

Über 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-S-oxide und das Chlorfluorsulfin, $\text{ClFC}=\text{SO}$

Rolf Henn, Wolfgang Sundermeyer* und Hans Pritzkow¹⁾

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

Eingegangen am 9. März 1987

Die 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-S-oxide 3, 4, 5, 6 und 7 wurden mit verschiedenen Oxidationsmitteln aus 2 dargestellt. Durch Pyrolyse des 1,3-Dioxids 4 konnten mittels Massen- und IR-Spektren die *E*- und *Z*-Isomeren des Chlorfluorsulfins (8) identifiziert werden. Über die Diels-Alder-Addition mit 1,3-Cyclopentadien zu 14 und dessen Oxidation zu 15 konnte die Existenz des Sulfins 8 auch chemisch bewiesen werden. Das 1,1-Dioxid 6 bildet bei der Pyrolyse nur wenig des erwarteten Thiirans 11, als Hauptprodukt jedoch das Dichlorfluormethylthiocarbonylfluorid (10), das am Licht zum 1,3-Dithietan 12 dimerisiert. Das 1,1,3-Trioxid 5 hydrolysiert zum Sulfon $(\text{HClFC})_2\text{SO}_2$ (9).

Studies on 2,4-Dichloro-2,4-difluoro-1,3-dithietane S-Oxides and Chlorofluorosulfine, $\text{ClFC}=\text{SO}$

The 2,4-dichloro-2,4-difluoro-1,3-dithietane S-oxides 3, 4, 5, 6, and 7, respectively, were synthesized from 2 using different oxidizing agents. The *E* and *Z* isomers of chlorofluorosulfine (8) were identified by mass and IR spectra, respectively, after pyrolysis of the 1,3-dioxide 4. The existence of 8 was also established via Diels-Alder addition with 1,3-cyclopentadiene under formation of 14 and its oxidation product 15. Only little of the expected thiirane 11 is formed by pyrolysis of the 1,1-dioxide 6, but the main product is dichlorofluoromethylthiocarbonyl fluoride (10), which dimerizes to give the 1,3-dithietane 12 when irradiated. The sulfone $(\text{HClFC})_2\text{SO}_2$ (9) is obtained after hydrolysis of the 1,1,3-trioxide 5.

Perhalogenierte Sulfine (Methylsulfoxide), $\text{X}_2\text{C}=\text{SO}$, sind für uns von besonderem Interesse, weil sie als typische Heterokumulene vielseitige Reaktionen, zum Beispiel die Einführung von halogenierten Gruppen in Heterocyclen, nichtcyclische Verbindungen und Polymere, ermöglichen. Während Dichlorsulfin, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{SO}$, schon früher bekannt war^{2,3)}, konnte es von uns ebenso wie das Dibromsulfin, $\text{Br}_2\text{C}=\text{SO}$ ⁴⁾, und das Bis(trifluormethyl)sulfin, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ ^{5,6)}, durch symmetrische Spaltung mittels Blitz-Vakuum-Pyrolyse (FVP) der entsprechenden 1,3-Dithietan-1,3-dioxide erhalten werden⁷⁾. Die beiden Sulfine $(\text{CF}_3)_2\text{XC}=\text{SO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) wurden dagegen durch Dehalogenierung nichtcyclischer Vorstufen dargestellt^{8,9)}.

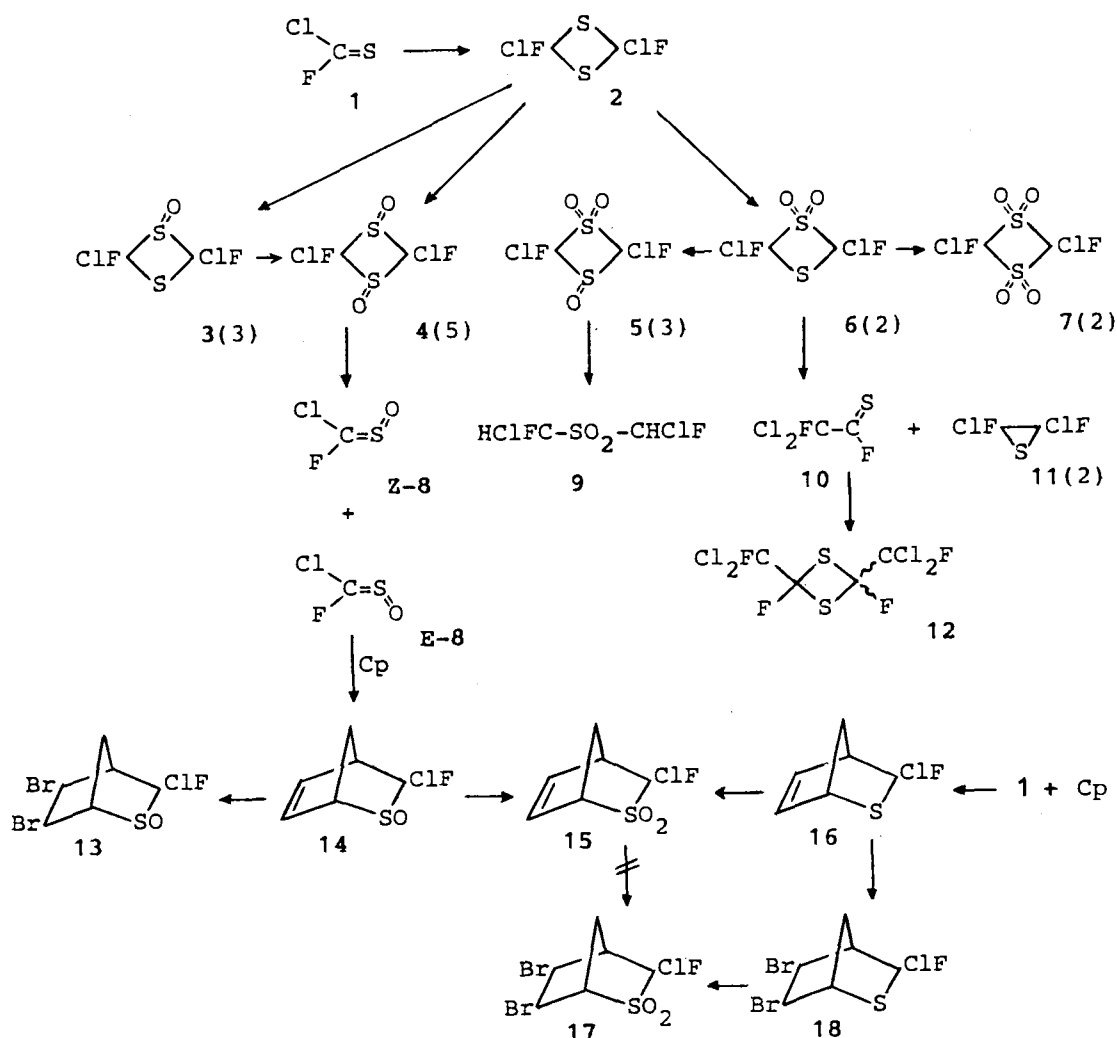
Offen blieb die Frage der Existenz des Difluorsulfins, $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}$, und des Chlorfluorsulfins, $\text{ClFC}=\text{SO}$ (8), für die bereits ab-initio-Rechnungen vorlagen¹⁰⁾. Ersteres konnte inzwischen mittels Pyrolyse-MS-Kopplung⁷⁾ bzw. Pyrolyse-PE-Spektroskopie¹¹⁾ wahrscheinlich gemacht werden. Ab -100°C tritt im kondensierten Zustand Zersetzung zu Fluorphosgen und Schwefel ein. Den endgültigen Beweis für die Existenz von $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}$ lieferte jedoch kürzlich die Aufnahme des Ar-Matrix-Infrarotspektrums¹²⁾.

