

Sterische Hinderung der C–C-Rotation durch zwei SF₅-Gruppen

Rolf Gerhardt und Konrad Seppelt*

Freie Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33 (West)

Eingegangen am 7. Oktober 1988

Keywords: C–C Rotation / Sterical hindrance by SF₅ groups / Rotational barriers

Die Addition von SF₅Cl an SF₅CH=CF₂ ergibt Produkte, die zwei SF₅-Gruppen an einem Kohlenstoff tragen. In diesen kommt es zu einer starken Hinderung der Rotation um die C–C-Einfachbindung. Die höchste Rotationsbarriere wird mit 61.7 kJ mol⁻¹ gefunden, d.h. Rotationsisomere sind bei Raumtemperatur getrennt nachweisbar.

Während die Zahl organischer Verbindungen, die eine SF₅-Gruppe tragen, mittlerweile sehr groß ist, gibt es kaum Moleküle, die zwei SF₅-Gruppen an einem Kohlenstoffatom tragen. Verbindungen, die drei SF₅-Gruppen an einem Kohlenstoffatom besitzen, sind bis heute unbekannt. Die Gründe dafür sind offensichtlich: Wird der Syntheseweg so gewählt, daß die SF₅-Gruppen nacheinander eingeführt werden, so wird der Eintritt der zweiten SF₅-Gruppe durch die schon vorhandene sterisch stark behindert.

Der sterische Einfluß einer SF₅-Gruppe ist vermutlich größer als der einer *tert*-Butylgruppe, weil die Bindungswinkel innerhalb der Gruppe alle nahe 90° sind und demzufolge die fünf Fluoratome Winkeldeformationen großen Widerstand entgegensetzen. Nur die Drehung der ganzen Gruppe um die vierzählige Achse verbleibt als Ausweichmöglichkeit. Doch wird hierbei weniger Platz gewonnen als bei der Drehung der *tert*-Butylgruppe um die dreizählige Achse.

Der Grundkörper SF₆ selbst ist ein sterisch gespanntes Molekül, d.h. die Fluoratome durchdringen einander und machen dadurch die Inertheit der Verbindung aus. Benutzt man übliche bindende und nichtbindende Atomradien, kann man schätzen, daß erst beim SeF₆ die Fluoratome sich gerade nicht mehr behindern, während beim TeF₆ bereits genügend Platz für einen chemischen Angriff besteht.

Die erste Verbindung mit zwei SF₅-Gruppen an einem Kohlenstoffatom war CF₂(SF₅)₂, das erstmals in kleinen Mengen durch elektrochemische Fluorierung von CS₂ erhalten werden konnte¹⁾. Die sterische Beeinflussung der SF₅-Gruppen untereinander ist hier beträchtlich: In der Gasstruktur ist der Bindungswinkel SCS auf 124.4° aufgeweitet²⁾. Trotz der Erhöhung der CSF-Winkel von 90 auf 106° sind die Fluorkontakte zwischen beiden SF₅-Gruppen 255 pm kurz und damit deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 270 pm²⁾. Für chemische Reaktionen jedoch ist (SF₅)₂CF₂ wegen seiner Inertheit ungeeignet.

Die zweite Verbindung dieser Art, (SF₅)₂CH–CF₂Cl, entstand durch radikalische Addition von SF₅Cl an SF₅CH=CF₂³⁾. Der schon länger bekannte radikalische Mechanismus

Sterical Hindrance of the C–C Rotation by two SF₅ Groups

Addition of SF₅Cl to SF₅CH=CF₂ gives products carrying two SF₅ groups on one carbon atom. As a consequence, C–C single bond rotation is strongly hindered. The highest rotational barrier observed is 61.7 kJ mol⁻¹, rotational isomers are hence detectable at room temperature.

