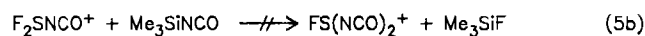
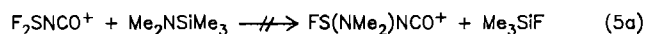
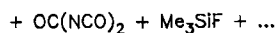
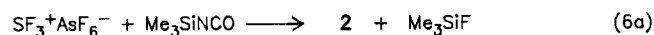


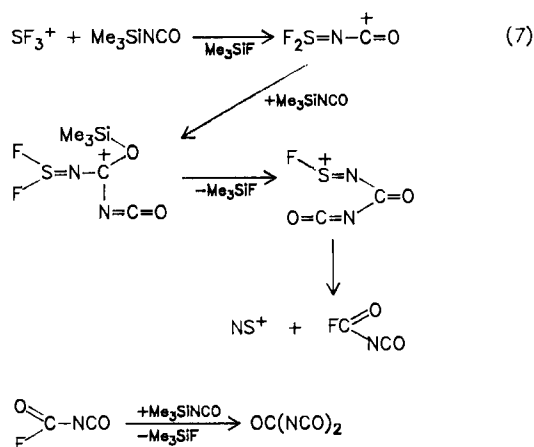
Weitere Versuche, Isocyanatoderivate durch nucleophile Substitution an Sulfonium-Kationen darzustellen, schlugen fehl [Gl. (5a), (5b)].



Bei der Umsetzung gemäß Gl. (5) wurden neben einem nicht charakterisierten Öl $\text{NS}^+\text{AsF}_6^-$ (7), FC(O)NCO (8) und OC(NCO)_2 (9) beobachtet. Diese Produkte entstehen auch bei der Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ und Me_3SiNCO [Gl. (6a), (6b)].



Bei der Reaktion (6) wird $\text{SF}_3^+\text{AsF}_6^-$ nicht vollständig umgesetzt, das als Primärprodukt erwartete $\text{SF}_2\text{NCO}^+\text{AsF}_6^-$ (2) kann nur in Spuren nachgewiesen werden, es reagiert rasch gemäß Gl. (6b) weiter. Wir schließen daraus, daß unter den hier gewählten Bedingungen SF_2NCO^+ reaktiver ist als SF_3^+ . Die beobachteten Produkte lassen sich über einem nucleophilen Angriff auf den Kohlenstoff der Isocyanatogruppe erklären [Gl. (7)].

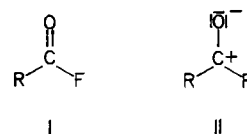


B. Spektroskopische Untersuchungen an (Haloformylimino)schwefel-Verbindungen und Isocyanatosulfonium-Salzen

Charakteristisch für die (Haloformylimino)schwefel-Derivate ist die Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (Tab. 1). $\nu(\text{CO})$ ist stark abhängig von der Elektronegativität der kohlenstoffgebundenen Substituenten, mit

M. Erhart, R. Mews, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick

sinkender Elektronegativität von R erfolgt eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, Grenzstruktur II gewinnt zunehmend an Bedeutung¹⁰. Parallel dazu erfolgt im ¹⁹F-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von $\delta(\text{CF})$.



Tab. 1. Charakteristische IR- (cm^{-1}) und NMR-Daten von Haloformylderivaten

	δSF	δCF	δCF_3	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{SN})$	Lit.
$\text{F}_2\text{SNC(O)F}$ (1)	46	23	—	1850	1350	11a)
ClSFNC(O)F	46	19.7	—	1828	1275	5)
$\text{F}_2\text{SNC(O)Cl}$	47.6	—	—	1790	1350	5)
$\text{F}_2\text{SNC(O)NCO}$	46.0	—	—	1765/1740	1281	11b)
$\text{Cl}_2\text{SNC(O)F}$ (3)	—	19	—	1800	1240	12)
$\text{CF}_3\text{SFNC(O)F}$ (5)	45	13	-71	1800	1250/1132	13)
$\text{Me}_2\text{NSFNC(O)F}$ (7)	17.3	6.2	—	1793/1745	1245/1194	*)
$\text{Me}_2\text{NS(CF}_3\text{)NC(O)F}$ (9)	—	1.4	-66.8	1792/1735	1252/1199	*)
CF_3SiNCO (O)F	—	10.7	-65.6	—	—	6)

*) Diese Arbeit.

