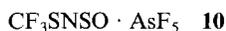


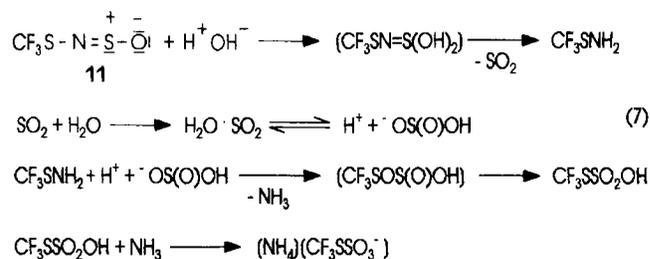
verzichtet wird. Wir führen dies auf eine dynamische Fehlordnung der CF₃-Gruppe im Kristall zurück, die bei derartigen Verbindungen häufig beobachtet wird^[40]. Es steht jedoch außer Frage, daß die Koordination der NSO-Funktion über das Sauerstoff- an das Arsen-Atom erfolgt. Die Bindungslänge der As–O-Bindung am verzerrt oktaedrisch koordinierten Arsen beträgt 1.91 Å und entspricht einer As–O-Einfachbindung.



Das Addukt **10** ist die erste Substanz mit einer SNSO · AsF₅-Verknüpfung. Bisher sind nur zwei Verbindungen F₃CS(O)F · AsF₅^[20] und F₂SO · AsF₅^[21] mit einer SO · AsF₅-Verknüpfung schwingungsspektroskopisch charakterisiert worden. Auch in diesen Verbindungen ist AsF₅ über ein Sauerstoff-Atom koordiniert, was zu einer Verlängerung von *d*(S–O) führt. Der S–O-Abstand im Addukt **10** beträgt 1.54 Å und ist um etwa 0.1 Å länger als *d*(S–O) = 1.44(2) Å in NSO-Verbindungen^[22–24]. Die starke O-As-Wechselwirkung im Kristall ist bemerkenswert, da das Addukt in der Gasphase vollständig dissoziiert. Der Zersetzungsdampfdruck bei 20°C beträgt 0.4 Torr. Massen- und Gasphasenschwingungsspektren entsprechen denen der Edukte CF₃SNSO und AsF₅. Wechselwirkungen in der Flüssigphase ließen sich ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen verfolgen. Es konnte gezeigt werden, daß sich ein temperaturabhängiges, dynamisches Gleichgewicht einstellt. Nach Brownstein^[25] wurde die Bildungsenthalpie zu –7.52(8) kcal mol^{–1} bestimmt.

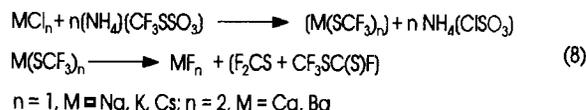
Aus den Bindungslängen der S–N–S–O–AsF₅-Gruppierung kann festgehalten werden, daß auch CF₃SNSO in Übereinstimmung mit Literaturangaben für *trans*-HNSO^[15], NSO[–]^[16], HNSO^[17], S(NSO)₂^[18] und (C₆H₅)₂NSNSO^[19] hauptsächlich in der Resonanzform **11** [Gleichung (7)] vorliegt und daraus reagiert.

Während des Hydrolyseprozesses addiert CF₃SNSO aus der angegebenen Resonanzform H⁺ und bildet [CF₃SNSOH]⁺, das mit OH[–] in CF₃SN=S(OH)₂ übergeht. Dieses ist ein Imin der schwefeligen Säure und zerfällt in das nachweisbare CF₃SNH₂ und SO₂. Arbeitet man im offenen System, entweicht SO₂, und der Prozeß bleibt auf der Stufe des Amins stehen. Im geschlossenen Gefäß reagiert SO₂ mit vorhandenem H₂O zu H₂O · SO₂ ⇌ H⁺[H · SO₃][–], wobei als nächster Schritt die acide Spaltung der S–N-Bindung des Amins erfolgt. Es entsteht NH₃ und primär CF₃SOSO₂H, das sich in CF₃SSO₂OH umlagert und mit NH₃ das erhaltene Ammoniumsalz **1** bildet. Die in Gl. (7) angegebenen Schritte veranschaulichen den möglichen Hydrolysevorgang. Analog muß man sich auch den Hydrolyseablauf des *N*-Sulfinylimins **8** vorstellen. Der Versuch der Darstellung von **1** durch die Reaktion von F₃CSNH₂ mit einer wäßrigen SO₂-Lösung im offenen Reaktionsgefäß scheitert an der Bildung einer Vielzahl von undefinierten Zersetzungsprodukten. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch kann die Bildung von Spuren von **1** unter diesen Bedingungen nachgewiesen werden, jedoch erhält man das Produkt in besseren Ausbeuten durch die oben beschriebene Methode.



Reaktionen von [NH₄][CF₃SSO₃] und CF₃SSO₂OSi(CH₃)₃

Alkali- und Erdalkalichloride reagieren mit [NH₄][CF₃SSO₃] nach Gl. (8) unter Spaltung der S–S-Bindung. Dabei bilden sich primär [NH₄][ClSO₃] und M(SCF₃)_n (für *n* = 1, M = Na, K, Cs; *n* = 2, M = Ca, Ba). Die instabilen Thiolate zerfallen zu MF_n und (F₂CS)_n (*n*' = 1, 2)^[12]. Dieser Reaktionsverlauf wird bestätigt durch Reaktionen mit AgF und HgF₂. Analog Gl. (8) entstehen neben [NH₄][FSO₃] die stabilen Stoffe AgSCF₃ und Hg(SCF₃)₂. Ähnlich verhält sich CF₃SSO₂OSi(CH₃)₃ (**2**) gegenüber den beiden Fluoriden und liefert neben AgSCF₃ und Hg(SCF₃)₂ noch FSO₂OSi(CH₃)₃. All diese Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ. Mit CF₃SCl und CF₃SNCO reagiert der Silyl-ester erwartungsgemäß zu CF₃SSCF₃ bzw. XSO₂OSi(CH₃)₃ (X = Cl, NCO). Da die hier beschriebenen Umsetzungen nur literaturbekannte Produkte liefern, ist auf eine Beschreibung im experimentellen Teil verzichtet worden.



