

Die Fluorsulfine $XF_2C(F)C=SO$ (X = F, Cl, Br), ihre Synthese und ungewöhnliche Zersetzung

Jan Gradel und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 24. Januar 1992

Key Words: Fluorosulfines / Fluorothione S-oxides / Diels-Alder adducts

The Fluorosulfines $XF_2C(F)C=SO$ (X = F, Cl, Br), Their Synthesis and Unusual Type of Decomposition

A new route for the synthesis of the sulfenyl chloride 3 opens an easy access to fluoro(trifluoromethyl)sulfine (6) by hydrolysis of 3, trapping 6 by Diels-Alder reaction with anthracene, and thermolysis of the formed compound 8. By addition of the thioacetyl fluorides $XF_2C(F)C=S$ (X = Cl, Br) to anthracene compounds 9a, b are obtained, which could be oxidized to the sulfene adducts 12a, b as well as to the sulfine adducts 13a, b.

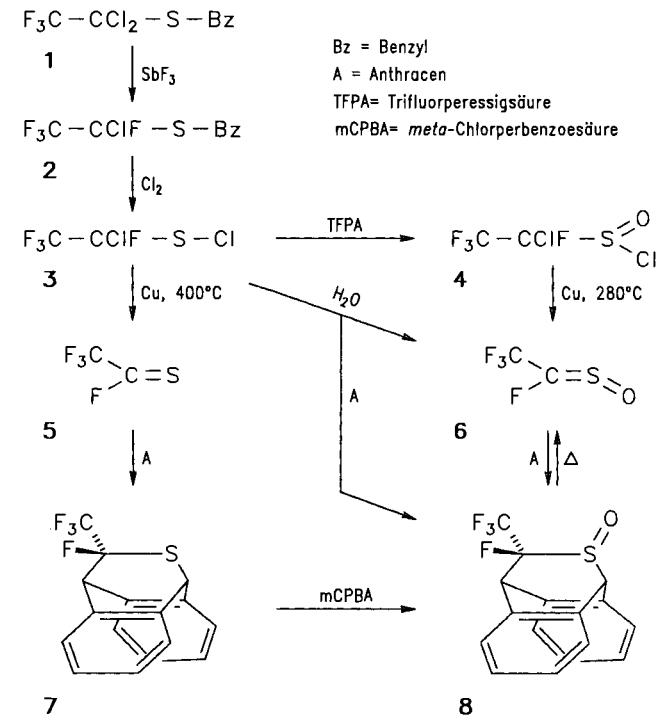
Thermolysis of the latter yields the sulfines 17a, b, which are unstable at room temperature. A second approach to 17a involves oxidation of 1,3-dithietane 11a to its S-oxide 14a (e.g. via an S,S-difluoro compound 15a) and subsequent thermolysis, but thermal decomposition predominates. An unusual decomposition has been observed for 17a, b which was hitherto unknown for sulfines.

Sowohl auf Grund von Berechnungen^[1], als auch bei unseren bisherigen experimentellen Befunden^[2] hatte es sich gezeigt, daß Sulfine (Thion-S-oxide) instabil sind, sobald das Sulfin-C-Atom Fluor-substituiert ist wie z.B. in $F_2C=SO$ und $ClFC=SO$ ^[3]. Bei Raumtemperatur zersetzt sich auch $F_3C(F)C=SO$ (6)^[4], das im Gegensatz zum recht beständigen $F_3C(Cl)C=SO$ ^[5] nur als (Z)-Isomer vorzuliegen scheint. Wir berichten über Versuche, 6 auf günstigerem Wege und dabei auch sein (E)-Isomer darzustellen, sowie über die Synthese der bislang unbekannten Derivate $XF_2C(F)C=SO$ (X = Cl, Br). Anthracen hat sich nicht nur als guter Abfänger dieser äußerst polymerisationsfreudigen bzw. zersetzbaren Verbindungen gezeigt, sondern die Addukte dienen auch als geeignete „Speicher“ zum Freisetzen der Sulfine bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion.

Fluor(trifluoromethyl)sulfin

Trifluorthioacetylfluorid (5) wäre eine denkbare Ausgangssubstanz zur Synthese des Sulfins 6, aber die direkte Oxidation von 5 zu 6 gelang bisher nicht. Auch schien uns die Darstellung von 5 über $(C_2F_5)_2Hg$ ^[6] zu aufwendig bzw. aus C_2F_4 und Schwefel bei 500°C an Aktivkohle^[7] mit zu geringer Ausbeute abzulaufen. Nachdem wir einen günstigen Zugang zum Benzylsulfid 1 haben^[5], wurde durch partiellen Cl/F-Austausch mit Antimontrifluorid Benzyl(1-chlor-1,2,2,2-tetrafluorethyl)sulfid (2) mit 76% Ausbeute erhalten (vgl. auch Lit.^[8]), das durch vorsichtige Chlorierung bei -5°C in das Sulfenylchlorid 3 übergeführt wird. Ausgehend von 3 wurden nun mehrere Wege zum gewünschten Fluor(trifluoromethyl)sulfin (6) gefunden.

