

Tris(perfluororganochalkogenyl)methyl-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften

Roland Boese^b, Alois Haas^{*a}, Max Lieb^a und Ulrich Roeske^a

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum^a,
D-44780 Bochum

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Eingegangen am 27. Juli 1993

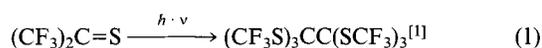
Key Words: Trifluoromethylsulfanyl compounds / Pentafluorophenylsulfanyl compounds /
Trifluoromethylselenanyl compounds

Tris(perfluororganochalkogenyl)methyl Compounds: Synthesis, Structures, and Properties

Reaction of $(CF_3)_2CHC(OC_2H_5)_3$ with CF_3SCl or CF_3SeCl in the presence of NaH in ether provides $X(CF_3)_2CC(O)OC_2H_5$ (**1a**, **b**: $X = CF_3S$, CF_3Se). These compounds react with NH_3 to form $(CF_3)_2CHC(O)NH_2$ (**2b**) which is also obtained from $(CF_3)_2CHC(O)OC_2H_5$ and NH_3 . Dehydration of the amide **2b** yields $(CF_3)_2CHCN$ (**3b**), which reacts with NaH and then with CF_3SX ($X = Cl, SCF_3$) or with R_fCl ($R_f = CF_3Se, C_6F_5S$) to give $R_f(CF_3)_2CCN$ [$R_f = CF_3S$ (**3c**), CF_3Se (**3d**), C_6F_5S (**3e**)]. **3c** is also obtained from $(CF_3)_3CBr$ and $AgCN$. Hydrolysis of **3c** with conc. H_2SO_4 leads almost quantitatively to $(CF_3)_3CC(O)NH_2$ (**2c**), which on treatment with

$COCl_2$ gives only **3c** and not the corresponding isocyanate. If phosgene is replaced by oxalyl chloride and treated with **2c** in a 1:1 molar ratio, $(CF_3)_3CC(O)NCO$ (**4a**) is formed. The urea derivative $(CF_3)_3CC(O)NHC(O)NHC(O)C(SCF_3)_3$ (**4b**) is obtained either by using a 2:1 molar ratio of **2c** and $[C(O)Cl]_2$ or from **2c** and **4a**. Attempts to substitute $(CF_3)_2CHCO_2H$ – after treatment with NaH in ether – with CF_3SCl provides low yields of 2,4-bis[bis(trifluoromethylsulfanyl)methylene]-1,3-dithietane (**5**). X-ray structure analyses are performed for $(CF_3)_3CCN$ (**3c**) and the 1,3-dithietane **5**.

Mit der Synthese von Hexakis(trifluoromethylsulfanyl)ethan war erstmals eine Verbindung zugänglich, die bei 20°C reversibel zu dem Radikal $(CF_3)_3C^{\bullet}$ dissoziiert. Das Ethan wird gemäß den Gleichungen (1) und (2) erhalten.



Diese Verfahren eignen sich jedoch nicht zur generellen Darstellung reaktionsfähiger, die $(CF_3)_3C$ -Gruppe enthaltender Synthon. Ebenso sind $(CF_3)_3CX$ ($X = H^{[3]}$, F , Cl , $Br^{[2]}$, $SCF_3^{[3]}$) hierfür wenig geeignete Edukte. Die Synthese von $(CF_3)_3C$ -substituierten Verbindungen, das Studium ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Bestimmung der Struktur ausgewählter Vertreter dieser Substanzen ist Ziel der vorliegenden Arbeit.

Wie wir nun zeigen, lassen sich $(CF_3)_2CHC(OC_2H_5)_3^{[4]}$ und $(CF_3)_2CHC(O)OC_2H_5^{[4,5]}$ zur Synthese von $(CF_3)_3C$ -substituierten Verbindungen einsetzen. So konnte nach Metallierung von $(CF_3)_2CHC(OC_2H_5)_3$ mit NaH in Ether und anschließender Reaktion mit CF_3SCl mit 33% Ausbeute Tris(trifluormethylsulfanyl)essigsäure-ethylester (**1a**) gewonnen werden. Die analog mit CF_3SeCl durchgeführte Reaktion liefert in geringer Ausbeute (12%) (Trifluormethylselenanyl)bis(trifluormethylsulfanyl)essigsäure-

ethylester (**1b**) nach Gl. (3). Versuche, **1a** durch Ammonolyse in 2,2,2-Tris(trifluormethylsulfanyl)acetamid (**2c**) zu überführen, liefern lediglich 2,2-Bis(trifluormethylsulfanyl)acetamid (**2b**), das auch direkt aus $(CF_3)_2CHC(O)OC_2H_5$ und NH_3 zugänglich ist. Ausgehend von $CF_3SCH_2C(O)OC_2H_5^{[4,5]}$ und NH_3 entstand 2-(Trifluormethylsulfanyl)acetamid (**2a**)^[6,7] nach Gl. (4), das vollständig charakterisiert wurde.

Die Dehydratisierung von **2a** und **2b** mit P_2O_{10} führt zu den entsprechenden Nitrilen **3a**^[6,7], **3b** gemäß Gl. (5). Da **2c** nicht durch Ammonolyse von **1a** zugänglich war, konnte auch Tris(trifluormethylsulfanyl)acetonitril (**3c**) nicht gemäß Gl. (5) synthetisiert werden. Erst die Metallierung von **3b** mit NaH in Ether und die anschließende Reaktion mit CF_3SCl oder CF_3SSCF_3 führte zu **3c** mit 70 bzw. 50% Ausbeute. Alternativ hierzu ließ sich **3c** auch durch Metathese von $(CF_3)_3CBr$ und $AgCN$ fast quantitativ erhalten. Analog reagierte metalliertes **3b** mit CF_3SeCl oder C_6F_5SCl zu $CF_3Se(CF_3)_2CCN$ (**3d**) bzw. $C_6F_5S(CF_3)_2CCN$ (**3e**). Hydrolyse von **3c** mit konz. H_2SO_4 bei 20°C führte in 30 Tagen nahezu quantitativ zu **2c** gemäß Gl. (7).

