_{30}\text{N}_6\text{S}_6$	$\text{C}_7\text{F}_{12}\text{KNO}_2$ $\cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
M	443.2	706.5	1110.6	442.2
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> [pm]	1948.7(5)	1257.9(2)	1921.2(4)	2009.3(5)
<i>b</i> [pm]	3969.0(10)	1257.9(2)	1146.2(3)	1057.2(3)
<i>c</i> [pm]	903.9(3)	3858.2(8)	1763.3(4)	1444.3(4)
$\beta$ [°]	90	90	109.21(2)	90
<i>U</i> [nm <sup>3</sup> ]	6.9911	6.1049	3.6667	3.0680
<i>Z</i>	16	8	4	8
$\rho$ ber [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.684	1.537	2.012	1.915
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.21	0.19	0.54	0.49
Kristallgröße [mm]	0.35 × 0.35 × 0.6	0.2 × 0.35 × 0.3	0.2 × 0.3 × 0.15	0.2 × 0.3 × 0.25
Anzahl der Reflexe				
Gesammelt	1698	3455	6685	2301
Unabhängig	1528	2529	4778	2001
Beobachtet	1221	1433	3837	1297
[ <i>F</i> > <i>Pσ</i> ( <i>F</i> )]				
<i>P</i>	2.5	4	3	2.5
Max. 2 $\Theta$ [°]	45	45	45	45
<i>R</i>	0.055	0.067	0.053	0.074
<i>R<sub>w</sub></i>	0.055	0.066	0.052	0.064
<i>g</i>	0.0005	0.0010	0.00063	0.0005
Anzahl der verfeinerten Parameter	249	218	605	238



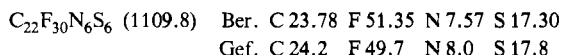
b) *Kalium-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-[(hexafluorisopropyliden)amino]-2-propanolat-1,2-Dimethoxyethan (2b)*: 2.0 g (25 mmol) KOCN, 8.3 g (50 mmol) HFA. Der feste Rückstand wird mit 10 ml kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DME}$  (20:1) umkristallisiert. Ausb. 9.0 g (80%), farblose Kristalle. – IR (Nujol): 1700 st (C=N), 1305 st, 1240 sst, 1200 sst, 1150 m, 1135 m, 1085 m, 970 st, 860 m, 740 m, 720  $\text{cm}^{-1}$  m.



c) *1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-propandiol-Tetraphenylphosphonium-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-hydroxy-2-propanolat (3)*: 1.5 g (3.4 mmol) **2a** werden in eine Lösung aus 1.25 g (3.4 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$  in 20 ml Wasser gegeben. Nach 48 h scheiden sich farblose Kristalle von **3** ab. Ausb. 0.30 g (12%). – IR (KBr): 3440 mbr, 3140 mbr, 1535 s, 1485 s, 1445 m, 1440 m, 1320 m, 1300 m, 1240 msh, 1200 sst, 1110 st, 1090 m, 1075 m, 970 m, 960 m, 735 m, 730  $\text{cm}^{-1}$  m.



d) *2,2,2',2',8,8',8',10,10'-Decakis(trifluormethyl)-3,7':7,3'-bisdithiobis-1-thia-4,6,9-triazaspiro-[4.5]deca-3,6,9-trien (5)*: 4.0 g (50 mmol) KSCN, 83 g (50 mmol) HFA, 100 ml Acetonitril. Nach 24 h wird der aus der braunschwarzen Reaktionslösung ausgefallene Feststoff abgetrennt, mit Acetonitril gewaschen und mit  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  aufgenommen. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wird mit Petrolether extrahiert, aus dem bei 0°C **5** in Form farbloser Kristalle ausfällt. Ausb. 0.65 g (7%), Schmp. 182–183°C. – IR (Nujol): 1635 (C=N) m, 1620 (C=N) m, 1355 m, 1280 st, 1260 st, 1240 st, 1230 st, 1215 st, 1180 st, 1170 st, 1110 m, 1060 m, 1000 msh, 980 st, 950 st, 880 s, 750 m, 730 msh, 725 m, 640  $\text{cm}^{-1}$  s.