Beim Überleiten von 3 über Kupfer-Späne bei maximal 400°C erhielten wir in kleinen Ansätzen, die durch die gebotene Kupfer-Oberfläche begrenzt sind, das Thioacetylfluorid 5 mit 89% Ausbeute. Bei höherer Temperatur wird auch Trifluorthioacetylchlorid und – durch Entschwefel-



lung von 5 – Tetrafluorethen gebildet. Mit Trifluorperessigsäure konnten wir 3 zum Sulfinylchlorid 4 oxidieren (Ausb. 69%) und damit einen wesentlich einfacheren Syntheseweg für 4 finden, das bei 280°C über Kupfer-Späne geleitet, ebenfalls das Sulfin 6 ergab (vgl. Lit.^[4]).

Eine wesentlich einfachere Synthese für 6 fanden wir in der Hydrolyse (vgl. hierzu Lit.^[9,10]) des Sulfenylchlorids 3. Im Zweiphasensystem Dichlormethan/Wasser bei 45°C durchgeführt, kann man neben 80% 6 auch 20% (Z)-Chlor(trifluoromethyl)sulfin nachweisen. Allerdings schreitet die Hydrolyse der Sulfine rasch weiter fort, es sei denn, man

fängt gebildetes **6** durch zugesetztes Anthracen als Diels-Alder-Addukt **8** ab (Ausb. 72%). Dieses liefert bei der Thermolyse im Stickstoff-Strom bei 160°C/3 mbar mit 76% Ausbeute das Sulfin **6** und stellt somit eine stabile Vorstufe für die Sulfin-Freisetzung durch Retro-Diels-Alder-Reaktion dar. In allen Fällen wurde nur das (Z)-Isomer erhalten.

Auch das Thioacetylfluorid **5** addiert rasch an Anthracen zu **7**^[11], das mit *m*CPBA oxidiert ebenfalls **8** ergibt. Die Reaktion von **6** mit Cyclopentadien führt ähnlich wie bei den Cp-Addukten von Dichlorsulfin^[12] und Chlor(fluor)sulfen^[13] zu einem bei Raumtemperatur instabilen Addukt, das jedoch eindeutig durch das NMR-Spektrum identifiziert werden konnte^[14]. Um diesen Befund auch auf anderem Wege abzusichern, wurde das Cp-Addukt von **5** dargestellt^[11], das dann bei -10°C mit *m*CPBA zum gleichen Sulfin-Addukt oxidiert werden konnte.

