

Fluor- und Fluoroxodithietane[☆]

Detlef Viets^{1) a}, Alfred Waterfeld^a, Rüdiger Mews^{*a}, Ilse Weiss^b und Heinz Oberhammer^b

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^a, Leobenerstraße NW2, D-2800 Bremen 33

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 8. Juni 1991

Key Words: Dithietanes, fluoro- and fluorooxo-; formation of, cleavage with halogen fluorides, gas phase structure / Lewis acids, containing fluorine

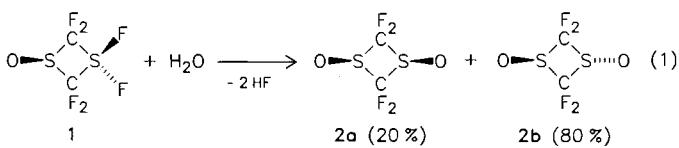
Fluoro- and Fluorooxodithietanes

$\text{OS}-\text{CF}_2-\text{SF}_2-\text{CF}_2$ (**1**) was isolated from the reaction of 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane (**3**) with ClF in an unpassivated monacylinder. The hydrolysis of **1** gives $\text{OS}-\text{CF}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CF}_2$ (**2**): the *trans* derivative (**2b**) and the *cis* isomer (**2a**) are formed in a 4:1 ratio. $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}_2$ (**7**) is oxidized by ClF at room temperature to give the known $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{SF}_2-\text{CF}_2$ (**8**) in 87% yield. At 50°C from **8** and ClF_{exc} , $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{SF}_4-\text{CF}_2$ (**9**) is formed besides the ring

cleavage products $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SF}_4\text{Cl}$ (**10**) and $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_2\text{SF}_5$ (**11**). The gasphase structure of **9** (e.d.) is described. $\text{OS}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}_2$ (**5**) and $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CF}_2$ (**13**) coordinate by the oxygen of the SO group to AsF_5 , with $\text{SF}_2-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}_2$ an unstable sulfonium salt is formed, while from the reaction of AsF_5 and SbF_5 with **8** $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{SF}-\text{CF}_2^+ \text{MF}_6^-$ (**15a,b**, M = As, Sb) are isolated.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Chemie der Sulfonium-²⁾ und der Schwefel-stabilisierten Carbenium-Ionen³⁾. Während Fluorsulfurane $R^1R^2R^3SF$ – unabhängig von der Natur der Reste R^1 , R^2 , R^3 – als Fluorid-Ionen-Donatoren unter Bildung von Sulfoniumsalzen mit pseudotetrakoordiniertem Schwefel-Zentralatom reagieren, hängt die Bildung von Carbenium-Ionen aus $R^1R^2R^3CF$ und deren Stabilität sehr stark von den Resten R^1 – R^3 ab. Besonders geeignet für eine vergleichende Untersuchung der unterschiedlichen C–F/S–F-Donorfähigkeit erschien uns das Dithietansystem. Wir konnten zeigen, daß Tetrafluor-dithietan außerordentlich leicht F[–] abgibt unter Bildung von stabilen S–CF₂–S–CX⁺-Salzen³⁾ mit cyclischen Halodithiocarbenium-Ionen. Mit zu der Stabilisierung trägt das Halogen bei, aus S–CF(CF₃)–S–CFCF₃ ist nur äußerst schwer ein Fluorid unter Bildung von S–CF(CF₃)–S–CCF₃⁺ zu abstrahieren⁴⁾. Im Vergleich zum Trifluormethylrest wirken Halogensubstituenten ganz allgemein stabilisierend, ebenso zusätzliche Thioreste (SCF₃, SCH₃)^{5a,b)}. Eine weitere Variationsmöglichkeit in diesem System bietet die Änderung der Oxidationsstufe und der Koordinationszahl bei jedem der beiden beteiligten Schwefel-Atome durch Einführung von Fluor oder Sauerstoff.

zugänglich ist⁶⁾. Von dieser Arbeitsgruppe wurden bei der Hydrolyse von **1** auch Hinweise auf das *cis*-Isomere **2a** gefunden, nähere Angaben fehlen jedoch⁷⁾ [Gl. (1)].