Während die Umsetzung von **2c** mit $COCl_2$ nur zu **3c** führte, gelang es, bei Verwendung von Oxalylchlorid (Molverhältnis 1:1) Tris(trifluormethylsulfanyl)acetylisocyanat (**4a**) mit 70% Ausbeute zu erhalten. Wird das Molverhältnis auf 2:1 gesteigert, so erhält man den substituierten Harn-

$\text{Cl}_n\text{CH}_3 - _n\text{CN}$:	n	0	1	2	3
δ		0.8 ^[9]	24.7 ^[10]	47.2 ^[11]	70.8 ^[12]

$$\delta(n) = (23.07 \pm 0.196) \cdot n + 1.12 \pm 0.366; r = 0.9993$$

Die sich aus $\delta(n)$ ergebenden Geraden sind in Abb. 1 wiedergegeben, wobei 1 und 2 erwartungsgemäß parallel verlaufen, da es sich in beiden Fällen um den gleichen Substituenten handelt. Die unterschiedlichen Steigungen von 1 und 3 müssen bei vergleichbaren Elektronegativitäten der Substituenten Cl und CF_3S auf einen stärkeren paramagnetischen Einfluß des kleineren Chlorsubstituenten gegenüber der räumlich anspruchsvolleren CF_3S -Gruppe zurückgeführt werden. Die weiteren in den ^{13}C -NMR-Spektren auftretenden Signale liegen ausnahmslos in den für die jeweiligen funktionellen Gruppen typischen Bereichen.

Molekülstrukturen von **3c** und **5**

Das Molekül **3c** (Abb. 2) liegt auf einer C_3 -Achse, die durch die Atome N, C2 und C1 führt. Die Atomabstände liegen im erwarteten Bereich. Auffällig sind lediglich die durch das VSEPR-Modell erklärbar kleinen S–C–S-Winkel, ebenso wie der vermutlich durch Hyperkonjugation verkleinerte S–C3–F1-Winkel.

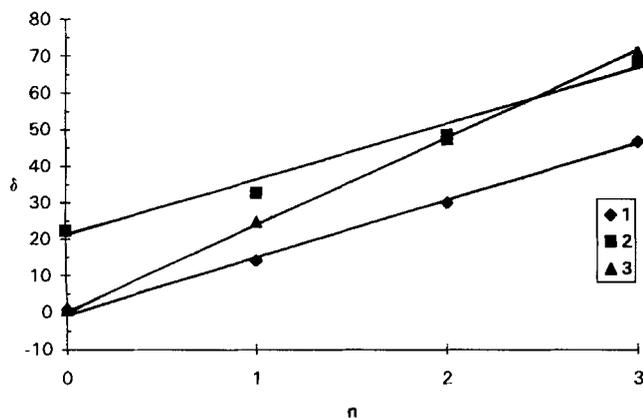


Abb. 1. ^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebungen δ des α -Kohlenstoffatoms in Abhängigkeit von Substitutionsgrad n . 1 Δ $(\text{CF}_3\text{S})_n\text{CH}_3 - _n\text{CN}$, 2 \square $(\text{CF}_3)_n\text{CH}_3 - _n\text{CONH}_2$, 3 Δ $\text{Cl}_n\text{CH}_3 - _n\text{CN}$

Das zentrale Ringgerüst von **5** (Abb. 3) unterscheidet sich nicht signifikant in seiner Geometrie von den Strukturen anderer 2,4-Bis[bis(organylsulfanyl)methylen]-1,3-dithietane $\text{C}_4\text{S}_2(\text{R}^1\text{R}^2, \text{R}^1\text{R}^2)$ [$\text{R}^{1,2} = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{R}^{1,2'} = \text{CN}$ ^[13]; $\text{R}^{1,2} = \text{CSNet}_2$, $\text{R}^{1',2'} = \text{Me}$ ^[14]; $\text{R}^{1,2} = \text{C}(\text{Me})\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{R}^{1',2'} = \text{Me}$ ^[15]; $\text{R}^{1,2} = \text{CN}$, $\text{R}^{1',2'} = \text{CSNH}_2$ ^[16]; $\text{R}^{1,2} = \text{COPh}$, $\text{R}^{1',2'} = \text{H}$ ^[17]; $\text{R}^{1,2} = \text{COEt}$, $\text{R}^{1',2'} = \text{Ph}$ ^[18]; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CN}$, $\text{R}^{1'} = \text{CN}$, $\text{R}^{1'} = \text{COMe}$, $\text{R}^{2'} = \text{H}$ ^[19]] mit einem Mittelwert für die C–S-Bindung von 1.762 Å und für den C–S–C-Winkel von 81.5°. Dies ver-

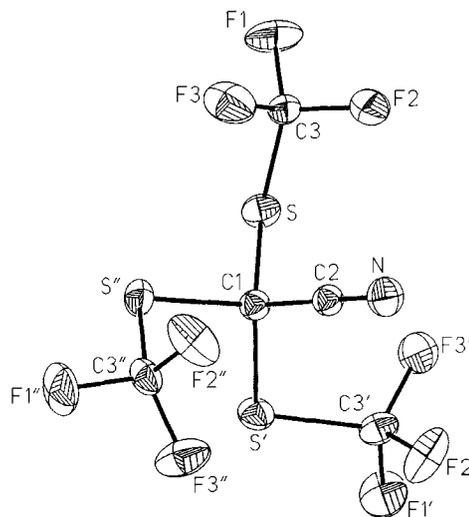


Abb. 2. Molekülstruktur von **3c** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: S–C1 183.0(4), S–C3 182.7(3), C1–C2 145.8(2), N–C2 1.151(2), C–F 131.4(4) (Mittelwert); S–C1–S'' 105.5(1), S–C1–S' 105.5(1), C2–C1–S 113.2, C1–C2–N 180.0(5), C1–S–C3 102.9(1), S–C3–F1 106.2(2), S–C3–F2 112.4(2), S–C3–F3 113.6(2), C1–S–C3–F1 168.5

deutlicht, daß die SCF_3 -Gruppen in **5** keinen wesentlichen Einfluß auf die Geometrie des Vierringes ausüben.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen mit hinreichendem Dampfdruck wurden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen, Feststoffe in einer Glove-Box gehandhabt. Als Inertgas diente über Sicapent oder P_4O_{10} getrocknetes Argon. Glasgeräte wurden vor Gebrauch i. Vak. ($<10^{-3}$ mbar) bei ca. 300°C getrocknet. Lösemittel wurden mit Sicapent oder Molekularsieb getrocknet. – IR: Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwi-

