

Darstellung und Eigenschaften neuer perhalogenierter 1,3-Dithietan-S-oxide, Thiirane und Sulfine

Reinhold Schork und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 3. April 1984

Die Reihe neuer Tetrabrom-1,3-dithietan-S-oxide **2**, **3**, **6** und **7** wurden synthetisiert, und, ausgehend vom 1,3-Dioxid **3**, konnte das Dibromsulfon **4** erhalten werden. Die Oxidation des 1,3-Dithietan-2-ons **12** ergab Dichlorsulfon **8**, die von **14** jedoch nicht das Difluorsulfon. Ausgehend vom bisher unbekannten 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan (**21**) wurde das 4-Chlor-4-fluor-1,3-dithietan-2-on (**22**) als potentiell Sulfon-Vorprodukt dargestellt. Eine günstige Synthesemethode für Tetrachlorthiiran (**16**) aus Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (**13**) durch Thermolyse wird beschrieben.

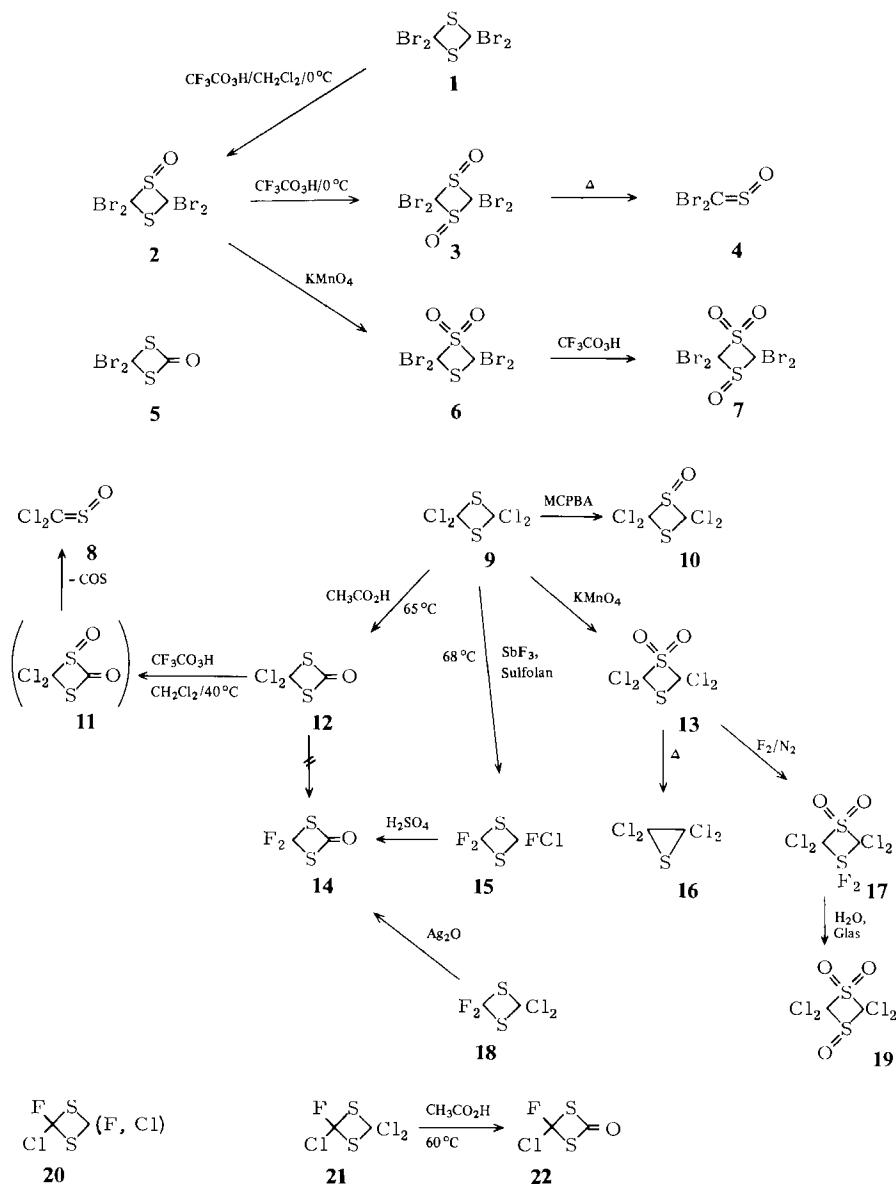
Synthesis and Properties of New Perhalogenated 1,3-Dithietane S-Oxides, Thiiranes, and Sulfones