Weniger ausgeprägt ist der Einfluß der schwefelgebundenen Substituenten auf die Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren. In den NMR-Spektren ändert sich $\delta(\text{SF})$ kaum bei Ersatz des Fluors durch Cl oder CF_3 , lediglich die Einführung der Dimethylaminogruppe bewirkt eine stärkere Hochfeldverschiebung. Wesentlich stärker substituentenabhängig ist $\delta(\text{SF})$ in den bisher bekannten Fluorsulfonium-Salzen, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. NMR-Daten von Fluorsulfonium-Salzen ($\text{F}_{3-n}\text{SR}_n^+\text{X}^-$)

Kation	δSF	δCF_3	δCH_3	X^-	Lit.
SF_3^+	30.5	—	—	AsF_6^-	14)
$\text{Me}_2\text{NSFNCO}^+$	25.5	—	3.37	AsF_6^-	*)
ClSF_2^+	18	—	—	AsF_6^-	15)
$\text{Me}_2\text{NSF}_2^+$	16.7	—	3.6	AsF_6^-	16,18)
OCNSF_2^+	15.0	—	—	AsF_6^-	4)
$\text{CF}_3(\text{Me)NSF}_2^+$	3.95	-54.2	3.85	AsF_6^-	17)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SF}_2^+$	-7.1	—	3.0	BF_4^-	18)
MeOSF_2^+	-21	—	—	AsF_6^-	19)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_2^+$	-42.9	—	—	SbF_6^-	20)
$\text{C}_3\text{F}_7\text{SFNMe}_2^+$	-45.0	-64.4/-65.5	3.77/3.58	AsF_6^-	3)
$\text{CF}_3\text{SFNMe}_2^+$	-52.7	-56.3	3.73/3.56	AsF_6^-	3)
CH_3SF_2^+	-53	—	4.3	AsF_6^-	21)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{SF}_2^+$	-54.0	-67.0	—	AsF_6^-	2b)
CF_3SF_2^+	-54.5	-56.4	—	AsF_6^-	22)
$\text{CF}_3\text{SFNCO}^+$	-91.3	-63.7	—	AsF_6^-	6)
CF_3SFCl^+	-114.2	-54.7	—	AsF_6^-	23)
$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$	-159.4	-43.2	—	AsF_6^-	24)
Me_2SF^+	-190.7	—	3.73	BF_4^-	25)

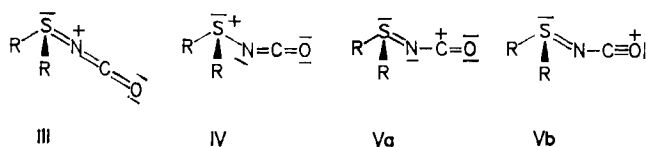
*) Diese Arbeit.

Die chemische Verschiebung $\delta(\text{SF})$ in diesen Salzen ist stark lösungsmittelabhängig. In Donorsolventien, wie z. B. CH_3CN , ist $\delta(\text{SF})$ gegenüber den Angaben in Tab. 2 stark tieffeldverschoben. Als Ursache sehen wir die Bildung pF -

pentakoordinierter Sulfuranonium-Salze $[\text{RR}'\text{R}''\text{S}\cdot\text{NC}\cdot\text{CH}_3]^+ \text{an}^{3)}$.

Die NMR-Spektren von **8** und **10** sind temperaturabhängig. Die Methylgruppen der Me_2N -Substituenten sind bei tiefen Temperaturen chemisch nicht äquivalent. Dies wird analog zu $\text{Me}_2\text{NSF}_2^{+2a)}$ und $\text{Me}_2\text{NS}(\text{CF}_3)_2^{+2b)}$ für den Fall erwartet, daß bei gehinderter Rotation um die SN -Achse die planaren oder nahezu planaren Me_2N -Gruppen winkelhalbierend zu dem von den beiden anderen Substituenten gebildeten Winkel RSR' angeordnet sind. Aus dem in den 80-MHz-NMR-Spektren beobachteten Koaleszenztemperaturen von -15 bzw. -40°C für **8** und **10** läßt sich die Rotationsbarriere um die SN -Bindung zu 56 bzw. 51 kJ/mol abschätzen [als Vergleich für $\text{Me}_2\text{NSF}_2^+$ 59 bzw. $\text{Me}_2\text{NS}(\text{CF}_3)_2^+$ 43 kJ/mol].

Die durch Fluorid-Abstraktion aus den Fluorformyl-Derivaten von uns isolierten Salze **8** und **10** haben wir als Isocyanatosulfoniumsalze bezeichnet. Diskutiert werden müßten die Grenzstrukturen III–V.



III scheidet aufgrund der Strukturuntersuchungen aus (s. Abschnitt C), die SNC-Bindung ist stark gewinkelt. Mit IR-spektroskopischen Methoden ist eine Differenzierung zwischen den Acylium-ionen V und den Sulfonium-ionen IV nur schwer möglich. Die Banden im IR-Spektrum von **8** bei 2270 (vs) bzw. 2253 cm^{-1} (vs) bei **10** lassen sich $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ zuordnen, jedoch wird auch für V die CO -Valenzschwingung ebenfalls in diesem Bereich erwartet²⁶⁾. Aus der vorher erwähnten Chemie dieser Kationen – nucleophiler Angriff auf den Kohlenstoff der Isocyanatogruppe als Primärreaktion – ist die Interpretation als V ebenfalls möglich. Eine abschließende Diskussion dieser Frage erfolgt mit den Strukturbestimmungen an **8** und **10**.