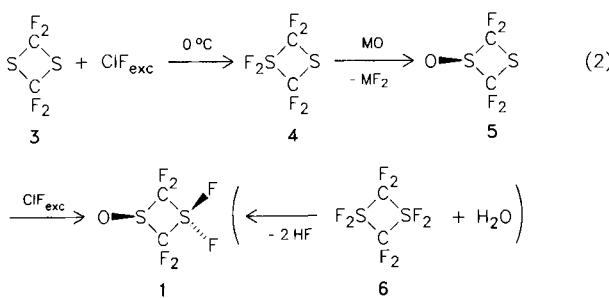
2a bildet sich zu 20% neben dem als Hauptprodukt beobachteten **2b**. Das *cis*-Derivat **2a** zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum das erwartete AA'BB'-Aufspaltungsmuster ($\delta_{\text{A}} = -109.29$, $\delta_{\text{B}} = -94.00$, $J_{\text{AA}'} = 2.93$, $J_{\text{AB}} = 171.52$, $J_{\text{AB}'} = 10.08$, $J_{\text{BB}'} = 1.70$ Hz)⁸⁾.

B) Fluor- und Fluoroxodithietane

In der Chemie der acyclischen Kohlenstoff-Schwefel-Derivate sind als Reagenzien für die oxidative Fluorierung elementares Fluor, Halogenfluoride, Edelgasfluoride, Hypofluorite und Metallfluoride, wie z.B. AgF_2 , eingesetzt worden⁹⁾. Bei der oxidativen Fluorierung von Dithietanen haben vor allem ClF ¹⁰⁾ und elementares Fluor¹¹⁾ Anwendung gefunden.

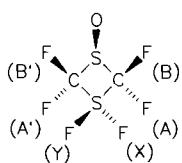
Eine eindeutige Abstufung der Oxidationskraft der genannten Reagenzien ist bisher nicht möglich, den vorliegenden Ergebnissen nach ist ClF das stärkste Fluorierungsmittel. Während aus der Flüssigphasenfluorierung von **3** mit elementarem Fluor eine maximale Oxidation des Schwefels bis zur Stufe +4 gefunden wurde¹¹⁾, entstehen mit ClF nach Literaturangaben bereits unter relativ milden Bedingungen

S(+6)-Derivate¹⁰. Diese können bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen Hauptprodukte sein.



Bei Verwendung eines nichtpassivierten Monelzylinders als Reaktionsgefäß wurde 1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3-oxo-1λ⁴,3λ⁴-dithietan (**1**) isoliert⁷. Das bekannte **4**¹¹ wird als sehr hydrolyseempfindlich beschrieben, **5** ist deshalb als Zwischenprodukt bei der Bildung von **1** wahrscheinlich. Andererseits ist auch die Hydrolyse von **6** als Weg zu **1** denkbar.

Die beiden schwefelgebundenen Fluorsubstituenten sollten an dem ψ-trigonal-bipyramidal koordinierten λ⁴σ⁴-Schwefel die axialen Positionen einnehmen. Der schwefelgebundene Sauerstoff an dem λ⁴σ³-Schwefel bewirkt, daß die im Ring **1** zu diesem Sauerstoff cis-ständigen Fluor-Atome an C und S chemisch verschieden sind von den dazu trans-ständigen. Das aus diesen Überlegungen erwartete ¹⁹F-NMR-Spektrum des Typs AA'BB'XY wird auch beobachtet ($F_X \delta = -3.29$, $F_Y -14.05$, $F_{A'} F_A -86.40$, $F_B F_{B'} -98.60$; $^2J_{XY} = 53.3$, $^3J_{XA} = 13.1$, $^3J_{XB} = 42.7$, $^3J_{YA} = 17.1$, $^3J_{YB} = 10.8$, $^4J_{AA'} = 2.2$, $^2J_{AB} = 99.0$, $^4J_{BB'} = -2.7$ Hz).

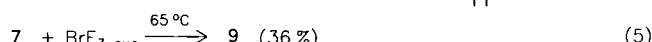
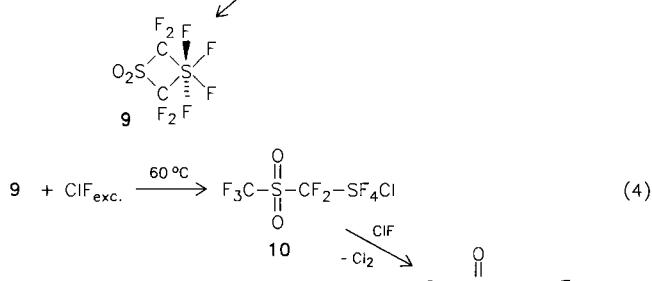
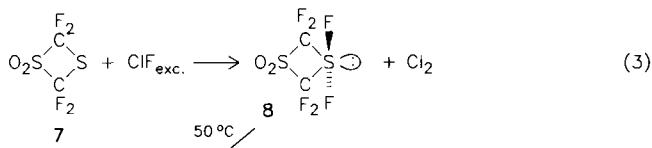


Die NMR-Spektren der Fluordithietane sind lösungsmittelabhängig, unsere Daten (Messung in CD₃CN) weichen etwas von den Literaturangaben⁷ (Messung in CDCl₃) ab. Hauptunterschied zwischen beiden Angaben ist, daß aus den hier vorliegenden Messungen der $^2J_{XY}$ -Wert ermittelt werden konnte.