Bereits bei der FVP des Allyl(dichlorfluormethyl)sulfoxids konnten wir im Massenspektrum Hinweise auf 8 neben Propen als Abgangsgruppe erhalten¹³⁾, doch erhofften wir eindeutige Befunde und einen eventuellen chemischen Nachweis aus der Pyrolyse von 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,3-dioxid (4). Über dessen Synthese und auch weiterer S-Oxide des Dithietans 2 sowie deren Folgereaktionen wird hier berichtet.

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-S-oxide

Gegenüber der Fluoraustauschreaktion mit SbF_3 am Tetrachlor-1,3-dithietan¹⁴⁾ läßt sich 2 gezielter durch die photochemische $[2+2]$ -Cycloaddition von Chlorfluorthiocarbonyl (1) erhalten¹⁵⁾, das seinerseits durch partiellen Fluoraustausch am Thiophosgen mit SbF_3 in Sulfolan dargestellt wird¹⁶⁾. Die bei der Bestrahlung oft zu beobachtende Polymerisation von 1 läßt sich durch Zugabe von etwas Kalium-*tert*-butylat unterdrücken. Andererseits kann anfallendes Polymer durch Erhitzen auf 400°C im Hochvakuum wieder quantitativ monomerisiert werden. 2 liegt in Form zweier Isomere vor. (Die Zahl denkbarer Strukturisomere ist im Formelschema in Klammern hinter den Formelnummern angegeben.)

Mit Trifluorperessigsäure läßt sich 2 bei maximal -10°C in 76proz. Ausbeute zu einem Gemisch der drei isomeren 1-Oxide 3 umsetzen, deren spektroskopische Daten nach gaschromatographischer Trennung bestimmt werden konnten. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, jedoch wesentlich längerer Reaktionsdauer, erhält man aus 3 mit einem Äquivalent, oder direkt aus 2 mit zwei Äquivalenten Persäure, das 1,3-Dioxid 4, das von nicht umgesetztem 3 und mitgebildetem 1,1-Dioxid 6 getrennt werden mußte. Eine Temperaturerhöhung zum Verkürzen der Reaktionszeit ist nicht möglich, da dann das von 4 nur schwer abtrennbare 1,1,3-Trioxid 5 entsteht. Von den denkbaren fünf Isomeren von 4 bildeten sich drei. Eines davon konnte unerwarteterweise durch langsame Sublimation rein erhalten und mittels einer Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden (Abb. 1). Es handelt sich dabei um das *cis*-2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-



dithietan-*trans*-1,3-dioxid. Dessen Ring ist nicht wie im Tetrafluor-1,3-dioxo-1,3-dithietan^{7,17)} planar, sondern die Ebenen durch C1–S1–C2 und C1–S2–C2 sind um 19° gegeneinander geneigt. Durch diese Faltung wird der Abstand Cl1 ... Cl2 kürzer und F1 ... F2 länger als bei einem planaren Ring. Ansonsten stimmen die Winkel und Abstände beider Strukturen überein.

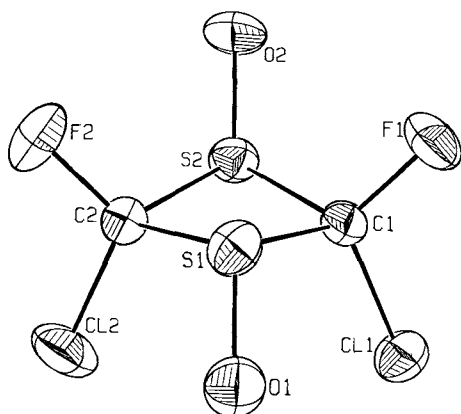


Abb. 1. ORTEP-Plot von 4

Oxidiert man 2 mit Kaliumpermanganat in Essigsäure bei 0°C, so erhält man mit 90% Ausbeute das 1,1-Dioxid 6, das seinerseits mit Trifluormethanpersulfonsäure⁷⁾ bei 0°C zum 1,1,3-Trioxid 5 weiteroxidiert werden kann, ohne daß gleichzeitig das 1,1,3,3-Tetraoxid 7 entsteht. Die drei Isomere von 5 erkennt man gut anhand ihrer ¹⁹F-NMR-Spektren. Schließlich konnte das Tetraoxid 7 mit geringer Ausbeute durch Oxidation von 6 mit CrO₃ in rauchender Salpetersäure erhalten und identifiziert werden.

