

Reaktionen von Halogenthiazylen: Darstellung, Strukturen und Eigenschaften von perhalogenierten 1,2-Thiazinen^[1]

Roland Boese^b, Alois Haas^{*a} und Thomas Heß^a

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum^a,
Postfach 101248, W-4630 Bochum 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen^b,
Universitätsstraße 3–5, W-4300 Essen 1

Eingegangen am 9. Oktober 1991

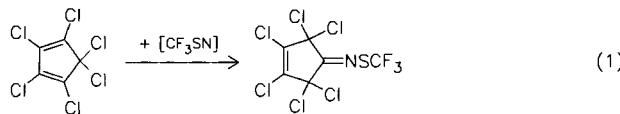
Key Words: [4+2] Cycloadditions / Thiazyl compounds / 1,2-Thiazines / 1,2-Thiazin-1-iium hexafluoroarsenates / $1\lambda^4$,2-Thiazine, 1-chloro-3,3,4,5,6,6-hexafluoro-3,6-dihydro-, crystal structure of

Reactions of Halogeno Thiazyls: Preparation, Structures, and Properties of Perhalogenated 1,2-Thiazines

Reactions of $(XSN)_n$ ($n = 1, 3$; $X = F, Cl$) with perfluorobutadiene provide the $1\lambda^4$,2-thiazines **1a** and **1b**. The structure of **1b** was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. From the molecular structure it is evident that a formal [4+2] cycloaddition has occurred. Fluorination with KF converts **1b** almost quantitatively into **1a**. The $1\lambda^4$,2-thiazine **1a** does not exhibit fluorinating properties towards chloroalkanes but undergoes reaction with CH_3OH and Me_3SiNMe_2 to form **1c** and **1d**, respectively. 1,2-Thiazine oxide **3** is obtained from **1a** or **1b** and $(Me_3Si)_2O$. Treatment of **1b** with $AgAsF_6$ in SO_2 yields perfluoro-1,2-thiazin-1-iium hexafluoroarsenate (**4**) as the main product. No reaction is observed between FSN and hexa-

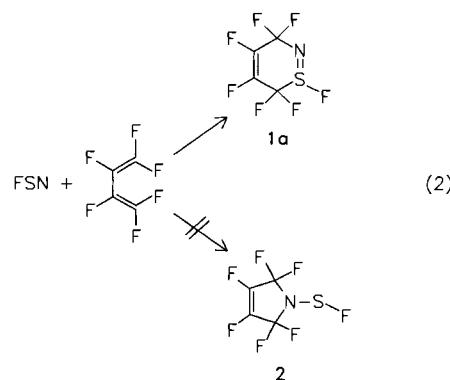
chlorobutadiene. The 1,2-thiazines **5**, **6**, and **9** are prepared from tetrachlorothiophene dioxide (**7**) and FSN. Fluorine abstraction reactions of **5** and **6** with formation of the expected 1,2-thiazin-1-iium ions **11** and **13**, respectively, provide evidence for the structures of **5** and **6**. These cations are very sensitive to hydrolysis and are converted into the corresponding ketones **12** and **14**. The very unstable intermediate CF_3SSN , formed on treating Me_3SiCF_3 or $B(SCF_3)_3$ with FSN, decomposes to $CF_3S_xCF_3$ ($X = 2–4$), S_4N_4 , S_8 , and N_2 . No addition product can be detected when CF_3SSN prepared in situ is treated with dienes.

Monomere Thiazylverbindungen erweisen sich in zunehmendem Maße als vielseitige Synthone zur Darstellung von S–N-Verbindungen^[2–6]. Thiazyltrifluormethan wurde als Intermediat bei der Bildung von $(CF_3SN)_4$ nachgewiesen^[7]. Die Charakterisierung der monomeren Verbindung gelang erst kürzlich durch eine Abspaltung mit Hexachlorcyclopentadien^[3] gemäß Gl. (1). Die Struktur des entstandenen Ketimins ist durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt worden.



Die Umsetzung von FSN bzw. Cl_2SN mit C_5Cl_6 lieferte entsprechend substituierte Ketimine^[3]. Diese Ergebnisse zeigen, daß Thiazyle gegenüber Hexachlorcyclopentadien als Nitrenderivate reagieren^[3,8]. Auch die Bildung von Azi-ridinen aus FSN und perfluorierten Olefinen ist mit einem nitrenartigen Verhalten von Thiazylen erklärt worden^[9].

Diese Ergebnisse standen im Gegensatz zu der beschriebenen Bildung von 1,3,3,4,5,6,6-Heptafluor-3,6-dihydro- $1\lambda^4$,2-thiazin (**1a**) aus FSN und Perfluorbutadien. Alternativ zur Bildung des Sechsringes^[10] **1a** könnte auch 2,2,3,4,5,5-Hexafluor-1-(fluorthio)-2,5-dihydropyrrrol (**2**) gem. Gl. (2) entstehen, falls FSN in dieser Umsetzung als Nitren reagiert.

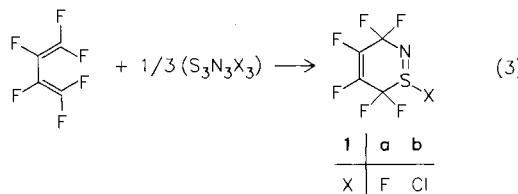


Wir haben die Darstellung von **1a** aus FSN und Hexafluorbutadien erneut untersucht, **1a** mittels $SiCl_4$ ^[10] in das entsprechende Chlorderivat **1b** umgewandelt und eine Kristallstrukturanalyse an einem der beiden Produkte durchgeführt. Darüber hinaus galt es, die Verwendung von FSN als Synthon zur Darstellung neuer perhalogenierter Heterocyclen zu eruiieren und Beweise für die Bildung von CF_3SSN zu erbringen.

$1\lambda^4$,2-Thiazine und 1,2-Thiazinium-Ionen

Die bekannte Reaktion von FSN mit $F_2C=CF-CF=CF_2$ nach Gleichung (2) wurde für Umsetzungen im mmol-Bereich modifiziert, wobei kleine Mengen einer farblosen Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute entstehen. Das so ge-

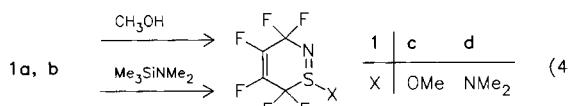
wonnene **1a** ist nach einer einfachen fraktionierenden Kondensation analysenrein. Die im NMR-Röhrchen durchgeführte Umsetzung von $(\text{NSCl})_3$, gelöst in SO_2 , mit $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ führte, wie Passmore et al.^[2] ^{14}N -NMR-spektroskopisch zeigten, quantitativ zu 1-Chlor-3,3,4,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1*λ*⁴,2-thiazin (**1b**). Nach diesem Verfahren konnten präparative Mengen **1b** in hoher Reinheit bei 22 °C (16 d) in CH_2Cl_2 gemäß Gl. (3) nahezu quantitativ erhalten werden.



NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß in **1a** und **1b** eine vergleichbare Struktur vorliegt. Die Röntgenstrukturanalyse von **1b** bestätigt die aus den spektroskopischen Daten ermittelte Sechsringstruktur^[10]. Somit reagiert FSN mit Hexafluorbutadien nicht als Nitren zu **2**, sondern geht als Thiazyl eine [4 + 2]-Cycloaddition zu **1a** ein. Die Tatsache, daß die Reaktion mit $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ deutlich langsamer verläuft als die mit FSN, deutet auf ein Gleichgewicht $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ CISN}$ hin. Das in geringer Konzentration in Lösung vorliegende CISN^[2,11] reagiert mit C_4F_6 und wird langsam aus dem Trimeren nachgebildet. Im Gegensatz dazu reagiert $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$ mit C_4F_6 bei 22 °C nicht. Erwärmt man die Reaktionsmischung jedoch einige Tage auf 80 °C, so entsteht **1a** nach Gl. (3) in guten Ausbeuten. Demnach kann $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$ ebenfalls als FSN-Quelle eingesetzt werden, jedoch sind hierzu höhere Temperaturen notwendig, um den S_3N_3 -Ring zu spalten. Auch das aus $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ sich bildende CISN reagiert mit Hexafluorbutadien nicht als Nitren, sondern geht als Thiazyl eine [4 + 2]-Cycloaddition ein.

Die Fluorierung von **1b** mit Metallfluoriden zu **1a** liefert einen zusätzlichen Beweis für dasselbe Ringgerüst in **1a** und **1b**. Auf diesem Umweg lässt sich **1a** direkt aus $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ einfacher darstellen, da auf das präparative schwerer zugängliche FSN verzichtet werden kann. Während Umsetzungen von **1b** mit AgF_2 bzw. AgF nur unbefriedigende Ausbeuten an **1a** liefern, erzielt man mit KF oder NaF unter sehr milde Bedingungen hohe Ausbeuten.

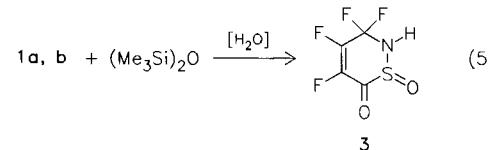
Die Schwefel(IV)-Fluor-Einheit in **1a** ist in Analogie zu SF_4 möglicherweise ein selektives Fluorierungsmittel. Vor allem ein Chlor-Fluor-Austausch ist hier von Interesse, da das sich bildende **1b** mit KF oder NaF quantitativ regeneriert werden kann. Mit Alkylchloriden, wie z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, tritt keine Reaktion ein. Alkohole, wie z.B. CH_3OH , werden nicht fluoriert, sondern kondensieren mit **1a** schon bei tiefen Temperaturen unter HF-Eliminierung



zu 3,3,4,5,6,6-Hexafluor-3,6-dihydro-1-methoxy-1*λ*⁴,2-thiazin (**1c**) gemäß Gl. (4).

