

# Halogen–Kohlenstoff–Schwefel-Verbindungen: Synthesen mit 2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat

Susanne Mono, Hans Pritzkow<sup>[1]</sup> und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 29. März 1993

**Key Words:** 1,3-Dithiolium salts, 2-amino-, 2-methylthio- / Reactions with phenoles and active methylene compounds / Hydration / 1,3-Dithioles / Phosphonium salts / Phosphoranes

## Halogen–Carbon–Sulfur Compounds: Syntheses with 2-Methylthio-4,5-bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiolium Trifluoromethanesulfonate

By reactions of the strongly electrophilic 2-methylthio-4,5-bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiol-2-ylum trifluoromethanesulfonate (**6**) with nucleophiles like secondary amines, phenoles and active methylene compounds the new 2-amino-1,3-dithiolium salts **11a–e** and 1,3-dithiol-2-ylidene compounds **5–10**, **12**

were obtained. The 1,3-dithiolium salts **14** were prepared in two different ways. Reaction with PPh<sub>3</sub> yields the phosphonium salt **16**, from which the ethylidene compound **20** was obtained via the intermediate phosphorane **18**. The crystal structures of **7**, **16** and of the fulvalene **19** were determined.

1,3-Dithiolium-Verbindungen sind wichtige Ausgangsstufen zur Darstellung von Tetrathiafulvalenen, die als Donoren in organischen Metallen Verwendung finden<sup>[2–6]</sup>. Wenig untersucht wurden bislang Moleküle, die mit elektronenziehenden, insbesondere CF<sub>3</sub>-Gruppen, substituiert sind. Wir berichteten kürzlich über die Synthese von 2-Alkylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-Salzen und deren Struktur, bei denen die positive Ladung im Gegensatz zu den übrigen 1,3-Dithiolium-Verbindungen nicht über den Heterocyclus, sondern nur über die CS<sub>3</sub>-Gruppe delokalisiert ist<sup>[7]</sup>. Das Reaktionsverhalten von 2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (**6**) gegenüber Nucleophilen und die Darstellung weiterer in 4,5-Stellung mit CF<sub>3</sub>-Gruppen substituierten 1,3-Dithiolium-Verbindungen wird nun im folgenden beschrieben.

Setzt man das 2-Thion **2**<sup>[8]</sup> mit den Anhydriden der Trifluormethan- bzw. Nonafluorbutansulfonsäure bei 90 °C um, so werden die jeweiligen Dikationdisulfid-Verbindungen **1a** und **1b** als äußerst hydrolyseempfindliche gelbe Feststoffe gebildet, deren Existenz aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen eindeutig nachgewiesen wurde. Aus der Reaktion des 2-Thions **2** mit Trifluormethansulfonsäuremethylester<sup>[9]</sup> hingegen erhält man unter Methylierung des Thion-Schwefel-Atoms das Methylthio-1,3-dithiolium-Salz **6** (vgl. Lit.<sup>[7]</sup>) als farblosen kristallinen Festkörper mit 64 % Ausbeute. Aufgrund der erwarteten starken Elektrophilie von **6**, hervorgerufen durch die CF<sub>3</sub>-Substitution in 4,5-Stellung, wurde das Methylthio-1,3-dithiolium-Salz bevorzugt mit Nucleophilen umgesetzt.

### Reaktion von **6** mit sekundären Aminen, Phenolen und Methylen-aktiven Verbindungen

Reaktion von **6** mit ausgewählten sekundären Aminen unterschiedlicher Basizität führt unter Angriff des freien

Elektronenpaars am Stickstoff-Atom auf das elektrophile Zentrum des 1,3-Dithiolium-Ions **6** mit anschließender Abspaltung von Methanthiol zu den jeweiligen Amino-1,3-dithiolium-Salzen **11a–e**. Die Verbindungen **11a–c,e** sind farblose, kristalline Festkörper, wobei **11e** aufgrund seiner außergewöhnlichen Unlöslichkeit hauptsächlich durch Massenspektrometrie ( $m/z$  (%) = 560 (0.2) [M<sup>+</sup> – 298]) nachgewiesen wurde. **11d** hingegen besteht aus leuchtend roten Kristallen, wobei sich bei dieser Umsetzung nicht nur das C–N-verknüpfte Produkt bildet, sondern auch die aus <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten belegbare C–C-verknüpfte Verbindung entsteht, die aus der Reaktion der elektronenreichen *para*-Position des Phenyl-Rings mit dem elektrophilen Zentrum von **6** gebildet wird [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.82 (d, Phenyl), 6.93 (d, Phenyl), 8.29 (s, NH)]. Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **11a–d**, die für das C-2-Atom des 1,3-Dithiolium-Rings durchweg eine chemische Verschiebung bei δ ≈ 180 zeigen, kann man weiterhin erkennen, daß die ebenfalls mögliche mesomere Imino-Form, die die positive Ladung am Stickstoff-Atom trägt, wohl den größeren Beitrag zum Resonanzhybrid liefert.

Da 1,3-Dithiolium-Ionen, wie schon erwähnt, im allgemeinen die Fähigkeit besitzen, mit Aromaten zu reagieren, deren Elektronendichte durch Substituenten mit einem +I- bzw. +M-Effekt erhöht ist<sup>[10–15,17]</sup>, wurde **6** mit Phenol, Resorcin und Phloroglucin, unter Verwendung der Hilfsbasen Pyridin und Triethylamin umgesetzt. In allen drei Fällen erhält man unter Aufgabe der Aromatizität des jeweiligen Phenols und durch Ausbildung von exocyclischen Doppelbindungen die entsprechenden Yliden-Verbindungen **5**, **9** und **12**. Durch die eingangs erwähnte starke Elektrophilie von **6** gelang hier zum ersten Mal die Reaktion von Phenol selbst mit einem Alkylthio-1,3-dithiolium-Ion. Bemerkenswert sind die IR-Spektren dieser Verbindungen, deren Werte für die Carbonyl-Schwingungen mit  $\tilde{\nu} = 1619.9 \text{ cm}^{-1}$  (**5**),



