

## Fluorsubstituierte 1,2-Thiazetan-3-on-1-oxide durch Reaktion von Bis(trifluormethyl)keten mit *N*-Sulfinylaminen

Ulrich Jäger, Michael Schwab und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 28. August 1985

Die 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxide **3a–e** werden durch Reaktion von Bis(trifluormethyl)keten (**1**) mit einigen *N*-Sulfinylaminen **2a–e** dargestellt. Unter Hydrolysebedingungen bilden sich die Amide der 3,3,3-Trifluor-2-(trifluormethyl)propionsäure **4a–e**, die auch aus **1** und den entsprechenden Aminen, insbesondere  $C_6F_5NH_2$  und  $CF_3NH_2$ , erhalten werden. **3e** erfährt eine unerwartete Thermolyse bei Raumtemperatur unter teilweiser Bildung von Trifluormethylisocyanat (**5**) und Bis(trifluormethyl)methylensulfoxid (**6**).

### Fluorine-substituted 1,2-Thiazetan-3-one 1-Oxides by Reaction of Bis(trifluoromethyl)ketene and *N*-Sulfinylamines

4,4-Bis(trifluoromethyl)-1,2-thiazetan-3-one 1-oxides **3a–e** are prepared by the reaction of bis(trifluoromethyl)ketene (**1**) with some *N*-sulfinylamines **2a–e**. Under hydrolytic conditions the amides of 3,3,3-trifluoro-2-(trifluoromethyl)propionic acid **4a–e** are formed, which are also obtained from **1** and the corresponding amines, especially  $C_6F_5NH_2$  and  $CF_3NH_2$ . **3e** undergoes an unexpected thermolysis at room temperature with partial formation of trifluoromethyl isocyanate (**5**) and bis(trifluoromethyl)methylene sulfoxide (**6**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über fluorierte Heterocumulene wie Ketene, Sulfine etc. interessiert uns deren Fähigkeit zu [2 + 2]-Cycloadditionen. Die Reaktion von Bis(trifluormethyl)keten (**1**)<sup>1,2</sup>, dem kleinsten perfluorierten und bei Raumtemperatur stabilen Ketene, mit verschiedenen *N*-Sulfinylaminen **2** führte nun zu den hydrolyseempfindlichen 1,2-Thiazetan-3-on-1-oxiden **3a–e**.

Eine ähnliche Reaktion wurde erstmalig von Kresze et al. 1962 beschrieben<sup>3</sup>. Sie setzten *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid mit Diphenylketen bei Raumtemperatur um und erhielten in guter Ausbeute das entsprechende Cycloaddukt. Im gleichen Jahr fanden Beecken und Korte<sup>4</sup>, daß die Reaktion nicht auf *N*-Sulfinylsulfonamide beschränkt ist. Sowohl verschiedene substituierte *N*-Sulfonylaniline als auch *N*-Sulfinylcyclohexylamin ließen sich mit Diphenylketen und Biphenylketen umsetzen. Auch sind die Reaktionen von *N*-Sulfinylaminen mit Ketene<sup>4,5,6</sup> sowie Arylacylketenen beschrieben worden<sup>7</sup>.

Die Umsetzung von **2a**<sup>8</sup> mit **1** läuft ohne Lösungsmittel bei  $-20^\circ C$  vollständig ab. Die Darstellung von **3b** aus **1** und **2b**<sup>9</sup> und von **3c** aus **1** und **2c**<sup>3</sup> bei Raumtemperatur gelingt in Chloroform als Lösungsmittel. Die Reaktion verläuft bei diesen Bedingungen glatt mit sehr guter Ausbeute.

Im Gegensatz zu den 1,2-Thiazetan-3-on-1-oxiden **3a–c** lassen sich die entsprechenden Verbindungen **3d, e** nicht ohne weiteres aus den Edukten **1** und **2d, e**



Rest am N-Atom ist, umso mehr verschiebt sich die Absorption in den kurzwelligen Bereich. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum geben die beiden Trifluormethylgruppen zwei Quartetts. Die Nichtäquivalenz der  $\text{CF}_3$ -Gruppen wird durch den Anisotropieeffekt der benachbarten SO-Gruppe hervorgerufen.

## Hydrolyse

Die Verbindung **3e** ist neben ihrer thermischen Labilität extrem hydrolyseempfindlich. Bereits durch Luftfeuchtigkeit wird sie quantitativ hydrolysiert. Die NMR-Spektren deuten auf die Bildung von **4e**, ein bisher nicht bekanntes Amid der 3,3,3-Trifluor-2-(trifluormethyl)propionsäure hin. Um diesen Verlauf der Hydrolyse zu bestätigen, synthetisierten wir **4e** unabhängig durch Addition von Trifluormethylamin<sup>15)</sup> an **1**. Die Reaktion läuft bereits bei  $-20^\circ\text{C}$  glatt ab.

