

Perfluororganochalkogeno-ketene. III*. Bis(pentafluorphenylsulfanyl)keten $(C_6F_5S)_2C=C=O$; Synthesen und Charakterisierung

Alois Haas[†], Hans-Walter Praas und Godehard Radau

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum (Deutschland)

(Eingegangen den 30. März 1993; akzeptiert den 9. Juni 1993)

Abstract

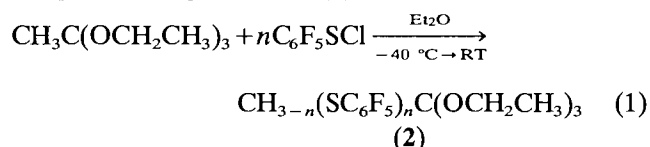
Bis(pentafluorphenylsulfanyl)ketene (**1**) may be prepared in good yield by the dehydration of the corresponding substituted acetic acid $(C_6F_5S)_2CHC(O)OH$ (**4b**) with P_4O_{10} or by the reaction of C_6F_5SCl with Ag_2CCO . The starting material **4b** is prepared from $CH_3C(OCH_2CH_3)_3$ and C_6F_5SCl . Acidolysis of the C_6F_5S -substituted orthoesters **2** provided the ethyl esters $CH_3-n(SC_6F_5)_nC(O)OCH_2CH_3$ (**3**) and acetic acids $CH_3-n(SC_6F_5)_nC(O)OH$ (**4**).

Zusammenfassung

Bis(pentafluorphenylsulfanyl)keten (**1**) wird in guten Ausbeuten durch Dehydratation mit P_4O_{10} der entsprechend substituierten Essigsäure $(C_6F_5S)_2CHC(O)OH$ (**4b**) oder durch Umsetzung von C_6F_5SCl mit Ag_2CCO dargestellt. Die Ausgangsverbindung **4b** wird aus $CH_3C(OCH_2CH_3)_3$ und C_6F_5SCl synthetisiert. Acidolyse der C_6F_5S -substituierten Orthoester (**2**) liefert die Ethylester $CH_3-n(SC_6F_5)_nC(O)CH_2CH_3$ (**3**) und die Essigsäuren $CH_3-n(SC_6F_5)_nC(O)OH$ (**4**).

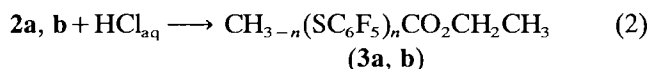
Ergebnisse und Diskussion

Die für die Darstellung der Bis(trifluormethylchalkogenyl)ketene [1] benutzten Verfahren können auch zur Synthese des Bis(pentafluorphenylsulfanyl)ketens (**1**) und die dafür notwendigen Vorstufen herangezogen werden. Die zur Herstellung von **1** benötigte Vorstufe 1,1,1-Triethoxy-2,2-bis(pentafluorphenylsulfanyl)ethan (**2b**) läßt sich durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen C_6F_5SCl und $CH_3C(OC_2H_5)_3$ in Ether bei $-40^\circ C$ in guten Ausbeuten erhalten. Setzt man die Reaktanden analog im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man 1,1,1-Triethoxy-2-(pentafluorphenylsulfanyl)ethan (**2a**) nahezu quantitativ gemäß Gl. (1).

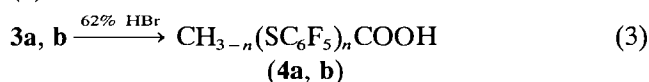


| | | |
|----------|----------|----------|
| n | 1 | 2 |
| 2 | a | b |

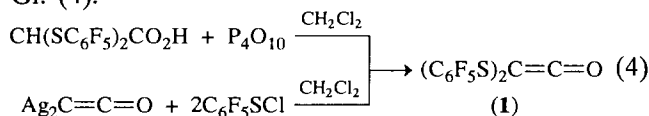
Durch Behandlung der Orthoester **2a, b** mit 10 proz. HCl bilden sich die entsprechend substituierten Ethylester **3a, b** gemäß Gl. (2).