Daher versuchten wir, über die Hydrierung von **6** zu dem entsprechenden Methylthio-1,3-dithiol **15** zu gelangen, um in der anschließenden Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure das gewünschte bislang unbekannte einfachste  $\text{CF}_3$ -substituierte 1,3-Dithiolium-Salz zu erhalten. In Anlehnung an die für die Hydrierung von Alkylthio-1,3-dithiolium-Verbindungen übliche Synthesemethode<sup>[24]</sup> wurde **6** mit  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  umgesetzt, wobei jedoch nicht das gewünschte Produkt **15** sondern das gemischtsubstituierte 1,3-Dithiol **17** als farbloses Öl gebildet wurde. Aus **17** entsteht mit Trifluormethansulfonsäure in einer exothermen Reaktion wieder das Edukt **6**. Erst ein Wechsel zu dem aprotischen Lösungsmittel Diethylether ergab dann aus dem 1,3-Dithiolium-Salz **6** das Methylthio-1,3-dithiol **15** als gelbliches Öl. Setzt man **15** nun im Anschluß mit Trifluormethansulfonsäure um, so wird die Salzbildung erst bei ca.  $60^\circ\text{C}$  beobachtet, was im Gegensatz zu vergleichbaren Reaktionen steht<sup>[25]</sup>. Die Synthese der bislang lediglich als Zwischenverbindungen<sup>[8]</sup> postulierten Verbindungen **14a** und **14b** gelingt ebenfalls aus dem Ethoxy-1,3-dithiol **13**<sup>[8]</sup> mit Trifluormethansulfonsäure bzw. Tetrafluorborsäure, wobei hier die Reaktion exotherm verläuft. Die Verbindungen **14a, b** reihen sich in ihrem spektroskopischen Verhalten nahtlos in die schon bekannte Zahl vergleichbarer 1,3-Dithiolium-Salze ein. So zeigt das Signal des Methin-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von  $\delta =$

11.62 für **14a** bzw.  $\delta = 11.55$  für **14b**, die durch Literaturvergleich gestützt werden<sup>[26]</sup>. Die vollständige Analyse der 2-H-1,3-Dithiolium-Ionen gelang jedoch aufgrund ihrer extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht. **14a** reagiert bereits in einem verschlossenen Kolben unter Abspaltung von Trifluormethansulfonsäure zu einem Kristall des bekannten Tetrathiafulvalens **19**. Aus der Reaktion von **14a** mit Triphenylphosphan erhält man das Phosphonium-Salz **16**, das aus Hexan/Dichlormethan in farblosen Kristallen anfällt. Die Phosphonium-Verbindung **16** läßt sich mit *n*-Butyllithium zu dem entsprechenden Phosphoran **18** deprotonieren. Diese hochreaktive Verbindung ist lediglich bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Schutzgas eine geraume Zeit stabil. Man erkennt die Bildung des Phosphorans **18** anhand der Bildung einer rotbraunen Lösung bei Zugabe von *n*-Butyllithium zu dem in THF gelösten Phosphonium-Salz. Abgefangen wurde **18** durch Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu der Ethylden-Verbindung **20**, die nach säulenchromatographischer Reinigung als gelber Feststoff erhalten werden kann. Auffällig bei dieser Reaktion ist, daß bei Zugabe von Acetylendicarbonsäure-dimethylester keinerlei Farbänderung der Lösung auftrat, was im Gegensatz zu beschriebenen Umsetzungen von Phosphoranen mit Aldehyden oder Ketonen nach Wittig oder Wittig-Horner steht<sup>[27]</sup>.

#### Kristallstrukturanalysen 7, 16, 19

Ein Vergleich der Geometrie des Fünfrings zeigt für **7** (Abb. 1) und **19** weitgehende Übereinstimmung und wie zu erwarten Abweichungen zu **16** (Abb. 2) und **6**. Die Abstände und Winkel an der Doppelbindung im Ring stimmen für alle vier Strukturen überein, für die C–S-Abstände an C1 lassen sich drei Bereiche unterscheiden:  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--S}$  1.73–1.76 Å,  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--S}$  1.79–1.81 Å (in **16**) und  $\text{C}^+(\text{sp}^2)\text{--S}$  1.69 Å (in **6**). Die C=C-Bindung im Ring ist in allen Strukturen geringfügig aufgeweitet wie auch die exocyclische Doppelbindung in **19**, während der entsprechende Abstand in **7** wegen der Konjugation mit den zwei Carboxy-Gruppen wie in ungesättigten Carbonsäuren<sup>[28]</sup> noch größer ist. Der Fünfring

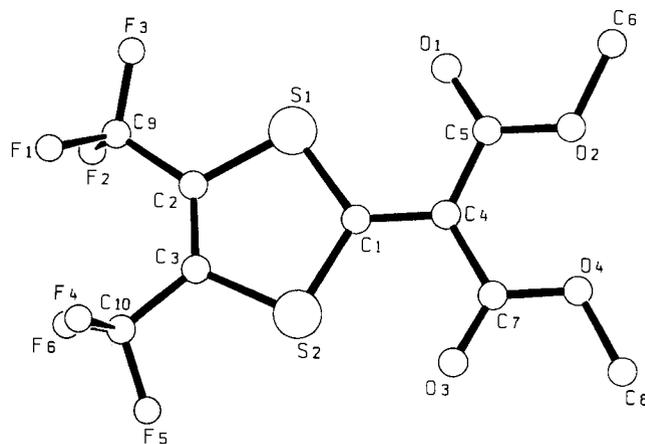
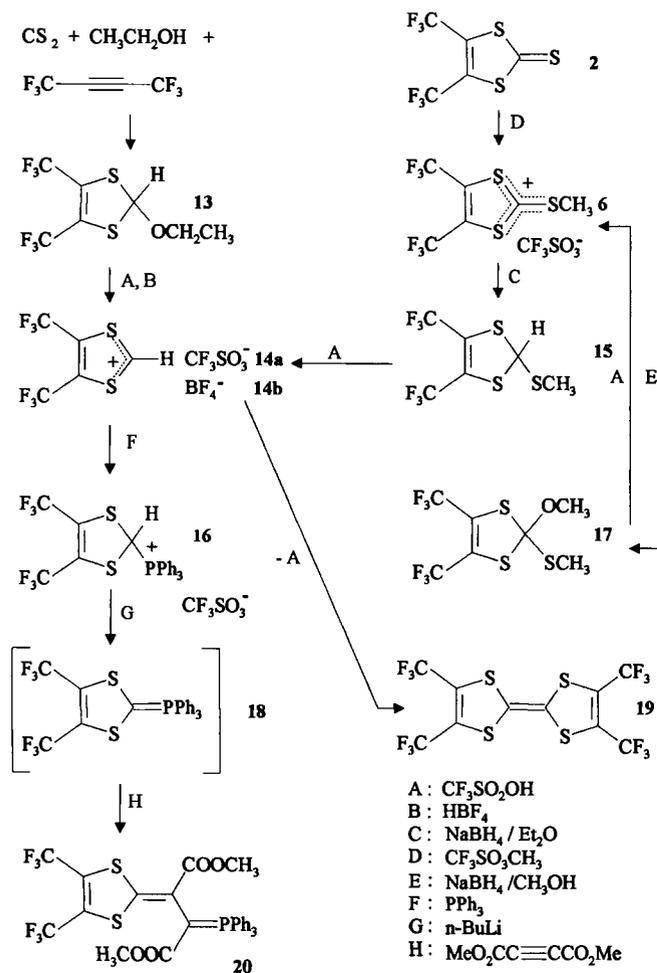


