

Halogen-Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen: Zur Chemie von 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten-2,3-bissulfenylchlorid

Stefan Reimann-Andersen, Hans Pritzkow^[1] und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 9. August 1993

Key Words: Bissulfenyl chlorides, fluoro substituted / 1,3-Dithioles / 1,3,2-Dithiazoles

Halogen-Carbon-Sulfur Compounds: Syntheses with 1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene-2,3-bissulfenyl Chloride

The bifunctional bissulfenyl chloride **3** is obtained by chlorination of the dithiete **1** or tetrathiocine **2**. By excessive chlorination the saturated bissulfenyl chloride **4** is formed. **3** reacts with primary amines to yield the 1,3,2-dithiazoles **5a–e**, whereas by reactions with active methylene compounds like ketones or β -dicarbonyls the compounds **7–14** are obtained

with HCl elimination. **13** as well as **14** are converted into the carboxylic acid **15** from which the 1,3-dithiole **17** is obtained by decarboxylation. **3** reacts with disulfene to form tetrakis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalene as well as 4,4',5,5'-tetrakis(trifluoromethyl)-2,2'-spirobi[1,3-dithiole] (**18**), whose crystal structure has been determined.

Bissulfenylchloride sind als bifunktionelle Verbindungen vor allem auf dem Gebiet der Wirkstoffsynthese wertvolle Bausteine für schwefelhaltige Heterocyclen. Hierbei ist nun wiederum die Einführung von fluorhaltigen Substituenten von großer Aktualität. Die Synthese des bislang unbekanntem 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten-2,3-bissulfenylchlorids (**3**) gelang uns durch eine oxidative Spaltung des Dithietvierlings **1**^[2] mit äquimolaren Mengen Chlor bei -78°C mit etwa 80% Ausbeute. Weiterhin konnte **3** aus dem bei der Darstellung des Dithiets entstehenden Tetrathiocin **2**^[3] durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen Chlor erhalten werden. Das Bissulfenylchlorid **3** ist eine bei Raumtemperatur dunkelrote klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $28^{\circ}\text{C}/0.8$ Torr. Bei Temperaturen um -40 bis -50°C und einem geringen Chlorüberschuß entsteht aus dem Dithiet **1** oder dem Tetrathiocin **2** durch Addition von Cl_2 an die Doppelbindung und Chlorolyse der S–S-Bindung 2,3-Dichlor-2,3-bissulfenylchlorid **4**, das nach derselben Methode auch aus **3** erhalten werden kann. Im Gegensatz zu **3** liegt **4** in Form blaßgelber, feiner Kristalle vor, die unzerstört bei 51°C schmelzen.

Entsprechend seiner Synthese liegt **3** ausschließlich als *Z*-Isomer vor, was im Gegensatz zur Reaktion gesättigter Bissulfenylchloride^[4–6] Einfluß auf die Art der Endprodukte haben kann. Aufgrund der erwarteten hohen Elektrophilie der Schwefel-Atome in **3**, die durch die starken elektronenziehenden Eigenschaften der beiden Trifluormethylgruppen im Molekül hervorgerufen wird und der dadurch bedingten Lockerung der S–Cl-Bindung, geht das Bissulfenylchlorid **3** daher Substitutionsreaktionen mit zahlreichen Nucleophilen ein.

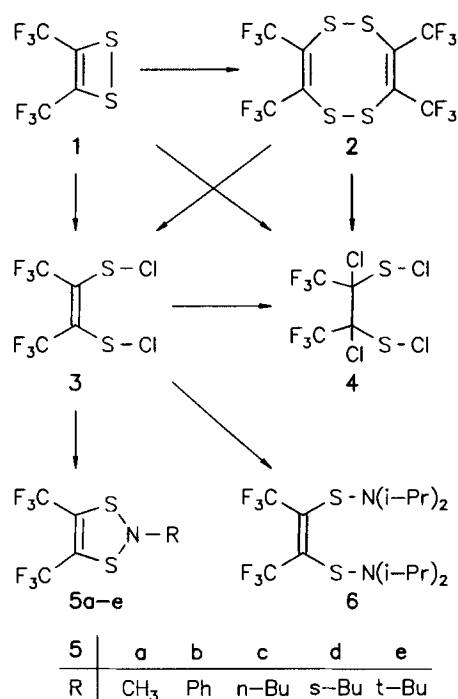
Reaktion von **3** mit Aminen

Die Umsetzungen des Bissulfenylchlorids **3** mit den primären Aminen *n*-Butyl-, *sec*-Butyl- und *tert*-Butylamin füh-

ren zu den entsprechend substituierten 1,3,2-Dithiazolen **5c–e**, die als stabile, blaßgelbe, klare, leicht bewegliche Flüssigkeiten anfallen. Deutlich kann man im ^{19}F -NMR-Spektrum den wachsenden +I-Effekt des zunehmend verzweigten Butylrestes anhand der Hochfeldverschiebung des Signals von $\delta = -55.37$ (**5c**), -55.40 (**5d**) und -55.46 (**5e**) erkennen. Die entsprechende aromatisch substituierte Verbindung **5b** kann aus der Reaktion von **3** mit Anilin erhalten werden, wobei nun das ^{19}F -NMR-Signal erwartungsgemäß mit $\delta = -55.19$ zu tieferem Feld verschoben ist. Die analoge Reaktion mit Pentafluoranilin gelang nicht. **5a** erhält man schließlich durch Umsetzen des Bissulfenylchlorids **3** mit Heptamethyldisilazan bei -78°C . **3** reagiert mit Diisopropylamin als sekundärem Amin bei Raumtemperatur unter Substitution beider Chloratome zu dem nichtcyclischen Bissulfenamid **6**, das durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule rein erhalten werden kann.