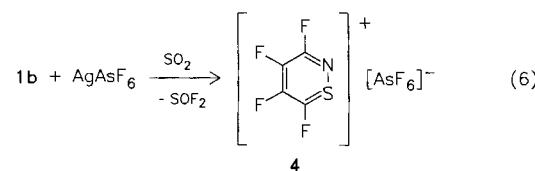
Setzt man KF als HF-Fänger ein, so kann die Ausbeute an **1c** gesteigert werden. Analog reagiert auch **1b** mit CH_3OH nach Gl. (4) bei -60 °C zu **1c**. Dieses Reaktionsverhalten von **1a** und **1b** ist dem von Iminoschwefelihalogenden vergleichbar^[12]. Mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ setzt sich **1a**, **b** in fast quantitativer Ausbeute zu 1-(Dimethylamino)-3,3,4,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1*λ*⁴,2-thiazin (**1d**)^[1,13] gemäß Gl. (4) um.

Das farblose, hydrolyseempfindliche, flüssige **1d** färbt sich nach kurzer Zeit, bei 22 °C in Glasgefäßen aufbewahrt, gelb. Die kontrollierte Hydrolyse von **1a**, **b** führt in Gegenwart von Hexamethyldisiloxan nach Gl. (5) zu 3,3,4,5-Tetrafluor-2,3-dihydro-6*H*-1,2-thiazin-6-on-1-oxid (3).



Offenbar ist das intermediär sich bildende Kondensationsprodukt, $\text{C}_4\text{F}_6\text{NSOSiMe}_3$, unter den gegebenen Verhältnissen nicht stabil und hydrolysiert mit vorhandener Feuchtigkeit zu **3**^[14].

Die schwefelgebundenen Halogenatome in **1a** bzw. **1b** lassen sich durch starke Halogenid-Ionen-Akzeptoren oder entsprechende Silbersalze unter Bildung von Kationen entfernen. Da Umsetzungen mit starken Lewissäuren wie z.B. AsF_5 möglicherweise nicht selektiv ablaufen (sowohl das schwefelgebundene Fluor als auch ein Fluor der CF_2 -Gruppen können abgespalten werden)^[15], haben wir eine Austauschreaktion zwischen **1b** und AgAsF_6 in flüssigem SO_2 durchgeführt. Hierbei bildet sich 2,3,4,5-Tetrafluor-1,2-thiazin-1-ium-hexafluoroarsenat (**4**) als Hauptprodukt nach Gl. (6).



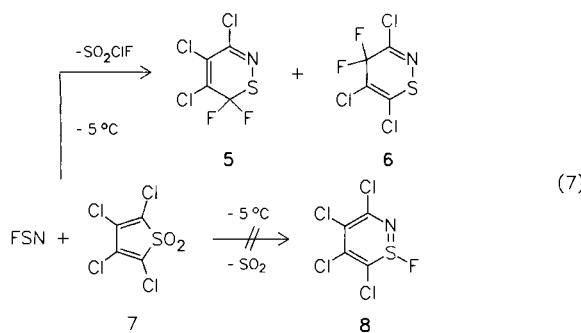
Der kationische Charakter von **4** ergibt sich eindeutig aus den NMR-Daten (vgl. Diskussion der NMR-Spektren). Das erwartete Kation, $\text{C}_4\text{F}_6\text{NS}^+$, ist in der Reaktionslösung nicht nachweisbar. Unter Entfluorierung und Aromatisierung geht es in **4** über unter gleichzeitiger Bildung von SOF_2 und weiterer, nicht näher identifizierter Produkte.

Da, wie gezeigt, Thiazylhalogenide als Dienophile formale [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen eingehen, war es von Interesse zu prüfen, ob dieses Reaktionsverhalten zur Synthese weiterer 1,2-Thiazine unter Verwendung anderer Diene verwendbar ist. Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien^[10] bzw. Butadien reagiert FSN jedoch schon bei tiefen Temperaturen unter vollständiger Zersetzung der Ausgangsverbindungen, und das elektronenärmere Hexachlorbutadien setzt sich mit

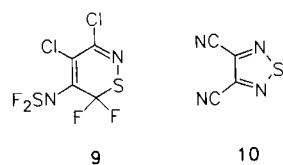
FSN bei 200°C in einem Metallautoklaven nicht um; lediglich $\text{F}_2\text{S}_2\text{N}_3$ bildet sich hierbei in guten Ausbeuten.

Dieses Ergebnis zeigt, daß FSN bei 200°C gegenüber $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ nicht fluorierend wirkt.

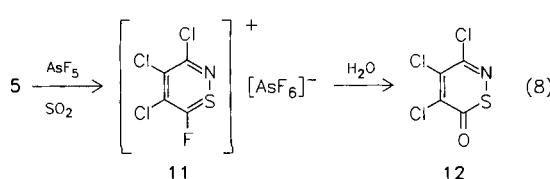
Von Tetrachlorthiophendioxid (7) ist bekannt, daß es mit Acetylenen^[16] und Phosphaalkinen^[17] in [4+2]-Cycloadditionen unter SO_2 -Eliminierung aromatische Ringsysteme bildet. Analog reagiert FSN mit 7 bei -5°C nach Gl. (7) zu 3,4,5-Trichlor-6,6-difluor-6H-1,2-thiazin (5) und 3,5,6-Trichlor-4,4-difluor-4H-1,2-thiazin (6); die SO_2ClF -Bildung ist nahezu quantitativ, bezogen auf eingesetztes 7. Die Konstitutionsisomeren 5 und 6 können durch präparative Gas-chromatographie vollständig getrennt werden.



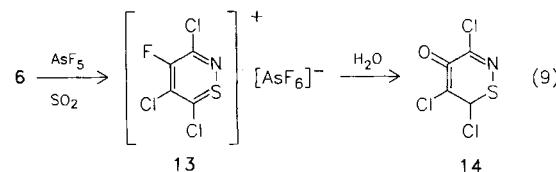
Das in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion erwartete $1\lambda^4$,2-Thiazin ($1\lambda^4$ -Thia-2-azabenzol) (8) ist nicht nachweisbar^[18]. Wie es zur Bildung von 5 und 6 kommt, ist unbekannt. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß sich bei höheren Reaktionstemperaturen offenbar weitere FSN-Moleküle an der Umsetzung beteiligen, denn neben 5 und 6 werden bei 22°C 3,4-Dichlor-6,6-difluor-5-[(difluor- λ^4 -sulfanylid)amino]-6H-1,2-thiazin (9) bzw. bei 80°C 3,4-Dicyan-1,2,5-thiadiazol^[19] (10) isoliert.



Die Charakterisierung von **5**, **6** und **9** erfolgte aufgrund von Elementaranalysen sowie spektroskopischer Untersuchungen. Ein unabhängiger Strukturbeweis für **5** und **6** kann durch Umsetzung mit starken Lewisäuren, wie z. B. AsF_5 , geführt werden. Durch Heterolyse einer CF-Bindung entstehen aus **5** und **6** entsprechende 1,2-Thiazin-1-ium-hexafluoroarsenate. Analog durchgeführte Umsetzungen von perfluorierten Cyclohexadienen^[15a], 1,3-Dithietanen^[15b] und 1,3-Diselenetanen^[15c] mit AsF_5 liefern, wie erst kürzlich beschrieben, ebenfalls cyclische Kationen.



Nach Gl. (8) reagiert **5** glatt zu 3,4,5-Trichlor-6-fluor-1,2-thiazin-1-i um-hexafluoroarsenat (**11**). Der sehr hydrolyseempfindliche Feststoff lässt sich mit H_2O gezielt zu 3,4,5-Trichlor-6*H*-1,2-thiazin-6-on (**12**) umsetzen. Völlig analog bildet sich nach Gl. (9) aus **6** und AsF_3 3,5,6-Trichlor-4-fluor-1,2-thiazin-1-i um-hexafluoroarsenat (**13**); 3,5,6-Trichlor-4*H*-1,2-thiazin-4-on (**14**) entsteht aus **13** und H_2O .



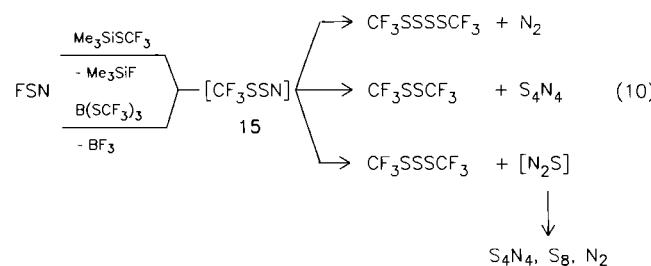
Der Übergang der neutralen Ringspezies **5** und **6** in die Kationen **11** bzw. **13** wird vor allem durch die Tieffeldverschiebung der Signale im ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt.

