

# Reaktionen von 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan mit KNCS und KNCO – Struktur des Triphenylphosphan-Gold(I)-Komplexes eines Thiazolin-4-thiolats

Jörg Sundermeyer<sup>a</sup>, Herbert W. Roesky<sup>\*a</sup>, Jürgen Lautner<sup>b</sup> und Peter G. Jones<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>b</sup>,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 15. August 1989

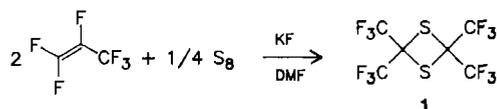
**Key Words:** Hexafluorothioacetone / Thiazolines / Gold complexes

## Reactions of 2,2,4,4-Tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithietane with KNCS and KNCO – Crystal Structure of a Triphenylphosphane Gold(I) Complex of a Thiazoline-4-thiolate

2,2,4,4-Tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithietane (**1**) reacts with KNCS to yield the potassium salt of 4-mercapto-2,2,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)- $\Delta^3$ -thiazoline (**2**). An oxidative workup procedure results in the formation of the disulfide **6**. The salt **2** reacts with methyl bromoacetate, benzyl bromide, 3-bromo-1-phenylpropene, and 1,3-diiodopropane to form the thioethers **3–5** and **7**, respectively. Protonation of **2** results in the formation of the thio-

lactam **9**. Disulfide **6** reacts with  $\text{Cl}_2$  in the presence of  $\text{FeCl}_3$  to yield the sulfonyl chloride **8**. C–S bond formation ( $\rightarrow$ **10**) is observed by treating **8** with  $\text{Me}_3\text{SiCN}$ . The gold(I) complex **11** is formed from **2** and  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$ . **11** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  and contains a linear P–Au–S unit. The reaction of **1** with KNCO leads after protonation to the perfluorinated lactam **12** and the cyanuric acid derivative **13**.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**1**), das als dimeres Hexafluorothioacetone angesehen werden kann, ist sehr leicht aus Hexafluorpropen und elementarem Schwefel in Gegenwart von KF zugänglich<sup>1)</sup>.

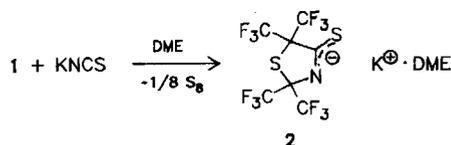


Von **1** sind Cycloadditionen, En-Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, Oxidationen und Insertionsreaktionen bekannt<sup>2)</sup>.

Ziel unserer Untersuchungen war es, Verbindung **1** für die Synthese neuer Trifluormethyl-substituierter CNS-Heterocyclen einzusetzen.

### Reaktion von **1** mit KNCS und Folgeprodukte

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**1**) reagiert mit Kaliumthiocyanat in 1,2-Dimethoxyethan (DME) zu dem Kaliumsalz des 4-Mercapto-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)- $\Delta^3$ -thiazolins (**2**) und Schwefel.



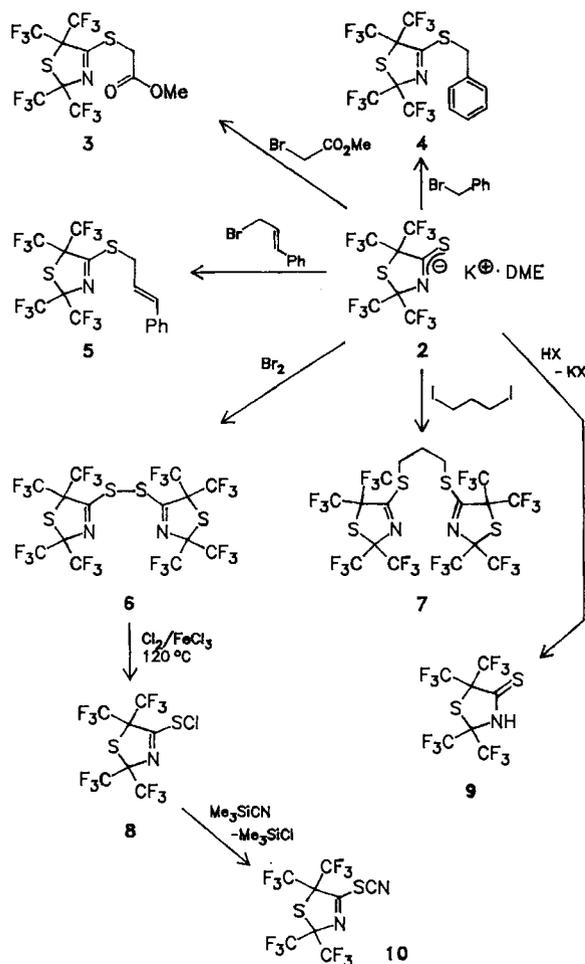
Der Fortgang der Reaktion läßt sich am besten durch <sup>19</sup>F-NMR-Messungen verfolgen. Auf Kosten der Intensität

des Singulets für **1** (–72.7 ppm) entstehen die zwei Septetts des Produkts (–65.0 und –73.1 ppm). Nach etwa zwei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur beträgt die integrale „spektroskopische“ Ausbeute an **2** 55–60%. Durch Oxidation mittels Brom läßt sich **2** in das Disulfid **6** überführen, das dann in 55proz. Ausbeute isoliert werden kann. Das Salz selbst kann als DME-Solvat in Form dunkelgelber feiner Kristallplättchen ausgefällt werden. Allerdings gelingt hier die Isolierung des kristallinen Salzes nur in mäßiger Ausbeute (35%). Aus der Mutterlauge kann durch oxidative Aufarbeitung noch das Disulfid **6** isoliert werden.

