

Synthesen mit 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroarsenat

Alfred Waterfeld

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen,
Leobener Straße NW 2, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 5. Februar 1990

Key Words: 1,3-Dithietane derivatives / Carbenium ions

Syntheses with 2,4,4-Trifluoro-1,3-dithietan-2-ylum Hexafluoroarsenate

The 2-bromo and 2-iodo cations $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{X}}$ (X = Br, I) are prepared as stable salts **3a** and **4a** from the title compound $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{F}}$ AsF_6^- (**1a**). Salt **1a** reacts with BaCS_3 to yield the new cyclic thiocarbonyl compound $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}=\text{S}}$ (**5**). Alkylation of **5** with $\text{CF}_3\text{F}/\text{AsF}_5$ produces the trithiocarbenium salt $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{SCH}_3}$

AsF_6^- (**5a**). Difluorothiophosgene (**7**) and its trimer $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ (**8**) add to the cation of **1a** to form $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{SCF}_3}$ AsF_6^- (**10a**), the perfluorinated analog of **5a**. The cation of **10a** unlike **5a** adds a fluoride ion to give $\overline{\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}-\text{SCF}_3}$ (**10**), a new isomer of **8**.

Die Titelverbindung **1a**¹⁻³⁾ gehört zu den Dithiocarbeniumsalzen, von denen eine große Anzahl cyclischer und offenkettiger Vertreter dargestellt wurde und deren Chemie gut dokumentiert ist^{4,5)}. Auch Röntgenstrukturuntersuchungen solcher und ähnlicher Systeme liegen vor^{3,6-8)}.

1a enthält im Gegensatz zu den meisten bekannten Dithiocarbeniumsalzen statt H, R oder Ar ein Halogen als dritten Liganden am Carbeniumkohlenstoff, der Teil eines viergliedrigen Ringes ist. Deshalb weisen die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **1a** und den oben genannten organischen Dithiocarbeniumsalzen wesentliche Unterschiede auf.

Die große Elektrophilie des Kations von **1a** erfordert das Arbeiten im supersauren Bereich, wodurch SO_2 , SO_2ClF oder auch HF zu typischen Reaktions- und Untersuchungsmedien werden. Aus dem gleichen Grund sind nur sehr schwach nucleophile Anionen wie z. B. AsF_6^- und SbF_6^- als Gegenionen geeignet.

Trotz der wesentlich größeren Elektronegativität des Halogens wird im ^{13}C -NMR-Spektrum für den Carbeniumkohlenstoff von **1a** mit $\delta_{\text{C}^+} = +233.4^2)$ eine geringere Tiefeldverschiebung gefunden als bei dem vergleichbaren $(\text{H}_3\text{C}-\text{S})_2\text{C}^+-\text{C}_2\text{H}_5$ -Kation⁸⁾ mit $\delta_{\text{C}^+} = +246.9$. Dies kann mit einer erheblichen 2pF-2pC-Rückbindung erklärt werden, wie sie auch für das hypothetische CF_3^+ -Kation in einer neueren Untersuchung⁹⁾ durch Vergleich der CX_3^+ -Ionen mit den isoelektronischen BX_3 -Molekülen plausibel gemacht wird.

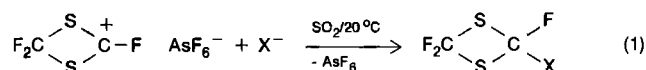
Zu **1a** gut vergleichbare Di- und Trithiocarbenium-Ionen sind auf einem anderen Weg in ebenfalls supersaurem Medium erhalten worden¹⁰⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird, ausgehend von **1a**, die Synthese neuer Di- und Trithiocarbeniumsalze und 1,3-Dithietane durch Umsetzung mit ionischen und neutralen Nucleophilen beschrieben.

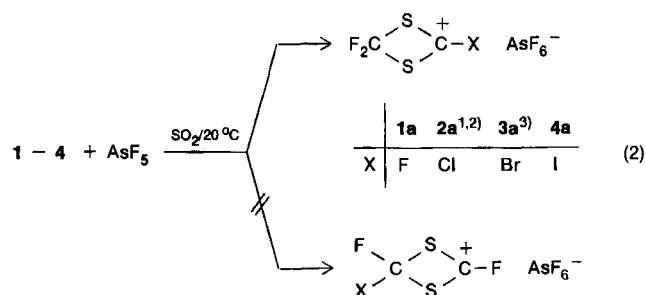
Ergebnisse und Diskussion

Wie schon früher berichtet²⁾ wird aus **1a** durch Addition von Halogenid-Ionen die komplette Serie der 2,4,4-Trifluor-4-halogen-1,3-dithietane **1-4** erhalten (Gl. 1).