The series of new tetrabromo-1,3-dithietane S-oxides **2**, **3**, **6**, and **7** were synthesized, and the dibromosulfone **4** could be obtained from the 1,3-dioxide **3**. The oxidation of 1,3-dithietane-2-one **12** yields dichlorosulfone **8**, whereas **14** gives no difluorosulfone. From the hitherto unknown 2,2,4-trichloro-4-fluoro-1,3-dithietane (**21**) the 4-chloro-4-fluoro-1,3-dithietane-2-one (**22**) was prepared as a potential sulfone precursor. A convenient synthesis of tetrachlorothiiran (**16**) from tetrachloro-1,3-dithietane 1,1-dioxide (**13**) by thermolysis is reported.

Kürzlich berichteten wir über die symmetrische Spaltung von Perhalogen-1,3-dithietan-1,3-dioxiden zu den Dihalogensulfinen ((Dihalogenmethylen)sulfoxiden)¹⁾ bzw. zum Bis(trifluormethyl)sulfon²⁾. Diese kleinen, reaktiven Moleküle interessieren uns als Synthesebausteine, z. B. für Cycloadditionen.

Es gelang nun, auch das lange gesuchte Dibromsulfon $\text{Br}_2\text{C}=\text{SO}$ (**4**) in einer mehrstufigen Synthese darzustellen. Ausgehend vom Tetrabrom-1,3-dithietan (**1**)³ erhält man durch Oxidation mit Trifluorperessigsäure in Methylenchlorid das entsprechende 1-Oxid **2**. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde aus **2** mit einem Überschuß des Oxidationsmittels das 1,3-Dioxid **3** synthetisiert. In der ersten Reaktionsstufe entsteht als Nebenprodukt trotz wasserfreien Arbeitens relativ viel 4,4-Dibrom-1,3-dithietan-2-on (**5**)³, das sich jedoch im Gegensatz zu **2** beim Kochen in 75proz. Essigsäure zersetzt. Eine Direktsynthese von **3** aus **1** ist zwar möglich, hat jedoch den Nachteil, daß das Nebenprodukt **5**, das auch hierbei entsteht, nicht auf die genannte einfache Weise abgetrennt werden kann. Zur Synthese von reinem **3** ist daher der zweistufige Weg vorzuziehen. Bei der Pyrolyse von **3** erhielten wir schließlich das Dibromsulfon **4**.

Das zu **3** isomere 1,1-Dioxid **6**⁴⁾ entsteht aus **1** bzw. **2** und Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel⁴⁾. Aus **6** konnte nun das 1,1,3-Trioxid **7** als letztes in der Reihe der Tetrabrom-1,3-dithietan-S-oxide dargestellt werden, nachdem die Synthese des Tetraoxids schon früher gelungen war⁴⁻⁶⁾.



Bei wesentlich milderen Bedingungen als der symmetrischen Spaltung von 1,3-Dithietan-1,3-dioxiden zu Sulfinen sollte die Pyrolyse von 4,4-Dihalogen-1,3-dithietan-2-on-1-oxiden unter Eliminierung von COS verlaufen. Doch deren Darstellung gestaltete sich schwierig. Zwar erhielten wir aus Tetrachlor-1,3-dithietan (9) das entsprechende 1-Oxid 10, doch ließ sich dieses bislang nicht in die entsprechende 2-Oxo-Verbindung 11 überführen. Aus 9 synthetisierten wir daher zunächst das 4,4-Dichlor-1,3-dithietan-

2-on (**12**)⁷⁾. Mit Trifluorperessigsäure umgesetzt, konnte bei 40°C jedoch **11** ebenfalls nicht isoliert werden. Bei den Reaktionsbedingungen entsteht unter COS-Abspaltung direkt das Dichlorsulfon **8**⁸⁾.