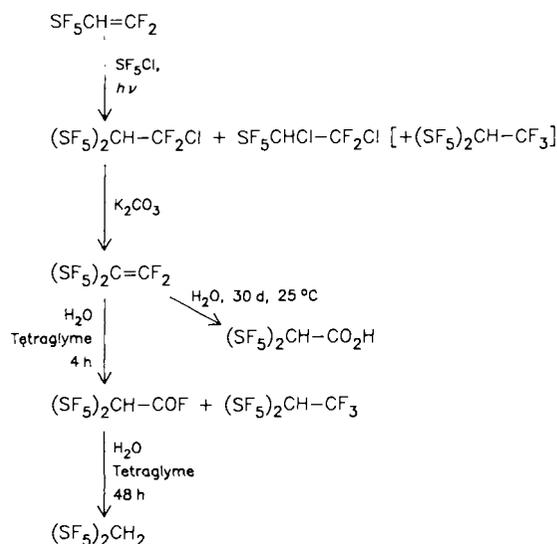
dieses Reaktionstyps erzwingt hier die Additionsrichtung⁴⁾. Das sterisch sicher günstigere Isomer SF₅CHCl–CF₂SF₅ wird bis zur Nachweisgrenze der ¹⁹F-Kernresonanz nicht beobachtet.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den strukturellen Fragen und chemischen Reaktionen dieser Verbindung. Ein kleiner Teil der Ergebnisse ist bereits in Form einer Kurzmitteilung veröffentlicht worden⁵⁾.

Ergebnisse

Die Reaktion von SF₅Cl mit SF₅CH=CF₂ ergibt erwartungsgemäß (SF₅)₂CH–CF₂Cl, wenn auch nur in schlechten Ausbeuten. Als ständiges Nebenprodukt wird SF₅CHCl–CF₂Cl gefunden. Wird die Reaktion im Gaszustand durchgeführt, erhält man in kleinen Mengen zusätzlich (SF₅)₂CH–CF₃.

Die HCl-Eliminierung aus (SF₅)₂CH–CF₂Cl zu (SF₅)₂C=CF₂ erfolgt in sehr guten Ausbeuten. Offensichtlich ist die Reaktion sterisch durch die Winkelerweiterung am Kohlenstoffatom begünstigt.



Wie aus dem Formelschema ersichtlich, ergibt die Hydrolyse des Olefins je nach Versuchsbedingungen verschiedene Produkte. Während $(SF_3)_2CH-CO_2H$, $(SF_3)_2CH-COF$ und $(SF_3)_2CH_2$ zu erwarten waren, ist das erneute Auftreten von $(SF_3)_2CH-CF_3$ nur durch Addition von intermediär gebildetem HF zu erklären. Alle beschriebenen Verbindungen sind stabile, farblose Flüssigkeiten, die den gängigen physikalischen Untersuchungen zugeführt werden können. Nur $(SF_3)_2CH-CO_2H$ ist ein Feststoff und neigt zur Decarboxylierung.

Wir beobachten bei $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$, $(SF_3)_2CH-CF_3$ und $(SF_3)_2CH-COF$ stark temperaturabhängige Kernresonanzspektren, bei $(SF_3)_2CH_2$ und $(SF_3)_2CH-CO_2H$ jedoch nicht. Damit ist eindeutig, daß einfrierbare Moleküldynamiken an den erstgenannten Verbindungen beobachtet werden.

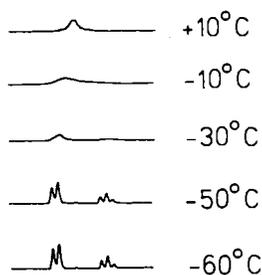


Abb. 1. ^{19}F -Kernresonanzspektren von $(SF_3)_2CH-CF_3$ bei verschiedenen Temperaturen, CF_3 -Teilspektren. Die SF_5 -Teilspektren sind nur geringfügig temperaturabhängig