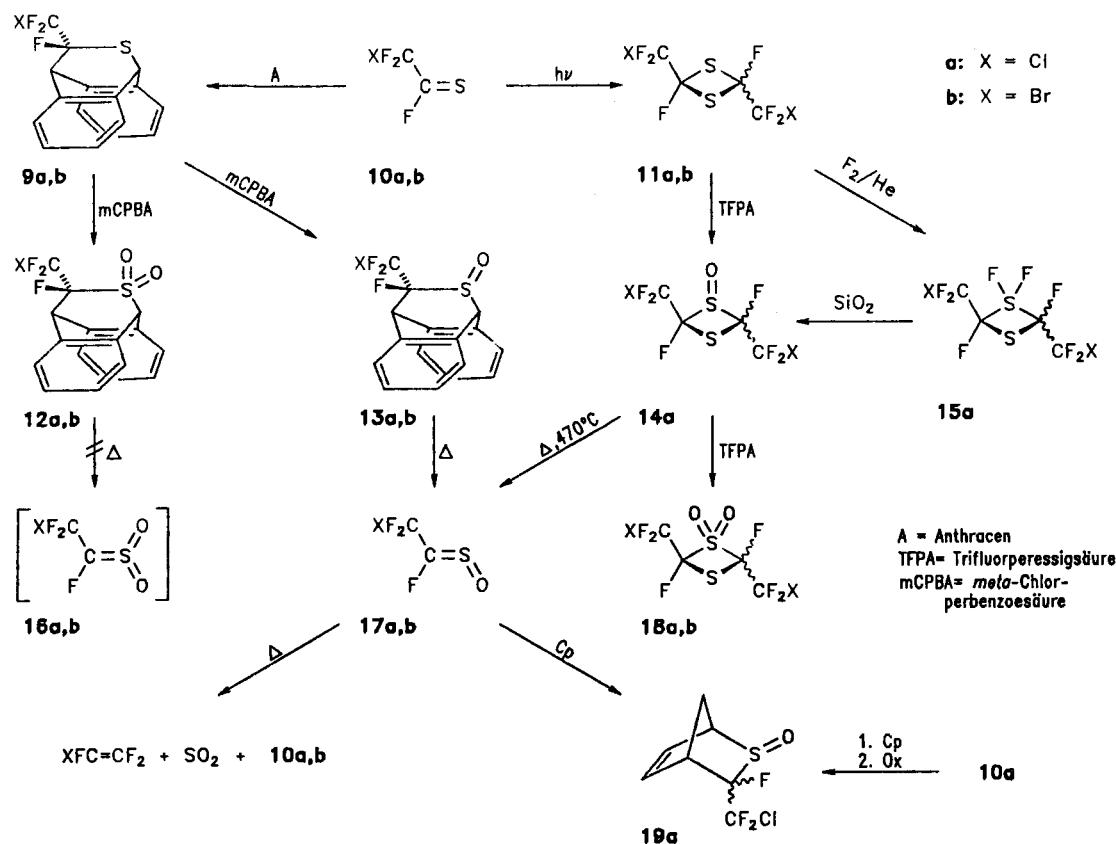
Fluor(halogendifluormethyl)sulfine

Sowohl Chlor- als auch Bromtrifluorethen reagieren im Gegensatz zu Tetrafluorethen mit Schwefel ohne Katalysator bei 450°C zu den Thioacetylfluoriden **10a** bzw. **10b**^[6]. Während **10a** selbst bei -78°C langsam polymerisiert, jedoch durch Thermolyse wieder monomerisiert werden konnte, ist **10b** unter gleichen Bedingungen einigermaßen haltbar. Beide Verbindungen ließen sich nicht direkt zu den gewünschten Sulfinen **17a** und **17b** oxidieren. Dagegen konnten wir **10a** mit Anthracen zum Diels-Alder-Addukt **9a,b** umsetzen und dieses anschließend mit *m*CPBA zum Sulfin-Addukt **13a,b** oxidiieren (85% Ausb.). Dabei entsteht als Nebenprodukt stets etwas **12a,b**, das man als das Anthracen-

Addukt von frei nicht existentem Fluor(chlорdifluormethyl)sulfen (**16a**) betrachten kann. Mit einem Überschuß des Oxidationsmittels und bei höherer Reaktionstemperatur erhält man nur **12a**. Die Verbindungen werden durch die Spektren sowie Analyse belegt.

Über den von uns schon früher aufgezeigten Weg zur Darstellung von Sulfinen durch Retro-Diels-Alder-Reaktion der Anthracen-Addukte^[15,16] gelang nun auch die Erzeugung des Sulfin **17a**. Es entsteht bei der Thermolyse von **13a** bei 185°C/8 mbar in leichtem Stickstoff-Strom gemäß Tieftemperatur-NMR-Messung mit ca. 86% Ausbeute. Oberhalb -25°C zersetzt es sich in **10a**, Chlortrifluorethen und SO₂ im Verhältnis 1:1:1, was auch bei der Thermolyse bei höherer Temperatur bzw. ohne Spülgas geschieht. Der chemische Nachweis der Existenz von **17a** erfolgt wieder durch die Diels-Alder-Reaktion, die mit Anthracen eindeutig, wenn auch parallel zur oben genannten Zersetzung, wieder zu **13a** führt. Bei -50°C addiert **17a** an Cyclopentadien in Gegenwart von Hydrochinonmonomethylether als Polymerisationsinhibitor zum Addukt **19a**, das trotz seiner Instabilität massenspektrometrisch und durch sein NMR-Spektrum identifiziert werden konnte^[14]. Auch durch die Oxidation des Cp-Adduktes von **10a** mit *m*CPBA bei -20°C wurde **19a** erhalten, womit indirekt der Beweis für die Existenz von **17a** erbracht wurde.

Auf einem weiteren Wege versuchten wir das Sulfin **17a** zu synthetisieren, nämlich durch Thermolyse^[2,17] des 1,3-Dithietan-1-oxids **14a**. Hierzu wurde **10a** unter UV-Bestrahlung zum 1,3-Dithietan **11a,b** dimerisiert^[6] und mit Trifluorperessigsäure oxidiert. Man erhält sowohl **14a** (4%) als



auch das *S,S*-Dioxid **18a**. Letzteres konnte rein durch Oxidation von **11a** mit $\text{CrO}_3/\text{HNO}_3$ dargestellt werden^[18]. Reines **14a** erhielten wir nur durch die oxidative Fluorierung^[19] zur *S,S*-Difluor-Verbindung **15a**, die anhand des NMR-Spektrums als ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren nachweisbar war. Mit Glas bzw. Kieselgel reagiert es zum gewünschten **14a** (54%) weiter. Bei dessen Thermolyse erhält man jedoch wegen der notwendigen hohen Temperatur nur **10a**, Chlortrifluorethen und SO_2 im Verhältnis 3:1:1, was eindeutig auf die zwischenzeitliche Existenz des Sulfins **17a** schließen lässt. Zur Synthese von **17a** eignet sich dieser Weg also nicht. Überraschenderweise beobachtet man fast keine Schwefel-Abscheidung nebst Chlor-difluoracetylfluorid, wie es beim „normalen“ Zerfall von Sulfinen^[20] zu erwarten wäre.