Das zu **12** homologe 4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-on (**14**) wurde bereits aus Destillationsrückständen isoliert und identifiziert³⁾. Eine gezielte Synthese stand noch aus. Die Umsetzung von **12** mit SbF₃ zu **14** gelang uns nicht. Daher erzeugten wir aus **9** die gemischt Chlor-Fluor-substituierten 1,3-Dithietane **15**, **18**, **20** und **21**. Die Ausbeute der einzelnen Substanzen läßt sich durch langsame Zugabe des SbF₃ und durch Anlegen von Vakuum während der Reaktion beeinflussen. Die partiell substituierten Verbindungen werden dadurch abgezogen, bevor sie höher- oder perfluoriert werden. Insbesondere die Ausbeute an **21** läßt sich bei ca. 1 mbar merklich erhöhen. Dank der inzwischen entwickelten NMR-Spektroskopie erwiesen sich die Dichlor-difluor-1,3-dithietane als ein Isomerengemisch von **18**, *cis*-**20** und *trans*-**20** und nicht – wie früher angenommen⁹⁾ – als reines **18**. Das Gemisch konnte gaschromatographisch getrennt werden. **18** reagiert mit Silberoxid, **15** mit konzentrierter Schwefelsäure zum gewünschten **14**. Dieses muß in Lit.³⁾ also durch Hydrolyse von **15** bzw. **18** entstanden sein und nicht durch Chlor-Fluoraustausch an **12**.

Das bisher nicht beschriebene 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan (**21**) konnte mit 75proz. Essigsäure zum 4-Chlor-4-fluor-1,3-dithietan-2-on (**22**) hydrolysiert werden. Oxidationen an **14** und **22** verliefen jedoch bisher nur unter Zersetzung.

Das aus **9** erhältliche **13**⁴⁾ versuchten wir ebenso zur 2-Oxo-Verbindung zu hydrolysieren. Statt dessen entstand mit 52% Ausbeute Tetrachlorthiiran (**16**), womit ein günstigerer Syntheseweg gefunden wurde (vgl. Lit.¹⁰⁾). Bei der Vakuumpyrolyse von **13** erhielten wir **16** sogar mit 85% Ausbeute, allerdings nur mit dem für Pyrolysen üblichen niedrigen Durchsatz.

Aus **13** konnten wir dessen 3,3-Difluorderivat **17** darstellen¹¹⁾, dessen Hydrolyse zum Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (**19**)¹⁾ führte.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektroskopischen Messungen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten Sachmittel, die *BASF AG*, *Hoechst AG*, *Kali-Chemie AG* und die *Peroxid-Chemie* Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. – ¹⁹F-NMR-Spektren: Jeol C-60 HL, CFCl₃ ext. Standard, δ -Werte (ppm) mit negativem Vorzeichen bei hohem Feld. – Massenspektren: VG Micromass 7070 H, CH 7 Varian MAT. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute, Universität Heidelberg. – Schmelzpunkte und Siedepunkte: unkorrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Trifluorperessigsäuredarstellung: Zu 85proz. Wasserstoffperoxid in Dichlormethan gibt man unter Rühren und Kühlen Trifluoressigsäureanhydrid^{12,13)}, so daß die Temp. nicht über +5°C steigt. Die Lösung ist nach $\frac{1}{2}$ h Rühren bei 0°C gebrauchsfertig.

2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1-oxid (2): 21.1 g (51.7 mmol) **1** werden in 20 ml absol. Dichlormethan suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren und Kühlen wird eine Trifluor-

peressigsäurelösung [2.5 g 85proz. Wasserstoffperoxid (62.5 mmol), 21.0 g (100 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid, 30 ml absol. Dichlormethan] so zuge tropft, daß die Temp. nicht über 0°C steigt. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird auf Eis gegossen, die Dichlormethanphase mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert, mit Wasser nachgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand 2 h in 200 ml 75proz. Essigsäure gekocht. Die Essigsäurelösung wird noch heiß mit Wasser verdünnt. Bei langsamem Abkühlen fällt **2** kristallin aus. Es wird aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.4 g (24.6%), Schmp. 91°C. – IR (KBr): 1145 vs, 749 vs, 738 vs, 718 m, 688 m, 434 m, 398 w, 378 cm⁻¹ m. – MS (70 eV): *m/e* = 341 (M⁺ – 79, 4%), 313 (3), 293 (5), 281 (2), 249 (3), 218 (100), 202 (35), 170 (18), 155 (20), 135 (5), 123 (86), 91 (10), 79 (15), 76 (7), 44 (8).

