

# Synthesen und Reaktionen acyclischer fluororganischer Thiocarbenium-Ionen<sup>☆</sup>

Roland Boese<sup>a</sup>, Alois Haas<sup>b</sup>, Carl Krüger<sup>c</sup>, Guido Möller<sup>b</sup> und Alfred Waterfeld<sup>a,b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 3–5, 45141 Essen

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum<sup>b</sup>,  
44780 Bochum

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>c</sup>,  
Postfach 10 13 53, 45466 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 13. August 1993

**Key Words:** (Trifluoromethylthio)carbon / Carbenium ions / One-electron oxidation / Superacidic systems

## Syntheses and Reactions of Fluoroorganic Acyclic Thiocarbenium Ions<sup>☆</sup>

Arsenic pentafluoride oxidizes  $(F_3CS)_4C$  (**1**) but not  $(F_3CS)_2C=C(SCF_3)_2$  (**2**) to yield the stable salt  $(F_3CS)_3C^+AsF_6^-$  (**3**). It reacts with halide ions to form  $(F_3CS)_3CX$  (**3a–c**, X = F, Cl, Br). Iodide is oxidized to iodine with formation of  $(F_3CS)_3CC(SCF_3)_3$  (**4**) which reacts with nitrogen dioxide to give  $(F_3CS)_3CNO_2$  (**3e**).  $(F_3CS)_3C^+AsF_6^-$  (**3**) removes from  $S-CF_2-S-C(F)-SCF_3$  (**5a**) a ring-bound fluorine atom to afford  $(F_3CS)_3CF$  and  $[S-CF_2-S-C-SCF_3]^+AsF_6^-$  (**5**). When  $(F_3CS)_3CCl$  (**3b**) is treated with  $AsF_5$ , **3** and  $[(F_3CS)_2-CCl]^+AsF_6^-$  (**6**) are formed in a 2:1 molar ratio. The latter re-

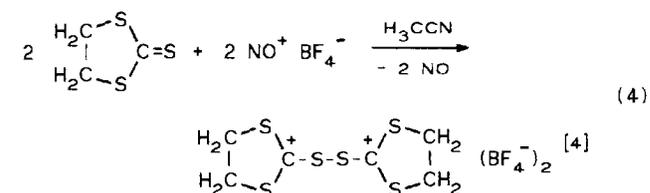
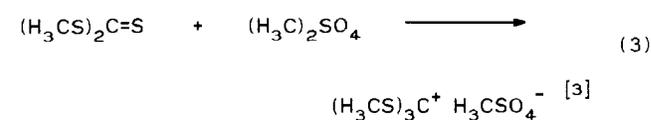
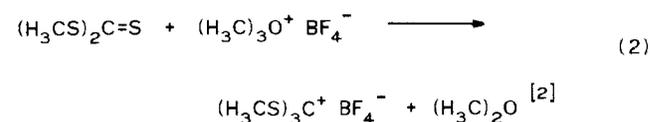
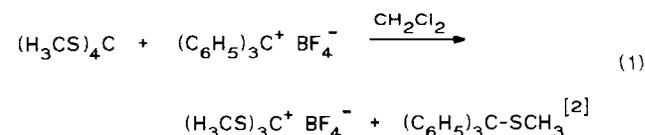
acts with  $F^-$  or  $Cl^-$  to give  $(F_3CS)_2CClX$  (**6a,b**; X = F, Cl).  $AsF_5$  is capable of abstracting a fluoride ion from  $(F_3CS)_3-nCl_nCF$  only if  $n = 0$  or 1. For  $n = 2$  no similar reaction takes place, but with  $AlCl_3$  in  $BCl_3$  halogen exchange to  $F_3CSCCl_3$  (**7b**) is observed. – Alkylation of  $(F_3CS)_2C=S$  (**8**) with  $H_3CF/AsF_5$  yields  $[(F_3CS)_2CSCH_3]^+AsF_6^-$  (**9**), which adds a fluoride ion to give  $(F_3CS)_2(H_3CS)CF$  (**9a**). The molecular structures of  $(F_3CS)_2C=C(SCF_3)_2$  (**2**) and  $(F_3CS)_3CC(SCF_3)_3$  (**4**) have been determined by X-ray diffraction methods.

Stabile Carbenium-Ionen  $(RS)_3C^+$  mit Alkylthiosubstituenten am Carbeniumkohlenstoff sind seit den späten fünfziger Jahren bekannt<sup>[1]</sup>. Zu ihrer Darstellung werden u.a. Abstraktion von  $RS^-$  mit dem Trityl-Kation (Gl. 1)<sup>[2]</sup>, Alkylierung von Trithiocarbonat mit dem Meerwein-Salz  $(H_3C)_3O^+BF_4^-$  oder Dimethylsulfat (Gl. 2, 3)<sup>[2,3]</sup> oder auch Oxidation mit dem Nitrosyl-Kation durchgeführt (Gl. 4)<sup>[4]</sup>.

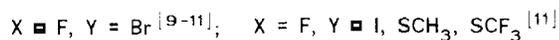
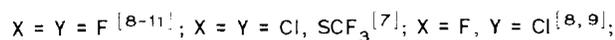
Beim Übergang von Alkylthio- zu Perfluoralkylthio-substituierten Carbenium-Ionen ändert sich deren chemischer Charakter trotz formaler Ähnlichkeit substantiell. Während  $RS$ -Reste elektronisch mit Dialkylamino-Gruppen zu vergleichen sind, werden Perfluoralkylthio-Gruppen besser durch ihre Ähnlichkeit mit den Halogenen beschrieben<sup>[5]</sup>. So wird für  $F_3CS-$  eine Gruppenelektro negativität von 2.7 gefunden<sup>[6]</sup>, ein Wert, der zwischen dem von Brom (2.8) und Iod (2.5) liegt. Deshalb muß zur Erzeugung und Untersuchung von (Perfluoralkylthio)carbenium-Ionen in supersaurem Medium gearbeitet werden. Dabei kommen sowohl protische ( $HF$ ,  $HSO_3F$ ) als auch aprotische Lösungsmittel ( $SO_2$ ,  $SO_2ClF$ ) in Frage.

Obwohl die bisher beschriebenen stabilen,  $sp^2$ -hybridisierten, fluororganischen Di- und Trithiocarbenium-Ionen auf verschiedenen Synthesewegen gebildet werden<sup>[7–11]</sup>, sind alle Teil eines gespannten Vierringsystems, mit dem gemeinsamen Strukturelement A.