Reaktion mit Ketonen und β -Dicarbonylverbindungen

Nucleophile Substitutionsreaktionen am Schwefelatom von Sulfenylchloriden werden auch bei deren Umsetzungen mit aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen beobachtet^[7–11]. Diese sind unter Bildung neuer C–S-Bindungen stets mit der Freisetzung von Chlorwasserstoff verbunden. Setzt man **3** mit Pinakolon bei 0°C ohne Lösungsmittel um, so kann unter HCl-Abspaltung das 1,3-Dithiol **7** nach Reinigung über eine Kieselgelsäule als hellgelbe, klare Flüssigkeit erhalten werden. Die analoge Reaktion mit 1,1,1-Trifluoraceton gelang jedoch nicht. Ein überraschendes Ergebnis liefert hingegen die Reaktion des Bissulfenylchlorids **3** mit Acetophenon sowie mit Aceton. In beiden Fällen erhält man anstelle der einfachsubstituierten 1,3-Dithiole die über eine C–C-Bindung verknüpften Bisketon-Produkte **8a** und **8b** als stabile, kristalline Verbindungen, wobei von **8a** die



Struktur aufgeklärt werden konnte. Die beiden Molekülhälften sind um die Verbindungsachse C1–C8 (Abb. 1) um ca. 60° gegeneinander gedreht, so daß die Ringe auf Lücke stehen ($S2-C1-C8-S4$ –174.3°). Die Abstände und Winkel in den Fünfringen stimmen mit den in $(CF_3)_2C_2S_2CHPh_3$ ^[15] gefundenen Werten bis auf die etwas längeren C1(8)–S Abstände überein. Die Ringe sind entlang der S–S-Achse um 8.6 bzw. 3.9° leicht gewinkelt. Aus der Umsetzung von 3 mit Cyclohexanon kann man das Spiro[cyclohexan-1,3-dithiol]-2-on 9 und mit 2,6-Dimethylcyclohexanon die bicyclische Verbindung 10 erhalten. Entsprechend liefert die Reaktion von 3 mit 1,4-Cyclohexandion das Benzodithiin 11. Verbindung 9 ist eine klare, fast farblose Flüssigkeit, während 10 als gelbe und 11 als farblose Kristalle anfallen.

Mit Acetylaceton reagiert 3 (vgl. Lit.^[12]) aufgrund der vorherrschenden Enol-Struktur der β -Dicarbonylverbindung zu dem nichtcyclischen Produkt 12. Auch 12 ist zu einem hohen Anteil enolisiert, was aus dem ¹H-NMR-Spektrum deutlich hervorgeht. So erscheint hier lediglich das Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 2.35$, während das erwartete Singulett der CH-Gruppen im Bereich von $\delta = 5-6$ fehlt. Weiteren Hinweis auf den hohen Enolisierungsgrad von 12 gibt auch das IR-Spektrum dieser Verbindung, da hier durch die Wasserstoffbrücken die Carbonylbande zu tieferen Wellenzahlen mit $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1}$ verschoben^[13] und durch die Überlagerung mit der Schwingung der olefinischen Doppelbindung (1547 cm^{-1}) als breite Bande zu erkennen ist. Mit Malonsäure-diethylester und Malonylchlorid als wenig enolisierten β -Dicarbonylverbindungen werden entsprechend wieder die 1,3-Dithiol-Heterocyclen 13 und 14 gebildet. Die alkalische Verseifung des Diesters 13 führt direkt zu der Monocarbonsäure 15, welche mit Methanol/Schwefelsäure zum entsprechenden Methylester 16 umgesetzt werden kann. Durch Decarboxylieren von 15

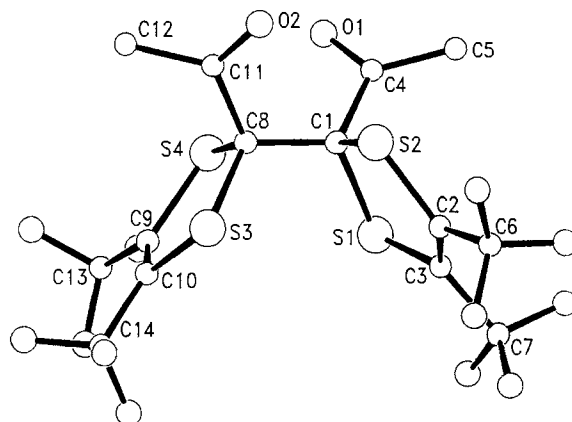
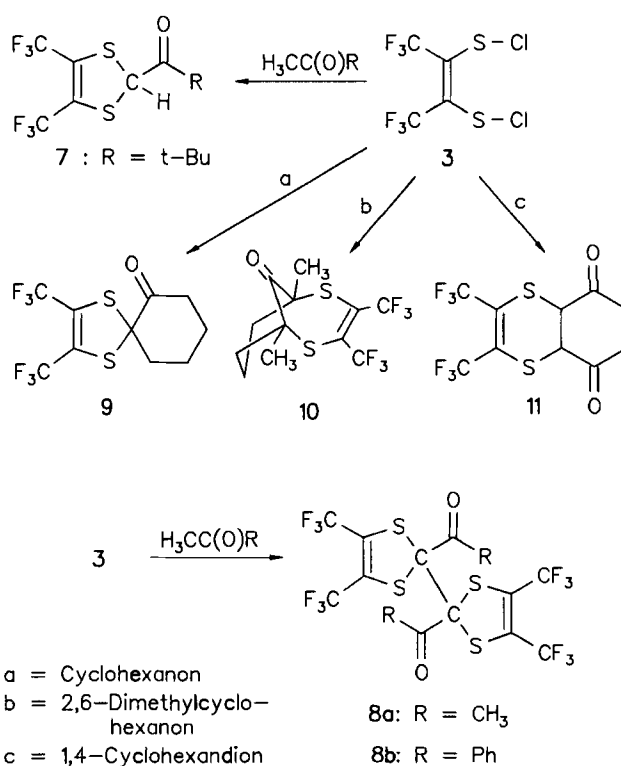


Abb. 1. Molekülstruktur von 8a. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1(8)–S 1.840–1.848(6), S–C= 1.746–1.762(6), C2–C3 1.335(7), C9–C10 1.331(8), C1–C8 1.519(8); S–C1(8)–S 108.7, 108.9(2), C–S–C 96.6–97.6(2), C=C–S 117.3–119.2(4)

bei 180–190°C entsteht schließlich 17 als einfachster der 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-Heterocyclen^[14,15], der eine leicht viskose dunkelrote Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 135°C darstellt. Die Reaktion von 3 mit 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid^[16] als CH-acider Verbindung führt über ein intermediär auftretendes tricyclisches Disulfenderivat unter SO₂-Abspaltung sowohl zu dem schon längere Zeit bekannten 4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)tetrathiafulvalen^[17,18] als auch zu dem von uns früher beschriebenen 4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-spirobi[1,3-dithiol] (18)^[14], von welchem nun eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte (Abb. 2).