C₂Br₄O₅ (423.8) Ber. C 5.67 Br 75.42 S 15.13 Gef. C 5.69 Br 75.28 S 15.11

2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,3-dioxid (3): Zu einer Lösung von Trifluorperessigsäure in Dichlormethan [1.6 g 85proz. Wasserstoffperoxid (40 mmol), 10 ml absol. Dichlormethan, 13.6 g (63 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid] werden 6.5 g (15 mmol) **2** in 20 ml absol. Dichlormethan so zuge tropft, daß die Temp. nicht über 0°C steigt. Nach 3 h Rühren fällt ein Teil des Produktes aus und kann abgetrennt werden. Die nun klare Lösung wird auf Eis gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 2.97 g (44.7%), Schmp. 159°C (Zers.). – IR (KBr): 1142 vs, 799 s, 703 w, 660 m, 400 w, 380 cm⁻¹ m. – MS (70 eV): *m/e* = 436 (M⁺, 4%), 261 (1), 249 (1), 218 (100), 202 (5), 170 (11), 123 (21), 111 (19), 107 (17), 91 (9), 79 (4), 60 (2), 48 (7), 44 (5).

C₂Br₄O₅ (439.8) Ber. C 5.46 Br 72.68 S 14.58 Gef. C 5.58 Br 73.3 S 14.70

(Dibrommethylen)sulfoxid (4) durch Pyrolyse von 3: Die Vakuumpyrolyseapparatur besteht aus einem einseitig geschlossenen Quarzrohr (0.5 cm Innendurchmesser, 20 cm Länge), zwei Kühlfallen und einer zweistufigen Ölpumpe (10⁻³ Torr). Geheizt wird mit zwei Kleinrohröfen. Ofen I 110°C (Sublimationsofen), Ofen II 450°C (Pyrolyseofen). Die zu pyrolysierende Substanz wird in das geschlossene Ende des Pyrolyserohres gefüllt. Mittels Sublimationsofen wird die Substanz durch die Pyrolysezone (6 cm Länge) sublimiert. Das Pyrolyseprodukt wird in den Kühlfallen (–196°C) auskondensiert. Unter diesen Bedingungen entsteht aus 1.00 g (2.27 mmol) **3** 0.8 g rohes, rötlich gefärbtes **4**. Durch Umkondensieren i. Vak. kann die Verbindung noch gereinigt werden. Ausb. 0.7 g (70%). – IR (Film): 1135 vs, 1025 vs, 880 m, 840 vs, 440 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): *m/e* = 218 (M⁺, 85%), 190 (8), 170 (65), 123 (23), 111 (100), 107 (75), 91 (28), 79 (32), 60 (17), 48 (21), 44 (32).

CBr₂OS (219.9) Ber. C 5.46 Br 72.68 S 14.58 Gef. C 5.18 Br 73.7 S 13.79

2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1-dioxid (6): 0.80 g (5.06 mmol) Kaliumpermanganat werden in 30 ml Eisessig vorgelegt. 2.00 g (4.72 mmol) **2** werden unter schwacher Kühlung so zugegeben, daß die Temp. nicht über 30°C steigt. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser verdünnt und 50 ml Dichlormethan zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumhydrogensulfatlauge entfärbt, die Dichlormethanphase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach Entsäuern mit Natriumhydrogencarbonat und Trocknen mit Magnesiumsulfat wird eingeeengt und aus Hexan/Dichlormethan (4:1) umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (57.8%), Schmp. 135°C (Zers.). – IR (KBr): 1380 vs, 1170 vs, 780 w, 748 s, 728 m, 711 m, 684 s, 554 s, 503 cm⁻¹ vs. – MS (70 eV): *m/e* = 436 (M⁺, 0.3%), 372 (3), 357 (13), 293 (100), 249 (29), 214 (23), 170 (20), 123 (80), 91 (14).

2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (7): Zu einer Lösung von Trifluorperessigsäure in Dichlormethan [1.5 g 65proz. Wasserstoffperoxid, 10 ml absol. Dichlormethan, 13 g (61.8 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid] werden 2.5 g (5.68 mmol) **6** zugesetzt. Die Reaktionslö-

sung wird 3 h bei 40 °C gehalten. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen, der Rückstand wird aus Hexan/Dichlormethan (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (61.8%), Schmp. 200 °C (Zers.). – IR (KBr): 1368 vs, 1170 vs, 1140 vs, 829 m, 808 w, 672 m, 552 w, 508 s, 420 m, 360 cm⁻¹ w. – MS (70 eV): m/e = 340 (C₂Br₄, 43%), 261 (9), 249 (15), 218 (72), 202 (53), 170 (64), 123 (100), 111 (25), 107 (24), 79 (12), 64 (3), 60 (3), 48 (16), 44 (9).