Ebenso addiert auch Bromdifluorthioacetylfluorid (**10b**) an Anthracen zu **9b**, das mit *m*CPBA zu einem Gemisch des Sulfen-Addukts **12b** und Sulfin-Addukts **13b** oxidiert wurde; beide Verbindungen konnten getrennt isoliert werden. Bei der Thermolyse von **13b** ($185^\circ\text{C}/8 \text{ mbar}/\text{N}_2\text{-Strom}$) entsteht das Sulfin **17b** mit nur 6% Ausbeute und konnte nur anhand seines NMR-Spektrums identifiziert werden. Oberhalb von -60°C zersetzt sich **17b** zu **10b**, Bromtrifluorethen und SO_2 im Verhältnis 1:1:1, was auch bei höherer Thermolysetemperatur direkt der Fall ist und als Beweis für das primäre Entstehen von **17b** gewertet werden darf (vgl. letzter Abschnitt).

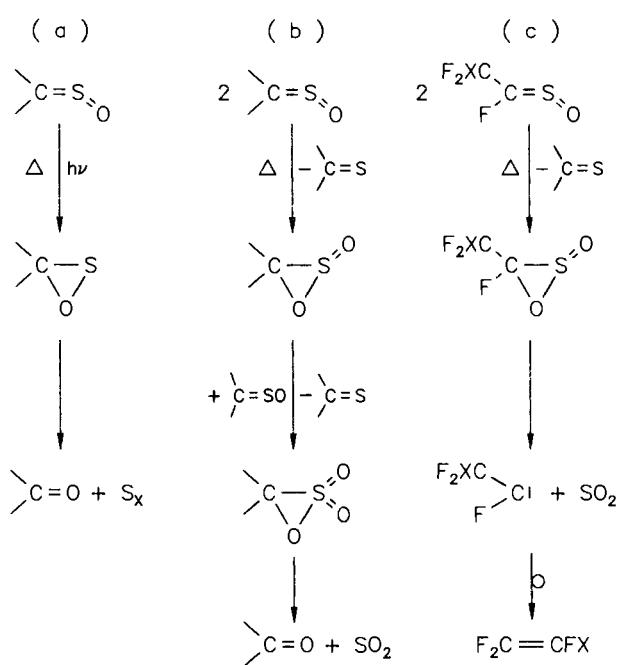
Auch **10b** dimerisiert unter UV-Bestrahlung quantitativ zum 1,3-Dithietan **11b**^[6]. Bei allen weiteren Oxidations-Versuchen konnte nur das bislang unbekannte *S,S*-Dioxid **18b** isoliert werden. Die inzwischen erwiesene geringe Stabilität des Sulfins **17b** würde zudem die Synthese und Thermolyse einer Verbindung **14b** sinnlos erscheinen lassen.

Ungewöhnliche Sulfin-Zersetzung

Der bereits bei niedriger Temperatur einsetzende Zerfall der Sulfine **17a** und **17b** zu Thiocarbonyl, Ethen und SO_2 im Verhältnis 1:1:1 wurde in dieser Art bisher nicht beobachtet. Der klassische thermische oder photochemische Zerfalls weg für Sulfine führt intramolekular zur Carbonyl-Verbindung und elementarem Schwefel, wobei als Zwischenstufe ein Oxathiiran angenommen wird (a). SO_2 wird nur in geringen Mengen bzw. bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff gefunden^[20–22]. Thiocarbonyle traten bisher nur bei Sulfin-Desoxigenierungen mit P_4S_{10} auf^[23].

Die stöchiometrische Bildung eines Thioketons aus Sulfin konnten wir kürzlich erstmals bei der Zersetzung von 4,5-Bis(trifluormethyl)-2-sulfinyliden-1,3-dithiol neben der Bildung des entsprechenden 2-Oxo-1,3-dithiols (Carbonyl) und SO_2 im Verhältnis 2:1:1 feststellen^[24] (b). Die auch sonst von uns beobachtete hohe Oxidations-Kraft von Sulfinen (z.B. $\text{Cr}^{0+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) führt hier durch intermolekulare Oxidation über die Zwischenstufen eines Oxathiiran-S-oxids^[25] und eines Oxathiiran-S,S-dioxids und dessen Zerfall zu zwei Thiocarbonylen, Carbonyl und SO_2 .

Ähnlich kann auch der Zerfall der Sulfine **17a** und **17b** erklärt werden (c). Hier dürfte sich im ersten Schritt ebenfalls das Oxathiiran-S-oxid oder das isomere Sulfen ($\text{C}=\text{SO}_2$)



intermediär bilden. Im Gegensatz zu Weg (b) zerfällt dieses direkt zu SO_2 und dem relativ stabilen Carben $[\text{XF}_2\text{C}(\text{F})\text{C}:\text{:}]$, das unter Chlor- bzw. Brom-Wanderung zu $\text{F}_2\text{C}=\text{CFX}$ (vgl. Lit.^[26]) umlagert. Eigenartigerweise zerfällt das Sulfin **6** gemäß (a). Weder C_2F_4 , noch Perfluor-2-butene konnten wir nachweisen. Offensichtlich ist die geringere Stabilität der homologen Sulfine **17a,b** mit der Möglichkeit der Wanderung des Chlor- bzw. Brom-Atoms auf das positiviert C-Atom zu erklären, was auch mit der einfachen Synthese der Thioacetylfluoride **10a** und **10b** unter 1,2-Halogen-Verschiebung im $\text{XFC}=\text{CF}_2$ -Ausgangsprodukt korrespondiert. C_2F_4 reagiert dagegen mit Schwefel zu **5** nur in geringer Ausbeute und nur mit Hilfe eines Aktivkohle-Katalysators^[17].