Während **6** außerordentlich hydrolyseempfindlich und bei Raumtemperatur in Glasgefäßen kaum unzersetzt handhabbar ist, verläuft die Umsetzung von **1** zu **2a/2b** gemäß Gl. (1) nur langsam. Das aus 2,2,4,4-Tetrafluor-1,1-dioxo-1λ⁶,3λ²-dithietan (**7**)⁶ durch Direktfluorierung in hohen Ausbeuten zugängliche S,S-Difluor-Derivat **8**¹¹ ist chemisch unerwartet inert [Gl. (3)–(5)].

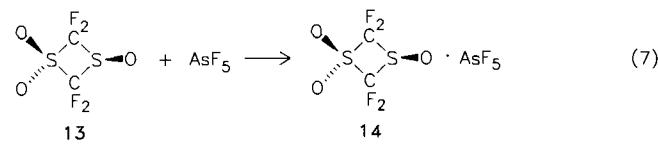
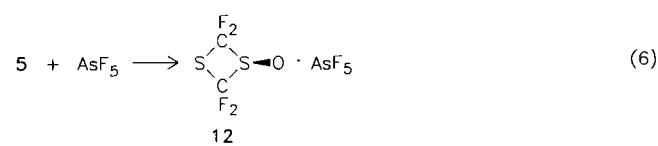
Aus der Umsetzung von **7** mit überschüssigem ClF bei Raumtemperatur wird **8** mit 87% Ausbeute isoliert. Die weitere Oxidation zu **9** erfordert bei Raumtemperatur mehrere Wochen. Bei höherer Temperatur (50°C) tritt überwiegend Ringspaltung ein. Primärprodukt dieser Ringöffnung ist **10**, aus dem **11** gebildet wird. Bemerkenswert bei der Spaltung

von **9** ist die Bildung eines Chlortetrafluorsulfanyl-Derivats, das Auskunft über die Polarität der S – C-Bindung gibt. Schonender wird die oxidative Fluorierung von **7** zu **9** mit Hilfe von BrF₃ erreicht [Gl. (5)]. **9** ist ein farbloser Feststoff, der – ebenso wie SF₄–CF₂–SF₄–CF₂^{10b,12} – von 10proz. NaOH nicht angegriffen wird.



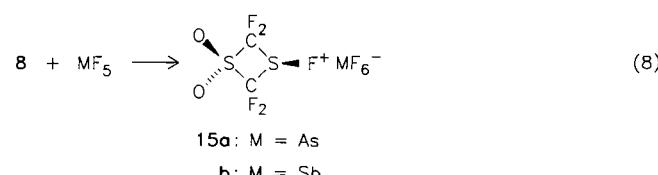
C) Umsetzungen von Fluor- und Fluoroxodithietanen mit AsF₅

Wie eingangs erwähnt, reagiert **3** mit AsF₅ unter Bildung eines Carbenium-Ions, die Fluorid-Ionen-Donorfähigkeit der CF₂-Gruppen in dem Dithietansystem scheint jedoch an die Anwesenheit zweier λ²-Schwefelringglieder geknüpft zu sein. Bereits das Oxiderivat **5** reagiert mit AsF₅ nicht mehr zu einem Carbenium-Salz, den NMR-Spektren nach wird das Addukt **12** gebildet [Gl. (6)–(7)].



In analoger Weise addiert AsF₅ an den Sauerstoff der Sulfoxidgruppe in dem Trioxodithietan **13**, zwischen **7** und AsF₅ wird keine Reaktion beobachtet.

Während **4** mit AsF₅ unter Zersetzung reagiert, bildet **8** mit AsF₅ und SbF₅ stabile Sulfoniumsalze [Gl. (8)].



Für die Salze **15a** und **15b** wurde kein geeignetes Lösungsmittel für NMR-Untersuchungen gefunden. Banden bei 826 bzw. 824 cm⁻¹ in den IR-Spektren von **15a** bzw. **15b** ordnen wir den Schwingungen ν_{SF} zu.

D) Strukturbestimmung an O₂S—CF₂SF₄—CF₂ (**9**) in der Gasphase

Die aus der Literatur bekannten und zuvor in dieser Arbeit aufgezeigten Reaktionen zeigen die vielfältigen Möglichkeiten, die das Dithietansystem in Bezug auf unterschiedliche Oxidation und Koordination der beiden Schwefelzentren bietet. Strukturuntersuchungen an unsymmetrischen Dithietanen sollten einen Einfluß auf die CS-Bindung erkennen lassen und die Frage beantworten, ob aus Unterschieden in den Bindungslängen Voraussagen auf eine regioselektive Ringspaltung möglich sind.