Durch Fluorid-Ionen-Abstraktion von den 1,3-Dithietanen **1-4** mit AsF_5 entstehen stabile Salze, bei denen jeweils das schwerere Halogen an den Carbeniumkohlenstoff gebunden bleibt (Gl. 2).

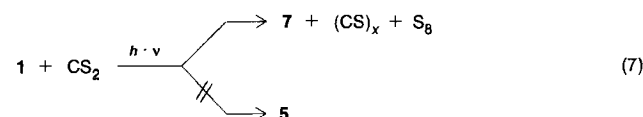
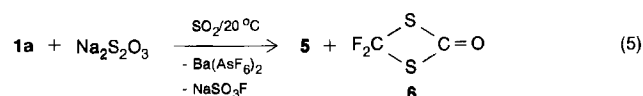
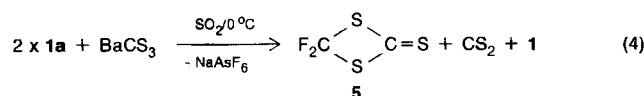
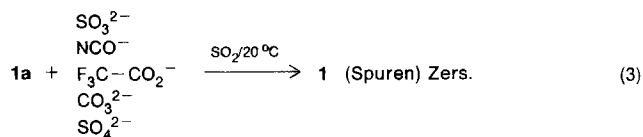


	1	2	3	4
X	F	Cl	Br	I



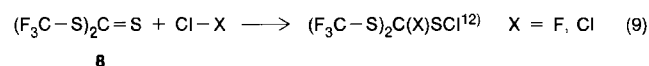
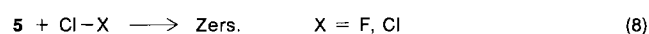
In keinem Fall wird dabei ein Fluorid-Ion von einer CF_2 -Gruppe in **2**, **3** oder **4** abgezogen, sondern immer von einer CFX-Gruppe. Das deutet auf eine größere Stabilität der Carbeniumsalze mit den schwereren Halogenen am Carbeniumkohlenstoff hin. Dieser Trend wird auch durch die Zersetzungspunkte von **1a-4a** bestätigt (siehe Exp. Teil und Lit.²⁾).

Versuche zur Addition von anderen Säure-Anionen an das Carbokation von **1a** führten in den meisten Fällen nicht zum Erfolg (Gl. 3). Im Gegensatz zur Addition der Halogenid-Ionen wurde dabei keine rasche, sondern nur langsame Reaktion unter Bildung von **1** und nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukten beobachtet. Mit dem Trithiocarbonat-Anion dagegen wurde Umsetzung entsprechend Gl. (4) erzielt.



Die noch nicht beschriebene Thiocarbonylverbindung **5** wird auch aus **1a** und dem Thiosulfat-Anion erhalten (Gl. (5)), jedoch wird als zweites Produkt in dieser uneinheitlich verlaufenden Reaktion **6** gebildet, was zu Trennproblemen führt. **5** ist bei Raumtemperatur ein flüchtiges Öl von intensiv gelber Farbe, welches unterhalb +1 °C als gut kristallisierender, thermochromer Feststoff vorliegt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird **5** zu Kohlenstoffdisulfid und Difluorthiophosgen **7** gespalten (Gl. (6)). Eine lichtinduzierte Rückreaktion scheint nicht möglich zu sein, wie ein Kontrollexperiment zeigte (Gl. (7)).

Mit Chlor oder Chlormonofluorid bildet **5** keine stabilen Additionsprodukte (Gl. (8)). Dieses Verhalten unterscheidet **5** von dem entsprechenden offenkettigen, perfluorierten Tri-thiocarbonat ($\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ (**8**)^{11,12} (Gl. (9)), einem Trimeren des Difluorthiophosgens (**7**)¹³, und deutet auf einen Einfluß der Konformationsspannung des Vierrings hin.