Es war nicht Ziel dieser Arbeit, die jeweils analysenrein angefallenen Isomerengemische der 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-S-oxide 3–7 zu trennen und einzeln zu identifizieren. Vielmehr interessierten wir uns vor allem für die Synthese und Folgereaktionen der 1,3- und 1,1-Dioxide (4 bzw. 6). Ein weiterer präparativer Zugang zu 4 gelang uns über die Flüssigphasen-Tieftemperaturfluorierung¹⁸⁾ von 2 zum 2,4-Dichlor-1,1,2,3,3,4-hexafluor-1,3-dithietan und dessen Hydrolyse an Kieselgel¹⁹⁾. Hierbei konnten alle fünf Isomere durch ¹⁹F-NMR-Signale nachgewiesen werden. Die Verwendung dieses 1,3-Dioxid-Isomeren-Gemisches 4 bringt bei der symmetrischen Spaltung keinen Nachteil, da das erwartete Chlorfluorsulfin (8) aus jeder der Vorformen ausschließlich als *E*- oder *Z*-Isomeres entstehen muß.

Pyrolyse der 1,3-Dithietan-1,3-dioxide 4

Bereits bei Vorversuchen zur Pyrolyse von **4** zeigte sich, daß das Molekül ebenso wie die früher von uns untersuchten 1,3-Dithietan-1,3-dioxide^{5,7} symmetrisch gespalten wird. In einer direkt mit dem Massenspektrometer gekoppelten Pyrolyseapparatur wurde die Abhängigkeit der Peakintensität für die Massen 228 (**4**), 114 (**8**) und anderer für **8** typischer Schlüsselbruchstücke von der Temperatur beobachtet. Bei 450–490°C ist die Umsetzung von **4** nahezu vollständig. Im gleichen Temperaturbereich erreicht die Intensität für die Massen 114 (**8**), 98 (ClFCS), 66 (ClFC) und 48 (SO) ebenfalls ein Maximum. Bei den anschließenden präparativen Pyrolysen wurde unter gleichen Bedingungen (Quarzrohr 4 mm innerer Durchmesser, 150 mm Heizzone, 450–500°C, 10⁻⁴ Torr) gearbeitet. Der Inhalt nachgeschalteter Kühlfallen wurde fraktionierend umkondensiert. Die Hauptmenge bestand aus einer einheitlichen Substanz, die zwar eine Molmasse 114, doch statt der oben genannten Schlüsselbruchstücke ein völlig anderes Massenspektrum mit Signalen bei 79 (FCOS), 67 (SCI), 63 (ClCO) und 47 (FCO) zeigte. Auch das IR-Spektrum bewies, daß es sich um das erst nachträglich durch Umlagerung gebildete und zu **8** strukturisomere FCO–SCI handelt. **8** ist demnach unter Normalbedingungen ebenso instabil wie F₂C=SO⁷⁾. Dieses zerfällt in Fluorphosgen und Schwefel, während **8** neben geringem Zerfall in analoger Weise vor allem das Fluorcarbonylsulfonylchlorid²⁰⁾ ergibt, eine weitere Rechtfertigung, auf den ersten Blick nur als Homologe erscheinende Spezies dennoch zu untersuchen. Der endgültige Beweis für beide Isomere des Sulfins **8** wurde durch Aufnahme des IR-Spektrums in Ar-Matrix erbracht¹²⁾. Das PE-Spektrum wurde ebenfalls vermessen²¹⁾.

Schließlich gelang uns auch der chemische Nachweis für die Existenz von **8** durch Cokondensation des Pyrolysegases mit einem Überschuß 1,3-Cyclopentadien. Nach langsamem Aufwärmen und Abziehen aller flüchtigen Produkte konnte das Cp-Addukt **14** wegen seiner Zersetzlichkeit jedoch nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, ebenso das bromierte Produkt **13**. Die Zersetzung von **14** ist demnach nicht auf die im Bicyclus vorhandene Doppelbindung zurückzuführen. Behandelt man andererseits die Lösung von **14** in Ether mit *m*-Chlorperbenzoesäure, so kann das Sulfon **15** als stabile Substanz isoliert und als Gemisch zweier Isomere identifiziert werden. Dieses 3-Chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dioxid (**15**) konnten wir auch durch Oxidation des Adduktes **16**, welches wir aus Chlorfluorthiocarbonyl (**1**) und 1,3-Cyclopentadien erhielten, darstellen und somit die Existenz von **8**, auch durch die unterschiedlichen NMR-Daten von **14** bzw. **16**, zusätzlich sichern. Zur weiteren Derivatisierung versuchten wir die Doppelbindung in **15** zu bromieren, was jedoch mißlang. Das erwartete Produkt **17** konnte aber über die Bromaddition an **16** und die anschließende Oxidation des Zwischenproduktes **18** dargestellt werden.

Pyrolyse der 1,3-Dithietan-1,1-dioxide 6

Die Darstellung von Thiiranen durch SO₂-Eliminierung aus halogenierten 1,3-Dithietan-1,1-dioxiden ist bekannt²²⁾

Sie konnte von uns auch an den Tetrakis(trifluormethyl)- bzw. Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxiden beobachtet werden^{7,23)}. Überraschenderweise verhält sich das 1,1-Dioxid **6** hier wiederum anders. Statt des erwarteten 2,3-Dichlor-2,3-difluorthiirans (**11**) erhielten wir bei 450–500°C (10⁻² Torr) hauptsächlich das Dichlorfluormethyl-thiocarbonylfluorid (**10**) als Strukturisomeres von **11**, das wir mittels präparativer Gaschromatographie rein erhalten konnten. Dabei fiel auch eine weitere Substanz an, die in der GC-MS-Kopplung ebenfalls eine Molmasse von 164, jedoch ein von **10** abweichendes Massen- und IR-Spektrum aufwies. Bei etwas milderer Pyrolysebedingungen (400°C, 10⁻⁵ Torr) konnte der Anteil dieser als das gesuchte Thiiran **11** erkannten Substanz geringfügig erhöht werden. Die Hauptmenge bleibt aber das nach bereits beschriebenem Mechanismus¹⁴⁾ unter Chlorwanderung aus **11** umgelagerte Thiocarbonylfluorid **10**, wie auch die ¹⁹F-NMR-Spektren eindeutig beweisen.

