

# Neue Synthesen Trifluormethyl-substituierter Heterocyclen

Gerd Rabe, Jörg Sundermeyer, Herbert W. Roesky\*, Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

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

Eingegangen am 5. September 1989

**Key Words:** Thioacetone, hexafluoro- / 1,2,4-Dithiazolines / 1,2,4-Thiaselenazolines

## New Syntheses of Trifluoromethyl-Substituted Heterocycles

Dimeric hexafluorothioacetone (HFTA) (**1**) reacts with thio-urea or phenylthiourea to give 1,2,4-dithiazolines **2a** and **2b**. Similarly, 1,2,4-thiaselenazoline **3** is obtained from the reaction of **1** with selenourea. Reaction of **1** with oxamic hydrazide or thiosemicarbazide leads to acyclic molecules **4** and **5**. Besides

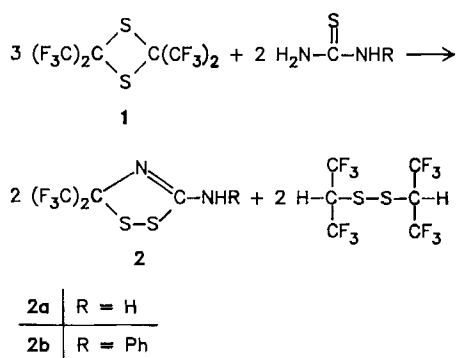
**5**, the cyclic isomer **6** is also observed in solution. The *N*-trifluoroacetyl derivative **6a** is obtained from the reaction of **5** with trifluoroacetic anhydride. The structures of **2b**, **3**, **5**, and **6a** have been determined by single-crystal X-ray crystallography.

Reaktionen von Hexafluoraceton (HFA) mit Thioharnstoff<sup>1)</sup>, Dithiooxamid<sup>2)</sup> und Thiocarboxamiden<sup>3)</sup> sind bekannt. Ähnliche Reaktionen des dimeren Hexafluorthioacetons (HFTA) (**1**) sind dagegen noch nicht erforscht.

## Ergebnisse und Diskussion

Thioharnstoff reagiert bei Raumtemperatur in THF mit 1.5 Moläquivalenten HFTA (**1**) selektiv zu 3-Amino-5,5-bis-(trifluormethyl)-1,2,4-dithiazolin (**2a**). Die Reaktion mit Phenylthioharnstoff liefert entsprechend die Phenyl-substituierte Verbindung **2b**. Als Nebenprodukt entsteht in etwa gleicher Menge das bekannte Bis(hexafluorisorpropyl)disulfid. Letzteres läßt sich zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernen. Es wurde identifiziert durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe, dargestellt durch Reduktion des monomeren HFTA (**1**) mit Iodwasserstoff<sup>4)</sup>. Aus den Versuchsreihen läßt sich die in Schema 1 dargestellte Stöchiometrie ableiten.

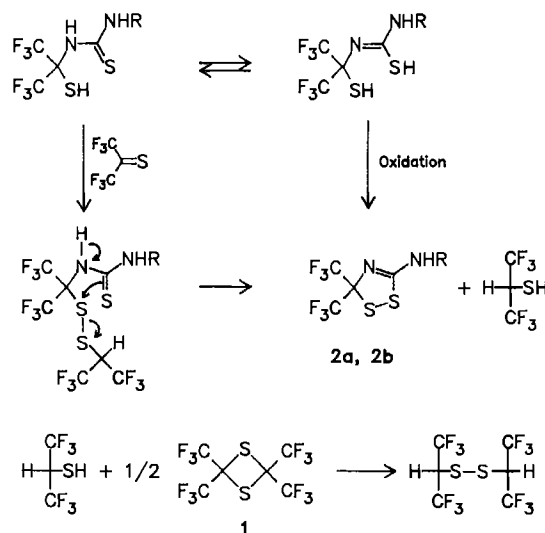
Schema 1



Für die hier erstmalig beschriebene Reaktion scheint uns der in Schema 2 dargestellte Mechanismus plausibel.

Über den nucleophilen Angriff des Stickstoff-Atoms am Ring-Kohlenstoff-Atom des Thietan-Rings kommt es zur

Schema 2



Monomerisierung und Bildung eines reaktiven 1:1-Adduktes von Thioharnstoff und HFTA (**1**). Durch Oxidation dieses Zwischenproduktes entsteht das stabile Endprodukt **2a** bzw. **2b**. Die Rolle des Oxidationsmittels übernimmt in diesem Fall ein weiteres Äquivalent HFTA (**1**). Hierbei wird es zum Hexafluor-2-propanthiol reduziert. Es ist bekannt, daß gewisse Thiole, so auch das Hexafluor-2-propanthiol, unter S-S-Verknüpfung invers an HFTA (**1**) addieren<sup>4)</sup>. Auf diese Weise kommt es sowohl zur Bildung des Bis(hexafluorisorpropyl)disulfides als auch zur S-S-Verknüpfung im Dithiazolin. Der hier diskutierte Mechanismus macht auch verständlich, warum die Ausbeuten bei Verwendung des *N*-Phenylthioharnstoffs deutlich geringer ausfallen. Bei diesem Reagenz tritt der nucleophile Angriff des substituierten Stickstoff-Atoms in Konkurrenz zum Angriff des unsubstituierten Stickstoff-Atoms. Eine Stabilisierung des 1:1-Adduktes zum Dithiazolin kann im erstgenannten Fall nicht eintreten. Stattdessen beobachtet man im <sup>19</sup>F-NMR-Spek-

trum die Bildung mehrerer stabiler Nebenprodukte, die typischerweise die  $\text{HC}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppierung enthalten. Abb. 1 zeigt ein Molekül **2b** im Kristall.