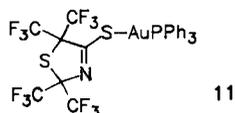
Die hier beschriebene Umsetzung von **1** mit KNCS nimmt einen völlig anderen Verlauf als die von uns vor einigen Jahren gefundene Reaktion von Hexafluoracetone mit KNCS<sup>3)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktion extrem lösungsmittelabhängig ist. Umsetzungen in THF oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigen eine viel geringere Produktselektivität, selbst unter Bedingungen der Phasentransferkatalyse mit 18-Krone-6. Eine gewisse Ausbeutesteigerung (60%) wurde erreicht durch Verwendung „nackter“ Thiocyanat-Ionen in Form von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+\text{NCS}^-$ <sup>4)</sup>. (In **2a** ist  $\text{K}^+$  durch  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$  ersetzt.)

Bromessigsäure-methylester, Benzylbromid, 3-Brom-1-phenylpropen und 1,3-Diiodpropan reagieren mit **2** ausschließlich und quantitativ unter Addition an das Schwefelatom zu den Thioethern **3–5** und **7**. Die Protonierung erfolgt dagegen am Stickstoff und liefert das Thiolactam **9** als stabiles Tautomer. Die Verbindungen **3–5** und **9** lassen sich leicht durch Sublimation im Vakuum reinigen. Aufgrund des hohen Substitutionsgrades mit Trifluormethylgruppen ha-

ben die Thiazolinringe eine hohe Hydrolysebeständigkeit, insbesondere gegenüber Säuren, wie sie schon bei dem homologen Imidazolin beobachtet wurde<sup>5</sup>.



**6** läßt sich mit einem Überschuß an Chlor in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{FeCl}_3$  quantitativ zum Sulfonylchlorid **8** spalten. Der exocyclische Schwefel in dieser Verbindung ist in seiner Reaktivität umgepolt. Eine erste C–S-Verknüpfung beobachtet man bei der Reaktion von **8** mit Trimethylsilylcyaniid zum Thiocyanat **10**. Das Anion von **2** kann auch als Ligand in Metallkomplexe eingeführt werden. Durch Reaktion von **2** mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid erhielten wir in guter Ausbeute den Komplex **11**.



Gold(I)-Verbindungen werden bei der Behandlung von Polyarthritiden eingesetzt. Bewährt haben sich in der Praxis lipidlösliche Phosphangold(I)-thiolate wie beispielsweise Auranofin<sup>6</sup>. **11** besitzt einige wichtige Strukturmerkmale des Auranofins<sup>7</sup> und hat Modellcharakter. Durch Einführung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen in **11** sollte man eine Steigerung der Lipophilie erwarten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß durch den leichten Zugang von **2** sich rasch eine Folgechemie entwickeln wird, die sich durch folgende Vorteile ausweisen sollte:

1. Eine 100proz. Regioselektivität in den Produkten bei der Differenzierung zwischen den beiden nucleophilen Zentren Schwefel und Stickstoff.
2. Die Möglichkeit der Umpolung des exocyclischen Schwefels, so daß Kopplungsreaktionen auch mit organischen Nucleophilen, wie am Beispiel **10** gezeigt, zugänglich werden.
3. Die Möglichkeit des Einsatzes von **2** und **8** für die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen.

### Kristallstruktur von **11**

Geeignete Einkristalle von **11** für eine Röntgenstrukturanalyse erhielten wird durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus THF/Methanol. Abb. 1 zeigt ein Molekül **11** im Kristall. Die weiche Lewisäure ( $\text{Au}^+$ ) ist ausschließlich über Schwefel [ $\text{Au}-\text{S}(2)$  231.2, vgl.  $\text{Au}\cdots\text{N}(3)$  316.5 pm] an den Liganden koordiniert. Das zum Proton isolobale Fragment  $\text{Ph}_3\text{PAu}^+$  verhält sich bei der Differenzierung zwischen den beiden nucleophilen Zentren (S, N) des ambidenten Anions

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **11**

	x	y	z	U(eq)
Au	289.2(1)	1190.0(3)	1451.6(1)	50(1)
P	1206(1)	1845(2)	733(1)	46(1)
C(11)	1655(3)	203(8)	347(3)	47(2)
C(12)	1850(5)	182(10)	-357(4)	67(3)
C(13)	2239(5)	-1066(11)	-613(5)	82(4)
C(14)	2418(5)	-2277(11)	-160(6)	80(4)
C(15)	2206(5)	-2297(10)	538(6)	78(3)
C(16)	1826(4)	-1053(9)	792(4)	62(3)
C(21)	855(4)	3016(8)	-39(3)	47(2)
C(22)	160(5)	2660(11)	-401(4)	82(3)
C(23)	-107(6)	3496(11)	-1005(6)	95(4)
C(24)	299(5)	4707(10)	-1236(4)	72(3)
C(25)	974(5)	5051(11)	-890(5)	84(4)
C(26)	1259(5)	4212(10)	-279(4)	75(3)
C(31)	1975(4)	2902(8)	1226(3)	48(2)
C(32)	2710(4)	2888(9)	1016(4)	64(3)
C(33)	3282(5)	3732(10)	1387(5)	80(3)
C(34)	3116(5)	4641(10)	1964(5)	80(3)
C(35)	2394(6)	4666(11)	2181(4)	80(3)
C(36)	1823(4)	3801(8)	1816(4)	62(3)
S(1)	-793(1)	3167(3)	4107(1)	71(1)
S(2)	-655(1)	457(3)	2168(1)	68(1)
C(2)	-60(4)	3808(8)	3534(3)	55(2)
N(3)	-75(3)	2897(7)	2892(3)	53(2)
C(4)	-557(4)	1799(8)	2852(3)	46(2)
C(5)	-1088(4)	1660(8)	3467(4)	58(3)
C(6)	-993(7)	109(11)	3884(5)	84(4)
F(61)	-1322(4)	-1047(6)	3503(3)	106(2)
F(62)	-264(4)	-194(7)	4029(4)	115(3)
F(63)	-1308(4)	171(8)	4510(3)	140(3)
C(7)	-1925(5)	1922(14)	3172(6)	94(4)
F(71)	-2226(3)	846(7)	2754(4)	116(3)
F(72)	-1986(3)	3212(8)	2799(5)	140(4)
F(73)	-2352(3)	2048(11)	3731(4)	166(4)
C(8)	736(6)	3625(11)	3946(5)	76(3)
F(81)	860(3)	2174(7)	4117(3)	100(2)
F(82)	1281(3)	4093(7)	3572(3)	106(3)
F(83)	785(3)	4398(7)	4570(3)	113(3)
C(9)	-196(7)	5467(11)	3330(6)	85(4)
F(91)	-860(4)	5640(6)	2937(3)	111(3)
F(92)	-219(5)	6344(6)	3925(3)	133(3)
F(93)	326(4)	6053(6)	2948(3)	115(3)