Die Molekülstruktur von **9** in der Gasphase haben wir mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb. 1) ergibt ein vorläufiges Molekülmodell mit planarem Vierring (C_{2v} -Symmetrie). In der anschließenden Least-Squares-Anpassung der molekularen Intensitäten wurden diese mit einer diagonalen Gewichtsfunktion versehen. Streuamplituden und Streuphasen von Haase¹³⁾ wurden verwendet. Unter Beachtung der C_{2v} -Symmetrie werden 11 geometrische Parameter zur Beschreibung der Struktur benötigt. Für den Vierring wurden folgende drei unabhängige Parameter gewählt: der mittlere C—S-Abstand, $\langle C—S \rangle$, die Differenz $\Delta(C—S) = (C—S_2) - (C—S_1)$ und der ungebundene S··S Abstand. Da zwischen den ähnlichen S—F-Abständen ($S—F_a$ und $S—F_e$) und den dazugehörigen Schwingungsamplituden große Korrelationen auftreten, wurde die Differenz $\Delta(S—F) = (S—F_a) - (S—F_e)$ auf dem für Tetrafluor-1,3-dithietan-octafluorid, F₄S—CF₂—SF₄—CF₂, bestimmten Wert [0.018(9) Å] festgehalten¹²⁾. Schwingungsamplituden für ähnliche interatomare Abstände wurden zusammengefaßt und solche, die nur einen geringen Beitrag zur Streuintensität liefern, wurden nicht verfeinert. Mit diesen Annahmen besitzen drei Korrelationen zwischen verfeinerten Parametern einen Wert größer als 0.6: $p_7/p_{10} = 0.65$, $p_{10}/l_2 = 0.66$, $p_6/l_4 = -0.80$. Die Bedeutung der geometrischen Parameter p_k und der Schwingungsamplituden l_i sowie die Ergebnisse der Least-Squares-Analyse sind in Tab. 1 angegeben.

Die Struktur des Dithietan-Vierrings in **9** ist vergleichbar mit der des symmetrischen F₄S—CF₂—SF₄—CF₂ [$C—S = 1.886(4)$ Å, $SCS = 96.2(3)^\circ$ und $CSC = 83.8(3)^\circ$]. In **9** ist der C—S(O₂)-Abstand gegenüber dem C—S(F₄)-Abstand verkürzt [$\Delta(C—S) = 0.022(10)$ Å]. Die beiden C—S(VI)-Abstände im Vierring entsprechen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen den für die acyclischen Verbindungen (CF₃)₂SO₂¹⁴⁾ und (CF₃)₂SF₄¹⁵⁾ bestimmten Werten [$C—S = 1.858(5)$ Å für C—S(O₂) bzw. $C—S = 1.874(3)$ Å für C—S(F₄)]. Aufgrund der unterschiedlichen C—S-Abstände in **9** ergeben sich geringfügig unterschiedliche CSC-Winkel [$CS(O_2)C = 86.0(6)^\circ$ bzw. $CS(F_4)C = 84.8(6)^\circ$].

Die experimentellen Befunde, die Isolierung von CF₃SO₂CF₂SF₄Cl und CF₃SO₂CF₂SF₅, die bevorzugte Spaltung der C—SF₄- und nicht der C—SO₂-Bindung (XSO₂CF₂SF₄—

CF₃ u.ä. wurde nicht beobachtet) scheinen den erwarteten Zusammenhang zwischen Bindungslänge und bevorzugtem Bindungsbruch zu bestätigen. Diese Aussagen werden jedoch durch die geringe Ausbeute stark relativiert.

Tab. 1. Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung von **9**

Geometrische Parameter [Å bzw. Grad] und R-Faktoren ^{a)}				
C—F	1.348(2)	(p_1)	CS1C	86.0(6) ^{e)}
S=O	1.414(2)	(p_2)	CS2C	84.8(6) ^{e)}
$\langle S—F \rangle$	1.575(2)	(p_3)	SCS	94.6(4) ^{e)}
$\Delta(S—F)$ ^{b)}	0.018 ^{d)}		FCF	111.2(8) (p_7)
$\langle C—S \rangle$	1.873(3)	(p_4)	OSO	121.4(10) (p_8)
$\Delta(C—S)$ ^{c)}	0.022(10)	(p_5)	F _a SF _e	86.1(9) (p_9)
C—S1	1.862(8) ^{d)}		F _a SF _a	181.0(6) (p_{10})
C—S2	1.884(8) ^{d)}		R ₄₀	0.040 ^{d)}
S··S	2.753(9)	(p_6)	R ₂₅	0.083 ^{d)}

Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden ^{g)}				
C—F	1.32	0.040 ^{d)}	O··F2	2.88
S=O	1.41		F _e ··F1	2.92
S—F _e	1.57		S1··F _a	3.17
S—F _a	1.59	(l_1)	F _a ··F _a '	3.17
C—S1	1.86	0.050 ^{d)}	C1··F _e	3.45
C—S2	1.88		F _a ··O	3.45
F _e ··F _e '	2.14		O··F1'	3.70
F1··F1'	2.18		C1··F2	3.46
F _a ··F _e	2.24	0.061(5)	S2··O	3.66
C··F _a	2.45	(l_2)	F _a ··F1'	3.62
O··O	2.47		F1··F2	4.03
C1··F _e	2.54		S1··F _e	4.04
F _a ··F2	2.49	0.172(23)	F _e ··F2	4.14
C··C	2.54		F _a ··O'	4.44
S··S	2.75	0.060 ^{d)}	F2··F1'	4.58
S1··F1	2.66		F _e ··O	4.87
S2··F1	2.68	0.080(4)	(l_4)	0.170 ^{d)}
C··O	2.71			

^{a)} r_a -Werte. Die Fehlergrenzen sind 2σ -Werte und beinhalten einen möglichen Skalenfehler von 0.1% für Bindungsabstände. Die Atomnumerierung ist in Abb. 1 angegeben. — ^{b)} $\Delta(S—F) = (S—F_a) - (S—F_e)$. — ^{c)} $\Delta(C—S) = (C—S_2) - (C—S_1)$. — ^{d)} Nicht verfeinert. — ^{e)} Abhängiger Parameter. — ^{f)} $R = [\sum w_i \Delta_i^2 / \sum (s_i M_i(\text{exp}))^2]^{1/2}$, $\Delta_i = s_i M_i(\text{exp}) - s_i M_i(\text{theor})$. — ^{g)} Fehlergrenzen betragen 3σ .

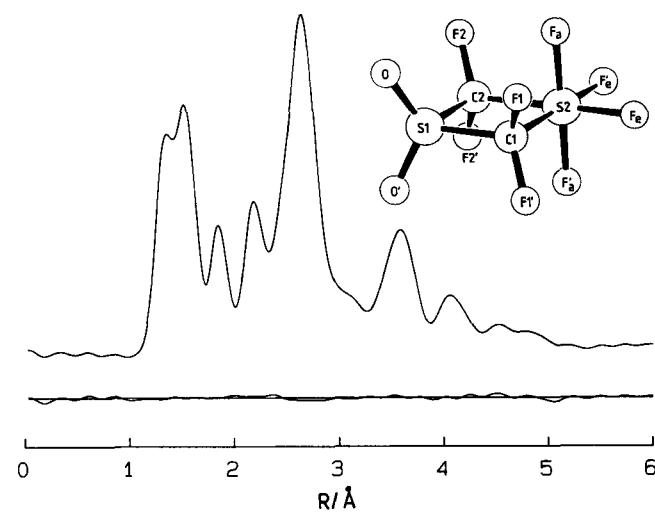


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion von O₂S—CF₂—SF₄—CF₂ (**9**) und Differenzkurve

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Kali-Chemie, Hannover, für die kostenlose Überlassung von elementarem Fluor.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten Gefäßen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Umsetzungen mit Halogenfluoriden erfolgten in 300-ml-Monelzylinern der Firma Hoke, versehen mit Edelstahlventil und Berstscheibe. Die Zylinder wurden – wenn nicht anders angegeben – mit ClF_3 passiviert. Aggressive Gase wurden in einem Metall-Vakuum-Arbeitsteil umkondensiert, Feststoffsubstanzen in einer Trockenbox (Braun, Garching) gehandhabt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}_2^6$, $\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}(\text{O})-\text{CF}_2^{10}$, $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-\text{CF}_2^6$, ClF^{17} , BrF_3^{18} , AsF_5^{19} und SbF_5^{20} erfolgte nach Literaturvorschriften. – IR: Nicolet 5 DX FT-IR, Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter. – MS (70 eV): Varian MAT CH 7 A bzw. Finnegan MAT 8200. – NMR: Bruker AW 80 bzw. Bruker WH 360 als 10–30proz. Lösung in dem jeweils angegebenen Gemisch Lösungsmittel/Locksubstanz/Standard; Simulation der Spektren mit dem Programm Panic der Fa. Bruker. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3-oxo-1 λ^4 ,3 λ^4 -dithietan (1): In einen nicht-passivierten Monelzylinder werden 1.3 g (7.9 mmol) 3 und 3.1 g (56.9 mmol) ClF bei -196°C kondensiert. Man erwärmt langsam auf 0°C und läßt 12 h bei dieser Temp. stehen. Danach werden die flüchtigen Produkte i. Vak. abgesaugt, 1 verbleibt als Rückstand. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 10 ml CHCl_3 aufgenommen und die Lösung in einen Glaskolben mit Sublimationsfinger übergeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 60°C im Ölumpenvak. sublimiert, Ausb. 1.1 g 1 (64%). – IR- und Massenspektrum stimmen mit Lit.⁶ überein.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{OS}_2$ (218.15) Ber. F 52.26 S 29.39 Gef. F 51.1 S 28.7