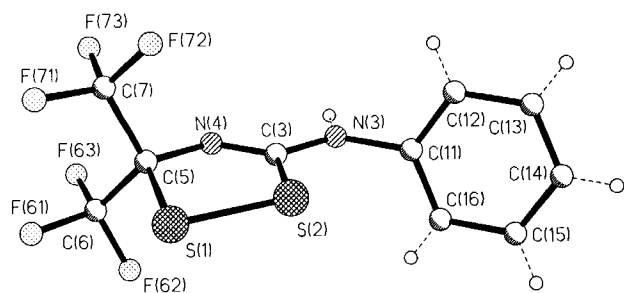
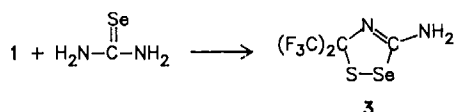


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall

Die Reaktion von Selenoharnstoff mit **1** führt zu 3-Amino-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-thiaselenazolin (**3**).



Verbindung **3** ist der erste Trifluormethyl-substituierte Vertreter dieses Heterocyclentyps. Abb. 2 zeigt ein Molekül **3** im Kristall.

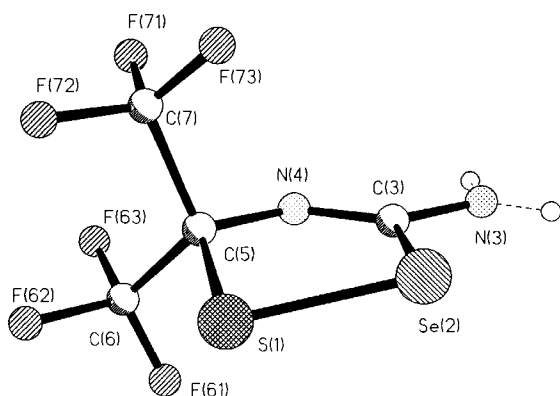


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall

Diese Umsetzung verläuft deutlich komplexer und mit erheblich schlechterer Ausbeute als die oben beschriebene Reaktion mit Thioharnstoff. Hier beobachtet man im Reaktionsverlauf die Abscheidung von rotem Selen. Es entstehen außerdem flüchtige Bestandteile, deren spektroskopische Untersuchung eine nicht einheitliche Zusammensetzung ergab.

Im folgenden interessierte uns die Reaktion des dimeren HFTA (**1**) mit Hydrazino-Funktionen, beispielsweise Oxamidsäurehydrazid und Thiosemicarbazid. Hier beobachtet man die Abspaltung von etwa äquimolaren Mengen Schwefel, und es bilden sich acyclische Verbindungen. Als Nebenprodukt erhält man wiederum in gleicher Menge das Bis-(hexafluorisopropyl)disulfid.

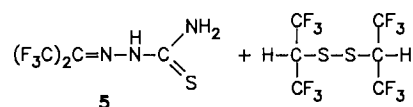
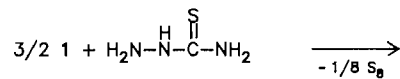
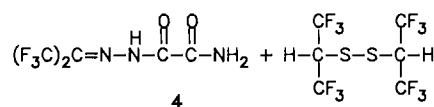
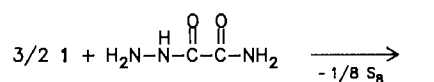


Abb. 3 zeigt ein Molekül des Hexafluoracetonthiosemicarbazons **5** im Kristall.

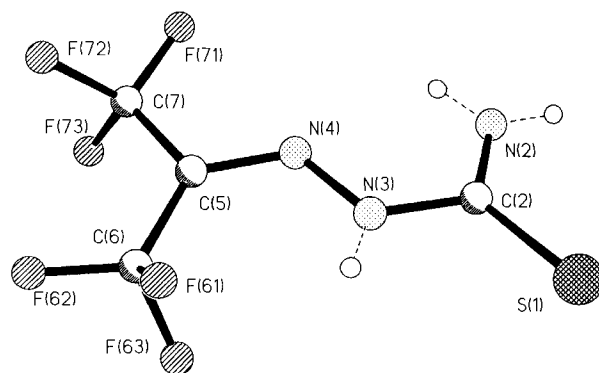
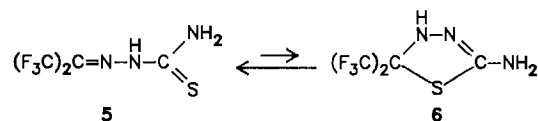


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall

Von **5** existieren in Lösung zwei Isomere, das acyclische **5** und sein Cycloisomer **6**.



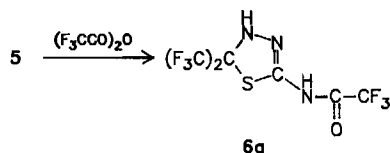
Das Verhältnis der beiden Isomeren ändert sich mit der Polarität des Lösungsmittels (Tab. 1).

Tab. 1. Verhältnis von **5** und **6** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Isomer <b>5</b> (%)	Isomer <b>6</b> (%)
$\text{CDCl}_3$	100	0
$\text{CD}_3\text{CN}$	94	6
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	88	12

Die chemischen Verschiebungen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **5** und **6** sind in den Lösungsmitteln  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  nahezu gleich. Lediglich in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet man eine Änderung der chemischen Verschiebungen von **5** um etwa 1 ppm im Vergleich mit den beiden anderen Lösungsmitteln.

Durch Umsetzung der acyclischen Verbindung **5** mit einem Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid erhält man quantitativ das *N*-Trifluoracetyl-Derivat **6a** des cyclischen Isomeren **6**.



Durch die Kristallstrukturanalyse von **6a** kann auf die cyclische Struktur von **6** geschlossen werden. Abb. 4 zeigt ein Molekül **6a** im Kristall.