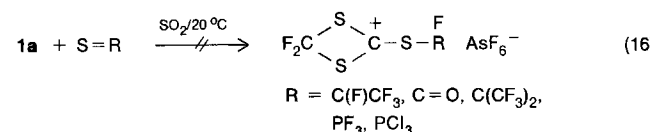
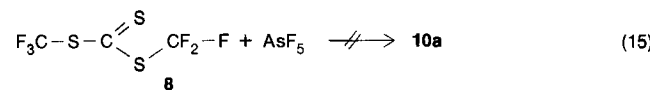
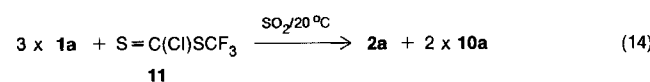
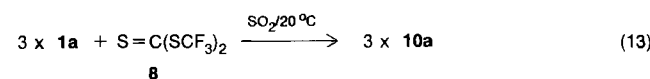
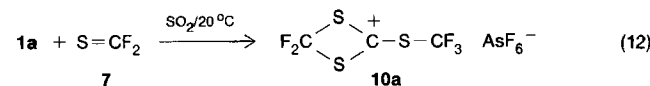
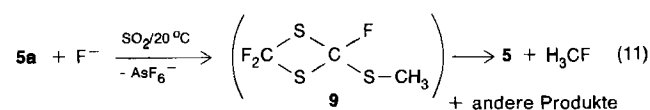
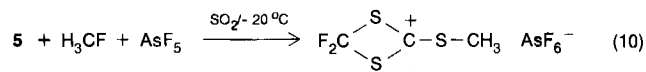


Die Alkylierung des Thiocarbonylschwefels von **5** mit $\text{H}_3\text{COSO}^+\text{AsF}_6^-$ ergibt quantitativ das Salz **5a**, dessen Sta-

bilität und spektroskopische Eigenschaften den Salzen **1a–4a** ähnlich sind (Gl. (10)). Fluorid-Ionen-Addition an das Kation von **5a** führt nicht zu 2,2,4-Trifluor-4-(methylthio)-1,3-dithietan (**9**), sondern zur Rückbildung von **5** und Methylfluorid (Gl. (11)).

Diese Rückreaktion erfolgt jedoch nicht quantitativ. Deshalb erscheint ein Primärangriff auf den Methylkohlenstoff in **5a** unwahrscheinlich, und **9** ist als unter den Reaktionsbedingungen nicht stabiles Molekül anzusehen.

Ein zu **5a** isomeres perfluoriertes Kation ist durch Reaktion von **1a** mit den Thiocarbonylverbindungen **7** oder dessen Trimer **8** direkt zugänglich (Gl. (12, 13)).

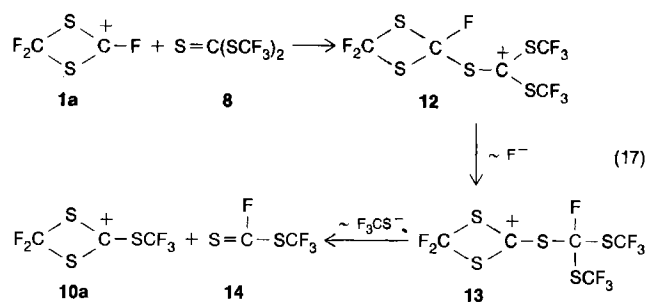


Enthält **8** noch Spuren der chlorhaltigen Ausgangsverbindung **11**¹⁴, so wird neben **10a** auch **2a** gebildet (Gl. (14)).

Ein früherer Versuch zur Darstellung von **10a** durch Fluorid-Ionen-Abstraktion aus **8** (Gl. (15)) ergab ein Addukt unbekannter Zusammensetzung, aber keine Hinweise auf **10a**. Mit anderen Thiocarbonyl- (und Thiocarbonyl-analogen) Verbindungen wurden Gl. (12) entsprechende Umsetzungen versucht, aber keine Reaktion mit **1a** beobachtet (Gl. (16)).

Der Mechanismus der Reaktion von Gl. (13) kann wie in (17) formuliert verstanden werden (ohne Anionen).

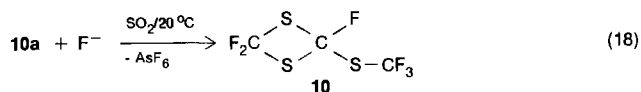
Der Thiocarbonylschwefel von **8** addiert sich an den Carbeniumkohlenstoff von **1a** und bildet Kation **12**. Fluorid-Ionen-Wanderung vom Ring zu dem Carbeniumkohlenstoff in **12** führt zu Kation **13**. Anschließend Wanderung einer F_3CS -Gruppe von **13** an den Ring spaltet das Ion zu dem



gefundenen Endprodukt **10a** und der Thiocarbonylverbindung **14**¹³. **14** ist ein Strukturisomer von **1** und kann mit einem weiteren Kation von **1a** eine Gl. (17) entsprechende Reaktionssequenz durchlaufen.

10a ist im Vergleich zu **1a**–**5a** mit einem Zersetzungspunkt von 227°C thermisch bemerkenswert stabil; die NMR-spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den für das $\text{S}-\text{CF}(\text{SCF}_3)-\text{S}-\text{C}^+-\text{SCF}_3$ -Kation (**12a**)¹⁰ angegebenen Werten (siehe Tab. 1). Auffällig ist eine Kopplung $^5J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3.7 \text{ Hz}$ des ¹³C-Kerns der CF₂-Gruppe zu den ¹⁹F-Kernen der CF₃-Gruppe des Kations von **10a**.