Untersuchungen zur Existenz von CF_3SSN

Das bisher unbekannte Thiazyld(trifluormethyl)sulfan (**15**) sollte aufgrund der Paraelement-Beziehung $\text{CF}_3\text{S}/\text{Cl}^{[8]}$ existenzfähig sein. Möglicherweise lässt es sich in Analogie zu CF_3SN , FSN und CISN durch Reaktion mit Dienen abfangen und charakterisieren. Unter sehr schonenden Bedingungen sollte eine Substitution des Halogenatoms in Thiazyld-halogeniden durch die CF_3S -Gruppe möglich sein. Erfolgsversprechend sind vor allem Umsetzungen von FSN mit dem kürzlich dargestellten $\text{Me}_3\text{SiSCF}_3^{[20]}$ sowie mit $\text{B}(\text{SCF}_3)_3^{[21]}$.

Das Silan reagiert bereits bei -65°C mit FSN, und es werden neben Me_3SiF , $\text{CF}_3\text{S}_x\text{CF}_3$ ($x = 2-4$), S_4N_4 , Schwefel sowie elementarer Stickstoff als Endprodukte isoliert. Die Stickstoff-Entwicklung beträgt etwa 25%. Bei -70°C bildet $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ mit FSN unter Abspaltung von BF_3 die gleichen Produkte; die Stickstoff-Entwicklung beträgt in diesem Fall etwa 30%. Werden die Reaktionen von FSN mit $\text{Me}_3\text{SiSCF}_3$ bzw. $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ in Gegenwart von Dienen wie z. B. Hexafluorbutadien oder Hexachlorcyclopentadien durchgeführt, entstehen die bereits nachgewiesenen Substanzen. Der Zusatz von Dienen hat also keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf.

Die Bildung der isolierten Verbindungen lässt sich zwangsläufig über die Bildung von CF_3SSN als Intermediat erklären. Dieses kann, wie in Gl. (10) angegeben, rascher in die isolierten Produkte zerfallen, als mit den eingesetzten Dienen zu reagieren.



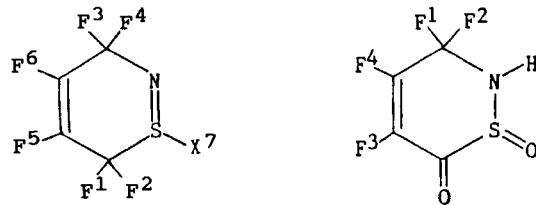
Die Bildung von $\text{CF}_3\text{S}_4\text{CF}_3$ und N_2 steht in Einklang mit dem für CF_3SN beobachteten Zerfall in CF_3SSCF_3 und Stickstoff^[3]. Im Gegensatz zu CF_3SN ist in CF_3SN auch die Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung möglich, die zu CF_3SSCF_3 und S_4N_4 führt. Ein Zerfall in $\text{CF}_3\text{S}_3\text{CF}_3$ ist unter Abspaltung von „ N_2S “ denkbar. Der Nachweis eines „ N_2S “-Bruchstückes ist nicht gelungen, jedoch sind zahlreiche Reaktionen in der SN-Chemie nur zu verstehen, wenn man die Existenz eines solchen Fragments postuliert. Es zerfällt in S_4N_4 , S_8 und N_2 ^[4,22]. Offensichtlich ist die Zerfallsneigung von **15** größer als die Reaktivität gegenüber Dienen.

Diskussion der NMR-Spektren

a) 1,2-Thiazine

Die ^{19}F -NMR-Spektren von **1a–d** ergeben klare Hinweise auf die Ringkonstitution. Für den Fünfring **2** werden bei schneller Inversion am Stickstoff und Rotation um die S–N-Bindung zwei nichtäquivalente Fluorgruppen am Ring erwartet. Falls die Rotation um die S–N-Bindung und die Inversion am Stickstoff langsam im Vergleich zur NMR-Zeitskala sind, sollten zumindest fünf Resonanzen beobachtbar sein. Für **1a** werden experimentell insgesamt sieben nichtäquivalente Fluorkerne gefunden. Alle Kopplungskonstanten $J(\text{F},\text{F})$ können dem Spektrum [bei $\nu_0(\text{F}) = 235.36$ MHz]

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] für **1a–d** und **3**



	1a	1b	1c	1d	3
$\delta(\text{F}^1)$	-67.1	-71.7	-61.2	-49.2	-98.4
$\delta(\text{F}^2)$	-78.4	-76.0	-75.4	-69.1	-118.9
$\delta(\text{F}^3)$	-94.9	-90.6	-95.8	-94.4	-139.4
$\delta(\text{F}^4)$	-110.0	-102.1	-111.1	-102.9	-143.6
$\delta(\text{F}^5)$	-141.9	-142.7	-144.0	-141.4	-
$\delta(\text{F}^6)$	-154.8	-151.9	-156.2	-156.4	-
$\delta(\text{F}^7)$	-17.5	-	-	-	-
$J(\text{F}^1, \text{F}^2)$	235.9	238.3	226.1	218.8	261.3
$J(\text{F}^1, \text{F}^3)$	1.8	-	2.2	5.0	10.0
$J(\text{F}^1, \text{F}^4)$	1.5	2.0	4.7	-	27.1
$J(\text{F}^1, \text{F}^5)$	25.0	25.2	25.6	25.2	-
$J(\text{F}^1, \text{F}^6)$	11.9	12.3	12.0	10.1	-
$J(\text{F}^1, \text{F}^7)$	34.0	-	-	-	-
$J(\text{F}^2, \text{F}^3)$	6.2	5.9	5.9	-	20.4
$J(\text{F}^2, \text{F}^4)$	-	-	-	5.4	12.2
$J(\text{F}^2, \text{F}^5)$	26.0	26.1	26.6	26.5	-
$J(\text{F}^2, \text{F}^6)$	12.0	13.1	13.9	13.6	-
$J(\text{F}^2, \text{F}^7)$	-	-	-	-	-
$J(\text{F}^3, \text{F}^4)$	252.2	224.6	247.8	247.5	6.6
$J(\text{F}^3, \text{F}^5)$	9.5	8.8	8.8	10.2	-
$J(\text{F}^3, \text{F}^6)$	24.5	25.4	24.4	23.8	-
$J(\text{F}^3, \text{F}^7)$	20.6	-	-	-	-
$J(\text{F}^4, \text{F}^5)$	22.9	23.2	22.1	20.0	-
$J(\text{F}^4, \text{F}^6)$	12.8	12.5	11.5	15.1	-
$J(\text{F}^4, \text{F}^7)$	4.4	-	-	-	-
$J(\text{F}^5, \text{F}^6)$	8.8	8.3	8.1	7.9	-
$J(\text{F}^5, \text{F}^7)$	0.5	-	-	-	-
$J(\text{F}^6, \text{F}^7)$	5.3	-	-	-	-

direkt entnommen werden (Tab. 1). Diese Befunde sind mit einer Sechsringkonstitution besser als mit einem Fünfring vereinbar; analoge Überlegungen gelten für **1b–d**.

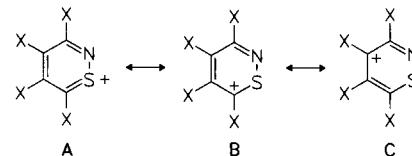
Offenbar sind die Fluorkerne F^1/F^2 und F^3/F^4 in **1a–d** – bedingt durch die Konfigurationsstabilität des Schwefels – diastereotop und damit nicht isochron. Der Energiewert der Inversionsbarriere am Schwefel in Sulfiminen ist stark von den Substituenten am S–N-Doppelbindungssystem abhängig^[23]. Im vergleichbaren offenkettigen Sulfimin $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NF}$ wird bei 20°C in Lösung eine schnelle Inversion am Schwefel gefunden, die erst bei -60°C eingefroren ist^[24]. Die aufgrund der Kopplungskonstanten $J(\text{F},\text{F})$ getroffenen Zuordnungsvorschläge werden durch selektive Fluor-Entkopplungsexperimente im ^{13}C -NMR-Spektrum voll bestätigt^[25].

Auch im Thiazinonoxid **3** sind die Fluorkerne F^1/F^2 – bedingt durch die Konfigurationsstabilität des Sulfoxid-Schwefels – diastereotop. Der Vergleich der δ -Werte mit denen in **1a–d** zeigt deutlich, daß die CF_2 -Gruppe in **3** dem Stickstoff und nicht dem Schwefel benachbart ist.

b) 1,2-Thiazin-1-ium-Kationen

Die NMR-Spektren der neuen Ringsysteme **4**, **11**, und **13** lassen deutlich auf den kationischen Charakter schließen. Die chemischen Verschiebungen lassen sich formal mit Hilfe der in Schema 1 angegebenen mesomeren Gleichgewichte interpretieren^[26].

Schema 1. Mesomere Gleichgewichte für **4**, **11** und **13** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$)



Für die analogen 1,2-Oxazin-1-ium-Kationen hat die Bestimmung der Bindungslängen gezeigt, daß der Beitrag einer Grenzstruktur **A** am größten sein sollte^[26]. Dies wird im Falle von **4**, **11** und **13** vor allem durch die δ -Werte im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Das dem Schwefel benachbarte Kohlenstoffatom weist den größten δ -Wert auf (**4**: +198.6, **11**: +198.5, **13**: +193.1); bestätigt werden diese Zuordnungsvorschläge durch die Kopplungskonstanten $J(\text{C},\text{F})$ (siehe exp. Teil). Der Einfluß der positiven Ladung auf die chemische Verschiebung der übrigen Ringkohlenstoffatome ist geringer. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß die positive Ladung nicht „delokalisiert“ ist und somit der Grenzstruktur **A** der größte Beitrag zukommt. Obwohl das zum Schwefel α -ständige Kohlenstoffatom den vergleichsweise größten δ -Wert aufweist, ist die Entschirmung wesentlich geringer als in Alkyl-Kationen ohne Heteroatomstabilisierung^[27]. So wurde kürzlich für das Tris(1-adamantyl)methyl-Kation eine chemische Verschiebung von $\delta = +327.1$ gefunden^[28].