Tab. 3a. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) für **2a**

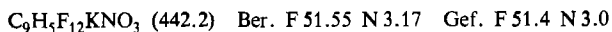
	x	y	z		x	y	z
Na	-757(1)	4848(1)	9461	F(51)	-126(3)	4621(1)	12477(7)
O(1)	316(2)	4631(1)	9575(5)	F(52)	596(4)	4477(2)	14135(6)
O(1)	546(3)	4320(1)	9346(8)	F(53)	949(2)	4733(1)	12225(6)
O(2)	28(4)	4125(2)	8365(10)	C(6)	718(5)	3874(3)	13036(13)
F(21)	-95(3)	4294(1)	7113(6)	F(61)	760(4)	3586(1)	12329(7)
F(22)	224(3)	3821(1)	7961(7)	F(62)	1260(4)	3909(2)	13850(8)
F(23)	-570(2)	4100(1)	9043(6)	F(63)	192(4)	3845(2)	13941(8)
O(3)	1273(4)	4326(2)	8667(10)	C(7)	-1809(6)	4458(3)	11809(12)
F(31)	1257(3)	4485(1)	7346(6)	O(8)	-2205(4)	4479(3)	9361(13)
F(32)	1531(2)	4029(1)	8376(7)	C(9)	-2165(5)	4602(4)	7972(13)
F(33)	1699(2)	4496(1)	9473(7)	C(10)	-1412(7)	4763(3)	5996(11)
N	631(2)	4091(1)	10614(6)	O(2)	-1772(3)	4611(1)	10431(7)
C(4)	601(3)	4159(2)	11916(8)	O(3)	-1528(3)	4710(1)	7508(7)
O(5)	498(5)	4512(2)	12716(9)				

Tab. 3b. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **2a**

Na-O(1)	226.5(5)	Na-O(1')	224.3(4)	O(1)-Na-O(1')	89.7(1)	Na-O(1)-C(1)	131.2(3)
O(1)-C(1)	132.9(6)	O(1)-Na"	224.3(4)	Na-O(1)-Na"	90.0(1)	C(1)-O(1)-Na"	136.0(3)
C(1)-C(2)	154.9(10)	C(1)-C(3)	154.3(10)	O(1)-C(1)-C(2)	109.3(5)	O(1)-C(1)-C(3)	110.8(5)
C(1)-N	147.1(8)	N-C(4)	120.9(9)	C(2)-C(1)-C(3)	112.2(6)	O(1)-C(1)-N	119.3(6)
C(4)-C(5)	158.9(11)	O(4)-C(6)	153.6(13)	C(2)-C(1)-N	102.3(5)	C(3)-C(1)-N	102.5(5)
C(8)-C(9)	135.0(17)	C(1)-O(2)	138.6(12)	C(1)-N-C(4)	127.9(5)	N-C(4)-C(5)	130.2(6)
C(9)-O(3)	137.6(13)	O(2)-C(7)	138.8(13)	N-C(4)-C(6)	118.0(7)	C(5)-C(4)-C(6)	111.6(7)
O(3)-C(10)	140.2(11)			C(9)-C(8)-O(2)	118.5(9)	C(8)-C(9)-O(3)	116.6(9)
				C(7)-O(2)-C(8)	115.4(8)	C(9)-O(3)-C(10)	119.3(8)

e) *Kalium-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-oxazol- $\frac{1}{2}$ ,1,2-Dimethoxyethan (6a)*: 3.6 g (25 mmol) KSeCN, 8.3 g (50 mmol) HFA. Der Feststoff wird direkt wie in a) umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (11%), farblose Kristalle. – IR (Nujol): 1660 st, 1320 m, 1300 m, 1280 m,

1270 m, 1250 m, 1225 st, 1200 st, 1165 st, 1125 s, 1110 m, 1075 m, 1030 m, 970 m, 965 st, 855 s, 840 m, 745 m, 725 m, 715 cm<sup>-1</sup> st.