Abb. 1. Molekülstruktur von **7**<sup>[33]</sup>; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–S1 1.738(3), C1–S2 1.741(3), S1–C2 1.744(3), S2–C3 1.738(3), C2–C3 1.343(5), C1–C4 1.380(4); C1–S1–C2 95.6(1), C1–S2–C3 95.2(1), S1–C1–S2 114.9(2), S1–C2–C3 116.5(2), S2–C3–C2 117.8(2)

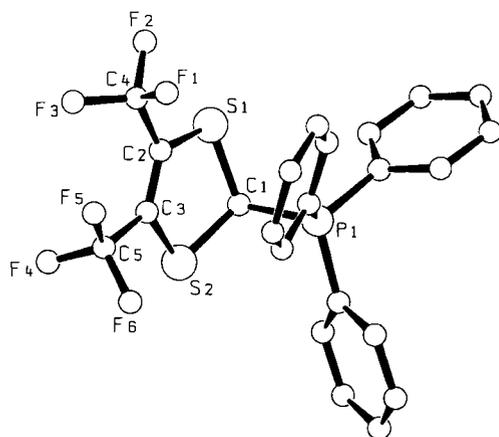


Abb. 2. Molekülstruktur von **16**<sup>[33]</sup>; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (gemittelt über äquivalente Werte) C1–S 1.803(4), C1–P1 1.837(4), S–C= 1.757(5), C=C 1.333(6); C–S–C 94.1(2), S–C–S 108.5(2), S–C=C 117.0(4)

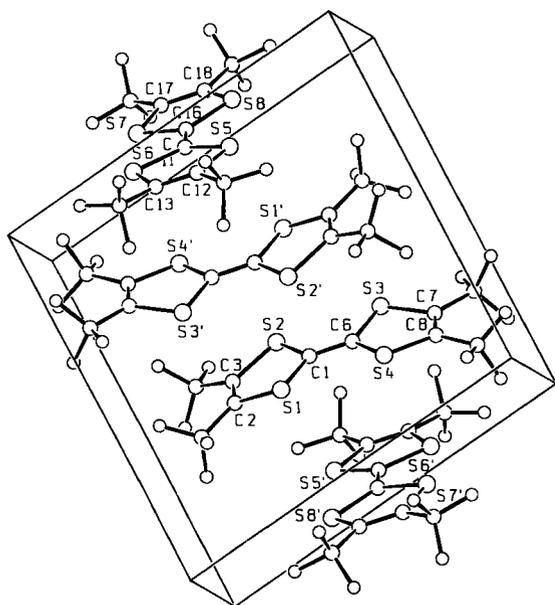


Abb. 3. Elementarzelle von **19**<sup>[33]</sup>; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (äquivalente Werte gemittelt): Molekül I: C–S 1.751(4), S–C= 1.748(4), C=C 1.333(5), C1–C6 1.334(5); S–C–S 114.8(2), C–S–C 94.3(2), S–C–C 116.9(3); Molekül II: C–S 1.75(2), S–C= 1.743(13), C=C 1.32, 1.35(2), C11–C16 1.349(6); S–C–S 115.3(8), C–S–C 94.4(6), S–C=C 117.7(11)

ist in **6** und **7** planar, in **16** liegt er in der envelope-Form vor (Knickwinkel 32.7°). Die Form des Rings in **19** ergibt sich aus der Stapelung der Moleküle: zwei Moleküle I und I' legen sich ähnlich wie in Tetrathiafulvalen (TTF)<sup>[29]</sup> mit einem Abstand von 3.48 Å übereinander (Abb. 3). Dazu müssen die äußeren Teile mit den CF<sub>3</sub>-Gruppen abgeklappt werden (von dem anderen Molekül weg), wodurch der Ring eine envelope-Form erhält (Knickwinkel 14°). Eine Fortsetzung dieser Stapelung wie im TTF ist dann aber nicht mehr möglich. Stattdessen legt sich das nächste Molekül II mit einem seiner Ringe über die exocyclische Doppelbindung des oberen Moleküls I' (Abstand ca. 3.9 Å, die Ebenen durch die Moleküle sind nicht parallel, Winkel 8.5°). Die Molekülachsen (entlang der exocyclischen Doppelbindung) stehen dabei

nahezu senkrecht zueinander. Über dem zweiten Ring liegt dann die Doppelbindung des nächsten Moleküls I' parallel zu I und I'. Bei dem quergestellten Molekül II liegen die CF<sub>3</sub>-Gruppen nicht im Bereich der darunter- und darüberliegenden Moleküle, so daß hier das Molekül wieder planar ist (Abb. 4).

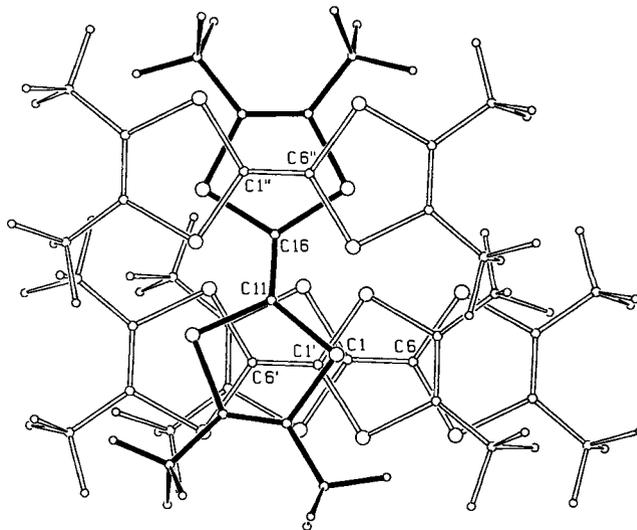


Abb. 4. Stapelung von **19**, Projektion senkrecht zur Ebene durch Molekül I (C1=C6), (Molekül II fett gezeichnet, C11=C16)

Herrn Dr. R. Geist (Heidelberg) danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise gefördert.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf destillierte, sublimierte oder umkristallisierte Produkte. Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – IR: IFS 88 Bruker. – NMR (interner Standard: TMS für <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C, CCl<sub>3</sub>F für <sup>19</sup>F, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> für <sup>31</sup>P): Jeol FX-90 Q. – MS: VG 7070. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Theaterstr. 23, D-37073 Göttingen; Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-dithiobis(1,3-dithiolium)-bis(trifluormethansulfonat) (**1a**): 1.00 g (3.70 mmol) **2**<sup>[8]</sup> werden zu 0.52 g (1.85 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Es wird 2 h auf 90°C erhitzt; dabei wird das Reaktionsgemisch fest und braun. Der Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert und fällt als gelber Kristallfilz an; Ausb. 0.63 g (20%), Schmp. 73°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1682 (6), 1584 (15), 1255 (100), 1179 (89), 1033 (95), 997 (15), 770 (24), 643 (88), 578 (32), 519 (52). – <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = –54.33 (s, CF<sub>3</sub>C), –77.84 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 270 (83.1) [M<sup>+</sup>/2], 69 (100) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>].