Vergleicht man das Hydrolyseverhalten von CF₃SNCO und CF₃SNSO, so ist die intermediäre Bildung von CF₃SNH₂ in einem frühen Stadium der Reaktion beiden gemeinsam. Bildung und Weiterreaktion unterscheiden sich aber infolge der unterschiedlichen Elektrophilie des Kohlenstoffs bzw. Schwefels. Während H⁺ am N-Atom von CF₃SNCO unter Bildung von CF₃SN(H)C(O)OH angreift, erfolgt bei CF₃SNSO die Anlagerung am Sauerstoff-Atom. Es tritt vermutlich CF₃SN=S(OH)₂ als Zwischenstufe auf. Beide Intermediate spalten CO₂ bzw. SO₂ ab, wobei das sich bildende CF₃SNH₂ mit überschüssigem CF₃SNCO zu CF₃SN(H)C(O)N(H)SCF₃ weiterreagiert. Infolge der guten Löslichkeit von SO₂ in H₂O und der Tatsache, daß die Lösung acider ist als die von CO₂, verlaufen die Nachfolgereaktionen anders. Durch elektrophile Spaltung der S–N-Bindung in CF₃SNH₂ durch H₂O · SO₂ bildet sich primär NH₃ und CF₃SOS(O)OH. Letzteres lagert sich zu CF₃SSO₂OH (**5**) um, das mit NH₃ in guten Ausbeuten [NH₄][CF₃SSO₃] liefert. Somit kann festgehalten werden, daß bei aller formellen Ähnlichkeit die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Elemente C und S letztendlich den Reaktionsablauf bestimmen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. A. B. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Die meisten synthetisierten Verbindungen sind einschließlich ihrer Ausgangsverbindungen luft- und temperaturempfindlich. Daher werden alle Reaktionen in Glasapparaturen durchgeführt, die entweder im Argonstrom oder im Ölpumpenvakuum ($<10^{-3}$ mbar) ausgeheizt wurden. Flüchtige Substanzen werden in einer Standard-Vakuumapparatur mit Teflonventilen und nichtflüchtige Feststoffe in einer Glove-Box gehandhabt. Die in den Versuchen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet. Eine Lagerung der Substanzen erfolgte ausschließlich unter Kühlung bei -80°C .

Die Ausgangsverbindungen $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ^[26], F_3CSSCl ^[27], $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ ^[28], $\text{Hg}(\text{NSO})_2$ ^[29], F_3CSCl ^[30], ClSO_3NH_4 ^[31], ClSO_2NH_2 ^[32], F_3CSH ^[33], F_3CSSH ^[34], $\text{ClSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^[35], $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ ^[36] und SO_3 ^[37] werden nach Literaturangaben dargestellt, alle anderen Substanzen sind über den Chemikalienhandel erhältlich. – IR: Bruker FT-IR-Spektrometer IFS 85. Gase und flüchtige Substanzen sind in einer 10-cm-Gas-Küvette mit KBr-Fenstern, Flüssigkeiten als Kapillar-Film zwischen KBr-Platten und Feststoffe als KBr-Peßlinge aufgenommen worden. Infolge hoher Reaktivität sind einige Flüssigkeiten als Film bzw. Feststoffe als feine Verreibungen zwischen Si-Scheiben vermessen worden. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – Ra: T800. Coderger (Erregerlinie 514.5 nm), Flüssigkeiten und Feststoffe in Kapillarröhrchen. – NMR: Bruker WP 80 (^1H , ^{19}F), WM 250 (^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si), AM 400 Spektrometer (^{17}O). Interne Locksubstanz CDCl_3 . Wenn nicht anders vermerkt, dienen als interne Standards: ^1H : TMS, ^{19}F : FCF_3 , ^{13}C : TMS, ^{14}N : H_3CNO_2 , ^{17}O : D_2O . Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – MS: Varian MAT CH 7, 70 eV, Emission 100 μA . Ionische Substanzen: Hewlett Packard HPMS-Engine 5989 A. Art der Ionisation und der Detektion (NCI-Mode/PCI-Mode) werden bei der Beschreibung der Versuche angegeben.

S-(Trifluormethylsulfanyl)sulfinylimin

a) *Aus* $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ und CF_3SCl : In ein sorgfältig ausgeheiztes 100-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 5.10 g (37.78 mmol) Me_3SiNSO und 4.80 g (35.17 mmol) F_3CSCl kondensiert. Die Reaktion ist nach 4 h Ultraschallzuführung bei 0°C beendet. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch präparative Gaschromatographie (Perkin Elmer F 21), Trennparameter: 4.5 m \times 6 mm OV 17, 10% auf Chromosorb P NAW 45–60 mesh, 80°C , 70 ml He/min. Man erhält CF_3SNSO als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei -80°C unter Feuchtigkeitsschluss ohne merkliche Zersetzung über mehrere Wochen gelagert werden kann. Ausb. 5.10 g (89%), Sdp. 76°C .

b) *Aus* $\text{Hg}(\text{NSO})_2$ und CF_3SCl : In der oben beschriebenen Apparatur werden unter Argon 3.00 g (9.20 mmol) $\text{Hg}(\text{NSO})_2$ vorgelegt. In das evakuierte Cariusrohr werden anschließend 2.50 g (18.32 mmol) CF_3SCl kondensiert. Es wird 24 h bei -30°C gerührt, dann werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte in eine auf -196°C gekühlte U-Rohrfalle kondensiert. CF_3SNSO wird durch fraktionierte Kondensation (20, -60 , -196°C) von gebildetem $(\text{CF}_3\text{S})_2$ abgetrennt und als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit in der auf -60°C gekühlten Falle angereichert. Ausb. 2.48 g (83%). Alle analytischen Daten stimmen mit den unter Lit.^[5] angegebenen Werten überein.