Tab. 4a. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) für 3

	x	y	z		x	y	z
P(1)	5000	2500	369(1)	O(1)	-183(4)	4276(4)	869(1)
O(11)	3849(4)	2524(4)	92(1)	O(1)	424(2)	3384(2)	887(1)
O(12)	2985(4)	3179(4)	166(1)	O(2)	-676(3)	4576(3)	1177(1)
O(13)	2117(4)	3146(4)	-52(2)	O(2)	569(5)	5211(4)	777(2)
O(14)	2097(4)	2512(4)	-335(2)	F(1)	54(3)	6147(2)	773(1)
O(15)	2951(4)	1860(5)	-410(2)	F(2)	1006(3)	5094(3)	470(1)
O(16)	3824(4)	1873(4)	-197(1)	F(3)	1336(3)	5311(3)	1005(1)
O(21)	5025(4)	3652(4)	644(1)	O(3)	-1048(5)	4132(4)	595(2)
O(22)	5739(4)	4476(4)	586(1)	F(4)	-1627(3)	5022(3)	552(1)
O(23)	5725(4)	5345(4)	802(2)	F(5)	-1731(3)	3389(2)	691(1)
O(24)	5023(4)	5407(5)	1070(2)	F(6)	-680(3)	3872(4)	291(1)
O(25)	4306(4)	4588(4)	1125(2)	H(1)	0	2500	892(22)
O(26)	4315(4)	3708(4)	913(1)	H(2)	-796(58)	4027(57)	1306(19)

Tab. 4b. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 3

P(1)-O(11)	180.0(5)	P(1)-O(21)	179.7(5)	O(11)-P(1)-O(21)	110.6(2)	O(11)-P(1)-O(11')	107.1(5)
P(1)-O(11')	180.1(5)	P(1)-O(21')	179.7(5)	O(11)-P(1)-O(11'')	110.5(2)	O(11)-P(1)-O(21')	110.5(2)
O(11)-O(12)	139.3(7)	O(11)-O(16)	138.2(7)	O(21)-P(1)-O(21')	107.6(3)	P(1)-O(11)-O(12)	121.0(4)
O(12)-O(13)	137.9(8)	O(13)-O(16)	135.3(8)	O(11)-O(11)-O(16)	119.1(4)	O(12)-O(11)-O(16)	119.9(5)
O(14)-O(15)	138.0(8)	O(15)-O(16)	137.2(8)	O(11)-O(12)-O(13)	118.3(5)	O(12)-O(13)-O(14)	121.6(5)
O(21)-O(22)	138.9(7)	O(21)-O(26)	137.1(7)	O(13)-O(14)-O(15)	120.2(5)	O(14)-O(15)-O(16)	119.4(4)
O(22)-O(23)	137.5(7)	O(23)-O(24)	136.1(8)	O(11)-O(16)-O(15)	120.5(5)	P(1)-O(21)-O(22)	121.2(4)
O(24)-O(25)	138.7(8)	O(25)-O(26)	137.6(8)	F(1)-O(21)-O(26)	118.5(4)	O(22)-O(21)-O(26)	120.3(4)
O(1)-O(1)	135.9(6)	O(1)-O(2)	139.4(6)	O(21)-O(22)-O(23)	119.1(5)	O(22)-O(23)-O(24)	120.9(5)
O(1)-O(2)	155.0(7)	O(1)-O(3)	152.8(8)	O(23)-O(24)-O(25)	119.8(5)	O(24)-O(23)-O(26)	120.0(5)
O(1)-H(1)	125.4(4)	O(2)-H(2)	86.4(72)	O(21)-O(26)-O(25)	119.8(5)	O(1)-O(1)-O(2)	115.3(4)
H(1)-O(1')	123.4(3)			O(1)-O(1)-O(2)	107.2(4)	O(2)-O(1)-O(2)	105.2(4)
				O(1)-O(1)-O(3)	109.8(4)	O(1)-O(1)-O(3)	107.8(4)
				O(2)-O(1)-O(3)	111.5(4)	O(1)-O(1)-H(1)	120.2(4)
				O(1)-O(2)-H(2)	110.7(48)	O(1)-H(1)-O(1')	178.3(47)