Daraus ergab sich die Frage, ob die durch den Vierring vorgegebene Konformation der S-Liganden am Carbeniumkohlenstoff zu ihrer Bildung und Beständigkeit beiträgt. Deshalb haben wir Syntheseveruche zur Darstellung nicht-



cyclischer Thiocarbenium-Ionen mit Liganden vergleichbarer Elektronegativität unternommen. In der vorliegenden



Arbeit wird über Darstellung und Folgereaktionen nichtcyclischer, fluororganischer Di- und Trithiocarbenium-Ionen durch Oxidations-, Abstraktions- und Alkylierungsreaktionen berichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

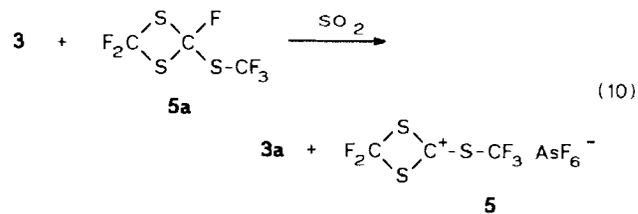
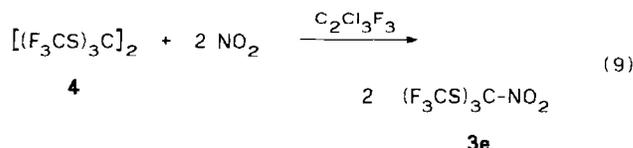
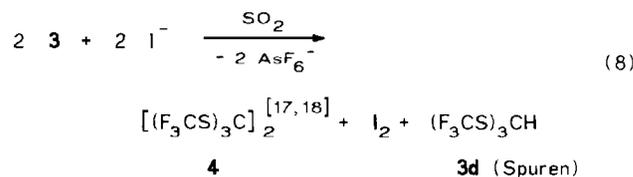
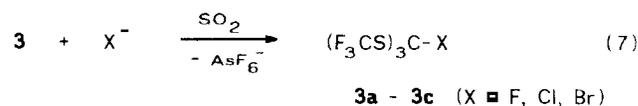
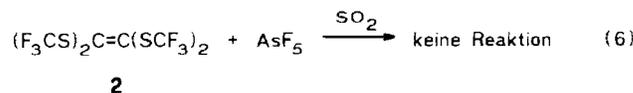
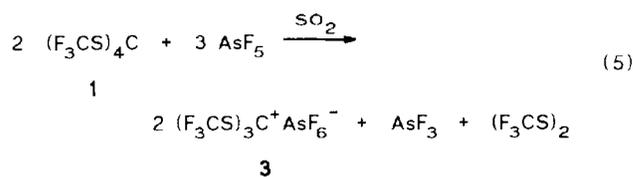
Durch Umsetzung der zu  $(\text{H}_3\text{CS})_4\text{C}$  analogen perfluorierten Verbindung Tetrakis(trifluormethylthio)methan (**1**)<sup>[12]</sup> mit dem nicht nur als Lewissäure, sondern auch als starkem Oxidationsmittel gebräuchlichen  $\text{AsF}_5$ <sup>[13-16]</sup> wird in quantitativer Ausbeute  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$  (**3**) erhalten (Gl. 5).

Eine herstellungsbedingte Verunreinigung von **1**, Tetrakis(trifluormethylthio)ethen (**2**), welches nur schwer abgetrennt werden kann<sup>[12]</sup>, reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht und kann nach Bildung von **3** wegen seiner Flüchtigkeit entfernt werden (Gl. 6).

Wie  $(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  ist **3** ein bei Abwesenheit von Nucleophilen stabiles, farbloses Salz mit Schmp. 215°C. Von den Ionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  wird **3** nucleophil angegriffen. Dabei entstehen Halogen-tris(trifluormethylthio)methane  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}-\text{X}$  (**3a-c**) als stabile, farblose Flüssigkeiten in hoher Ausbeute (Gl. 7). Mit Iodid wird keine stabile C-I-Bindung, sondern elementares Iod und Hexakis(trifluormethylthio)ethan (**4**)<sup>[17,18]</sup> gebildet (Gl. 8). Ob bei dieser Reaktion zunächst eine C-I-Bindung entsteht, oder ein Elektron direkt vom Iodid auf das Carbokation übertragen wird, ist nicht klar. Unvollständiger Feuchtigkeitsausschluß führt bei dieser Reaktion zur Bildung von Tris(trifluormethylthio)methan<sup>[12]</sup> (**3d**) als Nebenprodukt, welches bei Einsatz der leichteren Halogenide nicht nachgewiesen werden konnte. Das leicht in  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{C}$ -Radikale zerfallende **4**<sup>[18]</sup> reagiert mit Stickstoffdioxid in einer nicht einheitlich verlaufenden Reaktion zu Nitrotris(trifluormethylthio)methan (**3e**) (Gl. 9). Die Bildung eines zu **3e** strukturisomeren Nitrils ist durch das IR-Spektrum auszuschließen.

Bei der Umsetzung von **3** mit einem Überschuß an 2,2,4-Trifluor-4-(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (**5a**)<sup>[11]</sup> erweist sich **3** als die stärkere Lewissäure (Gl. 10). Die ausschließliche Bildung von **3a** und  $\text{SCF}_2\text{SC}^+\text{SCF}_3 \text{AsF}_6^-$  (**5**), trotz größtmöglicher Ähnlichkeit der nächsten Nachbarn an den Carbeniumkohlenstoffen, beweist den erheblichen Einfluß der Geometrie auf Stabilität und Elektrophilie dieser Spezies und bestätigt damit die eingangs geäußerte Vermutung.

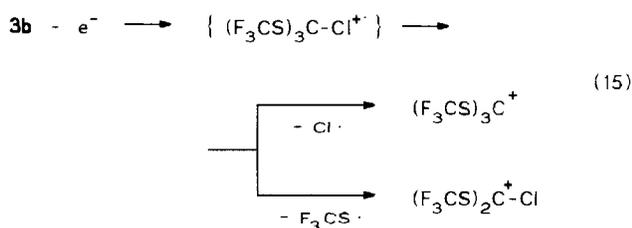
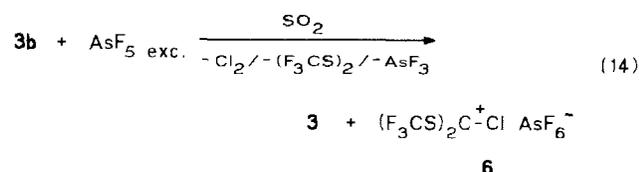
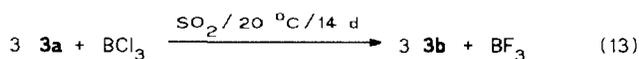
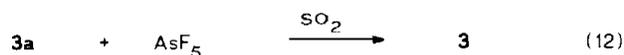
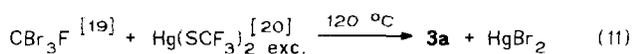
**3a** kann nicht nur nach Gl. (7), sondern auch aus  $\text{CBr}_3\text{F}$ <sup>[19]</sup> und  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ <sup>[20]</sup> direkt dargestellt werden (Gl. 11). Mit  $\text{AsF}_5$  wird es in **3** übergeführt (Gl. 12). Aus  $\text{BCl}_3$  und **3a** wird dagegen kein Salz gebildet, sondern in einer langsamen Reaktion das an den zentralen Kohlenstoff ge-



bundene Fluor gegen Chlor ausgetauscht, so daß auch zu **3b** ein alternativer Syntheseweg besteht (Gl. 13). Diese Reaktion zeigt, daß das Kation von **3** im Gegensatz zu  $(\text{H}_3\text{CS})_3\text{C}^+$  weder durch das  $\text{BF}_4^-$ , noch durch das  $\text{BCl}_4^-$ -Ion stabilisiert werden kann, da es von vergleichbarer Lewisäurestärke ist.