Ammonium-*S*-trifluormethyl-thiosulfat (1)

a) *Aus* CF_3SNSO und H_2O : In einem 100-ml-Cariusrohr mit Teflonventil werden 0.18 g (10.0 mmol) H_2O vorgelegt. Das verschlossene Cariusrohr wird gleichmäßig erhitzt, bis keine Wassertropfenbildung mehr zu erkennen ist. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf der gesamten Oberfläche mit flüssigem Stickstoff gekühlt,

wodurch das Wasser gleichmäßig an den Innenwänden des Cariusrohres ausgefroren wird. Hierzu werden 1.35 g (8.28 mmol) F_3CSNSO kondensiert, und das Gemisch wird bei 20°C 12 h geschüttelt. Anschließend werden die flüchtigen Anteile in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert und ausgewogen. Es werden 0.54 g (3.31 mmol) nicht umgesetztes F_3CSNSO rein zurückgewonnen. Der verbleibende Rückstand (farblose Kristalle, die im Licht leicht silbern schimmern) besteht aus reinem 1. Ausb. 0.98 g (99%, bezogen auf H_2O).

b) *Aus* $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und ClSO_3NH_4 : In einer sorgfältig ausgeheizten Apparatur, bestehend aus zwei Cariusrohren mit Teflonventil, welche über eine G-3-Fritte miteinander verbunden sind, werden in einem Schenkel (A) neben einem Magnetrührstab 0.94 g (8.17 mmol) ClSO_3NH_4 unter Argon vorgelegt. Der zweite Schenkel (B) wird unter Argon mit 1.65 g (4.08 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ gefüllt. Anschließend werden in A und B jeweils 30 ml sorgfältig getrocknetes H_3CCN zugegeben, es wird auf -196°C gekühlt und evakuiert. Während sich in A eine klare $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ -Lösung bildet, löst sich ClSO_3NH_4 in B bis auf geringe Mengen. Bei -30°C wird zu B über die G-3-Fritte unter Rühren die Hg-Salzlösung getropft. Schon zu Beginn der Zugabe beobachtet man die Bildung eines voluminösen, farblosen Feststoffes. Die Reaktion ist nach 2stdg. Zutropfen vollständig beendet. Das ausgefallene HgCl_2 läßt man absitzen und filtriert durch die Fritte nach A. Die klare Lösung wird zur Trockene eingedampft und das erhaltene 1 in einer Glovebox unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit für Analysenzwecke präpariert. Ausb. 1.60 g (98%), Schmp. 183 – 185°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3418 cm^{-1} vs, 1635 m, 1424 m, 1260 s, 1188 s, 1109 vs, 1031 s, 760 m, 635 s, 572 m, 541 m, 522 m, 470 s, 430 m. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.9 [1:1:1 t; $^1\text{J}(\text{H},\text{N})$ = 51 Hz, 4H, NH_4]. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 127.7 [q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 310.7 Hz, 1C, CF_3]. – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -38.5 (s, 3F, CF_3). – $^{14}\text{N-NMR}$: δ = -352.6 [quint, $^1\text{J}(\text{N},\text{H})$ = 51 Hz, 1N, NH_4]. – $^{17}\text{O-NMR}$: δ = 239 (s, $\omega_{1/2}$ = 150 Hz, 3O, SO_3). – MS, PCI-Mode (Methan), *m/z* (%): 183 (55) [$\text{F}_3\text{CSSO}_3\text{H}_2^+$], 182 (25) [$\text{F}_3\text{CSSO}_3\text{H}^+$], 181 (15) [$\text{F}_3\text{CSSO}_3^+$], 165 (5) [$\text{F}_3\text{CSSO}_2^+$], 149 (5) [F_3CSSO^+], 131 (35) [F_2CSSOH^+], 103 (85) [F_3CSH_2^+], 102 (10) [F_3CSH^+], 101 (95) [F_3CS^+], 98 (10) [$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7^+$], 83 (100) [F_2CSH^+], 69 (20) [F_3C^+], 65 (22) [FCSH_2^+], 63 (20) [FCS^+]. – MS, NCI-Mode (Methan), *m/z* (%): 181 (50) [$\text{F}_3\text{CSSO}_3^-$], 125 (5) [$\text{F}_2\text{CS} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$], 101 (100) [F_3CS^-], 98 (50) [$\text{F}_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$], 97 (30) [HS_2O_7^-], 96 (35) [S_2O_7^-], 80 (100) [SO_3^-]. – $\text{CH}_4\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}_2$ (199.2): ber. C 6.0, N 7.0, H 2.0, S 32.2; gef. C 5.9, N 7.1, H 2.1, S 32.1.

S-(Trifluormethyl)thioschwefelsäure-trimethylsilylester (2): In einem sorgfältig ausgeheizten 250-ml-Schliffkolben, ausgestattet mit Magnetrührstab, werden unter Argon 37.69 g (93.30 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ vorgelegt und bis zur vollständigen Löslichkeit des Hg-Salzes mit 120 ml über Molsieb (4 Å) getrocknetem CCl_4 versetzt. In den anschließend aufgesetzten Tropftrichter mit Druckausgleich und Trockenrohr wird eine Lösung von 15.30 g (81.18 mmol) $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ in 30 ml CCl_4 gefüllt und unter Rühren bei 20°C innerhalb von 30 min zugetropft. Das ausgefallene HgCl_2 wird über eine G-3-Umkehrfritte unter Argon abfiltriert, und die flüchtigen Reaktionsprodukte werden zur Abtrennung von überschüssigem $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$, unter Zwischenschaltung einer auf 0°C gekühlten U-Rohrfalle, vollständig in einen auf -196°C gekühlten 250-ml-Rundkolben kondensiert. Anschließend wird das Kondensat über eine Vigreuxkolonne fraktioniert. Nach Entfernen des CCl_4 bei Normaldruck wird das farblose 2 bei $36^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr als leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten. Ausb. 19.51 g (95%, bez. auf eingesetztes $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$), Schmp. -85°C . – IR: $\tilde{\nu}$ = 2968 cm^{-1} m, 1375 vs, 1263 vvs, 1230 s, 1186 vvs, 1106 vvs, 1044 s, 954 vs, 838 vs, 761 s, 672 s, 621 vs, 521 s, 471 s, 430 m. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$): δ = 0.48 (s, 9H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 127.12 [q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 312.8