erwartungsgemäß anders als das Proton. Die lineare P–Au–S-Bindung [178.4(1)°] ist typisch für Gold(I)-Komplexe<sup>8)</sup>. Die Bindung C(4)–N(3) [128.0(9) pm] kann als „Doppelbindung“ gewertet werden. In der Verbindung (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSC(NH)C(NMe<sub>2</sub>)N hat man einen vergleichbaren Wert [129.9(5) pm] gefunden<sup>9)</sup>. Der weitgehend planare Thiazolinring liegt gemeinsam mit dem Fragment P–Au–S(2) in einer Ebene (durchschnittliche Abweichung der Atome von der besten Ebene 2.5 pm). In den Tab. 1–3 sind die Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel von **11** angegeben.

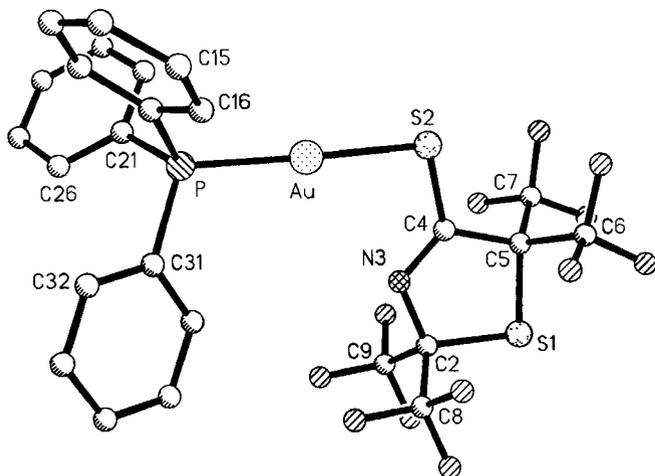


Abb. 1. Molekülstruktur von **11** im Kristall (Radien willkürlich, H-Atome weggelassen)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] in **11**

Au-P	225.9 (2)	Au-S(2)	231.2 (2)
P-C(11)	181.5 (7)	P-C(21)	181.6 (7)
P-C(31)	181.5 (7)	C(11)-C(12)	137.6 (10)
C(11)-C(16)	138.7 (10)	C(12)-C(13)	139.3 (13)
C(13)-C(14)	136.7 (13)	C(14)-C(15)	137.3 (15)
C(15)-C(16)	138.2 (12)	C(21)-C(22)	137.8 (10)
C(21)-C(26)	136.3 (11)	C(22)-C(23)	137.8 (13)
C(23)-C(24)	136.7 (13)	C(24)-C(25)	133.5 (12)
C(25)-C(26)	139.8 (12)	C(31)-C(32)	138.8 (10)
C(31)-C(36)	138.8 (10)	C(32)-C(33)	138.1 (11)
C(33)-C(34)	138.1 (13)	C(34)-C(35)	137.0 (14)
C(35)-C(36)	138.5 (12)	S(1)-C(2)	183.2 (8)
S(1)-C(5)	181.3 (7)	S(2)-C(4)	172.0 (7)
C(2)-N(3)	142.6 (9)	C(2)-C(8)	154.3 (12)
C(2)-C(9)	151.0 (12)	N(3)-C(4)	128.0 (9)
C(4)-C(5)	154.1 (10)	C(5)-C(6)	155.9 (12)
C(5)-C(7)	154.3 (12)	C(6)-F(61)	133.2 (11)
C(6)-F(62)	131.9 (14)	C(6)-F(63)	132.9 (12)
C(7)-F(71)	129.8 (13)	C(7)-F(72)	132.0 (15)
C(7)-F(73)	133.8 (14)	C(8)-F(81)	131.9 (11)
C(8)-F(82)	130.1 (11)	C(8)-F(83)	133.2 (10)
C(9)-F(91)	133.0 (12)	C(9)-F(92)	134.2 (12)
C(9)-F(93)	131.4 (13)		

### Reaktion von **1** mit KNCO

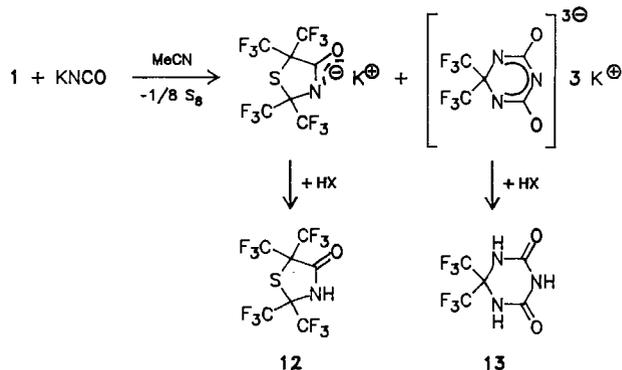
Die Reaktion von **1** mit Kaliumcyanat in siedendem Acetonitril ist deutlich komplexer als die Umsetzung mit KNCS.