Ein weiterer Beleg für das Vorliegen einer perhalogenierten Thiocarbonylverbindung ist für uns deren rasche Dimerisierung am Sonnenlicht zum 2,4-Bis(dichlorfluormethyl)-2,4-difluor-1,3-dithietan (**12**). Von den beiden Isomeren konnte eines als bei 56°C schmelzender Feststoff abgetrennt und gesondert vermessen werden. Erst die Röntgenstrukturanalyse wird zeigen, um welches dieser Isomeren es sich handelt.

Hydrolyse des 1,1,3-Trioxids 5

Bereits früher hatten wir beobachtet, daß die perhalogenierten 1,3-Dithietan-1,1,3-trioxide besonders hydrolyseempfindlich sind und an der SO-Gruppe angegriffen werden²³⁾. Auch **5** reagiert mit Methanol, aus dem es umkristallisiert werden sollte, unter Ringöffnung zum Bis(chlorfluormethyl)sulfon (**9**), das in Form zweier Diastereomere (*meso*-Verbindung mit *R,S*-Konfiguration und Enantiomerenpaar mit *R,R*- und *S,S*-Konfiguration an den C-Atomen²⁴⁾) vorliegt.

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

Experimenteller Teil

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Jeol FX-90 Q, TMS bzw. CFC₃ als interner Standard, δ -Werte (in ppm) mit negativem Vorzeichen, wenn die Signale nach hohem Feld verschoben sind. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit. – Massenspektren: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Schmelz- und Siedepunkte unkorrigiert. – PE 30/40 = Petrolether mit Sdp. 30–40°C.

Chlorfluorthiocarbonyl (**1**): Zu einer Mischung aus 300 ml absol. Sulfolan (Tetramethylsulfon), 5 ml SbCl₃ und 195 g Thiophosgen (Cl₂C=S) (130 ml = 1.69 mol) werden bei 90°C insgesamt 100 g (0.56 mol) gut getrocknetes SbF₃ innerhalb etwa einer Stunde zudosiert. Über einen zwischengeschalteten Intensivkühler, der unumgesetztes Edukt weitgehend zurückhält, wird das Rohprodukt in eine auf –78°C gekühlte Falle kondensiert und anschließend

mittels Tieftemperatur-Destillation (Kolonnenkopftemp. -20°C) von $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ (Sdp. -62°C), mitgerissenem $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$ und durch Dismutierung entstandenem CS_2 und CCl_4 abgetrennt. — Gelbes Gas, Sdp. 9°C . — Ausb. 55 g (43%).

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (2): 100 g (1.01 mol) **1** werden in eine Duran-Glasampulle einkondensiert, die abgeschmolzen und danach mit einer Hg-Hochdrucklampe (500 W) bestrahlt wird. Nach ca. 50 h hat sich das Dimerisierungs-Photolysegleichgewicht bei etwa 50% Umsatz eingestellt. Die Ampulle wird eingefroren, geöffnet und der Inhalt zweimal fraktionierend umkondensiert. — Ausb. 56 g (95%, bezogen auf Umsatz).

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1-oxid (3): Zu einer auf -15°C gekühlten Mischung von 54 g (0.17 mol) Trifluoracetanhydrid und 19.6 g (0.1 mol) **2** werden 4.5 g (112 mmol) 85proz. H_2O_2 so zugetropft, daß die Temperatur -10°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h bei -10°C gerührt, anschließend auf Eis gegossen, viermal mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit NaHCO_3 neutralisiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. fraktioniert. — Ausb. 15.8 g (75%), Sdp. $62-70^{\circ}\text{C}/15$ Torr. — **3a:** ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -62.1$ (s). — IR (Film): 1168 cm^{-1} vs, 1110 s, 1051 s, 925 sh, w, 903 s, 885 m, 847 s, 825 w, 515 w, 486 m, 418 w. — **3b:** ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{A}} = -60.0$ (d), $\delta_{\text{X}} = -86.6$ (d), $J_{\text{AX}} = 23$ Hz. — IR (Film): 1162 cm^{-1} vs, 1095 m, 1060 s, 925 sh, w, 900 m, 880 sh, m, 855 vs, 562 w, 463 w, 410 w. — **3c:** ^{19}F -NMR: $\delta = -81.6$ (s). — IR (Film): 1161 cm^{-1} vs, 1075 s, 1052 sh, m, 950 m, 841 vs, 830 sh, m, 808 w, 572 m, 530 w, 448 w, 408 w. — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (M^+ , $<1\%$), 114 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (213.0) Ber. C 11.27 Cl 33.28 F 17.83 S 30.09
Gef. C 11.34 Cl 33.21 F 17.95 S 30.11

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,3-dioxid (4): Zu einer auf -15°C gekühlten Mischung von 20 g (104 mmol) **2** und 73 g (0.35 mol) Trifluoracetanhydrid werden 8.2 g (204 mmol) 85proz. H_2O_2 getropft, so daß die Temperatur -10°C nicht übersteigt. Die Mischung wird für 36 h auf Eis/Kochsalz gestellt, anschließend auf Eis gegossen, und die entstandene Emulsion so lange mit CH_2Cl_2 extrahiert, bis eine Probe rückstandsfrei verdunstet. Nach Entsäuern, Trocknen und Einengen der organischen Phase werden 1-Oxide (**3**) und 1,1-Dioxe (**6**) i. Vak. abdestilliert, der feste Rückstand wird zweimal aus PE 30/40 umkristallisiert und zuletzt sublimiert; Ausb. 4.3 g (18%), Schmp. $105-106^{\circ}\text{C}$. Das auf diese Weise rein erhaltene Isomere wurde mittels Röntgenstrukturanalyse als *cis*-2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-*trans*-1,3-dion identifiziert²⁹. — IR: 1165 cm^{-1} vs, 1120 vs, 1095 vs, 910 m, 860 vs, 520 s, 465 m, 450 m, 370 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -109.9$ (s). — Das andere, bislang noch nicht rein isolierte Isomere zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -107.7$. — MS (70 eV): $m/z = 228$ (M^+ , 9.75%), 47 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (229.0) Ber. C 10.48 Cl 30.95 F 16.59 S 27.99
Gef. C 10.96 Cl 30.75 F 16.7 S 27.84