Das Massenspektrum von **3b** (siehe Exp. Teil) weist kein Molekül-Ion auf, dafür aber Ionen, die  $[\text{M} - \text{Cl}^+]$  und  $[\text{M} - \text{SCF}_3^+]$  zugeordnet werden können. Der Annahme, daß diese Ionen Bruchstücke des kurzlebigen Molekülradikalkations von **3b** sind, ist durch eine chemische Oxidation von **3b** mit  $\text{AsF}_5$  nachgegangen worden. Tatsächlich verläuft die Umsetzung nach Gl. (14) uneinheitlich, da neben **3** auch Chlorbis(trifluormethylthio)methylum-hexafluoroarsenat (**6**) gebildet wird.

Die ausschließliche Bildung dieser beiden Salze kann so erklärt werden, daß primär ein Radikalkation  $[(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CCl}]^+$  durch Entzug eines Elektrons mit dem Oxidationsmittel  $\text{AsF}_5$  entsteht. Dieses stabilisiert sich anschließend durch Zerfall in  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{F}_3\text{CS}^-$ -Radikale und die Kationen der gefundenen Endprodukte **3** und **6** (Gl.



15). Die gefundene Produktverteilung zeigt, daß der homolytische Bruch einer C–Cl-Bindung in  $[(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CCl}]^+$  sechsmal häufiger geschieht als der einer C–SCF<sub>3</sub>-Bindung.

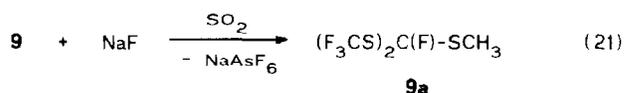
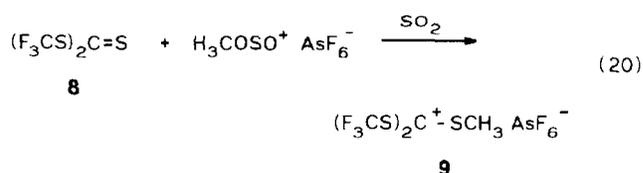
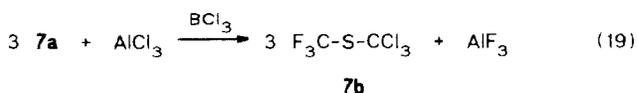
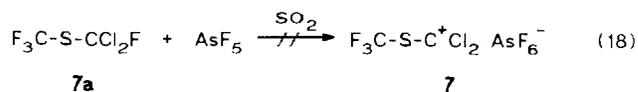
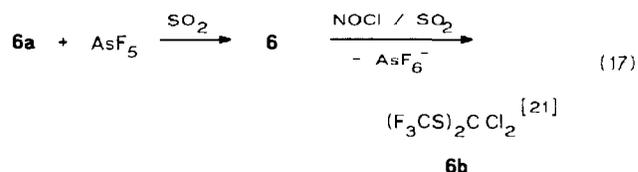
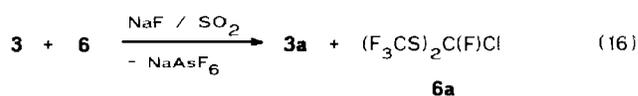
Dieser Mechanismus wird auch für die Reaktion von **1** mit AsF<sub>5</sub> (Gl. 5) angenommen, dort ist aber wegen der Identität der vier Reste des Methanderivates **1** eine Reaktionsverzweigung nicht beobachtbar.

Um **6** von **3** zu trennen, wird das Gemisch mit Natriumfluorid in die kovalenten Verbindungen **3a** und **6a** übergeführt (Gl. 16), die destillativ getrennt werden können. Aus **6a** und AsF<sub>5</sub> wird **6** als farbloses Salz vom Schmp. 150°C (Zers.) erhalten. Durch Addition von Cl<sup>–</sup> an **6** wird das auch auf anderem Weg zugängliche **6b** gebildet<sup>[21]</sup> (Gl. 17).

Um zu überprüfen, ob ein F<sub>3</sub>CSC<sup>+</sup>Cl<sub>2</sub>-Kation noch bei Raumtemperatur stabilisiert und nachgewiesen werden kann, wird F<sub>3</sub>CSCl<sub>2</sub>F (**7a**)<sup>[22,23]</sup> entsprechend **3a** und **6a** mit AsF<sub>5</sub> umgesetzt, aber kein stabiles Salz erhalten (Gl. 18). Dieses Ergebnis zeigt die Grenzen des verwendeten SO<sub>2</sub>/AsF<sub>5</sub>-Systems auf.

Ein Austausch des Fluor-Atoms der CFCl<sub>2</sub>-Gruppe in **7a** gegen ein Chlor-Atom zu Trichlor(trifluormethylthio)methan (**7b**) gelingt weder mit BCl<sub>3</sub> noch mit AlCl<sub>3</sub> alleine, wohl aber mit einer Kombination aus beiden (Gl. 19). BCl<sub>3</sub> scheint in dieser Reaktion Lösungsmittel zu sein, da katalytische Mengen wirkungslos sind. Daß die Trifluormethylgruppe von **7a** in dieser Reaktion nicht angegriffen wird, deutet auf eine unterstützende Rolle der Chlor-Liganden bei der Bildung des intermediären Carbeniumzentrums hin.

Durch Alkylierung des dem (H<sub>3</sub>CS)<sub>2</sub>C=S entsprechenden perfluorierten Bis(trifluormethyl)-trithiocarbonats (**8**)<sup>[24]</sup> mit H<sub>3</sub>COSO<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> wird das stabile Thiocarbeniumsalz  $[(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CSCH}_3]^+\text{AsF}_6^-$  (**9**) (Schmp. 165°C) erhalten (Gl. 20). Es addiert wie **3** und **6** ein Fluorid-Ion unter



Bildung von (F<sub>3</sub>CS)<sub>2</sub>C(F)SCH<sub>3</sub> (**9a**) (Gl. 21), das wie die anderen Poly(trifluormethylthio)methane farblos, thermisch aber weniger stabil und äußerst säureempfindlich ist.

Die Fluorid-Ionen-Übertragung von einem Dithietanring zu dem (F<sub>3</sub>CS)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>-Kation nach Gl. (10) zeigt, daß Vierling-Kationen im Vergleich zu nichtcyclischen Kationen leichter gebildet werden und auch stabiler sind. Umgekehrt sind nichtcyclische Kationen die eindeutig stärkeren Lewis-säuren. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu isocyclischen Vierring-Carbenium-Ionen, deren Bildung durch die zusätzliche Ringspannung beim Übergang von sp<sup>3</sup>- zur sp<sup>2</sup>-Hybridisierung erschwert wird<sup>[25]</sup>. Die Thiocarbeniumsalze **3**, **6** und **9** sind thermisch etwas weniger belastbar als die entsprechenden Salze des Dithietansystems<sup>[9,11]</sup>, wo in den Kationen zwei F<sub>3</sub>C-Gruppen durch eine F<sub>2</sub>C-Brücke ersetzt wird.