Tab. 5a. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) für 5

	x	y	z		x	y	z
C(1)	1385(2)	9581(4)	6657(2)	S(1)	1535(1)	11071(1)	6517(1)
N(2)	1573(2)	8806(3)	6263(2)	S(1')	3756(1)	7272(1)	8210(1)
C(3)	1495(2)	7621(4)	6517(2)	C(1')	3859(2)	8498(4)	7653(2)
N(4)	2246(2)	7272(3)	6973(2)	N(2')	3598(2)	8513(3)	6893(2)
C(5)	2512(2)	6333(4)	6836(2)	O(3')	3668(2)	9635(4)	6539(2)
S(5)	3453(1)	3998(1)	7369(1)	H(4')	2953(2)	10178(3)	6341(2)
C(6)	2060(2)	5427(4)	6222(2)	O(5')	2588(2)	10459(4)	5636(3)
C(61)	2489(3)	4924(5)	3693(3)	S(5')	1677(1)	11045(1)	5428(1)
F(61)	3067(2)	4292(3)	6125(2)	O(6')	2847(2)	10259(4)	4912(2)
F(62)	2077(2)	4238(3)	5126(2)	O(61')	2325(3)	9414(6)	4305(3)
F(63)	2740(2)	5779(4)	5364(2)	F(61')	2567(2)	9174(6)	3703(2)
O(62)	1805(3)	4463(5)	6676(3)	F(62')	1657(2)	9854(4)	3983(2)
F(64)	2358(2)	3883(3)	7180(2)	F(63')	2274(2)	8447(3)	4679(2)
F(65)	1369(2)	3700(3)	6187(2)	O(62')	2933(3)	11459(5)	4539(3)
F(66)	1423(2)	4942(3)	7098(2)	F(64')	2287(3)	11980(4)	4224(2)
N(7)	1393(2)	5900(3)	5655(2)	F(65')	3363(3)	12127(4)	5077(3)
O(8)	1142(2)	6856(4)	5791(2)	F(66')	3211(2)	11329(3)	3949(2)
C(81)	427(3)	7224(6)	5134(3)	N(7')	3564(2)	9722(3)	5111(2)
F(81a)	-95(7)	6545(12)	5150(13)	C(8')	3920(2)	9438(4)	5819(3)
F(82a)	184(4)	8204(7)	5223(5)	C(81')	4654(3)	8847(5)	5908(3)
F(83a)	551(6)	7359(12)	4450(4)	F(81')	5177(2)	9684(4)	6011(3)
F(81)	225(6)	6540(12)	4577(7)	F(82')	4664(2)	8306(4)	5292(2)
F(82)	-93(7)	7272(25)	5395(8)	F(83')	4910(2)	8220(4)	6550(2)
F(83)	491(7)	8228(11)	4893(9)	S(9')	4345(1)	10530(1)	7309(1)
S(9)	928(1)	7656(1)	7184(1)	O(10')	4280(2)	9572(4)	8108(2)
O(10)	1019(3)	9231(4)	7284(3)	O(11')	3851(3)	10194(5)	8595(3)
O(11)	1501(3)	9542(5)	8149(3)	F(11')	4212(2)	11122(3)	8968(2)
F(11)	2139(2)	8987(3)	8355(2)	F(12')	3195(2)	10532(3)	8123(2)
F(12)	1651(2)	10683(3)	8228(2)	F(13')	3745(2)	9489(3)	9148(2)
F(13)	1168(2)	9252(4)	8671(2)	O(12')	5058(3)	9248(5)	8634(3)
C(12)	242(3)	9771(5)	7070(4)	F(14')	5066(2)	8674(3)	9294(2)
F(14)	-151(2)	9231(4)	7459(2)	F(15')	5389(2)	8573(3)	8243(2)
F(15)	-115(2)	9692(3)	6293(2)	F(16')	5478(2)	10182(3)	8877(2)
F(16)	261(2)	10882(3)	7263(2)				