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 5.852(1)$, $b = 11.906(1)$, $c = 10.507(1)$ Å, $\beta = 107.41(1)^{\circ}$, $V = 698.52$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 2.178$ g cm⁻³. Die Intensitätsmessung wurde mit einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $6^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$) durchgeführt. Rotationsachse war die a -Achse. Gemessen wurden 1284 Reflexe, von denen 1242 mit $I > \sigma_1$ zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 14.67\text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.7 \times 0.3 \times 0.3$ mm] wurde durchgeführt ($0.56 < T < 0.64$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome (Full-Matrix, 97 Variable) ergab die folgenden R -Werte: $R = 0.033$ und $R_w =$

0.032 ($w = 1/\sigma_F^2$). Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76²⁶) durchgeführt.

Tab. 1. Atomparameter für $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (**4**)

Atom	x	y	z	u
Cl1	0.97044(11)	0.25587(6)	0.34650(7)	0.045
Cl2	0.71265(12)	0.53752(8)	0.39706(9)	0.065
C1	0.7849(4)	0.3123(2)	0.2023(3)	0.035
C2	0.6226(4)	0.4930(2)	0.2345(3)	0.037
O1	1.1097(3)	0.48398(17)	0.2733(2)	0.049
O2	0.3085(3)	0.3430(2)	0.0851(2)	0.056
S1	0.88408(11)	0.45682(6)	0.17154(7)	0.040
S2	0.48133(11)	0.35047(6)	0.21876(7)	0.038
F1	0.7607(3)	0.24481(15)	0.09676(18)	0.057
F2	0.4797(3)	0.56737(16)	0.15222(19)	0.060

Tab. 2. Abstände [Å] und Winkel [$^{\circ}$] für $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (**4**)

Cl1 - C1	1.715(3)	S2 - C1	1.891(2)	C1 - F1	1.342(3)
S1 - C1	1.875(3)	S2 - C2	1.873(3)	C2 - F2	1.341(3)
S1 - C2	1.890(2)	S2 - O2	1.467(2)		
S1 - O1	1.465(2)	C12 - C2	1.713(3)		
C2 - S1	-C1 79.9(1)	S1 - C1	-C11 111.4(1)	S2 - C2	-S1 98.3(1)
O1 - S1	-C1 109.6(1)	S2 - C1	-C11 112.1(1)	C12 - C2	-S1 112.3(1)
O1 - S1	-C2 110.0(1)	S2 - C1	-S1 98.2(1)	C12 - C2	-S2 111.4(1)
C2 - S2	-C1 79.9(1)	F1 - C1	-C11 112.2(1)	F2 - C2	-S1 109.8(1)
O2 - S2	-C1 107.2(1)	F1 - C1	-S1 111.6(1)	F2 - C2	-S2 111.6(1)
O2 - S2	-C2 107.4(1)	F1 - C1	-S2 110.5(1)	F2 - C2	-C12 112.7(2)

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (5): Zu 17 g (0.1 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden 2.4 g (60 mmol) 85proz. H_2O_2 getropft. Die Reaktionstemperatur wird bei 35°C gehalten. Die so hergestellte Trifluormethanpersulfonsäure wird unter Eiskühlung langsam mit 7.5 g (33 mmol) **6** versetzt, so daß die Temperatur 3°C nicht übersteigt. — Nach 30 min wird auf Eis gegossen, fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die org. Phase mit NaHCO_3 entsäuert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Methylenchlorid abrotiert. Der Rückstand wird aus PE 30/40 umkristallisiert (-10°C); Ausb. 4.4 g (55%), Sdp. $85-87^{\circ}\text{C}/7.5$ Torr. — Die 3 Isomeren liegen bei Raumtemp. als Fest/Flüssig-Gemisch vor. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -99.8$ (s), -108.1 (s), -97.2 (d), -103.3 (d, $J = 7$ Hz). — IR (Film): 1395 cm^{-1} vs, 1210 vs, $1165-1145$ br, vs, 930 s, 607 s. — MS (70 eV): $m/z = 244$ (M^+ , $<1\%$), 63 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (245.0) Ber. C 9.80 Cl 28.93 F 15.50 S 26.17
Gef. C 9.99 Cl 29.06 F 15.9 S 25.48

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (6): Zu 20 g (0.1 mol) **2** in 400 ml CH_2Cl_2 , 350 ml H_2O und 100 ml HOAc werden bei 0°C 35 g (224 mmol) KMnO_4 langsam zugegeben. Anschließend wird noch 3 h lang bei 0 bis 5°C gerührt. Danach wird zum Entfernen von überschüssigem KMnO_4 und ausgefallenem Braunstein bei 0°C vorsichtig NaHSO_3 -Lösung bis zum Klarpunkt zugetropft. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Lösung wird noch fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO_3 entsäuert, anschließend getrocknet und fraktioniert; Ausb. 19.5 g (90%), Sdp. $43^{\circ}\text{C}/5$ Torr. — IR (Film): 1395 cm^{-1} vs, 1195 vs, 1085 s, 890 m, 750 s, 595 m, 570 m. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -58.2$ (s), -61.4 (s). — MS (70 eV): $m/z = 228$ (M^+ , $<1\%$), 63 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (229.4) Ber. C 10.48 Cl 30.95 F 16.59 S 27.99
Gef. C 10.64 Cl 30.74 F 17.0 S 27.83