Das zentrale Kohlenstoffatom ist tetraedrisch koordiniert, die Winkel (107.1–113.4°) und Abstände

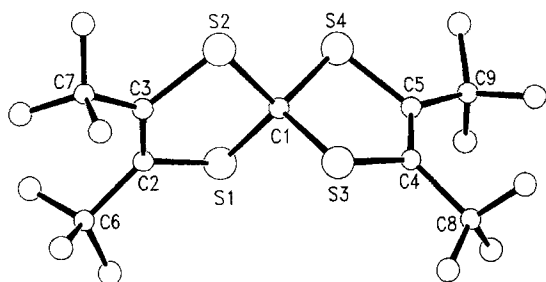
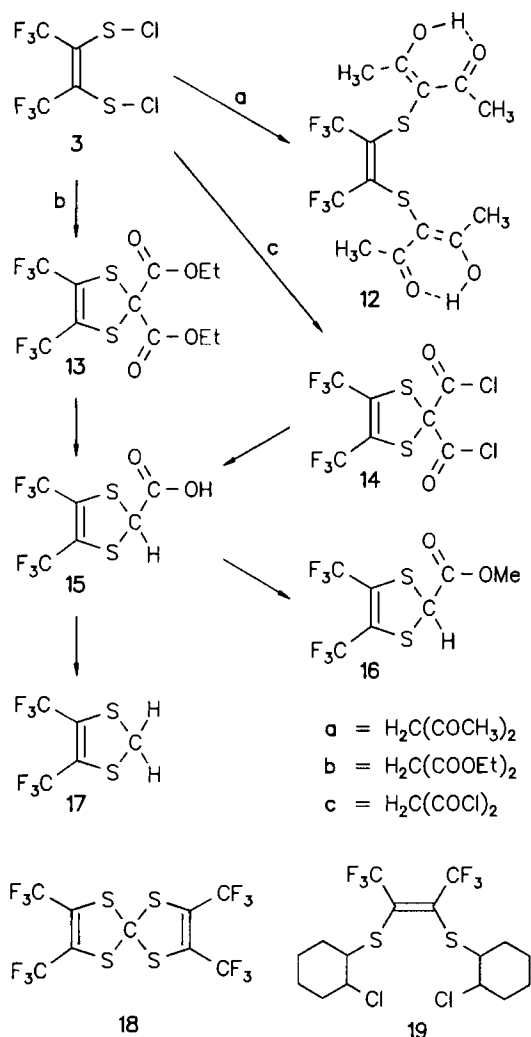


Abb. 2. Molekülstruktur von **18**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–S 1.814–1.825(15), C2–C3 1.36(2), C4–C5 1.36(2), S–C= 1.715–1.758(15); S–C1–S 107.1, 107.4(8) (endocyclisch), 108.2–113.4(7) (exocyclisch), C–S–C 94.8–96.0(6), C=C–S 115.7–118.1(11)

(1.814–1.825 Å) sind mit den Werten in Orthothiocarbonaten^[19] vergleichbar. Die Abstände und Winkel der Fünfringe stimmen mit denen in **8a** überein. Die Faltung der Ringe entlang der Linie S–S ist aber mit 29.7 bzw. 30.8° bedeutend größer.



Durch eine weitere Reaktion des Bissulfenylchlorids **3** mit überschüssigem Cyclohexen gelang die erwartete Addition beider Sulfenylchlorid-Gruppen an je eine Doppelbindung zum Bis-β-chlorcycloalkylthioether **19**.

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

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel nach den gebräuchlichen Methoden getrocknet. 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet (**1**) wurde nach Literaturvorschrift^[2] hergestellt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die gereinigten Verbindungen. – IR: IFS 88 Bruker. – NMR (interner Standard: TMS für ¹H und ¹³C, CCl₃F für ¹⁹F): Jeol FX-90 Q. – MS: VG 7070. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten-2,3-bissulfenylchlorid (**3**)

Methode A: 80.0 g (0.35 mol) **1** werden bei –196°C auf 25.13 g (0.35 mol) getrocknetes Chlor kondensiert, dann wird bei –78°C ca. 50 h gerührt. Unumgesetztes Chlor und flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und das erhaltene Rohprodukt wird unter reduziertem Druck über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält eine dunkelrote, charakteristisch riechende Flüssigkeit; Ausb. 82.4 g (80%).

Methode B: 10.00 g (22.12 mmol) **2**^[3] werden bei –196°C mit 3.10 g (44.25 mmol) trockenem Chlor versetzt. Bei –78°C löst sich **2** langsam auf, und es entsteht eine dunkelrote Flüssigkeit, die noch weitere 12 h gerührt wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode A beschrieben; Ausb. 8.53 g (65%), Sdp. 25°C/0.8 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1621 cm⁻¹ (w), 1538 (w), 1309 (m), 1238 (vs), 1176 (vs), 1036 (w), 971 (w), 894 (w), 724 (w), 689 (w), 677 (w), 492 (w). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –57.77 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 119.6 (q, ¹J_{C,F} = 280 Hz, CF₃), 140.5 (m, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 296 (9.9) [M⁺], 113 (100). – C₄Cl₂F₆S₂ (297.1): ber. C 16.17, Cl 23.87, F 38.37, S 21.59; gef. C 16.15, Cl 23.58, F 38.80, S 21.47.