Auch die Fluorkerne in **11** ($\delta = -35.2$) und **13** (-59.5) sind nicht so stark entschirmt wie die in vergleichbaren perhalogenierten Allyl-Kationen ($\delta = -6.2$ bis +65.8)^[16a].

Kristallstrukturanalyse von **1b**

Zur Absicherung der aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Sechsringkonstitution für **1a–d** wurde exemplarisch die Kristallstruktur von **1b** bestimmt. Ein Einkristall konnte aus flüssigem **1b** mit einer Strahlungskristallziehanlage^[29] bei -63°C erhalten werden. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt die Sechsringkonstitution (Abb. 1) mit Briefumschlagkonformation [in-

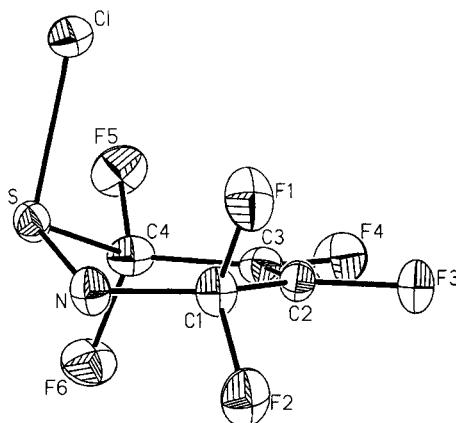


Abb. 1. Molekülstruktur des bei Raumtemperatur flüssigen **1b**; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cl–S 2.066(1), S–N 1.554(2), S–C 1.874(2), N–C1 1.409(3), F1–C1 1.366(2), F2–C1 1.353(3), F3–C2 1.335(2), F4–C3 1.326(2), F5–C4 1.339(2), F6–C4 1.339(2), C1–C2 1.497(3), C2–C3 1.317(3), C3–C4 1.500(3), S–N–C1 122.0(1), N–C1–C2 118.0(2), C1–C2–C3 125.8(2), C2–C3–C4 124.4(2), S–C4–C3 110.8(1)

terplanarer Winkel der Ebenen (N, C1 bis C4)/(N,C4,S) 33.5 $^\circ$.

Der in **1b** gefundene S–Cl-Abstand ist mit 2.066 \AA dem in $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ (2.08 \AA ^[30]) ebenso vergleichbar wie der der S–N-Bindung (**1b**: 1.544, $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$: 1.60 \AA ^[30]). Somit liegt der S–N-Bindungsabstand in einem Bereich, der als S–N-Doppelbindung interpretiert werden kann; S–N-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 1.416 (F_3SN ^[31]) bis 1.67 \AA ($\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ ^[32]).

Für den schwefelgebundenen Substituenten in **1b** ist eine axiale oder äquatoriale Stellung möglich. Die gefundene axiale Position ist auch in vergleichbaren S–N–X-Systemen beobachtet worden^[33]. Mews und Mitarbeiter haben diese Bevorzugung der axialen Position kürzlich mit Hilfe eines anomeren Effekts erklärt^[34]. Die gute Vergleichbarkeit der NMR-Daten von **1b** mit denen von **1a**, **c** und **d** (Tab. 1) legt den Schluß nahe, daß auch in diesen Ringsystemen eine axiale Konformation bezüglich des schwefelgebundenen Liganden vorliegt.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe mit hinreichendem Dampfdruck wurden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen, Feststoffe in einer Trockenbox (Braun, Garching) unter Argon (99.998%, getrocknet über P_4O_{10} bzw. Molekülsieb) gehandhabt. Glasgeräte wurden zu Beginn einer Umsetzung bei ca. 500 $^\circ\text{C}$ in einem Argonstrom bzw. i. Vak. ($< 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt. Die Ausgangsverbindungen **7**^[16], Me_3SiCF_3 ^[20], $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ ^[21], $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ ^[35], $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$ ^[36], $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ^[37], AgF ^[38], AgF_2 ^[39], AgAsF_6 ^[40] und FSN ^[41] wurden nach Literaturverfahren hergestellt, alle anderen Substanzen waren Handelsprodukte. – IR: Bruker FT-Spektrometer IFS 85 FT. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Scheiben, Gase in einer 10-cm-Gasküvette mit KBr-Fenstern. Schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. – Ra: Coderg T 800 (Erregerlinie 514.5 nm). Flüssigkeiten und Feststoffe in Kapillarröhrchen. – NMR: Bruker WP 80- (^1H), WM 250- (^{19}F , ^{13}C , ^{14}N), AM 400-Spektrometer (^{13}C), interne Locksubstanz CDCl_3 . Bei den Messungen in SO_2 wurde CDCl_3 als externer Lock verwendet. Interne Standards (bei Messungen in SO_2 extern): ^1H : TMS, ^{13}C : CDCl_3 ($\delta = 77.0$), ^{19}F : FCFCl_3 , ^{14}N : CH_3NO_2 . Abweichungen werden bei der Beschreibung

der Versuche angegeben. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. – MS: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100 μA . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird nur der intensivste Peak angeführt.

Kristallstrukturanalyse^[42] von **1b** bei –103 $^\circ\text{C}$: $\text{C}_4\text{ClF}_6\text{NS}$, Kristallzucht bei –63 $^\circ\text{C}$, Kristallgröße zylindrisch, Durchmesser 0.3 mm, entsprechende Korrektur der gemessenen Röntgenintensitäten, Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19), $a = 7.2406(6)$, $b = 7.6058(8)$, $c = 13.9712(14)$ \AA , $V = 773.92(12)$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.090$ g cm^{-3} , $\mu = 0.81$ mm^{-1} , $\lambda = 0.71069$ \AA , Mo- K_α , Nicolet-R 3 m/V-Vierkreisdiffraktometer, verwendete Programme und Rechner SHELLXTL-PLUS, Micro VAX II, gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$): 1564, davon beobachtet: 1522 [$F_o \geq 4\sigma(F)$], 118 verfeinerte Parameter; $R = 0.024$, $R_w = 0.029$ [$w^{-1} = \sigma^2(F_o) + \sigma^2(0.0005 \cdot F_o^2)$], max. Restelektronendichte 0.43 e/ \AA^3 (0.9 \AA von Cl). Atomkoordinaten und thermische Parameter enthält Tab. 2.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) für **1b**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ih} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl	2898(1)	2861(1)	2859(1)	495(2)
S	774(1)	4664(1)	2866(1)	345(1)
N	1473(3)	6538(2)	3057(1)	390(5)
F(1)	4302(2)	6836(2)	3747(1)	585(5)
F(2)	2143(2)	8696(2)	4072(1)	568(5)
F(3)	2969(2)	6523(2)	5554(1)	482(1)
F(4)	575(2)	3861(2)	5689(1)	529(4)
F(5)	-261(2)	2170(2)	4093(1)	526(4)
F(6)	-1960(2)	4490(2)	4029(1)	549(4)
C(1)	2444(3)	6981(3)	3896(1)	379(6)
C(2)	2024(3)	5970(3)	4790(1)	327(5)
C(3)	870(3)	4653(2)	4858(1)	340(5)
C(4)	-212(3)	3917(3)	4036(2)	370(5)

1,3,3,4,5,6,6-Heptafluor-3,6-dihydro-1 λ^4 ,2-thiazin (**1a**)

a) Aus FSN und $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$: In einem Metallautoklaven (50 ml) aus Nickel-Monel (Haage Apparatebau, Mülheim/Ruhr) werden 1.54 g (23.7 mmol) FSN und 4.05 g (25 mmol) C_4F_6 kondensiert. Nach Erwärmen auf 22 $^\circ\text{C}$ beläßt man 6 d bei dieser Temp. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden anschließend über drei U-Rohrkühlfallen (–40, –80, –196 $^\circ\text{C}$) fraktioniert, wobei **1a** als farblose Flüssigkeit in der –80 $^\circ\text{C}$ -Falle isoliert wird. 240 mg C_4F_6 (–196 $^\circ\text{C}$ -Falle) werden zurückgewonnen und können bei weiteren Versuchen eingesetzt werden. Ausb. 5.11 g (95%).

b) Aus $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$ und $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$: In einem 5-ml-Carius-Rohr werden 0.16 g (0.82 mmol) $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$, 2.2 g Dichlormethan und 0.47 g (2.9 mmol) C_4F_6 kondensiert. Das Rohr wird abgeschmolzen. Nach Erwärmen auf 22 $^\circ\text{C}$ wird das Cariusrohr bei 80 $^\circ\text{C}$ (3.5 d) gehalten. Die dunkelbraune klare Flüssigkeit wird über drei U-Rohrkühlfallen [–30, –70 (bei –80 $^\circ\text{C}$ kondensiert auch CH_2Cl_2), –196 $^\circ\text{C}$] fraktioniert. **1a** kondensiert in der auf –70 $^\circ\text{C}$ gekühlten Falle. Ausb. 0.38 g (68%).