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (7): Zu einer Suspension von 3 g (30 mmol) CrO_3 in 25 ml wasserfreier HNO_3 werden 2.8 g (12 mmol) **6** getropft. Dabei steigt die Temperatur auf etwa 35°C . Es wird noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, die Mischung

auf Eis gegossen und fünfmal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Entsäuern der org. Phase mit NaHCO_3 , Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen hinterläßt farblose Kristalle, die durch Sublimation oder Umkristallisieren aus PE 30/40 gereinigt werden; Ausb. 0.5 g (16%), Schmp. des Isomerengemisches 120–127°C. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -88.9$ (s), -90.2 (s). — IR (Nujol): 1400 cm^{-1} vs, 1210 s, 1173–1154 vs, 965 s, 643 vs, 487 vs, 456 s, 420 s. — MS (70 eV): $m/z = 260$ (M^+ , 1%), 32 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (261.1) Ber. C 9.2 Cl 27.16 F 14.55 S 24.56
Gef. C 9.27 Cl 27.07 F 14.2 S 24.51

Chlorfluorsulfon (8): Zur Pyrolyseapparatur s. Darstellung von 10 und 11. Als Pyrolyserohr wird ein Quarzrohr (Länge 20 cm, Innendurchmesser = 3 mm) verwendet, das an einem Ende zugeschmolzen und auf Innendurchmesser = 5–6 mm erweitert ist. In die Erweiterung werden 0.5 g 4 gefüllt und bei 450–500°C pyrolysiert. Die Pyrolysegase werden on-line-massenspektroskopisch sowie PE-spektroskopisch untersucht und zur weiteren Umsetzung bei -196°C ausgefroren. — Zur Matrix-Untersuchung siehe Lit.¹²⁾ — IR (Argon): 1297 cm^{-1} s, 1246 s, 1145 vs, 1131 s, 1082 s, 1050 m. — MS (70 eV): $m/z = 114$ (M^+ , 100%). — PE: 9.8 eV, 11.1, 13.1, 14.4, 14.9.

Bis(chlorfluormethyl)sulfon (9): 11.5 g (47 mmol) 5 werden mit 30 ml CH_3OH und 1 ml H_2O für 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Eis/Wasser wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die org. Phase getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 7.5 g (80%), Sdp. $67^\circ\text{C}/6$ Torr. — Gaschromatographische Trennung: Säule 280 \times 0.6 mm, Edelstahl; Füllung Polypropylyenglycol 20% auf Chromosorb 45–60 („Ucon LB 500 X“); Trennbedingungen: 120°C , 0.7 bar N_2 , automatischer Einlaß 21 s. — Schmp. des festen Diastereomeren 32–34°C. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 9a: $\delta = -138.7$ (m); 9b: $\delta = -140.0$ (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): 9a: $\delta = 6.99$ (m, $J_{\text{FH}} = 50.5$ Hz); 9b: $\delta = 6.96$ (m, $J_{\text{FH}} = 49$ Hz). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 9a: $\delta = 102.4$ (dd, $^1J_{\text{CH}} = 203.7$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 285$ Hz); 9b: $\delta = 103.1$ (dd, $^1J_{\text{CH}} = 203.7$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 285.7$ Hz). — IR (Film, Gemisch): 3001 cm^{-1} m, 1380 vs, 1300 m, 1212 m, 1163 vs, 1152 vs, 1080 br, vs, 850 s, 819 m, 775 m, 738 w, 688 w, 593 s, 575 s, 516 s, 480 s, 442 s, 430 m. — MS (70 eV): $m/z = 198$ (M^+ , <1%), 67 (100).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}$ (199.0)

Ber. C 12.07 H 1.01 Cl 35.63 F 19.09 S 16.11

Gef. C 12.21 H 1.14 Cl 35.49 F 19.2 S 16.01

(Dichlorfluormethyl)thiocarbonylfluorid (10) und 2,3-Dichlor-2,3-difluorthiiran (11): Pyrolyse-Apparatur: Ein 10-ml-Kölbchen wird mit einem Quarzrohr verbunden, dessen Länge ca. 20 cm und dessen Innendurchmesser 3–4 mm betragen. Nachgeschaltet sind 2 Kühlfallen und die zur Erzeugung eines guten Vorvakuums eingesetzte Hg-Dampfstrahlpumpe. Die Beheizung des Pyrolyserohres geschieht mittels eines aufklappbaren Kleinrohrofens. — Pyrolyse von 6: 13 g (56 mmol) 6 werden in das Vorratskölbchen gefüllt und unter eigenem Dampfdruck durch die auf 500°C geheizte Zone gepumpt. Zeitbedarf für vollständigen Umsatz ca. 8–12 h. Das in der Kühlfalle niedergeschlagene Rohprodukt wird durch zweimaliges fraktionierendes Umkondensieren am Vakuumrechen von SO_2 sowie evtl. unumgesetztem 6 befreit. — Gaschromatographische Trennung von 10 und 11: Säule 400 \times 0.6 mm, Glas; Füllung: 25% Fluorsiliconöl FS 1265 auf Volaspher A2, 80/100 mesh; Trenntemperatur 75°C , Ausheizprogramm bis 100°C . Arbeitsdruck 1.2 bar N_2 , automatischer Einlaß 15 s. — Retentionszeiten: 10: 7–10 min; 11: 11–13 min. — Ausb.: 10: 5.5 g (60%); 11: 1 g (11%). — Eigenschaften: 10: orangegelbe Flüssigkeit, Sdp. 66 – 86°C . — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = 52.9$ (d), -53.9 (d, $J_{\text{FF}} = 29.3$ Hz). — IR (Gas):

1300 cm^{-1} vs, 1175 m, 1118 vs, 1068 m, 925 m, 865 sh, vs, 848 vs, 595 m, 490 m. — MS (70 eV): $m/z = 164$ (M^+ , 63%), 63 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}$ (165.0) Ber. C 14.56 Cl 42.97 F 23.03 S 19.43
Gef. C 14.58 Cl 43.05 F 23.4 S 19.57