C₂Br₄O₃S₂ (455.8) Ber. C 5.27 Br 70.13 S 14.07 Gef. C 5.45 Br 70.20 S 14.20

2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1-oxid (10): 10.0 g (43.5 mmol) **9** und 15 g (87 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure werden in 100 ml Trichlormethan 4 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und schüttelt die Lösung nacheinander mit Natriumsulfit, mit Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser aus. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert und bei Raumtemp. (10⁻² Torr) sublimiert. Ausb. 5.2 g (48.4%), Schmp. 35 °C. – IR (KBr): 1166 vs, 885 w, 880 vs, 870 vs, 798 vs, 778 vs, 741 w, 490 s, 460 m, 418 w, 379 cm⁻¹ w. – MS (70 eV): m/e = 244 (M⁺, 1%), 209 (1), 196 (1), 161 (7), 130 (100), 126 (6), 114 (20), 82 (9), 79 (39), 63 (19), 48 (4), 47 (3).

C₂Cl₄OS₂ (246.0) Ber. C 9.77 Cl 57.63 S 26.09 Gef. C 10.04 Cl 57.77 S 26.31

4,4-Difluor-1,3-dithietan-2-on (14): 26.3 g (146 mmol) **15** und 100 ml konz. Schwefelsäure werden zur guten Durchmischung der Phasen kräftig gerührt. Die Temp. steigt auf 35–40 °C. Es wird auf Raumtemp. abgekühlt und nach 15 min auf Eis gegossen. Das Produkt wird mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird die Hauptmenge des Lösungsmittels über eine 40-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rest wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 12 g (60%), Sdp. 89 °C. – IR (Gas): 1807 vs, 1150 m, 1120 vs, 948 s, 940 s, 740 m, 565 cm⁻¹ m. – ¹⁹F-NMR: δ = –64.5 (s). – MS (70 eV): m/e = 142 (M⁺, 3%), 82 (100), 76 (26), 63 (22), 60 (20), 44 (13).

Partiell fluorierte 1,3-Dithietane (15, 18, 20): Ein Gemisch aus 50 g (217 mmol) **9**, 60 g Sulfolan und 2 ml SbCl₅ wird auf 65 °C erwärmt. Anschließend werden 40 g (223.7 mmol) Antimontrifluorid langsam zudosiert, wobei i. Wasserstrahlvak. 38.5 g einer orangefarbenen Flüssigkeit in die auf –78 °C gekühlte Vorlage destillieren. Das Produktgemisch wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Sdp. **15**: 38 °C/100 Torr; Sdp. **18/20**: 60 °C/50 Torr. Ausb. abhängig von Vakuum und Antimontrifluoriddosierung. Spektren siehe Lit.^{3,9}.

2,2,3,3-Tetrachlorthiiran (16): 56 g (213.7 mmol) **13** werden in 170 ml Eisessig und 30 ml Wasser auf 100–110 °C erhitzt. Stündlich wird das Ölbad entfernt, etwas Wasser der Reaktionsmischung zugesetzt und das sich abscheidende Öl abpipettiert. Nach 3 h ist die Reaktion beendet. Es wird weiter mit Wasser verdünnt und das restliche Öl abgetrennt. Das Rohprodukt wird mit 100 ml Dichlormethan versetzt, anschließend mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert, mit Wasser nachgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan und Teile des mitentstandenen Tetrachlorethylens werden über eine kurze Kolonne abdestilliert (zum Schluß im schwachen Vakuum). Der Rückstand wird am Vakuumrechen durch eine auf –15 °C gekühlte Falle gezogen. In dieser Falle bleiben 22 g **16**. Ausb. 52%, Sdp. 36–38 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 1150 vs, 1118 w, 918 w, 816 vs, 780 m, 755 vs, 710 w, 681 vs, 658 w, 610 w, 460 cm⁻¹ m. – MS (70 eV): m/e = 196 (M⁺, 31%), 164 (18), 161 (37), 129 (12), 126 (17), 117 (24), 114 (5), 94 (14), 91 (14), 82 (23), 79 (100), 56 (5), 47 (16), 44 (5).

Vakuumpyrolyse von **13**: Apparatur siehe Pyrolyse von **3**. Sublimationsofen 60–65 °C, Pyrolyseofen 450 °C. Aus 1.00 g (3.82 mmol) **13** entstehen 0.85 g (85%) **16**.