c) Aus **1b** und KF : In einem 20-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.37 g (6.37 mmol) KF vorgelegt. Hierzu kondensiert man 0.31 g (1.27 mmol) **1b** und 4.6 g Dichlormethan. Unter Rühren wird

auf 0°C erwärmt und diese Temp. 1 h beibehalten. Man röhrt die leicht gelbliche Suspension noch 3.5 h bei 22°C und fraktioniert über drei U-Rohrkühlfallen (−30, −70, −196°C). **1a** wird in der −70°C-Falle aufgefangen. Ausb. 0.26 g (89%).

d) *Aus 1b und NaF*: Die Durchführung erfolgt wie unter c) beschrieben. Es werden 0.22 g (5.2 mmol) NaF, 0.19 g (0.78 mmol) **1b** und 3.5 g Dichlormethan eingesetzt. Ausb. 0.17 g (95%).

e) *Aus 1b und AgF*: Die Durchführung erfolgt wie unter c) beschrieben. Es werden 0.11 g (0.41 mmol) **1b**, 0.16 g (1.26 mmol) AgF und 4.2 g Dichlormethan eingesetzt, Reaktionsdauer 7 d bei 22°C. Ausb. 0.07 g (76%).

f) *Aus 1b und AgF₂*: Die Durchführung erfolgt wie unter c) beschrieben; Reaktionsgefäß: 50-ml-Metallautoklav. Es werden 0.20 g (0.82 mmol) **1b**, 0.16 g (1.10 mmol) AgF₂ und 4.8 g Dichlormethan eingesetzt. Reaktionsdauer 3 d bei 22°C. Ausb. 0.08 g (43%), Schmp. −92 bis −89°C. Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum stimmen mit den in der Literatur^[10] publizierten Daten überein. — Ra: $\tilde{\nu}$ = 1756 cm^{−1} m, 1343 m, 1268 m, 1075 m, 1013 m, 905 m, 677 m, 651 vs, 483 s, 430 s, 407 s, 372 m, 336 s, 297 s, 267 s, 254 m. — ¹³C-NMR: δ = 115.0 (m, 1C, CF₂S), 112.0 (m, 1C, CF₂N), 142.0 (m, 1C, CFCF₂S), 135.9 (m, 1C, CFCF₂N). — ¹⁴N-NMR: δ = −247 (s, 1N, $w_{1/2}$ = 270 Hz).

1-Chlor-3,3,4,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1λ⁴,2-thiazin (1b): In einem 70-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 1.01 g (4.13 mmol) Cl₃S₃N₃ vorgelegt. Dazu kondensiert man 2.42 g (14.93 mmol) C₄F₆ und 12.5 g Dichlormethan. Unter Röhren lässt man das Reaktionsgemisch auf 22°C erwärmen und danach noch 16 d bei dieser Temp. röhren. Anschließend fraktioniert man das Rohproduktgemisch über vier U-Rohrkühlfallen (−30, −70, −105, −196°C). Der Inhalt der −70°C-Falle wird nun nochmals gereinigt (−30, −70, −196°C). In der mittleren Falle wird **1b** als farblose Flüssigkeit isoliert. 310 mg C₄F₆ werden zurückgewonnen und können erneut eingesetzt werden (−196°C-Falle der ersten Trennung). Ausb. 2.92 g (97%), Schmp. −66 bis −64°C. Massenspektrum und Elementaranalyse stimmen mit den publizierten Daten^[10] überein. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1746 cm^{−1} s, 1342 vs, 1237 vs, 1203 vs, 1203 vs, 1145 m, 1112 s, 1062 vs, 1000 vs, 894 s, 669 m, 527 m, 441 s, 415 s. Im Unterschied zur Literatur^[10] wird die Schwingungsbande bei 840 cm^{−1} nicht beobachtet. — Ra: $\tilde{\nu}$ = 1341 cm^{−1} m, 1237 m, 667 m, 651 s, 469 m, 443 vs, 418 m, 397 m, 350 m, 339 m, 302 vs, 279 vs, 262 vs, 219 s. — ¹³C-NMR: δ = 116.7 (m, 1C, CF₂S), 113.2 (m, 1C, CF₂N), 141.4 (m, 1C, CFCF₂S), 137.0 (m, 1C, CFCF₂N). — ¹⁴N-NMR: δ = −262 (s, 1N, $w_{1/2}$ = 315 Hz) [Lit.^[2] −263 (s, 1N, $w_{1/2}$ = 230 Hz)].

Umsetzung von 1a mit Me₃CCl: In ein 5-mm-NMR-Rohr werden 0.11 g (0.5 mmol) **1a** und 0.46 g (5.0 mmol) Me₃CCl kondensiert. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und bei 80°C (5 h) gehalten. NMR-spektroskopisch werden **1a** und Me₃CCl identifiziert, **1b** und Me₃CF sind nicht nachweisbar.

3,3,4,5,6,6-Hexafluor-3,6-dihydro-1-methoxy-1λ⁴,2-thiazin (1c)

a) *Aus 1a und Methanol*: In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.65 g (2.86 mmol) **1a** und 5.4 g Methanol kondensiert. Man erwärmt unter Röhren auf −60°C und röhrt 8 h bei dieser Temp. Die klare farblose Lösung wird über zwei U-Rohrkühlfallen (0, −50, −196°C) fraktioniert. In der −50°C-Falle wird **1c** als farbloser Feststoff isoliert. Eine Erwärmung des Rohproduktes auf 22°C sollte vermieden werden, da dies zu starken Ausbeuteverlusten führt. Ausb. 0.60 g (88%).

b) *Aus 1b und Methanol*: Es werden 0.26 g (1.07 mmol) **1b** und 3.3 g Methanol wie beschrieben umgesetzt. Ausb. 0.15 g (59%).

c) *Aus 1a, Methanol und KF*: 0.95 g (4.19 mmol) **1a**, 8.3 g Methanol und 0.92 g (15.84 mmol) KF werden wie beschrieben umgesetzt. Ausb. 0.91 g (91%), Schmp. −17 bis −15°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2957 cm^{−1} m, 1749 s, 1457 m, 1409 s, 1331 vs, 1242 vs, 1186 s, 1133 s, 1063 s, 1005 s, 967 s, 896 s, 715 s, 690 s, 665 s, 496 s, 436 s. — Ra: $\tilde{\nu}$ = 2968 cm^{−1} s, 2852 m, 1978 m, 1470 m, 1352 m, 1235 m, 1006 m, 904 m, 727 s, 697 s, 653 vs, 489 m, 439 m, 410 s, 385 s, 341 m, 304 s, 265 m, 244 m, 187 m, 172 m, 117 s. — ¹H-NMR: δ = 3.9 (s, 3H, OCH₃). — ¹³C-NMR: δ = 113.4 (m, 1C, CF₂S), 115.1 (m, 1C, CF₂N), 140.8 (m, 1C, CFCF₂S), 136.1 (m, 1C, CFCF₂N), 57.3 [q, *J*(C,H) = 149.6 Hz, 1C, OCH₃]. — ¹⁴N-NMR: δ = −284 (s, 1N, $w_{1/2}$ = 535 Hz). — MS: *m/z* (%) = 239 (15) [M⁺], 224 (86) [M⁺ − CH₃], 208 (18) [M⁺ − OCH₃], 162 (82) [C₄F₆⁺], 143 (20) [C₄F₅⁺], 93 (58) [C₃F₅⁺], 67 (26) [SOF⁺], 63 (61) [FCS⁺], 45 (100) [CHS⁺], 31 (5) [OCH₂⁺], 30 (26) [OCH₂⁺].

C₅H₃F₆NOS (239.15) Ber. C 25.11 H 1.27 N 5.86 S 13.41
Gef. C 25.2 H 1.3 N 5.8 S 14.0

1-(Dimethylamino)-3,3,4,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1λ⁴,2-thiazin (1d)

a) *Aus Me₃SiNMe₂ und 1a*: In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.32 g (2.75 mmol) Me₃SiNMe₂, 0.62 g (2.73 mmol) **1a** und 6.6 g Dichlormethan kondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf −50°C wird 6 h bei dieser Temp. geröhrt. Die klare, gelbe Lösung wird über zwei U-Rohrkühlfallen (0, −50, −196°C) fraktioniert. In der −50°C-Falle wird **1d** als farbloser Feststoff isoliert. Er färbt sich schon nach kurzer Zeit bei 22°C leicht gelblich. Ausb. 0.66 g (66%).

b) *Aus Me₃SiNMe₂ und 1b*: 0.15 g (1.29 mmol) Me₃SiNMe₂, 0.31 g (1.27 mmol) **1b** und 5.3 g Dichlormethan werden wie beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.26 g (81%), farblose Flüssigkeit, Schmp. −39 bis −37°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{−1} m, 2914 m, 1747 s, 1479 m, 1454 m, 1416 s, 1321 vs, 1221 vs, 1175 vs, 1111 vs, 1007 vs, 981 vs, 885 vs, 834 m, 754 m, 676 s, 496 m, 432 m. — Ra: $\tilde{\nu}$ = 663 cm^{−1} m, 636 vs, 414 m, 350 m, 320 m. — ¹H-NMR: δ = 3.0 [s, 6H, (CH₃)₂N]. — ¹³C-NMR: δ = 114.1 (m, 1C, CF₂S), 115.4 (m, 1C, CF₂N), 143.2 (m, 1C, CFCF₂S), 136.5 (m, 1C, CFCF₂N), 39.5 [q, *J* = 139.8 Hz, 1C, N(CH₃)₂]. — ¹⁴N-NMR: δ = −296 (s, 2N, $w_{1/2}$ = 1210 Hz). — MS: *m/z* (%) = 252 (21) [M⁺], 162 (9) [C₄F₆⁺], 94 (11) [C₃F₅H⁺], 76 (100) [C₂H₆NS⁺], 69 (17) [CF₃⁺], 64 (5) [CF₂N⁺], 63 (4) [FCS⁺], 59 (22) [C₂H₅S⁺], 46 (5) [SN⁺], 43 (25) [C₂F⁺], 40 (7) [C₂H₂N⁺], 20 (43) [HF⁺].