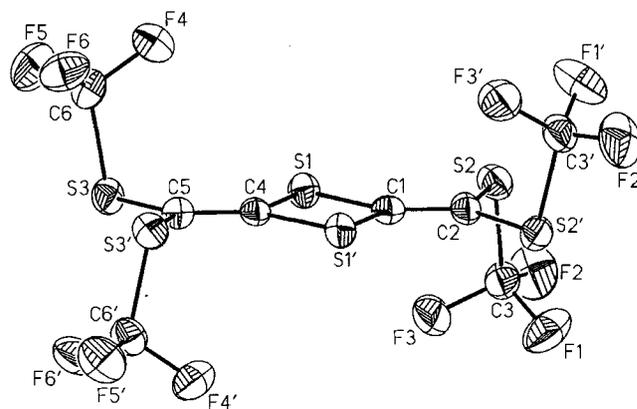


Abb. 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: S1–C1 175.9(6), S1–C4 176.6(6), C1–C2 134.0(12), C4–C5 133.4(12), C2–S2 176.4(5), C5–S3 176.2(5), S2–C3 180.4(7), S3–C6 180.1(8), C–F (Mittelwert) 132.1(5), S1...S1' 2.681, C1...C4 2.290; C1–S1–C4 81.0(3), S1–C1–S1' 99.3(4), C1–C2–S2 119.0(3), C4–C5–S3 118.6(3), S2–C2–S2' 122.0(5), S3–C5–S3' 122.8(5), C2–S2–C3 99.8(3), C5–S3–C6 99.5(2), S1–C1–C2–S2 1.8, S1–C4–C5–S3 3.6, C3–S2–C2–C1 –94.3, C6–S3–C5–C4 –97.6

schen KBr-Scheiben, Gase in einer 10-cm-Glasküvette mit KBr-Fenstern. Schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. – NMR: Bruker WP 80 (^1H , ^{19}F), WM 250 (^{19}F , ^{13}C), AM 400 (^{13}C), interne Standards: ^1H : TMS, CDCl_3 ; ^{13}C : TMS, CDCl_3 ; ^{19}F : CFCl_3 . Abweichungen werden bei der Beschreibung der Versuche angegeben. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. Als Multipllett (m) werden komplexe, unvollständig aufgelöste Signalgruppen und solche, die aus Spektren höherer Ordnung resultieren, bezeichnet. – MS: Varian MAT-CH 5, 70 eV, Emission 100 μA . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird nur der intensivste Peak aufgeführt. Außerdem wurden GC-MS-Kopplungen mit einem Perkin-Elmer 8420 Kapillar-Gaschromatograph (Säule: 12,5 m SE 54) und Finnigan ITD 800 sowie mit einem Hewlett-Packard Engine 5890 Gaschromatograph und Hewlett Packard 5989 Massenspektrometer durchgeführt. Hierbei wurden nur CF_3Se -freie Verbindungen als ca. 5proz. Lösung in einem inerten Lösemittel (meistens CCl_4 , CHCl_3) eingebracht. Aufgeführt werden nur Fragmente, die eine eindeutige Zuordnung gestatten. – Röntgenstrukturbestimmungen: Nicolet R3m/V, Mo- K_α -Strahlung, $T = 297\text{ K}$. SHELXTL-Plus-Programmpaket.

Kristallstrukturanalysen von **3c** und **5**

Strukturbestimmung von 3c: Kristallgröße $0.52 \times 0.43 \times 0.21\text{ mm}^3$. Messungen bei 225 K. Kristallsystem kubisch, $a = b = c = 13.000\text{ \AA}$, $V = 2197.0(7)\text{ \AA}^3$; Raumgruppe $I\ 23$ (Nr. 197), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.063\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.78\text{ mm}^{-1}$. 2133 Intensitätsmessungen bis $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 659 unabhängige Intensitäten ($R_{\text{merg}} = 0.040$), davon 649 als beobachtet eingestuft [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. 55 Parameter verfeinert, anisotrope Versetzungsfaktoren für alle Atome. $R = 0.0375$, $R_w = 0.0401$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0016 \cdot F_o^2$, $\Delta e = 0.64\text{ e\AA}^{-3}$.

Strukturbestimmung von 5: Kristallgröße $0.58 \times 0.45 \times 0.23\text{ mm}^3$; monoklin, $a = 14.959(5)$, $b = 10.833(5)$, $c = 11.277(4)\text{ \AA}$, $\beta = 104.99(3)^\circ$, $V = 1765(1)\text{ \AA}^3$; Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.943\text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung bis $2\Theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 1477 unabhängige Intensitäten, davon 921 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$], direkte Methoden, 120 Parameter verfeinert, anisotrope Versetzungsfaktoren für alle Atome. $R = 0.0523$, $R_w = 0.0573$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00314 \cdot F_o^2$, $\Delta e = 0.41\text{ e\AA}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400527 (**3c**) und -400526 (**5**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tris(trifluormethylsulfanyl)essigsäure-ethylester (1a): In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Blasenähler und Trockenrohr sowie Gaseinleitungsrohr und Magnetrührstab wird eine Suspension von 1.0 g (44 mmol) NaH in 100 ml Diethylether vorgelegt. Die Apparatur wird mit Schutzgas beschickt und anschließend bei 20°C langsam eine Lösung von 14.5 g (40.0 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHC}(\text{OEt})_3$ in 80 ml Diethylether so zugetropft, daß Gasentwicklung (H_2) und Erwärmung der Reaktionsmischung kontrolliert ablaufen. Es wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, dann die braune Reaktionsmischung auf -78°C abgekühlt und der Rückflußkühler an einen auf -40°C thermostatisierten Kryostaten angeschlossen. Über das Gaseinleitungsrohr, das nicht in die Reaktionsmischung eintauchen darf, werden innerhalb von 8 h 13.5 g (100.0 mmol) CF_3SCl eingeleitet. Man läßt 18 h unter langsamem Aufwärmen rühren und fraktioniert die Reaktionsmischung i.Vak. Dabei sammeln sich in der auf -78°C gekühlten Falle Diethylether, CF_3SCl , CF_3SSCF_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bei -20°C kondensieren unumgesetztes $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ und