4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-dithiobis(1,3-dithiolium)-bis(nonafluorbutansulfonat) (**1b**): 2.00 g (7.40 mmol) **2**<sup>[8]</sup> werden zu 2.15 g (7.40 mmol) Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid gegeben. Es wird 1 h auf 90°C erhitzt; weiter wie bei **1a**; Ausb. 1.36 g (16%), Schmp. 96°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1358 (40), 1275 (94), 1258 (100), 1219 (86), 1193 (63), 1174 (29), 1140 (78), 1133 (70), 1168 (73), 701 (28), 668 (73), 626 (42), 542 (24). – <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN):

$\delta = -54.44$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}$ ),  $-80.39$  (non,  $\text{CF}_2\text{CF}_2$ ),  $-113.40$  (dodec,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ),  $-120.93$  (dodec,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ),  $-125.27$  (non,  $\text{CF}_2\text{SO}_3$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 270 (91.3) [ $\text{M}^+ / 2$ ], 69 (100) [ $\text{CF}_3^+$ ].

**2-Chlor-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-hexachloroantimonat (4a)**: 1.34 g (4.34 mmol)  $3^{[21]}$  werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu werden 1.30 g (4.34 mmol) Antimonpentachlorid gegeben. Man läßt das Gemisch innerhalb 2 h auftauen und saugt den entstandenen hellgelben Niederschlag ab. Der Feststoff wird noch zweimal mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet; Ausb. 1.60 g (61%), Schmp.  $113^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1699  $\text{cm}^{-1}$  (9), 1559 (16), 1276 (88), 1186 (100), 1067 (43), 1021 (37), 939 (30), 766 (6), 733 (43), 701 (21), 599 (7), 439 (18). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  extern):  $\delta = -49.58$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 273 (100) [ $\text{M}^+$ ], 226 (14.1) [ $\text{SbCl}_5^+$ ].

**2-Chlor-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-tetrachloroborat (4b)**: 3.57 g (30.5 mmol) Bortrichlorid werden vorgelegt und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 5 ml Dichlormethan und 2.00 g (6.49 mmol)  $3^{[21]}$  versetzt. Die weitere Durchführung und die Reaktionszeit entsprechen den vorherigen; Ausb. 1.26 g (46%), Schmp.  $128^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1250  $\text{cm}^{-1}$  (100), 1216 (96), 1066 (34), 1027 (23), 938 (25), 704 (64), 437 (13). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  extern):  $\delta = -51.55$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 273 (100) [ $\text{M}^+$ ], 116 (11.1) [ $\text{BCl}_3^+$ ].

**2-Chlor-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-tetrachloroaluminat (4c)**: 0.86 g (6.47 mmol) sublimiertes Aluminiumchlorid werden in 10 ml Dichlormethan suspendiert. Es wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 2.00 g (6.49 mmol)  $3^{[21]}$  versetzt. Man läßt das Gemisch innerhalb 2 h auftauen, saugt den entstandenen hellgelben Feststoff ab und trennt anschließend das Produkt mit Acetonitril ab, das danach im Vakuum entfernt wird; Ausb. 1.13 g (36%), Schmp.  $143^\circ\text{C}$ . — Ein IR-Spektrum konnte nicht erhalten werden. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  extern):  $\delta = -50.79$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 273 (43.3) [ $\text{M}^+$ ], 113 (100) [ $\text{F}_3\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ].

**6-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-2,4-cyclohexadien-1-on (5)**: 0.43 g (4.61 mmol) sublimiertes Phenol werden mit 0.33 g (3.62 mmol) Triethylamin in 20 ml Eisessig vorgelegt. Es wird auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt; dann werden 2.00 g (4.61 mmol) in 20 ml gelöstes **6** zugetropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Schwarz ändert. Es wird noch 1 h bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Aus der zurückbleibenden rotgrün schimmernden Masse wird das Produkt durch eine Säulenfiltration (14 cm Kieselgelsäule, Dichlormethan) als letzte Fraktion erhalten. **5** stellt einen roten Feststoff dar; Ausb. 0.10 g (7%), Schmp.  $147^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1620  $\text{cm}^{-1}$  (58), 1534 (51), 1462 (46), 1408 (44), 1372 (18), 1263 (89), 1160 (100), 922 (33), 851 (38), 746 (43), 723 (28), 699 (42), 483 (19). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.66$  (m, CCHCH), 7.44 (COCHCH). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -54.27$  (d,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.60$  (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 124.80 (s,  $\text{C}=\text{CCH}$ ), 125.65 (s,  $\text{C}=\text{CCHCH}$ ), 139.02 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 164.28 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 330 (100) [ $\text{M}^+$ ], 302 (55.0) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ]. —  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{F}_6\text{OS}_2$  (330.28): ber. C 40.00, H 1.22, F 34.51, S 19.42; gef. C 40.11, H 1.25, F 34.20, S 19.42.

**2-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]malonsäure-dimethylester (7)**. — a) 0.61 g (4.61 mmol) Malonsäure-dimethylester werden mit 0.93 g (9.22 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu werden 2.00 g (4.61 mmol) in Dichlormethan gelöstes **6** gegeben, wobei eine merkliche Wärmeentwicklung einsetzt und die Reaktionslösung sich braun färbt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 1 h auf  $40^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende feste Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert, wobei **7** in langen,

farblosen Nadeln anfällt, die im Vakuum anschließend bei  $40^\circ\text{C}$  sublimiert werden; Ausb. 0.32 g (19%), Schmp.  $114^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2960  $\text{cm}^{-1}$  (19), 2361 (7), 1653 (76), 1453 (74), 1315 (90), 1264 (100), 1159 (98), 1017 (52), 990 (49), 850 (16), 796 (49), 756 (17), 723 (39), 700 (51), 539 (8), 492 (19), 447 (7). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.89$  (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -55.40$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.91$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 125.68 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 137.90 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 166.19 (s,  $\text{COCH}_3$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 368 (100) [ $\text{M}^+$ ], 337 (83.1) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ]. —  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$  (368.28): ber. C 32.61, H 1.64, F 30.95, S 17.41; gef. C 32.76, H 1.53, F 32.90, S 17.31.

b) Zu 117 mg (0.89 mmol) Malonsäure-dimethylester und 180 mg (1.78 mmol) Triethylamin in 5 ml Dichlormethan werden 420 mg (0.89 mmol) **11c**, in 10 ml Dichlormethan gelöst, getropft, wobei eine leicht exotherme Reaktion einsetzt und der Kolbeninhalt sich braun färbt. Die weitere Durchführung und Reaktionszeit wie bei a); Ausb. 0.10 g (31%).

c) 1.72 g (13.0 mmol) Malonsäure-dimethylester und 2.62 g (26.0 mmol) Triethylamin werden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu werden 4.00 g (13.0 mmol) **3** gegeben, wobei eine sofortige Wärmeentwicklung zu beobachten ist und die Reaktionslösung sich gelbbraun verfärbt. Es wird noch 1 h gerührt und danach das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende, braune Feststoff wird in Diethylether aufgenommen, wobei gebildete Ammonium-Salze ungelöst zurückbleiben. Der Diethylether wird entfernt und der gelbbraune Feststoff wie bei a) gereinigt; Ausb. 1.03 g (22%).

d) 0.30 g (2.27 mmol) Malonsäure-dimethylester und 0.69 g (6.81 mmol) Triethylamin werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu werden 1.00 g (2.27 mmol) **4c** gegeben, wobei wiederum wie bei a)–c) eine exotherme Reaktion zu beobachten ist. Weiter wie bei c); Ausb. 0.19 g (23%).