**3d** hydrolysiert fast ebenso schnell wie **3e**. Bereits nach 5 Minuten bildete sich das bisher unbekannte **4d**, das wir auch aus **1** und Pentafluoranilin erhalten konnten. **3a–c** setzten sich langsamer mit Wasser um. **3b** konnte sogar noch nach mehrtägigem Stehenlassen in  $[\text{D}_6]$ Aceton/Wasser-Gemisch nachgewiesen werden. Zur eindeutigen Charakterisierung wurden die Synthesen der bereits bekannten Amide **4a**<sup>16)</sup>, **4b**<sup>17)</sup> und **4c**<sup>18)</sup> nachvollzogen und die spektroskopischen Daten mit denen der Hydrolyseprodukte von **3a–c** in Übereinstimmung befunden. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser nimmt mit wachsendem Elektronenzug von R zu. Die Hydrolyse von **3a–e** verläuft einheitlich zum Säureamid.

## Thermische Spaltung und Oxidationen

Wie erwähnt, zerfällt **3e** bereits beim Erwärmen von  $-30^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur in zwei Richtungen unter Bildung von vier Spaltprodukten. **3a–d** sind dagegen bei Raumtemperatur stabil. Sie zersetzen sich jedoch bei dreistündigem Erhitzen auf  $120^\circ\text{C}$  in einer Glasampulle zu **1** und unidentifizierbaren polymeren Rückständen. Wir vermuten eine  $[2 + 2]$ -Cycloreversion zu den Edukten. Im Gegensatz zur Spaltung von **3e** konnten wir keine Isocyanate nachweisen. — Bei Versuchen, **3a–e** mit Trifluorperessigsäure zu 1,2-Thiazetan-3-on-1,1-dioxiden zu oxidieren, wurden noch nicht identifizierte Zersetzungsprodukte erhalten.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektroskopischen Messungen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten Sachmittel, die *BASF AG*, *Hoechst AG*, *Kali-Chemie AG* und die *Peroxid-Chemie* Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Jeol FX-90 Q,  $\text{CFCl}_3$  interner Standard,  $\delta$  (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach. — Massenspektren: 7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte und Siedepunkte unkorrigiert. — Die Hydrolyseversuche wurden in  $[\text{D}_6]$ Aceton durchgeführt und NMR-spektroskopisch überwacht.

**2-Methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxid (3a):** In einem 20-ml-Kolben mit Hahn werden bei  $-196^{\circ}\text{C}$  0.50 g (6.5 mmol) *N*-Sulfinylmethylamin (**2a**)<sup>8)</sup> und 1.6 g (9.0 mmol) Bis(trifluormethyl)keten (**1**) kondensiert. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers und Öffnen des Hahns läßt man unter Rühren langsam auf  $-20^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Bereits während des Auftauens setzt die Reaktion ein. Nach 30 min ist die Umsetzung beendet. Nach Entfernen des Kühlbades wird das überschüssige **1** i. Vak. abgezogen. Im Kolben bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die nach fraktioniertem Umkondensieren als analysenreines **3a** identifiziert wird. Ausb. 1.2 g (83%). — IR (KBr): 1778 vs, 1340 m, 1265 vs, sh, 1205 vs, 1165 s, 1104 m, 982 s, 931 m, 805 m, 744 m, 655 m, 585  $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -63.9$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.0$  Hz),  $-62.5$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.0$  Hz). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3$  (s). — MS (70 eV):  $m/z = 255$  ( $\text{M}^+$ , 10%), 227 (7), 159 (19), 77 (24), 76 (6), 69 (18), 64 (100), 56 (5), 50 (9), 49 (6), 48 (54), 32 (9), 29 (12), 28 (32).