C₆H₆F₆N₂S (262.2) Ber. C 28.58 H 2.40 N 11.00 S 12.71
Gef. C 28.3 H 2.4 N 11.6 S 12.7

3,3,4,5-Tetrafluor-2,3-dihydro-6H-1,2-thiazin-6-on-1-oxid (3)

a) *Aus (Me₃Si)₂O und 1a*: In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.91 g (4.01 mmol) **1a**, 2.20 g (13.54 mmol) (Me₃Si)₂O und 3.9 g Dichlormethan kondensiert. Nach Erwärmen auf 22°C wird die Reaktionsmischung 15 d bei dieser Temp. geröhrt. Danach werden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Der hellbraune Rückstand wird einmal aus Dichlormethan umkristallisiert und anschließend sublimiert (55°C/10^{−3} Torr). Ausb. 0.61 g (75%).

b) *Aus (Me₃Si)₂O und 1b*: Wie beschrieben werden 0.46 g (1.89 mmol) **1b**, 1.02 g (6.30 mmol) (Me₃Si)₂O und 3.1 g Dichlormethan umgesetzt. Ausb. 0.19 g (50%), farbloser Feststoff, Schmp. (CH₂Cl₂) 85°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3229 cm^{−1} s, 1733 vs, 1705 vs, 1366 m, 1322 vs, 1224 vs, 1146 vs, 1105 vs, 1041 s, 1030 s, 920 m, 875 m, 751 s, 679 m, 602 m, 589 m, 566 m, 488 s, 455 s, 442 s. — Ra: $\tilde{\nu}$ = 1733 cm^{−1} vs, 1716 s, 1364 m, 1333 m, 1119 s, 1052 m, 926 m, 588 s, 572 s, 462 s, 419 m, 398 m, 370 s, 346 s, 312 s, 276 s, 215 m, 197 m, 158 s, 125 s. — ¹H-NMR: δ = 7.2 (s, 1H, NH). — ¹³C-

NMR: $\delta = 117.9$ (t, $J = 279.8$ Hz, von m, 1C, CF_2), 142.6 (d, $J = 300.7$ Hz, von m, 1C, CF_2CF), 138.3 (d, $J = 264.2$ Hz, von m, 1C, COCF), 156.3 [d, $^2J(\text{CO},\text{CF}) = 27.4$ Hz, 1C, C=O]. — MS: m/z (%) = 203 (11) [M^+], 141(4) [$\text{M}^+ - \text{NSO}$], 140 (79) [$\text{M}^+ - \text{HNSO}$], 112 (100) [C_3F_4^+], 100 (9) [C_2F_3^+], 94 (4) [$\text{C}_3\text{F}_3\text{H}^+$], 93 (49) [C_3F_3^+], 74 (7) [C_3F_2^+], 69 (8) [CF_3^+], 63 (9) [HNSO^+], 62 (12) [NSO^+], 48 (13) [SO^+], 47 (12) [HNS^+], 46 (5) [SN^+].

$\text{C}_4\text{HF}_4\text{NO}_2\text{S}$ (203.1) Ber. C 23.65 H 0.50 N 6.90 S 15.79
Gef. C 23.8 H 0.4 N 6.7 S 15.6

2,3,4,5-Tetrafluor-1,2-thiazin-1-ium-hexafluoroarsenat (4): In einer Glasapparatur, bestehend aus zwei 40-ml-Carius-Rohren mit Young-Ventil, die über einer Glasfritte (D3) miteinander verbunden sind, werden 1.67 g (5.62 mmol) AgAsF_6 vorgelegt. Dazu werden 1.54 g (6.32 mmol) **1b** und 14.4 g SO_2 kondensiert. Man erwärmt die Lösung unter Rühren auf 0°C, wobei sie sich tiefrot färbt und langsam Silberchlorid ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 0°C, dann 20 h bei 22°C gerührt. Danach wird die Lösung dekantiert und der grauweiße AgCl -Rückstand zweimal mit etwa 5 ml SO_2 gewaschen. Nach Entfernen des SO_2 verbleibt ein brauner Rückstand, aus welchem **4** durch einmaliges Umkristallisieren (SO_2) isoliert wird. In der Reaktionslösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch SOF_2 [$\delta = 74.9$ (s); Lit.^[43]: 74.5 (s)] nachgewiesen. Ausb. 0.98 g (47%), farbloser Feststoff, Schmp. (SO_2) 225–230°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu} = 1606 \text{ cm}^{-1}$ s, 1550 m, 1479 s, 1451 m, 1338 m, 1278 m, 1130 s, 1055 m, 1013 m, 889 m, 704 vs. — ^{19}F -NMR (SO_2): $\delta = -45.7$ (ddd, CFS), -112.3 (ddd, 1F, CFCFS), -94.3 (ddd, 1F, CFCFN), -35.9 (ddd, 1F, CFN), -56.4 (s, br, 6F, AsF_6); $^3J(\text{CFS},\text{CFS}) = 17.2$, $^4J(\text{CFS},\text{CFCFN}) = 63.7$, $^5J(\text{CFS},\text{CFN}) = 24.1$, $^3J(\text{CFCFS},\text{CFCFN}) = 20.5$, $^4J(\text{CFCFS},\text{CFN}) = 41.2$, $^3J(\text{CFN},\text{CFCFN}) = 15.4$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta = 198.6$ (d, $J = 354.0$ Hz, von m, 1C, CFS), 152.1 (m, 1C, CFCFS), 153.5 (d, $J = 298$ Hz, von m, 1C, CFCFN), 156.5 (d, $J = 280.8$ Hz, von m, 1C, CFN). — ^{14}N -NMR: $\delta = -124$ (s, 1N, $w_1 = 645$ Hz).

$\text{C}_4\text{AsF}_{10}\text{NS}$ (359.0) Ber. C 13.38 N 3.90 S 8.90
Gef. C 12.2 H 4.5 S 9.1

Umsetzung von FSN mit Perchlorbutadien: In einem 50-ml-Metallautoklaven werden 0.25 g (0.96 mmol) C_4Cl_6 vorgelegt und 0.12 g (1.84 mmol) FSN zukondensiert. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei 200°C gehalten, und die flüchtigen Komponenten werden über drei U-Rohrkühlfallen (0, -30, -196°C) fraktioniert. In der -30°C-Falle werden 0.05 g (42%) $\text{F}_3\text{S}_3\text{N}_3$ isoliert. — ^{19}F -NMR: $\delta = 44.6$ (s) [Lit.^[44] 44.5 (s)].

Reaktion von FSN mit $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{SO}_2$ (7)

a) Bei 22°C: In der bei **4** beschriebenen Glasapparatur werden 2.21 g (8.70 mmol) **7** vorgelegt. Hierzu werden 22.9 g 1,2-Dichlorethan und 2.27 g (34.88 mmol) FSN kondensiert. Die anfangs blaßgelbe klare Lösung wird 1 d bei 22°C gerührt. Danach wird die rotbraune Lösung von dem orangefarbenen Feststoff dekantiert und dieser einmal mit etwa 10 ml 1,2-Dichlorethan gewaschen. Das Rohprodukt wird über vier U-Rohrkühlfallen fraktioniert (-30, -90, -130, -196°C). In der -130°C-Falle werden 0.94 g (91%) SO_2ClF isoliert und ^{19}F -NMR^[45] sowie IR-spektroskopisch^[46] identifiziert. In der -30°C-Falle isoliert man 1.29 g eines roten Öls, das zu etwa 95% aus **5**, **6** und **9** besteht (gaschromatographisch bestimmt). Das Rohprodukt wird mittels präparativer Gaschromatographie aufgetrennt. Aufgrund sehr ähnlicher Retentionszeiten der beiden Isomeren **5** und **6** können pro Trennungsgang nur etwa 15 µl Rohprodukt auf die Säule aufgetragen werden, um eine vollständige Trennung zu erreichen. Das Vorratsgefäß sollte gekühlt werden, da sich das Rohprodukt bei 22°C langsam zersetzt. Trennparameter: 4.5 m × 6 mm OV 17, 10% auf Chromosorb P NAW 60–80 mesh, 140°C, 80 ml He/min.