**2-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]malonsäure (8)**: 0.28 g (7.21 mmol) Kaliumhydroxid werden mit 2.5 ml Ethanol und 1.0 ml dest. Wasser vorgelegt. Dazu werden 0.76 g (2.06 mmol) **7** gegeben, wobei sich die Lösung braun färbt. Es wird 18 h auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt; nach Abkühlen wird das gebildete Methanol im Vakuum entfernt und der entstandene braune Feststoff in 5 ml dest. Wasser aufgenommen. Diese Lösung wird unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure bis  $\text{pH} = 1$  versetzt und anschließend fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend einmal mit einer gesättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgeschüttelt und mit  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Der Diethylether wird im Hochvakuum entfernt und der verbleibende, braune Feststoff viermal aus Petrolether (Siedebereich  $60 - 70^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert, wobei **8** als graue Substanz anfällt; Ausb. 0.49 g (70%), Schmp.  $163^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 3431  $\text{cm}^{-1}$  (13), 3212 (35), 2982 (100), 1695 (87), 1617 (81), 1499 (46), 1427 (59), 1273 (36), 1176 (73), 855 (10), 736 (32), 727 (40), 700 (45), 686 (22), 419 (16). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.24$  (s,  $\text{COOH}$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -54.56$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 117.70$  (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 133.40 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 167.19 (s,  $\text{COOH}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 340 (100) [ $\text{M}^+$ ], 296 (61.7) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2$ ]. —  $\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$  (340.22): ber. C 28.24, H 0.59, F 33.51, S 18.85; gef. C 28.27, H 0.57, F 31.00, S 18.99.

**2,6-Bis[4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-4-cyclohexen-1,3-dion (9)**: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 0.25 g (2.30 mmol) Resorcin und 0.47 g (4.61 mmol) Triethylamin in 20 ml Acetonitril vorgelegt. Es wird auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt; dann werden 2.00 g (4.61 mmol) **6**, in 20 ml Acetonitril gelöst, zugegeben. Nach 1/4 h beginnt ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Es wird noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt und der entstandene Feststoff nach dem Abkühlen abgesaugt und zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. **9** fällt als orangener Kristallfilz an; Ausb. 0.33 g

(12%), Schmp. 213 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1604  $\text{cm}^{-1}$  (52), 1555 (55), 1524 (33), 1484 (55), 1409 (60), 1258 (100), 1154 (90), 923 (29), 800 (22), 722 (47), 698 (45), 635 (30), 565 (13), 477 (30). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.02 (s, CHCH). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –54.88 (m,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –55.66 (m,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 582 (49.9) [ $\text{M}^+$ ], 346 (100) [ $\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{SCOCH}_2$ ].

3-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentandion (**10a**): 0.96 g (4.61 mmol) Hexafluoracetylaceton werden mit 0.93 g (9.22 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt; dann werden langsam 2.00 g (4.61 mmol) **6** zugegeben, wobei sich die Lösung braun färbt und eine starke Wärmeentwicklung beobachtet wird. Es wird noch 1 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Der zurückbleibende, bräunliche Feststoff wird bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert, wobei **10a** als gelber Feststoff anfällt; Ausb. 0.39 g (19%), Schmp. 58 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1622  $\text{cm}^{-1}$  (72), 1368 (48), 1253 (87), 1169 (100), 1096 (70), 1052 (40), 870 (52), 774 (40), 742 (35), 723 (64), 701 (47), 668 (19), 595 (27), 505 (16), 482 (35). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –54.59 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –72.97 (s,  $\text{COCF}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.43 (q,  $\text{COCF}_3$ ), 125.29 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 145.97 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 177.38 (q,  $\text{COCF}_3$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 444 (36.8) [ $\text{M}^+$ ], 325 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CF}_2$ ]. –  $\text{C}_9\text{F}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$  (444.22): ber. C 27.04, F 51.32, S 14.44; gef. C 27.10, F 51.00, S 14.56.

2-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]malononitril (**10b**): 2.00 g (4.61 mmol) **6** werden in 30 ml Eisessig gelöst. Dazu werden 0.31 g (4.61 mmol) Malononitril und 0.4 ml Pyridin, jeweils in 10 ml Eisessig gelöst, gegeben. Es wird 20 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung nach Rotbraun ändert. Der Eisessig wird entfernt und das zurückbleibende rote Öl mit Pentan extrahiert. Die Pentan-Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei ein rotbrauner Feststoff zurückbleibt, der bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert wird. **10b** fällt als hellbrauner Feststoff an; Ausb. 0.28 g (14%), Schmp. 45 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2217  $\text{cm}^{-1}$  (56), 1610 (54), 1472 (69), 1268 (99), 1182 (100), 938 (37), 905 (23), 855 (21), 722 (57), 700 (50), 609 (15), 507 (32), 430 (25). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –55.40 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 302 (100) [ $\text{M}^+$ ], 69 [ $\text{CF}_3^+$ ]. –  $\text{C}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (302.22): ber. C 31.79, S 21.22; gef. C 32.22, S 21.81.

2-Diethylamino-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (**11a**): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (4.61 mmol) **6** in Acetonitril gelöst. Es wird auf 90 °C erhitzt. Dazu werden 0.37 g (5.05 mmol) Diethylamin gegeben, wobei sich die Lösung gelbbraun verfärbt. Es wird noch 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum bei 40 °C entfernt. Zur Reinigung wird der zurückbleibende Feststoff aus wenig Essigsäure-ethylester umkristallisiert. **11a** stellt farblose Kristalle dar; Ausb. 0.13 g (6%), Schmp. 162 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 3000  $\text{cm}^{-1}$  (6), 1617 (58), 1560 (58), 1482 (24), 1388 (19), 1269 (100), 1256 (98), 1226 (42), 1185 (93), 1092 (23), 1034 (79), 938 (25), 727 (47), 640 (86), 573 (16), 518 (27). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 1.41 (t,  $\text{CH}_3$ ), 3.88 (q,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = –54.21 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –78.01 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 10.49 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 56.32 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 118.98 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 125.35 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 145.69 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 180.96 (s,  $\text{S}_2\text{CNCH}_2\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 310 (100) [ $\text{M}^+ - 149$ ], 266 (30.9) [ $\text{M}^+ - 149 - \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NO}_3\text{S}_3$  (459.38): ber. C 26.15, H 2.19, F 37.22, N 3.05, S 20.94; gef. C 26.23, H 2.36, F 37.60, N 3.05, S 21.12.