11: Leicht gelbliche Flüssigkeit, stark hydrolyseempfindlich. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -94.7$ (s), -100 (s). — IR (Gas): 1309 cm^{-1} s, 1113 vs, 1050 vs, 862 vs, 823 vs, 740 vs. — MS (70 eV): $m/z = 164$ (M^+ , 38%), 63 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}$ (165.0) Ber. C 14.56 Cl 42.97 F 23.03 S 19.43
Gef. C 14.70 Cl 42.80 F 22.8 S 19.35

2,4-Bis(dichlorfluormethyl)-2,4-difluor-1,3-dithietan (12): 5.5 g (33 mmol) über präp. GC gereinigtes 10 werden in eine kleine Duran-Glasampulle eingeschmolzen und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 2 h ist die Umsetzung beendet; die Ausb. ist quantitativ. — Zur Darstellung kann auch das zweimal fraktionierend umkondensierte Rohprodukt der Pyrolyse von 6 verwendet werden. Zum Entfernen von 11 muß jedoch anschließend destilliert werden. — Bei Raumtemp. als Kristallbrei vorliegendes Isomerengemisch, Sdp. 79 – $80^\circ\text{C}/10.5$ Torr. — 12a ist durch Abpipettieren des flüssigen Anteiles aus dem Isomerengemisch und Umkristallisieren aus Methanol leicht zu erhalten; Schmp. 56 – 57°C . — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 12a: $\delta = -64.7$ (dd), -120 (dd, $J_{\text{AX}} = 12$ Hz, $J_{\text{AX}'} = 6$ Hz); 12b: $\delta = -62.9$ (m), -108.3 (m). — IR (12a, b, Film): 1135 cm^{-1} m, 1080 vs, 1038 m, 1027 m, 939 m, 882 m, 823 vs, 742 vs. — MS (70 eV): $m/z = 328$ (M^+ , 11%), 63 (100).

$\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_4\text{S}_2$ (330.0) Ber. C 14.56 Cl 42.97 F 23.03 S 19.43
Gef. C 14.79 Cl 42.85 F 23.3 S 19.27

5,6-Dibrom-3-chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-2-oxid (13): Eine in CHCl_3 gelöste Probe von 14 wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von Brom in CCl_4 bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden am Vakuumrechen abgezogen. — Farbloses, sich rasch schwarz färbendes Öl. — ^{19}F -NMR (n -Pentan, CDCl_3): $\delta = -69.8$ (d, $J_{\text{FH}} = 17.1$ Hz), -91.9 (d, $J_{\text{FH}} = 14.6$ Hz).

3-Chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (14): Zu dem bei -196°C ausgefrorenen 8 werden 1–2 g frisch destilliertes 1,3-Cyclopentadien zukondensiert, ferner 50 ml absol. CHCl_3 . Das Gemisch wird unter Rühren langsam aufgetaut, und das Lösungsmittel sowie der Überschuß an 1,3-Cyclopentadien werden danach bei möglichst tiefer Temperatur am Vakuumrechen abgezogen. — Farbloses Öl, das sich innerhalb von Minuten zersetzt. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -96.2$ (s), -101.3 (s). — Die Lösung mit m -Chlorperbenzoesäure in Ether versetzt zeigt nach 12 h nur noch NMR-Signale von 15.

3-Chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dioxid (15): Zu einer Lösung von 8 g (49 mmol) 16 in 50 ml absol. Et_2O werden bei -5°C 22 g (0.11 mol) 85proz. m -Chlorperbenzoesäure, gelöst in 100 ml absol. Et_2O , zugetropft. Über Nacht wird bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit Na_2CO_3 -Lösung unter kräftigem Rühren versetzt, die etherische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase noch zweimal mit wenig Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet und einrotiert; der verbleibende feste Rückstand wird mit wenig DMF aufgenommen und zu gesättigter Na_2CO_3 -Lösung getropft. Nach erneuter Extraktion mit Et_2O und Einengen wird bei 50 – $60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert. — Farblose Kristalle, Ausb. 1.5 g (16%), Schmp. 141 – 145°C . — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -99.7$ (s), -101.6 (s). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 6.34$ (m, 2H), 4.1 (m, 1H), 3.65 (m, 1H), 2.58 (m, 2H). — IR (Nujol): 3090 cm^{-1} m, 3020 m, 1335–1310 vs, 1273 s, 1240 s,

1223 vs, 1150 vs, 1115 vs, 1093 vs, 1046 s, 908 s, 762 s, 741 vs, 656 s. — MS (70 eV): m/z = 196 (M^+ , 0.5%), 97 (100).

$C_6H_6ClFO_2S$ (196.6)

Ber. C 36.65 H 3.05 Cl 18.03 F 9.66 S 16.30

Gef. C 36.80 H 3.15 Cl 17.92 F 9.6 S 16.18

3-Chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en (16): 2.5 g (38 mmol) frisch destilliertes 1,3-Cyclopentadien werden mit 5 g (51 mmol) **1** in einem Cariusrohr zusammencondensiert und auf Raumtemp. gebracht. Die mäßig exotherme Umsetzung ist nach 5 min beendet. Überschüssiges **1** wird am Vakuumrechen abgezogen, der ölige Rückstand mit PE 30/40 aufgenommen, über eine Umkehrnutsche filtriert und eingeeengt. Bei raschem Arbeiten ist eine Destillation möglich; Ausb. 2 g (32%), Sdp. 30°C/20–25 mTorr. Farbloses Öl, neigt zu spontaner Zersetzung unter HF-Entwicklung. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = –66.9 (m), –79.6 (m). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.73 (m, 1H), 6.2 (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 3.85 (m, 0.5H), 3.7 (m, 0.5H), 2.3 (m, 1H), 2.1 (m, 1H). — IR (Film): 2985 cm^{-1} w, 2945 w, 1328 s, 1250 s, 1062 s, 1017 s, 908 s, 858 vs, 800 s, 751–736 s. — MS (70 eV): m/z = 164 (M^+ , 20%), 66 (100).