Im Unterschied zu **5a** wird durch Fluorid-Ionen-Addition an das Kation von **10a** das stabile 1,3-Dithietan **10** erhalten (Gl. (18)).



10 ist ein cyclisches Isomer von **8** und kann entsprechend **1**–**4** mit AsF₅ wieder in das Salz **10a** übergeführt werden (Gl. (19)).

Die Reaktionen von ionischen Nucleophilen mit dem $\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{C}^+-\text{F}$ -Kation von **1a**, wie sie in den Gleichungen (1), (3), (4) und (5) dargestellt sind, waren dann erfolgreich, wenn es sich bei den Anionen um „weiche“ Lewisbasen im Sinne des HSAB-Konzeptes¹⁵ handelte. Mit Anionen, deren Ladung auf den relativ „harten“ Sauerstoff konzentriert ist, wurde weder rasche noch eindeutige Reaktion beobachtet. Das Kation von **1a** verhält sich gegenüber Anionen mit Ausnahme des F⁻-Ions demnach wie eine „weiche“ Lewisäure.

Der Einschub von **7** in die C–F-Bindung des Carbeniumkohlenstoffs von **1a** ist vergleichbar mit der Reaktion von **7** mit HgF₂ unter Bildung von Hg(SCF₃)₂¹⁶. Das HgF₂ kann dabei als Komplex zwischen der „weichen“ Lewisäure Hg²⁺ und den „harten“ Lewisbasen F⁻ angesehen werden.

Das Kation von **1a** lagert deshalb zunächst die „weiche“ Seite des Difluorthiophosgens entsprechend Gl. (17) an, wodurch ein neues Carbokation mit einem Schwefel- und zwei Fluorliganden entsteht. Die größere Elektrophilie dieses Carbenium-Ions führt zum Abzug des benachbarten Fluorid-Ions vom Dithietanring. Dabei wird ein spiroförmiger Übergangszustand durchlaufen.

Die Einschubreaktion kann aber auch als Reaktion einer starken Lewisäure mit einem polaren Doppelbindungssystem aufgefaßt werden, wie es die Reaktion von AsF₅ mit H₂C=SF₄¹⁷ darstellt. Auch dabei reagiert die Lewisäure nicht als Fluorid-Ionen-Akzeptor, sondern als -Donator, so daß als Endprodukt nicht ein Schwefel-Kation, sondern F₄As–CH₂–SF₅ gebildet wird.

Für den Befund, daß andere Thiocarbonylverbindungen außer **7**, **8** und **11** nicht mit **1a** zur Reaktion zu bringen sind (Gl. (16)), kommen mehrere Ursachen in Frage. So ist im Falle des Hexafluorthioacetons und Trifluorthioacetylfluorids die Dimerisierung als Konkurrenzreaktion zu berücksichtigen, besonders da **1a** in SO₂ nur wenig löslich ist. Ob sich die Thiocarbonylverbindungen überhaupt an das Carbokation von **1a** anlagern oder ob der Primärkomplex, der in Gl. (17) dem Kation **12** entspricht, nicht weiterreagiert, weil die anschließende Fluorid-Ionen-Wanderung behindert ist, konnte nur in einem Fall direkt beobachtet werden. Bei der Reaktion von **1a** mit **8** und **11** (Gl. (13, 14)) wurden trotz rascher Entfärbung des Reaktionsgemisches (**8** und **11** sind rot), nach mehr als 1 Woche Reaktionszeit noch Spuren der Ausgangsverbindung **1a** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Der Primärkomplex **12** wird demnach rasch gebildet (Entfärbung), die Folgereaktionen durch Fluorid- und SCF₃-Gruppen-Wanderung sind aber geschwindigkeitsbestimmend.

Beim Vergleich der ¹³C-NMR-Daten der Carbeniumkerne (Tab. 1) ist die erhebliche Hochfeldverschiebung des Signals von $\text{S}-\text{C}(\text{Cl}, \text{F})-\text{S}-\text{C}^+-\text{Cl}$ (**11a**) gegenüber **2a** von 22.6 ppm auffällig. Dieser Unterschied steht im Kontrast zu der Differenz von 6.9 ppm zwischen **5a** und **10a** einerseits und 3.5 ppm zwischen **10a** und **12a** andererseits, bei denen ebenfalls Substituenteneffekte über drei Bindungen wirken.