2-Piperidino-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (**11b**): 2.00 g (4.61 mmol) **6** werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Es wird auf 90 °C erhitzt; dann werden 0.41 g (5.05 mmol) Piperidin zugegeben. Es wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung orange färbt. Das Lösungs-

mittel wird nach Abkühlen bei 40 °C im Vakuum entfernt und der zurückbleibende, gelbliche Kristallbrei aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert. **11b** fällt als farblose Kristalle an; Ausb. 0.33 g (15%), Schmp. 225 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2957  $\text{cm}^{-1}$  (25), 2864 (19), 1620 (85), 1579 (59), 1451 (57), 1264 (100), 1169 (98), 1034 (95), 941 (52), 753 (20), 727 (72), 700 (45), 641 (97), 572 (30), 517 (41), 462 (36). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 1.83 (m, Pip.), 3.86 (m, Pip.). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = –54.33 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –78.01 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 21.72 (s,  $\text{CH}_2$ ), 25.56 (s,  $\text{CH}_2$ ), 59.50 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 125.57 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 137.80 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 180.46 (s,  $\text{S}_2\text{CN}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 322 (100) [ $\text{M}^+ - 149$ ], 266 (11.9) [ $\text{M}^+ - 149 - (\text{CH}_2)_4$ ]. –  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NO}_3\text{S}_3$  (471.39): ber. C 28.03, H 2.14, F 36.27, N 2.97, S 20.41; gef. C 28.14, H 2.19, F 36.10, N 2.89, S 20.48.

2-Morpholino-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (**11c**): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (4.61 mmol) **6** in 10 ml Acetonitril auf 90 °C erhitzt und mit 0.44 g (5.06 mmol) Morpholin versetzt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Es wird noch 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 40 °C im Vakuum entfernt. **11c** fällt aus Essigsäure-ethylester als farblose Kristalle an; Ausb. 0.42 g (19%), Schmp. 206 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1700  $\text{cm}^{-1}$  (9), 1621 (45), 1581 (20), 1437 (18), 1264 (100), 1151 (83), 1104 (28), 1032 (59), 938 (17), 729 (40), 700 (30), 637 (56), 574 (19), 542 (15), 517 (27), 424 (20). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.91 (m, Morph.). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = –54.33 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –78.01 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 56.86 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 65.58 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 125.47 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 182.57 (s,  $\text{S}_2\text{CN}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 324 (100) [ $\text{M}^+ - 149$ ], 266 (9.3) [ $\text{M}^+ - 149 - (\text{CH}_2)_3\text{O}$ ]. –  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_9\text{NO}_4\text{S}_3$  (473.36): ber. C 25.37, H 1.70, F 36.12, N 2.96, S 20.32; gef. C 25.31, H 1.73, F 35.70, N 3.00, S 20.47.

2-Methylphenylamino-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (**11d**): 2.00 g (4.61 mmol) **6** werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml Acetonitril gelöst. Es wird auf 90 °C erhitzt; dann werden 0.54 g (5.06 mmol) *N*-Methylanilin zugegeben. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei die Lösung leuchtend rot wird. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel bei 40 °C entfernt und die zurückbleibende rote, ölige Substanz mit wenig Essigsäure-ethylester versetzt. Dabei bildet sich ein intensiv roter Niederschlag, der nochmals aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert wird; Ausb. 0.33 g (15%), Schmp. 200 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 3244  $\text{cm}^{-1}$  (29), 1619 (80), 1486 (25), 1371 (66), 1274 (100), 1186 (70), 1031 (49), 839 (41), 795 (13), 729 (26), 641 (37), 508 (26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.15 (d,  $\text{CH}_3$ ), 7.74 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = –54.56 (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ), –78.07 (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 31.30 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 111.25 (s,  $\text{H}_3\text{CN-Phenyl}$ ), 116.71 (s,  $\text{H}_3\text{CN-Phenyl}$ ), 118.95 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 161.96 (s,  $\text{H}_3\text{C-NCHC}_4\text{H}_4$ ), 176.60 (s,  $\text{S}_2\text{CN}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 344 (100) [ $\text{M}^+ - 149$ ], 69 (41.7) [ $\text{CF}_3^+$ ]. –  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_9\text{NO}_3\text{S}_3$  (493.40): ber. C 31.65, H 1.63, F 34.66, N 2.84, S 19.50; gef. C 31.45, H 1.52, F 34.30, N 2.74, S 19.43.

4,4',5',5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-(piperazin-1,4-diyl)bis(1,3-dithiolium)-bis(trifluormethansulfonat) (**11e**): 0.22 g (2.54 mmol) Piperazin werden in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Es wird auf 90 °C erhitzt; dann werden 2.00 g (4.61 mmol) **6**, gelöst in 6 ml Acetonitril, zugepöpselt. Es wird noch 1 h gerührt; dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach Abkühlen abgesaugt wird. **11d** wird mehrmals in siedendem Essigsäure-ethylester/Acetonitril (1:9) gereinigt und fällt als farbloser Kristallfilz an; Ausb. 0.83 g (21%), Schmp. >250 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1618  $\text{cm}^{-1}$  (35), 1572 (18), 1453 (20), 1263 (100), 1164 (78), 1039 (56), 942 (11), 730 (22), 643 (49), 516 (17). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.48 (s, Piperazin.). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta = -54.09$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ),  $-78.13$  (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 560 (0.2) [ $\text{M}^+ - 298$ ], 69 (100) [ $\text{CF}_3^+$ ].

**2,4,6-Tris[4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-1,3,5-cyclohexantrion (12):** 2.00 g (4.61 mmol) **6** werden in 20 ml Eisessig gelöst und mit 1 ml Pyridin versetzt. Dazu werden 0.25 g (1.53 mmol) Phloroglucin gegeben, wobei sofort ein gelber Niederschlag auszufallen beginnt. Es wird noch 18 h bei 90 °C gerührt und der Eisessig nach Abkühlen bei 40 °C im Vakuum entfernt. Der bräunlich-gelbe feste Rückstand wird mehrfach in heißem DMSO aufgeschlämmt, wobei **12** als gelber Feststoff erhalten wird; Ausb. 0.70 g (18%). Schmp. > 320 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1603  $\text{cm}^{-1}$  (22), 1559 (78), 1431 (74), 1246 (100), 1179 (74), 1041 (9), 927 (8), 853 (10), 807 (18), 725 (32), 700 (28), 651 (37), 477 (29). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -54.59$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 834 (100) [ $\text{M}^+$ ], 806 (39.2) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ]. —  $\text{C}_{21}\text{F}_{18}\text{O}_3\text{S}_6$  (834.60): ber. C 30.22, F 40.97, S 23.05; gef. C 30.25, F 40.60, S 23.17.