cis/trans-2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^4 -dithietan (2a, 2b) entstehen quantitativ im Verhältnis 1:4 nach längerem Stehenlassen (8 Wochen) von 1 unter Argon in Glasgefäßen (langsame Hydrolyse mit Spuren von Feuchtigkeit bzw. Reaktion mit SiO_2). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): 2a s. Text, die Angaben zu 2b stimmen mit Lit.⁷ überein.

1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3,3-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 -dithietan (8): 2.5 g (12.7 mmol) 7 und 2.3 g (42.2 mmol) ClF werden in einem Monelzylinder nach langsamem Erwärmen 48 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. wird der Rückstand in 12.5 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung in einen Glaskolben mit Sublimationsfinger übergeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 8 bei 50°C sublimiert, Ausb. 2.6 g (87%). – IR- und Massenspektrum stimmen mit den Literaturangaben überein¹¹.

1,1,1,2,2,4,4-Octafluor-3,3-dioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 -dithietan (9): 2.4 g (12.2 mmol) 7 und 5.8 g (42.3 mmol) BrF_3 werden in einem Monelzylinder 36 h auf 65°C erhitzt. Anschließend wird der Zylinderinhalt i. Vak. fraktioniert (-40 , -78 , -196°C). Der Inhalt der -78°C -Falle wird in eine Glasbombe mit Teflonventil auf 50 g S_8 kondensiert. Die Mischung wird bei Raumtemp. bis zur Entfärbung des überstehenden Gasraumes belassen. Die erneute Fraktionierung i. Vak. (-40 , -78 , -196°C) liefert 1.2 g (36%) 9 als Inhalt der -78°C -Falle. 9 ist bei Raumtemp. ein farbloser Feststoff, Schmp. 42°C . – IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1420 \text{ cm}^{-1}$, 1260 s, 1219 s, 1169 m, 952 w, 873 s, 828 vs, 783 w, 532 s, 480 m. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): SF_{ap} $\delta = 42.9$ (tquint.), SF_{bas} 16.5 (ttt), CF –91.3 (m), $^2J_{\text{Fap/Fbas}}$ 107.5, $^3J_{\text{Fap/CF}}$

D. Viets, A. Waterfeld, R. Mews, I. Weiss, H. Oberhammer

5.0, $^3J_{\text{Fbas/CFcis}}$ 13.0, $^3J_{\text{Fbas/CFtrans}}$ 9.0 Hz. – MS (70 eV): m/z (%) = 272 (2) [M^+], 203 (1) [$(\text{M}-\text{CF}_3)^+$], 100 (51) [C_2F_4^+], 89 (100) [SF_3^+], 70 (25) [SF_2^+], 69 (88) [CF_3^+], 64 (6) [SO_2^+], 51 (8) [SF^+], 50 (36) [CF_2^+], 48 (46) [SO^+].

$\text{C}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (272.1) Ber. F 55.85 S 23.56 Gef. F 55.6 S 23.47

/Difluor(trifluormethylsulfonyl)methyl]schwefelchloridtetrafluorid (10) und /Difluor(trifluormethylsulfonyl)methyl]schwefelpentafluorid (11): In einen Monelzylinder werden 1.9 g (10 mmol) 7 und 3.2 g (58.7 mmol) ClF bei -196°C kondensiert. Nach dem langsamen Aufstauen wird 24 h auf 60°C erwärmt. Die fraktionierende Kondensation (-50 , -78 , -196°C) liefert 0.2 g 10 (8.2%) als Inhalt der -50°C -Falle. In der -78°C -Falle läßt sich 11 mit Hilfe der $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie nachweisen.

10: IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1433 \text{ cm}^{-1}$ s, 1244 vs, 1202 m, 1145 w, 1120 s, 860 s, 829 m, 723 m, 598 m, 546 m, 515 w, 480. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): SF $\delta = 114.5$ (tq), $\text{CF}_3 = -70.27$ (t quint), $\text{CF}_2 = -81.35$ (quint von q); $^3J_{\text{SF}_4/\text{CF}_2} = 12.3$, $^4J_{\text{CF}_3/\text{CF}_2} = 9.5$, $^5J_{\text{SF}_4/\text{CF}_3} = 1.5$ Hz.