C. Röntgenstrukturuntersuchungen an $\text{F}(\text{Me}_2\text{N})(\text{OCN})\text{S}^+ \text{AsF}_6^-$ (**8**) und $(\text{CF}_3)(\text{Me}_2\text{N})(\text{OCN})\text{S}^+ \text{AsF}_6^-$ (**10**)

Aus den Strukturuntersuchungen erhofften wir uns Hinweise auf die Klärung der Frage, ob diese Ionen als „Imidoacylium-Ionen“ oder als „Isocyanatosulfonium-Ionen“ zu betrachten sind, ob aus der Anionen-Kationen-Wechselwirkung im Festkörper eine Verschiebung des elektrophilen Zentrums vom Schwefel zum Kohlenstoff erkennbar ist. Ferner sollten die Untersuchungen den Einfluß der NCO -Gruppe auf die Geometrie am Schwefelzentrum und auf die Bindungsabstände vom Schwefel zu den anderen Substituenten zeigen.

In den Tab. 3–5 sind Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und die Atompositionen angegeben. Abb. 1 zeigt die Struktur von **8** im Kristall mit Anionen-Kationen-Wechselwirkung, Abb. 2 die Newman-Projektion des Kations sowie die Wechselwirkung des Sulfoniumzentrums

mit den nächsten Fluoratomen der AsF_6^- -Anionen. Abb. 3 gibt ein diskretes Kationen-Anionen-Paar von **10** im Kristall, Abb. 4 die Newman-Projektion des Kations in Richtung der Me_2NS -Ebene wieder.

Wie die Newman-Projektionen zeigen, lassen sich **8** und **10** dem „ $\text{Me}_2\text{NSF}_2^+$ “-Typ^{2b)} zuordnen. Aufgrund der unter-

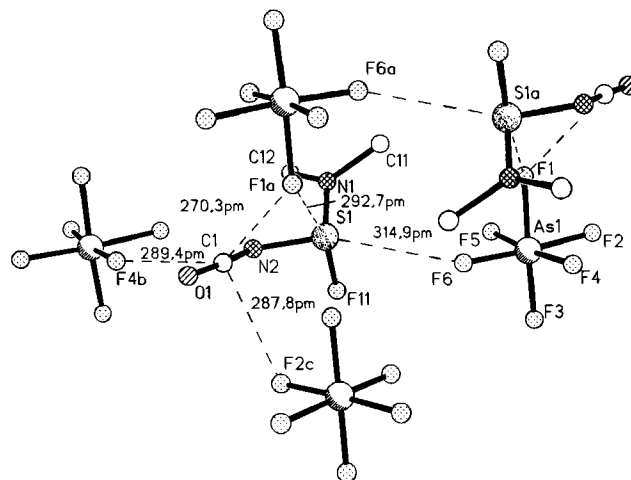


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{S1}-\text{F11}$ 158.1(4), $\text{S1}-\text{N1}$ 154.9(5), $\text{S1}-\text{N2}$ 162.8(5), $\text{N2}-\text{C1}$ 120.9(7), $\text{C1}-\text{O1}$ 114.6(7); $\text{S1}-\text{N2}-\text{C1}$ 125.8(4), $\text{N2}-\text{C1}-\text{O1}$ 172.9(6)