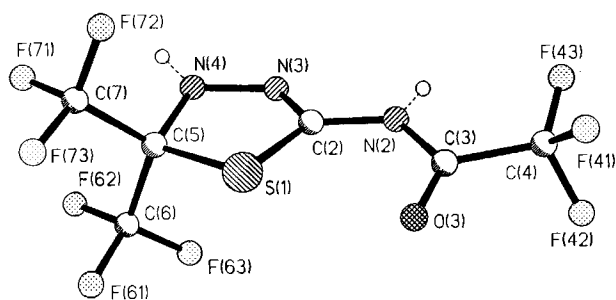


Abb. 4. Molekülstruktur von **6a** im Kristall

Einen Vergleich der untersuchten Einkristallstrukturen von **2b**, **3** und **6a** miteinander bezüglich der direkt benachbarten endocyclischen und exocyclischen C–N-Bindungen zeigt Tab. 2. Zum Vergleich werden die entsprechenden Bindungslängen für ein bekanntes Bis(trifluormethyl)thiazol-Derivat<sup>5)</sup> angeführt.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] von **2b**, **3** und **6a**

	C–N ( <i>endo</i> )	C–N ( <i>exo</i> )
<b>2b</b>	128.1(3)	133.5(3)
<b>3</b>	128.8(16) <sup>6)</sup>	133.2(14) <sup>6)</sup>
<b>6a</b>	125.8(11) <sup>9)</sup>	139.5(10) <sup>9)</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S <sup>5)</sup>	129.9(5)	133.2(5)

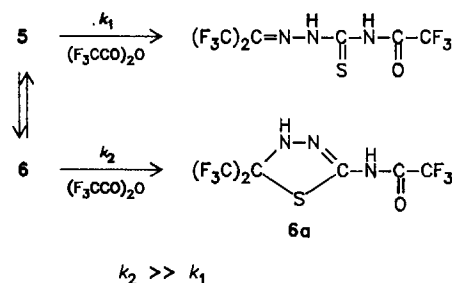
Die endocyclischen C–N-Bindungen können somit als Doppelbindungen betrachtet werden. Die exocyclischen C–N-Bindungen entsprechen Einfachbindungen.

Die C(2)–N(3)- bzw. C(2)–N(2)-Bindungslängen von **5** entsprechen mit 135.1(12) bzw. 132.3(11) pm Einfachbindungen. Dagegen befindet sich die C(5)–N(4)-Bindung [130.5(11) pm] eher im Bereich einer C–N-Doppelbindung.

Bemerkenswert ist bei der Darstellung von **6a**, neben der praktisch quantitativen Ausbeute, die Tatsache, daß in dieser kinetisch kontrollierten Reaktion ausschließlich das cyclische Isomer **6** reagiert. Dies führen wir auf eine höhere Nucleophilie der reagierenden Amino-Funktion beim Cycloisomer zurück. Diese Vermutung wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Isomerengemischs **5** und **6** gestützt. Das Amino-Protonen-Signal des cyclischen Isomeren **6** fin-

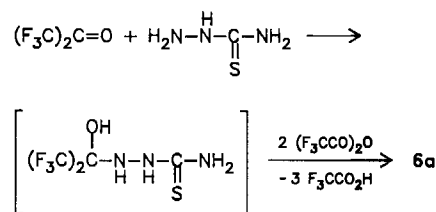
det man bei höheren Feldstärken. Demnach kann man hier eine höhere Elektronendichte und somit höhere Nucleophilie annehmen. Schema 3 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

Schema 3



Die Darstellung von **6a** gelang auch über einen alternativen Weg. Hexafluoraceton reagiert mit Thiosemicarbazid zu einem instabilen 1:1-Addukt, das nicht isoliert bzw. charakterisiert wurde. Versetzt man die Reaktionslösung bei 0°C mit einem Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid, so erhält man ebenfalls **6a**. Der Mechanismus nach Schema 4 erscheint uns plausibel.

Schema 4



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung. Der Hoechst AG danken wir für die Bereitstellung von Chemikalien. G. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Vergabe eines Promotionsstipendiums.

## Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Glasgeräte werden sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter trockenem Stickstoff durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 735 B, Nujol-Verreibung; es werden nur die stärksten Banden mitgeteilt. – NMR: Bruker WP 80 SY, 250 M; Referenz für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR TMS, für <sup>19</sup>F-NMR CFCl<sub>3</sub>, für <sup>77</sup>Se-NMR (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

3-Amino-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-dithiazolin (**2a**): 109.2 g (0.3 mol) **1** und 15.2 g (0.2 mol) Thioharnstoff werden bei 40–50°C in 150 ml THF 30 min gerührt. Anschließend erhitzt man noch 1 h zum Rückfluß. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 40°C/10<sup>–2</sup> mbar sublimiert man den Rückstand bei 60°C/10<sup>–2</sup> mbar. Umkristallisieren aus *n*-Hexan liefert 36.4 g (71% bezogen auf Thioharnstoff) gelbe Kristalle, Schmp. 90°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3495 cm<sup>–1</sup> st, 3445 st, 3315 st, 3250 st, 3170 sst, 1655 sst, 1595 st, 1280–1180 sst. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.88 (br., NH<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –74.5 (s). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 167.5, 123.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 285.3 Hz), 97.5 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29.8 Hz). –

MS (FI):  $m/z = 256 [M^+]$ . – MS (EI):  $m/z (%) = 256 (50) [M^+]$ , 192 (40)  $[M^+ - S_2]$ , 187 (100)  $[M^+ - CF_3]$ .