Die Ursache dafür ist wahrscheinlich in der Nichtplanarität des Kations **11a**, ausgelöst durch die Unsymmetrie der CFCl-Gruppe, zu suchen. Während der Carbeniumkohlenstoff von **2a** planar und nur in der Ebene aus der idealen sp²-Hybridisierung heraus verzerrt ist, liegt der Carbeniumkohlenstoff von **11a** nicht genau in der Ebene seiner drei Liganden, ist also eine Mischung aus sp²- und sp³-Hybrid. Dadurch wird eine gerichtete Wechselwirkung mit dem Solvens möglich, welche die beobachtete Hochfeldverschiebung bewirkt. Diese gerichtete Wechselwirkung ist auch als Ursache für die ausschließliche Bildung von *trans*-2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan aus **11a** und Fluorid-Ionen¹⁰ anzusehen.

Die Auftragung der ¹³C-NMR-Verschiebungen der kürzlich berichteten Trihalomethyl-Kationen gegen die der 2-Hal-4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-ylum-Ionen ergibt einen annähernd linearen Verlauf (Abb. 1).

Für Cl, Br und I scheint die chemische Verschiebung der Carbeniumkerne in **2a**, **3a** und **4a** trotz Ringspannung durch lineare Kombination der Eigenschaften des Halogens und der beiden Schwefelliganden zustandezukommen. Das Fluor-substituierte Kation von **1a** weicht erheblich von dieser linearen Beziehung ab. Obwohl der Wert von $\delta = 140$ für das CF₃⁺-Kation nur indirekt ermittelt wurde⁹, deutet

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten von fluorierten 1,3-Dithietanen und 1,3-Dithietan-Kationen

Nr.	Verbindung	δ _{C1}	δ _{C2}	δ _{C3}	δ _{C4}	¹ J _{C1F1}	¹ J _{C1F3}	³ J _{C1}	⁵ J _{C1}	¹ J _{C2}	³ J _{C2F1}	³ J _{C2F3}	¹ J _{C3}	^{3/5} J _{C3}	¹ J _{C4}	Lit.
1a		105.3	233.4			-356.4		32.4		422.6	14.8					2)
2a		107.8	241.3			-356.3					11.1					2)
3a		113.7	233.5			-359.3					9.0					
4a		123.1	206.9			-360.5					5.7					
5a		111.2	228.9	25.7		-345.2					6.5					
10a		111.2	235.8	125.0		-351.5		3.7			7.6	2.7	323.7			
11a		112.5	218.7			-349										10)
12a		99.1	232.3	124.2	126.6	-355							322		314	10)
5		114.1	194.8			-324.8					4.0					
6		113.7	163.7			-318.1					10.75					11)
10		114.5	91.6	128.0		-323.3	-315.6	2.6	2.5	-322.3	2.3	F ³ 13.4 F ⁴ 2.9	315.6	2.0*	2.5*	
2		114.57	100.1			-320.9	-314.4	5.52		-322.0	6.51	13.91				2)
3		115.67	81.7			-324.1	-315.45	3.6		-334.8	3.8	13.4				2)
4		118.14	35.34			-328.2	-316.1	-		-341.0	1.75	12.8				2)

dieser Befund doch auf eine Sonderstellung des Fluor-substituierten Kations in der Reihe der Kationen aus 1a bis 4a hin.

Insgesamt sind die Bindungsverhältnisse in den vorgestellten Kationen und deren ungewöhnliche Stabilität ungeklärt.

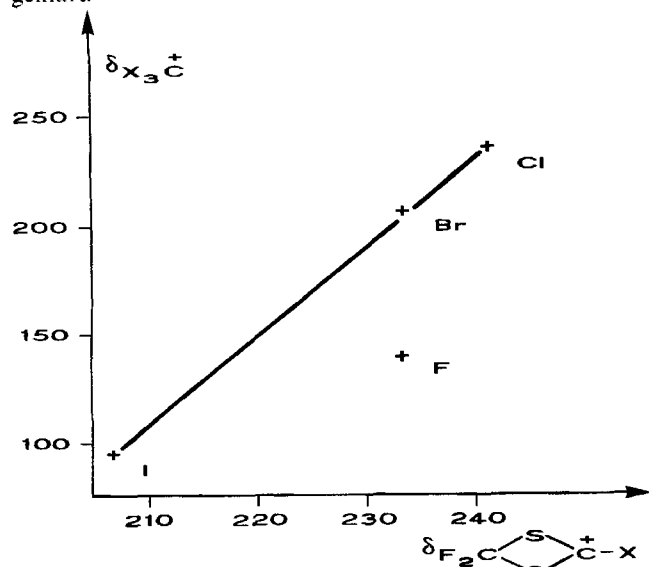


Abb. 1. Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungen der CX₃⁺ und der F₂CS₂C⁺-X-Carbenium-Ionen