**4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat (14a).** — a) Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 0.30 g (1.05 mmol) **15** und 0.16 g (1.05 mmol) Trifluormethansulfonsäure zusammengegeben und kurz auf 60 °C erhitzt, bis sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird mit wenig Diethylether gewaschen und abgesaugt.

b) Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (7.04 mmol) **13** vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt, und mit 1.06 g (7.04 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt, wobei sich sofort ein gelblicher Niederschlag bildet. Es wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff mit wenig Diethylether gewaschen und abgesaugt; Ausb. 2.30 g (84%), Schmp. 120 °C (Zers.). — Ein IR-Spektrum konnte nicht erhalten werden. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 11.62$  (s, CH). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -53.40$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ),  $-78.07$  (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 125.86$  (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 150.83 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 185.23 (s,  $\text{S}_2\text{CH}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 239 (100) [ $\text{M}^+ - 149$ ], 69 (8.4) [ $\text{CF}_3^+$ ].

**4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-tetrafluorborat (14b):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 1.05 g (3.69 mmol) **13** vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt und mit 0.44 g (4.98 mmol) Tetrafluorbororsäure (54proz. in Diethylether) versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man läßt unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur kommen, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht diesen zweimal mit Diethylether; Ausb. 0.49 g (41%), Schmp. 143 °C (Zers.). — IR (NaCl):  $\tilde{\nu}$  (%) = 3078  $\text{cm}^{-1}$  (31), 1653 (13), 1598 (40), 1548 (19), 1267 (65), 1026 (82), 927 (47), 847 (30), 733 (39), 705 (42), 551 (57), 436 (100). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 11.55$  (s, CH). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -53.45$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ),  $-149.18$  (s,  $\text{BF}_4$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 239 (10.8) [ $\text{M}^+ - 87$ ], 49 (100) [ $\text{BF}_4^+$ ].

**2-Methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol (15):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (4.61 mmol) **6** in 50 ml Diethylether vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt; dann werden portionsweise 0.92 g (23.8 mmol) Natriumtetrahydridoborat zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird noch je 1 h bei 0 °C und Raumtemperatur gerührt. Der Diethylether wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende weißgelbe Kristallbrei in 50 ml dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit jeweils 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das zur Reinigung im Vakuum einmal umkondensiert wird; Ausb. 0.89 g (68%), Sdp. 183 °C. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2924$   $\text{cm}^{-1}$  (23), 1594 (74), 1267 (10), 1177 (98), 925 (61), 847 (40), 756 (44), 722 (80), 693 (40). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.34$  (s,  $\text{SCH}_3$ ), 5.97 (s,  $\text{S}_2\text{CH}$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -55.56$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.16$  (s,  $\text{SCH}_3$ ), 57.85 (s,  $\text{S}_2\text{CH}$ ), 125.74 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 137.90 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$

(%) = 286 (3.2) [ $\text{M}^+$ ], 239 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ]. —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_6\text{S}_3$  (286.29): ber. C 25.17, H 1.41, F 39.82, S 33.60; gef. C 25.33, H 1.45, F 39.40, S 33.73.

**[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yl]-triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (16):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (7.04 mmol) **13** in 15 ml Acetonitril vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt; dann werden 1.06 g (7.04 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1/2 h gerührt. Anschließend werden portionsweise 1.80 g (7.04 mmol) Triphenylphosphan zugegeben; bei Raumtemperatur wird noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei eine zähe, farblose Masse zurückbleibt, die aus Hexan/Dichlormethan umkristallisiert wird, wobei **16** in farblosen Kristallen anfällt; Ausb. 0.95 g (21%), Schmp. 163.5 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 3044  $\text{cm}^{-1}$  (14), 2914 (25), 1609 (46), 1439 (66), 1282 (100), 1167 (96), 1031 (99), 996 (18), 919 (31), 842 (17), 737 (49), 637 (91), 577 (20), 527 (77), 502 (28). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82$  (m, Phenyl), 8.34 (d, CH). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -56.30$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ),  $-78.53$  (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.99$  (s,  $\text{S}_2\text{CHP}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.70$  (d,  $\text{S}_2\text{CH}$ ), 120.45 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ), 125.93 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 130.54 (d, Phenyl), 134.26 (d, Phenyl), 135.86 (s, Phenyl). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 262 (100) [ $\text{PPh}_3^+$ ], 238 (5.1) [ $(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2\text{C}^+$ ]. —  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}_3$  (650.55): ber. C 44.31, H 2.48, F 26.28, P 4.76, S 14.79; gef. C 44.39, H 2.45, F 25.90, P 4.71, S 14.97.

**2-Methoxy-2-methylthio-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol (17):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (4.61 mmol) **6** in 20 ml Methanol vorgelegt. Es wird auf 0 °C gekühlt; dann werden portionsweise 0.92 g (23.8 mmol) Natriumtetrahydridoborat zugegeben. Es wird 1 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt, der zurückbleibende weißlichgelbe Kristallbrei in 50 ml dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und der Diethylether wird im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein hellgelbes Öl, das durch Umkondensieren gereinigt wird. **17** fällt als farbloses Öl an; Ausb. 0.96 g (66%), Sdp. 163 °C. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2938  $\text{cm}^{-1}$  (16), 1589 (75), 1455 (31), 1268 (100), 1174 (99), 915 (67), 863 (59), 722 (76), 689 (20). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.44$  (s,  $\text{SCH}_3$ ), 3.56 (s,  $\text{OCH}_3$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -55.43$  (s,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.77$  (s,  $\text{SCH}_3$ ), 53.43 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 125.42 (q,  $\text{CF}_3\text{C}$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 285 (19.0) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 269 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ]. —  $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{OS}_3$  (316.31): ber. C 26.58, H 1.91, F 36.04, S 30.41; gef. C 27.46, H 2.12, F 35.60, S 30.23.