$C_4H_2F_6N_2S_2$  (256.2) Ber. C 18.8 H 0.8 N 10.9  
Gef. C 19.0 H 0.9 N 11.0

*3-(Phenylamino)-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-dithiazolin (2b)*: 109.2 g (0.3 mol) **1** und 30.4 g (0.2 mol) *N*-Phenylthioharnstoff werden 8 h bei 40–50°C in 150 ml THF gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 80°C/10<sup>-2</sup> mbar sublimiert man aus dem zurückbleibenden Öl bei 120–140°C/10<sup>-2</sup> mbar an einen auf 50°C erwärmten Sublimationsfinger. Anschließendes Umkristallisieren aus *n*-Hexan liefert 10.6 g (16% bezogen auf *N*-Phenylthioharnstoff) gelbe Prismen, Schmp. 124°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 3235 \text{ cm}^{-1}$  st, 3170 st, 3100 st, 1635 st, 1595 st, 1195 sst. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 9.70$  (br., NH), 7.04–7.75 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -74.4$  (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.8$ , 138.1, 129.5, 126.6, 122.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 286.0 Hz), 122.4, 97.0 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 30.4 Hz). – MS (FI):  $m/z = 332 [M^+]$ . – MS (EI):  $m/z (%) = 332 (75) [M^+]$ , 267 (95)  $[M^+ - SSH]$ , 263 (100)  $[M^+ - CF_3]$ , 77 (95)  $[Ph^+]$ .

$C_{10}H_6F_6N_2S_2$  (332.3) Ber. C 36.1 H 1.8 N 8.4  
Gef. C 36.3 H 2.0 N 8.4

*3-Amino-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-thiaselenazolin (3)*: Man rührt 3.0 g (25 mmol) Selenoharnstoff und 18.0 g (50 mmol) **1** 2 h bei Raumtemp. in 50 ml THF. Man trennt ausgefallenes rotes Selen durch Filtration ab. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 0.2 g (10% bezogen auf Selenoharnstoff) Selen, Schmp. 217°C (Lit.<sup>7)</sup> 217°C). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 50°C/10<sup>-2</sup> mbar sublimiert man aus dem Rückstand bei 60–70°C/10<sup>-2</sup> mbar einen orangenen Feststoff. Umkristallisieren aus *n*-Hexan liefert 1.6 g (22% bezogen auf Selenoharnstoff) orange Kristalle, Schmp. 100°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$  st, 3320 st, 3170 st, 1640 st, 1610 st, 1600 st, 1210 sst. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.05$  (br., NH<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -74.1$  (s). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 161.1$  (<sup>77</sup>Se-Satelliten: <sup>1</sup>J<sub>C,Se</sub> = 134.2 Hz), 122.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 286.1 Hz), 95.3 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29.9 Hz). – <sup>77</sup>Se-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 698.8$  (s). – MS (EI):  $m/z (%) = 304 (75) [M^+ + 1]$ , (Isotopenverteilung korrekt), 235 (90)  $[M^+ + 1 - CF_3]$ , 192 (100)  $[M^+ - SSeH]$ , 69 (45)  $[CF_3^+]$ .  $C_4H_2F_6N_2S_2Se$  (303.1) Ber. C 15.9 H 0.7 N 9.2  
Gef. C 16.3 H 0.8 N 9.4

*N<sup>2</sup>-[Bis(hexafluormethyl)methylen]oxamoylhydrazid (4)*: 3.0 g (29 mmol) Oxamoylhydrazid und 15.8 g (44 mmol) **1** werden 14 h in 50 ml Dimethoxyethan zum Rückfluß erhitzt. Man trennt alle unlöslichen Bestandteile ab. Nach Waschen mit 20 ml Schwefelkohlenstoff und Trocknen i. Vak. erhält man 1.4 g (47% bezogen auf Oxamoylhydrazid) nicht umgesetztes Oxamoylhydrazid, Schmp. 216°C (Zers.) [Lit.<sup>7)</sup> 216–218°C (Zers.)]. Nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffs erhält man 0.3 g (32% bezogen auf Oxamoylhydrazid) Schwefel, Schmp. 112°C (Lit.<sup>7)</sup> 112°C). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile sublimiert man aus dem Rückstand bei 70°C/10<sup>-2</sup> mbar einen farblosen Feststoff. Umkristallisieren aus *n*-Hexan/THF (10:1) liefert 2.7 g (37% bezogen auf Oxamoylhydrazid) farblose Kristalle, Schmp. 108°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$  st, 3350 st, 3300 st, 3260 st, 1750 st, 1740 st, 1720 sst, 1690 sst, 1650 st, 1610 st, 1520 st, 1505 st, 1170 sst. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.30$ , 7.25, (br., 2H, NH<sub>2</sub>), 11.20 (br., 1H, NH). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -63.9$ ,  $-67.3$  (q, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 6.3 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 159.6$ , 155.4, 129.6 (m), 118.5 (qq, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 275.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.6 Hz), 117.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 283.2 Hz). – MS (EI):  $m/z (%) = 251 (5) [M^+]$ , 182 (5)  $[M^+ - CF_3]$ , 69 (22)  $[CF_3^+]$ , 44 (100)  $[CONH_2^+]$ .

$C_5H_3F_6N_3O_2$  (251.1) Ber. C 23.9 H 1.2 N 17.7  
Gef. C 23.9 H 1.3 N 16.8

*Hexafluoraceton-thiosemicarbazon (5) und 2-Amino-5,5-bis(trifluormethyl)-1,3,4-thiadiazolin (6)*: 54.6 g (0.15 mol) **1** und 9.1 g (0.10 mol) Thiosemicarbazid werden 14 h in 100 ml THF gerührt. Man trennt ausgefallenen Schwefel ab. Nach Trocknen erhält man 2.6 g (81% bezogen auf Thiosemicarbazid) Schwefel, Schmp. 112°C (Lit.<sup>7)</sup> 112°C). Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile und sublimiert aus dem Rückstand bei 60–70°C/10<sup>-2</sup> mbar einen farblosen Feststoff. Anschließendes Umkristallisieren aus Toluol liefert 20.5 g (86% bezogen auf Thiosemicarbazid) farblose Kristalle, Schmp. 122°C. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 3425 \text{ cm}^{-1}$  st, 3340 st, 3250 st, 3165 st, 1625 sst, 1615 sst, 1600 sst. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 10.25$  (br., 1H, NH), 8.40 (br., 2H, NH<sub>2</sub>) (**5**); 7.30 (br., 1H, NH), 5.70 (br., 2H, NH<sub>2</sub>) (**6**). – <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = -62.9$ ,  $-65.3$  (q, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 6.3 Hz) (**5**);  $-73.7$  (s) (**6**). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 179.8$ , 120.1 (m), 118.6 (qq, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 274.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.6 Hz), 117.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 281.9 Hz). – MS (FI):  $m/z = 239 [M^+]$ . – MS (EI):  $m/z (%) = 239 (65) [M^+]$ , 170 (70)  $[M^+ - CF_3]$ , 69 (100)  $[CF_3^+]$ .