3,3-Difluor-2,2,4,4-tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (17): 5.0 g (19 mmol) **13** werden in 230 ml trockenem Fluortrichlormethan gelöst und bei –25 °C in einer gekühlten Umkehrnutsche mit einem Fluor/Stickstoff-Gemisch (1 : 10)^{11,14} fluoriert. Das ausgefallene Produkt wird bei –30 °C abgesaugt und mit trockenem Fluortrichlormethan nachgewaschen. Ausb. 2.8 g

(49%). — IR (Nujol): 1389 s, 1181 s, 912 s, 822 m, 688 w, 591 s, 569 s, 542 s, 512 sh, 449 m, 439 cm^{-1} m. — ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = +41$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 279$ ($\text{M}^+ - 19$, 19.8%), 263 (1), 225 (5), 196 (7), 180 (1), 164 (31), 152 (7), 148 (6), 133 (100), 130 (19), 129 (5), 117 (16), 114 (21), 101 (26), 98 (10), 82 (77), 79 (81), 67 (5), 64 (10), 63 (22), 60 (3), 51 (3), 48 (12), 47 (32), 44 (8), 35 (7), 32 (3), 31 (5).

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (300) Ber. C 8.01 Cl 47.28 F 12.67 S 21.38

Gef. C 7.98 Cl 47.24 F 12.3 S 21.31

2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan (21): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Pulverdosiereinrichtung und NS 29-Luftbrücke werden 30 g (131 mmol) **9** in 100 ml Sulfolan gerührt. Es wird Ölpumpenvak. angelegt, und 20 g (111.9 mmol) Antimontrifluorid werden langsam bei 65°C Badtemp. zudosiert. Als erste Vorlage dient ein auf 0°C gekühlter Zweihalskolben, als zweite eine auf -78°C gekühlte Falle. In die erste Vorlage sublimiert **21** und etwas **9**. Zur Reinigung wird zweimal aus Petrolether (60/70°C) umkristallisiert. Ausb. 8.1 g (28.9%), Schmp. 43°C. — IR (Nujol): 1029 s, 866 w, 846 w, 788 vs, 735 s, 640 w, 602 w, 450 cm^{-1} w. — ^{19}F -NMR (Ether): $\delta = -36.2$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+ , 20%), 177 (45), 114 (93), 98 (16), 79 (100), 76 (18), 63 (21), 47 (3), 44 (10).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{FS}_2$ (213.5) Ber. C 11.25 Cl 49.82 F 8.90 S 30.04

Gef. C 11.33 Cl 49.88 F 9.1 S 29.86

4-Chlor-4-fluor-1,3-dithietan-2-on (22): 7.00 g (32.8 mmol) **21** werden in 100 ml 75proz. Essigsäure 1 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit Wasser verdünnt und mit Petrolether (40°C) extrahiert. Es wird mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Wasser nachgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 4.1 g (78.4%), Sdp. 61°C/50 Torr. — IR (Film): 1802 s, 1783 vs, 1711 vs, 1626 w, 1465 w, 1045 s, 900 s, 867 vs, 840 s, 740 w, 571 cm^{-1} w. — ^{19}F -NMR: $\delta = -60.4$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 158$ (M^+ , 2%), 98 (100), 79 (27), 76 (32), 63 (52), 60 (13), 47 (2), 44 (9).

C_2ClFOS_2 (158.6) Ber. C 15.15 Cl 22.35 F 11.98 S 40.43

Gef. C 15.24 Cl 22.53 F 12.3 S 40.16

- ¹⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983).
- ²⁾ A. Elsässer und W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. **24**, 75 (1983).
- ³⁾ G. Diderrich, A. Haas und M. Yazdanbakhsh, Chem. Ber. **110**, 916 (1977).
- ⁴⁾ R. Seelinger und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **92**, 223 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 203 (1980).
- ⁵⁾ G. Opitz und H. R. Mohl, Angew. Chem. **81**, 36 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 73 (1969).
- ⁶⁾ U. Rheude und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **116**, 1285 (1983).
- ⁷⁾ A. Schönberg und A. Stephenson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 567 (1933).
- ⁸⁾ B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1969**, 4461.
- ⁹⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).
- ¹⁰⁾ D. Seyferth und W. Tronich, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2138 (1969).
- ¹¹⁾ W. Sundermeyer und M. Witz, J. Fluorine Chem. **26**, 359 (1984).
- ¹²⁾ M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds **1976**, 726.
- ¹³⁾ E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow und J. M. Tedder, J. Chem. Soc. **1949**, 2976.
- ¹⁴⁾ M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori und E. Scharf, Chem. Ber. **101**, 4214 (1968).

[115/84]