Hz, 1C, CF₃], 0.081 [m, ¹J(C,H)=121.4 Hz, 3C, CH₃]. – ¹⁹F-NMR: δ = -39.9 (s, 3F, CF₃). – ²⁹Si-NMR: δ = 41.9 [m, ²J(Si,H)=6.97 Hz, 1 Si, Si(CH₃)₃]. – ¹⁷O-NMR: δ = 408 (s, ω_{1/2}=100 Hz, 2O, SO₃), 368 (s, ω_{1/2}=200 Hz, 1O, SO₃). – MS, m/z (%): 239 (20) [F₃CSSO₂SiMe₂⁺], 157 (55) [Me₂SiOSO₂F⁺], 153 (20) [Me₃SiOSO₂⁺], 149 (10) [F₃CSSO⁺], 147 (80) [Me₃SiOSiMe₂⁺], 133 (17) [F₃CSS⁺], 101 (8) [F₃CS⁺], 89 (10) [Me₃SiO⁺], 82 (95) [F₂CS⁺], 80 (55) [SO₂⁺], 77 (100) [Me₂SiF⁺], 73 (95) [Me₃Si⁺], 69 (80) [F₃C⁺], 64 (35) [SO₂⁺], 63 (95) [FCS⁺], 58 (35) [Me₂Si⁺], 48 (40) [SO⁺], 47 (75) [SiF⁺], 43 (65) [MeSi⁺], 31 (35) [CF⁺]. – C₄H₉F₃O₃S₂Si (254.3): ber. C 18.9, H 3.6, S 25.2; gef. C 19.2, H 3.0, S 24.8.

N,N-Dimethyl-S-(trifluormethyl)thiosulfamidsäure (3): Wie bei 1, b) angegeben, werden 4.91 g (12.19 mmol) Hg(SCF₃)₂ mit 2.69 g (18.75 mmol) ClSO₂NMe₂ umgesetzt, wobei ClSO₂NMe₂ zu dem Hg-Salz getropft wird. Nach vollständigem Zutropfen wird unter Rühren die Reaktion beendet. Der Fortgang wird durch die Aufnahme von ¹⁹F-NMR-Spektren im Zeitraum von jeweils einem Tag kontrolliert. Nach 28 d liefern die ¹⁹F-NMR-Spektren konstante Integralverhältnisse zwischen überschüssig eingesetztem Hg(SCF₃)₂ und gebildetem Produktsignal. Danach ist ersichtlich, daß die Reaktion abgeschlossen ist. Zur Aufarbeitung wird das ausgefallene HgCl₂ abfiltriert, und die flüchtigen Anteile werden in einer auf -196°C gekühlten Falle kondensiert. Durch fraktionierende Kondensation (20, 0, -30, -196°C) wird 3 von überschüssigem Hg(SCF₃)₂ und gebildetem (F₃CS)₂ abgetrennt. Es reichert sich als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit in der auf -30°C gekühlten Falle an. Ausb. 2.98 g (76%, bez. auf ClSO₂NMe₂), Sdp. 147°C. – IR: ν̄ = 2937 cm⁻¹ m, 1461 s, 1417 s, 1374 vs, 1280 s, 1170 vs, 1096 vs, 1052 s, 965 vs, 761 s, 711 vs, 579 vs, 553 vs, 498 s, 488 s. – ¹H-NMR: δ = 2.99 (s, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR: δ = 128.21 [q, ¹J(C,F)=312.8 Hz, C, CF₃], 38.49 [q, ¹J(C,H)=141.1 Hz, 2C, CH₃]. – ¹⁹F-NMR: δ = -37.7 (s, 3F, CF₃). – ¹⁷O-NMR (DCCl₃/ext. D₂O): δ = 203.7 (s, ω_{1/2}=80 Hz, 2O, SO₂). – MS, m/z (%): 209 (10) [M⁺], 165 (1) [F₃CSSO₂⁺], 133 (15) [F₃CSS⁺], 108 (100) [SO₂NMe₂⁺], 101 (10) [F₃CS⁺], 92 (7) [OSNMe₂⁺], 82 (12) [CSF₂⁺], 76 (5) [SNMe₂⁺], 69 (55) [F₃C⁺], 64 (35) [SO₂⁺], 63 (10) [FCS⁺], 48 (17) [SO⁺], 46 (40) [SN⁺], 44 (35) [NMe₂⁺], 32 (12) [S⁺]. – C₃H₆F₃NO₂S₂ (209.2): ber. C 17.2, H 2.9, N 6.7, S 30.7; gef. C 16.7, H 2.9, N 7.2, S 30.9.