Die Röntgenstrukturanalyse von 1a³⁾ zeigt eine Annäherung der beiden Schwefelatome im Ring auf ca. 252 pm gegenüber 266.9 pm in der Ausgangsverbindung 1¹⁸⁾. Ob diese Annäherung nur durch die Ringspannung erzwungen wird oder auch Resultat einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen ist, darüber ist zur Zeit keine Aussage möglich, da theoretische Rechnungen noch ausstehen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Glasgefäßen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Flüchtige Produkte und Lösungsmittel wurden i. Vak. übergeführt, Festkörper in einer Glovebox bearbeitet. — IR: Gas oder Kel-F/Nujol-Verreibung, Nicolet-DX 55 FT. — Raman: Spektrometer Spex 1403 unter Verwendung eines Argon-Lasers (Fa. Coherent Radiation) bzw. eines He/Ne-Lasers (Fa. OIP). — NMR: Bruker AC 80 bzw. Bruker WH 360, kovalente Verbindungen wurden als 20–40proz. Lösungen in CDCl₃ mit CFCl₃ als internem ¹⁹F-Standard, ¹H- und ¹⁹F-Spektren der ionischen Verbindungen als 10–20proz. Lösungen in SO₂ mit der Inner-Tube-Methode und äußerer Standard- und Locksubstanz und ¹³C-NMR-Spektren ohne Lock vermessen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf TMS umgerechnet. — MS: Varian MAT CH7A bzw. Finnigan MAT 8222, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller.

AsF₃ wurde aus AsF₃ und F₂, CH₃F aus NaF und Dimethylsulfat in Sulfolan dargestellt. Die Darstellung von BaCS₃¹⁹⁾, ClF²⁰⁾,

(F₃C)₂C=S²¹, F₃C-C(F)=S²¹, **1**²¹, **7**²¹, F₃P=S²² und **8**¹⁴) erfolgte nach Literaturvorschriften.

2-Brom-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-ylidm-hexafluoroarsenat (3a): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden 1.2 g **3** (5.3 mmol), 1.0 g AsF₅ (5.9 mmol) sowie ca. 15 ml SO₂ einkondensiert. Nach dem Auftauen wird kurz geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist, dann das SO₂ und das überschüssige AsF₅ i. Vak. entfernt. Zurück bleiben 2.1 g farbloser, nichtflüchtiger Feststoff, Schmp. 170 °C (Zers.). Ausb. quantitativ. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1214 cm⁻¹ st, 1182 st, 1100 s, 1017 st, 998 sst, 728 m, 700 sst, 652 m, 547 m. — Raman (fest): $\tilde{\nu}$ = 1186 cm⁻¹ s, 1016 m, 686 s, 550 m, 476 sst, 444 s, 370 sst, 280 s, 244 s, 220 sst, 198 m, 172 m, 152 sst. — ¹⁹F-NMR: δ_{CF_2} = -72.05 (s).

C₂AsBrF₈S₂ (395.0) Ber. C 6.08 Br 20.23 Gef. C 6.08 Br 20.22

4,4-Difluor-2-iod-1,3-dithietan-2-ylidm-hexafluoroarsenat (4a): Nach der für **3a** gegebenen Vorschrift wird aus 1.5 g **4** (5.5 mmol) und 0.9 g AsF₅ (5.3 mmol) ein blaßgelber, nichtflüchtiger Feststoff erhalten, Schmp. 163 °C (Zers.) Ausb. 2.0 g (4.5 mmol, 85%, bez. auf AsF₅). — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1195 cm⁻¹ st, 1170 sst, 1097 s, 1053 s, 963 sst, 892 s, 719 sst, 699 sst, 687 sst, 675 sst, 649 st, 579 s, 564 s, 541 m, 447 s. — ¹⁹F-NMR: δ_{CF_2} = -70.9 (s).