11: $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): SF (A) $\delta = 60.5$ (M), $\text{SF}_4(\text{B}_4) 49.02$ (dtq) $\text{CF}_3 = -70.26$ (t quint), $\text{CF}_2 = -83.18$ (M); $^2J_{\text{SF}_4/\text{SF}} = 148.5$, $^3J_{\text{SF}_4/\text{CF}_2} = 4.35$, $^3J_{\text{SF}_4/\text{CF}_2} = 12.25$, $^4J_{\text{CF}_3/\text{CF}_2} = 9.4$, $^5J_{\text{SF}_4/\text{CF}_3} = 1.5$ Hz.

Adduktbildung von $O\bar{S}-\text{CF}_2-S-\bar{C}\text{F}_2$ (5) mit AsF_5 : In eine Glasbombe mit Teflonventil werden zu 0.27 g 5 (1.5 mmol) 9 ml SO_2 und 0.5 g (2.9 mmol) AsF_5 kondensiert. Man läßt $1\frac{1}{2}$ h bei -30°C rühren und entfernt die flüchtigen Produkte bei dieser Temp. Zurück bleiben 0.53 g eines Festkörpers (quant. bezogen auf Bildung des 1:1-Addukts 12), der durch geringe Verunreinigungen grün gefärbt ist. Bei Raumtemp. tritt Farbveränderung zu hellbraun ein. Schmp. 52°C (Zers.). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{SO}_2/\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$): CF: AA'BB'-System bei $\delta \approx 65$, das nicht näher analysiert wurde, AsF_5 : $\delta = -50$ (br). – IR: Die Aufnahme des Spektrums war nicht möglich, da mit Nujol Zersetzung eintritt.

Adduktbildung von $O_2\bar{S}-\text{CF}_2-S(\text{O})-\bar{C}\text{F}_2$ (13) mit AsF_5 : In eine Glasbombe mit Teflonventil werden zu 1.2 g (5.7 mmol) 13 1.1 g (6.5 mmol) AsF_5 und etwa 10 ml SO_2 kondensiert. Man läßt 0.5 h bei -40°C röhren und entfernt dann bei dieser Temp. die flüchtigen Bestandteile im statischen Vakuum. Zurück bleiben 2.16 g eines weißen Festkörpers (quant. bezogen auf die Bildung des 1:1-Adduktes 14). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{SO}_2/\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$): CF (AA'BB') $\delta = -87$, $\text{AsF}_5 = -58$ (br) (Intensitätsverhältnis 4:5). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1409 \text{ cm}^{-1}$ m, 1294 s, 1254 s, 1181 sh, 1165 s, 971 m, 848 m, 762 sh, 728 vs, 595 m, 532 s. Das Massenspektrum zeigt nur die Bruchstücke der Ausgangsverbindungen. In Gegenwart von NaF bildet sich 13 zurück.

2,2,3,4,4-Pentafluor-1,1-dioxo-1 λ^6 ,3 λ^4 -dithietan-3-ylium-hexafluoroarsenat (15a) und -hexafluoroantimonat (15b): 0.60 g (2.6 mmol) 8 und 0.5 g (2.9 mmol) AsF_5 werden in 8 ml SO_2 innerhalb von 30 min unter Röhren von -20 auf 0°C erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. im Ölumpenvak. verbleiben 1.0 g 15a (quant.), Schmp. 106.5°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ w, 1303 s, 1273 w, 1252 m, 1177 s, 1170 sh, 871 m, 849 w, 824 m, 754 m, 728 s (sh), 712 vs, 669 m, 632 m.

$\text{C}_2\text{AsF}_{11}\text{O}_2\text{S}_2$ (404.0) Ber. F 51.73 S 15.84 Gef. F 51.4 S 15.75

In analoger Weise wird aus 8 und SbF_5 15b in quantitativer Ausb. dargestellt, Schmp. 76°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ w, 1304 s, 1271 w, 1251 m, 1175 vs, 869 m, 826 s, 756 m, 779 m (sh), 691 s (sh), 672 vs, 635 s, 576 w, 554 w, 537 m (sh), 525 s, 490 m.