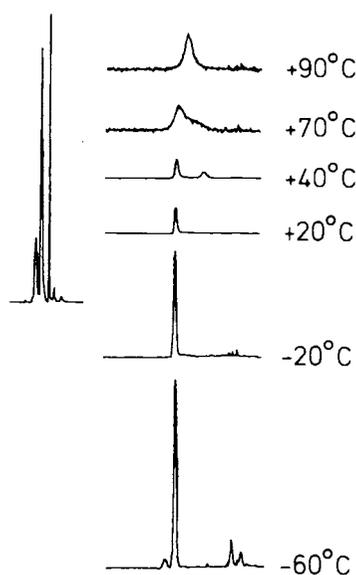


Abb. 2. ^{19}F -Kernresonanzspektren von $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$ bei verschiedenen Temperaturen, CF_2 -Teilspektren. Links: SF_5 -Teilspektrum bei $-20^\circ C$

Rotationshinderung um Einfachbindungen ist ein bekanntes Phänomen, auch wenn man sich nur auf Behinderung durch sterische Einflüsse beschränkt und die vielfältigen Möglichkeiten der Rotationshinderung durch verschiedenartige Ringschlüsse außer acht läßt. Es gibt darüber ausführliche Zusammenfassungen⁶. Die erste Rotationsbe-

hinderung wurde ebenfalls an einem fluorierten Ethan, $BrF_2C-CBrCl_2$ ⁷, beobachtet, und die erste Rotationshinderung einer CF_3 -Gruppe wurde 1968 nachgewiesen. Im ^{19}F -Kernresonanzspektrum von $CF_3-CCl_2CCl_2-CF_3$ spaltet das Signal der CF_3 -Gruppe bei Temperaturen bis zu $-150^\circ C$ in ein ABC-System auf⁸. Es ist nicht verwunderlich, daß diese Phänomene zuerst mittels ^{19}F -Kernresonanzmessungen gefunden wurden, weil deren große Spektralbreite dynamische Prozesse besonders leicht auflösbar macht. Diese Einschränkung gilt seit der routinemäßigen Verfügbarkeit von Hochfeld-Kernresonanzgeräten allerdings nicht mehr.

Potentialverlauf der C-C-Bindungsrotation in $(SF_3)_2CH-CF_3$, $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$ und $(SF_3)_2CH-COF$: Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß das ^{19}F -NMR-Signal der CF_3 -Gruppe von $(SF_3)_2CH-CF_3$, wie es auf Grund der Molekülsymmetrie zu erwarten ist, in ein AB_2 -System aufspaltet. Mit Hilfe der Koaleszenztemperatur errechnet sich eine freie Aktivierungsenergie von 44.7 kJ mol^{-1} . Dieser Wert ist deutlich größer, als er in verschiedenen Ethanen des Typs CF_3-CXY_2 ($X = CF_3, I, CCl_3, Y = F, Cl, Br, I, CF_3$) gefunden wird ($23.4-35.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁹. Der höchste uns bekannte Wert von 46.7 kJ mol^{-1} wurde für die Verbindung $CF_3-C(OCH_3)(C_6H_5)CON[CH(CH_3)_3]_2$ gefunden¹⁰.

Es wundert nicht, daß die freie Aktivierungsenergie der Rotation in $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$ noch größer ist als in $(SF_3)_2CH-CF_3$. Selbst bei Raumtemperatur werden die beiden Isomeren beobachtet, siehe Abb. 2. Der vollständige Potentialverlauf ist in Abb. 3 dargestellt. Es überrascht, daß das *meso*-Isomer thermodynamisch stabiler ist als das *d,l*-Isomer. Denn erstens ist im *meso*-Isomer das größere Chloratom zwischen die beiden SF_5 -Gruppen gezwängt, und zweitens sollte selbst bei gleicher Energie das *d,l*-Isomer aus statistischen Gründen mit 2:1 überwiegen. Aus der unterschiedlichen Höhe der Potentialmaxima ist aber ersichtlich, daß der Vorübergang des Chloratoms an einer SF_5 -Gruppe behinderter ist als der eines Fluoratoms.