Dieses Verfahren ist den literaturbekannten Umsetzungen von α -Halogenessigsäureethylestern [3, 4] bzw. Ethyldiazoacetat [5] mit C_6F_5SH – sowohl im Hinblick auf die Ausbeute als auch auf die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches – überlegen. Die vollständige Verseifung erfolgt durch Schütteln von **3a, b** mit 62 proz. HBr bzw. 50 proz. H_2SO_4 zu **4a, b** gemäß Gl. (3).



Die Dehydratisierung von **4b** mit P_4O_{10} in CH_2Cl_2 bei $100^\circ C$ führt in mäßiger Ausbeute (48%) zu **1** nach Gl. (4).

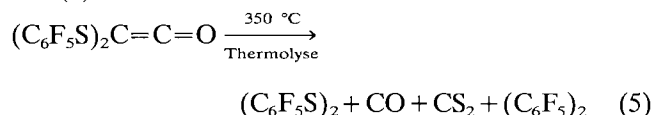


Versuche, die Ausbeuten an **1** durch Weglassen des Lösungsmittels, Temperaturerhöhung bzw. Verlänge-

*Für Mitteilungen I und II, siehe Lit. 1 und 2.

[†]Autor für Korrespondenz.

zung der Reaktionszeit zu steigern, erbrachte lediglich Zersetzung zu $C_6F_5SSC_6F_5$. So war es auch nicht verwunderlich, daß die Thermolyse von **1** bei 350 °C nicht wie im Falle des $(CF_3S)_2C=C\equiv O$ verlief [1], das ein [2+2]Cycloadditionsprodukt bildete, sondern sich hauptsächlich zu $C_6F_5SSC_6F_5$ und CO zersetzte gemäß Gl. (5).



Zusätzlich entstehen geringere Mengen an CS_2 und $(C_6F_5)_2$. In noch geringerer Ausbeute (27%) entsteht **1** bei der Umsetzung von $Ag_2C=C=O$ mit C_6F_5SCl in CH_2Cl_2 . Es stellt einen stark hydrolyseempfindlichen, niedrig schmelzenden Feststoff dar.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen werden unter Argon (99,994%, über P_4O_{10} bzw. Molsieb getrocknet) bzw. in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen gehandhabt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch i. Vak. ausgeheizt. IR: Bruker JFS 85 FT ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), Gase in einer 10-cm-Glasküvette mit KBr-Fenstern. Flüssigkeiten als Film zwischen KBr-Platten und Feststoffe als KBr-Preßling. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. NMR: Bruker WP 80 (1H und ^{19}F), AM 100 PFT (1H), WM 250-Spektrometer (hochaufgelöste sowie heteronukleare Spektren); AM 400 PFT (^{13}C , spezielle Relaxationsprobleme, quart. C-Atome); wenn nicht anders angegeben, diente $CDCl_3$ als Lock; Standards: 1H , ^{13}C : TMS; ^{13}C : $CDCl_3$, $\delta=77.0$ ppm; ^{19}F : $CFCl_3$; positiver δ -Wert bedeutet Tieffeldverschiebung. MS: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100 μA . Elementaranalysen: Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel: Carlo-Erba-Elementaranalyser, Modell 1106; als Verbrennungshilfe wurde teilweise V_2O_5 zugesetzt.

Die Ausgangsverbindungen C_6F_5SCl [6] und $Ag_2C=C=O$ [1, 7] (**Explosionsgefahr!**) werden nach bekannten, teils modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

Bis(pentafluorphenylsulfanyl)keten (I)

Methode a

In einem ausgeheizten 30 ml Carius-Rohr mit Young-Ventil und Magnetrührstab werden unter Argon 0,45 g (1,58 mmol) P_4O_{10} und 0,15 g (0,33 mmol) Bis(pentafluorphenylsulfanyl)essigsäure (**4b**) in 3 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Die Reaktionsmischung wird entgast und i. Vak. 30 Min. auf 100 °C erhitzt. Nach Abtrennung der Flüssigphase durch Filtration über eine G3-Umkehrfritte vom anhaftenden P_4O_{10} und Ein-

dampfen des Filtrats am Rotationsverdampfer bleibt ein schwachgelb gefärbter, zerfließlicher Feststoff zurück. Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation (10^{-3} Torr) bei 40 °C. Ausb.: 70 mg (48%).