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

Experimenteller Teil

^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR: Jeol FX-90 Q; TMS bzw. CFCl_3 als interner Standard, ^{13}C -entkoppelt. – IR: Perkin-Elmer 457 und Bruker IFS 88. – MS: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen bzw. Mikrolaboratorium der Universität Heidelberg.

Benzyl(1-chlor-1,2,2,2-tetrafluorethyl)sulfid (**2**): 20.6 g (74.8 mmol) Benzyl(1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethyl)sulfid und 22.8 g (127 mmol) SbF_3 werden in 100 ml Sulfolan bei $90^\circ\text{C}/3 \text{ mbar}$ ca. 25 h stark gerührt. Die Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Produkt wird i. Vak. entfernt und über eine Drehbandkolonne gereinigt. Farbloses **2** geht bei $95^\circ\text{C}/20 \text{ mbar}$ über; Ausb. 14.7 g (76%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3033 \text{ cm}^{-1}$ w, 1496 m, 1455 m, 1282 vs, 1212 vs, 1049 m, 933 s, 895 s, 880 m, 728 m, 700 m. – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 int. Standard): $\delta = -80.1$ (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), -99.1 (q, $J = 8.5 \text{ Hz}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.23$ (s), 7.35 (s). – ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 36.7$ (s), 113.47 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 290 \text{ Hz}$; q, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 39.5 \text{ Hz}$), 120.8 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 284 \text{ Hz}$; d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 33.1 \text{ Hz}$),

129.1 (s), 129.9 (s), 130.3 (s), 135.2 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 258 (9) [M^+], 91 (100). — Spektroskopische Daten vgl. auch Lit.^[8].

1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethansulfenylchlorid (3): In eine Mischung von 15.0 g (57.9 mmol) **2** mit 50 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird bei -5°C Cl_2 so schnell eingeleitet, wie es abreagiert und die Temperatur unter 0°C bleibt. Wird kein Cl_2 mehr absorbiert, röhrt man noch 30 min. Die Destillation über eine Drehbandkolonne liefert bei $31^\circ\text{C}/220$ mbar gelbes **3**; Ausb. 10.1 g (86%), Sdp. 94°C . — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1278 cm^{-1} s, 1220 vs, 1202 vs, 1089 m, 939 m, 897 w, 865 m, 733 m. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3 int. Standard): δ = -78.4 (d, 3J = 8.5 Hz), -112.1 (q, 3J = 8.5 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 111.7 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 344.1 Hz, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 39.5 Hz), 120.47 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 285.7 Hz; d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 38.1 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (56) [M^+], 135 (100). — Weitere spektroskopische Daten vgl. auch Lit.^[8].

1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethansulfenylchlorid (4): Zu 14 g 85proz. Trifluorperessigsäure in Trifluoressigsäure werden bei 0°C 9.5 g (47 mmol) **3** innerhalb von 45 min zugetropft. Nach weiteren 30 min wird die Reaktionsmischung bei 0°C mit 50 ml CH_2Cl_2 versetzt und auf 10 ml eiskaltes Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Fraktionierung über eine Spaltröhrkolonne ergibt 7.1 g (69%) **4**; Sdp. 95°C . — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 118.4 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 346.2 Hz; q, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 29.3 Hz), 120.6 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 285.7 Hz; d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 34.3 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (3.0) [M^+ = 16], 135 (100). — Weitere spektroskopische Daten vgl. Lit.^[4,27].

Trifluorthioacetylfluorid (5): 3.00 g (14.8 mmol) **3** werden innerhalb von 20 min bei $400^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar über Cu-Späne gelcitet, die vorher mit konz. Salzsäure, dann mit verd. Salpetersäure behandelt und bei 900°C i. Vak. ausgeglüht wurden (Duran-Glasrohr 6 mm Innendurchmesser; Heizzone 16 cm). **3** wird im N_2 -Strom verdampft. Das in zwei nachgeschalteten Fallen (-196°C) gesammelte Rohprodukt besteht aus 7% **3**, 1% Trifluoracetylchlorid und 92% **5**, aus dem man durch Umkondensieren 1.75 g reines **5** erhält; Ausb. 89%. — Spektroskopische Daten vgl. Lit.^[6].

Fluor(trifluormethyl)sulfen (6): Die Pyrolyseapparatur^[12] besteht aus einem um 25° zur Senkrechten geneigten Duran-Glasrohr von 250 mm Länge und 6 mm Innendurchmesser, das unten mit einem Kolben verschlossen ist und von einem Rohrofen über 160 mm Länge auf 160°C beheizt wird. Mit einem Feststoffdosiertrichter werden bei einem Druck von 3 mbar N_2 innerhalb von 2 h 2.5 g (9.2 mmol) **8** in kleinen Portionen von oben in das Pyrolyserohr eingebracht. Entstehendes **6** wird am Kopf der Apparatur kontinuierlich in eine Kühlfalle (-196°C) abgepumpt. Im unteren Kolben sammeln sich Anthracen und umgesetztes **8** (41%). Mit einer Ausbeute von 76% bezogen auf umgesetztes **8** entstehen 0.5 g **6**, das durch rasches Umkondensieren gereinigt werden kann. — Spektroskopische Daten vgl. Lit.^[4].