C₂AsF₈IS₂ (442.0) Ber. As 16.95 I 28.71 Gef. As 17.41 I 27.82

4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-thion (5): In einer Steckfalle mit Teflonventil werden 4.9 g **1a** (14.7 mmol) und 5.1 g BaCS₃ (20.8 mmol) in ca. 20 ml SO₂ bei 0 °C 16 h gerührt. Fraktionierende Kondensation i. Vak. (-78, -196, -196 °C) ergibt 1.3 g Rohprodukt in der -78 °C-Falle und 7.6 g Rückstand. Zur Abtrennung von **1** und CS₂ wird erneut fraktioniert (-45, -196, -196 °C), in der -45 °C-Falle verbleiben 1.0 g **5** (6.3 mmol, 84%, bez. auf **1a**) als gelbe Kristalle, Schmp. +1 °C. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1215 cm⁻¹ s, 1191 s, 1177 s, 1102 sst, 1045 s, 917 m, 873 s, 740 s, 657 s, 536 s, 452 s. — Raman (fl.): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ sst, 1118 s, 1073 m, 650 st, 535 sst, 464 s, 379 s, 349 m, 225 m, 130 m. — MS: *m/z* (%) = 158 [M⁺] (10), 82 (39), 76 (100), 63 (15), 44 (14). — ¹⁹F-NMR: δ_{CF_2} = -64.6 (s).

C₂F₅S₃ (158.2) Ber. C 15.18 S 60.80 Gef. C 15.29 S 61.18

Bestrahlung von 5: Eine ca. 20proz. Lösung von **5** in CDCl₃ wird in einem abgeschmolzenen Pyrex-NMR-Rohr 16 h mit Licht einer Quecksilberniederdrucklampe bei Wellenlängen oberhalb 350 nm bestrahlt. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ergibt eine ca. 75proz. Zersetzung von **5** zu **7**. Das ¹³C-NMR-Spektrum der gleichen Probe weist außer den Signalen von **5** und **7** ein Singulett bei δ = 193.4 auf (Tabellenwert für CS₂ 192.8). Wie oben beschrieben, wird eine Lösung von ca. 20% **1** und 20% CS₂ in CDCl₃ bestrahlt. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ergibt nur Signale für **1** und **7**. Eine Trübung der Lösung deutet auf die Zersetzung von CS₂ hin.

4,4-Difluor-2-(methylthio)-1,3-dithietan-2-ylidm-hexafluoroarsenat (5a): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden 1.9 g **5** (12.0 mmol), 0.5 g CH₃F (15 mmol), 2.1 g AsF₅ (12.4 mmol) und ca. 20 ml SO₂ einkondensiert. Nach Erwärmung auf -20 °C und Entfärbung der Lösung wird der flüchtige Falleninhalte i. Vak. entfernt. Es bleiben 4.3 g eines blaßgelben, nichtflüchtigen Feststoffes zurück, Schmp. 170 °C (Zers.); Ausb. quantitativ. — IR (Nujol/Kel-F): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ s, 3016 s, 2930 s, 1425 m, 1418 m, 1376 s, 1340 s, 1321 s, 1199 st, 1156 sst, 1115 m, 1078 sst, 1059 sst, 1013 m, 955 s, 942 st, 815 s, 699 sst, 656 st, 572 s, 557 s, 466 s. — ¹H-NMR (SO₂, δ_{CD_2HCN} = 2.0 ext.): δ_{CH_3} = 2.99 (t, ⁶J_{H-F} = 1.12 Hz). — ¹⁹F-NMR (SO₂, CFCl₃ ext.): δ_{CF_2} = -62.5 (q, ⁶J_{FH} = 1.1 Hz).

C₃H₃AsF₈S₃ (362.2) Ber. C 9.95 H 0.83 As 20.69
Gef. C 9.92 H 0.89 As 20.65

Umsetzung von 5a mit NaF: In einer Steckfalle mit Teflonventil werden 3.4 g **5a** (9.1 mmol) und 0.8 g NaF (19.0 mmol) in ca. 15 ml

SO₂ 16 h bei Raumtemp. gerührt. Fraktionierende Kondensation i. Vak. (-78, -196, -196 °C) ergibt 0.8 g **5** (5.1 mmol) in der -78 °C-Falle. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohproduktes enthält keine Hinweise auf **9**. In der -196 °C-Produktfalle wird CH₃F als leichtestflüchtiger Bestandteil IR-spektroskopisch nachgewiesen.

4,4-Difluor-2-(trifluormethylthio)-1,3-dithietan-2-ylidm-hexafluoroarsenat (10a): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden zu 2.3 g **1a** (6.9 mmol) und 0.6 g **7** (7.3 mmol) ca. 15 ml SO₂ kondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wird so lange geschüttelt, bis **1a** völlig gelöst ist. Nach Entfernen des flüchtigen Falleninhalts bleiben 2.7 g farbloser, nichtflüchtiger Feststoff zurück, Schmp. 227 °C (Zers.); Ausb. 6.5 mmol (94%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1215 cm⁻¹ sst, 1189 sst, 1111 st, 1019 sst, 1006 sst, 966 st, 851 m, 761 st, 708 sst, 655 st, 578 m, 470 s, 461 s. — ¹⁹F-NMR (SO₂, CFCl₃ ext.): δ_{CF_2} = -63.8 (q), δ_{CF_3} = -38.1 (tr), ⁶J_{FF} = 0.7 Hz.