S-(Trifluormethyl)thiosulfamidsäure (4): Wegen der sehr guten Löslichkeit der Reaktionsprodukte und -produkte, mit Ausnahme von HgCl₂, in ClCH₂CH₂Cl wurde die Synthese in diesem *sehr giftigen* Lösungsmittel durchgeführt. Wie bereits bei 1, b) angegeben, werden in A 0.82 g (7.10 mmol) ClSO₂NH₂ vorgelegt. In B füllt man unter Argon 1.54 g (3.83 mmol) Hg(SCF₃)₂. Anschließend wird die gesamte auf -196°C gekühlte Apparatur evakuiert, und in A sowie B werden 10 ml ClCH₂CH₂Cl kondensiert. Bei 20°C bilden sich unter diesen Konzentrationsverhältnissen zwei völlig klare Lösungen der Reaktionsprodukte. Danach dekantiert man den Inhalt in B zu dem von A. Durch fortlaufende ¹⁹F-NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsfortganges kann nach 8 d das Reaktionsende ermittelt werden. Ausgefallenes HgCl₂ wird mit einer G-3-Fritte abfiltriert und das resultierende klare Filtrat durch Kondensation des Lösungsmittels in eine auf -196°C gekühlte Falle bis zur Trockene eingeeengt. Von dem resultierenden Feststoffgemisch wird überschüssiges Hg(SCF₃)₂ durch Sublimation bei 20°C/10⁻³ Torr abgetrennt. Man erhält 4 als farbloses Pulver. Ausb. 1.08 g (84%, bezogen auf eingesetztes ClSO₂NH₂), Schmp. 47°C (Zers.). – IR: ν̄ = 3208 cm⁻¹ s, 1403 s, 1298 m, 1221 m, 1180 vs, 1093 vs, 754 m, 560 m. – ¹H-NMR: δ = 5.4 (s, br, 2H, NH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = -39.7 (s, 3F, CF₃). – ¹³C-NMR: δ = 128.29 [q, ¹J(C,F)=313.3 Hz, 1C, CF₃]. – MS, m/z (%): 183 (6) [M⁺ + 1], 182 (4) [M⁺], 133

(4) [F₃CSS⁺], 114 (8) [F₂CSS⁺], 101 (23) [F₃CS⁺], 82 (100) [CSF₂⁺], 80 (47) [SO₂NH₂⁺], 69 (93) [F₃C⁺], 63 (70) [FCS⁺], 48 (8) [SO⁺], 46 (5) [SN⁺], 32 (23) [S⁺], 31 (15) [CF⁺]. – CH₂F₃NO₂S (181.2): ber. C 6.6, H 1.1, N 7.7, S 35.4; gef. C 6.7, H 1.1, N 7.7, S 35.3.

S-(Trifluormethyl)thioschwefelsäure (5): In ein ausgeheiztes 70-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetührstab werden über ein 10 cm langes Glasschliffverbindungsstück, unter Kühlung des Cariusrohres auf -196°C und völligem Feuchtigkeitsausschluß, 1.67 g (20.87 mmol) SO₃ sublimiert. Anschließend werden 20.57 g FCCL₃ kondensiert. Man läßt auf 20°C erwärmen und erhält eine homogene Lösung von SO₃ in FCCL₃. Die stöchiometrisch benötigte Menge F₃CSH wird in einer Vakuumapparatur nach Stock volumetrisch vorgelegt und nach Kondensation in einem ausgeheizten 600-ml-Cariusrohr mit Teflonventil zur Kontrolle gewogen. Zu der auf -196°C gekühlten SO₃/FCCL₃-Lösung werden 2.13 g (20.88 mmol) F₃CSH kondensiert. Man läßt das Reaktionsgefäß in einem Ethanol-Kühlbad auf -70°C erwärmen und erwärmt unter Rühren innerhalb von 4 h auf -30°C. In der anfangs homogenen Lösung treten Schlieren auf, welche die Bildung von 5 anzeigen. Erschütterungsfrei bildet sich im Reaktionsgemisch ein Zweiphasensystem, wobei die Säure 5 unterhalb der Phasengrenzfläche angereichert wird. Wegen der gegenüber FCCL₃ geringen Flüchtigkeit der Säure wird das Frigen bei -30°C in eine auf -196°C gekühlte U-Rohrfalle kondensiert. Man erhält 20.60 g FCCL₃ (geringfügig durch CF₃SH verunreinigt) quantitativ zurück. Die verbleibende farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit raucht an feuchter Luft. Unter Feuchtigkeitsausschluß kann 5 in Glasgefäßen bei -80°C über mehrere Tage ohne merkliche Zersetzung gelagert werden. Bei 20°C zersetzt es sich zu etwa 20% innerhalb von 2 h unter Bildung von (F₂C=S)_{1,2} und FSO₃H. Ausb. 3.74 g (98%, bezogen auf eingesetztes F₃CSH). – IR (Film zwischen Si-Scheiben): ν̄ = 3069 cm⁻¹ s, 1392 s, 1182 vs, 1096 vs, 906 s, 764 s, 623 vs, 562 m. – ¹H-NMR: δ = 9.92 (s, 1H, OH). – ¹⁹F-NMR: δ = -39.00 (s, 3F, CF₃). – ¹³C-NMR: δ = 126.95 [q, ¹J(C,F)=312.4 Hz, 1C, CF₃]. – ¹⁷O-NMR (DCCl₃/ext. D₂O): δ = 209 (s, 3O, SO₃H). – MS, m/z (%): 183 (4) [M⁺ + 1], 133 (6) [F₃CSS⁺], 114 (7) [F₂CSS⁺], 103 (8) [F₃CSH₂⁺], 102 (98) [F₃CSH⁺], 101 (9) [F₃CS⁺], 83 (55) [FSO₂⁺], 82 (43) [CSF₂⁺], 69 (100) [CF₃⁺], 64 (15) [SO₂⁺], 63 (65) [FCS⁺], 48 (8) [SO⁺], 44 (10) [CS⁺], 31 (15) [CF⁺].

Die äußerst aggressive Substanz greift spontan das Tiegelmateriale (Zinn) bei der Präparation von Proben für die Elementaranalyse an. Die Verwendung von Silbertiegeln führte ebenfalls nicht zum Erfolg, da die Säure sehr hydrolyseempfindlich ist.