Die Rotation der $-COF$ -Gruppe in $(SF_3)_2CH-COF$ ist sehr kompliziert. Zwölf ausgezeichnete Konformationen

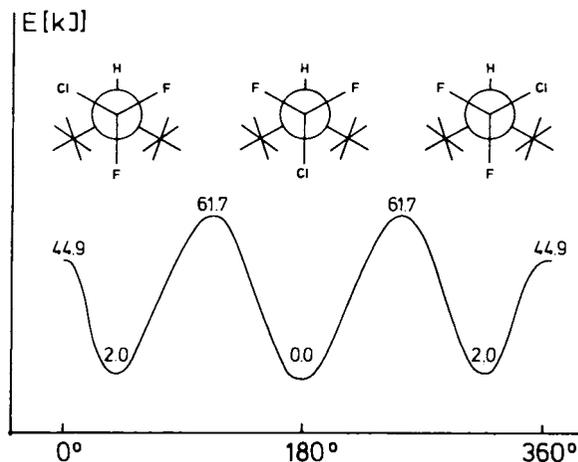


Abb. 3. Potential der Rotation um die C-C-Einfachbindung in $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$. Die Maxima und Minima sind berechnet, der Kurvenverlauf dazwischen wurde angenommen

sind in Betracht zu ziehen, von denen je die Hälfte als ekliptisch und als gestaffelt angesehen werden kann. Aus Symmetriegründen reduziert sich die Zahl auf vier verdeckte und drei gestaffelte Konformationen, s. Abb. 4. Wir nehmen an, daß die beiden beobachteten Isomere die Konformationen haben, in denen H mit O bzw. F nahezu oder ganz ekliptisch sind, also den je drei oberen und unteren Konformationen in Abb. 4 entsprechen.

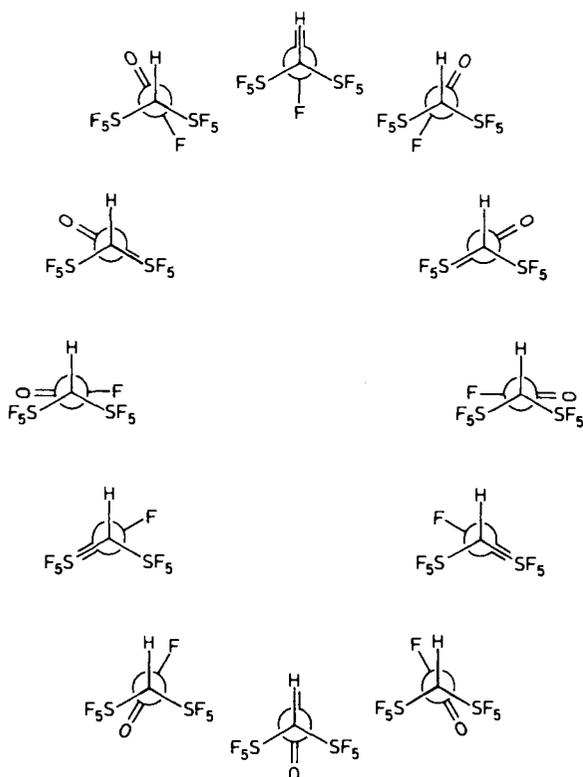


Abb. 4. Ekliptische und gestaffelte Konformationen von (SF₅)₂CH—COF

Interessanterweise wurden bereits vor langer Zeit drei Rotationsisomere von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-1-buten nachgewiesen, die den drei entsprechenden gestaffelten Konformationen zugeschrieben wurden¹¹⁾.