Methode b

Die aus einem 100 ml Dreihalskolben, 5 ml Tropftrichter, Intensivkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Trockenrohr und einem Gaseinleitungsrohr, das bis kurz oberhalb des Flüssigkeitsspiegels reicht, bestehende Apparatur wird sorgfältig ausgeheizt. Hierin wird eine Suspension von 1,15 g (4,5 mmol) Ag_2CCO in 15 ml trockenem CH_2Cl_2 unter Argon vorgelegt und unter Rühren auf -40 °C gekühlt. C_6F_5SCl (2,1 g, 9 mmol), gelöst in 2 ml trockenem CH_2Cl_2 , werden bei konstantem Argonstrom innerhalb von 10 Min. zugetropft. Nach ungefähr der Hälfte der Zugabe wird die Kühlung entfernt, schnell auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend innerhalb von 1 Min. der verbleibende Rest zugetropft. Nach 30 Min. zeigt eine Entfärbung der Reaktionslösung sowie die Ausflockung von $AgCl$ das Ende der Reaktion an. Anschließend werden weitere 30 Min. bei 0 °C gerührt und die Lösung durch eine gekühlte Umkehrfritte vom $AgCl$ getrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbgefärbte Feststoff durch Sublimation bei 40 °C/ 10^{-3} Torr gereinigt. Ausb.: 530 mg (27%) eines farblosen Feststoffs; Smp. 34 °C. IR (cm^{-1}): 2971 (m); 2135 (vs); 1639 (vs); 1519 (vs); 1403 (s); 1378 (m); 1293 (s); 1199 (m); 1150 (m); 1093 (vs); 1032 (s); 986 (vs); 937 (m); 899 (m); 863 (s); 725 (m); 643 (m); 588 (m); 562 (m). ^{19}F -NMR δ : $-127,4$ [d, $^3J(F,m-F)=19,9$ Hz, 2F, o-F]; $-144,8$ [t, $^3J(F,m-F)=20,8$ Hz, von t, $^4J(F,o-F)=3,1$ Hz, 1F, p-F]; $-156,4$ (m, 2F, m-F) ppm. ^{13}C -NMR δ : 31,4 [s, $C(SC_6F_5)_2$]; 104,9 [t, $^2J(C, C-2, F)=19,7$ Hz, C-1]; 137,7 [d, $^1J(C, F)=246,7$ Hz, C-3]; 142,9 [d, $^1J(C, F)=235,9$ Hz, C-4]; 148,0 [d, $^1J(C, F)=241,7$ Hz, C-2]; 172,6 (s, CO) ppm. MS m/z (%): 438 (28) [M^+]; 391 (2) [$CSC_6F_5(SC_6F_4)$]; 243 (33) [$C(S)(SC_6F_5)$]; 211 (100) [$C(SC_6F_5)$]; 199 (20) [C_6F_5S]; 167 (6) [C_6F_5]; 155 (15) [C_5F_5]; 117 (18) [C_5F_3]; 94 (8) [C_2F_2S]; 63 (13) [CSF]. $C_{14}F_{10}OS_2$ (438,4): Ber.: C, 38,4; S, 14,6%. Gef.: C, 37,9; S, 14,1%.

Thermolyse von I

Die Thermolyse wird in einem 20 ml Carius-Rohr mit Young-Hahn und angeschlossener U-Rohr-Kühlfalle i. Vak. (10^{-3} Torr) durchgeführt. Dazu werden 200 mg **1** in einem Röhrenofen auf 350 °C erhitzt. Sämtliche gasförmige Produkte werden in die auf -196 °C gekühlte Falle kondensiert. Aus dem verbleibenden tiefbraun gefärbten Rückstand läßt sich mittels IR-, MS-, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie $(C_6F_5S)_2$ nachweisen.

Unter den flüchtigen Reaktionsprodukten konnten CO, CS₂, IR- und (C₆F₅)₂ massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (C₆F₅S)_nCH_{3-n}C(OCH₂CH₃)₃ (2)

In einem gut ausgeheiztem 100 ml-Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter sowie Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl₂ Trockenrohr, werden für $n=1$ zu einer Lösung von 1,0 g (6,15 mmol) CH₃C(OCH₂CH₃)₃ in 20 ml Et₂O, 1,44 g (6,15 mmol) C₆F₅SCI, gelöst in 5 ml Et₂O, bei -40 °C bzw. für $n=2, 2, 9$ g (12, 3 mmol) C₆F₅SCI/1,0 g (6,15 mmol) CH₃C(OCH₂CH₃)₃ zugetropft. Nach 2 h bei -40 °C zeigt die vollständige Entfärbung der Lösung das Ende der Reaktion an.

Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile an einer Standardvakuumapparatur wird der verbleibende Rückstand in 10 ml CCl₄ aufgenommen und anschließend 4 mal mit je 15 ml einer ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ und Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man feine, an der Luft zerfließende, farblose Kristalle.

1,1,1-Triethoxy-1-(pentafluorphenylsulfanyl)ethan (**2a**): Ausb.: 2,0 g (90%). Smp. 26 °C, farblose durchscheinende Kristalle. IR (cm⁻¹): 2981 (m); 1737 (m); 1639 (m); 1514 (vs); 1487 (vs); 1390 (m); 1265 (m); 1091 (s); 981 (s); 862 (s); 742 (s); 559 (m). ¹H-NMR δ: 1,24 (t, 9H, CH₃); 3,52 (s, 2H, CH₂S); 3,71 (q, 6H, CH₂) ppm. ¹⁹F-NMR δ: -131,9 [d, ³J(F, *m*-F) = 24,7 Hz, 2F, *o*-F]; -149,1 [t, ³J(F, *m*-F) = 19,8 Hz, 1F, *p*-F]; -159,3 (m, 2F, *m*-F) ppm. ¹³C-NMR δ: 14,8 [q, ¹J(C,H) = 125,8 Hz, CH₃]; 35,9 [t, ¹J(C,H) = 142,9 Hz, CH₂S]; 59,4 [t, ¹J(C,H) = 145,0 Hz, von q, ²J(CH₂, CH₃) = 3,8 Hz, CH₂]; 108,5 [s, C-1]; 112,5 [s, C-OC₂H₅]; 137,7 [d, ¹J(C,F) = 263,2 Hz, C-3]; 143,6 [d, ¹J(C,F) = 258,4 Hz, C-4]; 147,9 [d, ¹J(C,F) = 248,0 Hz, C-2] ppm. MS *m/z* (%): 360 (27) M⁺; 315 (18) [CH₂SC₆F₅C(OEt)₂]; 286 (96) [CH₂SC₆F₅CO₂Et]; 257 (11) [CHSC₆F₅CO₂H]; 229 (53) [CH(OH)SC₆F₅]; 213 (84) [CH₂SC₆F₅]; 199 (46) [C₆F₅S]; 181 (40) [CH₂C₆F₅]; 168 (37) [C₆F₅H]; 147 (100) [C(OEt)₃]; 119 (65) [C(OEt)₂OH]; 91 (69) [C(OH)₂OEt]; 63 (63) [C(OH)₃]; 45 (47) [CO₂H/OEt]; 29 (58) [CH₂CH₃]. C₁₄H₁₇F₅O₃S (360,4): Ber.: C, 46,6; H, 4,8; S, 8,9%. Gef.: C, 46,5; H, 4,7; S, 9,5%.

1,1,1-Triethoxy-2,2-bis(pentafluorphenylsulfanyl)ethan (**2b**): Ausb.: 2,9 g (84%). Smp. 32 °C, farbloser zerfließender Feststoff. IR (cm⁻¹): 2983 (m); 1739 (m); 1639 (m); 1514 (vs); 1488 (vs); 1292 (m); 1249 (m); 1091 (s); 1068 (s); 981 (vs); 862 (s). ¹H-NMR δ: 1,16 (t, 9H, CH₃); 3,72 (q, 6H, CH₂); 4,78 (s, 1H, CHS) ppm. ¹⁹F-NMR δ: -132,2 [d, ³J(F, *m*-F) = 24,2 Hz, 2F, *o*-F]; -152,1 [t, ³J(F, *m*-F) = 19,7 Hz, von t, ⁴J(F, *o*-F) = 4,8 Hz, 1F, *p*-F]; -161,8 [m, 2F, *m*-F] ppm. ¹³C-