Tab. 5b. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 5

C(1)-N(2)	125,2(6)	C(1)-C(10)	154,6(7)	N(2)-C(1)-C(10)	119,7(4)	N(2)-C(1)-S(1)	121,3(4)
C(1)-S(1)	176,3(5)	N(2)-C(3)	145,3(6)	C(10)-C(1)-S(1)	119,0(3)	C(1)-N(2)-C(3)	114,5(6)
C(3)-N(4)	145,8(5)	C(3)-C(8)	151,5(6)	N(2)-C(3)-N(4)	104,1(3)	N(2)-C(3)-C(8)	110,1(5)
C(3)-S(1)	184,9(5)	N(4)-C(5)	154,8(6)	N(4)-C(3)-C(8)	113,3(4)	C(3)-C(3)-S(9)	108,5(3)
C(5)-S(1)	178,4(4)	C(5)-C(6)	154,4(6)	N(4)-C(3)-S(9)	109,7(3)	N(2)-C(3)-S(9)	110,9(3)
S(5)-S(1)	202,6(3)	C(6)-C(61)	154,4(8)	C(3)-N(4)-C(5)	121,6(3)	N(4)-C(5)-S(5)	119,5(3)
C(6)-C(62)	153,7(8)	C(6)-N(7)	144,7(5)	N(4)-C(5)-C(6)	122,9(3)	S(5)-C(5)-C(6)	117,6(3)
N(7)-C(8)	125,1(6)	C(8)-C(81)	153,6(6)	C(5)-S(5)-S(1)	103,2(2)	C(5)-C(6)-C(61)	112,7(4)
S(9)-C(10)	181,7(5)	C(10)-C(11)	154,3(6)	C(5)-C(6)-C(62)	108,7(4)	C(61)-C(6)-C(62)	111,8(4)
C(10)-C(12)	154,4(8)	S(1)-S(5')	202,7(3)	C(5)-C(6)-N(7)	113,5(3)	C(61)-C(6)-N(7)	104,5(3)
S(1')-C(1')	176,2(5)	C(6)-N(7)	126,7(5)	C(6)-C(6)-N(7)	103,5(4)	C(6)-N(7)-C(8)	120,4(3)
C(1')-C(10')	154,5(6)	N(2')-C(3')	145,5(6)	C(3)-C(8)-N(7)	125,0(3)	C(3)-C(8)-C(81)	121,3(4)
C(3')-N(4')	144,3(6)	C(3')-C(8')	151,7(7)	N(7)-C(8)-C(81)	113,7(4)	C(3)-S(9)-C(10)	91,5(2)
C(3')-S(9')	185,0(4)	N(4')-C(5')	125,3(5)	C(1)-C(10)-S(9)	103,8(3)	C(1)-C(10)-C(11)	112,4(4)
C(5')-S(5')	179,6(5)	C(5')-C(6')	153,3(7)	S(9)-C(10)-C(11)	109,4(3)	C(1)-C(10)-C(12)	110,6(4)
C(6')-C(61')	154,3(7)	C(6')-C(62')	155,7(8)	S(9)-C(10)-C(12)	108,7(3)	C(11)-C(10)-C(12)	111,5(5)
C(6')-N(7')	144,1(6)	N(7')-C(8')	125,3(5)	C(1)-S(1)-S(5')	101,4(2)	S(5)-S(1')-C(1')	103,0(2)
C(8')-C(81')	152,5(8)	S(9')-C(10')	182,2(5)	S(1')-C(1')-N(2')	121,5(3)	S(1')-C(1')-C(10')	118,8(3)
C(10')-C(11')	154,7(8)	C(10')-C(12')	152,3(6)	N(2')-C(3')-N(4')	119,7(4)	C(1')-N(2')-C(3')	114,0(3)
				N(2')-C(3')-C(8')	105,6(4)	N(2')-C(3')-C(8')	109,1(4)
				N(4')-C(3')-C(8')	113,8(3)	N(4')-C(3')-S(9')	108,5(2)
				N(4')-C(3')-S(9')	108,7(3)	C(8')-C(3')-S(9')	110,9(3)
				C(3')-N(4')-C(5')	121,8(4)	N(4')-C(5')-S(5')	119,2(4)
				N(4')-C(5')-C(6')	124,1(4)	S(5')-C(5')-C(6')	116,6(3)
				S(1)-S(5')-C(5')	103,8(2)	C(5')-C(6')-C(61')	110,9(4)
				C(1')-C(6')-C(62')	109,1(4)	C(61')-C(6')-C(62')	113,4(4)
				C(5')-C(6')-N(7')	114,0(3)	C(61')-C(6')-N(7')	104,6(4)
				C(62')-C(6')-N(7')	104,8(4)	C(6')-N(7')-C(8')	121,3(4)
				C(3')-C(8')-N(7')	125,1(4)	C(3')-C(8')-C(81')	121,2(4)
				N(7')-C(8')-C(81')	113,7(4)	C(3')-S(9')-C(10')	91,3(2)
				C(1')-C(10')-S(9')	103,7(3)	C(1')-C(10')-C(11')	111,8(4)
				S(9')-C(10')-C(11')	109,7(4)	C(1')-C(10')-C(12')	111,3(4)
				S(9')-C(10')-C(12')	108,4(4)	C(11')-C(10')-C(12')	111,7(4)