$\text{C}_2\text{F}_{11}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sb}$ (450.75) Ber. F 46.36 S 13.40
Gef. F 43.7 S 12.99

Strukturbestimmung von 9: Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und mit einer

Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Das Probenreservoir wurde auf -5°C gekühlt. Zuleitung und Düse hatten Raumtemperatur. Die Reinheit der Probe wurde unmittelbar vor dem Experiment durch Aufnahme des Gas-IR-Spektrums kontrolliert. Zwei Photoplatte für jeden Kameraabstand wurden mit den üblichen Methoden²¹⁾ ausgewertet. Die gemittelten molekularen Intensitäten sind in Abb. 2 gezeigt.

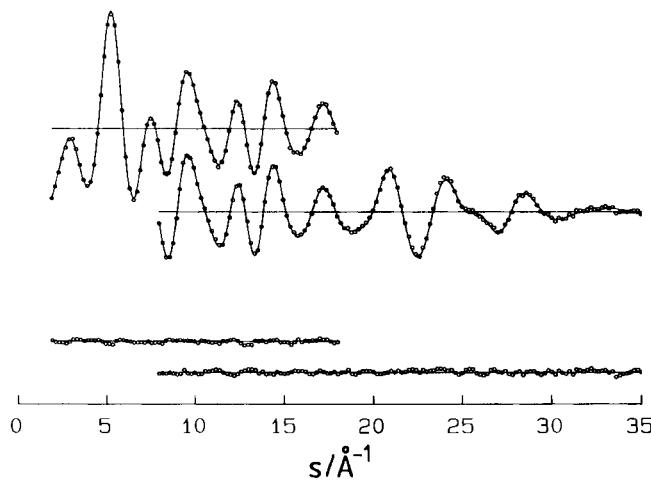


Abb. 2. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekulare Intensitäten für $\text{O}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{SF}_4-\text{CF}_2$ (9) sowie die Differenzkurve

CAS-Registry-Nummern

1: 126957-40-2 / 2a: 137174-59-5 / 2b: 75383-11-8 / 3: 1717-50-6 / 5: 85963-75-3 / 7: 767-45-3 / 8: 94354-33-3 / 9: 137174-60-8 / 10: 137174-61-9 / 11: 137174-62-0 / 12: 137174-63-1 / 13: 85963-76-4 / 14: 137174-64-2 / 15a: 137174-66-4 / 15b: 137174-67-5

- * Herr Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ¹⁾ Die präparativen Arbeiten stammen aus der Diplomarbeit von D. Viets, Universität Bremen, 1988. Nach Abschluß dieser Arbeit wurde über **1** in Lit.⁶⁾ berichtet, **2a** wird dort ebenfalls erwähnt.
- ²⁾ R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19** (1976) 185.
- ³⁾ ^{3a)} A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4997. — ^{3b)} J. Antel, K. Harms, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **118** (1985) 5006.
- ⁴⁾ J. Sebald, D. Viets, A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht.
- ⁵⁾ ^{5a)} A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* **120** (1987) 429. — ^{5b)} A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1635.
- ⁶⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1623.
- ⁷⁾ R. Henn, W. Sundermeyer, M. Witz, H. Pritzkow, *J. Fluorine Chem.* **45** (1989) 225.
- ⁸⁾ Herrn Dr. W. Offermann, Universität Bremen, danken wir für die Berechnung des NMR-Spektrums.
- ⁹⁾ Übersicht bei R. Mews in *Inorganic Reactions and Methods* (J. J. Zuckermann, A. P. Hagen, Eds.), Bd. 3, S. 137ff, VCH, New York 1989.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} T. Kitazume, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 154. — ^{10b)} T. Abe, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **3** (1973) / 74) 17.
- ¹¹⁾ W. Sundermeyer, M. Witz, *J. Fluorine Chem.* **26** (1984) 359.
- ¹²⁾ K. D. Gupta, R. Mews, A. Waterfeld, J. M. Shreeve, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 275.
- ¹³⁾ J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A*, **25** (1970) 936.
- ¹⁴⁾ H. Oberhammer, G. D. Knerr, J. M. Shreeve, *J. Mol. Struct.* **82** (1982) 143.
- ¹⁵⁾ K. Alam, J. M. Shreeve, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **178** (1988) 207.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1375. — ^{16b)} G. Didderich, A. Haas, M. Yazdambakhsch, *Chem. Ber.* **110** (1977) 916.
- ¹⁷⁾ A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 2.
- ¹⁸⁾ *Handbuch der Präp. Anorg. Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 1, S. 169, Enke, Stuttgart 1975.
- ¹⁹⁾ O. Ruff, W. Menzel, H. Plant, *Z. Anorg. Chem.* **206** (1932) 61.
- ²⁰⁾ Lit.¹⁸⁾, S. 217.
- ²¹⁾ H. Oberhammer, H. Willner, W. Gombler, *J. Mol. Struct.* **70** (1981) 273.

[230/91]