Die weiteren Produkte, die zwei SF₅-Gruppen an einem Kohlenstoffatom tragen, lassen die beschriebene Struktur-dynamik nicht erkennen: In (SF₅)CH₂ könnte allenfalls die Rotation um die S—C-Bindung eingefroren werden. Dazu geben die Kernresonanzspektren keine Anhaltspunkte.

Die Carbonsäure (SF₅)₂CH—CO₂H könnte ein dem Säurefluorid ähnliches Strukturverhalten zeigen. Dem Nachweis stehen aber die Schwerlöslichkeit in inerten Lösungsmitteln (Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffen) und die Tatsache, daß Protonenaustausch die molekulare Dynamik überlagert, entgegen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer 883. — ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol, CFCl₃ bzw. TMS als Standard. — Massenspektren: EI, 80 eV.

Übliche Glasvakuumapparaturen wurden zur Handhabung flüchtiger Substanzen verwendet. Präparative gaschromatographische Trennungen erfolgten mit dem Fractovap 2457 T der Fa. Erba Science. Hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Gasreinigung der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, gehandhabt. SF₅Cl wurde aus SF₄ und ClF unter CsF-Katalyse im Monelautoklaven hergestellt¹²⁾.

Die Messungen der temperaturabhängige Kernresonanzspektren erfolgte wie üblich. Besonderer Wert wurde auf die Temperaturmessung der Koaleszenzpunkte gelegt. Die Meßgenauigkeit beträgt hierbei etwa ± 3 K. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach dem Verfahren von Shanani-Atidi und Bar-Eli¹³⁾. Eine Linienformanalyse kann nicht vorgenommen werden, weil nicht oder nur teilweise auflösbare Kopplungen zwischen (SF), (C)F und H-Kernen auftreten, die die temperaturabhängigen Kernresonanzen in unterschiedlicher Weise verbreitern. Ferner enthält die angewandte Rechenmethode den bekannten zwangsläufigen Fehler, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen der Konformer bei der Koaleszenztemperatur nicht bekannt ist und mit der entsprechenden Differenz bei tieferen Temperaturen gleichgesetzt wird.

1,1-Difluor-2-(pentafluorsulfanyl)ethen (SF₅CH=CF₂) wurde durch radikalische Addition von SF₅Cl an CH₂=CF₂ und anschließende Eliminierung mittels KOH hergestellt¹⁴⁾.

1-Chlor-1,1-difluor-2,2-bis(pentafluorsulfanyl)ethan, (SF₅)₂CH—CF₂Cl

a) *In der Gasphase*: In einen 4-l-Pyrexglaskolben werden 27.1 g (0.14 mol) SF₅CH=CF₂ und 8.6 g (0.05 mol) SF₅Cl kondensiert und bei Raumtemp. mit einer internen Quecksilberniedrucker-UV-Lampe (15 W) bestrahlt. Es bildet sich eine klare, blaßgelbe Flüssigkeit am Boden des Kolbens. Die Reaktionszeit beträgt insgesamt 3 Tage, wobei nach jeweils einem Tag der gesamte Kolbeninhalt i. Vak. durch ein -78°C/-196°C-Fallensystem gepumpt wird. Der Inhalt der -196°C-Falle wird jeweils mit weiteren 8.5 g (0.05 mol) SF₅Cl in den Kolben kondensiert und erneut bestrahlt. Der Inhalt der -78°C-Falle wird gesammelt und nach Beendigung der Bestrahlung unter vermindertem Druck an einer Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 9.1 g (18%).

b) *In Lösung*: 35.1 g (0.18 mol) SF₅CH=CF₂ und 37.4 g (0.23 mol) SF₅Cl und 413 g Dichlortetrafluorethan werden in einen Duran-Glas-Photoreaktor (250 ml) kondensiert und bei -30°C mit einer internen Quecksilberhochdruck-UV-Lampe (125 W) bestrahlt. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsgemisch i. Vak. durch ein -78°C/-196°C-Fallensystem gepumpt. Der Inhalt der -78°C-Falle wird unter vermindertem Druck an einer Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 19.6 g (30%).