2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-butanbissulfenylchlorid (**4**)

Methode A: 40.00 g (0.18 mol) **1** werden bei –196°C auf 25.63 g (0.36 mol) getrocknetes Chlor kondensiert. Nach Erwärmung auf –78°C wird noch 12 h gerührt. Es entsteht ein orangefarbener Feststoff. Man steigert die Temp. über einen Zeitraum von 60 h erst auf –35°C, dann bis auf 20°C. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. setzt die Bildung einer leichten Trübung ein, aus der im weiteren Reaktionsverlauf ein kristalliner Niederschlag entsteht. Dieser wird abgetrennt und das erhaltene dunkelrote Filtrat auf –35°C abgekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle, die nach Abfiltrieren mit dem Reaktionsniederschlag vereinigt und dreimal aus 25–30 ml wasserfreiem Dichlormethan umkristallisiert werden. Durch anschließende Sublimation erhält man einen hellgelben Feststoff mit stechend chloorigem Geruch; Ausb. 51.6 g (78%).

Methode B: Auf 10.00 g (22.12 mmol) **2** werden 6.19 g (88.42 mmol) trockenes Chlor kondensiert; Ausb. 5.6 g (69%).

Methode C: 5.00 g (16.89 mmol) **3** werden mit 1.18 g (16.89 mmol) Chlor umgesetzt; Ausb. 4.7 g (76%).

Die Reaktionsdurchführungen sowie die Aufarbeitung der erhaltenen Rohprodukte in den Methoden B und C entsprechen der in Methode A beschriebenen. Schmp. 51°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (vs), 1183 (vs), 1024 (w), 838 (w), 813 (m), 781 (w), 693 (s), 686 (s), 672 (w), 563 (w), 544 (m), 519 (m). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –69.76 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 80.95 (q, ²J_{C,F} = 33.7

Hz, C–C), 122.4 (q, $^1J_{C,F} = 288$ Hz, CF₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 366 (9.1) [M⁺], 183 (100). – C₄Cl₄F₆S₂ (368.0): ber. C 13.06, Cl 38.54, F 30.98, S 17.43; gef. C 13.03, Cl 38.11, F 31.40, S 17.53.

2-Methyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dithiazol (5a): 3.96 g (13.4 mmol) **3** werden bei 0°C in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und unter Rühren innerhalb von 20 min mit einer Lösung von 2.34 g (13.4 mmol) Heptamethyldisilazan in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man zunächst noch 2 h bei 0°C, entfernt anschließend das Eisbad und läßt das Gemisch langsam auf Raumtemp. auftauen. Lösungsmittel und entstandenes Chlortrimethylsilan werden i. Vak. entfernt, und das gelbe Öl wird durch mehrfache Umkondensation gereinigt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.84 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.31 (s). – MS (70 eV), *m/z* (%): 255 (51.9) [M⁺], 240 (100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dithiazole 5b–e: Zu einer Lösung von 4.0 g (13.4 mmol) **3** in je 150 ml wasserfreiem Diethylether wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 40.5 mmol des entsprechenden Amins in 50 ml wasserfreiem Ether innerhalb von 1 h getropft. Das Gemisch läßt man anschließend langsam auf Raumtemp. auftauen und noch 24 h weiterrühren. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene Niederschlag abgetrennt, zweimal mit je 15 ml Ether nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingengt. Als Rohprodukt erhält man orangefarbene ölige Flüssigkeiten. Die Aufarbeitung erfolgt im Falle von **5b** mit Hilfe der SC [Säule 50 cm × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrolether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (4:1)]. Zur Reinigung von **5c–e** genügt eine zweifache fraktionierte Umkondensation. Die Dithiazole sind hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeiten.

2-Phenyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dithiazol (5b): Ausb. 2.45 g (46%), Sdp. 142°C. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3073$ cm⁻¹ (s), 3038 (w), 1601 (s), 1592 (s), 1486 (s), 1452 (w), 1342 (w), 1284 (vs), 1256 (vs), 1165 (vs), 1078 (w), 1028 (w), 1015 (w), 903 (m), 867 (w), 841 (m), 754 (s), 716 (s), 698 (s), 687 (s), 671 (w), 598 (w), 547 (w), 486 (w), 437 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.33 (m, Aromat). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.19 (s). – MS (70 eV), *m/z* (%): 317 (100) [M⁺]. – C₁₀H₅F₆NS₂ (317.3): ber. C 37.86, H 1.59, F 35.93, N 4.42, S 20.21; gef. C 37.95, H 1.70, F 35.80, N 4.38, S 20.11.

2-Butyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dithiazol (5c): Ausb. 2.92 g (72%), Sdp. 156°C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2965$ cm⁻¹ (s), 2937 (w), 2878 (w), 1601 (s), 1468 (w), 1446 (w), 1382 (w), 1369 (w), 1343 (w), 1285 (vs), 1257 (vs), 1169 (vs), 1062 (w), 1015 (w), 900 (w), 841 (w), 717 (m), 698 (m). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 3H, CH₃), 1.39 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.93 (t, ³J_{H,H} = 6.35 Hz, 2H, NCH₂). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.37 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.6 (s, CH₃), 19.6 (s, CH₂CH₃), 29.1 (s, CH₂CH₂), 64.8 (s, NCH₂), 119.7 (q, ¹J_{C,F} = 274 Hz, CF₃), 129.4 (q, ²J_{C,F} = 42 Hz, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 207 (40.9) [M⁺], 57 (100). – C₈H₉F₆NS₂ (297.3): ber. C 32.32, H 3.05, F 38.34, N 4.71, S 21.57; gef. C 32.49, H 3.08, F 38.60, N 4.71, S 21.60.

2-sec-Butyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dithiazol (5d): Ausb. 2.75 g (69%), Sdp. 140°C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2975.6$ cm⁻¹ (m), 2939 (w), 2883 (w), 1603 (m), 1457 (w), 1376 (w), 1335 (w), 1285 (vs), 1257 (vs), 1167 (vs), 1097 (w), 1027 (w), 911 (w), 892 (w), 843 (w), 716 (w), 698 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.84 (t, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.13 (d, ³J_{H,H} = 6.35 Hz, 3H, CHCH₃), 1.43 (m, ³J_{H,H} = 7.32 Hz, 2H, CH₂), 2.75 (m, ³J_{H,H} = 6.35 Hz, 1H, CH). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.4 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.0 (s, CH₂CH₃), 14.6 (s, CH₂), 25.9 (s, CH–CH₃), 70.0 (s, CH), 120.0 (q, ¹J_{C,F} = 247.3 Hz, CF₃), 129.9 (q, ²J_{C,F} = 42.1 Hz, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 297 (22.5) [M⁺], 57 (100). – C₈H₉F₆NS₂ (297.3): ber. C 32.32, H 3.05, F

38.34, N 4.71, S 21.57; gef. C 32.43, H 3.07, F 38.50, N 4.70, S 21.75.