$C_4H_3F_6N_3S$  (239.1) Ber. C 20.1 H 1.3 N 17.6 F 47.7  
Gef. C 20.4 H 1.3 N 17.6 F 47.3

*2-[(Trifluoracetyl)amino]-5,5-bis(trifluormethyl)-1,3,4-thiadiazolin (6a)*: a) Man versetzt 4.2 g (18 mmol) **5** mit 40.0 g Trifluoressigsäureanhydrid und rührt 30 min. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile sublimiert man bei 55°C/10<sup>-2</sup> mbar. Man erhält 5.8 g (99%) farblose Kristalle, Schmp. 99°C.

b) Man legt in einer Steckfalle 3.0 g (33 mmol) Thiosemicarbazid in 50 ml THF vor und kühlt auf –196°C. Man kondensiert 5.5 g (33 mmol) Hexafluoraceton ein und rührt 5 h bei 0°C. Anschließend versetzt man mit 30.0 g Trifluoressigsäureanhydrid. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. sublimiert man aus dem Rückstand bei 55°C/10<sup>-2</sup> mbar und erhält 6.6 g (60%) **6a**. – IR (Nujol/KBr):  $\tilde{\nu} = 3390 \text{ cm}^{-1}$  st, 3315 st, 1745 sst, 1645 sst. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.80$  (br., NH), 5.90 (s, NH). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -75.4$  (s, 6F),  $-75.7$  (s, 3F). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 155.0$  (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 41.0 Hz), 139.5, 121.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 285.3 Hz), 115.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 287.1 Hz), 83.0 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 31.6 Hz). – MS (FI):  $m/z = 335 [M^+]$ . – MS (EI):  $m/z (%) = 335 (10) [M^+]$ , 266 (80)  $[M^+ - CF_3]$ , 69 (100)  $[CF_3^+]$ .

$C_6H_2F_9N_3OS$  (335.1) Ber. C 21.5 H 0.6 N 12.5 F 51.0  
Gef. C 21.5 H 0.6 N 12.8 F 52.0

*Röntgenstrukturanalysen von 2b, 3, 5 und 6a*: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphit-chromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bei Raumtemp.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **2b** (äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	7801(1)	4051(1)	1347(1)	59(1)
S(2)	6757(1)	1980(1)	1859(1)	56(1)
C(3)	5970(2)	1159(4)	1004(1)	38(1)
N(3)	5053(2)	-125(4)	1063(1)	47(1)
N(4)	6289(2)	1761(3)	378(1)	41(1)
C(5)	7321(2)	3035(4)	394(1)	41(1)
C(6)	7049(3)	4989(5)	-86(2)	55(1)
F(61)	7964(2)	6278(3)	-82(1)	85(1)
F(62)	6176(2)	6094(3)	144(1)	87(1)
F(63)	6733(2)	4485(3)	-791(1)	91(1)
C(7)	8334(3)	1740(5)	128(2)	64(1)
F(71)	9306(2)	2865(4)	99(1)	100(1)
F(72)	8597(2)	123(3)	580(1)	90(1)
F(73)	8038(2)	956(4)	-545(1)	92(1)
C(11)	4687(2)	-771(4)	1768(1)	43(1)
C(12)	4997(3)	-2728(5)	2047(2)	56(1)
C(13)	4625(3)	-3350(6)	2717(2)	72(1)
C(14)	3968(3)	-2021(7)	3101(2)	75(1)
C(15)	3663(3)	-78(7)	2825(2)	83(2)
C(16)	4010(3)	565(6)	2146(2)	65(1)

benutzt. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde bei Verbindung **3** durchgeführt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Bei einigen CF<sub>3</sub>-Gruppen zeigte sich Unordnung, die durch die Einführung weiterer Atomlagen und entsprechender Beschränkungen der Besetzungsfaktoren behandelt wurde. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

**2b**: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; M<sub>r</sub> = 332.3; a = 1138.0(5), b = 631.9(3), c = 1806.7(9) pm; β = 95.96(2)°; V = 1.2922 nm<sup>3</sup>; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n; Z = 4; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 0.46 mm<sup>-1</sup>; ρ = 1.71 Mgm<sup>-3</sup>; Kristallgröße: 0.1 × 0.4 × 0.6 mm; 4875 Reflexe gemessen, davon 1680 symmetrieunabhängige mit F<sub>o</sub> > 3σ(F<sub>o</sub>) für alle Berechnungen verwendet; 181 verfeinerte Parameter; R = 0.036, R<sub>w</sub> = 0.054 [wobei w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0004 · F<sub>o</sub><sup>2</sup>]; max. und min. Restelektronendichte: 0.4 bzw. -0.3 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

**3**: C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SSe; M<sub>r</sub> = 303.1; a = 1062.2(6), b = 1131.4(8), c = 1266.7(10) pm; α = 86.64(6), β = 67.45(5), γ = 72.10(5)°; V = 1.3348 nm<sup>3</sup>; Raumgruppe: P1; Z = 6; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 4.09 mm<sup>-1</sup>; min. (max.) Transmission: 0.25 (0.31); ρ = 2.26 Mgm<sup>-3</sup>; Kristallgröße:

0.3 × 0.5 × 0.7 mm; 4576 Reflexe gemessen, davon 2716 symmetrieunabhängige mit F<sub>o</sub> > 3σ(F<sub>o</sub>) für alle Berechnungen verwendet; R = 0.061, R<sub>w</sub> = 0.072 [wobei w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0004 · F<sub>o</sub><sup>2</sup>]; max. und min. Restelektronendichte: 1.1 bzw. -0.6 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

**5**: C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S; M<sub>r</sub> = 239.1; a = 1260.7(8), b = 1118.9(4), c = 606.8(4) pm; β = 92.67(5)°; V = 0.8550 nm<sup>3</sup>; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c; Z = 4; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 0.43 mm<sup>-1</sup>; ρ = 1.86 Mgm<sup>-3</sup>; Kristallgröße: 0.2 × 0.2 × 0.5 mm; 3696 Reflexe gemessen, davon 1122 symmetrieunabhängige mit F<sub>o</sub> > 3σ(F<sub>o</sub>) für alle Berechnungen verwendet; R = 0.078, R<sub>w</sub> = 0.091 [wobei w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0004 · F<sub>o</sub><sup>2</sup>]; max. und min. Restelektronendichte: 0.6 bzw. -0.4 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

**6a**: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OS; M<sub>r</sub> = 335.1; a = 1277.0(6), b = 981.7(6), c = 2744.4(20) pm; β = 102.37(5)°; V = 3.3606 nm<sup>3</sup>; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c; Z = 12; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 0.40 mm<sup>-1</sup>; ρ = 1.99 Mgm<sup>-3</sup>; Kristallgröße: 0.4 × 0.6 × 0.8 mm; 5639 Reflexe gemessen, davon 4356 symmetrieunabhängige mit F<sub>o</sub> > 3σ(F<sub>o</sub>) für alle Berechnungen verwendet; R = 0.089, R<sub>w</sub> = 0.11 [wobei w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0004 · F<sub>o</sub><sup>2</sup>]; max. und min. Restelektronendichte: 0.6 bzw. -1.2 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **2b**

S(1)-S(2)	205.1 (2)	S(1)-C(5)	186.6 (3)
S(2)-C(3)	178.0 (3)	C(3)-N(3)	133.5 (3)
C(3)-N(4)	128.1 (3)	N(4)-C(5)	142.1 (3)
S(2)-S(1)-C(5)	93.9(1)	S(1)-S(2)-C(3)	93.3(1)
S(2)-C(3)-N(3)	115.8(2)	S(2)-C(3)-N(4)	121.1(2)
N(3)-C(3)-N(4)	123.1(2)	C(3)-N(4)-C(5)	117.4(2)
S(1)-C(5)-N(4)	112.0(2)		

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (× 10<sup>-1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **3** (äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	7180(3)	878(3)	-1340(2)	59(1)
Se(2)	5588(1)	1286(1)	406(1)	61(1)
C(3)	5317(11)	3023(11)	181(8)	45(5)
N(3)	4538(10)	3817(10)	1113(6)	65(5)
N(4)	4536(9)	3419(9)	-836(6)	43(4)
C(5)	6580(11)	2497(11)	-1772(7)	39(5)
C(6)	7964(15)	2771(13)	-2535(9)	57(7)
F(61)	8747(9)	2805(10)	-1971(6)	92(5)
F(62)	8736(7)	1909(9)	-3406(5)	88(4)
F(63)	7694(8)	3823(9)	-2987(6)	94(5)
C(7)	5630(15)	2533(14)	-2422(9)	61(8)
F(71)	5151(9)	3651(10)	-2745(6)	94(5)
F(72)	6273(9)	1747(9)	-3351(5)	87(5)
F(73)	4458(9)	2214(11)	-1768(6)	99(6)
Se(1')	9076(5)	1521(4)	557(2)	77(2)
S(2')	8224(2)	607(2)	2091(1)	77(1)
C(3')	8888(11)	1505(11)	2857(7)	42(5)
N(3')	8749(12)	1172(13)	3941(7)	81(7)
N(4')	9466(9)	2313(10)	2386(6)	45(5)
C(5')	9447(11)	2662(12)	1281(7)	42(6)
C(6')	8244(16)	3914(14)	1476(10)	69(7)
F(61')	7011(8)	3776(10)	2168(7)	108(5)
F(62')	8489(12)	4822(9)	1923(7)	117(6)
F(63')	8153(9)	4312(10)	491(6)	98(5)
C(7')	10912(19)	2714(18)	478(10)	73(9)
F(71')	11261(12)	3571(14)	867(8)	128(8)
F(72')	10928(8)	3047(9)	-546(5)	90(5)
F(73')	11914(9)	1658(11)	394(6)	113(5)
S(1*)	4010(4)	1588(4)	3582(3)	84(2)
Se(2*)	2225(1)	1735(1)	3093(1)	64(1)
C(3*)	1190(14)	3310(11)	4008(8)	42(6)
N(3*)	-14(11)	3914(12)	3932(7)	65(6)
N(4*)	1709(11)	3606(10)	4701(7)	50(5)
C(5*)	2954(13)	2830(14)	4777(8)	49(6)
C(6*)	2566(15)	2146(17)	5940(10)	61(7)
F(61*)	3697(10)	1498(11)	6117(7)	100(6)
F(62*)	1828(9)	3026(10)	6803(5)	102(5)
F(63*)	1776(10)	1474(10)	5954(8)	101(6)
C(7*)	3933(15)	3560(16)	4670(8)	60(7)
F(71*)	3394(8)	4434(8)	5535(7)	86(5)
F(72*)	4215(8)	4139(9)	3731(6)	91(5)
F(73*)	5194(9)	2868(9)	4690(6)	80(4)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **3**