$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (255.1) Ber. C 23.53 H 1.18 F 44.7 N 5.49 S 12.55

Gef. C 23.69 H 1.19 F 44.9 N 5.48 S 12.64

**2-Cyclohexyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxid (3b):** Zu 2.5 ml Chloroform in einer 20-ml-Glasampulle werden 1.45 g (10.0 mmol) *N*-Sulfinylcyclohexylamin (**2b**)<sup>9)</sup> pipettiert. Die Ampulle wird rasch auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und evakuiert. Anschließend werden 2.5 g (14.0 mmol) **1** einkondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und bei Raumtemp. 6 d geschüttelt. Dann werden die flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel und überschüssiges **1**) abgezogen. Als Rückstand bleibt ein weißer Kristallbrei, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Nach Sublimation ( $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar) Ausb. 2.8 g (86%), Schmp.  $31^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 2940 s, 2860 m, 1780 vs, 1450 m, 1370 w, 1265 vs, sh, 1205 vs, 1175 s, 1105 m, 982 s, 968 m, 892 w, 830 w, 741 w, 655 w, 558  $\text{cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -64.2$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz),  $-62.6$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 10:1 bei  $\delta = 1.6$  (m), 3.9 (m). — MS (70 eV):  $m/z = 323$  ( $\text{M}^+$ , 0.5%), 159 (13), 145 (6), 83 (100), 82 (29), 81 (36), 80 (6), 79 (5), 69 (14), 68 (9), 67 (13), 56 (9), 55 (46), 54 (14), 48 (8), 42 (10), 41 (30), 39 (12), 32 (9), 29 (12), 28 (13), 27 (10).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (323.3) Ber. C 37.16 H 3.43 F 35.3 N 4.33 S 9.92

Gef. C 37.28 H 3.54 F 35.5 N 4.47 S 9.97

**2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxid (3c):** Zu 2 ml Chloroform in einer 20-ml-Glasampulle werden 2.3 g (16.5 mmol) *N*-Sulfinylanilin (**2c**)<sup>9)</sup> pipettiert. Die Ampulle wird rasch auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und evakuiert. Anschließend werden 3.5 g (19.6 mmol) **1** einkondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und 4 d bei Raumtemp. geschüttelt. Die flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel und überschüssiges **1**) werden abgezogen. Als Rückstand bleibt eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit, die als analysenreines **3c** identifiziert wird. Ausb. 4.0 g (80%), Schmp.  $23^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3070 m, 1945 w, 1880 w, 1785 vs, sh, 1494 vs, 1456 s, 1350 s, 1150–1300 vs, 1100 m, 1078 s, 1057 vs, 1027 w, 980 vs, 958 s, 869 m, 754 s, 739 s, 686 m, 650 m, 620 m, 574 s, 552 w, 539 m, 500 s, 389  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -63.7$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz),  $-62.0$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5$  (m). — MS (70 eV):  $m/z = 317$  ( $\text{M}^+$ , 32%), 281 (10), 179 (9), 159 (12), 139 (100), 132 (6), 119 (14), 111 (26), 110 (10), 91 (25), 84 (16), 77 (19), 69 (43), 67 (14), 65 (14), 64 (30), 63 (16), 52 (6), 51 (16), 50 (6), 48 (10), 45 (20), 39 (16), 38 (10), 32 (5), 28 (15).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (317.2) Ber. C 37.85 H 1.57 F 35.9 N 4.41 S 10.09

Gef. C 37.95 H 1.66 F 35.7 N 4.50 S 10.13

**2-(Pentafluorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxid (3d):** Zu 1.3 g (5.6 mmol) Pentafluor-*N*-sulfinylanilin (**2d**)<sup>10)</sup> in einer Glasampulle gibt man zwei Tropfen

Triethylamin, kühlt rasch auf  $-196^{\circ}\text{C}$ , evakuiert, kondensiert 1.5 g (8.4 mmol) **1** ein, schmilzt die Ampulle ab und läßt unter Schütteln auf Raumtemp. auftauen. Es bildet sich sofort ein gelblicher Niederschlag. Man schüttelt noch über Nacht und zieht dann die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der feste Rückstand wird sublimiert ( $25^{\circ}\text{C}/10^{-1}$  mbar). Ausb. 1.3 g (57%), Schmp.  $70^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3240 m, 1810 vs, 1780 s, 1750 w, 1722 m, 1690 s, 1651 s, 1515 vs, sh, 1200–1350 vs, 1175 s, 1153 m, 1132 m, 1103 m, 1077 vs, 1028 m, 1005 vs, 975 s, 875 m, 860 m, 743 m, 722 m, 655 s, sh, 572 s, 569 s, 551 m, 539 m, 482 w, 453 w, 432 w, 380 m,  $345\text{ cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5 Signale im Verhältnis 2:1:2:3:3 bei  $\delta = -158.9$  (m,  $F_m$ ),  $-146.9$  (t,  $F_p$ ),  $-141.8$  (m,  $F_o$ ),  $-63.6$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $-62.1$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 407$  ( $\text{M}^+$ , 16%), 262 (16), 229 (100), 213 (9), 210 (11), 209 (26), 201 (36), 193 (8), 181 (23), 179 (10), 162 (10), 159 (36), 151 (17), 143 (6), 136 (8), 131 (33), 124 (6), 117 (18), 112 (7), 100 (13), 93 (15), 81 (7), 69 (71), 67 (5), 63 (9), 48 (17), 46 (12), 28 (15).