Im Vergleich zu den Trihalomethylum-Kationen X<sub>3</sub>C<sup>+</sup> (X = Cl, Br, I)<sup>[26]</sup> und auch zu (F<sub>3</sub>CS)<sub>3</sub>B<sup>[27,28]</sup>, welches isoelektronisch zum (F<sub>3</sub>CS)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>-Kation ist, sind die Ionen von **3**, **6** und **9** dagegen außerordentlich stabil, wofür keine ausreichende Erklärung gegeben werden kann. Ihre relativ einfache Synthese und Stabilität lassen jedoch Folgereaktionen und Strukturuntersuchungen aussichtsreich erscheinen, die zur Beantwortung dieser Frage beitragen können.

#### Diskussion der NMR-Spektren

Die <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die <sup>19</sup>F-Verschiebungen der neutralen F<sub>3</sub>CS-Verbin-

Tab. 1. <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-Daten von Trifluormethylthio-Molekülen und Trifluormethylthio-Ionen

Verbindung	$\delta_{F1}$	$\delta_{F2}$	$^4J_{F,F}$	$^6J_{F,F}$	$\delta_{C1}$	$\delta_{C2}$	$\delta_{C3}$	$^1J_{C1}$	$^1J_{C2}$	$^xJ_{C1F}$	$^3J_{C2F}$
F <sub>3</sub> C-S-CF <sub>3</sub>	-38.6 <sup>[29]</sup>	—	9.7 <sup>[a]</sup>	—	127.6 <sup>[30]</sup>	—	—	319 <sup>[30]</sup>	—	5 <sup>[29]</sup>	—
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>4</sub> C	-37.8	—	—	1.44 <sup>[a]</sup>	127.3	66.8	—	315.1	—	—	1.2
[(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C] <sub>2</sub>	-39.9	—	—	—	127.8	138.9	—	313.0	—	—	4.0
(F <sub>3</sub> <sup>1</sup> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C-F	-37.8	-82.2	9.3	0.65 <sup>[a]</sup>	126.8	107.4	—	314.7	335.6	2.0	2.04
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C-Cl	-39.8	—	—	0.9 <sup>[a]</sup>	126.9	76.0	—	315.0	—	—	2.0
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C-Br	-40.5	—	—	1.2 <sup>[a]</sup>	127.3	54.0	—	315.3	—	—	1.8
[(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub>	-36.9	—	—	4.1 <sup>[a]</sup>	127.7	78.1	—	313.8	—	—	—
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C-H	-42.3	—	—	0.82 <sup>[a]</sup>	128.2	46.8	—	311.3	173.4	3.8	3.1
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C-NO <sub>2</sub>	-38.5	—	—	—	126.5	53.1	—	315.8	—	—	—
(F <sub>3</sub> <sup>1</sup> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C(F)Cl	-39.0	-50.1	9.34	0.76 <sup>[a]</sup>	127.0	112.9	—	313.4	336.4	0.6	2.6
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	-41.5	—	—	1.2 <sup>[a]</sup>	127.2	85.2	—	313.7	—	—	2.5
F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> -S-CCL <sub>2</sub> F	-40.9 <sup>[22]</sup>	-21.6 <sup>[22]</sup>	8.6	—	127.3	116.2	—	312.4	338.3	—	2.8
F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> -S-CCl <sub>3</sub>	-39.5	—	—	—	127.4	91.7	—	312.8	—	—	—
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C=S	-42.0	—	—	1.0 <sup>[a]</sup>	126.7	194.4	—	313.7	—	—	2.0
(F <sub>3</sub> <sup>1</sup> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C <sup>2</sup> (F)SCH <sub>3</sub>	-38.3	-85.6	8.87	—	127.2	110.2	15.6	312.9	324	2.5	—
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	-34.2	—	—	1.1 <sup>[a]</sup>	125.2	227.1	—	325.7	—	—	—
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> -Cl	-36.4	—	—	—	125.2	231.3	—	325.6	—	1.1 <sup>[b]</sup>	2.4
(F <sub>3</sub> C <sup>1</sup> S) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> -SC <sup>3</sup> H <sub>3</sub>	-35.7	—	—	—	126.1	223.9	27.5	322.0	—	—	1.7

<sup>[a]</sup> Kopplungen aus den <sup>13</sup>C-NMR-Satelliten ermittelt. — <sup>[b]</sup> q, verzerrt.

dungen liegen alle im erwarteten Bereich von  $\delta = 40.0 \pm 2.5$ . Demgegenüber liegen die Werte für die Carbenium-Ionen bei ca. 5 ppm tieferem Feld. Die <sup>6</sup>J(F,F)-Kopplungen, die in den <sup>13</sup>C-Satelliten der meist nur aus Singulett bestehenden Hauptsignale beobachtet werden, haben Werte von ca. 1 Hz. Lediglich Hexakis(trifluormethylthio)ethan fällt mit 4.1 Hz deutlich aus dieser Reihe heraus. Sicher ist, daß es sich bei dieser Kopplung nicht um eine Raumkopplung handelt, da die pseudo-oktaedrische Anordnung der F<sub>3</sub>CS-Gruppen (siehe unten) dann eine höhere Multiplizität als die gefundene Septettaufspaltung aufweisen würde. Die <sup>13</sup>C-Verschiebung der F<sub>3</sub>CS-Gruppen bewegt sich mit  $\delta = 126.7 \pm 1.5$  in sehr engen Grenzen. Dagegen sind die <sup>1</sup>J(C,F)-Kopplungen in den Kationen mit ca. 325 Hz im Vergleich zu denen der neutralen Verbindungen signifikant erhöht. Die größte Varianz wird in den chemischen Verschiebungen der zentralen Kohlenstoff-Atome gefunden. Bei den kovalenten Verbindungen spiegeln deren  $\delta$ -Werte näherungsweise die Elektronegativität der umgebenden Liganden wider. Dagegen sind die zentralen Carbeniumkohlenstoff-Atome im Vergleich mit den Edukten, aus denen sie durch Fluorid-Ionen-Abstraktion hervorgegangen sind, um mehr als 110 ppm entschirmt.