(SF₅)₂CH—CF₂Cl: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 56°C/130 mbar. — IR (gasf.): 3014 cm⁻¹ (schw.), 1751 (schw.), 1281 (m), 1173 (m), 1149 (s), 1113 (s), 1042 (s), 976 (s), 932 (s), 876 (s), 857 (s), 818 (m), 769 (s), 684 (s), 615 (m), 592 (s). — Raman (fl.): 3004 cm⁻¹ (14%), 1284 (7), 1109 (10), 976 (8), 870 (10), 771 (14), 697 (100), 620 (25), 505 (12), 447 (28), 405 (18), 281 (27), 219 (76). — MS: m/z (%) = 317 (C₂HF₁₂S₇⁺, 19), 127 (SF₅⁺, 88), 119 (C₂F₅⁺, 16), 117 (C₂HClF₃⁺, 52), 101 (CF₃S⁺, 29), 89 (SF₃⁺, 100), 85 (CClF₂⁺, 15), 67 (CHClF⁺, 19), 51 (SF⁺, 21). — NMR: ¹H: δ = 5.7; ¹⁹F: (S)F: δ_A = 71.8, δ_B = 73.1 (stark entartetes AB₂-System); (C)F, -60°C: meso-Isomer δ = -44.2, d,l-Isomer δ = -58.1 (d), -43.1 (d); J = 183 Hz. +40°C :

meso-Isomer $\delta = -44.2$, dl-Isomer $\delta = -50.7$. $+90^\circ\text{C}$: $\delta = -46.3$ (siehe Abb. 2).

$\text{C}_2\text{HF}_{12}\text{S}_2$ Ber. 316.9328 Gef. 316.9331 (MS)

1,1-Difluor-2,2-bis(pentafluorsulfanyl)ethen, $(\text{SF}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$: 10 g (0.030 mol) $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_2\text{Cl}$ werden in einen 100-ml-Kolben kondensiert, der zu ca. 1/3 mit KOH-Plättchen gefüllt ist. Nach Erwärmen auf Raumtemp. setzt eine exotherme Reaktion ein. Wenn diese beendet ist, wird der flüchtige Inhalt des Kolbens i. Vak. in eine -196°C -Falle gepumpt. Dieses Rohprodukt wird dann an einer Drehbandkolonne destilliert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 7.4 g (82%), Sdp. 88°C . — IR (gasf.): 2181 cm^{-1} (schw.), 1706 (m), 1676 (s), 1337 (s), 956 (s), 928 (s), 879 (s), 857 (s), 804 (s), 696 (s), 621 (m), 595 (s). — Raman (fl.): 1671 cm^{-1} (7%), 1065 (6), 837 (9), 704 (100), 619 (14), 507 (8), 432 (9), 364 (8), 321 (39), 220 (46). — MS: m/z (%) = 316 ($\text{C}_2\text{F}_{12}\text{S}_2^+$, 14), 297 ($\text{C}_2\text{F}_{11}\text{S}_2^+$, 2), 190 ($\text{C}_2\text{F}_6\text{S}_2^+$, 1), 127 (SF_3^+ , 47), 89 (SF_3^+ , 100), 70 (SF_2^+ , 4), 69 (CF_3^+ , 6), 50 (CF_2^+ , 1). — NMR: ^{19}F : (S)F: $\delta_A = 72.3$, $\delta_B = 74.9$ (stark entartetes AB_4 -System, (C)F: $\delta = -54.8$.