Quecksilber(II)-bis[S-(trifluormethyl)thiosulfat] (6): Wie oben aufgeführt werden unter Argon 3.12 g (7.75 mmol) Hg(SCF₃)₂ vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird auf -196°C gekühlt und evakuiert. Hierzu werden 20.2 g SO₂ kondensiert. Man erhält bei 20°C eine klare Lösung des Quecksilbersalzes. Anschließend werden 1.22 g (15.25 mmol) SO₃, welches zuvor in einem Cariusrohr mit Teflonventil vorgewogen wurde, über eine kurze Glasschliffverbindung in das gekühlte Reaktionsgefäß (N₂ flüssig) sublimiert. Beim Erwärmen auf 20°C bildet sich spontan ein voluminöser, farbloser Feststoff, der in SO₂ praktisch vollkommen unlöslich ist. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes können durch Kondensation 20.1 g SO₂ rein zurückgewonnen werden. Zur Abtrennung von in geringem Überschuß eingesetztem Hg(SCF₃)₂ wird der verbliebene farblose Feststoff mehrmals mit FCCL₃ gewaschen. Er ist in fast allen gängigen Lösungsmitteln wie FCCL₃, CCl₄, DCCL₃, DMF, DMSO, ClH₂CH₂Cl, Et₂O, EtOH, MeOH und SO₂ praktisch vollkommen unlöslich. Lediglich in H₃CCN konnten geringe Mengen gelöst werden. Ausb. 4.10 g (96%, bezogen auf eingesetztes SO₃), Schmp. >300°C. – IR: ν̄ = 1231 cm⁻¹ vs, 1182 s, 1111 s, 1030 s, 753 m, 579 s. – ¹⁹F-NMR: δ = -40.6 (s, 6F, CF₃). – MS (NCI-Mode:

Methan), *m/z* (%): 181 (75) [F₃CSSO₃⁻], 101 (100) [F₃CS⁻], 98 (7) [F₃C · C₂H₅⁻], 96 (6) [S₂O₂⁻], 80 (4) [SO₃⁻], 64 (20) [SO₂]. – C₂F₆HgO₆S₄ (562.9): ber. C 4.3, S 22.8; gef. C 4.3, S 23.2.

Darstellung von 2 aus (CH₃)₃SiI und 6: In einem sorgfältig ausgeheizten 50-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden unter Argon 1.47 g (2.61 mmol) **6** vorgelegt. Nach Kühlung des Reaktionsgefäßes auf –196°C und Evakuierung werden 0.99 g (4.96 mmol) Me₃SiI zukondensiert. Man läßt auf 20°C erwärmen und rührt das heterogene Reaktionsgemisch unter Lichtausschluß. Nach 1 h beobachtet man die Bildung von rotem HgI₂, und nach 24 h wird die Reaktion abgebrochen. Nach Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte erhält man ein flüssiges Gemisch, das durch geringe Mengen I₂ leicht rot gefärbt ist. Durch fraktionierende Kondensation (0, –30, –80, –196°C) läßt sich das Iod weitgehend abtrennen, und man erhält **2** in der auf –30°C gekühlten U-Rohrfalle als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an feuchter Luft stark raucht. IR-, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren stimmen mit den Daten einer authentischen Probe überein. Ausb. 1.08 g (86%, bezogen auf eingesetztes Me₃SiI).

Pyridiniumfluorosulfat (7): Wie oben aufgeführt werden unter Argon 2.35 g (14.78 mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid vorgelegt. Nach Zugabe von 20.6 g über Molsieb getrocknetem CH₂Cl₂ wird das Reaktionsgefäß auf –196°C abgekühlt und evakuiert. Hierzu werden 1.62 g (15.88 mmol) F₃CSH kondensiert. Bei Erwärmen auf –40°C unter Rühren beobachtet man eine leichte Gelbfärbung, und die Umsetzung ist nach ca. 15 min beendet. Zur Aufarbeitung werden die flüchtigen Bestandteile bei –40°C in eine auf –196°C gekühlte U-Rohrfalle kondensiert und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigt literaturbekannte Signale, die von überschüssigem F₃CSH^[33] und F₂C=S^[12] herrühren. Der Rückstand besteht aus reinem **7**. Ausb. 2.62 g (99%, bezogen auf eingesetztes SO₃ · Pyr), Schmp. 217°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3421 cm⁻¹ vs, 3065 vs, 1633 s, 1603 s, 1529 s, 1485 s, 1400 m, 1285 vs, 1195 s, 1076 s, 1055 m, 752 vs, 681 s, 588 s. – ¹H-NMR: δ = 8–9 (m, 5H, CH), 2.5 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR: δ = 146.22 [m, ¹J(C,H) = 169.75 Hz, 1C, C-4], 141.62 [m, ¹J(C,H) = 187.87 Hz, 2C, C-2, -6], 127.61 [m, ¹J(C,H) = 168.81 Hz, 2C, C-3, -5]. – ¹⁹F-NMR: δ = +42 (s, 1F, FSO₂). – MS, *m/z* (%): 80 (18) [C₅H₅NH⁺], 79 (100) [C₅H₅N⁺], 78 (20) [C₅H₄N⁺], 67 (55) [FSO⁺], 53 (16) [C₄H₃⁺], 52 (75) [C₄H₄⁺], 51 (40) [FS⁺], 28 (7) [H₂CN⁺], 27 (6) [HCN⁺], 26 (17) [CN⁺]. – C₃H₆FNO₃S (179.2): ber. C 33.5, H 3.4, N 7.8, S 17.9; gef. C 33.3, H 3.5, N 7.7, S 17.7.

N-(Trifluormethyldisulfanyl)sulfinylimin (8)

a) Aus (CH₃)₃SiNSO und CF₃SSCl: In einem sorgfältig ausgeheizten 70-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 5.27 g (31.26 mmol) F₃CSSCl und 4.34 g (32.09 mmol) Me₃SiNSO kondensiert. Man läßt 11 d bei 20°C Rühren und entfernt anschließend alle flüchtigen, leicht gelblichen Reaktionsprodukte in eine auf –196°C gekühlte U-Rohrfalle. Im Reaktionsgefäß verbleiben 0.37 g eines gelben, sublimierbaren (10⁻³ Torr) Feststoffes, der durch sein IR-Spektrum als S(NSO)₂^[30] identifiziert wird. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt durch präparative Gaschromatographie (Perkin Elmer F 21), Trennparameter: 4.5 m × 6 mm OV 17, 10% auf Chromosorb P NAW 54–60 mesh, 90°C, 80 ml He/min. Man erhält **8** als klare, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei –80°C mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung gelagert werden kann und im alkalischen, wäßrigen Medium spontan unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Ausb. 4.63 g, (76%, bezogen auf eingesetztes F₃CSSCl), Sdp. 133°C.