5,6-Dibrom-3-chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan-2,2-dioxid (17): 5 g (15 mmol) **18** werden in 50 ml absol. Et_2O gelöst und bei Raumtemp. mit einer Lösung von 7 g (34 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml absol. Et_2O versetzt. Über Nacht wird unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei **15**. Das so erhaltene Produkt wird säulenchromatographisch (SiO_2/CH_2Cl_2) in zwei Fraktionen aufgetrennt; die aus 2 Isomeren bestehende Hauptfraktion wird zum Entfernen von evtl. noch anhaftender *m*-Chlorperbenzoesäure über eine kurze Al_2O_3 -Säule geschickt. Einengen der erhaltenen Lösung und Sublimation des Rückstandes bei 70–80°C/ 10^{-4} Torr ergibt 2.9 g sauberes Produkt (54%). Farblose Kristalle, Schmp. 120–125°C. — ^{19}F -NMR ($[D_6]Aceton$): δ = –99.7 (d, J_{FH} = 7.3 Hz), –107.1 (s). — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): δ = 5.15–4.7 (m, 2H), 4.63 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 2.93 (m, 2H). — IR (KBr): Sehr bandenreiches Spektrum, siehe Lit.²⁴⁾. — MS (70 eV): m/z = 354 (M^+ , <1%), 131 (100).

$C_6H_6Br_2ClFO_2S$ (356.4)

Ber. C 20.21 H 1.86 Br 44.83 Cl 9.94 F 5.33 S 8.99

Gef. C 20.18 H 1.67 Br 44.79 Cl 9.87 F 5.4 S 8.88

5,6-Dibrom-3-chlor-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]heptan (18): Zu einer Lösung von 4 g (24 mmol) **16** in 50 ml absol. Et_2O wird unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in CCl_4 getropft, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Die Lösung wird bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt, der ölige Rückstand mit PE 60/70 aufgenommen, und die Lösung in den Kühltank (–20°C) gestellt. Nach einigen Tagen scheidet sich das Produkt in Form halbkugelförmiger Kristallaggregate an der Wand ab. Das Produkt wird mit kaltem PE 30/40 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle, Schmp. 41°C; Ausb. 6.7 g (86%). — ^{19}F -NMR ($[D_6]Aceton$): δ = –57.4 (d, J_{FH} = 6.7 Hz), –77.4 (s). — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): δ = 4.78

(m, 1H), 4.54 (m, 1H), 3.88 (m, 1H), 3.4–3.1 (m, 1H), 2.9 (m, 2H). — IR (Nujol): Sehr bandenreiches Spektrum, siehe Lit.²⁴⁾. — MS (70 eV): m/z = 322 (M^+ , <1%), 243 (100).

$C_6H_6Br_2ClFS$ (324.4)

Ber. C 22.21 H 1.86 Br 49.25 Cl 10.93 F 5.85 S 9.88

Gef. C 22.24 H 1.93 Br 48.86 Cl 10.97 F 6.0 S 9.88

CAS-Registry-Nummern

1: 1495-18-7 / **2** (Isomer 1): 62982-86-9 / **2** (Isomer 2): 62982-87-0 / **3a:** 108319-75-1 / **3b:** 108391-96-4 / **3c:** 108448-26-6 / **4:** 108391-95-3 / **5** (Isomer 1): 108319-76-2 / **5** (Isomer 2): 108391-97-5 / **5** (Isomer 3): 108391-98-6 / **6:** 108319-77-3 / **7** (Isomer 1): 108319-78-4 / **7** (Isomer 2): 108319-89-7 / (*E*)-**8:** 63674-09-9 / (*Z*)-**8:** 63674-10-2 / **9a:** 108319-79-5 / **9b:** 108319-90-0 / **10:** 108319-80-8 / **11:** 108319-81-9 / **12a:** 108319-82-0 / **12b:** 108319-91-1 / **13:** 108319-83-1 / **14:** 108319-84-2 / **15:** 108319-85-3 / **16:** 108319-86-4 / **17:** 108319-87-5 / **18:** 108319-88-6 / $Cl_2C=S$: 463-71-8 / Sulfolan: 126-33-0 / 1,3-Cyclopentadien: 542-92-7

- ¹⁾ Röntgenstrukturanalyse
- ²⁾ J. Silhanek, M. Zbirovsky, *Chem. Commun.* **1969**, 878.
- ³⁾ B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4461.
- ⁴⁾ R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1415.
- ⁵⁾ A. Elsässer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141; *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.
- ⁶⁾ A. Elsässer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.
- ⁷⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1623.
- ⁸⁾ H. Fritz, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5505.
- ⁹⁾ S. Samejima, *Reports Res. Lab. Asahi Glas Corp., Ltd.* **33** (1983) 45.
- ¹⁰⁾ J. van Lierop, A. van der Avoird, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **33** (1977) 539.
- ¹¹⁾ H. Bock, B. Solouki, persönliche Mitteilung.
- ¹²⁾ W. Sander, R. Henn, W. Sundermeyer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **42** (1986) 1281.
- ¹³⁾ J. Holoch, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 269.
- ¹⁴⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1375.
- ¹⁵⁾ G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* **110** (1977) 916.
- ¹⁶⁾ D. C. Moule, C. R. Subramaniam, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 1011.
- ¹⁷⁾ D. Schomburg, Q.-C. Mir, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 406.
- ¹⁸⁾ M. Schmeisser, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **101** (1960) 4214; D. Naumann, *Fluor und Fluorverbindungen*, S. 10, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980.
- ¹⁹⁾ R. Henn, W. Sundermeyer, M. Witz, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- ²⁰⁾ A. Haas, R. Reinke, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2718.
- ²¹⁾ R. Gleiter und Mitarbeiter, persönliche Mitteilung.
- ²²⁾ E. I. du Pont de Nemours Co. (W. J. Middleton, Erf.), US-Pat. 3136781 (14. Apr. 1961) [*Chem. Abstr.* **61** (1964) 5612 g].
- ²³⁾ A. Elsässer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.
- ²⁴⁾ R. Henn, *Dissertation*, Univ. Heidelberg 1986.
- ²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52394, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁶⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[84/87]