16-Fluor-16-(trifluormethyl)-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-oxid (8): 10.0 g (49.2 mmol) **3** werden mit 30 ml H_2O , 50 ml CH_2Cl_2 und 9.80 g (55.0 mmol) Anthracen 72 h unter Rückfluß erhitzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Bei -30°C wird unumgesetztes Anthracen abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels i. Vak. verbleibt ein zäher Schleim, der mehrmals mit Petrolether (Siedebereich 90–100°C) umkristallisiert wird; Ausb. 11.6 g (72%), Schmp. 152°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3013 cm^{-1} w, 1459 m, 1294 s, 1177 vs, 1115 vs, 1079 s, 759 s, 719 m, 641 m, 490 m. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -72.4 (d, 3J = 10.7 Hz), -162.3 (q, 3J = 10.7 Hz; d, $^3J_{\text{H},\text{F}}$ = 3.9 Hz). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.02 (d, $^4J_{\text{H},\text{F}}$ = 1.9 Hz), 5.69 (d,

$^3J_{\text{H},\text{F}}$ = 3.9 Hz), 7.21–7.57 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 48.3 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 20.5 Hz), 67.3 (s), 101.5 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 247.1 Hz; q, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 27.8 Hz), 122.9 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 284.2 Hz; d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 30.77 Hz), 128.1–130.6 (m), 131.8 (s), 133.3 (s) 135.0 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 2.6 Hz), 135.5 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 5.8 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 326 (18) [M^+], 178 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{OS}$ (326.3) Ber. C 58.89 H 3.08 F 23.28 S 9.82
Gef. C 58.92 H 3.06 F 23.5 S 9.89

16-(Chlordifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (9a): Zur Vermeidung von Polymerisationen werden die Geräte mit siedender H_2SO_4 behandelt und mit N_2 belüftet. 10.6 g (59.5 mmol) Anthracen werden in 100 ml CH_2Cl_2 (absol.) vorgelegt und auf -5°C gekühlt. Man gibt 8.80 g (59.5 mmol) **10a** hinzu und lässt unter Röhren binnen 2.5 h auf 20°C kommen. Bei -30°C wird nicht umgesetztes Anthracen abfiltriert. Nach dem Entfernen des CH_2Cl_2 i. Vak. wird aus *n*-Pentan und aus Petrolether (Siedebereich 50–60°C) umkristallisiert; Ausb. 13.9 g (71%), Schmp. 86°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034 cm^{-1} w, 1471 s, 1457 s, 1145 vs, 1024 vs, 975 vs, 897 vs, 837 vs, 760 vs, 626 vs. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -58.6 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}}$ = 166.0 Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 12.5 Hz), -61.8 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 166.0 Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 12.5 Hz), -131.9 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.36 (d, $^3J_{\text{H},\text{F}}$ = 3.0 Hz), 5.60 (d, $^4J_{\text{H},\text{F}}$ = 0.8 Hz), 7.15–7.61 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 48.3 (s), 52.2 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 23.4 Hz), 115.4 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 232.9 Hz; t, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 27.1 Hz), 123.4 (s), 123.9 (s), 127.5 (s), 127.7 (s), 127.9 (s), 128.2 (s), 128.3 (s), 128.5 (s), 128.6 (t, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 298.9 Hz; d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 43.9 Hz), 138.6 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 5.8 Hz), 139.1 (s), 143.5 (s), 143.8 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 4.4 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 326 (18.7) [M^+], 178 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{S}$ (326.3)
Ber. C 58.81 H 3.08 Cl 10.85 F 17.44 S 9.81
Gef. C 58.85 H 3.11 Cl 11.01 F 17.7 S 9.88

16-(Bromdifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (9b): Darstellung analog **9a**. Aus 10.6 g (59.5 mmol) Anthracen und 11.5 g (59.5 mmol) **10b** entstehen 16.7 g (76%) **9b**; Schmp. 89°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3027 cm^{-1} w, 1470 s, 1458 s, 1188 s, 1133 vs, 1025 vs, 777 vs, 743 vs, 672 vs, 624 s. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -52.7 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}}$ = 167.5 Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 15.1 Hz), -55.2 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 167.5 Hz; d, $^3J_{\text{C},\text{F}}$ = 15.1 Hz), -126.9 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 5.36 (d, $^3J_{\text{H},\text{F}}$ = 3.2 Hz), 5.57 (d, $^4J_{\text{H},\text{F}}$ = 1.7 Hz), 7.16–7.59 (m). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 370 (10.1) [M^+], 178 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BrF}_3\text{S}$ (371.2)
Ber. C 51.77 H 2.72 Br 21.52 F 15.35 S 8.64
Gef. C 51.80 H 2.75 Br 21.43 F 15.1 S 8.80