Tab. 6a. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) für 6

	x	y	z		x	y	z
K	4546(1)	353(2)	1320(1)	F(33)	2247(2)	4560(5)	2921(4)
N	946(2)	3742(4)	3014(3)	C(4)	1385(3)	2480(6)	4201(4)
O(2)	1721(2)	2170(4)	3382(3)	C(5)	1028(4)	1302(7)	4569(4)
O(3)	4486(4)	2059(5)	3101(5)	F(51)	550(3)	971(4)	4001(4)
O(1)	531(2)	4050(4)	4475(3)	F(52)	729(3)	1499(5)	5351(3)
C(1)	1451(3)	2957(6)	2662(4)	F(53)	1424(3)	339(5)	4660(5)
C(2)	1187(5)	2083(8)	1915(5)	C(6)	1895(4)	2938(7)	4890(5)
F(21)	945(3)	2694(4)	1195(3)	F(61)	2147(3)	4019(5)	4674(4)
F(22)	1663(3)	1327(5)	1564(3)	F(62)	2387(3)	2126(5)	5004(3)
F(23)	721(3)	1338(5)	2208(3)	F(63)	1628(2)	3105(4)	5738(2)
C(3)	2046(4)	3767(8)	2289(5)	C(7)	900(3)	3525(5)	3908(4)
F(31)	1487(3)	4389(5)	1543(4)	C(8)	3890(5)	2087(10)	3621(8)
F(32)	2556(3)	3077(6)	2054(3)	C(9)	4689(6)	3140(7)	2716(7)