1a. Das in dieser Fraktion erhaltene **1a** wird gaschromatographisch abgetrennt [Trennparameter: $T = 130^\circ\text{C}$, Säule OV 101 (10%), 45–60 mesh, 80 ml/min] und das schwachgelb gefärbte **1a** mit einer Standard-Vakuumpapparat destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 134°C , Ausb. 5.2 g (33%). – IR: $\tilde{\nu} = 2990\text{ cm}^{-1}$ m, 1746 s, 1164 vs, 1098 vs, 759 s, 474 m. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.39$ (t, 3H, CH_3), 4.42 (q, 2H, CH_2); $J(\text{C,H}) = 7.2\text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 164.1$ (s, 1 C, CO), 75.2 (s, 1 C, CS_3), 128.6 (q, 3 C, CF_3), 67.1 (tq, 1 C, CH_2), 13.8 (tq, 1 C, CH_3); $^1J(\text{C,F}) = 311.3$, $^1J(\text{C,H}) = 151$, $^2J(\text{C,H}) = 4.7$, $^1J(\text{C,H}) = 128.3$, $^2J(\text{C,H}) = 2.7\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -39.6$ (s, 9 F, CF_3). – MS, m/z (%): 315 (2) [$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}^+$], 287 (4) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 252 (8) [$(\text{CF}_3\text{S})\text{C}(\text{SCF}_2)\text{COC}_2\text{H}_5^+$], 215 (2) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CH}^+$], 183 (2) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{S}_2^+$], 145 (22) [$\text{CF}_3\text{SCO}_2^+$], 115 (2) [$\text{CF}_3\text{SCH}_2^+$], 101 (3) [CF_3S^+], 79 (38) [CF_2CO^+], 69 (100) [CF_3^+], 45 (46) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$].

(Trifluormethylselenanyl)bis(trifluormethylsulfanyl)essigsäure-ethylester (1b): Analog **1a**: 3.3 g (10.0 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ werden mit 1.8 g (10.0 mmol) CF_3SeCl umgesetzt. Man erhält ein Gemisch aus **1a** und **1b**, das gaschromatographisch getrennt wird (OV 17, $T = 140^\circ\text{C}$, 45–60 mesh, 80 ml/min). Ausb. 0.50 g **1b** (12%), 0.20 g **1a** (5%). – IR: $\tilde{\nu} = 1768\text{ cm}^{-1}$ m, 1738 m, 1255 m, 1159 s, 1093 s, 1020 m, 757 m, 741 m. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (t, 3H, CH_3), 4.34 (q, 2H, CH_2); $^3J(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.8$ (q, CH_3), 67.2 (t, m, CH_2), 57.7 (s, SeCS_2), 166.0 (s, CO), 123.5 (q, CF_3Se), 129.2 (q, 2 C, CF_3S); $^1J(\text{CH}_3) = 27.8$, $^1J(\text{CH}_2) = 46.8$, $^1J(\text{SeC,F}) = 335.8$, $^1J(\text{SC,F}) = 312.8\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -33.4$ (s, 3 F, CF_3Se), 39.0 (s, 6 F, CF_3S). – $^{77}\text{Se-NMR}$: $\delta = 764$ (m, 1 Se). – MS, m/z (%): 363 (16) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 33.5 (10) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{S}$], 287 (100) [$\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$], 214 (50) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}^+$], 145 (50) [CF_3SCS^+], 69 (90) [CF_3^+]. – $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_9\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$ (436.2): ber. C 19.3, H 1.1, S 14.6; gef. C 20.1, H 1.1, S 14.2.

2-(Trifluormethylsulfanyl)acetamid (2a): 3.0 g (16 mmol) $\text{CF}_3\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ werden mit 150 ml halbkonz. Ammoniaklösung 16 h bei 20°C gerührt. Anschließend extrahiert man mit 100 ml Diethylether, wäscht die erhaltene organische Phase mit zweimal 50 ml Wasser, trocknet sie mit MgSO_4 und entfernt das Lösemittel im Rotationsverdampfer. Zurück bleibt ein gelblichweißer Feststoff, der beim Sublimieren in langen, farblosen Nadeln anfällt. Ausb. 2.3 g (91%), Schmp. 89°C (Lit.^[6] 88–89°C). – IR: $\tilde{\nu} = 3371\text{ cm}^{-1}$ s, 3198 s, 1664 s, 1403 m, 1253 m, 1107 s, 758 m, 629 m. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.58$ (s, 2H, CH_2), 6.4 (s, br., 2H, NH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 129.9$ (q, CF_3), 32.7 (t, CH_2), 168.2 (s, CO); $^1J(\text{C,F}) = 307.1$, $^1J(\text{C,H}) = 141\text{ Hz}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -42.65$ (s, 3 F, CF_3). – MS, m/z (%): 159 (40) [M^+], 140 (4) [$\text{CF}_3\text{SCHCN}^+$], 128 (100) [CF_3SCHN^+], 101 (5) [CF_3S^+], 69 (55) [CF_3^+], 44 (80) [CONH_2^+]. – $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{NOS}$ (159.1): ber. C 22.6, H 2.5, N 8.8, S 20.2; gef. C 22.5, H 2.4, N 8.5, S 19.7.