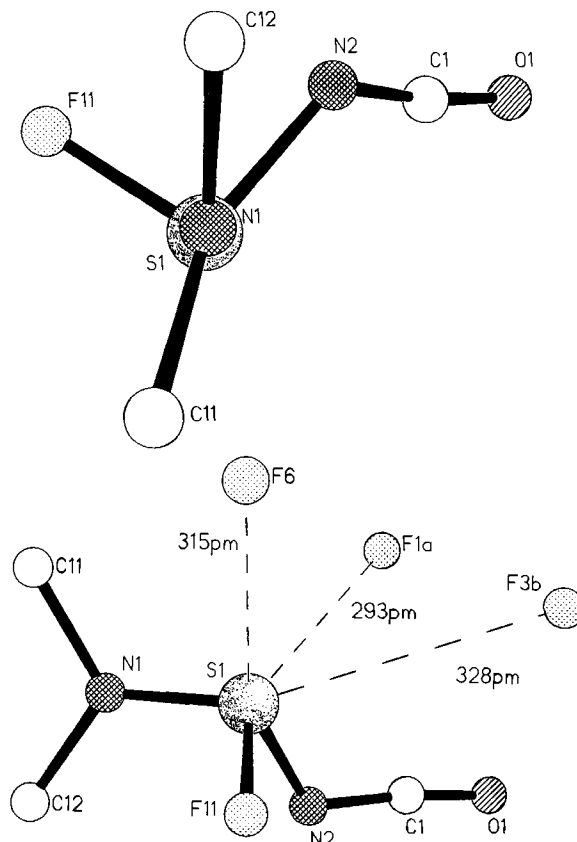


Abb. 2. Newman-Projektion des Kations von **8**, Wechselwirkungen des Sulfoniumzentrums mit den nächsten Fluoratomen der AsF_6^- -Anionen

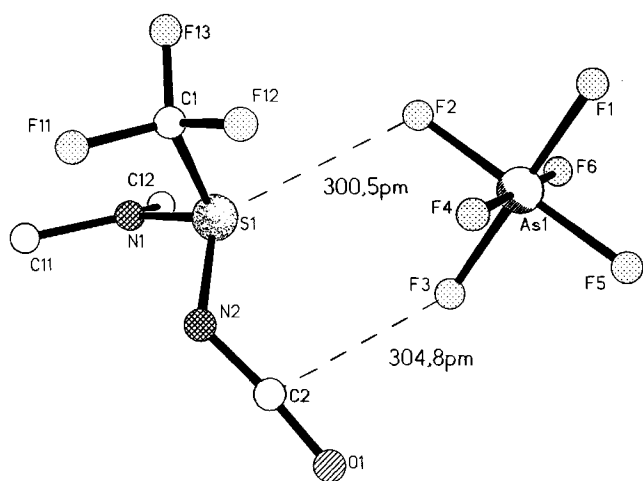


Abb. 3. Struktur von **10** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S1–C1 187.2(9), S1–N1 155.6(5), S1–N2 166.6(6), N2–C2 122.2(10), C2–O1 115.4(10); S1–N2–C2 123.0(6), N2–C2–O1 172.6(10)

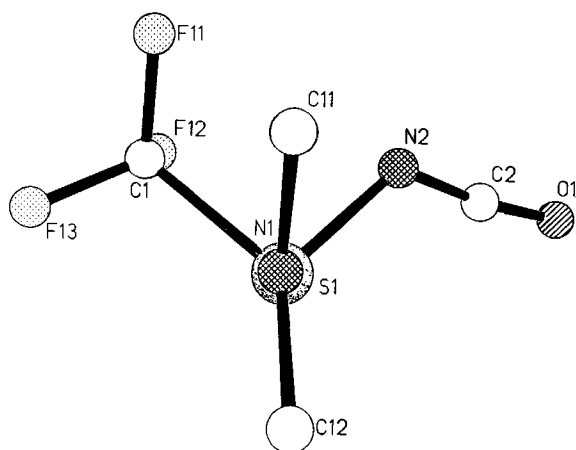


Abb. 4. Newman-Projektion des Kations von **10** in Richtung der Me₂NS-Ebene

schiedlichen schwefelgebundenen Substituenten ist die Me₂N-Gruppe nicht exakt winkelhalbierend angeordnet. Für die Me₂N-Gruppe wird bei **10** eine geringere Abweichung von der Planarität gefunden (Winkelsumme 359.2°) als für **8** (Winkelsumme 358.4°).

Den Strukturdaten nach sind die Kationen der Salze **8** und **10** als Isocyanatosulfonium-Ionen (**IV**) aufzufassen, da (a) der Winkel SNC nur wenig von 120° abweicht, (b) die Abstände *d*(SN) im Bereich von SN-Einfachbindungsabständen liegen und (c) die NC- und CO-Abstände der NCO-Gruppen vergleichbar sind mit denen anderer Isocyanatoderivate (z. B. SF₅NCO²⁷). Die Strukturuntersuchungen an der letztgenannten Verbindung wurden in der Gasphase (E. D.) durchgeführt, der NCO-Winkel weicht deutlich von 180° ab (173.8°), allerdings etwas geringer als bei **8** [172.9(6)°] und **10** [172.6(10)°]. Die Verzerrung bei **8** und **10** wird verständlich durch die Wechselwirkung mit den AsF₆⁻-Gegenionen. In **8** werden Kontakte des Isocyanato-Kohlenstoffs zu drei Fluoratomen unterschiedlicher Anionen beobachtet [(2 + 3)-Koordination], die Abstände zu den drei nicht ge-

bundenen Fluoratomen (270.3, 287.8, 289.4 pm) liegen deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien von C und F (320 pm)²⁸. Das Sulfoniumzentrum in **8** ist (3 + 3)-koordiniert, wobei zwei Abstände (315, 328 pm) nur wenig kürzer als *r*_{vdW}(S) + *r*_{vdW}(F) (330 pm)²⁸ sind. Diese Daten bestätigen die aus den präparativen Untersuchungen abgeleitete erhebliche Akzeptorfähigkeit des Isocyanato-Kohlenstoffs.

