

# Die Stärke von Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

Thomas Grelbig, Brigitte Pötter und Konrad Seppelt\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

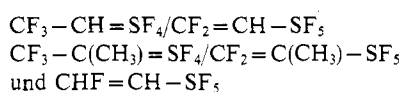
Eingegangen am 24. November 1986

Die Alkylidenschwefeltetrafluoride  $R_2C=SF_4$  haben eine starke Schwefel-Kohlenstoff-Bindung, die als Doppelbindung anzusehen ist. Das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen einer CS- und einer CC-Doppelbindung im speziellen Fall  $CF_3-CH=SF_4/CF_2=CH-SF_3$  erlaubt die Abschätzung der Bindungsenergie der CS-Doppelbindung zu ca. 377 kJ gegenüber 255 kJ für eine durchschnittliche Einfachbindung.

Es interessiert generell, ob Mehrfachbindungen, an denen schwerere Elemente beteiligt sind, auch ein Mehrfaches der Bindungsenergie der betreffenden Einfachbindung zeigen. Bekanntlich verhalten sich die Bindungsenergien für Kohlenstoff-Einfach-, -Doppel- und -Dreifachbindungen etwa wie 1:1.8:2.5, die Kraftkonstanten gar wie 1:2:3. Ein solches Ausmaß der Bindungsenergie- und Kraftkonstantenzunahme ist für Mehrfachbindungen mit schwereren Elementen nicht mehr zu erwarten, weil die zunehmende Größe den  $\pi$ -Bindungsanteil noch mehr als den  $\sigma$ -Bindungsanteil schwächen sollte. So beobachtet man bei den in den letzten Jahren gefundenen Doppelbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen folgende Bindungsverkürzung der Bindungslänge gegenüber einer Einfachbindung: Si=Si  $\approx$  6.9–8.1%, Ge=Ge: 3.8%, Sn=Sn: 1.7%, P=P: 7.5 bis 9.5% As=As  $\approx$  9%<sup>1)</sup>. Die C=C-Doppelbindung ist aber 13% kürzer als die Einfachbindung. Die Mehrfachbindungen in den Alkylidenschwefeltetrafluoriden  $R_2C=SF_4$  und Alkylidenschwefeltrifluoriden  $R-C\equiv SF_3$  stellen einen gewissen Sonderfall dar, weil hochfluorierter Schwefel hinsichtlich Größe und Elektronegativität dem Kohlenstoff ähnlich sein sollte.

Von den Alkylidenschwefeltetrafluoriden sind bereits  $CH_2=SF_4$ <sup>2)</sup>,  $CH_3CH=SF_4$ <sup>3)</sup>,  $CF_3CH=SF_4$ <sup>4)</sup> und  $CF_3(CH_3)_2C=SF_4$ <sup>5)</sup> genauer untersucht worden, einige andere sind bisher in kleinsten Mengen beobachtet worden.

Kürzlich beobachteten wir eine Umlagerung von  $SF_3-CH=C=O$  zu  $SF_4=CH-COF$ , also eine 1,3-Fluorwanderung<sup>5)</sup>. Dieses legte den Gedanken nahe, daß sich CS- und CC-Doppelbindungen energetisch kompetitiv verhalten könnten. Deshalb haben wir das Verhalten von einigen Verbindungen untersucht, die prinzipiell zu einer 1,3-Fluorwanderung unter Bildung oder Zerfall einer CS-Doppelbindung in der Lage sind. Es wurden die Isomerungspaare

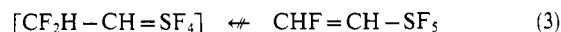


untersucht. Von letztem ist das isomere Alkylidenschwefeltetrafluorid  $CHF_2-CH=SF_4$  noch unbekannt. Die 1,3-

## The Strength of Sulfur-Carbon Multiple Bonds

Alkylidenesulfur tetrafluorides  $R_2C=SF_4$  exhibit a strong sulfur-carbon bond that can be described as double bond. The existence of an equilibrium between a CS and a CC double bond in the special case of  $CF_3-CH=SF_4/CF_2=CH-SF_3$  allows the estimation of the CS double bond energy. A value of about 377 kJ is found, as compared with 255 kJ for the average CS single bond energy.

Fluorwanderung wurde mit CsF katalysiert. Folgende Ergebnisse wurden erzielt.



Nur im Fall (1) wurde ein echtes Gleichgewicht beobachtet, welches sich über mehrere Temperaturzyklen (25°C  $\rightarrow$  100°C  $\rightarrow$  25°C) immer wieder einstellte. Bei den beiden anderen Reaktionen liegt das Gleichgewicht wohl ganz auf der Seite der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Die 1,3-Fluorwanderung erfolgt wegen der Notwendigkeit der CsF-Katalyse sicher intermolekular. An die Trockenheit des Katalysators werden hohe Anforderungen gestellt. Feuchtigkeit führt zur HF-Bildung, dieses addiert schnell an die CS-Doppelbindungen.

Ohne Katalysator wird auch unter schärferen Bedingungen keine Reaktion beobachtet:  $CF_3C(CH_3)=SF_4$ , längere Zeit in Diglyme auf 130°C erhitzt, lagert nicht um und zerfällt sich auch nicht.

Der Glücksfall, daß in einem Fall beide Isomere im Gleichgewicht stehen, erlaubt die Berechnung der Isomerisierungsenergie, siehe Tab. 2. Mit diesen thermodynamischen Werten ist es möglich, die CS-Doppelbindungsenergie abzuschätzen. Folgende Bindungszinkremente können zuverlässig angenommen werden: C–C 347, C=C 611, C–F 473, S–F 326 kJ/mol. Für eine C–S-Bindung wurden 255 kJ angenommen<sup>6)</sup>. Diese Zahl ist mit der Unsicherheit behaftet, daß sie für organische Sulfide gilt, aber für Pentafluorschwefelverbindungen nicht bekannt ist.

Unter der notwendigen und vereinfachenden Annahme, daß gleiche Bindungsarten gleiche Bindungsenergien auch in verschiedenen Molekülen haben, ergibt sich eine Bindungsenergie für die CS-Doppelbindung von 377 kJ oder ein Bindungsenergieunterschied zwischen Doppel- und Einfachbindungen von 117 kJ.

Eine Bindungsenergie von 372 kJ wurde auf ganz anderem Wege, nämlich mit Hilfe der Massenspektroskopie, für die CS-Doppelbindung in  $CF_2=SF_4$  gefunden<sup>7)</sup>. Die gute Über-

einstimmung ist sicher Zufall, wir schätzen die möglichen Fehler beider Werte immerhin auf einige kJ ein.

Die mittlere Bindungsenergie von  $\text{CS}_2$  läßt sich zu 578 kJ berechnen. Dieser hohe Energieinhalt ist eine Konsequenz des kumulierten Bindungssystems. Analog wird in  $\text{CO}_2$  eine mittlere Bindungsenergie von 803 kJ gefunden, während für typische Carbonylgruppen (Formaldehyd, Ketone) Bindungssinkremente von 685–728 kJ gelten. Gemessen am Bindungsabstand und der Kraftkonstanten ist die Bindung in  $\text{CS}_2$  aber sehr ähnlich der in  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ , s. Tab. 1.

Tab. 1. Bindungseigenschaften von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen

	Kraftkonstante [N/m]	Bindungsenergie [kJ/mol]	Bindungslänge [pm]
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	450	347	154.2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	980	611	133.7
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1560	837	120.3
$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2\text{F}$	304	$\approx 255^a)$	175.9
$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$	633	377 <sup>b)</sup>	155.3
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{SF}_3$	1253	?	142.0 <sup>c)</sup>
$\text{CS}_2$	767 <sup>d)</sup>	578	155.2 <sup>e)</sup>

a) Wert für Alkylsulfide<sup>6)</sup>. — b) Wert für  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ , diese Arbeit. — c) Kristallstruktur,  $-140^\circ\text{C}$ , korrigiert für thermische Schwingungen<sup>13)</sup>. — d) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, S. 44, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966. — e) G. Blanquet, J. Walrand, C. P. Courtoy, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. I*, **88** (1974) 87.

Die Bindungsenergie der Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung in  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{SF}_3$  ist noch unbekannt, weil hier analoge Reaktionen wegen seiner Zersetzlichkeit noch nicht beobachtet wurden. Man kann aber Aussagen über Kraftkonstanten und Bindungslängen machen: Die CS-Valenzfrequenz wird bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>8)</sup>, daraus errechnet sich eine Kraftkonstante zu  $125.3\text{ N/m}^9)$ . Die CS-Valenzfrequenzen der Doppelbindungen werden bei  $1157\text{ (CH}_2=\text{SF}_4)^{10)}$ ,  $1200\text{ (CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4)^3)$ ,  $1185$ ,  $1165\text{ (?) (CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4)^4)$ ,  $1169\text{ cm}^{-1}\text{ [CF}_3\text{C(CH}_3)=\text{SF}_4]^{4)}$  gefunden. Die Kraftfeldberechnung im Fall von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  ergibt eine Kraftkonstante von  $633\text{ N/m}^{10)}$ .

Kraftkonstanten von Schwefel-Kohlenstoff-Einfachbindungen, zumal von fluorierten Schwefelverbindungen, sind schwer erhältlich. Wünschenswert wären hier Werte für  $\text{CH}_3-\text{SF}_3$ . Am nächsten scheint uns  $\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{F}$  zu liegen, es hat eine CS-Bindungslänge von  $175.9\text{ pm}^{11)}$  mit einer Kraftkonstanten von  $304\text{ N/m}^{12)}$ .

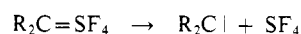
Die Bindungslängen der Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen zeigen denselben Gang wie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, d.h. eine stärkere Verkürzung bei der Doppelbindung von 12% (statt 13%) und dann weitere Verkürzung von 8.5% (statt 10%) beim Übergang zur Dreifachbindung, siehe Tab. 1. Die Kraftkonstanten verhalten sich gar wie 1:2:4, während sie bei den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen kontinuierlich etwa 1:2:3 anwachsen. Somit erwarten wir für die Bindungsenergie der CS-Dreifachbindung durchaus einen sehr hohen Wert.

Es ist also zweckmäßig, diese Bindungen als ausgeprägte Doppel- und Dreifachbindungen zu beschreiben. Das liegt

sicher daran, daß hochfluorierter Schwefel stark kontrahiert ist und damit dem Kohlenstoff im Hinblick auf Größe und Elektronegativität sehr nahe kommt. Vermutlich aus denselben Gründen dürfte der Mehrfachbindungsanteil zwischen P, As, Si, Ge und Sn einerseits und Kohlenstoff andererseits kleiner sein als in den oben diskutierten CS-Verbindungen. Auch die Polarität (ylidischer Anteil) der CS-Mehrfachbindungen dürfte auffallend klein sein im Vergleich zu den anderen genannten Mehrfachbindungssystemen. Hier ist man allerdings vollständig auf Schätzungen angewiesen, sei es mittels einfacher Elektronegativitätsüberlegungen, sei es durch Berechnungen. Aber es ist eine bekannte Tatsache, daß mit Ab initio-Methoden berechnete Bindungspolaritäten noch sehr stark vom Basissatz und Verfeinerungsmethode abhängen.

Experimentelle Hinweise, daß die CS-Doppelbindung ylidisch polarisiert ist, gibt es durch die einheitliche Additionsrichtung von polaren Verbindungen<sup>13)</sup> ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{ICl}$  u.v.a.). Stärkerer polarer Charakter der Doppelbindung sollte zur Nichtplanarität der Kohlenstoffumgebung führen. Darüber ist zur Zeit nichts bekannt. Die CS-Dreifachbindung ist nicht linear, allerdings noch immer in einem umstrittenen Ausmaß<sup>9,14,15)</sup>. Dies ist sicher eine Folge der Bindungspolarität. Die Partialladung auf dem dreifach gebundenen Kohlenstoff wurde zu  $-0.75$  berechnet<sup>15)</sup>. Dieser Wert dürfte sicher bei Vergrößerung des Basissatzes noch kleiner werden.

Die thermische Stabilität der vier genau bekannten Alkylidenschwefeltetrafluoride unterscheidet sich beträchtlich.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{SF}_4$  zersetzt sich innerhalb von einigen Tagen vollständig bei Raumtemperatur,  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  innerhalb von Wochen, während die Trifluormethyl-substituierten Derivate noch stabiler sind. Gemeint ist hier die Stabilität in flüssiger, reiner Phase in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen. Als Zersetzungsprodukte werden viele Verbindungen gefunden, die auf einen carbenartigen Zerfall hindeuten<sup>3,13)</sup>.



Dies würde auch erklären, warum die Stabilität sehr von R abhängt. Elektronenziehende R destabilisieren die Carbene  $\text{R}_2\text{C}$  und vermindern damit die Wahrscheinlichkeit der Zerfallsreaktion. Elektronenspendende Gruppen R, die stabile Carbene bilden, sollten also instabile Alkylidenschwefeltetrafluoride geben. Insofern ist die Prognose für die Verbindungen  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{SF}_4$ ,  $\text{COF}-\text{CH}=\text{SF}_4$  gut, für  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{SF}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{SF}_4$  schlecht, und für  $\text{O}=\text{C}=\text{SF}_4$  ganz negativ. Es ergibt sich das Paradox, daß diese Verbindungen mit zum Teil sehr starken Doppelbindungen beim Zerfall sich gerade an dieser Bindung spalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>19</sup>F und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol (90 MHz). Die Verbindungen wurden in Reinsubstanz vermessen.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturdaten hergestellt. (2,2,2-Trifluorethyliden)schwefeltetrafluorid,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{SF}_4$ <sup>4)</sup>, wurde durch Drehbanddestillation gereinigt. (2,2-Difluorethyl)schwefelpentafluorid,  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5$ , wurde entweder als Ne-

benprodukt bei obiger Destillation<sup>4)</sup> gewonnen oder aus  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$  hergestellt<sup>16)</sup> und durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

Ganz analog zu der Herstellung von  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5$ <sup>16)</sup> wurde  $\text{CHF}=\text{CH}-\text{SF}_5$  aus  $\text{CHFCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$  hergestellt:

(2-Chlor-2-fluorethyl)schwefelpentafluorid,  $\text{CHFCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ : In eine 50-ml-Pyrex-Glasampulle werden 16.3 (0.10 mol)  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und 4.6 g (0.10 mol) Vinylfluorid kondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen, bei  $-78^\circ\text{C}$  kurz geschüttelt und bei  $-35^\circ\text{C}$  mit dem UV-Licht einer fokussierbaren Quecksilberhochdrucklampe (500 W) bestrahlt. Nach 4 h Bestrahlung wird die Ampulle geöffnet und der Inhalt i. Vak. destilliert. Das reine Produkt wird bei  $-78^\circ\text{C}$  als farblose Flüssigkeit aufgefangen. Ausb. 15.8 g (76%), Sdp.  $77^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.43$  (m), 6.77 (d von m,  $^1J_{\text{HF}} = 56.6$  Hz) —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A = 78.2$ ,  $\delta_B = 66.03$  ( $J_{\text{AB}} = 160$  Hz);  $-133.4$  (m).

(2-Fluorethenyl)schwefelpentafluorid,  $\text{CHF}=\text{CH}-\text{SF}_5$ : 14 g (0.067 mol)  $\text{CHFCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$  werden in einem Reaktionskolben mit Rückflußkühler auf gepulvertes NaOH getropft. Nach der Zugabe läßt man 1.5 h rühren. Dann wird alles Flüchtige in eine  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle gepumpt. Drehbanddestillation ergibt eine farblose Flüssigkeit, Sdp.  $30^\circ\text{C}$ , Ausb. 3.7 g (32%). Ferner werden 3.1 g Ausgangsverbindung zurückgewonnen. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.43$  (dd,  $^1J_{\text{HF}} = 76.1$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz), 6.7 (m). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_A = 78.7$ ,  $\delta_B = 69.4$  ( $J_{\text{AB}} = 155.8$  Hz); 126.1 (dd von quint.,  $^1J_{\text{HF}} = 76.0$ ,  $^2J_{\text{HF}} = 15.1$  Hz). — IR (gasförmig):  $3116\text{ cm}^{-1}$  (schw, CH), 1705 (schw), 1663 (m, C=C), 1156 (s), 936 (s), 875 (ss, SF) 772 (s), 664 (m), 611 (s). — MS (70eV):  $m/z$  (%) = 172 (60,  $\text{M}^+$ ), 153 (45,  $\text{M}-\text{F}^+$ ), 127 (100,  $\text{SF}_5^+$ ). Bei der Verbindung handelt es sich offenbar um das reine Z-Isomer.

(2,2,2-Trifluor-1-methylethyliden)schwefeltetrafluorid,  $\text{CF}_3(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{SF}_4$ , und (2,2-Difluor-1-methylethenyl)schwefelpentafluorid wurden nach Lit.<sup>4)</sup> hergestellt.

Die Umlagerungsreaktionen wurden wie folgt durchgeführt: Cäsiumfluorid wurde geschmolzen, noch glühend in einen Handschuhkasten gegeben und dort in eine Kugelmühle gefüllt. Nach 10 min Mahlen erhält man ein hochaktives Pulver. Dieses zerfließt z. B. in feuchter Luft sofort unter merklichem Erwärmen. Ca. 20 mg so getrocknetes, pulverisiertes  $\text{CsF}$  werden in ein abschmelzbares, ausgeheiztes NMR-Röhrchen (5 mm) gegeben. An eine Glasvakuumapparatur angeschlossen werden ca. 300 mg (3 cm Füllhöhe) Substanz einkondensiert, und dann wird abgeschmolzen. Umlagerungsreaktionen bei Raumtemp. werden durch ständiges langsames Schütteln beschleunigt. Für die Umlagerungsreaktionen bei erhöhter Temperatur wird das abgeschmolzene Röhrchen in ein Ölbad gegeben und tagelang auf gegebener Temperatur gehalten. Der Fortgang der Reaktionen wird durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -Kernresonanz

verfolgt. Das Gleichgewicht zwischen  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{SF}_4$  und  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5$  stellt sich erst nach Tagen ein. Hier konnte durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen der jeweilige Endzustand mehrfach erreicht werden, unabhängig davon, ob von reinem  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{SF}_4$  oder  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5$  ausgegangen wurde. Das tagelange Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  führte nebenher zu einer langsamen Zersetzungsreaktion, hauptsächlich zu  $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ . Es gibt keinen Hinweis, daß dieses auf die Gleichgewichtsreaktion einen Einfluß hat. Die relative Intensivität der jeweiligen Isomeren wurde durch Integration der NMR-Signale erhalten (Tab. 2).

Tab. 2. Gleichgewicht zwischen  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{SF}_4$  und  $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5$

	$25^\circ\text{C}$	$65^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$
$K(\text{CF}_3-\text{CH}=\text{SF}_4/\text{CF}_2=\text{CH}-\text{SF}_5)$	0.25	0.3	0.60
$G$ (J/mol)	3.3	2.8	1.5
$H$ (J/mol)	8.4	13.8	

#### CAS-Registry-Nummern

$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ : 66793-25-7 /  $\text{SF}_4=\text{CH}-\text{CF}_3$ : 88476-02-2 /  $\text{SF}_5-\text{CH}=\text{CF}_2$ : 58636-78-5 /  $\text{CHFCl}-\text{CH}_2-\text{SF}_5$ : 106821-13-0 /  $\text{SF}_5\text{Cl}$ : 13780-57-9 /  $\text{CHF}=\text{CH}-\text{SF}_5$ : 106863-53-0 / Vinylfluorid: 75-02-5

- 1) A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 386.
- 2) G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **90** (1978) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 516.
- 3) B. Pötter, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3147.
- 4) B. Pötter, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3255.
- 5) T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 6) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2140.
- 7) U. Thimopoulos, H. Oertel, H. Baumgärtel, unveröffentlicht.
- 8) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150.
- 9) D. Christen, H. G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 10) S. Sunder, H. H. Eysel, G. Kleemann, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **11** (1979) 3208.
- 11) I. Hargittai, M. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **15** (1973) 399.
- 12) G. Geiseler, B. Nagel, *J. Mol. Struct.* **16** (1973) 79.
- 13) G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 645.
- 14) B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E. M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1975) 980.
- 15) D. A. Dixon, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1968) 2688.
- 16) R. A. De Marco, W. B. Fox, *J. Fluor. Chem.* **12** (1978) 137.

[305/86]