#### Molekülstrukturen von 2 und 4

Von 2 und 4 wurden Tieftemperatur-Kristallstrukturanalysen ausgeführt, wobei ein brauchbarer Kristall von 2 durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren<sup>[31]</sup> in einer Glaskapillare mit Hilfe eines Infrarot-Lasers bei 200 K direkt auf dem Diffraktometer erzeugt wurde. Weitere Einzelheiten zu beiden Kristallstrukturanalysen sind Tab. 2 zu entnehmen. Beide Verbindungen zeichnen sich durch kristallographisch bedingte Inversionszentren aus. Wie die Winkelsumme an Cl ausweist, ist 2 (Abb. 1) am Csp<sup>2</sup>-Atom exakt planar. Die zentrale C=C-Bindung entspricht mit 1.339(7) Å dem Erwartungswert. Die S-C-Bindungsabstände sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit 1.795(4) und 1.804(4) Å identisch. Die Konformation des Moleküls mit Trifluormethylthio-Gruppen oberhalb und unterhalb der Doppelbindungsebene ergibt sich, wie auch die vergleichbaren Torsionswinkel ausweisen, analog zu der des Tetrakis(methylthio)ethens<sup>[32]</sup>.

Die Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von 4 ergab ebenfalls ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum und damit die Molekülsymmetrie  $\bar{1}$  (Ci). Unter dieser Annahme liegt bereits eine Elektronenbeugungsuntersu-

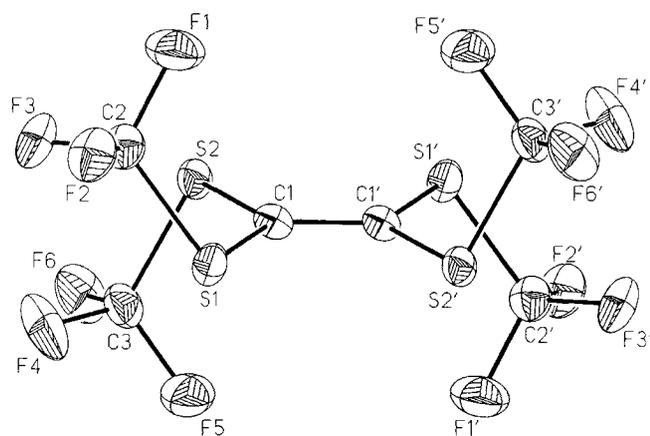


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(F_3CS)_2C=C(SCF_3)_2$  (**2**). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: S(1)–C(1) 1.758(3), S(1)–C(2) 1.795(4), S(2)–C(1) 1.791(4), S(2)–C(3) 1.804(4), C(1)–C(1') 1.339(7); C(1)–S(1)–C(2) 98.8(2), C(1)–S(2)–C(3) 99.2(2), S(1)–C(1)–S(2) 121.5(2), S(1)–C(1)–C(1') 118.5(4), S(2)–C(1)–C(1') 120.0(3), S(1)–C(2)–F(1) 114.1(3), S(1)–C(2)–F(2) 104.9(3), S(1)–C(2)–F(3) 115.4(3), S(2)–C(3)–F(4) 113.8(3), S(2)–C(3)–F(5) 113.4(3), S(2)–C(3)–F(6) 105.8(3)

Tab. 2. Experimentelle Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2** und **4**<sup>[a]</sup>

	<b>2</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> F <sub>18</sub> S <sub>6</sub>
Molmasse	428.3	630.44
Kristallgröße, mm	zylindrisch, 0.30 (Durchmesser)	0.25 x 0.28 x 0.42
a, Å	8.012(4)	7.334(1)
b, Å	7.846(4)	9.716(1)
c, Å	10.461(4)	13.074(2)
β, °	90.99(3)	90.16(1)
V, Å <sup>3</sup>	658.1	931.6
D <sub>ber</sub> , g · cm <sup>-3</sup>	2.161	2.25
μ, cm <sup>-1</sup>	8.60	8.71
F(000), e	416	612
Z	2	2
Temperatur, K	120	100
Raumgruppe [Nr.]	P2 <sub>1</sub> /c [14]	P2 <sub>1</sub> /n [14]
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	Enraf-Nonius CAD4
Mo-Kα Strahlung, λ, Å	0.71069	0.71069
gemessene Reflexe	2092 (2θ <sub>max</sub> 60°)	7769 (±h, ±k, ±l)
R <sub>av</sub>	0.041	0.03
unabhängige Reflexe	1818	3801
beobachtete Reflexe	1638 (F <sub>0</sub> ≥ 4σ (F))	3370 (I > 2σ (I))
verfeinerte Parameter	100	145
R	0.063	0.023
R <sub>w</sub> (w = 1/σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> ))	0.082	0.031
max. Restelektronendichte, e Å <sup>-3</sup>	0.85	0.39

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400561 (**2**) und -57630 (**4**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

chung<sup>[33]</sup> vor, deren Ergebnisse nunmehr auch für die Geometrie dieses Moleküls im Kristallverband bestätigt werden konnten (Abb. 2). Die zentrale Csp<sup>3</sup>–Csp<sup>3</sup>-Bindung ist mit

1.592(1) Å sehr stark aufgeweitet. Entsprechend weicht auch die Geometrie dieses Kohlenstoffatoms stark vom idealen Tetraeder ab. Während die Winkel zwischen den F<sub>3</sub>CS-Gruppen an diesem Atom zu 113.8° mitteln, betragen die entsprechenden Winkel unter Einschluß der zentralen C–C-Bindung 104.7° und weisen somit auf eine starke Pyramidalisierung dieser Kohlenstoffatome hin. Die C–S–C-Winkel betragen gemittelt 106.3°, dagegen lassen sich die S–C–F-Winkel aller F<sub>3</sub>CS-Gruppen in jeweils zwei zu 114.5° und einen Winkel 103.5° klassifizieren. Die F–C–F-Winkel sind jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen mit 107.9(3)° wie auch die C–F-Bindungsabstände [1.330(6) Å] einheitlich. Interessant ist ein Vergleich dieser Werte mit denjenigen der Elektronenbeugungsuntersuchung. Während der Abstand für die zentrale C–C-Bindung im festen Zustand deutlich länger, jedoch noch innerhalb der Toleranzgrenzen (0.03 Å) gefunden wurde, sind die S–C–S-Winkel identisch. Die zentralen C–S-Abstände erscheinen hier leicht verkürzt, während die F<sub>3</sub>CS-Abstände nahezu gleich sind. Unterschiedliche S–C–F-Winkel mitteln sich in der Elektronenbeugungsanalyse aus. Die Beobachtung unterschiedlicher S–C–F-Winkel bei gleichbleibenden C–S- und C–F-Abständen kann nicht auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden, hiermit sind jedoch unterschiedliche S–F-Wechselwirkungen (jeweils zwei intramolekulare S–F-Abstände um 2.66 Å und ein Wert um 2.5 Å) bei nahezu gleichen intramolekularen S–S-Abständen (3.085–3.095 Å) erklärbar. Da sich diese Werte auch auf die S–S-Abstände zwischen beiden über das In-