10 bildet ein diskretes Ionenpaar mit (2 + 1)-Koordination für den Kohlenstoff und (3 + 2)-Koordination für den Schwefel. Die C···F- und S···F-Abstände sind deutlich länger als in **8**.

Dialkylaminogruppen beeinflussen die Struktur von Sulfonium-Ionen durch die Wechselwirkung des nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoff mit dem am Schwefel.^{2b} Wie die Newman-Projektionen von **8** und **10** zeigen, ist dieses für die NCO-Gruppe nicht der Fall, ihr Verhalten ist dem von F- bzw. CF₃-Substituenten ähnlich. Verglichen mit letzteren führt die Einführung der NCO-Gruppe in das Sulfoniumsystem zu einer Herabsetzung der positiven Partialladung am Schwefelzentrum. Dieser Einfluß ist wesentlich geringer als bei Dialkylaminogruppen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für Bindungslängenänderungen [Herabsetzung der positiven Partialladung bewirkt Verlängerung der Bindungsabstände zu elektronegativen Substituenten (-F, -N<), Verkürzung der Abstände zu elektropositiveren (-C<) Substituenten aufgrund der geänderten Coulomb-Wechselwirkung] wurden ausführlich in Lit.^{2b} diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Me₃SiNCO²⁹, Me₂NSF₃³⁰, CF₃-SF₃³¹, CF₃SF₂NMe₂³² und AsF₃³³ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Als Reaktionsgefäße dienten mit Teflonventilen versehene Glasbomben bzw. druckfeste Schlenk-Apparaturen³⁴. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Festkörpern und die Vorbereitungen für IR-Aufnahmen erfolgten in Gloveboxen unter N₂ bzw. Ar (Braun Garching). – IR: Nicolet 50 DX FT-IR, kapillare Filme oder Nujol- bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr- bzw. NaCl-Platten. – NMR: Bruker AW 80. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

S-(Dimethylamino)-*S*-fluor-*N*-(fluorformyl)schwefelimid, FS-(NMe₂)NC(O)F (**7**): In einer Glasbombe mit Teflonventil wurden 7.07 g (53.1 mmol) F₃SNMe₂ in 30 ml CFCl₃ gelöst. Nach Abkühlung auf -196°C werden 5.47 g (47.6 mmol) Me₃SiNCO hinzukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 2 h von -100°C auf Raumtemp. erwärmt und weitere 4 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. bleiben 7.04 g (95%) einer roten Flüssigkeit zurück. Schmp. -15°C. – IR (kapillar): $\tilde{\nu}$ = 2992 cm⁻¹ sh, 2936 m, 2260 w, 1793 m, 1745 vs, 1648 m, 1636 w, 1544 vw, 1480 w, 1455 w, 1411 sh, 1386 w, 1254 s, 1194 s, 1057 w, 981 s, 892 s, 771 m, 727 m, 615 m, 542 w, 454 w. – ¹⁹F-NMR (CD₃CN/CFCl₃): δ = 17.03 (d von sept, SF), 6.22 (d, CF), 6.01 (d, ¹³CF), ⁴J_{SF,CF} = 5.0, ¹J_{13C,F} = 287 Hz. – ¹H-NMR (CD₃CN/CFCl₃): δ = 3.13 (d, CH₃); ⁴J_{CH,SF} = 7.32 Hz. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 109 (4) [(M - COF)⁺], 91 (40) [NSNCF⁺], 90 (50) [NSNMe₂⁺], 86 (10) [NSNMe₂⁺ - 4H], 76 (10) [SNMe₂⁺], 68 (18), 66 (10), 65 (5)

[FSN⁺], 64 (100) [OCNS⁺], 60 (8) [NSN⁺], 58 (8) [SNC⁺], 56 (20) [OCF₂⁺], 48 (50) [SO⁺], 47 (10) [FCO⁺], 46 (5) [NS⁺], 44 (10) [NMe₂⁺], 43 (15), 42 (20) [NCO⁺], 33 (18), 32 (15) [S⁺].