Dabei entstehen neben **12** auch schwefelfreie Produkte, wie beispielsweise das Derivat **13** der Cyanursäure, in dem eine Carbonyl-Einheit durch eine Bis(trifluormethyl)methylen-Einheit ersetzt ist. Die Bildung von **13** ist auch bei der

Tab. 3. Bindungswinkel [°] in **11**

P-Au-S(2)	178.4(1)	Au-P-C(11)	113.1(2)
Au-P-C(21)	113.0(2)	C(11)-P-C(21)	105.5(3)
Au-P-C(31)	112.2(2)	C(11)-P-C(31)	105.4(3)
C(21)-P-C(31)	107.0(3)	P-C(11)-C(12)	122.6(6)
P-C(11)-C(16)	118.1(5)	C(12)-C(11)-C(16)	119.3(7)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119.4(9)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(9)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(8)
C(11)-C(16)-C(15)	120.4(7)	P-C(21)-C(22)	118.6(6)
P-C(21)-C(26)	122.4(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119.0(7)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(8)	C(22)-C(23)-C(24)	120.8(9)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(8)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(8)
C(21)-C(26)-C(25)	120.2(7)	P-C(31)-C(32)	122.0(5)
P-C(31)-C(36)	119.4(5)	C(32)-C(31)-C(36)	118.5(6)
C(31)-C(32)-C(33)	121.2(7)	C(32)-C(33)-C(34)	119.4(8)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(8)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(8)
C(31)-C(36)-C(35)	120.3(7)	C(2)-S(1)-C(5)	91.2(3)
Au-S(2)-C(4)	101.6(2)	S(1)-C(2)-N(3)	110.5(5)
S(1)-C(2)-C(8)	110.1(5)	N(3)-C(2)-C(8)	107.2(6)
S(1)-C(2)-C(9)	109.4(6)	N(3)-C(2)-C(9)	109.7(6)
C(8)-C(2)-C(9)	109.8(7)	C(2)-N(3)-C(4)	115.3(6)
S(2)-C(4)-N(3)	125.1(5)	S(2)-C(4)-C(5)	117.3(5)
N(3)-C(4)-C(5)	117.6(6)	S(1)-C(5)-C(4)	105.3(5)
S(1)-C(5)-C(6)	107.3(5)	C(4)-C(5)-C(6)	112.8(7)
S(1)-C(5)-C(7)	109.3(6)	C(4)-C(5)-C(7)	110.9(7)
C(6)-C(5)-C(7)	111.0(8)	C(5)-C(6)-F(61)	112.1(7)
C(5)-C(6)-F(62)	109.5(8)	F(61)-C(6)-F(62)	109.0(8)
C(5)-C(6)-F(63)	111.1(8)	F(61)-C(6)-F(63)	107.0(9)
F(62)-C(6)-F(63)	108.1(8)	C(5)-C(7)-F(71)	115.4(9)
C(5)-C(7)-F(72)	109.9(8)	F(71)-C(7)-F(72)	107.4(9)
C(5)-C(7)-F(73)	109.3(8)	F(71)-C(7)-F(73)	106.7(8)
F(72)-C(7)-F(73)	107.9(10)	C(2)-C(8)-F(81)	109.9(7)
C(2)-C(8)-F(82)	113.0(7)	F(81)-C(8)-F(82)	108.3(8)
C(2)-C(8)-F(83)	110.9(7)	F(81)-C(8)-F(83)	106.5(7)
F(82)-C(8)-F(83)	107.9(8)	C(2)-C(9)-F(91)	110.9(8)
C(2)-C(9)-F(92)	111.1(8)	F(91)-C(9)-F(92)	106.9(9)
C(2)-C(9)-F(93)	113.8(8)	F(91)-C(9)-F(93)	106.8(8)
F(92)-C(9)-F(93)	107.0(8)		

langsamen Zersetzung von (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C(NCO)NH<sub>2</sub> beobachtet worden<sup>10)</sup>.



Die Gewinnung von sauberen Produkten gelingt erst nach Protonierung der salzartigen Zwischenstufen. Bei sorgfältiger Aufarbeitung lassen sich **12** und **13** in passablen Ausbeuten gewinnen. So erhält man aus 50 g **1** etwa 22 g des erstmalig synthetisierten perfluorierten Lactams **12** und etwa 11 g des bekannten Cyanursäurederivats **13**. Die Komplexizität der Reaktion wird auch dadurch deutlich, daß außer elementarem Schwefel auch die gasförmigen Nebenprodukte COS und (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CFNCO nachgewiesen werden können (IR, MS, <sup>19</sup>F-NMR).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die

Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor *K. Kühlein* und Herrn Dr. *G. Siegemund* von der Hoechst AG für Ausgangsverbindungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$  und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AP 250 und WP 80 SY. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR: Perkin Elmer 180 und 325. — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**1**) wurde aus Schwefel und Hexafluorpropen in Gegenwart von Kaliumfluorid hergestellt<sup>1)</sup>.

**Anmerkungen zu den Spektren:** Die IR-Absorptionen der endocyclischen C=N-Bindungen findet man erwartungsgemäß bei relativ niedrigen Wellenzahlen als scharfe Banden im Bereich von 1595–1630  $cm^{-1}$ . Das Anion in **2** zeigt eine Absorption bei 1510  $cm^{-1}$ . — Die  $^{19}F$ -NMR-Spektren zeigen für die beiden unterschiedlichen  $(F_3C)_2$ -Gruppierungen in den Verbindungen **2–12** jeweils ein Septett mit einer  $^6J_{FF}$ -Kopplung von 2.8 Hz.