2-tert-Butyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dithiazol (5e): Ausb. 2.63 g (66%), Sdp. 178°C. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$ cm⁻¹ (s), 1606 (m), 1460 (w), 1394 (w), 1367 (m), 1345 (w), 1285 (s), 1257 (vs), 1170 (vs), 922 (w), 906 (w), 716 (m), 698 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.46 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.2 (s, CH₃), 66.47 (s, N–C), 119.95 (q, ¹J_{C,F} = 276.6 Hz, CF₃), 130.65 (q, ²J_{C,F} = 39.6 Hz, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 297 (5.2) [M⁺], 57 (100). – C₈H₉F₆NS₂ (297.3): ber. C 32.32, H 3.05, F 38.34, N 4.71, S 21.57; gef. C 32.40, H 3.18, F 38.00, N 4.74, S 21.65.

N,N,N',N'-Tetraisopropyl-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten-2,3-bisulfenamid (6): 5.46 g (54.0 mmol) Diisopropylamin in 40 ml wasserfreiem Diethylether werden bei Raumtemp. innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 4.0 g (13.5 mmol) **3** ebenfalls in wasserfreiem Ether versetzt. Während der Zugabe bildet sich ein feiner, weißer Niederschlag, und die Reaktionstemp. steigt merklich an. Man läßt das Gemisch 24 h nachrühren und filtriert. Der entstandene Niederschlag wird zweimal mit wenig Dichlormethan gewaschen, und die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Zurück bleibt ein rotbraunes Öl, das mit einer Flash-Säule aufgetrennt wird [Säule 40 cm × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrolether (Siedebereich 60–70°C); R_f 0.45]. Die produkthaltigen Eluate werden vereinigt, und das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Letzte Spuren entfernt man unter Eiskühlung im statischen Hochvakuum. **6** ist eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit; Ausb. 1.85 g (32%), Sdp. 162°C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2971$ cm⁻¹ (vs), 2937 (s), 2874 (m), 1555 (w), 1533 (w), 1457 (m), 1385 (s), 1367 (vs), 1351 (m), 1322 (w), 1308 (w), 1233 (vs), 1152 (vs), 1016 (m), 945 (m), 932 (m), 877 (w), 859 (w), 845 (w), 808 (m), 716 (w), 692 (w), 676 (w), 620 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (d, ³J_{H,H} = 6.59 Hz, 24H, CH₃), 3.43 (sept, ³J_{H,H} = 6.59 Hz, 4H, CH). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.86 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.18 (s, CH₃), 55.09 (s, CH), 121.22 (q, ¹J_{C,F} = 276 Hz, CF₃), 138.76 (m, C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 426 (63.8) [M⁺], 326 (100). – C₁₆H₂₈F₆N₂S₂ (426.5): ber. C 45.06, H 6.62, F 26.73, N 6.57, S 15.04; gef. C 45.14, H 6.76, F 26.37, N 6.61, S 15.12.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7–11: 13.5 mmol des entsprechenden Ketons werden ohne Lösungsmittel vorgelegt und unter kräftigem Rühren bei 0°C innerhalb von 45 min tropfenweise mit 4.0 g (13.5 mmol) **2** versetzt. Bereits nach kurzer Zeit ist eine deutliche Chlorwasserstoff-Entwicklung zu beobachten. Anschließend läßt man das Gemisch langsam auftauen und bei Raumtemp. bis zur Beendigung der Gasentwicklung nachrühren. Man erhält rötliche, ölige Flüssigkeiten. Flüchtige Bestandteile werden bei ca. 0.05 Torr in eine Mikrokühlfalle abkondensiert. Die Reinigung der Verbindungen **7** und **9** erfolgt mittels Flash-Säulenchromatographie, **8a** und **11** müssen im Anschluß daran noch je zweimal aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert werden. Für **8b** und **10** genügt hingegen eine zweimalige Umkristallisation aus Dichlormethan bzw. Chloroform. **7** und **9** sind hellgelbe Flüssigkeiten. **8a** und **8b** fallen in Form gelblicher Kristalle an. **10** und **11** erhält man als weißes bzw. leuchtend gelbes Kristallpulver.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-yl-tert-butylketon (7): Säule 50 cm × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrolether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (2:1), R_f 0.40; Ausb. 3.18 g (73%), Sdp. 64°C/0.05 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2973$ cm⁻¹ (w), 1714 (m), 1652 (w), 1602 (m), 1479 (w), 1399 (w), 1370 (w), 1268 (vs), 1176 (vs), 1053 (m), 966 (w), 923 (m), 844 (w), 784 (w), 744 (w), 722 (m), 698 (w), 562 (w), 536 (w), 525 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (s,

9H, CH₃), 5.52 (s, 1H, CH). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.32 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.76 (s, CH₃), 43.38 [s, C(CH₃)₃], 48.94 (s, CH), 119.16 (q, ¹J_{C,F} = 275 Hz, CF₃), 126.67 (q, ²J_{C,F} = 42 Hz, C=C), 201.92 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 324 (8.6) [M⁺], 239 (100). – C₁₀H₁₀F₆O₂S₂ (324.3): ber. C 37.04, H 3.11, F 35.15, S 19.77; gef. C 37.20, H 3.16, F 35.40, S 19.70.

4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-2,2'-diylbisethanon (8a): Säule 30 cm × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrol-ether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (2:1), *R_f* 0.30; Ausb. 1.93 g (39%), Schmp. 62°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2361 cm⁻¹ (w), 1704 (s), 1619 (s), 1430 (w), 1359 (m), 1274 (vs), 1175 (vs), 1019 (w), 918 (m), 855 (w), 721 (s), 695 (m), 668 (w), 593 (w), 538 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.8 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.3 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.54 (s, CH₃), 80.12 (s, C–C), 118.4 (q, ¹J_{C,F} = 276 Hz, CF₃), 197.83 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 562 (0.4) [M⁺], 43 (100). – C₁₄H₆F₁₂O₂S₄ (562.4): ber. C 29.90, H 1.08, F 40.53, S 22.80; gef. C 29.86, H 0.81, F 40.30, S 22.83.