C₃H₆F₂N₂OS (156.2) Ber. C 23.06 H 3.88 N 17.94

Gef. C 23.10 H 3.81 N 17.96

S-(Dimethylamino)-*N*-(fluorformyl)-*S*-(trifluormethyl)schwefelimid, CF₃S(NMe₂)NC(O)F (**9**): In eine druckfeste Glasbombe kondensiert man 2.18 g (11.9 mmol) CF₃SF₂NMe₂ zu 1.30 g (11.3 mmol) Me₃SiNCO. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. bei -30°C bleiben 2.35 g (quantitativ) eines farblosen Festkörpers zurück. Er schmilzt bei Erwärmung auf Raumtemp. - IR (kapillar): $\tilde{\nu} = 2942 \text{ cm}^{-1}$ w, 1792 m, 1735 vs, 1457 w, 1314 sh, 1252 vs, 1119 vs, 1130 vs, 1055 w, 1005 w, 950 s, 864 m, 776 m, 757 w, 689 w, 668 w, 658 w, 522 w, 482 w, 421 w. - ¹⁹F-NMR (CD₃CN/CFCl₃): $\delta = 1.39$ (s, CF), 1.30 (d, ¹³CF), -66.75 (sept, CF₃): ⁴J_{CF₃,CH} = 1.31, ¹J_{3CF} = 287 Hz. - ¹H-NMR (CD₃CN/CFCl₃): $\delta = 2.99$ (q, CH₃). - MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 202 (3) [M⁺ - 4 H], 163 (4), 145 (50) [CF₃SNMe₂⁺], 129 (40) [CF₃SN⁺], 117 (65) [OCNSNMe₂⁺ - 1 H], 101 (10) [CF₃S⁺], 92 (70) [MeNSCF⁺], 91 (5) [NSNCF⁺], 82 (25) [CF₂S⁺], 78 (5) [NSCF⁺], 76 (90) [SNMe₂⁺], 69 (100), [CF₃⁺], 67 (10) [NSCF⁺], 66 (10), 64 (50) [OCNS⁺], 61 (10) [NC(O)F⁺], 60 (70) [CF₂⁺].

(Dimethylamino)fluorisocyanatosulfonium-hexafluoroarsenat (**8**): In einem Schlenkgefäß werden 1.41 g (9.02 mmol) **7** in 15 ml Dichlormethan gelöst. Zu der tiefroten Lösung werden bei -40°C portionsweise 1.19 g (7.0 mmol) AsF₅ kondensiert. Der ausgefallene Festkörper wird durch wiederholtes Dekantieren im Schlenkgefäß vom überschüssigen Edukt getrennt. Die flüchtigen Produkte werden anschließend im Ölpumpenvak. entfernt. Zurück bleiben 2.20 g (96%) eines sehr hydrolyseempfindlichen Festkörpers. Schmp. 86°C. - IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3035 \text{ cm}^{-1}$ w, 2966 w, 2936 w, 2270 vs, 1477 w, 1451 w, 1420 vw, 1384 m, 1303 m, 1176 w, 1130 vw, 1055 w, 1003 m, 770 s, 718 vs, 678 sh, 597 s, 562 sh, 493 vw, 452 w. - ¹⁹F-NMR (SO₂/CD₂Cl₂/CFCl₃, 309 K): $\delta = 25.5$ (sept, SF), -64.5 (1:1:1:1, q, AsF): ⁴J_{SF,CH} = 10.5, ¹J_{As,F} = 950 Hz; (228 K): $\delta = 26.6$ (qq, SF); ⁴J_{CH₃,SF} = 11.7, ⁴J_{CH₃,SF} = 9.8 Hz. - ¹H-NMR (SO₂/CD₂Cl₂/CFCl₃, 309 K): $\delta = 3.37$ (d, CH); (237 K): $\delta = 3.44$ (d, CH), 3.32 (d, CH). - ¹⁹F-NMR (CD₃CN/CFCl₃, 309 K): $\delta = 19.14$ (sept, br, SF); ⁴J_{SF,CH} = 10.5 Hz. - ¹H-NMR (CD₃CN/CFCl₃, 309 K): $\delta = 3.37$ (d, CH).

C₃H₆AsF₇N₂OS (326.1) Ber. C 11.05 H 1.86 N 8.59

Gef. C 11.2 H 2.06 N 8.6

(Dimethylamino)isocyanato(trifluormethyl)sulfonium-hexafluoroarsenat (**10**): Zu 0.99 g (4.80 mmol) **9** werden 1.01 g (5.94 mmol) AsF₅ kondensiert. Innerhalb von 4 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Die flüchtigen Produkte werden im Ölpumpenvak. entfernt. Zurück bleiben 1.72 g (95%) eines hydrolyseempfindlichen Festkörpers. Schmp. 110°C. - IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): $\tilde{\nu} = 2971 \text{ cm}^{-1}$ w, 2941 sh, 2253 vs, 1477 m, 1443 m, 1355 s, 1350 m, 1297 m, 1253 s, 1232 s, 1182 m, 1118 s, 1102 sh, 1053 w, 993 s, 763 m, 733 sh, 700 vs, 675 vs, 669 vs, 590 m, 564 m, 490 w. - ¹⁹F-NMR (SO₂/CD₂Cl₂/CFCl₃, 309 K): $\delta = -62.5$ (m, CF), -65.0 (1:1:1:1, q, AsF): ¹J_{As,F} = 960, ⁵J_{CH₃,CF} = 1.1 Hz. - ¹H-NMR (SO₂/CD₂Cl₂/CFCl₃, 308 K): $\delta = 3.24$ (q, CH); (226 K): $\delta = 3.28$ (s, br, CH₃); $\delta = 3.11$ (s, br, CH₃).