b) Aus Hg(NSO)₂ und CF₃SSCl: Wie unter a) angegeben, werden 7.36 g (22.54 mmol) Hg(NSO)₂ unter Argon vorgelegt. In das

evakuierte Cariusrohr werden anschließend 3.77 g (22.36 mmol) F₃CSSCl bei –196°C kondensiert. Man erwärmt auf 0°C und läßt das heterogene Gemisch 6 h rühren. Danach kondensiert man alle flüchtigen Reaktionsprodukte in eine auf –196°C gekühlte U-Rohrfalle und erhält 4.23 g eines Rohproduktes, welches zu etwa 5% durch (F₃C)₂S_n, n = 4, 5, verunreinigt ist. Die Reinigung der Substanz erfolgt wie bereits angegeben durch präparative Gaschromatographie. Ausb. 3.57 g (82%, bezogen auf eingesetztes F₃CSSCl). – IR (2 Torr): $\tilde{\nu}$ = 1223 cm⁻¹ s, 1186 vs, 1115 vs, 759 m. – Ra: $\tilde{\nu}$ = 1017 cm⁻¹ vs, 759 m, 501 m, 454 m, 210 s. – ¹⁹F-NMR: δ = –45.8 (s, 3F, CF₃). – ¹³C-NMR: δ = 127.8 [q, ¹J(C,F) = 315.5 Hz, 1C, CF₃]. – ¹⁴N-NMR (DCCl₃/ext. H₃CNO₂): δ = –49.7 (s, $\omega_{1/2}$ = 120 Hz, 1N, NSO). – MS, *m/z* (%): 195 (37) [M⁺], 133 (7) [F₃CSS⁺], 126 (13) [SSNSO⁺], 110 (13) [SSNS⁺], 101 (5) [F₃CS⁺], 94 (8) [SNSO⁺], 82 (12) [SCF₂⁺], 80 (8) [SSO⁺], 78 (56) [SSN⁺], 69 (52) [CF₂⁺], 64 (30) [SS⁺], 63 (12) [SCF⁺], 50 (5) [CF₂⁺], 48 (32) [SO⁺], 46 (100) [SN⁺]. – CF₃NOS₃ (195.2): ber. C 6.2, N 7.2, S 49.3; gef. C 6.2, N 7.2, S 51.1.

Ammonium-S-(trifluormethylsulfanyl)thiosulfat (9): In einem 60-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 0.16 g (8.89 mmol) H₂O vorgelegt. Das Cariusrohr wird auf –196°C abgekühlt und evakuiert. Hierzu werden anschließend 2.12 g (10.87 mmol) F₃CSSNSO kondensiert. Man läßt bis zum Erreichen des Gefrierpunktes von H₂O erwärmen und rührt unter Eiskühlung. Nach 0.5 h beobachtet man das Auftreten farbloser Kristalle, ohne eine Farbveränderung des Reaktionsgemisches erkennen zu können. Nach 4 h ist die Reaktion beendet, und es werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte in eine auf –196°C gekühlte U-Rohrfalle kondensiert, wobei 1.25 g (6.41 mmol) reines F₃CSSNSO zurückgewonnen werden können. Der im Reaktionsgefäß zurückbleibende farblose, feinkristalline Feststoff wird unter Schutzgas für Analysenzwecke präpariert. Ausb. 0.98 g (95%, bezogen auf eingesetztes H₂O), Schmp. 192°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3242 cm⁻¹ s, 3023 m, 1425 s, 1238 s, 1204 s, 1162 s, 1100 vs, 1027 s, 753 m, 632 m, 615 m, 524 m, 453 m. – ¹H-NMR: δ = 6.0 [1:1:1 t, ¹J(¹H, ¹⁴N) = 53.1 Hz, 1N, NH₄]. – ¹⁴N-NMR ([D₆]DMSO/ext. H₃CNO₂): δ = –351.1 [qui, ¹J(¹⁴N, ¹H) = 53.1 Hz, 1N, NH₄]. – ¹⁹F-NMR (D₃CN/TMS): δ = –45.2 (s, 3F, CF₃). – ¹³C-NMR (D₃CN/TMS): δ = 130.21 [q, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 312.5 Hz, C, CF₃]. – ¹⁷O-NMR (D₃CCN/ext. D₂O): δ = 222.1 (s, 3O, SO₃). – MS: Wie bei Verbindung **1** führt eine massenspektroskopische Vermessung von **8** nach den üblichen Methoden (EI-Mode) zu einer Überlagerung der Spektren durch Fragmentierungsspeaks, die von Thermolyseprodukten [(F₃C)₂S_x, x = 4–8] herrühren. Die massenspektroskopische Vermessung von **8** mit Hilfe der chemischen Ionisation liefert jedoch sinnvolle Ergebnisse. – MS (NCI-Mode, Methan), *m/z* (%): 213 (10) [F₃CSSSO₃⁻], 197 (30) [F₃CSSSO₂⁻], 181 (9) [F₃CSSSO⁻], 165 (20) [F₃CSSS⁻], 144 (5) [S₂SO₃⁻], 133 (25) [F₃CSS⁻], 128 (20) [S₂SO₂⁻], 101 (100) [F₃CS⁻], 98 (10) [F₃C · C₂H₅⁻], 96 (25) [S₃⁻], 80 (9) [SO₃⁻]. – CH₄F₃NO₃S₃ (231.3): ber. C 5.2, H 1.7, N 6.1, S 41.6; gef. C 5.2, H 1.7, N 6.4, S 41.0.