4,4',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)-2,2'-bi-1,3-dithiol-2,2'-diylbisphenylmethanon (8b): Ausb. 1.85 g (30%), Schmp. 165°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹ (w), 1672 (s), 1616 (s), 1596 (m), 1577 (w), 1447 (w), 1247 (vs), 1173 (s), 1044 (w), 919 (w), 862 (w), 757 (w), 721 (m), 696 (m), 685 (w), 652 (w), 608 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.59 (m, Aromat), 8.09 (m, Aromat). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.21 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 81.23 (s, C–C), 118.92 (q, ¹J_{C,F} = 277 Hz, CF₃), 128.57 (s, Aromat), 130.0 (s, Aromat), 134.23 (s, Aromat), 191.26 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 686 (0.6) [M⁺], 105 (100). – C₂₄H₁₀F₁₂O₂S₄ (686.6): ber. C 41.99, H 1.47, F 33.21, S 18.68; gef. C 42.17, H 1.55, F 33.00, S 18.61.

4',5'-Bis(trifluormethyl)spiro[cyclohexan-1,2'-1,3-dithiol]-2-on (9): Säule 20 cm × 2.5 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrol-ether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (2:1), *R_f* 0.44; Ausb. 3.14 g (72%), Sdp. 75°C/0.05 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹ (w), 2871 (w), 1726 (s), 1597 (m), 1452 (w), 1438 (w), 1266 (vs), 1219 (m), 1158 (vs), 1115 (m), 1074 (w), 923 (m), 857 (w), 836 (w), 722 (m), 695 (m), 641 (w), 605 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m, 4H), 2.48 (m, 2H), 2.61 (m, 2H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.64 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.8 (s, Ring), 26.5 (s, Ring), 37.0 (s, Ring), 40.8 (s, Ring), 74.1 (s, C–S), 119.1 (q, ¹J_{C,F} = 275 Hz, CF₃), 126.1 (q, ²J_{C,F} = 41 Hz, C=C), 198.4 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 322 (19.1) [M⁺], 265 (100). – C₁₀H₈F₆O₂S₂ (322.3): ber. C 37.27, H 2.50, F 35.37, S 19.90; gef. C 37.37, H 2.55, F 35.20, S 19.87.

4a,6,7,8a-Tetrahydro-2,3-bis(trifluormethyl)-1,4-benzodithiin-5,8-dion (11): Ausb. 2.84 g (68%), Schmp. 170°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2908 cm⁻¹ (w), 1715 (s), 1571 (w), 1432 (w), 1267 (vs), 1168 (vs), 1144 (vs), 1014 (w), 968 (w), 890 (w), 873 (w), 824 (w), 712 (w), 690 (w), 525 (w), 455 (w), 440 (w), 428 (w), 405 (w). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.95 (s, 4H, CH₂), 4.67 (s, 2H, CH). – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = –57.54 (s); (CDCl₃): δ = –58.55 (s). – MS (70 eV), *m/z* (%): 336 (100) [M⁺]. – C₁₀H₆F₆O₂S₂ (336.3): ber. C 35.72, H 1.80, F 33.90, S 19.07; gef. C 35.78, H 1.70, F 33.30, S 18.79.

1,6-Dimethyl-3,4-bis(trifluormethyl)-2,5-dithiabicyclo[4.3.1]-decan-10-on (10): Säule 35 cm × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrol-ether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (2:1), *R_f* 0.39; Ausb. 2.5 g (53%), Schmp. 96°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979 cm⁻¹ (w), 2933 (w), 2858 (w), 1698 (vs), 1544 (m), 1457 (w), 1447 (m), 1381 (w), 1291 (m), 1246 (vs), 1180 (vs), 1154 (vs), 1118 (m), 1020 (w), 985 (w), 969 (w), 910 (w), 888 (m), 865 (w), 859 (w), 824 (w), 719 (m), 699 (w), 675 (m). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 (s, 6H, CH₃), 1.77–2.39 (m, 6H, Ring). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –58.87 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.95 (s, CH₃), 27.97 (s, Ring), 40.45 (s, Ring), 61.52 (s, C–CH₃), 120.41 (q, ¹J_{C,F} = 277 Hz, CF₃),

201.01 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 350 (77.2) [M⁺], 69 (100). – C₁₂H₁₂F₆O₂S₂ (350.4): ber. C 41.14, H 3.45, F 32.54, S 18.30; gef. C 41.32, H 3.53, F 32.50, S 18.20.