C₄H₆AsF₉N₂OS (376.1) Ber. C 12.77 H 1.61 S 8.52

Gef. C 12.6 H 1.6 S 8.65

Röntgenstrukturanalysen: Einkristalle von **8** wurden erhalten durch langsames Einkondensieren von Pentan in eine Lösung des Salzes in Acetonitril, von **10** durch Umkristallisieren aus Dichlormethan. Die Daten von Tab. 3 wurden bei -120 (**8**) bzw. -85°C

(**10**) auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gesammelt. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS 86)³⁹ gelöst und nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (SHELXTL-plus)³⁹. Bei beiden wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome von **8** wurden durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit Bindungslängen-Restraints auf einen Mittelwert ($d_{\text{CH}} = 93 \text{ pm}$) bei festen isotropen Auslenkungsparametern ($U = 73 \text{ pm}^2 \cdot 10^{-1}$) verfeinert, die von **10** wurden nach dem Reitermodell ($d_{\text{CH}} = 96 \text{ pm}$) verfeinert. Tab. 4 und 5 enthalten die Atomkoordinaten. Eine Absorptionskorrektur mit XEMP wurde in beiden Fällen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55260, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen von **8** und **10**

C₃H₆N₂OF₇SAs (**8**): Molmasse 326.09, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 1017.5(4), *b* = 799.0(4), *c* = 1221.0(6) pm, $\beta = 99.91(5)^\circ$, *V* = 0.9779 nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 2.22 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu = 3.75 \text{ mm}^{-1}$, STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo-K_α, *T* = -120°C, Profil-optimierte 2 Θ , ω -Abtastungen, Kristallgröße 0.2 × 0.5 × 0.6 mm, 3271 Reflexe bis 2 $\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ gemessen, davon 1721 symmetrieunabhängige und mit $|F_o|/3\sigma(|F_o|)$ beobachtete Reflexe *m* = 1573, verfeinerte Parameter *n* = 155, Übereinstimmungsgüte $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2} = 2.02$, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.0539$, $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.0656$, Wichtungsschema $w^{-1} = [\sigma^2|F_o| + 0.0002|F_o|^2]$, Restelektronendichte $[10^6 \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}]$ max./min. 1.04/0.95; max./min. Transmission 1.000/0.503.

C₄H₆N₂OF₉SAs (**10**): Molmasse 376.09, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 746.3(2), *b* = 1200.5(3), *c* = 1306.0(3) pm, $\beta = 104.02(3)^\circ$, *V* = 1.1369 nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 2.22 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu = 3.27 \text{ mm}^{-1}$, STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo-K_α, *T* = -85°C, Profil-optimierte 2 Θ , ω -Abtastungen, Kristallgröße 0.3 × 0.6 × 0.6 mm, 1781 Reflexe bis 2 $\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$ gemessen, davon *m* = 1469 symmetrieunabhängige Reflexe in der Verfeinerung eingesetzt, verfeinerte Parameter *n* = 163, Übereinstimmungsgüte $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2} = 1.93$, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.0569$, $wR = R_g = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.0526$, Einheitsgewichtung, Restelektronendichte $[10^6 \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}]$ max./min. 0.81/0.54, max./min. Transmission 0.679/0.572.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **8**. * Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)*
As(1)	2024(1)	1921(1)	8336(1)	33(1)
F(1)	2233(5)	1949(7)	9752(3)	74(2)
F(2)	3451(6)	3158(6)	8448(6)	85(2)
F(3)	1862(7)	2056(13)	6944(5)	128(4)
F(4)	3030(5)	236(6)	8401(6)	83(2)
F(5)	1135(7)	3703(8)	8361(6)	106(3)
F(6)	658(6)	768(9)	8308(7)	113(3)
S(1)	-2288(1)	936(2)	8763(1)	32(1)
F(11)	-2417(4)	1695(4)	7553(3)	51(1)
N(1)	-2225(5)	2447(6)	9565(4)	35(1)
C(11)	-897(8)	2790(11)	10235(7)	59(3)
C(12)	-3261(7)	3747(8)	9521(6)	48(2)
N(2)	-3853(5)	402(6)	8622(5)	43(2)
C(1)	-4273(6)	-1012(7)	8635(4)	35(2)
O(1)	-4800(5)	-2278(6)	8644(5)	53(2)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **10**. * Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)*
S(1)	603(2)	9735(2)	2936(1)	34(1)
N(1)	-911(7)	10391(5)	2134(4)	37(2)
C(11)	-620(11)	11275(7)	1428(6)	52(3)
C(12)	-2858(9)	10230(7)	2214(6)	43(3)
C(1)	2092(11)	9127(7)	2112(6)	47(3)
F(11)	2750(8)	9876(5)	1587(4)	79(2)
F(12)	3521(7)	8647(5)	2739(4)	76(2)
F(13)	1139(7)	8432(6)	1481(6)	114(3)
N(2)	2255(8)	10620(5)	3519(5)	43(2)
C(2)	2764(11)	10721(7)	4477(7)	52(3)
O(1)	3374(8)	10903(6)	5360(5)	66(2)
As(1)	1438(1)	7484(1)	5241(1)	36(1)
F(1)	2132(9)	6150(4)	5130(4)	76(2)
F(2)	372(13)	7508(5)	3942(4)	135(4)
F(3)	789(6)	8854(3)	5348(4)	56(2)
F(4)	3358(9)	7975(5)	4956(6)	113(3)
F(5)	2432(9)	7445(4)	6543(4)	77(2)
F(6)	-548(7)	7032(5)	5503(6)	99(3)