NMR δ: 14,8 [q, ¹J(C,H) = 127,8 Hz, CH₃]; 54,9 [d, ¹J(C,H) = 162,1 Hz, CHS]; 59,4 [t, ¹J(C,H) = 144,9 Hz, von q, ²J(CH₂, CH₃) = 3,8 Hz, CH₂]; 105,5 [t, ²J(C, C-2, F) = 20,9 Hz, C-1], 112,8 [s, C-OC₂H₅]; 139,8 [d, ¹J(C,F) = 251,8 Hz, C-3]; 142,8 [d, ¹J(C,F) = 259,4 Hz, C-4]; 147,9 [d, ¹J(C,F) = 253,7 Hz, C-2] ppm. MS *m/z* (%): 513 (100) [M⁺ - 45]; 483 (10) [C(SC₆F₅)CO₂Et]; 455 (8) [CH(SC₆F₅)₂CO]; 411 (41) [CH(SC₆F₅)₂]; 359 (24) [CH(SC₆F₅)C(OEt)₃]; 314 (18) [CH(SC₆F₅)C(OEt)₂]; 285 (91) [CH(SC₆F₅)CO₂Et]; 257 (11) [CH(SC₆F₅)CO₂H]; 229 (51) [CH(OH)SC₆F₅]; 213 (85) [CH₂SC₆F₅]; 199 (46) [C₆F₅S]; 181 (42) [CH₂C₆F₅]; 168 (39) [C₆F₅H]; 147 (92) [C(OEt)₃]; 119 (61) [C(OEt)₂OH]; 91 (68) [C(OH)₂OEt]; 63 (61) [C(OH)₃]; 45 (47) [CO₂H/OEt]; 29 (58) [CH₂CH₃]. C₂₀H₁₆F₁₀O₃S₂ (558,3): Ber.: C, 43,0; H, 2,9; S, 11,5%. Gef.: C, 42,4; H, 3,0; S, 11,5%.

Pentafluorphenylsulfanylessigsäureethylester (3a, b)

Das wie vorstehend beschrieben erhaltene Rohprodukt von **2a** bzw. **2b** wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und 4 mal mit je 15 ml einer 10 proz. HCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand über eine Zinke-Apparatur mit Spinne fraktionierend destilliert.

Pentafluorphenylsulfanylessigsäureethylester (**3a**): Einwaage: 1,0 g (6,15 mmol) CH₃C(OC₂H₅)₃, 1,44 g (6,15 mmol) C₆F₅SCI. Ausb.: 1,1 g (62%). Sdp. 42 °C/5 × 10⁻³ Torr [4-8 °C/0,5 Torr] [5], farblose Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2989 (m); 1739 (s); 1640 (m); 1515 (vs); 1488 (vs); 1271 (m); 1128 (m); 1092 (s); 1029 (m); 981 (s); 863 (s). ¹H-NMR δ: 1,22 (t, 3H, CH₃); 3,53 (s, 2H, CH₂S); 4,14 (q, 2H, CH₂); 1,27 (t); 3,57 (s); 4,17 (q) ppm [5]. ¹⁹F-NMR δ: -132,2 [m, 2F, *o*-F]; -151,1 [t, ³J(F, *m*-F) = 19,7 Hz, *p*-F]; -161,1 [m, 2F, *m*-F] ppm. ¹³C-NMR δ: 14,1 [q, ¹J(C,H) = 126,6 Hz, von t, ²J(CH₃, CH₂) = 2,6 Hz, CH₃]; 36,1 [t, ¹J(C,H) = 143,4 Hz, CH₂S]; 62,1 [t, ¹J(C,H) = 148,4 Hz, von q, ²J(CH₂, CH₃) = 4,4 Hz, CH₂]; 107,8 [t, ²J(C, C-2, F) = 15,9 Hz, C-1]; 137,9 [d, ¹J(C,F) = 253,4 Hz, C-3]; 142,2 [d, ¹J(C,F) = 248,1 Hz, C-4]; 147,9 [d, ¹J(C,F) = 254,9 Hz, C-2]; 168,6 [s, CO] ppm. MS *m/z* (%): 286 (98) [M⁺]; 258 (4) [CH₂(SC₆F₅)CO₂H]; 241 (6) [CH₂(SC₆F₅)CO]; 227 (4) [C₆F₅SCO]; 213 (100) [CH₂SC₆F₅]; 199 (59) [C₆F₅S]; 193 (7) [CHSC₆F₄]; 181 (28) [CH₂C₆F₅]; 168 (12) [C₆F₅H]; 155 (45) [C₅F₅]; 149 (21) [C₆F₄H]; 63 (15) [CSF]; 45 (59) [CO₂H/OC₂H₅]; 29 (64) [CH₂CH₃]. C₁₀H₇F₅O₂S (286,3): Ber.: C, 41,9; H, 2,4; S, 11,2%. Gef.: C, 41,3; H, 2,4; S, 11,4%.