Bis(trifluormethylsulfanyl)acetamid (2b)

a) **Aus 1a und NH_3** : In einem 50-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Magnetrührstab, werden 0.60 g (1.5 mmol) **1a** mit 30 ml verdünnter Ammoniaklösung bei 20°C gerührt. In regelmäßigen halbstündigen Intervallen werden Proben entnommen, die mit CDCl_3 extrahiert und $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden. Da das Edukt sich in wäßriger Phase nur schlecht löst, wird (neben Zersetzungsprodukten) nur ein Peak bei $\delta = -41.3$ beobachtet, der bereits nach 30min. Rühren nachgewiesen werden kann. Nach 8 h wird die Reaktionsmischung mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Rotationsverdampfer erhält man einen gelblichen, leicht sublimierbaren Feststoff, der noch Spuren des Eduktes enthält. Nach einmaliger Sublimation werden reine, farblose Kristalle von **2b** erhalten; Ausb. 0.40 g (92%).

b) *Aus Bis(trifluormethylsulfanyl)essigsäure-ethylester und NH₃*: In einem 250-ml-Kolben, der mit Rückflußkühler und Magnetrührstab versehen ist, werden 5.8 g (20.0 mmol) (CF₃S)₂CHCO₂Et und 150 ml halbkonz., wäßrige Ammoniaklösung 16 h bei 20°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man gelblichweiße Kristalle. Nachweisbare Spuren von Lösemittel werden in einer Standardvakuumapparatur entfernt. Durch einmalige Sublimation erhält man **2b** analysenrein. Ausb. 4.7 g (90%), Schmp. 98°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3391 cm⁻¹ m, 3190 m, 2970 w, 1678 s, 1628 m, 1407 m, 1198 s, 1121 s, 971 m, 760 m, 651 m, 600 m. – ¹H-NMR: δ = 5.11 (s, 1H, CH), 6.3 (s, br, 2H, NH₂). – ¹³C-NMR: δ = 128.8 (qd, CF₃S), 48.4 (d, CH), 166.4 (s, CO); ¹J(C,F) = 311.0, ⁴J(CH,F) = 5.7, ¹J(C,H) = 150.7 Hz. – ¹⁹F-NMR: δ = -41.3 (s, 6 F, CF₃). – MS, *m/z* (%): 260 (8) [M⁺ + 1], 258 (5) [M⁺ - 1], 216 (90) [(CF₃S)₂CH₂⁺], 14 (75) [CF₃SCHONH₂⁺], 130 (80) [CF₃SCOH⁺], 69 (95) [CF₃⁺], 44 (100) [CONH₂⁺]. – C₄H₃F₆NOS₂ (259.2): ber. C 18.5, H 1.2, N 5.4, S 24.7; gef. C 18.4, H 1.1, N 5.4, S 24.7.

2,2,2-Tris(trifluormethylsulfanyl)acetamid (**2c**): In einem mit Magnetrührstab und Stopfen versehenen 100-ml-Kolben löst man 3.4 g (10.0 mmol) **3c** in ca. 80 ml konz. Schwefelsäure und läßt bei 20°C 30 d rühren. Der Reaktionsablauf wird täglich durch Entnahme einer Probe überprüft, die mit Wasser verdünnt, mit CDCl₃ extrahiert und anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht wird. Nach 3 d hebt sich ein dem Produkt zugeordnetes Signal bei δ = -37.8 deutlich aus dem Grundrauschen ab. Nach 30 d kann kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Die Reaktion wird abgebrochen und die Reaktionsmischung wie folgt aufgearbeitet: Man gießt sie auf ca. 100 g Eis (Vorsicht, Hitzeentwicklung!), läßt abkühlen und extrahiert mit Diethylether. Nachdem die etherische Lösung mit MgSO₄ getrocknet worden ist, wird das Lösungsmittel entfernt und (CF₃S)₃CONH₂ in weißlich-gelben Nadeln erhalten. Nach einmaliger Sublimation werden analysenreine, farblose Kristalle erhalten. Ausb. 3.5 g (97%), Schmp. 68°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹ s, 3317 m, 3247 m, 1684 s, 1596 m, 1355 m, 1178 s, 1091 s, 906 m, 761 s, 545 m, 489 m, 425 m. – ¹H-NMR: δ = 9.6 (s, 2H, NH₂). – ¹³C-NMR: δ = 128.1 (q, 3 C, CF₃), 68.3 (s, CS₃), 165.7 (s, CO); ¹J(C,F) = 312.8 Hz. – ¹⁹F-NMR: δ = -37.8 (s, 9 F, CF₃). – MS, *m/z* (%): 360 (80) [M⁺ + 1], 327 (30) [(CF₃S)₃CC⁺], 315 (18) [(CF₃S)₃C⁺], 258 (100) [(CF₃S)₂CCONH₂⁺], 215 (95) [(CF₃S)₂CH⁺], 145 (85) [CF₃SCS⁺], 69 (95) [CF₃⁺], 44 (97) [CONH₂⁺]. – C₅H₂F₉NOS₃ (359.2): ber. C 16.7, H 0.6, N 3.9, S 26.7; gef. C 16.9, H 0.7, N 4.0, S 26.4.

(Trifluormethylsulfanyl)acetonitril (**3a**): Das bekannte⁶ **3a** ist entsprechend aus 1.6 g (10.0 mmol) **2a** und überschüssigem P₄O₁₀ synthetisiert und vollständig charakterisiert worden. Durch sorgfältiges Verreiben der Edukte in einem Mörser ließ sich die Ausb. von 65 auf 80% steigern. Ausb. 1.1 g (80%), Sdp. 115°C/760 Torr (Lit.⁶ 59°C/34 Torr). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2989 cm⁻¹ s, 2947 s, 2256 s, 1402 s, 1259 s, 1111 s, 931 s, 866 s, 759 s, 721 m. – ¹H-NMR: δ = 2.13 (s, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 14.8 (tq, CH₂), 114.9 (t, CN), 129.2 (qt, CF₃); ¹J(C,H) = 150.6, ²J(C,H) = 11.6, ¹J(C,F) = 309.0, ⁴J(H,F) = 3.7 Hz. – ¹⁹F-NMR: δ = -42.8 (s, 3 F, CF₃). – MS, *m/z* (%): 141 (100) [M⁺], 101 (6) [CF₃S⁺], 69 (85) [CF₃⁺], 46 (80) [CS⁺], 40 (30) [CH₂CN⁺], 28 (20) [H₂CN⁺]. – C₃H₂F₃NS (141.1): ber. C 25.5, H 1.4, N 9.9, S 22.7; gef. C 25.6, H 1.9, N 9.9, S 22.3.