CAS-Registry-Nummern

7: 135257-96-4 / 8: 135257-99-7 / 9: 135257-97-5 / 10: 135258-01-4 / F_3SNMe_2 : 3880-03-3 / Me_3SiNCO : 1118-02-1 / $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{NMe}_2$: 60196-70-5

- ¹⁾ Herrn Professor *Joseph Grobe* zum 60. Geburtstag gewidmet.
²⁾ ^{2a)} F. Pauer, M. Erhart, R. Mews, D. Stalke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 271. — ^{2b)} M. Erhart, R. Mews, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **124** (1991) 31.
³⁾ M. Erhart, *Dissertation*, Univ. Bremen, 1990.
⁴⁾ R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **28** (1973) 99.
⁵⁾ R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **4** (1974) 445.
⁶⁾ I. Stahl, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1977.
⁷⁾ ^{7a)} O. Glemser, W. Koch, *Angew. Chem.* **83** (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 127; *An. Assoc. Quim. Argent.* **59**

- (1971) 127. — ^{7b)} R. Mews, *Angew. Chem.* **88** (1976) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 691.
⁸⁾ O. Glemser, U. Biermann, M. Fild, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1082.
⁹⁾ W. Verbeek, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 871.
¹⁰⁾ R. E. Kagarise, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1377.
¹¹⁾ ^{11a)} A. F. Clifford, C. G. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 571. — ^{11b)} A. F. Clifford, J. S. Harman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8** (1972) 567.
¹²⁾ H. W. Roesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **80** (1968) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 217.
¹³⁾ L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 987.
¹⁴⁾ M. Azeem, M. Brownstein, R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1969) 4159.
¹⁵⁾ K. Alam, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1374.
¹⁶⁾ R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **14** (1979) 495.
¹⁷⁾ H. Henle, R. Mews, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2935.
¹⁸⁾ A. H. Cowley, D. J. Pagel, M. L. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7065.
¹⁹⁾ J. Y. Calves, R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1788.
²⁰⁾ G. G. Furin, T. V. Terent'eva, A. I. Rczvuklim, G. G. Jacobson, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. Nauk* **6** (1974) 135.
²¹⁾ A. J. Downs, A. M. Forster, G. S. McGrady, B. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 81.
²²⁾ M. Kramar, L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 647.
²³⁾ R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573** (1989) 185.
²⁴⁾ R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* **39** (1989) 141.
²⁵⁾ A. M. Forster, A. J. Downs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984** 2827.
²⁶⁾ D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, „Acid-Base Behaviour and Complex Formation“ in S. Patai, *The Chemistry of Acyl Halides*, S. 103, London, New York 1972.
²⁷⁾ H. Oberhammer, K. Seppelt, R. Mews, *Inorg. Chem.* **101** (1983) 325.
²⁸⁾ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
²⁹⁾ R. G. Neville, J. J. Mc Gee, *Inorg. Synth.* **8** (1967) 23.
³⁰⁾ W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 574.
³¹⁾ C. T. Ratcliff, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5403.
³²⁾ G. H. Sprenger, A. H. Cowley, *J. Fluorine Chem.* **7** (1976) 333.
³³⁾ O. Ruff, W. Menzel, H. Plant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **206** (1932) 61.
³⁴⁾ G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.
³⁵⁾ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) 467.

[180/91]