$\text{C}_{10}\text{F}_{11}\text{NO}_2\text{S}$  (407.1) Ber. C 29.51 F 51.3 N 3.44 S 7.88  
Gef. C 29.43 F 51.1 N 3.48 S 7.99

**2,4,4-Tris(trifluormethyl)-1,2-thiazetan-3-on-1-oxid (3e)**: In eine Glasampulle mit 2 ml Chloroform und 2 Tropfen Triethylamin kondensiert man bei  $-196^{\circ}\text{C}$  nacheinander 0.70 g (5.3 mmol) *N*-Sulfinyltrifluormethylamin (**2e**)<sup>11</sup> und 0.70 g (3.9 mmol) **1** und schmilzt die Ampulle ab. Man rührt 4 d bei  $-35^{\circ}\text{C}$  und zieht dann bei  $-30^{\circ}\text{C}$  das Lösungsmittel und noch vorhandene flüchtige Komponenten ab. Als Rückstand erhält man eine farblose Flüssigkeit, die als reines **3e** identifiziert wird. — IR (Gas): 1845 m, 1822 m, 1270 vs, 1235 s, 1165 m,  $987\text{ cm}^{-1}$  w. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3 Signale im Verhältnis 1:1:1 bei  $\delta = -63.5$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz),  $-61.8$  (q,  $J_{\text{FF}} = 7.3$  Hz),  $-58.0$  (s). — MS (70 eV):  $m/z = 309$  ( $\text{M}^+$ , 2%), 179 (11), 178 (100), 159 (48), 150 (19), 131 (12), 115 (10), 112 (24), 100 (12), 93 (8), 92 (11), 81 (7), 71 (5), 69 (76), 67 (11), 64 (36), 48 (36), 46 (12).

**3,3,3-Trifluor-*N*-(pentafluorphenyl)-2-(trifluormethyl)propionamid (4d)**: Zu 1.0 g (5.5 mmol) Pentafluoranilin in einer Glasampulle werden 2.7 ml Chloroform gegeben und bei  $-196^{\circ}\text{C}$  1.5 g (8.4 mmol) **1** aufkondensiert. Nach 20 h Schütteln bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem **1** abgepumpt. Der weiße Rückstand wird sublimiert ( $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar). Ausb. 1.9 g (96%), Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3250 s, 3090 m, 3053 m, 2980 m, 1728 s, 1695 vs, 1655 m, 1555 s, 1525 vs, 1510 vs, 1390 s, 1352 m, sh, 1328 m, 1293 s, 1245 vs, 1230 s, 1215 s, 1175 s, 1135 vs, 1108 vs, 1030 s, 1010 s, 975 s, 925 m, 876 s, 850 w, 740 w, 640 m, 620 m, 540 w,  $471\text{ cm}^{-1}$  m. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton): 4 Signale im Verhältnis 2:1:2:6 bei  $\delta = -163.7$  (m),  $-156.8$  (t),  $-145.4$  (m),  $-64.1$  (d,  $J_{\text{FH}} = 7.3$  Hz). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton): 2 Signale bei  $\delta = 5.0$  (sept,  $J_{\text{HF}} = 7.3$  Hz), 10.2 (breit, verschwindet bei  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe). — MS (70 eV):  $m/z = 361$  ( $\text{M}^+$ , 33%), 210 (17), 183 (100), 182 (16), 179 (25), 155 (24), 131 (5), 117 (8), 113 (6), 93 (6), 91 (23), 69 (38), 31 (6).

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_{11}\text{NO}$  (361.2) Ber. C 33.26 H 0.56 F 57.9 N 3.88  
Gef. C 33.54 H 0.62 F 57.9 N 3.96

**3,3,3-Trifluor-*N*,2-bis(trifluormethyl)propionamid (4e)**: In einen 20-ml-Kolben mit Hahn werden bei  $-196^{\circ}\text{C}$  0.50 g (2.8 mmol) **1** und 0.20 g (2.5 mmol) Trifluormethylamin<sup>15</sup> kondensiert. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers und Öffnen des Hahns läßt man auf  $-20^{\circ}\text{C}$  auftauen und rührt 4 h bei dieser Temperatur. Nach Abziehen von überschüssigem **1** bleibt das Produkt als weißer Feststoff zurück. Nach Vakuumsublimation ( $25^{\circ}\text{C}/0.5$  mbar) Ausb. 0.40 g (70%), Schmp.  $120^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 3270 s, sh, 3079 m, 2982 m, 1715 vs, 1560 vs, 1385 s, 1300 s, 1190–1270 vs, 1099 w, 1008 m, 925 vs, 895 w, 855 m, 830 m, 761 m, 739 s, 650 s, 622 m, 582 m, 537 m,  $484\text{ cm}^{-1}$  w. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril): 2 Signale im Ver-