C₃AsF₁₁S₃ (416.1) Ber. As 18.01 S 23.11
Gef. As 18.61 S 23.37

10a aus 1a und 8 (11): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden zu 2.0 g **1a** (6.0 mmol) und 1.0 g **8** (4.1 mmol) ca. 15 ml SO₂ kondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. verblaßt das zunächst rote Reaktionsgemisch innerhalb 30 min. Unter ständigem Rühren löst sich das schwerlösliche **1a** in 4 Wochen vollständig auf. Nach Entfernen des flüchtigen Falleninhalts i. Vak. bleiben 1.6 g blaßgelber Feststoff zurück. Die ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rückstandes ergeben eine Zusammensetzung von 80% **10a**, 13% **2a** und 7% **1a**. Die Ausbeute von **10a** ist 52%, bezogen auf **1a**.

2,2,4-Trifluor-4-(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (10): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden zu 2.4 g **10a** (5.8 mmol) und 0.6 g NaF (14.3 mmol) ca. 15 ml SO₂ kondensiert. Es wird 16 h bei Raumtemp. gerührt, dann fraktioniert kondensiert (-78, -196, -196 °C). In der -78 °C-Falle verbleiben 1.4 g **10** (5.7 mmol, 98%) als farblose Flüssigkeit. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1229 cm⁻¹ s, 1188 sst, 1173 sst, 1153 m, 1124 sst, 1106 sst, 1024 st, 924 m, 860 st, 760 m, 658 s, 470 s. — MS: *m/z* (%) = 246 [M⁺] (3), 164 (98), 145 (99), 95 (35), 82 (38), 76 (38), 69 (67), 63 (100). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ int.): δ_{F^4} = -36.7 (ddq), δ_{F^2} = -70.5 (ddq), δ_{F^3} = -53.8 (dd), δ_{F^4} = -41.6 (dd); ⁴J_{1,2} = 3.8, ²J_{1,3} = 132.2, ⁶J_{1,4} = 1.53, ²J_{2,3} = 30.5, ⁴J_{2,4} = 9.15 Hz.

C₃F₆S₃ (246.2) Ber. C 14.63 S 39.07 Gef. C 14.73 S 38.37

CAS-Registry-Nummern

1: 1717-50-6 / **1a:** 99537-44-7 / **2:** 1540-70-1 / **2a:** 100325-21-1 / **3:** 100325-23-3 / **3a:** 127255-82-7 / **4:** 100325-24-4 / **4a:** 127279-23-6 / **5:** 127255-79-2 / **5a:** 127279-25-8 / **6:** 62982-88-1 / **7:** 420-32-6 / **8:** 461-08-5 / **10:** 127255-80-5 / **10a:** 127255-84-9 / **11:** 1540-60-5 / **11a:** 105501-56-2 / **12a:** 105501-58-4 / **14:** 371-73-3

¹ A. Waterfeld, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **21** (1982) 5.

² A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4997.

³ J. Antel, K. Harms, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **118** (1985) 5007.

⁴ C. U. Pittman, jr., Sp. Mac Manus, J. W. Larsen, *Chem. Rev.* **72** (1972) 357.

⁵ J. P. Marino in *Topics in Sulfur Chemistry*: (A. Senning, Hrsg.), Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

⁶ J. A. Evans, M. J. Hacker, R. D. W. Kemmit, D. R. Russel, J. Stocks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 72.

⁷ L. O. Atovmyan, V. J. Ponomarev, *Zh. Strukt. Khim.* **16** (1975) 920.

⁸ L. Hevesi, S. Desauvage, B. Georges, G. Evrard, P. Blanpain, A. Michel, S. Harkema, G. H. van Hummer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3784.

- ⁹⁾ G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8020.
- ¹⁰⁾ A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* **120** (1987) 429.
- ¹¹⁾ G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* **110** (1977) 916.
- ¹²⁾ G. Dahms, G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem.-Ztg.* **98** (1974) 109.
- ¹³⁾ A. Haas, W. Klug, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2609; W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4188.
- ¹⁴⁾ R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3871.
- ¹⁵⁾ R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581, 643.
- ¹⁶⁾ A. J. Downs, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4361.
- ¹⁷⁾ G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 645.
- ¹⁸⁾ J. F. Chiang, K. C. Lu, *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1682.
- ¹⁹⁾ G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321** (1963) 143.
- ²⁰⁾ A. Waterfeld, R. Mews, D. D. Desmarreau, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 2.
- ²¹⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1375.
- ²²⁾ C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2016.

[51/90]