**2-[4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-3-(triphenylphosphoranylid)bernsteinsäure-dimethylester (20):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 2.00 g (3.07 mmol) **16** in 30 ml THF vorgelegt. Es wird auf  $-78$  °C gekühlt; dann werden 2.11 ml (3.38 mmol) *n*-Butyllithium zugegeben, wobei sich die Lösung durch **18** braunrot färbt. Es werden 0.44 g (3.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester hinzugegeben, und man läßt unter Rühren innerhalb 2.5 h auftauen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende, zähe braune Rückstand in 50 ml dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, der über eine Säule (22 cm Kieselgel 60 Å; Laufmittel: Essigsäure-ethylester) gereinigt wird. **20** fällt als gelbe Kristalle an; Ausb. 0.81 g (41%), Schmp. 177 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2948  $\text{cm}^{-1}$  (12), 1662 (46), 1623 (66), 1499 (22), 1438 (56), 1339 (36), 1260 (100), 1213 (57), 1178 (76), 1154 (69), 1040 (35), 926 (22), 774 (31), 721 (38), 693 (46), 524 (45), 478 (15). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 3.60 (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.53 (m, Phenyl). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -56.06$  (m,  $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$ ),  $-56.99$

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	7	16	19
Formel	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> S <sub>4</sub> F <sub>6</sub>
Molmasse	368.3	650.6	476.3
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
a [Å]	7.752(4)	17.076(9)	9.371(5)
b [Å]	8.468(4)	16.341(8)	11.461(6)
c [Å]	12.174(6)	19.982(8)	12.353(6)
$\alpha$ [°]	72.14(4)	90.0	81.49(4)
$\beta$ [°]	74.23(4)	100.06(3)	71.47(4)
$\gamma$ [°]	67.51(4)	90.0	77.20(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	691.9	5490	1222.3
Z	2	8	3
d [gcm <sup>-3</sup> ]	1.77	1.57	1.94
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.0	3.6	6.2
Krist.größe [mm]	0.3 · 0.4 · 0.7	0.4 · 0.6 · 0.7	0.5 · 0.5 · 0.7
Transmissionsber.	-	0.72 - 0.80	0.86 - 1.00
2 $\theta$ <sub>max</sub> [°]	55	46	52
Reflexe			
gemessen	3161	7938	4969
unabhängige	3159	7614	4779
beobachtet ( $I \geq 2\sigma_I$ )	2163	4573	3366
hkl-Bereich	$\pm 10, \pm 10, 15$	$\pm 18, 17, 21$	$\pm 10, \pm 13, 15$
anisotrop	S, F, O, C	S, P, F, O, C	S, F, C
isotrop	H	H	H
Zahl der Parameter	224	840	471
R	0.050[*], 0.086	0.046[*], 0.100	0.053[*], 0.084
R <sub>w</sub>	0.144	0.125	0.155
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.4	0.2	0.6

[\*] Für alle beobachteten Reflexe, sonst für alle unabhängigen Reflexe.

(m, CF<sub>3</sub>C=C). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.20 (d, CPh<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 49.27 (s, COOCH<sub>3</sub>), 51.28 (d, COOCH<sub>3</sub>), 124.64 (q, CF<sub>3</sub>C), 128.80 (d, Phenyl), 133.42 (t, Phenyl), 167.36 (s, COOCH<sub>3</sub>). — MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 642 (100) [M<sup>+</sup>], 583 (13.5) [M<sup>+</sup> - COOCH<sub>3</sub>]. — C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> (642.58): ber. C 54.21, H 3.29, F 17.74, P 4.82, S 9.98; gef. C 54.37, H 3.38, F 17.70, P 4.73, S 9.92.

Röntgenstrukturanalysen<sup>[30]</sup>: Einzelheiten zu den Röntgenstrukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan) gemessen. Für 16 und 19 wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Direkten Methoden<sup>[31]</sup>. Die Strukturen wurden gegen F<sup>2</sup> mit allen Reflexen verfeinert<sup>[32]</sup> mit anisotropen Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoff-Atome. Die H-Atome in 7 und in 16 das H-Atom am Ring wurden in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, die restlichen H-Atome in 16 in berechneten Lagen eingegeben. In allen drei Strukturen zeigen die CF<sub>3</sub>-Gruppen starke Rotationsfehlordnung. — In 19 enthält die Elementarzelle drei Moleküle. Das eine Molekül muß in der Raumgruppe P $\bar{1}$  ein Symmetriezentrum besitzen, doch zeigt sich, daß hier deutliche Abweichungen auftreten und dieses Molekül fehlgeordnet ist (S11–F24). Die Verfeinerung wurde mit dem SAME-Kommando<sup>[32]</sup> für die Fünfringe einschließlich der CF<sub>3</sub>-Gruppen durchgeführt, wo-

durch Abstände und Winkel, nicht aber Torsionswinkel innerhalb gewisser Schranken an die eine Hälfte des nicht fehlgeordneten Moleküls angepaßt wurden. — 16 enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich durch die Translation 0.5, 0.5, 0.0 nahezu ineinander überführen lassen. Die sich für diese Translation ergebende Auslöschung ist nur zum Teil erfüllt. Zur Verfeinerung wurden Teile der beiden Moleküle (Fünfring, Triphenylphosphan-Gruppe, Anion) über SAME-Kommandos verknüpft und die Bindungsabstände der CF<sub>3</sub>-Gruppen, die jeweils durch sechs halbe Fluor-Atome beschrieben wurden, in einem gewissen Bereich fixiert.

[1] Röntgenstrukturanalyse.

[2] M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis* **1976**, 489–514.

[3] A. Krief, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209–1252.

[4] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227–232.

[5] M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature* **1984**, *309*, 119–126.

[6] K. Kobayashi, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1989**, *43*, 187–208.

[7] M. Frasch, S. Mono, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 273–275.

[8] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4379–4387.

[9] C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3673–3677.

[10] E. Campaigne, R. D. Hamilton, *Q. Rep. Sulfur Chem.* **1970**, *5*, 275–303.

[11] N. Lozac'h, M. Stavaux, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1980**, *27*, 151–239.

[12] E. Campaigne, R. D. Hamilton, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1711–1714.

[13] K. Hirai, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4003–4011.

[14] J. Nakayama, *Chem. Lett.* **1975**, *2*.

[15] J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3567–3573.

[16] M. A. Coffin, M. R. Bryce, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 401–402.

[17] H. Prinzbach, E. Futter, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1966**, *7*, 103–151.

[18] J. Nakayama, M. Ishiwara, M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1977**, 287–288.

[19] J. Nakayama, M. Ishiwara, M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1977**, 77–80.

[20] W. Kirmse, L. Horner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *614*, 4–18.

[21] C. Maletzko, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2025–2031.

[22] J. Nakayama, E. Seki, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 468–471.

[23] J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1975**, 1099–1102.

[24] F. Wudl, M. L. Kaplan, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3608–3609.

[25] T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2720–2722.

[26] G. A. Olah, J. L. Grant, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2237–2240.

[27] A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1991**, 26–28.

[28] N. Chaichit, B. M. Gatehouse, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 83–88.

[29] W. F. Cooper, J. W. Edmonds, F. Wudl, P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 23–26.

[30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57408, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[31] G. M. Sheldrick, „SHELXS86“, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473; „SHELXS86“, Univ. Göttingen, **1986**.

[32] G. M. Sheldrick, „SHELXL93“, Manuskript in Vorbereitung.

[33] E. Keller, „SCHAKAL88“, Univ. Freiburg, **1988**.

[103/93]