**2,5-Dihydro-4-mercapto-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)thiazol; DME-Solvat des Kaliumsalzes (2):** Eine Lösung von 100 g KSCN (1.02 mol) in 500 ml trockenem und entgastem Dimethoxyethan wird nach Zugabe von 200 g **1** (0.55 mol) bei Raumtemp. gerührt. Nach 3 d hat sich eine Suspension eines gelben Feststoffes in einer orangefarbenen Lösung gebildet. Das  $^{19}F$ -NMR zeigt kaum noch Edukt, sondern vielmehr das Vorhandensein von **2** (55–60% spektroskopische Ausbeute). Zur Isolierung des Salzes werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei 50°C entfernt. Das zurückbleibende Öl wird nacheinander mit 3 × 180 ml  $Et_2O$  ( $N_2$ -gesättigt, peroxidfrei) digeriert und die rote Lösung von gelben ungelösten Anteilen dekantiert. Die vereinigten Etherextrakte werden erneut zu einem roten Öl i. Vak. eingengt, das schließlich in 120 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen wird. Anschließend wird unter Rühren mit 700 ml  $CCl_4$  verdünnt, wobei der größte Teil **2** in Form orangegelber Plättchen ausgefällt wird. Die Suspension wird noch auf 600 ml eingengt und das ausgefallene kristalline Produkt zügig bei 0°C über eine Filternutsche abgetrennt und mit 300 ml  $CCl_4/CH_2Cl_2$  (8:1) gewaschen. Man erhält 70–75 g dunkelgelbe Kristalle, die i. Vak. bei 60–90°C einen Teil des komplexgebundenen DME verlieren. Ausb. 27–30%, Zers.-P. 250°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 1510 cm^{-1}$  st (C=N), 1200–1250 sst (C–F). — FD-MS (neg. FD):  $m/z = 390$  ( $C_7F_{12}NS_2$ ). —  $^{19}F$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = -73.1$  sept,  $-65.0$  sept ( $^6J_{FF} = 2.8$  Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 187.5$ , 123.7 q ( $^1J_{CF} = 284.7$  Hz); 89.5 sept, 83.2 sept ( $^2J_{CF} = 29.1$  Hz); 72.4 und 58.9 (DME).

$C_9H_5F_{12}KNOS_2$  (474.3) (**2**) · 1/2 DME Ber. C 20.3 H 1.0  
Gef. C 20.2 H 0.6

**Oxidative Aufarbeitung der Mutterlauge:** Das oben verbliebene  $CCl_4$ -Filtrat wird bei 0°C mit 20 g Brom versetzt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Aus dem halbfesten Rückstand werden sämtliche bis 150°C/10<sup>-2</sup> mbar flüchtigen Anteile gesammelt, und das erhaltene Öl wird durch Digerieren und Umkristallisieren aus  $MeCN/CH_2Cl_2$  (10:1) gereinigt. Man erhält zusätzlich zu **2** noch 31 g farblose Kristalle des Disulfids **6**.

**Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)thiazol-4-thiolat (2a):** Eine Lösung von 11.92 g (20 mmol)  $[(Ph_3P)_2N]^+SCN^-$  und 7.28 g (20 mmol) **1** in 100 ml  $MeCN$  wird 8 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf  $-30^\circ C$  abgekühlt. Der ausgefallene Schwefel und andere schwerlösliche Nebenprodukte werden durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zu einem Öl eingengt. Umkristallisieren aus

$CH_2Cl_2/Et_2O$  (1:2) liefert die reine kristalline Verbindung **2a**. Ausb. 11.1 g gelbe Kristalle (69%), Schmp. 180–181°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 1500 cm^{-1}$  st (C=N), 1205 sst (C–F). — FD-MS (neg. FD):  $m/z = 390$  ( $C_7F_{12}NS_2$ ); (pos. FD)  $m/z = 538$   $[(Ph_3P)_2N]$ . —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -73.2$  sept,  $-65.3$  sept ( $^6J_{FF} = 2.8$  Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ), Signale des Anions:  $\delta = 185.9$ , 122.7 q ( $^1J_{CF} = 286.2$  Hz); 88.9 sept, 82.2 sept ( $^2J_{CF} = 29.2$  Hz). —  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 85proz.  $H_3PO_4$  ext.):  $\delta = 21.5$ .

$C_{43}H_{30}F_{12}N_2P_2S$  (928.5) Ber. C 55.6 H 3.2  
Gef. C 56.1 H 3.1

**Bis(2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolyl)disulfid (6):** 9.50 g (20 mmol) **2** werden in 50 ml  $MeCN$  gelöst. Bei 0°C werden 1.92 g (12 mmol) Brom innerhalb von 10 min zugetropft. Es wird nach 15 min. bei Raumtemp. gerührt und anschließend das gesamte Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand wird **3** bei 80°C/10<sup>-2</sup> mbar heraussublimiert und aus  $MeCN/CH_2Cl_2$  (3:1) umkristallisiert. Ausb. 7.5 g farblose Kristalle (96%), Schmp. 66°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 1625 cm^{-1}$  st (C=N), 1200–1280 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z = 780$  (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 780 (M, 35), 761 (M – F, 25), 711 (M –  $CF_3$ , 20), 390 (1/2 M, 90), 113 ( $SCCF_3$ , 100), 69 ( $CF_3$ , 90). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 168.3$ ; 121.1 q ( $^1J_{CF} = 286.0$  Hz), 91.5 sept, 80.1 sept ( $^2J_{CF} = 31.3$  Hz). —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -72.8$  sept,  $-66.1$  sept ( $^6J_{FF} = 2.8$  Hz).