Bis(trifluormethylsulfanyl)acetonitril (**3b**): Zur Erzielung hoher Ausbeuten müssen die kristallinen Edukte in einem Mörser sorgfältig verrieben werden. Die Mischung, bestehend aus 4.7 g (1.80

mmol) **2b** und mindestens 28 g (100 mmol) P₄O₁₀, wird in einem 250-ml-Einhalskolben, der mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehen worden ist, fein verteilt 3 h auf 230°C erhitzt. Die Feststoffmischung färbt sich langsam schwarz, nach einiger Zeit beobachtet man den Rückfluß einer farblosen Flüssigkeit. Nachdem die Reaktionsapparatur abgekühlt ist, werden die flüchtigen Reaktionsprodukte in der Standardvakuumapparatur von dem braunschwarzen, festen Reaktionsrückstand im Kolben abgetrennt. Das so erhaltene Rohprodukt ist durch Spuren von (CF₃S)₂ und (CF₃S)₂C=C=O verunreinigt. Es wird durch fraktionierende Destillation über eine Vigreuxkolonne bei Normaldruck gereinigt und eine farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 3.0 g (70%), Sdp. 127–130°C/760 Torr. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2983 cm⁻¹ w, 2246 s, 1190 s, 1163 s, 1113 s, 758 m, 585 m. – ¹H-NMR: δ = 5.22 (s, 1H, CH). – ¹³C-NMR: δ = 29.9 (dq, CH), 112.8 (d, CN), 127.6 (qd, CF₃); ¹J(C,H) = 162.1, ²J(C,H) = 9.6, ¹J(C,F) = 312.9, ⁴J(H,F) = 3.8 Hz. – ¹⁹F-NMR: δ = -40.8 (s, 6 F, CF₃). – MS, *m/z* (%): 241 (8) [M⁺], 215 (2) [(CF₃S)₂CH⁺], 140 (100) [CF₃SCHCN⁺], 101 (30) [CF₃S⁺], 69 (100) [CF₃⁺], 45 (90) [FCN⁺]. – C₄H₂F₆NS₂ (241.2): ber. C 19.9, H 0.3, N 5.8, S 26.5; gef. C 19.9, H 0.5, N 5.8, S 26.6.

Tris(trifluormethylsulfanyl)acetonitril (**3c**)

a) *Aus 3b und CF₃SCl*: Ein 100-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Magnetrührstab, Rückflußkühler und Trockenrohr, Schutzgas-einleitung und Tropftrichter, wird im Argonstrom sehr gründlich ausgeheizt und mit einer Suspension von 0.25 g (11.0 mmol) NaH-Pulver in wasserfreiem Diethylether gefüllt. Hierzu tropft man langsam eine Lösung von 2.4 g (10.0 mmol) **3b** in 20 ml wasserfreiem Diethylether. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 20°C gerührt und dann auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 2 g CF₃SCl (15 mmol) eingeleitet, und es wird über Nacht aufbewahrt. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden durch fraktionierende Kondensation in einer Standardvakuumapparatur entfernt. In der auf 0°C gekühlten Falle sammeln sich bei ausreichend langsamer Durchführung in großer Reinheit farblose, kubische Kristalle. Während der Reaktion mit CF₃SCl oder bei der Fraktionierung ereigneten sich in 20% der Ansätze Explosionen. Die Umsetzung sollte daher immer hinter einer Schutzscheibe vorgenommen werden. Ausb. 2.4 g (70%), Schmp. 10°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2240 cm⁻¹ w, 1166 s, 1093 s, 758 s, 462 m. – ¹³C-NMR: δ = 46.5 (s, CS₃), 112.5 (s, CN), 127.2 (q, 3 C, CF₃); ¹J(C,F) = 314.7 Hz. – ¹⁹F-NMR: δ = -38.7 (s, 9 F, CF₃). – MS, *m/z* (%): 315 (40) [(CF₃S)₃C⁺], 240 (100) [(CF₃S)₂CCN⁺], 145 (60) [CF₃SCS⁺], 101 (5) [CF₃S⁺], 69 (90) [CF₃⁺]. – C₃F₉NS₃ (342.2): ber. C 17.6, N 4.1, S 28.2; gef. C 17.5, N 4.1, S 28.7.

b) *Aus 3b und CF₃SSCF₃*: Ersetzt man in Reaktion a) das Einleiten von CF₃SCl durch Zutropfen einer Lösung von 3.0 g (15 mmol) (CF₃S)₂ in Diethylether, so wird **3c** mit 55% Ausb. erhalten. Auch bei dieser Durchführung der Reaktion wurde in Einzelfällen explosionsartige Zersetzung beobachtet. Ausb. 1.86 g (55%).

c) *Aus (CF₃S)₃CBr und AgCN*: In einem 5-ml-Kolben werden 200 mg (0.50 mmol) (CF₃S)₃CBr und 0.10 g (0.75 mmol) AgCN in 2 ml CDCl₃ 2 h gerührt. Man filtriert den ungelösten Feststoff ab und charakterisiert die Reaktionsmischung ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie mittels GC/MS-Kopplung. Neben Spuren an (CF₃S)₂ kann nur (CF₃S)₃CCN nachgewiesen werden, so daß von einer fast quantitativ verlaufenden Umsetzung ausgegangen werden kann. – Aufgrund der sehr aufwendigen Synthese für (CF₃S)₃CBr ist dieses Verfahren zur präparativen Darstellung von **3c** nur wenig geeignet.

(Trifluormethylselenanyl)bis(trifluormethylsulfanyl)acetonitril (**3d**): 2.4 g (10.0 mmol) **3b** werden mit 1.8 g (10.0 mmol) CF₃SeCl, wie bei **3e** angegeben, umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbei-

tung Ausb. 0.80 g (20%) **3d** sowie 0.3 g (9%) **3c**. Schmp. von **3d**: 47°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1158 cm^{-1} s, 1089 s, 758 s, 743 s. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 32.8 (s, S_2CSe), 112.2 (s, CN), 127.2 (q, F_3CS), 127.0 (q, CF_3Se); $^1\text{J}(\text{S},\text{F})$ = 314.5, $^1\text{J}(\text{Se},\text{C},\text{F})$ = 316.6 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = –32.6 (s, 3 F, CF_3Se), –39.1 (s, 6 F, CF_3S). – $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 811 (m, 1 Se). – MS, m/z (%): 390 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 363 (7) [$\text{M}^+ - \text{CN}$], 288 (80) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 240 (100) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{Se}$], 193 (50) [CF_3SCSe^+], 145 (70) [CF_3SCS^+], 69 (80) [CF_3^+]. – $\text{C}_5\text{F}_9\text{NS}_2\text{Se}$ (388.1): ber. C 15.4, N 3.6, S 16.4; gef. C 15.0, N 3.5, S 14.5.