Bis(pentafluorphenylsulfanyl)essigsäureethylester (**3b**): Einwaage: 1,0 g (6,15 mmol) CH₃C(OC₂H₅)₃, 2,9 g (12,3 mmol) C₆F₅SCI. Ausb.: 1,65 g (55%). Sdp. 131 °C/10⁻³ Torr, farblose Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2989

(m); 1738 (vs); 1639 (s); 1515 (vs); 1489 (vs); 1448 (m); 1404 (s); 1370 (s); 1283 (vs); 1143 (s); 1092 (vs); 1022 (s); 983 (vs); 862 (vs); 634 (m). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1,28 (t, 3H, CH_3); 4,25 (q, 2H, CH_2); 4,88 (s, 1H, CHS) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -131,0 [d, $^3J(\text{F},m\text{-F})=19,7$ Hz, 2F, *o*-F]; -149,0 [t, $^3J(\text{F},m\text{-F})=19,7$ Hz, 1F, *p*-F]; -160,2 [m, 2F, *m*-F] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 13,7 [q, $^1J(\text{C},\text{H})=124,0$ Hz, CH_3]; 55,0 [d, $^1J(\text{C},\text{H})=160,2$ Hz, CHS]; 63,4 [t, $^1J(\text{C},\text{H})=149,8$ Hz, von q, $^2J(\text{CH}_2,\text{CH}_3)=3,8$ Hz, CH_2]; 105,6 [t, $^2J(\text{C}, \text{C}-2, \text{F})=17,3$ Hz, C-1]; 137,8 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=251,6$ Hz, C-3]; 142,9 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=247,3$ Hz, C-4]; 148,1 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=255,0$ Hz, C-2]; 166,7 [s, CO] ppm. MS m/z (%): 484 (83) [M^+]; 411 (74) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$]; 285 (100) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{CO}_2\text{Et}$]; 257 (10) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{CO}_2\text{H}$]; 240 (8) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{CO}$]; 213 (91) [$\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$]; 212 (52) [CHSC_6F_5]; 199 (69) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$]; 168 (45) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$]; 155 (46) [C_5F_5]; 63 (31) [CSF]; 45 (53) [$\text{CO}_2\text{H}/\text{Et}$]; 29 (52) [CH_2CH_3]. $\text{C}_{16}\text{HF}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (483,3): Ber.: C, 39,7; H, 1,2; S, 13,2%. Gef.: C, 39,2; H, 1,1; S, 13,1%.

Darstellung von 4a und 4b

Ein mit **3a** bzw. **3b** sowie 10 ml 62 proz. HBr gefüllter 100 ml Kolben, versehen mit Rückflußkühler, wird auf 145 °C (24 h) erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird 3 mal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Den verbleibenden Rückstand sublimiert man bei 150 °C/10⁻³ Torr und erhält so ein reines Produkt.

Pentafluorphenylsulfanyllessigsäure (**4a**): Einwaage: 1,5 g (5,2 mmol) (**3a**). Ausb.: 0,55 g (40%). Smp. 68 °C, farblose Kristalle. IR (cm^{-1}): 2985 (m); 1712 (vs); 1640 (s); 1517 (vs); 1487 (vs); 1401 (s); 1383 (m); 1292 (s); 1271 (m); 1197 (m); 1169 (m); 1151 (m); 1094 (vs); 979 (vs); 863 (s). $^1\text{H-NMR}$ δ : 3,56 (s, 2H, CH_2S); 10,4 (br, 1H, OH) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -132,4 [d, $^3J(\text{F},m\text{-F})=17,7$ Hz, 2F, *o*-F]; -151,1 [t, $^3J(\text{F},m\text{-F})=19,7$ Hz, 1F, *p*-F]; -160,7 [m, 2F, *m*-F] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 35,9 [t, $^1J(\text{C},\text{H})=144,2$ Hz, CH_2S]; 108,3 [s, C-1]; 138,0 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=259,6$ Hz, C-3]; 142,5 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=247,5$ Hz, C-4]; 147,9 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=261,9$ Hz, C-2]; 174,5 [s, $^2J(\text{CO}-\text{CH}_2)=5,5$ Hz, CO] ppm. MS m/z (%) 258 (100) [M^+]; 239 (9) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_4)\text{CO}_2\text{H}$]; 227 (33) [$\text{CO}(\text{SC}_6\text{F}_5)$]; 213 (84) [$\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$]; 206 (40) [$\text{C}_5\text{F}_5\text{SF}$]; 199 (21)