hältnis 2:1 bei  $\delta = -63.9$  (d,  $J_{FH} = 7.3$  Hz),  $-57.8$  (d,  $J_{FH} = 3.0$  Hz, wird bei Zugabe von  $D_2O$  zu Singulett). —  $^1H$ -NMR ( $[D_3]$ Acetonitril): 2 Signale bei  $\delta = 4.3$  (sept,  $J_{HF} = 7.3$  Hz), 10.6 (breit, verschwindet bei  $D_2O$ -Zugabe). — MS (70 eV):  $m/z = 263$  ( $M^+$ , 6%), 179 (40), 113 (13), 112 (81), 92 (5), 91 (22), 69 (100), 66 (14).

$C_5H_2F_9NO$  (263.1) Ber. C 22.83 H 0.76 F 65.0 N 5.32

Gef. C 22.40 H 0.88 F 63.0 N 6.11

**4a–e** durch Hydrolyse von **3a–e**: 0.40 mmol **3a–e** werden in 0.5 ml  $[D_6]$ Aceton gelöst und die äquimolare Menge Wasser zugegeben. Die Bildung von **4a–e** wird durch Aufnahme der  $^{19}F$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren verfolgt. **4a**:  $^{19}F$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 1 Signal bei  $\delta = -64.8$  (d,  $J_{FH} = 7.8$  Hz). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 2 Signale bei  $\delta = 4.4$  (sept,  $J_{FH} = 7.8$  Hz), 8.2 (breit).

**4b**:  $^{19}F$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 1 Signal bei  $\delta = -64.2$  (d,  $J_{FH} = 7.3$  Hz). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 2 Signale bei  $\delta = 1.6$  (breit), 4.5 (sept.,  $J_{FH} = 7.3$  Hz).

**4c**:  $^{19}F$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 1 Signal bei  $\delta = -64.2$  (d,  $J_{FH} = 7.9$  Hz). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton/Wasser): 3 Signale bei  $\delta = 4.7$  (sept,  $J_{FH} = 7.9$  Hz), 7.6 (m), 10.4 (breit).

**4d** und **e**: siehe oben.

- <sup>1)</sup> I. L. Knunyants, Yu. A. Cherburkov und M. D. Bergamova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 1265.
- <sup>2)</sup> D. C. England und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5582 (1966).
- <sup>3)</sup> G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, *Angew. Chem.* **74**, 135 (1962).
- <sup>4)</sup> H. Beecken und F. Korte, *Tetrahedron* **18**, 1527 (1962).
- <sup>5)</sup> J. E. Semple und M. M. Joullie, *J. Org. Chem.* **43**, 3066 (1978).
- <sup>6)</sup> J. M. Bohan und M. M. Joullie, *J. Org. Chem.* **38**, 2652 (1973).
- <sup>7)</sup> L. Capuano, G. Urhahn und A. Willmes, *Chem. Ber.* **112**, 1012 (1979).
- <sup>8)</sup> A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **274**, 187 (1893).
- <sup>9)</sup> D. Klamann, Chr. Sass und M. Zelenka, *Chem. Ber.* **92**, 1910 (1959).
- <sup>10)</sup> O. Glemser, S. P. von Halasz und U. Biermann, *Inorg. Chem. Lett.* **4**, 591 (1968).
- <sup>11)</sup> M. Lustig, *Inorg. Chem.* **5**, 1317 (1966).
- <sup>12)</sup> H. W. Roesky und D. P. Babb, *Angew. Chem.* **81**, 494 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 510 (1969).
- <sup>13)</sup> D. C. England und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **35**, 3300 (1970).
- <sup>14)</sup> A. Elsässer und W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2141 (1983).
- <sup>15)</sup> G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **89**, 754 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 707 (1977).
- <sup>16)</sup> Z. E. Samoiloova, Yu. V. Zeifman und R. G. Kostyanovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1968**, 2621.
- <sup>17)</sup> Yu. A. Cherburkov, N. Mukhamadaliev, N. S. Mirzabekyants und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 1265.
- <sup>18)</sup> I. L. Knunyants, K. S. German und B. L. Dyatkin, *Izv. An. SSSR Otd. Khim. Nauk* **1956**, 1353.

[196/85]