**4-(Cinnamylthio)-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-thiazol (5):** 10.40 g (22 mmol) **2** und 3.94 g (20 mmol) 3-Brom-1-phenylpropen (Cinnamylbromid) werden 3 h bei 40°C in 60 ml  $MeCN$  gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand sublimiert **4** bei 90°C/10<sup>-2</sup> mbar. Ausb. 8.7 g blaßgelbe Kristalle (86%), Schmp. 74°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 1600 cm^{-1}$  st (C=N), 1210–1250 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z = 507$  (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 507 (M, 18), 117 ( $PhC_3H_4$ , 100). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.32$  s (5H, Ph); 6.71 d (1H, =CH–Ph,  $^3J_{HH} = 15.75$  Hz); 6.16 t von d (1H,  $H_2C=CH$ ,  $^3J_{HH} = 7.10$ ,  $^4J_{HH} = 0.85$  Hz). —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -72.8$  sept,  $-66.4$  sept ( $^6J_{FF} = 2.8$  Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 171.7$ , 136.3, 136.0, 128.7, 128.5, 126.5, 120.2, 37.3, 121.4 q ( $^1J_{CF} = 286.2$  Hz), 92.0 sept, 81.3 sept ( $^2J_{CF} = 31.2$  Hz).

$C_{16}H_9F_{12}NS_2$  (507.3) Ber. C 37.9 H 1.8  
Gef. C 38.0 H 1.9

**[2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolylthio]essigsäure-methylester (3):** Eine Lösung von 10.40 g (22 mmol) **2** und 3.06 g (20 mmol) Bromessigsäure-methylester in 60 ml  $MeCN$  wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rückstand sublimiert **3** bei 60°C/10<sup>-1</sup> mbar an einen auf  $-15^\circ C$  gekühlten Sublimationsfinger. Ausb. 7.5 g farblose watteartige Kristalle (81%), Schmp. 47°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 1722 cm^{-1}$  st (C=O), 1600 st (C=N), 1215–1250 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z = 463$  (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 463 (M, 45), 404 (M –  $CO_2Me$ , 45), 113 ( $SCCF_3$ , 45), 59 ( $CO_2Me$ , 100) und weitere Ionen. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -72.9$  sept,  $-66.5$  sept ( $^6J_{FF} = 2.8$  Hz). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.97$  s (2H,  $SCH_2$ ), 3.75 s (3H,  $OCH_3$ ). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 171.4$ , 166.4, 121.3 q ( $^1J_{CF} = 285.9$ ), 91.9 sept, 80.9 sept ( $^2J_{CF} = 30.9$  Hz), 53.0, 36.1.

$C_{10}H_5F_{12}NO_2S_2$  (463.2) Ber. C 25.9 H 1.1  
Gef. C 26.1 H 1.1

**4-(Benzylthio)-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)thiazol (4):** Eine Lösung von 10.40 g (22 mmol) **2** und 3.42 g (20 mmol) Benzylbromid in 60 ml  $MeCN$  wird 1 h auf 60°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand wird **4** durch Sublimation bei 80°C/10<sup>-2</sup> mbar gewonnen. Ausb.

8.1 g blaßgelbe Kristalle (84%), Schmp. 80°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1595  $\text{cm}^{-1}$  st (C=N), 1200–1260 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z$  = 481 (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 481 (M, 25), 412 (M – CF<sub>3</sub>, 5), 91 (PhCH<sub>2</sub>, 100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32 s (5H, Ph), 4.40 s (2H, SCH<sub>2</sub>). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –72.9 sept, –66.4 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.8 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.8, 133.8, 129.2, 128.8, 128.3, 121.4 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 285.9 Hz), 92.0 sept, 81.2 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.5 Hz).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>F<sub>12</sub>NS<sub>2</sub> (481.3) Ber. C 34.9 H 1.5  
Gef. C 35.1 H 1.6

4,4'-[1,3-Propandiylobis(thio)bis[2,5-dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)thiazol]] (7): Eine Lösung von 11.90 g (25 mmol) **2** und 2.96 g (10 mmol) 1,3-Diodpropan in 80 ml MeCN wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand wird **7** bei 90–100°C/10<sup>-2</sup> mbar heraussublimiert und aus MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) umkristallisiert. Ausb. 7.5 g farblose Kristalle (92%), Schmp. 73–74°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1600  $\text{cm}^{-1}$  st (C=N), 1200–1260 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z$  = 822 (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 822 (M, 5), 803 (M – F, 5), 431 (M – C<sub>7</sub>F<sub>12</sub>NS<sub>2</sub>, 65), 416 (C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NS<sub>2</sub>, 100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.31 t (4H, SCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.84 Hz), 2.16 quint (2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.84 Hz). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –72.9 sept, –66.5 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.9 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.3, 121.5 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 285.5 Hz), 92.0 sept, 81.3 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.3 Hz), 32.9, 26.4.

C<sub>17</sub>H<sub>6</sub>F<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (822.4) Ber. C 24.8 H 0.7 N 3.4  
Gef. C 25.2 H 0.7 N 3.3

2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolidinthion (9): Eine Lösung von 9.50 g (20 mmol) **2** in 60 ml MeCN wird mit 2.85 g (25 mmol) Trifluoressigsäure bei Raumtemp. versetzt. Die entstandene Suspension wird i. Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand sublimiert bei 50°C/10<sup>-2</sup> mbar **9** in Form blaßgelber Kristalle an einen Sublimationsfinger. Ausb. 7.0 g blaßgelber Kristalle (90%), Schmp. 123–124°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 3120  $\text{cm}^{-1}$  st (NH), 1200–1300 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z$  = 391 (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 391 (M, 50), 322 (M – CF<sub>3</sub>, 50), 253 (M – 2CF<sub>3</sub>, 15), 208 [M – (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CS – H, 15], 113 (SCCF<sub>3</sub>, 70), 69 (CF<sub>3</sub>, 100). — <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = –73.0 sept, –67.2 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.8 Hz). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.61 br (1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 189.7, 122.4 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.7 Hz), 122.1 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.7 Hz), 75.4 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.0 Hz), 72.8 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29.2 Hz).