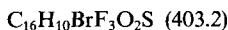
16-(Chlordifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15,15-dioxid (12a): Zu einer Lösung von 9.00 g (27.5 mmol) **9a** in 100 ml CHCl_3 werden bei 0°C binnen 3 h 27.3 g (138 mmol) 85proz. *mCPBA* in 300 ml CHCl_3 getropft. Danach wird die Lösung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Eis gegossen und mit NaHCO_3 -Lösung säuerfrei gewaschen. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus 1200 ml Diethylether umkristallisiert; Ausb. 7.90 g (80%), Schmp. 191°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3046 cm^{-1} , 1476 s, 1462 s, 1333 vs, 1168 vs, 1123 vs, 1061 vs, 981 vs, 822 vs, 539 vs. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = -56.4 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}}$ = 177.2 Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 8.8 Hz), -59.6 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}}$ = 177.3; d, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 8.8 Hz), -139.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.96 (d, $^3J_{\text{H},\text{F}}$ = 2.8 Hz), 5.43 (d, $^4J_{\text{H},\text{F}}$ = 1.8 Hz), 7.31–7.57 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 51.05 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 20.2 Hz), 69.67 (s), 105.45 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 353.6, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 29.0 Hz), 124.95 (t, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 291.5 Hz; d, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = 34.8 Hz), 127.43 (s), 127.52 (s), 127.65 (s), 128.05 (s), 129.27 (s), 129.33 (s), 129.47 (s), 129.68 (s), 132.57 (s),

133.06 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 2.1$ Hz), 133.31 (s), 133.78 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 6.2$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 323 (0.3) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 209 (100).



Ber. C 53.56 H 2.81 Cl 9.88 F 15.89 S 8.94
Gef. C 53.63 H 2.96 Cl 9.94 F 16.5 S 9.04

16-(Bromodifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2^{2,7,0^{9,14}]} *tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-dioxid* (**12b**): Darstellung analog **12a**. Aus 6.20 g (16.7 mmol) **9b** und 12.3 g (66.8 mmol) 85proz. *m*CPBA entstehen 5.50 g (82%) **12b**; Schmp. 204°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3046 \text{ cm}^{-1}$ w, 1461 s, 1337 vs, 1221 s, 1168 vs, 1124 vs, 1051 s, 757 s, 538 vs, 524 vs. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -50.5$ (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 182.6$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 11.7$ Hz), -53.9 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 182.6$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 11.7$ Hz), -135.3 (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.30$ (d, $^3J_{\text{H},\text{F}} = 2.9$ Hz), 5.91 (d, $^4J_{\text{H},\text{F}} = 2.4$ Hz), 7.39 — 7.68 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (6.8) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 259 (100).



Ber. C 47.66 H 2.49 Br 19.81 F 14.13 S 7.95
Gef. C 47.72 H 2.58 Br 20.02 F 14.1 S 7.98

16-(Chlordifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2^{2,7,0^{9,14}]} *tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-oxid* (**13a**): Zu einer Lösung von 5.00 g (15.3 mmol) **9a** in 60 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C binnen 2 h 3.50 g (17.9 mmol) 85proz. *m*CPBA in 35 ml CH_2Cl_2 getropft. Man läßt langsam unter Rühren auf 20°C kommen. Die Lösung wird auf Eis gegossen und mit ges. NaHCO_3 -Lösung und H_2O säurefrei gewaschen. Nach dem Entfernen des CHCl_3 i.Vak. wird der Rückstand in 60 ml Diethylether unter Rückfluß erhitzt und abfiltriert; Ausb. 3.80 g (72%), Schmp. 175°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052 \text{ cm}^{-1}$ w, 1474 s, 1459 s, 1123 vs, 1075 vs, 1002 vs, 899 s, 825 s, 757 vs, 620 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -54.8$ (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 178.2$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 15.9$ Hz), -58.7 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 178.2$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 15.9$ Hz), -153.6 (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.06$ (d, $^4J_{\text{H},\text{F}} = 1.7$ Hz), 5.65 (d, $^3J_{\text{H},\text{F}} = 3.4$ Hz), 7.26 — 7.59 (m). — ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 49.25$ (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 21.9$ Hz), 67.5 (s), 104.14 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 249.1$ Hz; t, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 26.3$ Hz), 127.74 (t, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 296.3$; d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 33.7$ Hz), 128.27 (s), 128.56 (s), 128.75 (s), 129.21 (s), 129.73 (s), 129.92 (s), 130.31 (s), 130.51 (s), 131.94 (s), 133.76 (s), 135.46 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 3.6$ Hz), 135.95 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 5.8$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (2.3) [M^+], 178 (100).