S(1)-Se(2)	217.7 (3)	S(1)-C(5)	186.9 (12)
Se(2)-C(3)	191.8 (13)	C(3)-N(3)	134.3 (13)
C(3)-N(4)	130.4 (12)	N(4)-C(5)	142.8 (13)
S(1')-Se(2')	215.8 (4)	S(1')-C(5')	184.1 (15)
Se(2')-C(3')	188.5 (14)	C(3')-N(3')	136.6 (13)
C(3')-N(4')	125.3 (17)	N(4')-C(5')	143.9 (13)
S(1*)-Se(2*)	216.8 (5)	S(1*)-C(5*)	187.2 (12)
Se(2*)-C(3*)	194.6 (11)	C(3*)-N(3*)	128.8 (17)
C(3*)-N(4*)	130.7 (20)	N(4*)-C(5*)	137.9 (17)

Se(2)-S(1)-C(5)	94.1(3)	S(1)-Se(2)-C(3)	88.4(3)
Se(2)-C(3)-N(3)	116.9(8)	Se(2)-C(3)-N(4)	121.6(8)
N(3)-C(3)-N(4)	121.5(11)	C(3)-N(4)-C(5)	116.6(10)
S(1)-C(5)-N(4)	114.0(7)	Se(2')-S(1')-C(5')	94.7(3)
S(1')-Se(2')-C(3')	89.1(3)	Se(2')-C(3')-N(3')	115.1(10)
Se(2')-C(3')-N(4')	122.2(8)	N(3')-C(3')-N(4')	122.6(13)
C(3')-N(4')-C(5')	117.7(12)	S(1')-C(5')-N(4')	113.3(9)
Se(2*)-S(1*)-C(5*)	94.6(5)	S(1*)-Se(2*)-C(3*)	89.1(5)
Se(2*)-C(3*)-N(3*)	115.8(11)	Se(2*)-C(3*)-N(4*)	117.8(9)
N(3*)-C(3*)-N(4*)	126.2(10)	C(3*)-N(4*)-C(5*)	121.1(10)
S(1*)-C(5*)-N(4*)	113.8(9)		

Tab. 7. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (× 10<sup>-1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **5** (äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors)

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4182(2)	3484(2)	1198(5)	70(1)
N(2)	4283(6)	5664(6)	2928(13)	57(3)
C(2)	3867(7)	4579(7)	2941(15)	54(3)
N(3)	3125(6)	4379(6)	4436(13)	55(3)
N(4)	2860(5)	5243(5)	5806(12)	50(2)
C(5)	2084(7)	5110(7)	7133(15)	51(3)
C(6)	1354(8)	4092(8)	7185(21)	64(4)
F(61)	1822(5)	3064(5)	7414(13)	101(3)
F(62)	603(6)	4187(7)	8511(18)	175(5)
F(63)	861(5)	3936(6)	5185(16)	114(3)
C(7)	1887(7)	6167(8)	8560(18)	61(4)
F(71)	2631(5)	6979(5)	8501(12)	99(3)
F(72)	1840(5)	5826(6)	10652(11)	92(3)
F(73)	986(5)	6688(6)	8028(13)	106(3)

Tab. 8. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **5**

S(1)-C(2)	167.8 (9)	N(2)-C(2)	132.3 (11)
C(2)-N(3)	135.1 (12)	N(3)-N(4)	132.8 (10)
N(4)-C(5)	130.5 (11)		
S(1)-C(2)-N(3)	119.6(6)	S(1)-C(2)-N(2)	124.1(7)
C(2)-N(3)-N(4)	120.1(7)	N(2)-C(2)-N(3)	116.3(8)
		N(3)-N(4)-C(5)	121.4(7)

Tab. 9. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **6a** (äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	3284(2)	9745(3)	4645(1)	59(1)
C(2)	2523(6)	10427(8)	4091(3)	43(3)
N(2)	2536(5)	9912(7)	3640(2)	43(2)
C(3)	3026(7)	8727(10)	3572(3)	53(3)
O(3)	3452(6)	7969(7)	3912(3)	81(3)
C(4)	3058(10)	8389(13)	3036(4)	80(5)
F(41)	3986(8)	8017(12)	2990(3)	188(6)
F(42)	2413(11)	7340(10)	2892(3)	181(6)
F(43)	2789(6)	9382(8)	2725(2)	108(3)
N(3)	1963(6)	11493(8)	4131(2)	53(3)
N(4)	2175(6)	11988(7)	4611(2)	60(3)
C(5)	2709(6)	11002(9)	4990(3)	52(3)
C(6)	1882(10)	10283(12)	5251(4)	78(5)
F(61)	2349(6)	9394(8)	5587(3)	117(3)
F(62)	1382(6)	11228(8)	5478(3)	115(3)
F(63)	1132(5)	9711(7)	4912(3)	99(3)
C(7)	3553(9)	11793(12)	5366(4)	74(4)
F(71)	3143(6)	12745(8)	5577(3)	117(3)
F(72)	4266(5)	12318(7)	5137(3)	97(3)
F(73)	4068(6)	10963(8)	5708(2)	113(3)
S(1')	379(2)	4162(3)	2472(1)	66(1)
C(2')	745(6)	2859(8)	2914(3)	39(3)
N(2')	370(5)	2825(7)	3354(2)	42(2)
C(3')	-443(7)	3607(10)	3423(3)	50(3)
O(3')	-945(5)	4391(7)	3132(2)	72(3)
C(4')	-784(9)	3424(12)	3931(3)	58(4)
F(41')	-206(17)	2420(19)	4200(7)	105(7)
F(42')	-1711(9)	2890(14)	3860(5)	86(5)
F(43')	-718(15)	4535(12)	4156(4)	123(8)
F(44')	-685(44)	1968(55)	3828(79)	956(63)
F(45')	-84(35)	3316(64)	4281(12)	120(24)
F(46')	-1589(44)	3829(92)	3945(13)	200(43)
N(3')	1360(5)	1942(7)	2832(2)	46(2)
N(4')	1718(5)	2170(7)	2381(2)	52(3)
C(5')	1196(6)	3331(9)	2102(3)	51(3)
C(6')	497(8)	2865(11)	1603(3)	61(4)
F(61')	-259(5)	2045(8)	1676(2)	102(3)
F(62')	10(5)	3915(7)	1340(2)	100(3)
F(63')	1020(5)	2223(7)	1317(2)	89(3)
C(7')	2094(9)	4336(12)	2007(4)	76(5)
F(71')	2707(5)	4677(7)	2432(2)	97(3)
F(72')	1685(6)	5428(7)	1784(3)	114(3)
F(73')	2718(5)	3724(8)	1737(2)	104(3)
S(1'')	3716(2)	4104(3)	3613(1)	58(1)
C(2'')	4252(7)	4520(9)	4236(3)	47(3)
N(2'')	3542(5)	5131(7)	4523(2)	184(3)
C(3'')	2473(6)	5288(9)	4350(3)	44(3)
O(3'')	1992(4)	4924(7)	3957(2)	64(2)
G(4'')	1917(8)	5901(11)	4738(4)	63(4)
F(41'')	2548(4)	6596(7)	5084(2)	90(2)
F(42'')	1150(5)	6707(8)	4519(3)	118(3)
F(43'')	1464(7)	4942(9)	4939(3)	128(4)
N(3'')	5217(5)	4331(7)	4425(2)	50(3)
N(4'')	5718(6)	3733(9)	4076(3)	71(3)
C(5'')	5095(6)	3694(10)	3574(3)	51(3)
C(6'')	5121(10)	2261(15)	3365(5)	87(6)
F(61'')	4765(7)	1359(8)	3606(4)	145(5)
F(62'')	6099(6)	1889(8)	3323(3)	135(4)
F(63'')	4532(6)	2228(9)	2882(3)	139(4)
C(7'')	5490(8)	4812(14)	3258(4)	79(5)
F(71'')	6558(5)	4545(9)	3249(3)	118(3)
F(72'')	4971(5)	4865(9)	2804(2)	121(4)
F(73'')	5455(6)	6004(8)	3477(3)	113(3)