C<sub>7</sub>HF<sub>12</sub>NS<sub>2</sub> (391.2) Ber. C 21.4 H 0.3  
Gef. C 21.2 H 0.4

2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolsulfonylchlorid (8): 46.8 g (60 mmol) **6** und 80 g Eisenpulver werden in einem kleinen Monel-Zylinder (100 ml, Prüfdruck 300 bar) gegeben und 43.0 g (600 mmol) Chlor aufkondensiert. Der Autoklav wird 24 h auf 120°C erhitzt und anschließend bei Raumtemp. entspannt. Das reine Sulfonylchlorid wird durch zweimalige Destillation des zurückbleibenden Öls gewonnen. Ausb. 46.5 g eines gelben Öls (91%), Sdp. 53°C/20 mbar. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1615  $\text{cm}^{-1}$  st (C=N), 1210–1290 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z$  = 425 (M). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 390 (M – Cl, 65), 208 [(F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CNCS, 45], 113 (SCCF<sub>3</sub>, 80), 69 (CF<sub>3</sub>, 100). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –73.0 sept, –66.8 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.9 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.6, 121.1 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 186.2 Hz), 92.1 sept, 80.2 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.3 Hz).

C<sub>7</sub>ClF<sub>12</sub>NS<sub>2</sub> (425.6) Ber. C 19.7 F 53.6  
Gef. C 20.1 F 53.4

2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolythiocyanat (10): 8.51 g (20 mmol) Sulfonylchlorid **8** und 2.18 g (22 mmol) Me<sub>3</sub>SiCN werden zusammen in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nach Zugabe von 300 mg Adogen (Aldrich) setzt die leicht exotherme Reaktion ein. Es wird noch 30 min bei

0°C, dann 4 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im statischen Vakuum (30 mbar) sublimiert **10** in Form langer Nadeln an einen auf –15°C gekühlten Sublimationsfinger. Auf diese Weise gelingt die sublimative Trennung von mitgebildetem Disulfid **6**. Ausb. 3.4 g farblose Nadeln (41%), Schmp. 52°C, Subl.–P. ca. 35°C/1 bar. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2192  $\text{cm}^{-1}$  st (S–C=N), 1630 st (C=N), 1200–1240 sst (C–F). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 416 (M, 10), 397 (M – F, 8), 347 (M – CF<sub>3</sub>, 25), 208 [M – (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CS – CN, 100], 113 (SCCF<sub>3</sub>, 55), 69 (CF<sub>3</sub>, 65). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –72.1 sept, –66.1 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 3.0 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 163.6, 120.8 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.5 Hz), 101.2, 92.2 sept, 80.2 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.6 Hz).

C<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (416.2) Ber. C 23.1 F 54.8 N 6.7  
Gef. C 23.2 F 55.1 N 6.7

[2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolythio](triphenylphosphan)gold(I) (11): 2.97 g (6.0 mmol) Ph<sub>3</sub>PAuCl und 3.79 g (8.0 mmol) **2** werden 15 min in 60 ml entgastem THF unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung i. Vak. auf 30 ml eingeeengt und nacheinander mit 100 ml MeOH und 50 ml Wasser verdünnt. Das ausgefallene gelbe kristalline Rohprodukt wird abfiltriert und aus THF/MeOH umkristallisiert. Ausb. 4.5 g blaßgelbe Kristalle (88%), Schmp. 212–213°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1550  $\text{cm}^{-1}$  st (C=N), 1200–1270 sst (C–F). — FD-MS:  $m/z$  = 849 (M). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, mit Gaußmultiplikation, GM):  $\delta$  = –72.9 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.9 Hz), –66.2 sept von d (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.9, <sup>6</sup>J<sub>PF</sub> = 1.8 Hz). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. mit GM):  $\delta$  = 37.1 sept (<sup>6</sup>J<sub>PF</sub> = 1.8 Hz). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.40–7.70 (Ph).

C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>AuF<sub>12</sub>NPS<sub>2</sub> (849.4) Ber. C 35.3 H 1.8 F 26.9  
Gef. C 35.4 H 1.8 F 26.8

2,2,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-4-thiazolidinon (12): **Vorsicht!** Im Verlauf der Reaktion entstehen die giftigen gasförmigen Nebenprodukte Carbonylsulfid und Perfluorisopropylisocyanat. — Eine Mischung aus 50 g **1** und 50 g trockenem, feingemörsertem KNCO in 300 ml MeCN wird 4.5 h unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Danach werden bei Raumtemp. (Eiskühlung) 50 ml Trifluoressigsäure innerhalb von 10 min zugetropft (Vorsicht Gasentwicklung!). Es wird noch weitere 60 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Anteile i. Vak. bei Raumtemp. entfernt. Aus dem zurückbleibenden orangefarbenen Öl lassen sich 23.5 g Rohprodukt **12** bei 80–100°C/10<sup>-2</sup> mbar heraussublimieren. **12** wird aus CHCl<sub>3</sub>/THF (3:1) umkristallisiert. Ausb. 21.6 g farblose Kristalle (42%), Schmp. 117–118°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 3215  $\text{cm}^{-1}$  m, 3120 st (NH), 1745 sst (C=O), 1200–1260 sst (C–F). — FI-MS:  $m/z$  (%) = 375 (M, 100), 306 (M – CF<sub>3</sub>, 35). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 313 (M – HNCO, 30), 306 (M – CF<sub>3</sub>, 100), 113 (SCCF<sub>3</sub>, 55), 69 (CF<sub>3</sub>, 60). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 8.66 br. (1H, NH). — <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = –74.1 sept, –67.5 sept (<sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 2.8 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 162.5, 122.8 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.0 Hz), 122.4 q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 286.0 Hz), 67.7 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.1 Hz), 64.1 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30.4).