$\text{C}_2\text{F}_{12}\text{S}_2$ Ber. 315.9250 Gef. 315.9258 (MS)

Hydrolyse von $(\text{SF}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$

a) Bis(pentafluorsulfanyl)essigsäure, $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$: In einen 10-ml-Glaskolben werden einige ml $(\text{SF}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$ gegeben. Der Kolben wird mit einem ungefetteten Stopfen nur leicht verschlossen. Nach mehreren Wochen kristallisieren daraus farblose, luftstabile Plättchen aus. Schmp. 84°C . — IR: 3409 cm^{-1} (schw.), 3120 (schw.), 3039 (m), 2342 (m), 1758 (m), 1728 (s), 1411 (m), 1263 (m), 1240 (m), 1193 (m), 900 (s), 867 (s), 845 (s), 793 (s), 773 (s), 763 (s), 691 (m), 677 (s), 621 (m), 592 (s), 570 (s), 440 (m), 412 (m), 369 (m). — MS: m/z (%) = 312 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}_2\text{S}_2^+$, 1), 249 ($\text{CH}_3\text{F}_9\text{S}_2^+$, 6), 248 (CHF_9S_2^+ , 7), 127 (SF_3^+ , 94), 89 (SF_3^+ , 71), 70 (SF_2^+ , 5), 51 (SF^+ , 7), 45 (CHO_2^+ , 6), 44 (CO_2^+ , 100). — NMR: ^1H : δ_{CH} = 5.7; ^{19}F : $\delta_A = 75.7$, $\delta_B = 70.1$ (stark entartetes AB_4 System); $J_B = 7$ Hz.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber. 311.9337 Gef. 311.9334 (MS)

b) Bis(pentafluorsulfanyl)acetylfluorid [$(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{COF}$] und Bis(pentafluorsulfanyl)methan [$(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$]: In einem 25-ml-Kolben werden zu 10 g (0.030 mol) $(\text{SF}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$ 15 g Wasser/Tetra- glyme (1:1) gegeben. Die sich bildenden zwei Phasen werden durch kräftiges Rühren bei Raumtemp. vermischt. Durch Probenentnahmen und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wird der Reaktionsverlauf verfolgt. Nach 4 h ist alles Ausgangsmaterial verschwunden, Hauptprodukt ist $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{COF}$ neben kleinen Mengen $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_3$ und $(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$. Nach 24 h besteht das Produkt aus etwa gleichen Teilen $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{COF}$ und $(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$ neben unverändert kleinen Mengen an $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_3$. Nach 48 h ist fast ausschließlich $(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$ neben den anderen beiden Produkten vorhanden. Die Isolierung der Produkte erfolgt nach Abtrennung der organischen Phase durch Drehbanddestillation.

$(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{COF}$, farblose Flüssigkeit, Sdp. 88°C . — IR (gasf.): 3046 cm^{-1} (schw.), 1879 (m), 1852 (s), 1313 (schw.), 1294 (schw.), 1270 (schw.), 1239 (m), 1207 (s), 1140 (m), 1087 (m), 919 (s), 864 (s), 802 (s), 773 (m), 751 (schw.), 690 (m), 679 (m), 657 (schw.), 622 (m), 598 (s), 576 (m). — Raman (fl.): 794 cm^{-1} (3%), 764 (16), 713 (16), 693 (100), 677 (10), 621 (16), 594 (5), 500 (5), 430 (9), 407 (8), 328

(19), 283 (6), 265 (13), 217 (33), 150 (3), 101 (5). — MS: m/z (%) = 295 ($\text{C}_2\text{HF}_{10}\text{OS}_2^+$, 3), 168 ($\text{C}_2\text{HF}_5\text{OS}^+$, 3), 127 (SF_3^+ , 100), 101 (CF_3S^+ , 9), 89 (SF_3^+ , 65), 70 (SF_2^+ , 9), 51 (SF^+ , 3). — NMR: ^1H : $\delta = 6.2$; ^{19}F : (S)F: $\delta_A = 69.0$, $\delta_B = 70.7$ (stark entartetes AB_4 -Spektrum), $J_{\text{BH}} \approx 5$ Hz, (C)F -90°C : $\delta = 55.1$, 34.0 . $+20^\circ\text{C}$: $\delta = 39.9$.