3,4,5-Trichlor-6,6-difluor-6H-1,2-thiazin (5): Gelbes Öl, Ausb. 0.33 g (16%), Schmp. -30 bis -28°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1577 \text{ cm}^{-1}$ m, 1521 m, 1219 vs, 1090 s, 1022 s, 974 s, 826 s, 800 s, 738 s, 514 m, 405 s. — Ra: $\tilde{\nu} = 1580 \text{ m}, 1523 \text{ vs}, 1166 \text{ m}, 671 \text{ m}, 608 \text{ m}, 426 \text{ s}, 334 \text{ m}, 278 \text{ m}, 209 \text{ m}$. — ^{19}F -NMR: $\delta = -52$ (s, 2F, CF_2). — ^{13}C -NMR: $\delta = 120.8$ (t, $J = 272.8$ Hz, 1C, CF_2), 130.4 [t, $^2J(\text{CClCF}_2,\text{CF}_2) = 29.4$ Hz, 1C, CClCF_2], 131.3 [t, $^3J(\text{CClCClN},\text{CF}_2) = 4.1$ Hz, 1C, CClCClN], 139.2 [t, $^4J(\text{CClN},\text{CF}_2) = \text{ca. } 2.0$ Hz, 1C, CClN]. — ^{14}N -NMR: $\delta = -117$ (s, 1N, $w_1 = 525$ Hz). — MS: m/z (%) = 237 (31) [M^+], 218 (7) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 202 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 191 (11) [$\text{M}^+ - \text{SN}$], 187 (5) [$\text{M}^+ - \text{CF}_2$], 155 (6) [$\text{M}^+ - \text{SCF}_2$], 106 (17) [C_3Cl_2^+], 94 (7) [C_2Cl_2^+], 85 (52) [CClF_2^+], 67 (17) [CIS^+], 63 (23) [FCS^+], 47 (13) [CCI^+], 46 (22) [SN^+].

$\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_2\text{NS}$ (238.5) Ber. C 20.15 Cl 44.60 N 5.87 S 13.46
Gef. C 20.1 Cl 43.5 N 6.3 S 13.4

3,5,6-Trichlor-4,4-difluor-4H-1,2-thiazin (6): Hellbraunes Öl, Ausb. 0.39 g (19%), Schmp. -25 bis -23°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1607 \text{ cm}^{-1}$ m, 1589 m, 1170 vs, 1047 s, 831 s, 817 m, 765 s, 434 m. — Ra: $\tilde{\nu} = 1606 \text{ m}, 1583 \text{ vs}, 930 \text{ m}, 832 \text{ s}, 629 \text{ m}, 437 \text{ s}, 402 \text{ s}, 330 \text{ s}, 307 \text{ s}, 193 \text{ s}$. — ^{19}F -NMR: $\delta = -69.3$ (s, 2F, CF_2). — ^{13}C -NMR: $\delta = 105.7$ (t, $J = 241.1$ Hz, 1C, CF_2), 115.4 [t, $^2J(\text{CClCClS},\text{CF}_2) = 30.9$ Hz, 1C, CClS], 139.5 [t, $^2J(\text{CClN},\text{CF}_2) = 35.7$ Hz, 1C, CClN], 137.0 [t, $^3J(\text{CClS},\text{CF}_2) = 5.2$ Hz, 1C, CClS]. — ^{14}N -NMR: $\delta = -94$ (s, 1N, $w_1 = 590$ Hz). — MS: m/z (%) = 237 (28) [M^+], 218 (9) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 176 (24) [$\text{M}^+ - \text{CICN}$], 141 (100) [$\text{M}^+ - \text{CICN} - \text{Cl}$], 126 (9) [$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{S}^+$], 93 (8) [CClNS^+], 47 (13) [CCI^+], 46 (5) [SN^+], 44 (7) [CS^+].

$\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_2\text{NS}$ (238.5) Ber. C 20.15 Cl 44.60 N 5.87 S 13.46
Gef. C 20.2 Cl 43.0 N 6.4 S 13.5

3,4-Dichlor-6,6-difluor-5-[(difluor- λ^4 -sulfanylidene)amino]-6H-1,2-thiazin (9): Braunes Öl, Ausb. 0.35 g (14%), Schmp. -19 bis -17°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1597 \text{ cm}^{-1}$ m, 1537 m, 1400 s, 1238 vs, 1157 m, 1090 s, 1022 s, 994 s, 846 m, 810 m, 758 s, 726 s, 660 s, 547 m, 413 m. — ^{19}F -NMR: $\delta = -51.3$ (s, 2F, CF_2), 67.6 (s, 2F, NSF_2). — ^{13}C -NMR: $\delta = 121.7$ (t, $J = 269.9$ Hz, 1C, CF_2), 123.7 [t, $^2J(\text{CNSF}_2,\text{CF}_2) = 29.6$ Hz, von t, $^3J(\text{CNSF}_2,\text{CNSF}_2) = 7.3$ Hz, 1C, CNSF_2], 137.2 [t, $^3J(\text{CClCClN},\text{CF}_2) = 5.8$ Hz, 1C, CClCClN], 131.8 (s, 1C, CClN). — ^{14}N -NMR: $\delta = -125$ (s, 1N, CN), -212 (s, 1N, NSF_2). — MS: m/z (%) = 286 (19) [M^+], 267 (3) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 251 (14) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 216 (100) [$\text{M}^+ - \text{SF}_2$], 202 (6) [$\text{M}^+ - \text{NSF}_2$], 93 (31) [CClNS^+], 85 (16) [CClF_2^+], 77 (43) [CFNS^+], 70 (36) [SF_2^+], 63 (23) [FCS^+], 51 (31) [SF^+], 47 (12) [CCI^+], 46 (11) [SN^+].

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (287.1) Ber. C 16.74 Cl 24.70 N 9.76 S 22.34
Gef. C 17.0 Cl 23.3 N 9.8 S 22.3

b) Bei -5°C: Wie unter a) beschrieben, werden 0.85 g (3.35 mmol) **7**, 0.92 g (14.14 mmol) FSN und 8.4 g 1,2-Dichlorethan eingesetzt, Reaktionsdauer 7 d (-5°C). Man isoliert 0.06 g (7.5%) **5** und 0.20 g (25%) **6**.

c) Bei 80°C: In einem 50-ml-Metallautoklaven werden 0.90 g (3.54 mmol) **7** vorgelegt. Nach Zugabe von 1.05 g (16.14 mmol) FSN und 10.2 g 1,2-Dichlorethan wird die Reaktionsmischung 8 h bei 80°C gehalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Man erhält 0.09 g (11%) **5**, 0.04 g (4.8%) und 0.06 g (12%) **10** (IR-, Massenspektrum und Elementaranalyse stimmen mit den publizierten Daten^[19] überein).

3,4,5-Trichlor-6-fluor-1,2-thiazin-1-ium-hexafluoroarsenat (11): In einem 5-ml-Carius-Rohr werden 0.12 g (0.50 mmol) **5** vorgelegt und 1.7 g SO_2 sowie 0.13 g (0.77 mmol) AsF_5 zukondensiert. Anschließend wird das Carius-Rohr abgeschmolzen. Nach 8 h bei -65°C

(gelbbraune, klare Lösung) werden bei dieser Temp. die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. **8** bleibt analysenrein zurück. Hellgelber Feststoff, Ausb. 0.18 g (88%), Schmp. 225–230°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1484 cm⁻¹ m, 1419 s, 1389 vs, 1229 vs, 904 m, 861 m, 765 s, 695 vs, br, 418 m. — ¹⁹F-NMR (SO₂): δ = -35.2 (s, 1 F, CF), -55.7 (s, br, 6 F, AsF₆). — ¹³C-NMR: δ = 198.5 (d, J = 346.5 Hz, 1C, CFS), 144.7 [d, J (CClCF,CF) = 13.9 Hz, 1C, CCICF], 161.2 [d, J (CCICCl,CF) = 6.3 Hz, 1C, CCICCl], 160.6 (s, 1C, CCIN).

C4AsCl3F7NS (408.4) Ber. C 11.76 Cl 26.04 N 3.43 S 7.85
Gef. C 11.6 Cl 27.0 N 3.7 S 7.8

3,5,6-Trichlor-4-fluor-1,2-thiazin-1-ium-hexafluoroarsenat (13): Wie bei **11** beschrieben werden 0.13 g (0.55 mmol) **6**, 1.9 g SO₂ und 0.13 g (0.77 mmol) AsF₅ umgesetzt. Hellgelber Feststoff, Ausb. 0.19 g (84%), Schmp. 218–220°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1519 cm⁻¹ s, 1448 m, 1384 vs, 1346 s, 1147 s, 1023 m, 901 m, 878 m, 781 s, 695 vs, br, 491 m, 470 m. — ¹⁹F-NMR (SO₂): δ = -59.5 (s, 1F, CF), -56.1 (s, 6F, AsF₆). — ¹³C-NMR: δ = 163.5 (d, J = 303.0 Hz, 1C, CF), 143.2 [d, J (CCICCl,CF) = 20.5 Hz, 1C, CCICCl], 155.4 [d, J (CCIN,CF) = 25.8 Hz, 1C, CCIN], 193.1 [d, J (CCIS,CF) = 7.6 Hz, 1C, CCIS].

C4AsCl3F7NS (408.4) Ber. C 11.76 Cl 26.04 N 3.43 S 7.85
Gef. C 11.7 Cl 27.1 N 4.2 S 7.8

3,4,5-Trichlor-6H-1,2-thiazin-6-on (12): Ein 5-ml-Carius-Rohr, in dem sich 0.15 g (0.37 mmol) **11** befinden, wird an der Luft geöffnet. Nach 7 d bei 22°C haben sich an der Glaswand farblose Kristalle und eine trübe, braune Flüssigkeit gebildet. Aus diesem Gemisch wird **12** durch einmaliges Umkristallisieren (CH₂Cl₂) isoliert. Farblose Kristalle, Ausb. 0.07 g (78%), Schmp. 78–80°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ vs, 1539 s, 1477 m, 1211 vs, 1073 m, 832 s, 815 m, 744 s, 624 m, 4315 s. — ¹³C-NMR: δ = 181 (s, 1C, C=O), 143.5 (s), 141.7 (s), 140.5 (s). — MS: m/z (%) = 215 (100) [M⁺], 189 (86) [M⁺ - CO], 180 (58) [M⁺ - Cl], 154 (63) [M⁺ - ClCN], 152 (19) [M⁺ - COCl], 141 (26) [M⁺ - CO - SN], 126 (56) [C₂Cl₂S⁺], 119 (96) [C₃ClOS⁺], 47 (54) [CCl⁺], 46 (29) [SN⁺], 44 (18) [CS⁺].