C<sub>7</sub>HF<sub>12</sub>NOS (375.1) Ber. C 22.4 F 60.8 S 8.5  
Gef. C 22.8 F 60.1 S 8.5

5,6-Dihydro-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (13): Der Sublimationsrückstand aus der Darstellung von **12** wird zu einem groben Pulver verrieben und 18 h im Soxhlet-Extraktor mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird eingedampft und der Rückstand bei 135–160°C/10<sup>-2</sup> mbar sublimiert. Die Umkristallisation des Sublimats aus Aceton liefert **13** als Aceton-Solvat in Form großer farbloser Prismen. Ausb. 11.1 g farblose kristalline Substanz (sublimiert, solvatfrei), Schmp. 226°C (Lit.<sup>10</sup> 223–225°C). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 3230  $\text{cm}^{-1}$  st, 3180 st, 3100 st (NH), 1735

sst, 1705 sst (C=O), 1220–1260 sst (C–F). – FI-MS:  $m/z = 252$  (M). – EI-MS:  $m/z$  (%) = 182 (M – HCF<sub>3</sub>, 100), 96 (F<sub>3</sub>C – CCNH, 55), 69 (CF<sub>3</sub>, 50). – <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = -80.0$ . – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 9.64$  (1H, NH), 8.91 (2H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 150.6, 122.4$  q (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289.8 Hz), 71.6 sept (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.1 Hz).

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (251.1) Ber. C 23.9 H 1.2 N 16.7

Gef. C 23.6 H 1.3 N 16.6

**Röntgenstrukturanalyse von 11<sup>11)</sup>**: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) benutzt. Kristalldaten: C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>AuF<sub>12</sub>NPS<sub>2</sub>,  $M_r = 849.4$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 1765.7(2)$ ,  $b = 873.15(12)$ ,  $c = 1845.3(3)$  pm,  $\beta = 95.29(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $U = 2.833$  nm<sup>3</sup>,  $D_x = 1.99$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 6.2$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4704$ . – **Datensammlung und -reduktion**: 4994 Intensitäten im Profile-Fitting-Verfahren,  $2\theta_{\max} 50^\circ$ ; 4962 unabhängige Reflexe, davon 3850 mit  $F > 4\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet (Programmsystem SHELX, von seinem Autor Prof. G. M. Sheldrick modifiziert). Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans, mit Transmissionen 0.42–0.99 (Kristallgröße 0.8 × 0.6 × 0.25 mm). Gitterkonstanten verfeinert aus 2 $\Theta$ -Werten von 58 Reflexen im Bereich 20–25°. – **Strukturlösung und -verfeinerung**: Schweratommethode, anschließend anisotrope Least-Squares-Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, H-Atome mit Riding-Modell,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.038$ , Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00035 F^2$ , 379 Parameter,  $S = 1.4$ , max.  $\Delta/\sigma = 0.001$ , max.  $\Delta\rho = 0.8 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 791-50-4 / 1 · (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N<sup>⊕</sup>: 124177-46-4 / 2: 124177-35-1 / 3: 124177-36-2 / 4: 124177-37-3 / 5: 124177-38-4 / 6: 124199-96-8 / 7: 124177-39-5 / 8: 124177-40-8 / 9: 124177-41-9 / 10: 124177-42-0 / 11: 124177-43-1 / 12: 124177-44-2 / 13: 1619-99-4 / KSCN: 333-

20-0 / PhCH=CHCH<sub>2</sub>Br: 4392-24-9 / BrCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me: 96-32-2 / I(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>I: 627-31-6 / Ph<sub>3</sub>PAuCl: 14243-64-2 / KNCO: 590-28-3 / (Ph<sub>3</sub>P)N<sup>⊕</sup> · SCN<sup>⊖</sup>: 38420-68-7

- <sup>1)</sup> D. C. England, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 153; M. V. D. Puy, L. G. Agnello, *ibid.* **47** (1982) 377, und die dort zitierte Literatur.
- <sup>2)</sup> W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1390; **30** (1965) 1395; W. J. Middleton, W. H. Sharkey, *ibid.* **30** (1965) 1384; W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *ibid.* **30** (1965) 1375; T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1973**, 267; T. Kitazume, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3285; **48** (1975) 361; T. Kitazume, T. Otaka, R. Takei, N. Ishikawa, *ibid.* **49** (1976) 2491; A. Elsässer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553; *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141; K. Burger, R. Simmel, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 982; H. W. Roesky, K. S. Dhathathreyan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1053; H. W. Roesky, K. S. Dhathathreyan, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 240; K. Burger, E. Huber, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 211.
- <sup>3)</sup> H. W. Roesky, J. Lucas, K. Keller, K. S. Dhathathreyan, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2659.
- <sup>4)</sup> J. K. Ruff, W. J. Schlienz, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 84.
- <sup>5)</sup> W. J. Middleton, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 1480.
- <sup>6)</sup> S. J. Berners, P. J. Sadler, *Frontiers in Bioinorganic Chemistry* (A. V. Xavier, Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, und die dort zitierte Literatur; K. C. Dash, H. Schmidbaur, *Metal Ions Biol. Syst.* **14** (1983) 180.
- <sup>7)</sup> D. T. Hill, B. M. Sutton, *Cryst. Struct. Commun.* **9** (1980) 679.
- <sup>8)</sup> H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88** (1976) 830, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 728.
- <sup>9)</sup> H. Grützmacher, N. Keweloh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.* **37** (1987) 279.
- <sup>10)</sup> W. J. Middleton, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1398.
- <sup>11)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[260/89]