Tab. 6b. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 6

K-O(3')	278,1(8)	K-O(1')	274,3(5)	C(1)-N-C(7)	107,6(5)	C(1)-O(2)-C(4)	107,1(4)
K-O(1')	267,1(5)	N-C(1)	140,6(8)	C(8)-O(3)-C(9)	117,5(8)	N-C(1)-O(2)	110,6(5)
N-C(7)	131,5(7)	O(2)-C(1)	143,8(7)	N-O(1)-C(2)	111,4(6)	O(2)-C(1)-C(2)	107,1(5)
O(2)-C(4)	140,1(7)	O(3)-C(8)	141,3(13)	N-C(1)-C(3)	110,7(6)	O(2)-C(1)-C(3)	106,1(5)
O(3)-C(9)	133,4(10)	O(1)-C(7)	123,6(7)	C(2)-C(1)-C(3)	110,8(6)	O(2)-C(4)-C(5)	109,1(5)
C(1)-C(2)	151,6(10)	C(1)-C(3)	156,4(11)	O(2)-C(4)-C(6)	107,7(5)	C(5)-C(4)-C(6)	110,3(5)
C(4)-C(5)	153,1(10)	C(4)-C(6)	150,8(10)	O(2)-C(4)-C(7)	104,0(4)	C(5)-C(4)-C(7)	112,2(6)
C(4)-C(7)	153,3(8)	C(9)-C(9')	139,8(24)	C(6)-C(4)-C(7)	112,6(5)	N-C(7)-O(1)	127,9(5)
				N-C(7)-C(4)	110,7(5)	O(1)-C(7)-C(4)	121,4(5)
				O(3)-C(9)-C(9')	117,4(7)		

**Kristallstrukturanalysen** \*): Eine Zusammenfassung der Datensammelungsverfahren und der Kristalldaten für die vier Strukturen wird in Tab. 2 gegeben. Intensitäten wurden mittels einer Profilanalyse<sup>22)</sup> mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer und Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,069$  pm) vermessen.

Absorptionskorrekturen waren unnötig. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-

\*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51071, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Verfahren anisotrop verfeinert. In 3 wurden die zwei unabhängigen Wasserstoffatome, die Wasserstoffbrücken bilden, frei isotrop verfeinert; alle anderen Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells [C–H 96 pm,  $U(H) = 1.2 U(C)$ ] oder als starre Methylgruppen [C–H 96 pm,  $U(H) = 1.5 U(C)$ ] verfeinert. Das Gewichtsschema betrug:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$ . Die endgültigen  $R$ -Werte finden sich in Tab. 2. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima. Die Atomparameter sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3–6 zusammengefaßt.

- 1) H. W. Roesky, J. Lucas, K. L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **118**, 2396 (1985).
- 2) H. W. Roesky, N. K. Homsy, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **96**, 1002 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 1000 (1984).
- 3) J. Lucas, Dissertation, Univ. Frankfurt 1984.
- 4) E. Duff, S. Trippett und P. J. Whittle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 972.
- 5) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood und D. C. Iffland, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6269 (1955).
- 6) E. L. Wagner, J. Chem. Phys. **43**, 2728 (1965).
- 7) W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **30**, 1398 (1965).
- 8) R. L. Hilderbrandt, A. L. Anderson und S. P. Bauer, J. Phys. Chem. **74**, 1586 (1970).
- 9) W. J. Middleton und R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4948 (1964).
- 10) Siehe Lit.<sup>1)</sup>.
- 11) N. Ishikawa, T. Kitazume, K. Chiro und M. El-Said Mustafa, J. Fluorine Chem. **18**, 447 (1981).
- 12) J. Bergman und S. Bergman, Heterocycles **16**, 347 (1981).
- 13) K. Burger und F. Hein, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 853.
- 14) W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **32**, 951 (1967).
- 15) W. J. Middleton, D. Metzger und D. C. England, J. Org. Chem. **38**, 1751 (1973).
- 16) R. Roger und N. Neilson, Chem. Rev. **61**, 1990 (1961).
- 17) N. Walker, W. B. Fox, R. A. DeMarco und W. B. Moniz, J. Magn. Reson. **34**, 295 (1979).
- 18) W. Bremser, B. Franke und H. Wagner, Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- 19) E. W. Abel und C. A. Burton, J. Fluorine Chem. **14**, 105 (1979).
- 20) F. W. Röhlgen, Nachr. Chem. Techn. Lab. **31**, 174 (1983).
- 21) C. Javenaud und J. Eagles, Org. Mass Spectrom. **18**, 93 (1983).
- 22) W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).

[218/84]