(Pentafluorphenylsulfanyl)bis(trifluormethylsulfanyl)acetoneitril (**3e**): In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Magnetrührstab, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Schutzgaseinleitung und Tropftrichter versehen ist, werden 0.25 g (10.0 mmol) NaH in ca. 30 ml wasserfreiem Diethylether vorgelegt. Nachdem eine Lösung von 2.4 g (10.0 mmol) **3b** in ca. 40 ml wasserfreiem Diethylether zugetropft worden ist, wird 16 h bei 20°C gerührt und anschließend die Reaktionsmischung auf –78°C gekühlt. Hierzu tropft man eine Lösung von 2.3 g (10.0 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ in 10 ml Diethylether und läßt danach innerhalb von 12 h auf 20°C erwärmen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird fraktioniert, wobei **3e** in der auf 0°C gekühlten Falle kondensiert. Zusätzlich entstehen 0.30 g (10%) **3c**. Ausb. an **3e**: 1.1 g (25%), Schmp. 65°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 2917 cm^{-1} s, 1638 m, 1512 s, 1494 s, 1461 s, 1377 s, 1183 s, 1169 s, 1112 s, 1096 s, 986 s, 758 m. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 50.9 (s, CS_3), 111.7 (s, CN), 126.7 (q, 2 C, CF_3), 102.6 (tm, C-1), 138.1 (dm, 2 C, C-3,5), 145.5 (dm, C-4), 149.3 (dm, 2 C, C-2,6); $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 316.7, $^1\text{J}(\text{C}^3,\text{F})$ = 263.2, $^1\text{J}(\text{C}^4,\text{F})$ = 265.1, $^1\text{J}(\text{C}^2,\text{F})$ = 206.0 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = –39.0 (s, 6 F, CF_3), –125.1 (m, 2 C, 2,6-F), –141.6 (m, 1 F, 4-F), –157.6 (m, 2 F, 3,5-F). – MS, m/z (%): 439 (15) [M^+], 413 (50) [$\text{M}^+ - \text{CN}$], 338 (70) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 240 (100) [$\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5$], 199 (80) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$], 167 (5) [C_6F_5^+], 155 (70) [C_5F_5^+], 145 (70) [CF_3SCS^+], 69 (90) [CF_3^+]. – $\text{C}_{10}\text{F}_{11}\text{NS}_3$ (440.3): ber. C 27.3, N 3.2, S 21.9; gef. C 26.9, N 3.4, S 21.8.

Tris(trifluormethylsulfanyl)acetylisocyanat (**4a**): In einem 250-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 1.8 g (5.0 mmol) **2c** und 0.60 g (6.0 mmol) $(\text{COCl})_2$ 16 h auf 150°C erhitzt. Anschließend trennt man alle flüchtigen Bestandteile bei 150°C i. Vak. ab und erhält **4a** als farblose Flüssigkeit. Zu beachten ist hierbei, daß im Gegensatz zur Vorschrift von Spezial^[20] eine vollständige Umsetzung nur ohne Verwendung von Lösemitteln erreicht wird. Sdp. 68°C/15 Torr, Ausb. 1.7 g (70%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2261 cm^{-1} s, 1730 s, 1416 m, 1167 s, 1085 s, 760 s. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 70.5 (s, CS_3), 131.4 (s, NCO), 127.2 (q, 3 C, CF_3), 164.3 (s, CO). – Kopplungskonstante: $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 312.8 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 37.8 (s, 9 F, CF_3). – MS, m/z (%): 315 (35) [$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}^+$], 284 (100) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 256 (10) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$], 240 (20) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CCN}^+$], 215 (10) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}^+$], 145 (70) [CF_3SCS^+], 101 (10) [CF_3S^+], 70 (100) [CONCO^+], 69 (95) [CF_3^+], 44 (30) [CO_2^+], 28 (30) [CO^+]. – $\text{C}_6\text{F}_9\text{NO}_2\text{S}_3$ (386.2): ber. C 18.7, N 3.6, S 24.9; gef. C 18.3, N 3.7, S 23.7.

1,3-Bis[tris(trifluormethylsulfanyl)acetyl]harnstoff (**4b**)

a) Aus $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{CC}(\text{O})\text{NH}_2$ (**2c**) und $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{CC}(\text{O})\text{NCO}$ (**4a**): In ein 100-ml-Cariusrohr mit Teflonventil werden 1.8 g (5.0 mmol) **2c** gefüllt. Hierzu werden i. Vak. 1.9 g (5.0 mmol) **4a** kondensiert, und das Gemisch wird 4 h auf 120°C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Substanzen bei 20°C i. Vak. wird der verbleibende Feststoff in eine Sublimationsapparatur umgefüllt. Die noch vorhandenen Verunreinigungen wie z. B. **2c** werden innerhalb von 14 d i. Vak. durch Sublimation bei 20°C entfernt. Ausb. 1.5 g (40%).

b) Aus **2c** und $[\text{C}(\text{O})\text{Cl}]_2$: In ein 250-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 1.8 g (5.0 mmol) **2c** und 0.4 g (4 mmol) $(\text{COCl})_2$ gefüllt, und es wird 6 h unter Rühren auf 120°C

erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile aus der Reaktionsmischung bei 20°C i. Vak. erhält man den Harnstoff. Schmp. 157°C (Zers.), Ausb. 1.2 g (60%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3246 cm^{-1} m, 1739 s, 1710 s, 1512 s, 1499 s, 1257 m, 1168 s, 1087 s, 760 s. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 10.8 (s, 2 H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 69.2 (s, 2 C, CS_3), 146.4 (s, CO), 165.1 (s, 2 C, CO), 127.2 (q, 6 C, CF_3); $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 314.7 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = –37.5 (s, 18 F, CF_3). – MS, m/z (%): 745 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 643 (2) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 429 (9) [$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{CCONHCONH}^+$], 315 (35) [$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}$], 284 (70) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CCONHCO}^+$], 215 (90) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CH}^+$], 145 (80) [CF_3SCS^+], 101 (15) [CF_3S^+], 69 (100) [CF_3^+]. – $\text{C}_{11}\text{F}_{18}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_6$ (744.5): ber. C 17.7, H 0.3, N 3.8, S 25.8; gef. C 17.6, H 0.2, N 3.8, S 24.5.