C4Cl3NOS (216.5) Ber. C 22.19 Cl 49.13 N 6.47 S 14.81
Gef. C 21.9 Cl 48.5 N 6.5 S 14.7

3,5,6-Trichlor-4H-1,2-thiazin-4-on (14): Wie bei **12** beschrieben werden 0.10 g (0.25 mmol) **13** hydrolysiert. Brauner Feststoff, Ausb. 0.03 g (56%), Schmp. 71–73°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1659 cm⁻¹ vs, 1515 s, 1071 s, 865 m, 829 m, 756 s, 708 m, 453 m. — MS: m/z (%) = 215 (84) [M⁺], 187 (3) [M⁺ - CO], 180 (2) [M⁺ - Cl], 154 (91) [M⁺ - ClCN], 126 (51) [C₂Cl₂S], 119 (100) [C₃ClOS⁺], 94 (24) [C₂Cl₂S⁺], 79 (36) [CCl⁺], 61 (21) [ClCN⁺], 47 (56) [CCl], 46 (12) [SN⁺], 44 (19) [CS⁺].

C4Cl3NOS (216.5) Ber. C 22.19 Cl 49.13 N 6.47 S 14.81
Gef. C 21.9 Cl 48.3 N 6.1 S 14.2

Umsetzung von Me₃SiSCF₃ mit FSN: In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.55 g (8.5 mmol) FSN, 1.25 g (7.2 mmol) Me₃SiSCF₃ und 9.8 g CFCl₃ kondensiert. Nach Erwärmen auf -65°C wird 4 h bei dieser Temp. gerührt. Die Stickstoff-Entwicklung (0.9 mmol) wird volumetrisch bestimmt. Die tiefrote Reaktionslösung wird über zwei U-Rohrkühlfallen (-30, -196°C) fraktioniert. In der -196°C-Falle werden Me₃SiF^[47], CF₃SSCF₃^[48], CF₃SSSCF₃^[49] und CF₃SSSSCF₃^[50] nachgewiesen; die ¹⁹F-NMR- und Massenspektren (GC-MS) stimmen mit denen der reinen Verbindungen überein. Aus dem Rückstand (0.71 g) werden S₄N₄ sowie S₈ isoliert und IR-^[51] sowie massenspektroskopisch^[52] identifiziert.

Umsetzung von B(SCF₃)₃ mit FSN: In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.38 g (5.84 mmol) FSN, 0.57 g (1.82 mmol) B(SCF₃)₃ und 14.3 g CFCl₃ kondensiert. Nach Erwärmen auf

-70°C wird 8 h bei dieser Temp. gerührt. Die Stickstoff-Entwicklung beträgt 0.8 mmol. Die tiefrote Reaktionslösung wird über drei U-Rohrkühlfallen (-30, -130, -196°C) fraktioniert. In der -196°C-Falle werden 0.09 g (1.33 mmol) BF₃ isoliert und IR-spektroskopisch^[53] identifiziert. In der -130°C-Falle werden, wie beschrieben, Me₃SiF, CF₃SSCF₃, CF₃SSSCF₃ und CF₃SSSSCF₃ identifiziert. Aus dem Rückstand (0.46 g) werden S₄N₄ und S₈ isoliert und wie beschrieben identifiziert.

CAS-Registry-Nummern

1a: 71148-80-6 / **1b:** 71148-81-7 / **1c:** 138128-61-7 / **1d:** 136767-20-9 / **3:** 138128-62-8 / **4:** 138128-64-0 / **5:** 138128-65-1 / **6:** 138128-66-2 / **7:** 72448-17-0 / **9:** 138128-67-3 / **10:** 23347-22-0 / **11:** 138128-69-5 / **12:** 138128-70-8 / **13:** 138128-72-0 / **14:** 138128-73-1 / **FSN:** 13537-38-7 / **F₃S₃N₃:** 14097-07-5 / **Cl₃S₃N₃:** 5964-00-1 / **B(SCF₃)₃:** 36884-78-3 / **Me₃SiF:** 420-56-4 / **CF₃SSCF₃:** 372-64-5 / **Me₃SiSCF₃:** 138128-74-2 / **CF₃SSSCF₃:** 372-06-5 / **CF₃SSSSCF₃:** 372-07-6 / **Perfluorbutadien:** 685-63-2 / **Perchlorbutadien:** 87-68-3

^[1] Teile dieser Arbeit wurden am 1. Oktober 1990 auf dem 4. Deutschen Fluortag, Schmitten (Taunus), vorgetragen.

^[2] J. Passmore, M. J. Shriver, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2749.

^[3] A. Haas, Th. Mischo, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1902.

^[4] A. Haas, M. Riedland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 82.

^[5] A. Apblett, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4544.

^[6] R. Magiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, *Eur. J. Inorg. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 949.

^[7] D. Bielefeldt, A. Haas, *Chem. Ber.* **1982**, *116*, 1257.

^[8] A. Haas, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1577; A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, *28*, 167; A. Haas, *Chem.-Ztg.* **1982**, *106*, 239.

^[9] W. Bludbuß, R. Mews, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1539.

^[10] W. Bludbuß, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 35.

^[11] A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 508.

^[12] J. M. Shreeve in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry* (Ed.: A. Senning), Marcel Dekker, New York, Basel, **1982**, S. 131.

^[13] Unabhängig von eigenen Untersuchungen^[11] ist **1d** kürzlich von Mews et al. analog synthetisiert worden^[6].

^[14] Zur Darstellung von N-Sulfinylaminen aus (Me₃Si)₂O und Iminoschwefeldifluoriden siehe G. G. Furin, M. A. Fedatov, G. G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk, SSSR Ser. Khim.* **1983** (10), 2259, *Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 85144.

^[15] ^[15a] V. D. Shteingarts, Y. N. Pozdynakovich, *Zh. Org. Khim.* **1971**, *7*, 734 (engl. Transl. 744). — ^[15b] A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4997; A. Haas, W. Wanzke, *ibid.* **1987**, *120*, 429. — ^[15c] R. Boese, A. Haas, M. Spehr, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 51.

^[16] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 856.

^[17] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191.

^[18] Zu Darstellung und Eigenschaften von 1-Thia-2-azabenzolen siehe C. J. Moody, C. W. Rees, S. C. Tsoi, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 927.

^[19] P. J. Dunn, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, *1579*; J. D. Warren, V. J. Lee, R. B. Angier, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 1617.

^[20] Th. Heß, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, **1987**.

^[21] A. Haas, M. Häberlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 20.

^[22] W. Isenberg, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *525*, 54; T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, P. N. Swepston, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2376.

^[23] T. L. Gilchrist, C. J. Moody, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 409.

^[24] A. Haas, R. Walz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3248.

^[25] Die im Rahmen dieser Arbeit für **1a** und **1d** gemessenen δ -Werte stehen im Einklang mit den von Mews et al. kürzlich mitgeteilten^[6].

^[26] Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 89.

^[27] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**.

^[28] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6422.

^[29] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316.

^[30] G. A. Wiegers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 192; G. A. Wiegers, A. Vos, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 387.

- [³¹] R. L. Cook, W. H. Kirchoff, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4251.
[³²] R. L. Sass, J. Downe, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 497.
[³³] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 691.
[³⁴] E. Jaudas-Prezel, R. Magiulli, R. Mews, H. Oberhammer, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2117; E. Jaudas-Prezel, R. Magiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Daust, W.-D. Stohrer, *ibid.* **1990**, *123*, 2123.
[³⁵] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 102.
[³⁶] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1704.
[³⁷] R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1707.
[³⁸] F. A. Anderson, R. Bak, A. Hillebert, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *7*, 236.
[³⁹] W. S. Struve, A. F. Benning, F. B. Downing, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 352; H. U. Weiler, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum, **1984**.
[⁴⁰] K. D. Padma, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B* **1987**, *42*, 699.
[⁴¹] A. Haas, M. Rieland, *Chimia* **1988**, *42*, 67.
[⁴²] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56053, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[⁴³] F. Seel, R. Budenz, D. Werner, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1369.
[⁴⁴] H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 328; I. Ruppert, *J. Fluorine Chem.* **1981**, *20*, 241.
[⁴⁵] J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1276.
[⁴⁶] T. Birchall, R. J. Gillespie, *Spectrochim. Acta, Part A* **1966**, *22*, 681.
[⁴⁷] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4551.
[⁴⁸] W. Gombler, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 723.
[⁴⁹] W. Gombler, F. Seel, *Z. Naturforsch., Teil B* **1974**, *30*, 169.
[⁵⁰] T. Yasumura, R. Lagow, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3108.
[⁵¹] I. S. Butler, T. Sawai, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3838.
[⁵²] R. Steudel, *Z. Naturforsch., Teil A* **1981**, *36*, 850.
[⁵³] D. M. Gage, E. F. Barker, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 455.

[381/91]