$(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$, farblose Flüssigkeit, Sdp. 67°C . — IR (gasf.): 3090 cm^{-1} (schw.), 1315 (m), 934 (s), 863 (s), 752 (s), 655 (s), 598 (s), 568 (m). — Raman (fl.): 892 cm^{-1} (5%), 855 (4), 763 (5), 702 (100), 667 (18), 623 (12), 611 (13), 492 (5), 427 (5), 399 (6), 328 (5), 265 (3), 223 (43), 151 (3). — MS: m/z (%) = 249 ($\text{CH}_2\text{F}_9\text{S}_2^+$, 7), 191 (CHF_6S_2^+ , 1), 133 (CF_3S_2^+ , 1), 127 (SF_3^+ , 100), 101 (CF_3S^+ , 3), 89 (SF_3^+ , 52), 70 (SF_2^+ , 4), 69 (CF_3^+ , 2), 51 (SF^+ , 5). — NMR: ^1H : $\delta = 5.5$; ^{19}F : stark entartetes AB_4 -System: $\delta_A = 73.4$, $\delta_B = 69.2$; $J_{\text{AB}} = 152$, $J_{\text{BH}} = 7$ Hz.

$\text{CH}_2\text{F}_9\text{S}_2$ Ber. 248.9454 Gef. 248.9452

$(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_3$, farblose Flüssigkeit. — IR (gasf.): 1313 cm^{-1} (schw.), 1269 (schw.), 1239 (m), 1223 (m), 1140 (m), 937 (s), 918 (s), 889 (m), 859 (s), 774 (m), 733 (schw.), 689 (m), 593 (m). — Raman (fl.): 892 cm^{-1} (5%), 858 (4), 756 (16), 713 (100), 689 (31), 623 (18), 592 (4), 539 (4), 506 (6), 428 (8), 300 (21), 254 (24), 216 (28), 200 (12), 172 (5). — MS: m/z (%) = 317 ($\text{C}_2\text{HF}_{12}\text{S}_2^+$, 5), 127 (SF_3^+ , 77), 101 (CF_3S^+ , 55), 89 (SF_3^+ , 100), 69 (CF_3^+ , 37), 51 (SF^+ , 47). — NMR: ^1H : $\delta = 4.6$; ^{19}F : (S)F: $\delta_A = 71.7$, $\delta_B = 73.8$ (stark entartetes AB_4 -System), (C)F -80°C : $\delta_C = -56.6$ (d), $\delta = -68.1$ (t); $J = 115$ Hz. $+20^\circ\text{C}$: $\delta_C = -60.1$.

CAS-Registry-Nummern

$\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$: 58636-78-5 / SF_5Cl : 13780-57-9 / $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_2\text{Cl}$: 109735-72-0 / $(\text{SF}_5)_2\text{C}=\text{CF}_2$: 117146-24-4 / $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$: 118206-38-5 / $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{COF}$: 118142-24-8 / $(\text{SF}_5)_2\text{CH}_2$: 117146-25-5 / $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_3$: 118142-25-9

- A. F. Clifford, H. K. El-Shamy, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2372.
- K. D. Gupta, R. Mews, H. Waterfeld, J. M. Shreeve, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 275.
- T. Grelbig, T. Krügerke, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544** (1987) 74.
- H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.* **65** (1969) 2103.
- R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1534.
- M. Oki, Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry, in *Methods in Stereochemical Analysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
- P. M. Nair, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4565.
- F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3577.
- F. J. Weigert, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5314.
- M. A. Khan, D. F. Tavares, A. Rauk, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2451.
- P. D. Bartlett, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4421.
- A. Waterfeld, Dissertation, Univ. Göttingen, 1981.
- H. Shanani-Atidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 961.
- R. A. DeMarco, W. B. Fox, *J. Fluorine Chem.* **12** (1978) 137.

[276/88]