2,4-Bis[bis(trifluormethylsulfanyl)methylen]-1,3-diethietan (**5**): In ein 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührstab, Rückflußkühler plus Trockenrohr, Schutzgaszuleitung und Pulvertrichter, werden 0.50 g (22.0 mmol) NaH gegeben. Hierzu wird eine Lösung von 2.6 g (10.0 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ in Diethylether getropft. Man läßt 0.5 h bei 20°C rühren, kühlt auf –78°C und leitet 3.0 g (22.0 mmol) CF_3SCl ein. Unter Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch innerhalb von 12 h auf 20°C und fraktioniert es anschließend i. Vak. In der auf 0°C gekühlten Vorlage kondensiert **5** als farbloser Feststoff, der durch Sublimation rein erhalten wird. Ausb. 0.26 g (10%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1689 cm^{-1} , 1523 s, 1300 m, 1146 s, 1097 s, 986 s, 935 s, 756 s. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 101.3 (s, 2 C, CS_2), 128.2 (q, 4 C, CF_3), 154.5 (s, 2 C, C-Ring); $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 312.7 Hz. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = –41.9 (s, 12 F, CF_3). – MS, m/z (%): 516 (70) [M^+], 447 (60) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 415 (15) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 378 (35) [$\text{M}^+ - 2\text{CF}_3$], 346 (25) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3 - \text{CF}_3$], 277 (30) [$\text{CF}_3\text{SC}_4\text{S}_4^+$], 258 (15) [$\text{CF}_2\text{SC}_4\text{S}_4^+$], 189 (95) [$\text{CF}_3\text{SC}_2\text{S}_2^+$], 145 (100) [CF_3SCS^+], 88 (98) [C_2S_2^+], 69 (85) [CF_3^+].

Umsetzungen von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ mit CF_3SCl in Gegenwart von

a) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$: Wie bei **5** beschrieben, werden 52 g (20 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHCO}_2\text{H}$ in 30 ml wasserfreiem Diethylether gelöst. Es wird auf –78°C abgekühlt und 25 ml einer 1.6 M Lösung von n -Butyllithium in Hexan zugetropft. Das Kühlbad wird entfernt, die Reaktionsmischung auf 20°C erwärmt und 30 min gerührt. Anschließend wird erneut auf –78°C gekühlt, 8 g (58 mmol) CF_3SCl werden eingeleitet, und es wird unter Rühren 12 h erwärmt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. fraktioniert kondensiert. In der auf –25°C gekühlten Fraktion wird $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$ in guter Reinheit fast quantitativ erhalten. Ausb. 7.8 g (95%).

b) $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$: Zu 6.06 g (60.0 mmol) wasserfreiem Diisopropylamin und 120 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran in einem ausgeheizten 250-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Schutzgasaufsatz, Tieftemperatur-Innenthermometer und Septum werden bei –78°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb von 10 min 33.0 ml (52.8 mmol) einer 1.6 M n -Butyllithium-Lösung in n -Hexan mit einer Injektionsspritze gegeben. Das Kühlbad wird entfernt, die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt und 30 min gerührt. Anschließend wird bei –78°C eine Lösung von 6.5 g (25 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHCO}_2\text{H}$ in 60 ml THF eingespritzt und 1 h gerührt. Danach leitet man 8.2 g (60 mmol) CF_3SCl ein und läßt innerhalb von 12 h auftauen. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die so erhaltene organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und mit MgSO_4 getrocknet. Man entfernt das Lösemittel im Rotationsverdampfer und fraktioniert das Reaktionsgemisch i. Vak. In der auf –25°C gekühlten Falle kondensiert grünes $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$. Ausb. 8.3 g (80%). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 127.1 (q, 4 C, CF_3), 66.7 (s, C); $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 314.8 Hz. – MS, m/z (%): 397 (1) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 347 (1) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 315 (100) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_3$], 246 (10) [$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}^+$],

214 (80) $[(CF_3S)_2C^+]$, 157 (20) $[(CF_3S)C_2S^+]$, 145 (20) $[CF_3SCS^+]$.
– Das IR-Spektrum stimmt mit dem in Lit.^[3] angegebenen überein.

- [1] A. Haas, K. Schlosser, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6282–6284; A. Haas, K. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4631–4632.
[2] R. Boese, A. Haas, C. Krüger, G. Möller, A. Waterfeld, *Chem. Ber.*, im Druck.
[3] J. F. Harris, jr., *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2063–2074.
[4] W. L. Mendelson, Jih-Hua Lin, L. B. Killmer, jr., S. H. Levison, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 298–302.
[5] A. Haas, M. Lieb, H.-W. Praas, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 329–337.
[6] J. F. Harris, jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 130–1346.
[7] G. S. Ponticello, R. D. Hartman, W. C. Lumma, jr., J. J. Baldwin, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3080–3082.
[8] A. Haas, H.-W. Praas, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *60*, 153–164.
[9] M. Hesse, H. Meier, B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.

- [10] H. Schumann, M. Speis, W. P. Bosman, J. M. M. Smits, P. T. Beuerskens, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 165–182.
[11] E. R. Malinowski, T. Vladimiroff, R. T. Tavares, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2046–2048.
[12] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.
[13] G. L'abbe, P. Vangheluwe, S. Toppet, G. S. D. King, L. Van Meervelt, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 405–415.
[14] A. Senning, R. G. Hazell, *Sulfur Lett.* **1984**, *2*, 173–181.
[15] E. E. Schweizer, J. E. Hayes, A. Rheingold, Xu Wei, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1810–1816.
[16] H.-U. Hummel, H. Procher, W. Forner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 95–105.
[17] T. R. Lynch, I. P. Mellor, S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 1948–1954.
[18] E. Schaumann, S. Scheiblich, U. Wriede, G. Aidwidjaja, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1165–1175.
[19] E. N. Komarova, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, V. N. Drozd, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 1437–1446.
[20] A. J. Speziale, L. R. Smiths, J. E. Fedder, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4306–4307.

[241/93]