1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten-2,3-diylbis(thiomethylid)tetraakisethanon (12): 4.0 g (13.5 mmol) **3** werden unter schnellem Rühren bei 0°C innerhalb von 50 min ohne Lösungsmittel zu 1.35 g (13.5 mmol) frisch destilliertem Acetylaceton getropft. Es setzt eine spontane, heftige HCl-Entwicklung ein, und **3** wird sofort entfärbt. Nach Zugabe von etwa 0.5 ml **3** bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der sich nach weiteren 0.5 ml zunächst hellgrün, später dunkelgrün färbt. Der entstandene Chlorwasserstoff wird kontinuierlich aus der Reaktion entfernt. Man läßt bei Raumtemp. 3–4 h nachrühren, bis die Gasentwicklung beendet ist. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und das gebildete schmierige Rohprodukt unter leichtem Erwärmen zweimal aus je 30 ml Petrol-ether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert. Man erhält **12** in Form gelber Kristalle; Ausb. 1.95 g (52%), Schmp. 85°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1546 cm⁻¹ (s), 1410 (m), 1240 (vs), 1169 (vs), 1157 (vs), 1056 (w), 1008 (w), 911 (w), 887 (w), 812 (w), 724 (w), 686 (w), 538 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.24 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.19 (s, CH₃), 100.99 (s, CH), 120.57 (q, ¹J_{C,F} = 278 Hz, CF₃), 197.11 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 424 (8.6) [M⁺], 43 (100). – C₁₄H₁₄F₆O₄S₂ (424.4): ber. C 39.63, H 3.33, F 26.87, S 15.11; gef. C 39.84, H 3.34, F 26.70, S 14.95.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dithiole 13 und 14: Zu 13.5 mmol des destillierten Malonsäurederivates werden unter intensivem Rühren bei 0°C innerhalb von 45 min 4.0 g (13.5 mmol) **3** getropft. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemp. und Weiterführen bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung entsteht im Falle von **13** eine klare, gelbe, im Falle von **14** eine dunkelrote Flüssigkeit. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und **13** durch Blitzchromatographie gereinigt. **13** ist eine gelbliche, leicht ölige Flüssigkeit.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2,2-dicarbon säure-diethylester (13): Säule 40 cm × 4 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrol-ether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (2:1), *R_f* 0.32; Ausb. 3.29 g (64%), Sdp. 244–246°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2989 cm⁻¹ (w), 1755 (vs), 1606 (w), 1472 (w), 1448 (w), 1394 (w), 1369 (w), 1281 (vs), 1253 (vs), 1174 (vs), 1096 (w), 1020 (m), 923 (w), 850 (w), 835 (w), 722 (m), 696 (w), 668 (w), 605 (w), 453 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (t, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 6H, CH₃), 4.3 (q, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 4H, CH₂). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.58 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.5 (s, CH₃), 64.5 (s, CH₂), 68.2 (s, C–CO), 118.9 (q, ¹J_{C,F} = 274 Hz, CF₃), 126.5 (q, ²J_{C,F} = 39 Hz, C=C), 164.3 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 384 (10.7) [M⁺], 311 (100). – C₁₁H₁₀F₆O₄S₂ (384.3): ber. C 34.38, H 2.62, F 29.66, S 16.69; gef. C 34.27, H 2.62, F 29.80, S 16.75.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2,2-biscarbonylchlorid (14): Ausb. 4.58 g (93%), Sdp. 125°C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1799 cm⁻¹ (s), 1772 (m), 1767 (m), 1751 (w), 1616 (m), 1268 (vs), 1175 (vs), 1057 (m), 993 (w), 924 (w), 843 (m), 768 (m), 737 (m), 722 (s), 698 (m), 418 (w). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.27 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 84.94 (s, C–CO), 118.46 (q, ¹J_{C,F} = 277 Hz, CF₃), 126.62 (q, ²J_{C,F} = 42 Hz, C=O), 163.17 (s, C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 364 (2.9) [M⁺], 301 (100). – C₇Cl₂F₆O₄S₂ (365.1): ber. C 23.03, Cl 19.42, S 17.56; gef. C 23.29, Cl 19.05, S 17.26.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-carbonsäure (15)

Methode A: 0.34 g (6.02 mmol) KOH werden in 1 ml Wasser gelöst und mit 2.5 ml Ethanol versetzt. Zu dieser Mischung gibt man unter Rühren bei Raumtemp. auf einmal 0.66 g (1.72 mmol)

13. Die Färbung ändert sich von gelb nach rotbraun, und die Reaktionstemp. steigt merklich an. Man erhitzt 6–7 h unter Rückfluß und rührt dann weitere 12 h bei Raumtemp. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der die Hauptmenge Ethanol i. Vak. entfernt wird. Man nimmt den Rückstand in etwa 5 ml Wasser auf und setzt unter Eiskühlung tropfenweise so lange konz. Salzsäure zu, bis ein pH-Wert von 1 erreicht ist. Es wird fünfmal mit Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende braune Feststoff viermal aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle; Ausb. 0.21 g (43%).

Methode B: Bei 0°C werden 0.5 ml Wasser in 5 ml Diethylether vorgelegt, und die Mischung wird mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nun gibt man während 20 min 2.37 g (6.51 mmol) **14** zu. Bereits nach wenigen Tropfen entsteht in stark exothermer Reaktion Chlorwasserstoff. Man rührt unter langsamer Erwärmung auf Raumtemp., bis die Gasentwicklung beendet ist. Anschließend trennt man das Wasser ab, trocknet die etherische Phase mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Zurück bleibt ein brauner Feststoff, der mehrmals aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert wird; Ausb. 1.1 g (60%), Schmp. 56–58°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3432 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1731 (w), 1604 (m), 1385 (w), 1282 (vs), 1176 (vs), 922 (w), 844 (w), 722 (m), 698 (w), 405 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.18$ (s, 1 H, CH), 11.12 (s, 1 H, OH). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -56.21$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 48.52$ (s, CH), 119.14 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 275.5 \text{ Hz}$, CF_3), 172.66 (s, C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 284 (14.5) [M^+], 239 (100). – $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (284.2): ber. C 25.36, H 0.71, F 40.11, S 22.56; gef. C 25.19, H 0.76, F 40.20, S 22.64.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-carbonsäure-methylester (16): 1.11 g (3.9 mmol) **15**, 0.63 g (19.5 mmol) wasserfreies Methanol und 0.08 g (0.8 mmol) konz. Schwefelsäure werden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols i. Vak. und gibt den Rückstand in die fünffache Menge Eis/Wasser. Es wird dreimal mit wenig Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Na_2CO_3 -Lösung entsäuert und mit Wasser neutral gewaschen. Danach trocknet man mit MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das entstandene braune Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und über eine Flash-Säule aufgetrennt [Säule 20 cm \times 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Petrolether (Siedebereich 60–70°C)/Dichlormethan (1:1); R_f 0.41]. Zur vollständigen Reinigung sublimiert man anschließend noch einmal bei 30°C. **16** ist ein reinweißer, leicht sublimierender Feststoff; Ausb. 0.52 g (45%), Schmp. 50°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1733 (vs), 1605 (s), 1456 (w), 1439 (m), 1307 (s), 1285 (vs), 1215 (s), 1177 (vs), 1145 (vs), 1002 (m), 925 (s), 894 (w), 850 (m), 734 (s), 723 (s), 699 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.83$ (s, 3 H, CH_3), 5.20 (s, 1 H, CH). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -56.27$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 48.58$ (s, CH_3), 55.85 (s, CH), 119.17 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 275 \text{ Hz}$, CF_3), 126.68 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 41 \text{ Hz}$, C=C), 167.26 (s, C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 298 (12.6) [M^+], 239 (100). – $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (298.2): ber. C 28.19, H 1.35, F 38.22, S 21.50; gef. C 28.30, H 1.28, F 38.40, S 21.55.