N-(Trifluormethylsulfan)sulfinylimin-Arsenpentafluorid (10): In einem sorgfältig ausgeheizten 90-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 2.63 g (16.13 mmol) F₃CSNSO vorgelegt. Anschließend werden in das auf –196°C gekühlte und evakuierte Cariusrohr 17.4 g über P₄O₁₀ getrocknetes SO₂ kondensiert. In einem zweiten ausgeheizten 520-ml-Cariusrohr mit Teflonventil wird in einer Vakuumapparatur nach Stock eine stöchiometrische Menge AsF₅ volumetrisch vorbestimmt und ausgewogen. Es werden 2.73 g (16.07 mmol) AsF₅ auf die eingefrorene Lösung von F₃CSNSO in SO₂ kondensiert. Unter Verwendung eines (Ethanol)-Kühlbades läßt man das Reaktionsgemisch auf –80°C unter Rühren erwärmen. Nach 0.5 h hat sich ein farbloser, kristalliner Fest-

stoff gebildet, der bei Erwärmung auf 20°C in SO₂ vollständig löslich ist. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel unter Kühlung des Reaktionsgefäßes auf -80°C in eine auf -196°C gekühlte U-Rohrfalle kondensiert. Zurück bleibt ein farbloser, feinkristalliner Feststoff, der über Nacht vollständig bei Raumtemp. sublimiert (22°C → 10°C) werden kann. Man erhält farblose, kubische Kristalle, die das Sonnenlicht stark brechen und nur in geschlossenen Gefäßen unter Feuchtigkeitsausschluß zu handhaben sind. Ausb. 5.23 g (99%, bezogen auf eingesetztes AsF₅); Zersetzungsdampfdruck $P(\text{Zers.})=0.4 \text{ Torr}/22^\circ\text{C}$. - IR (0.4 Torr/22°C): $\tilde{\nu}=1231 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1186 vs, 1109 vs, 1030 m, 819 vs, 787 s, 691 m, 407 m. - ¹⁹F-NMR [SO₂/ext CFCl₃, (D₃C)₂CO]: $\delta=-49.1$ (s, 3F, CF₃), -46.3 (s, 5F, AsF₅). - ¹⁹F-NMR (-70°C) [SO₂/ext. FCCl₃, (D₃C)₂CO]: $\delta=-47.7$ (s, 3F, CF₃), -37.2 (d, 4F_{eq}, AsF₅), -75.3 (qui, 1F_{ax}, AsF₅), ²J(F_{ax},F_{eq})=22.07 Hz. - ¹³C-NMR [SO₂/ext. FCCl₃, (D₃C)₂CO]: $\delta=131.42$ [q, ¹J(C,F)=315.47 Hz, 1C, CF₃]. - ¹⁴N-NMR [SO₂/ext. (D₃C)₂CO, MeNO₂]: $\delta=-19.0$ (s, $\omega_{1/2}=250$ Hz, 1N, NSO). - MS (EI-Mode), *m/z* (%): 163 (77) [F₃CSNSO⁺], 151 (100) [AsF₄⁺], 132 (33) [AsF₃⁺], 115 (12) [F₃CSN⁺], 113 (28) [AsF₂⁺], 101 (8) [F₃CS⁺], 96 (6) [F₂CSN⁺], 94 (40) [SNSO⁺/AsF⁺], 82 (10) [F₂CS⁺], 78 (70) [SNS⁺], 75 (12) [As⁺], 69 (72) [F₃C⁺], 48 (42) [SO⁺], 46 (85) [SN⁺], 32 (27) [S⁺], 31 (9) [CF⁺]. - CAsF₈NOS₂ (333.1): ber. C 3.6, N 4.2, S 19.3; gef. C 3.6, N 4.6, S 18.4.

☆ Herrn Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] A. Haas, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1577–1590.
 [2] A. Haas, R. Walz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3248–3257.
 [3] H. J. Emeleus, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272–1275.
 [4] A. Haas, *New Pathways in Inorganic Chemistry*, (Ed.: E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock, A. G. Sharpe), University Press, Cambridge, **1968**, S. 87–110.
 [5] A. Haas, P. Schott, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3103–3107.
 [6] R. Appel, R. Frechen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 125–128.
 [7] T. C. Waddington, F. Klanberg, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2332–2338.
 [8] M. Schmidt, G. Talsky, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1352–1359.
 [9] M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *289*, 141–157.
 [10] H. C. Marsmann, H. G. Horn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1972**, *27*, 1448–1451.

- [11] P. Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1330–1335.
 [12] A. J. Downs, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4361–4366.
 [13] M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 210–216.
 [14] M. Schmidt, H. Dersin, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1959**, *14*, 735–736.
 [15] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **1986**, *108*, 417–428.
 [16] T. Chivers, A. B. F. Da Silva, O. Treu, *J. Mol. Struct.* **1987**, *162*, 351–357.
 [17] T. Chivers, R. T. Oakley, R. Pieters, J. F. Richardson, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1063–1067.
 [18] M. Goehring, D. Schuster, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 617–617.
 [19] H. W. Roesky, W. Schaper, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3451–3453.
 [20] R. Minkwitz, W. Molsbeck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1733–1735.
 [21] G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1257–1261.
 [22] A. Haas, J. Kasproski, *Chimia* **1987**, *41*, 340–340.
 [23] A. Haas, R. Pohl, *Chimia* **1989**, *43*, 261–262.
 [24] H. Oberhammer, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1970**, *25*, 1497–1501.
 [25] M. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* **1976**, 141–142.
 [26] E. H. Man, D. D. Coffmann, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3575–3577.
 [27] F. Bur-Bur, A. Haas, W. Klug, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1365–1368.
 [28] J. F. Davis, L. D. Spicer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2191–2192.
 [29] W. Verbeck, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 330–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 376.
 [30] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2016–2019.
 [31] Y. Auger, M. Wartel, J. Heubel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *10*, 3455–3461.
 [32] R. Appel, A. Berger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1339–1341.
 [33] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3219–3225.
 [34] W. Gombler, F. Seel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, *30*, 169–174.
 [35] E. Merian, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 1122–1127.
 [36] M. Lissel, K. Drechsler, *Synthesis* **1983**, 459–459.
 [37] R. A. Hyne, P. F. Tiley, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2348–2352.
 [38] R. Steudel, J. Seidel, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 792–796.
 [39] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57859, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [40] B. Gänswein, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *4/5*, 125–132.

[291/93]