[$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$]; 187 (32) [$\text{C}_5\text{F}_5\text{S}$]; 178 (63) [$\text{C}_4\text{F}_4\text{OF}$]; 168 (33) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$]; 155 (18) [C_5F_5]; 101 (43) [CF_3S]; 93 (12) [C_3F_3]; 85 (57) [CF_3O]; 77 (23) [CH_2FCO_2]; 69 (16) [CF_3]; 63 (9) [CSF]; 51 (17) [SF]; 45 (26) [CO_2H]. $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$ (258,2): Ber.: C, 37,2; H, 1,2; S, 12,4%. Gef.: C, 37,0; H, 1,1; S, 12,3%.

Bis(pentafluorphenylsulfanyl)essigsäure (**4b**): Einwaage: 1,65 g (3,4 mmol) (**3b**). Ausb.: 0,5 g (32%). Smp. 110 °C, perlmuttartige, schwach gelbgefärbte Kristalle. IR (cm^{-1}): 3012 (m); 2987 (m); 1712 (vs); 1640 (s); 1516 (vs); 1490 (vs); 1401 (s); 1287 (s); 1198 (m); 1168 (m); 1151 (m); 1094 (vs); 979 (vs); 863 (s). $^1\text{H-NMR}$ δ : 4,90 (s, 1H, CHS); 9,71 (br, 1H, OH) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -130,9 [d, $^3J(\text{F},m\text{-F})=19,7$ Hz, 2F, *o*-F]; -148,3 [t, $^3J(\text{F},m\text{-F})=19,7$ Hz, 1F, *p*-F]; -159,9 [m, 2F, *m*-F] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 55,2 [d, $^1J(\text{C},\text{H})=161,2$ Hz, CHS]; 106,4 [t, $^2J(\text{C}, \text{C}-2, \text{F})=19,1$ Hz, C-1]; 139,6 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=253,6$ Hz, C-3]; 144,0 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=244,5$ Hz, C-4]; 149,2 [d, $^1J(\text{C},\text{F})=252,3$ Hz, C-2]; 174,9 [d, $^2J(\text{CO}-\text{CH})=5,2$ Hz, CO] ppm. MS m/z (%): 456 (90) [M^+]; 411 (39) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$]; 257 (100) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{CO}_2\text{H}$]; 240 (3) [$\text{CH}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{CO}$]; 212 (43) [CHSC_6F_5]; 211 (61) [CSC_6F_5]; 199 (76) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$]; 168 (72) [$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$]; 155 (64) [C_5F_5]; 93 (27) [C_3F_3]; 85 (40) [CF_3O]; 69 (25) [CF_3]; 63 (20) [CSF]; 45 (56) [CO_2H]. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (456,3): Ber.: C, 36,8; H, 0,4; S, 14,1%. Gef.: C, 36,8; H, 0,4; S, 13,9%.

Dank

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 A. Haas und H.-W. Praas, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 571.
- 2 A. Haas und H.-W. Praas, *J. Fluorine Chem.*, 60 (1993) 153.
- 3 G.M. Brooke und Md. Abul Quasem, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 865.
- 4 R.T. Wragg, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1971) 2475.
- 5 T.S. Leong und M.E. Peach, *J. Fluorine Chem.*, 6 (1975) 145.
- 6 R.J. Neil, M.E. Peach und H.G. Spinney, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 509.
- 7 E.T. Blues und D. Bryce-Smith, *Chem. Commun.*, (1970) 699.