In Tab. 3–10 sind die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2b**, **3**, **5** und **6a** angegeben.

Tab. 10. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **6a**

S(1)-C(2)	175.2 (8)	S(1)-C(5)	180.3 (9)
C(2)-N(2)	134.1 (10)	C(2)-N(3)	128.5 (11)
N(2)-C(3)	135.3 (12)	N(3)-N(4)	137.4 (9)
N(4)-C(5)	147.7 (10)	S(1')-C(2')	175.6 (8)
S(1')-C(5')	180.0 (9)	C(2')-N(2')	139.3 (10)
C(2')-N(3')	124.6 (11)	N(2')-C(3')	133.6 (11)
N(3')-N(4')	142.5 (10)	N(4')-C(5')	145.3 (11)
S(1'')-C(2'')	174.8 (8)	S(1'')-C(5'')	183.2 (9)
C(2'')-N(2'')	145.2 (11)	C(2'')-N(3'')	124.4 (10)
N(2'')-C(3'')	135.4 (10)	N(3'')-N(4'')	139.2 (11)
N(4'')-C(5'')	143.5 (10)		
		C(2)-S(1)-C(5)	88.9(4)
S(1)-C(2)-N(2)	122.8(6)	S(1)-C(2)-N(3)	116.9(6)
N(2)-C(2)-N(3)	120.3(7)	C(2)-N(2)-C(3)	123.4(7)
C(2)-N(3)-N(4)	111.8(6)	N(3)-N(4)-C(5)	114.1(7)
S(1)-C(5)-N(4)	104.9(6)	C(2')-S(1')-C(5')	87.6(4)
S(1')-C(2')-N(2')	121.7(6)	S(1')-C(2')-N(3')	119.2(6)
N(2')-C(2')-N(3')	119.1(7)	C(2')-N(2')-C(3')	122.0(6)
C(2')-N(3')-N(4')	112.0(6)	N(3')-N(4')-C(5')	112.6(6)
S(1'')-C(2'')-N(2'')	108.3(6)	C(2'')-S(1'')-C(5'')	85.9(4)
S(1'')-C(2'')-N(3'')	117.9(5)	S(1'')-C(2'')-N(3'')	121.2(7)
N(2'')-C(2'')-N(3'')	120.9(7)	C(2'')-N(2'')-C(3'')	123.8(6)
C(2'')-N(3'')-N(4'')	109.7(7)	N(3'')-N(4'')-C(5'')	115.4(7)
S(1'')-C(5'')-N(4'')	106.3(6)		

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54072, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

**1:** 791-50-4 / **2a:** 125379-47-7 / **2b:** 125379-52-4 / **3:** 125379-48-8 / **4:** 125379-49-9 / **5:** 125379-50-2 / **6:** 125379-51-3 / **6a:** 125379-53-5 / Thioharnstoff: 62-56-6 / N-Phenylthioharnstoff: 103-85-5 / Selenoharnstoff: 630-10-4 / Oxamidhydrazid: 515-96-8 / Thiosemicarbazid: 79-19-6

<sup>1)</sup> N. V. Sotnikov, G. A. Solkol'shii, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 2168; *Chem. Abstr.* **88** (1978) 22849c.  
<sup>2)</sup> H. W. Roesky, H. Hofmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 124.  
<sup>3)</sup> K. Burger, J. Albanbauer, M. Eggersdorfer, *Angew. Chem.* **87** (1975) 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 766; K. Burger, R. Ottlinger, J. Albanbauer, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2114.  
<sup>4)</sup> W. J. Middleton, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1384.  
<sup>5)</sup> H. Grützmacher, N. Keweloh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.* **37** (1987) 279.  
<sup>6)</sup> In der asymmetrischen Einheit von **3** und **6a** sind jeweils drei Moleküle enthalten. Die angegebenen Bindungslängen und Standardabweichungen sind Mittelwerte.  
<sup>7)</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th edition 1983–1984, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA.