

# Die HgF<sub>2</sub>-assistierte Addition der CF<sub>3</sub>S-Gruppe an die CN-Dreifachbindung

Martin Geisel<sup>\*)</sup> und Rüdiger Mews\*

Fachbereich 2 (Biologie, Chemie) der Universität Bremen,  
Leobenerstraße, D-2800 Bremen

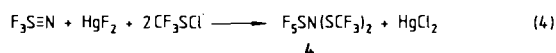
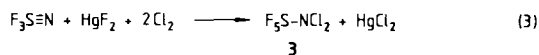
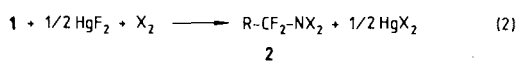
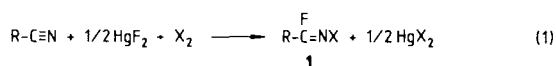
Eingegangen am 16. März 1987

CF<sub>3</sub>SCl wird in Gegenwart von HgF<sub>2</sub> an die CN-Dreifachbindung von ClCN addiert unter Bildung von (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NCF<sub>3</sub> (9). Aus CF<sub>3</sub>SCl und CF<sub>3</sub>CN bzw. CCl<sub>3</sub>CN entstehen die Mono-Additionsprodukte CF<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> (6) bzw. CCl<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> (12) in hohen Ausbeuten. 6 und 12 werden unter milden Bedingungen durch HgF<sub>2</sub>/X<sub>2</sub> (X = Cl, Br) zu den Schwefel(IV)-Derivaten C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N=S(F)CF<sub>3</sub> (7) bzw. CCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>N=S(F)CF<sub>3</sub> (17) oxidiert.

## The HgF<sub>2</sub>-Assisted Addition of the CF<sub>3</sub>S Group to the CN Triple Bond

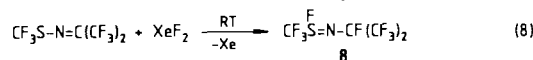
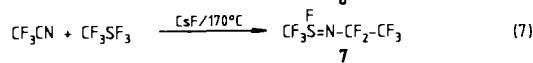
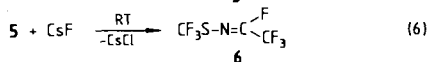
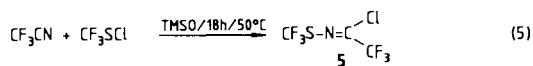
In the presence of HgF<sub>2</sub> the sulfonyl chloride CF<sub>3</sub>SCl adds to the triple bond of ClCN to give (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NCF<sub>3</sub> (9). From CF<sub>3</sub>SCl and CF<sub>3</sub>CN or CCl<sub>3</sub>CN the mono-addition products CF<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> (6) and CCl<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> (12) are formed in high yield. 6 and 12 are readily oxidized by HgF<sub>2</sub>/X<sub>2</sub> (X = Cl, Br) to give the sulfur(IV) derivatives C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N=S(F)CF<sub>3</sub> (7) and CCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>N=S(F)CF<sub>3</sub> (17), respectively.

Mit Hilfe des Systems HgF<sub>2</sub>/X<sub>2</sub> (X = Cl, Br) lassen sich formal Halogenmonofluoride XF unter schonenden Bedingungen an die CN- und SN-Dreifachbindung addieren<sup>1-4</sup>). Diese „HgF<sub>2</sub>-assistierte“ Reaktion kann auch auf Halogenide wie z. B. CF<sub>3</sub>SCl übertragen werden<sup>1)</sup>:



Primärschritt dieser Umsetzungen ist die Bildung anionischer Zwischenstufen aus HgF<sub>2</sub> und ungesättigter Stickstoffverbindung. Diese anionischen Zwischenstufen werden leicht oxidiert unter Bildung von 1 und 2 bzw. 3 (vgl. auch ähnlich verlaufende CsF-assistierte Additionen<sup>5-7</sup>), wie Gl. (1)–(3) zeigen. Sie können aber auch als Nucleophile reagieren, wie man aus (4) schließen kann: NSF<sub>4</sub><sup>–</sup> bzw. CF<sub>3</sub>SNSF<sub>5</sub><sup>–</sup> substituieren das schwefelgebundene Chlor in CF<sub>3</sub>SCl.

Andererseits läßt sich die S–Cl-Bindung in Sulfonylchloriden leicht homolytisch spalten. Additionen von CF<sub>3</sub>SCl an Chlorcyan<sup>8</sup>) oder Trifluoracetonitril<sup>9,10</sup>) sind bekannt: Katalysatoren, höhere Temperaturen oder UV-Bestrahlung beschleunigen diese Reaktionen:



<sup>\*)</sup> Teil der Dissertation von M. Geisel; die Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt. Neue Adresse: Schill und Seilacher, GmbH, Moorfleeterstraße 28, D-2000 Hamburg 74.

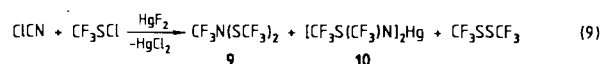
Isoliert werden in Umsetzungen wie (5) Sulfonyliminoverbindungen<sup>9</sup>), eine Zweitaddition zu Bissulfonylaminen RN(SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird – im Gegensatz zu (4) – nicht beobachtet. Cl/F-Austausch ist gemäß (6) mit CsF möglich<sup>9</sup>), aus 6 sollte das entsprechende Schwefel(IV)-Derivat 7 durch oxidative Addition von F<sub>2</sub> (z. B. mit Hilfe von XeF<sub>2</sub> analog (8)<sup>11</sup>) zugänglich sein. Bei dem in der Literatur angegebenen Weg (7) erfolgte zuerst die Oxidation der Schwefelkomponente zu CF<sub>3</sub>SF<sub>3</sub>, die anschließende Knüpfung der SN-Bindung erfordert recht drastische Bedingungen<sup>12</sup>).

In der vorliegenden Arbeit werden HgF<sub>2</sub>-assistierte Additionen von CF<sub>3</sub>SCl an ClCN, CF<sub>3</sub>CN und CCl<sub>3</sub>CN beschrieben. Die dabei entstehenden Sulfonyliminoderivate lassen sich unter milden Bedingungen durch HgF<sub>2</sub>/X<sub>2</sub> (X = Cl, Br) in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Schwefel(IV)-Derivaten oxidieren.

## Ergebnisse und Diskussion

### I. Umsetzung von ClCN mit CF<sub>3</sub>SCl in Gegenwart von HgF<sub>2</sub>

Chlorcyan reagiert mit (Trifluormethyl)sulfonylchlorid und Quecksilberfluorid in relativ guter Ausbeute (39%) zu (Trifluormethyl)bis(trifluormethylsulfonyl)amin (9):

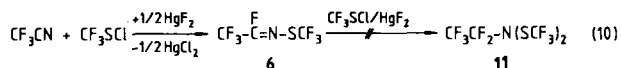


Bei dieser Umsetzung wird neben 9 auch das Quecksilberamid 10 isoliert. 10 tritt besonders bei tiefen Temperaturen auf (0°C/3d), bei höheren Temperaturen setzt es sich vollständig um. Das Auftreten von 10 liefert den Beweis dafür, daß HgF<sub>2</sub> in den Reaktionsverlauf unter Bildung von Hg–N-Zwischenstufen eingreift. Als Alternative wäre zu diskutieren, daß primär durch Metathese sehr reaktives CF<sub>3</sub>SF gebildet wird und dieses sich an die C≡N- bzw. C=N-Bindung addiert<sup>13</sup>). Das in (9) beobachtete CF<sub>3</sub>SSCF<sub>3</sub> läßt sich aus der Disproportionierung des Sulfonylfluorids erklären<sup>14</sup>).

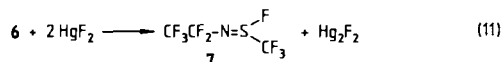
Bei der Umsetzung von  $\text{ClCN}$  mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  tritt **9** immer als Hauptprodukt auf. Das einfache Additionsprodukt, das Imin  $\text{Hal}_2\text{C}=\text{N}-\text{SCF}_3$ <sup>8)</sup>, ist unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen zu reaktiv, um abgefangen zu werden. **9** wurde bisher aus  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{CCl}_2$  und  $\text{AgF}_2$  bei  $130^\circ\text{C}$  erhalten<sup>8,15,16)</sup>.

## II. Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CN}$ mit $\text{CF}_3\text{SCl}$ in Gegenwart von $\text{HgF}_2$

Trifluoracetonitril und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  bilden auch in Gegenwart von  $\text{HgF}_2$  ausschließlich nur das einfache Additionsprodukt **6**:



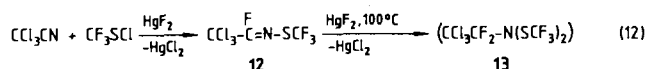
Je nach Reaktionsbedingungen liegen die Ausbeuten an **6** zwischen 60–80% (bezogen auf  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ). Nicht umgesetztes  $\text{CF}_3\text{CN}$  kann ohne Reinigung wieder eingesetzt werden, eventuell gebildetes  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  stört nicht. Hinweise auf die Quecksilberverbindung  $\text{Hg}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{SCF}_3]_2$  bzw. das Amin **11** wurden nicht gefunden. Unter drastischen Bedingungen ( $150^\circ\text{C}/1\text{d}$ ) bildet sich das Oxidationsprodukt **7** (s. auch Abschnitt IV):



In (10) sind die beiden vorher erwähnten Teilreaktionen (5) und (6) zu einem Schritt zusammengefaßt. Die Verwendung von  $\text{HgF}_2$  an Stelle von  $\text{CsF}$  ist für Umsetzungen im präparativen Maßstab wesentlich günstiger, da  $\text{HgF}_2$  mit elementarem Fluor nahezu quantitativ wiedergewonnen werden kann.

## III. Umsetzung von $\text{CCl}_3\text{CN}$ mit $\text{CF}_3\text{SCl}$ in Gegenwart von $\text{HgF}_2$

Trichloracetonitril und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  reagieren ebenfalls nahezu ausschließlich nur zu der einfachen Additionsverbindung **12**:

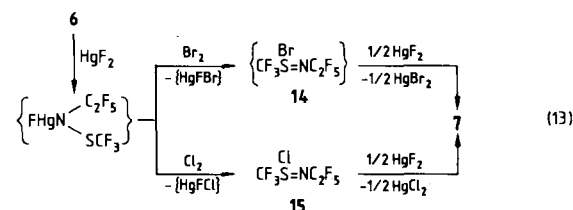


Lediglich bei Reaktionstemperaturen von über  $100^\circ\text{C}$  wurden Hinweise auf eine Zweitaddition gefunden. **13** ließ sich massenspektroskopisch nachweisen, nicht jedoch präparativ isolieren. Oxidationsprodukte, wie z. B. in Gl. (11), wurden nicht beobachtet.

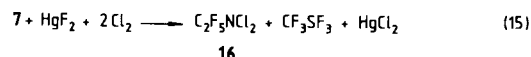
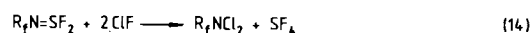
## IV. Umsetzung der Imine $\text{RCF}=\text{NSCF}_3$ mit Halogenen in Gegenwart von $\text{HgF}_2$

Setzt man das Imin **6** mit Chlor oder Brom in Gegenwart von  $\text{HgF}_2$  um, so bildet sich in beiden Fällen das Schwefelmonofluorimid **7**.

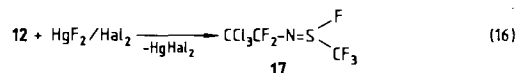
Überschüssiges  $\text{HgF}_2/\text{Br}_2$  liefert bei  $0^\circ\text{C}$  **7** in 90proz. Ausbeute. Das als Primärprodukt erwartete Schwefelbromimid **14** wurde nicht beobachtet. Aus der Umsetzung mit



$\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur wird **7** in 60proz. Ausbeute isoliert; hier läßt sich **15** durch das charakteristische NMR-Spektrum nachweisen (ABX<sub>3</sub>-Aufspaltungsmuster für die an den chiralen Schwefel gebundene  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppe). Unter diesen Bedingungen wird das Zersetzungsprodukt  $\text{C}_2\text{F}_5\text{NCl}_2$  (**16**) ebenfalls gebildet (16%). Ähnlich verläuft die bekannte Spaltung der SN-Bindung in Schwefeldifluorimidinen mit  $\text{ClF}$ <sup>17,18)</sup> zu N,N-Dichloraminen:



Die Umsetzungen des Trichlorderivates **12** ergeben glatt das S-(Trifluormethyl)schwefelmonofluorimid **17** (71%):



Als Nebenprodukt wird das Diazen  $(\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{N})_2$ <sup>3)</sup> isoliert.

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

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen  $\text{CF}_3\text{SCl}$ <sup>19)</sup> und  $\text{CF}_3\text{CN}$ <sup>20)</sup> wurden nach Literaturmethoden,  $\text{HgF}_2$  durch Fluorierung von  $\text{HgCl}_2$  erhalten. Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Glasapparaturen durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, hochsiedende Flüssigkeiten als Kapillarfilm, flüchtige als Gas in 10-cm-Küvetten (NaCl- bzw. KBr-Fenster). — <sup>19</sup>F-NMR: Bruker E 60, 10–30proz. Lösungen in  $\text{CFCl}_3$  (gleichzeitig Standard). — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 80 SY, 10–30proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  (gleichzeitig Standard), die chemischen Verschiebungen sind auf TMS umgerechnet. — MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Finnigan MAT 8230 System, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

(Trifluormethyl)bis(trifluormethylsulfenyl)amin (**9**) und Bis[(trifluormethyl)(trifluormethylsulfenyl)amido]quecksilber (**10**): 3.51 g (57 mmol)  $\text{ClCN}$  werden mit 9.42 g (69 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  auf 21.47 g (90 mmol)  $\text{HgF}_2$  kondensiert und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Durch fraktionierende Kondensation ( $-30^\circ\text{C}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) i. Vak. werden in der  $-30^\circ\text{C}$ -Falle 2.05 g **10** (10.5%) und in der  $-70^\circ\text{C}$ -Falle 3.84 g **9** (39%) isoliert. Als Zersetzungsprodukte konnten  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SOF}$  und  $(\text{FCN})_3$  identifiziert werden (IR, NMR).

**9**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{CF}_3\text{S} \delta = -52.4$  (q),  $\text{CF}_3 - 59.9$  (sept, <sup>5</sup>J = 3.9 Hz). Das Spektrum (ebenso wie IR und MS) stimmte gut mit den Literaturangaben überein<sup>8,15,16)</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\text{CF}_3\text{S} \delta = 127.8$  (qq, <sup>1</sup>J = 314.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz),  $\text{CF}_3\text{N} 128.8$  (q sept, <sup>1</sup>J = 314.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz).

**10:** **10** ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert langsam mit Glas. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bei Raumtemp. unter Gelbfärbung nicht identifizierte Feststoffe ab. IR-Platten werden rasch angegriffen. — <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub>N δ = -51.66 (q), CF<sub>3</sub>S -55.8 (q, <sup>5</sup>J = 4.8 Hz). Das Signal der CF<sub>3</sub>N-Gruppe zeigt eine <sup>199</sup>Hg-<sup>19</sup>F-Kopplung von 39.6 Hz. — Im MS werden nur Hg, CF<sub>3</sub>SNCF<sub>3</sub> (m/z = 165) und CF<sub>3</sub>S (101) gefunden.

**1,2,2,2-Tetrafluor-N-(trifluormethylsulfenyl)-1-ethanimin (6):** 4.75 g (50 mmol) CF<sub>3</sub>CN werden mit 13.65 g (100 mmol) CF<sub>3</sub>SCl zu 33.4 g (140 mmol) HgF<sub>2</sub> kondensiert, die Reaktionsmischung 3 d bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend fraktionierend kondensiert (-40, -80, -196°C). **6** verbleibt zusammen mit CF<sub>3</sub>SSCF<sub>3</sub> in der -80°C-Falle, die beiden Komponenten werden gaschromatographisch getrennt (Gerät: Perkin-Elmer F 21, Säule: SE 30, 3 m; Durchflußgeschwindigkeit: 60 ml He/min; Detektor: WLD), Ausb. 9.03 g **6** (84%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>9)</sup> überein. Bei dieser Reaktion lassen sich bis zu 10% **7** nachweisen.

**N-(Pentafluorethyl)-S-(trifluormethyl)schwefelmonofluoridimid (7):** 7.95 g (37 mmol) **6**, 2.84 g (80 mmol) Cl<sub>2</sub> und 22.4 g (94 mmol) HgF<sub>2</sub> werden 3 d bei Raumtemp. in einem 150-ml-Monelzylinder gerührt. Die fraktionierende Kondensation (-40, -90, -196°C) i. Feinvak. ergibt 7.49 g **7** (80%). **15**<sup>12)</sup> wird in Spuren beobachtet.

Bei Verwendung von Br<sub>2</sub> an Stelle von Cl<sub>2</sub> wird **7** ebenfalls in sehr guten Ausbeuten erhalten, Hinweise auf **14** werden nicht gefunden. Spektroskopische Daten s. Lit.<sup>12)</sup>

**2,2,2-Trichlor-1-fluor-N-(trifluormethylsulfenyl)-1-ethanimin (12):** 9.67 g (67 mmol) CCl<sub>3</sub>CN werden mit 22.65 g (166 mmol) CF<sub>3</sub>SCl und 35.8 g (150 mmol) HgF<sub>2</sub> sowie 30 g CFCl<sub>3</sub> (als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel) 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die fraktionierende Kondensation (-20, -80, -196°C) ergibt 14.0 g **12** (79%) (laut MS ist **13** in Spuren vorhanden). Sdp. (Ber.) 132.0°C, molare Verdampfungsenthalpie 42.0 kJ/mol, Trouton-Konstante 103.7 J/Grad·mol. — IR (Film): 1710 cm<sup>-1</sup> m, 1695 s, 1416 w, 1221 m, 1176 vs, 1125 vs, 960 m, 869 s, 784 s, 769 m, 748 m, 705 s, 644 s, 472 m. — <sup>19</sup>F-NMR: CF δ = -34.1 (br.), CF<sub>3</sub>S -50.9 (d, <sup>5</sup>J = 0.5 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR: CF δ = 144.1 (dq, <sup>1</sup>J(CF) = 341.9 Hz, <sup>4</sup>J(CF) = 1.7 Hz), CCl<sub>3</sub> 86.3 (d, <sup>2</sup>J(CF) = 52.4 Hz), CF<sub>3</sub>S 127.9 (q, d, <sup>1</sup>J(CF) = 308.9 Hz, <sup>4</sup>J(CF) = 3.7 Hz). — MS: m/z (%) = 269, 267, 265, 263 (56, M<sup>+</sup>), 232, 230, 228 (100, M - Cl<sup>+</sup>), 198, 196, 194 (8, M - CF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 166, 164, 162 (41, M - SCF<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>NS (264.5) Ber. C 13.62 N 5.30 S 12.12  
Gef. C 13.84 N 5.38 S 11.99

Bei der Darstellung von **12** konnte CCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>N(SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**13**) massenspektroskopisch nachgewiesen werden: m/z (%) = 387, 385, 383 (5, M<sup>+</sup>), 266 (34, M - CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>), 166 (100, CF<sub>4</sub>NS<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**N-(2,2,2-Trichlor-1,1-difluorethyl)-S-(trifluormethyl)schwefelmonofluoridimid (17):** 19.57 g (74 mmol) **12**, 17.72 g (250 mmol) Cl<sub>2</sub>

und 38 g CFCl<sub>3</sub> werden in einem 150-ml-Monelzylinder zu 40.6 g (170 mmol) HgF<sub>2</sub> kondensiert und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Fraktionierung (0, -30, -90, -196°C) ergibt 15.89 g **17** (71%). Sdp. (Ber.) 136.4°C, molare Verdampfungsenthalpie 42.0 kJ/mol, Trouton-Konstante 102.9 J/Grad·mol. — IR (Film): 1310 cm<sup>-1</sup> sh, 1276 vs, 1245 vs, 1169 s, 1128 vs, 1073 m, 868 s, 843 s, 827 sh, 768 m, 723 w, 677 s, 604 w, 552 w, 513 w, 466 m. — <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>A</sub> δ = -80.82, CF<sub>B</sub> -81.38, SF -16.06, CF<sub>3</sub> -72.30; <sup>2</sup>J(CF<sub>A</sub>/CF<sub>B</sub>) = 173.9 Hz; <sup>4</sup>J(CF<sub>A</sub>/SF) = 17.4 Hz; <sup>5</sup>J(CF<sub>A</sub>/CF<sub>3</sub>) = 1.4 Hz; <sup>4</sup>J(CF<sub>B</sub>/SF) = 2.9 Hz; <sup>5</sup>J(CF<sub>B</sub>/CF<sub>3</sub>) = 20.8 Hz, <sup>3</sup>J(SF/CF<sub>3</sub>) = 2.6 Hz. — <sup>13</sup>C-NMR: CF<sub>2</sub> δ = 120.1 (t d q), <sup>1</sup>J(CF) = 267.9 Hz; <sup>3</sup>J(CF) = 7.8 Hz; <sup>4</sup>J(CF) = 1.6 Hz; CCl<sub>3</sub> 96.0 (t d q), <sup>2</sup>J(CF) = 44.2 Hz; <sup>4</sup>J(CF) = 11.6 Hz; <sup>5</sup>J(CF) = 0.5 Hz; CF<sub>3</sub>S 119.6 (q d d); <sup>1</sup>J(CF) = 325.5 Hz; <sup>2</sup>J(CF) = 27.0 Hz; <sup>4</sup>J(CF) = 1.4 Hz.

C<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>6</sub>NS (302.5) Ber. C 11.91 F 37.69 N 4.63 S 10.60  
Gef. C 12.09 F 34.7 N 4.93 S 10.21

#### CAS-Registry-Nummern

**6:** 62067-06-5 / **7:** 69306-93-0 / **9:** 34764-16-4 / **10:** 108895-23-4 / **12:** 108869-82-5 / **13:** 108895-24-5 / **17:** 108869-83-6 / ClCN: 506-77-4 / CF<sub>3</sub>SCl: 421-17-0 / HgF<sub>2</sub>: 7783-39-3 / CF<sub>3</sub>CN: 353-85-5 / CCl<sub>3</sub>CN: 545-06-2

<sup>1)</sup> A. Waterfeld, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 839.

<sup>2)</sup> A. Waterfeld, W. Isenberg, R. Mews, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 724.

<sup>3)</sup> M. Geisel, A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4459.

<sup>4)</sup> M. Geisel, R. Mews, *Chem. Ber.* **119** (1986) 107.

<sup>5)</sup> S. C. Chang, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 805.

<sup>6)</sup> Y. Y. Zheng, Q.-C. Mir, B. A. O'Brian, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 518.

<sup>7)</sup> Y. Y. Zheng, C. W. Bauknight, D. D. Des Marteau, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3590.

<sup>8)</sup> P. Gielow, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394** (1972) 53.

<sup>9)</sup> C. A. Burton, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1408.

<sup>10)</sup> H.-U. Höfs, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. Schmidt, G. Henkel, B. Krebs, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 454.

<sup>11)</sup> J. Varwig, R. Mews, *J. Chem. Res. (M)* **1** (1977) 2744; (S) **1** (1977) 245.

<sup>12)</sup> I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1417.

<sup>13)</sup> Bezüglich Additionen von CF<sub>3</sub>SF an die C=C-Doppelbindung: W. Gombler, G. Bollmann, *J. Fluorine Chem.* **34** (1987) 475.

<sup>14)</sup> W. Gombler, A. Haas, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469** (1985) 135.

<sup>15)</sup> P. Gielow, A. Haas, *Chem.-Ztg.* **95** (1971) 423.

<sup>16)</sup> P. Gielow, A. Haas, *Chem.-Ztg.* **95** (1971) 1010.

<sup>17)</sup> R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc., D*, **1971**, 788.

<sup>18)</sup> R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971/72) 269.

<sup>19)</sup> C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2016.

<sup>20)</sup> H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1458.