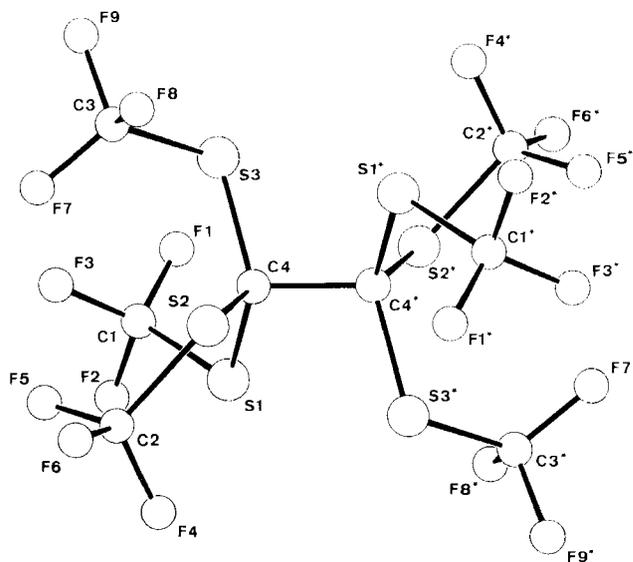


Abb. 2. Molekülstruktur von  $(F_3CS)_3C-C(SCF_3)_3$  (**4**): Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: S(1)–C(1) 1.820(1), S(1)–C(4) 1.847(1), S(2)–C(2) 1.820(1), S(2)–C(4) 1.846(1), S(3)–C(3) 1.822(1), S(3)–C(4) 1.843(1), C(4)–C(4)\* 1.592(1); C(4)–S(1)–C(1) 106.7(1), C(4)–S(2)–C(2) 106.3(1), C(4)–S(3)–C(3) 105.9(1), F(3)–C(1)–S(1) 115.1(1), F(2)–C(1)–S(1) 103.3(1), F(1)–C(1)–S(1) 114.4(1), F(6)–C(2)–S(2) 103.7(1), F(5)–C(2)–S(2) 115.0(1), F(4)–C(2)–S(2) 113.6(1), F(9)–C(3)–S(3) 103.6(1), F(8)–C(3)–S(3) 114.4(1), F(7)–C(3)–S(3) 114.6(1), C(4)\*–C(4)–S(3) 104.8(1), C(4)\*–C(4)–S(2) 104.7(1), C(4)\*–C(4)–S(1) 104.6(1), S(3)–C(4)–S(2) 113.6(1), S(3)–C(4)–S(1) 113.9(1), S(2)–C(4)–S(1) 113.9(1)

versionszentrum verknüpften Molekülhälften beziehen, dürften diese intramolekularen nicht-bindenden Wechselwirkungen, wie auch in Hexakis(phenylthio)ethan (C–C: 1.59 Å)<sup>[34]</sup>, die Ursache für die starke Aufweitung der zentralen C–C-Bindung sein.

Ein Teil dieser Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen ausgeführt. A. W. dankt der *Universität Bremen* für die erhaltene Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Glas- bzw. Metallgefäßen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Flüchtige Produkte und Lösungsmittel wurden i. Vak. übergeführt, Festkörper in einer Glovebox bearbeitet. – Raman: Bruker FRA 106 in Verbindung mit IFS 66, NdYAG-Laser,  $\lambda = 1064$  nm. – IR: Gas oder KBr/Nujol-Verreibung, Nicolet-DX 55 FT. – NMR: Bruker AC80 oder WH 360, kovalente Verbindungen wurden als 20–40proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  mit  $\text{CFCl}_3$  als internem  $^{19}\text{F}$ -Standard,  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektren der Salze als 10–20proz. Lösungen in  $\text{SO}_2$  mit der Inner-Tube-Methode und äußerer Standard- und Locksubstanz und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ohne Lock vermessen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf TMS umgerechnet. – MS: Varian MAT CH7A oder Finnigan MAT 8222, 70 eV. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

$\text{AsF}_5$  wurde aus  $\text{AsF}_3$  und  $\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  aus  $\text{NaF}$  und Dimethylsulfat in Sulfolan dargestellt. Die Darstellung von **1**, **3d**<sup>[12]</sup>, **5a**<sup>[11]</sup>, **7a**<sup>[22]</sup>, **8**<sup>[24]</sup>,  $\text{CBr}_3\text{F}$ <sup>[19]</sup>,  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ <sup>[20]</sup> und  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{S}$ <sup>[22]</sup> erfolgte nach Literaturvorschriften.

*Tris(trifluormethylthio)methylum-hexafluoroarsenat (3)*: In ein Carius-Rohr mit Teflonventil werden zu 4.6 g (11 mmol) **1** und 3.1 g (14 mmol)  $\text{AsF}_5$  ca. 15 g  $\text{SO}_2$  kondensiert. Beim Auftauen setzt wenig über  $0^\circ\text{C}$  Reaktion ein, erkenntlich an einer leichten Grünfärbung der klaren Lösung. Unmittelbar danach fällt ein voluminöser, farblos Niederschlag aus, der noch einige h bei Raumtemp. gerührt wird. Nach Entfernen von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{AsF}_5$  und der flüchtigen Nebenprodukte i. Vak. bleiben 5.6 g eines farblosen, nichtflüchtigen Feststoffes zurück. Schmp.  $215^\circ\text{C}$  (Sublim.); Ausb. quantitativ. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1343$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1226 vs, 1207 vs, 1080 vs, 974 w, 936 s, 757 s, 702 vs, 578 w, 561 m, 548 m, 478 m. –  $\text{C}_4\text{AsF}_{15}\text{S}_3$  (504.1): ber. C 9.53, As 14.86, S 19.08; gef. C 9.57, As 14.75, S 19.19.

*Tetrakis(trifluormethylthio)ethen (2)*: 14.1 g einer Mischung aus ca. 75% **2** und 25% **1** (NMR-spektroskopisch) werden, nach der für **3** aus **1** gegebenen Vorschrift, mit 3.5 g (20.6 mmol)  $\text{AsF}_5$  umgesetzt. Nach fraktionierender Kondensation i. Vak. ( $-20$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) werden 4.6 g Rückstand und 9.8 g **2** als farblos, kristalliner Feststoff in der  $-20^\circ\text{C}$ -Falle erhalten. – IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1282$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1186 vs, 1101 vs, 966 m, 852 w, 760 m, 484 w. – Raman (Flüssigk.):  $\tilde{\nu} = 1455$   $\text{cm}^{-1}$  s, 967 w, 761 vs, 567 vw, 468 s, 335 w, 267 s, 242 m, 183 m, 117 m.

*Darstellung von 3 aus 3a*: Nach der für **3** angegebenen Vorschrift werden aus 4.9 g (14.7 mmol) **3a** und 2.5 g (14.7 mmol)  $\text{AsF}_5$  7.2 g (97.3%) **3** erhalten.

*Fluortris(trifluormethylthio)methan (3a)*: In ein Cariusrohr mit Teflonventil werden zu 4.6 g (9 mmol) **3** und 0.9 g (21 mmol)  $\text{NaF}$  ca. 15 g  $\text{SO}_2$  kondensiert. Es wird 2 d bei Raumtemp. gerührt, dann fraktionierend kondensiert ( $-78$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). In der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle verbleiben 2.4 g **3a** (79%) als farblose Flüssigkeit. – IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1206$   $\text{cm}^{-1}$  s, 1182 s, 1132 m, 1106 vs, 819 m, 760 m, 406 m. – MS,  $m/z$  (%): 233 [ $\text{M} - \text{F}_3\text{CS}$ ]<sup>+</sup> (80), 215 (5), 202 (4), 151 (8), 145 (15), 76 (5), 69 (100), 63 (53). –  $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{S}_3$  (334.2): ber. C 14.37, F 56.85, S 28.78; gef. C 14.23, F 56.6, S 28.69.

*Chlortris(trifluormethylthio)methan (3b)*: Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden aus 37.4 g (74.2 mmol) **3** und 5.7 g (87 mmol)  $\text{NOCl}$  25.1 g (96.5%) **3b** als farblose Flüssigkeit erhalten. – IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1231$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1190 vs, 1106 vs, 813 w, 760 m, 725 w, 474 w. – MS,  $m/z$  (%): 315 [ $\text{M} - \text{Cl}^+$ ] (10), 251 (38), 249 (79), 246 (20), 145 (86), 79 (30), 76 (41), 69 (100). –  $\text{C}_4\text{ClF}_9\text{S}_3$  (350.7): ber. Cl 10.11, S 27.43; gef. Cl 10.36, S 26.83.

*Bromtris(trifluormethylthio)methan (3c)*: Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden aus 0.9 g (1.8 mmol) **3** und 1.4 g (12 mmol)  $\text{KBr}$  0.6 g (84%) **3c** erhalten. – IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1190$   $\text{cm}^{-1}$  s, 1123 m, 1106 vs, 817 w, 759 m, 680 w. – MS,  $m/z$  (%): 246 (18), 215 (8), 150/148 (3), 145 (100), 76 (53), 69 (97). –  $\text{C}_4\text{BrF}_9\text{S}_3$  (395.1): ber. C 12.16, Br 20.22; gef. C 12.28, Br 20.51.

*Hexakis(trifluormethylthio)ethan (4)*: Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden 4.1 g (8.1 mmol) **3** und 2.4 g (15 mmol)  $\text{KI}$  eingesetzt. In der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle verbleiben Spuren  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CH}$ <sup>[12]</sup> und 0.5 g  $\text{I}_2$ . Sublimation des Rückstands bei  $60^\circ\text{C}$  i. Vak. ergibt 2.2 g (86%) **4**. – Raman (Feststoff):  $\tilde{\nu} = 1170$   $\text{cm}^{-1}$  vw, 839 m, 761 vs, 556 m, 480 s, 441 s, 377 m, 330 m, 254 s, 230 s, 160 m, 142 m, 129 m. Die spektroskopischen Daten von  $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{CH}$  sind identisch mit einer nach Lit.<sup>[12]</sup> dargestellten Probe. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4.1$  (s, 1 H, CH).

*Nitrotris(trifluormethylthio)methan (3e) aus 4 und  $\text{NO}_2$* : In ein 20-ml-Carius-Rohr mit Teflonventil werden zu 0.27 g (0.43 mmol) **4**, 80 mg (1.7 mmol)  $\text{NO}_2$  und 3 g Frigen 113 kondensiert. Es wird 16 h bei Raumtemp. gerührt, dann der flüchtige Inhalt i. Vak. entfernt und die Mischung anschließend bei Raumtemp. eingengt. Als flüssiger Rückstand verbleiben 0.14 g farbloses **3e** (45%). – IR (Flüssigkeit):  $\tilde{\nu} = 1753$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1600 s, 1550 w, 1390 w, 1317 s, 1280 m, 1179 vs, 1087 vs, 1040 w, 971 s, 899 m, 832 m, 791 w, 761 s, 597 w. – MS,  $m/z$  (%): 315 (32), 202 (19), 145 (22), 129 (92), 101 (18), 69 (100), 30 (18). –  $\text{C}_4\text{F}_9\text{NO}_2\text{S}_3$  (316.2): ber. C 13.30, N 3.88, S 26.63; gef. C 12.9, N 3.3, S 25.6.

*3a und 5 aus 3 und 5a*: Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden aus 1.4 g (2.8 mmol) **3** und 0.9 g (3.7 mmol) **5a** 0.9 g (79%) **5** als Rückstand erhalten. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Rückstands enthält keine Hinweise auf **3**. Unter den flüchtigen Produkten wird **3a**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

*3a aus  $\text{CBr}_3\text{F}$  und  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$* : In einen 300-ml-Monel-Zylinder werden zu 111.8 g (277.6 mmol)  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$  51.0 g (180 mmol)  $\text{CBr}_3\text{F}$  kondensiert, und es wird 12 h auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmt. Fraktionierende Kondensation i. Vak. ( $-78$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) ergibt das Rohprodukt in der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle. Zur Abtrennung von **8** wird  $\text{Cl}_2$  zugegeben und erneut fraktioniert ( $-20$ ,  $-60$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). In der  $-60^\circ\text{C}$ -Falle verbleiben 28.7 g (48%) **3a**.

*3b aus 3a und  $\text{BCl}_3$* : In ein Cariusrohr mit Teflonventil werden 2.0 g (6.0 mmol) **3a**, 0.9 g (8 mmol)  $\text{BCl}_3$  und ca. 10 g  $\text{SO}_2$  kondensiert. Nach dem Auftauen wird 14 d bei Raumtemp. belassen. Fraktionierende Kondensation i. Vak. ( $-78$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) ergibt 2.0 g farblose Flüssigkeit in der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt einen ca. 90proz. Umsatz zu **3b**.

*Chlorfluorbis(trifluormethylthio)methan (6a)*: Nach der für **3** aus **1** gegebenen Vorschrift werden aus 25.1 g (71 mmol) **3b** und 18.2 g (107 mmol)  $\text{AsF}_5$  26.6 g eines farblosen, nichtflüchtigen Feststoffes erhalten. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt eine Zusammensetzung von ca. 67% **3** und 33% **6**. Nach Zugabe von 2.6 g (62 mmol)  $\text{NaF}$  und ca. 60 g  $\text{SO}_2$  wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Fraktionierende Kondensation i. Vak. ( $-78$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) ergibt 14.1 g eines fest-flüssigen Gemisches von **3a** und **6a** in der  $-78^\circ\text{C}$ -Falle. Durch fraktionierende Destillation werden daraus 3.5 g (18% bez. auf **3b**) **6a** erhalten. Sdp.  $35^\circ\text{C}/130$  mbar. – IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1235$   $\text{cm}^{-1}$  w, 1199 vs, 1185 vs, 1130 s, 1113 vs.

1049 w, 1027 w, 836 m, 809 m, 763 m. – MS, *m/z* (%): 233 [M – Cl<sup>+</sup>] (10), 169/167 (100), 145 (8), 79 (6), 69 (98), 63 (49). – C<sub>3</sub>ClF<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (268.6): ber. Cl 13.20, S 23.87; gef. Cl 13.06, S 24.52.

*Chlorbis(trifluormethylthio)methylum-hexafluoroarsenat* (**6**): Nach der für **3a** aus **1** gegebenen Vorschrift werden aus 1.7 g (6.0 mmol) **6a** und 1.2 g (7.0 mmol) AsF<sub>5</sub> 2.7 g (98%) **6** erhalten, Schmp. 150°C (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1329 cm<sup>-1</sup> w, 1314 w, 1232 vs, 1208 vs, 1105 vs, 989 vs, 951 s, 822 w, 758 s, 697 vs. – C<sub>3</sub>AsClF<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (438.5): ber. C 8.22, As 17.09; gef. C 8.12, As 17.44.

*Dichlorbis(trifluormethylthio)methan* (**6b**): Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden aus 1.7 g (4.0 mmol) **6** und 0.3 g (5 mmol) NOCl 1.0 g (90%) **6b** erhalten. Die Identifizierung erfolgt durch <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (siehe Tab. 1).

*Trichlor(trifluormethylthio)methan* (**7b**): In ein Cariusrohr mit Teflonventil werden zu 1.0 g (7.0 mmol) AlCl<sub>3</sub> 2.5 g (12 mmol) F<sub>3</sub>CSCCl<sub>2</sub>F (**7a**) und 1.0 g BCl<sub>3</sub> kondensiert, und es wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Fraktionierende Kondensation i.Vak. (–78, –196, –196°C) ergibt 2.5 g Rohprodukt in der –78°C-Falle. Nach erneuter Fraktionierung (–50, –196, –196°C) verbleiben 2.2 g **7b** (81%) in der –50°C-Falle, Schmp. –82°C. – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  = 1183 cm<sup>-1</sup> vs, 1120 vs, 811 m, 771 s, 474 w. – MS, *m/z* (%): 218 (7), 215 (3), 183 (95), 117 (100), 114 (15), 101 (8), 82 (27), 79 (72), 69 (62), 47 (18). – C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S (219.4): ber. C 10.95, Cl 48.47, S 14.61; gef. C 10.8, Cl 48.4, S 16.0.

*(Methylthio)bis(trifluormethylthio)methylum-hexafluoroarsenat* (**9**): In ein Carius-Rohr mit Teflonventil werden 2.5 g (10 mmol) **8**, 0.5 g (15 mmol) CH<sub>3</sub>F, 1.9 g (11 mmol) AsF<sub>5</sub> und ca. 20 g SO<sub>2</sub> kondensiert. Nach Erwärmung auf –20°C und Entfärbung der Lösung wird der flüchtige Falleneinhalt i.Vak. entfernt. Es bleiben 4.6 g eines farblosen, nichtflüchtigen Feststoffes zurück, Schmp. 165°C (Zers.); Ausb. quantitativ. – IR (Nujol/Kel-F):  $\tilde{\nu}$  = 3022 cm<sup>-1</sup> w, 2931 w, 1427 w, 1413 w, 1375 w, 1343 w, 1320 m, 1223 s, 1179 s, 1106 vs, 1091 vs, 1009 m, 989 m, 948 w, 919 s, 760 s, 696 vs, 570 w, 561 w, 547 w, 482 w, 459 w. – <sup>1</sup>H-NMR [SO<sub>2</sub>,  $\delta$ (CD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CN)] = 2.0 ext.]:  $\delta$  = 3.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, Halbwertsbreite = 1.5 Hz), <sup>1</sup>J(H,C) = 149, <sup>3</sup>J(H,C) = 6.9 Hz. – C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>AsF<sub>12</sub>S<sub>3</sub> (450.2): ber. C 10.67, H 0.67, As 16.64; gef. C 10.59, H 0.83, As 16.68.

*Fluor(methylthio)bis(trifluormethylthio)methan* (**9a**): Nach der für **3a** aus **3** gegebenen Vorschrift werden aus 2.9 g (6.0 mmol) **9** und 0.8 g (19 mmol) NaF 1.3 g (4.6 mmol, 72%) **9a** als farblose Flüssigkeit erhalten. – IR (Gas):  $\tilde{\nu}$  = 2944 cm<sup>-1</sup> w, 1746 w, 1679 w, 1443 w, 1430 w, 1323 w, 1305 w, 1230 w, 1190 s, 1181 s, 1125 s, 1107 vs, 1012 w, 971 w, 850 m, 800 m, 760 m. – <sup>1</sup>H-NMR [ $\delta$ (CHCl<sub>3</sub>) = 7.25 int.]:  $\delta$  = 2.59 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), <sup>4</sup>J(H,F) = 1.2, <sup>1</sup>J(H,C) = 142.7 Hz. – C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>S<sub>3</sub> (280.2): ber. C 17.14, H 1.08, S 34.32; gef. C 17.97, H 1.17, S 35.97.

\* Herrn Prof. Dr. W. Sawodny zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] L. Soder, R. Witzinger, *Helv. Chem. Acta* **1959**, *42*, 1733–1737.  
 [2] W. P. Tucker, G. L. Roof, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *29*, 2747–2750.  
 [3] R. Gompper, E. Kutter, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1365–1373.  
 [4] M. P. Doyle, D. M. Hedstrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 643–644.  
 [5] A. Haas, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1577–1590.  
 [6] A. Blaschette, A. Haas, W. Klug, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 1089–1097.  
 [7] A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 429–433.  
 [8] A. Waterfeld, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 5–6.  
 [9] A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4997–5005.  
 [10] J. Antel, K. Harms, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 5006–5008.  
 [11] A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1635–1640.  
 [12] J. F. Harris, Jr., *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2063–2074.  
 [13] R. J. Gillespie, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1333–1334.  
 [14] P. J. Russo, M. M. Labes, G. E. Kemmerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 701–702.  
 [15] A. Haas, K. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4631–4632.  
 [16] A. Haas, K. Schlosser, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6282–6284.  
 [17] M. Hellmann, E. Peters, W. J. Pummer, L. A. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5654–5656.  
 [18] E. H. Man, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3575–3577.  
 [19] G. Dahms, G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ztg.* **1974**, *98*, 109–110.  
 [20] A. Haas, D. Y. Oh, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 77–82.  
 [21] E. Benseler, A. Haas, *J. Chromatogr. Sci.* **1970**, *8*, 727–730.  
 [22] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3871–3880.  
 [23] H. C. Brown, M. Borkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1894–1902.  
 [24] G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8020–8021.  
 [25] M. L. Denniston, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 651–653.  
 [26] A. Haas, M. Häberlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 20–26.  
 [27] R. A. De Marco, W. B. Fox, W. B. Moniz, S. A. Soika, *J. Magn. Reson.* **1975**, *18*, 522–526.  
 [28] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1347–1356.  
 [29] R. Boese, M. Nussbaumer, *In situ Crystallization Technique in Organic Crystal Chemistry*, IUCr Crystallographic Symposia, Bd. 6 (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, England, im Druck.  
 [30] R. C. Collins, R. E. Davis, *Acta Crystallogr., Sec. B* **1978**, *34*, 283–285.  
 [31] H. Oberhammer, A. Haas, K. Schlosser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1075–1077.  
 [32] G. Roelofsen, J. A. Kanters, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 253–262.

[269/93]