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol (17): 560 mg (1.97 mmol) **15** werden vorsichtig geschmolzen, und die Reaktionstemp. wird anschließend auf 180–190°C gesteigert. Beim Anlegen eines schwachen Vakuums kann eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden. Dabei beginnt eine gelborangefarbene Flüssigkeit an der Kolbenwand zurückzulaufen. Nach etwa 2 h ist die Reaktion beendet. Man erhält **17** in Form einer dunkelroten, leicht viskosen Flüssig-

keit, die einen sehr unangenehmen Geruch besitzt; Ausb. quant., Sdp. 135°C. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1596 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1283 (vs), 1170 (vs), 922 (m), 842 (m), 721 (s), 695 (m), 668 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.52$ (s). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -56.37$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.51$ (s), 119.79 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 274 \text{ Hz}$, CF_3), 128.87 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 42 \text{ Hz}$, C=C). – MS (70 eV), m/z (%): 240 (75.1) [M^+], 239 (100). – $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (240.2): ber. C 25.00, H 0.84, F 47.46, S 26.70; gef. C 25.17, H 0.81, F 47.67, S 26.35.

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	8a	18
Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$	$\text{C}_9\text{F}_{12}\text{S}_4$
Molmasse	562.4	464.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/a$	$\text{P}2_1/c$
a [Å]	11.141(6)	11.839(8)
b [Å]	12.203(6)	9.465(6)
c [Å]	15.328(8)	14.174(11)
β [°]	101.10(3)	106.40(6)
Zellvolumen[Å ³]	2045	1524
Z	4	4
d [gcm ⁻³]	1.83	2.02
μ [cm ⁻¹]	5.10	6.63
Kristallgröße [mm]	0.3x0.4x0.6	0.1x0.3x0.4
Transmissionsber.	0.78–0.82	0.65–1.00
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	54	47
Reflexe		
gemessen	4578	2689
beobachtet ($I > 2\sigma_I$)	2549	1330
hkl-Bereich	$\pm 14, 15, 19$	$\pm 14, 11, 16$
Verfeinerung		
anisotrop	S, F, O, C	S, C
isotrop	H	F
Zahl der Parameter	296	170
R	0.064	0.105
R_w	0.080	0.131
max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.5	1.0

2,3-Bis(2-chlorcyclohexylthio)-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten (19): Eine Lösung von 2.46 g (30.0 mmol) destilliertem Cyclohexen in 60 ml wasserfreiem Diethylether wird mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 2 h 4.0 g (13.5 mmol) **3** zu. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 7 h gerührt. Anschließend entfernt man Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. Das erhaltene Rohprodukt wird in 50 ml Acetonitril aufgenommen, die Lösung zum Sieden erhitzt, und unlösliche Bestandteile werden heiß abfiltriert. Nach viermaliger Umkristallisation aus Acetonitril erhält man **18** als weißen, feinkristallinen Feststoff; Ausb. 2.36 g (38%), Schmp. 95°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2946 (w), 2930 (w), 2863 (w), 1536 (w), 1447 (w), 1445 (w), 1279 (w), 1251 (vs), 1223 (w), 1202 (w), 1173 (vs), 1147 (vs), 1134 (m), 1121 (w), 978 (w), 834 (w), 741 (w), 733 (w), 726 (w), 708 (w), 683 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.07$ – 3.62 (m, 4H), 2.11–1.09 (m, 16H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -59.05$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.36$ (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}$), 24.49 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHS}$), 31.19 (s, CH_2CHCl), 36.0 (s, CH_2CHS), 52.32 (s, CHCl), 62.27 (s, CHS), 121.22 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 279 \text{ Hz}$, CF_3). – MS (70 eV), m/z (%): 460 (4.8) [M^+], 81 (100). – $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (461.4): ber. C 41.6, H 4.37, Cl 15.37, F 24.71, S 13.90; gef. C 41.81, H 4.37, Cl 15.54, F 24.33, S 13.95.

Kristallstrukturanalysen von 8a und 18^[20]: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit

einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Direkten Methoden. Die CF_3 -Gruppen in **18** sind fehlgeordnet, für sie wurden jeweils zwei starre Gruppen eingegeben (C–F 1.315 Å). Die Besetzungsdichten lagen zwischen 0.3 und 0.7. Die Methylgruppen in **8a** wurden in berechneten Lagen eingegeben. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86^[21] durchgeführt.

^[1] Röntgenstrukturanalyse.

^[2] C. G. Krespan, B. C. McKusik, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1515–1516.

^[3] C. G. Krespan, B. C. McKusik, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3434–3437.

^[4] W. H. Mueller, M. Dines, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 627–630.

^[5] C. G. Krespan (Du Pont), U.S. Patent 3.099.688, **1960/1961**; *Chem. Abstr.* **1964**, *60*, 1597.

^[6] H. W. Roesky, A. Thiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2811–2821.

^[7] H. Brintzinger, H. Ellwanger, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 300–314.

^[8] H. Brintzinger, H. Langheck, H. Ellwanger, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 322–324.

^[9] H. W. Roesky, N. Benmohamed, *Chem.-Ztg.* **1986**, *110*, 417–418.

^[10] H. W. Roesky, N. Benmohamed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 143–147.

^[11] C. Rappe, R. Gustaffson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2927–2933.

^[12] H. W. Roesky, N. Benmohamed, *Rev. Roum. Chim.* **1986**, *31*, 935–942.

^[13] E. H. Holst, W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1881–1883.

^[14] C. Maletzko, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, H. Irgartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2025–2031, und dort zitierte Literatur.

^[15] S. Mono, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2111–2118, und dort zitierte Literatur.

^[16] H. R. Mohl, G. Opitz, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 36–37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 73.

^[17] M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis* **1976**, 489–514.

^[18] A. Krief, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209–1252.

^[19] K. Kato, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 606.

^[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57930, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[21] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.

[261/93]