Ber. C 56.06 H 2.94 Cl 10.34 F 16.62 S 9.35
Gef. C 56.05 H 2.99 Cl 10.49 F 16.4 S 9.43

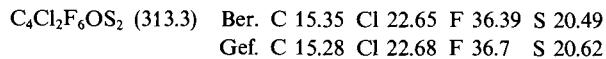
16-(Bromodifluormethyl)-16-fluor-15-thiatetracyclo[6.6.2^{2,7,0^{9,14}]} *tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-oxid* (**13b**): Darstellung analog **13a**. Aus 10.0 g (26.9 mmol) **9b** und 4.50 g (30.0 mmol) 85proz. *m*CPBA entstehen 8.50 g (82%) **13b**; Schmp. 167°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3051 \text{ cm}^{-1}$ w, 1473 s, 1460 s, 1149 vs, 1133 vs, 1114 vs, 1075 vs, 1052 vs, 829 vs, 758 vs, 640 s. — ^{19}F -NMR (CD_3CN): $\delta = -48.7$ (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 182.4$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 17.6$ Hz), -52.8 (d, $^2J_{\text{F},\text{F}} = 182.4$ Hz; d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 17.6$ Hz), -150.3 (m). — ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.32$ (d, $^4J_{\text{H},\text{F}} = 1.8$ Hz), 5.96 (d, $^3J_{\text{H},\text{F}} = 3.6$ Hz), 7.33 — 7.67 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 386 (2.3) [M^+], 178 (100).



Ber. C 49.63 H 2.60 Br 20.63 F 14.72 S 8.28
Gef. C 49.52 H 2.58 Br 20.78 F 14.9 S 8.38

2,4-Bis(chlordifluormethyl)-2,4-difluor-1,3-dithietan-1-oxid (**14a**): Die Reaktionslösung von **15a** wird mit 4 g Kieselgel, die in 20 ml CFCl_3 aufgeschlämmt sind, versetzt und 1/2 h heftig gerührt. Das SiO_2 wird abfiltriert, das Lösemittel i.Vak. entfernt und der Rückstand bei 8 mbar über eine Drehbandkolonne rektifiziert; Ausb. 4.5 g (54% bezogen auf **11a**), Sdp. 56°C/8 mbar. IR (Film): $\tilde{\nu} = 1214 \text{ cm}^{-1}$ s, 1160 vs, 1101 s, 1051 s, 1038 s, 903 m, 864 m, 793 m,

765 m. — ^{19}F -NMR vom *trans*-Dithietan-oxid (CDCl_3): $\delta = -64.4$ (d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 16.1$ Hz), -64.8 (d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 16.1$ Hz), -144.3 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 16.1$ Hz), -144.4 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 16.1$ Hz). — ^{19}F -NMR vom *cis*-Dithietan-*cis*-oxid: $\delta = -62.1$ (m), -148.9 (m). — ^{19}F -NMR vom *cis*-Dithietan-*trans*-oxid: $\delta = -63.8$ (m), -120.5 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (2.4) [M^+], 63 (100).



Ber. C 15.35 Cl 22.65 F 36.39 S 20.49

Gef. C 15.28 Cl 22.68 F 36.7 S 20.62

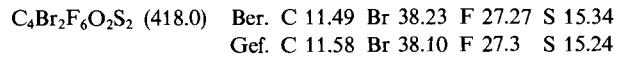
2,4-Bis(chlordifluormethyl)-1,1,2,4-tetrafluor-1,3-dithietan (**15a**): Apparatur^[12]: Kühlbare Umkehrfritte, unten versehen mit einem Kolben mit Gaseinleitung für Inertgas (He); oben versehen mit einem Anschütz-Aufsatzt mit einem Gaseinleitungsrohr für F_2/He -Mischung bis zur Fritte und Rückflußkübler, Blasenzähler, Gasableitung. Die Reaktionslösung, bestehend aus 7.90 g (26.6 mmol) **11a** in 70 ml CFCl_3 (absol.), befindet sich auf der Fritte. Von unten eingeblasenes He verhindert das Durchlaufen und wirkt als Rührer. Bei -20°C werden 24 ml/min einer F_2/He -Mischung (1:7) eingeleitet. Nach 4 h ist die Reaktion beendet. Es wird mit He gespült und die Reaktionslösung in den unteren Kolben gesaugt. Die Reaktionslösung besteht zunächst aus 40% **15a**, 15% **14a** und 45% Zersetzungsprodukten. **14a** entsteht aus **15a** durch Reaktion mit der Glasoberfläche. — ^{19}F -NMR von *trans*-**15a** (CDCl_3): $\delta = +22.0$ (m), -58.2 (m), -115.1 (m). — ^{19}F -NMR von *cis*-**15a** (CDCl_3): $\delta = +16.7$ (m), -59.1 (m), -119.4 (m).

(Chlordifluormethyl)fluorsulfin (**17a**): Darstellung analog **6**. Bei einem Druck von 8 mbar und einer Pyrolysetemperatur von 185°C entstehen aus 2.3 g (6.7 mmol) **13a** 0.6 g (86%) **17a**; Sdp. -20°C (Zers.). — ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) bei -70°C : $\delta = -60.2$ (d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 24.9$ Hz), -73.4 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 24.9$ Hz).

(Bromodifluormethyl)fluorsulfin (**17b**): Darstellung analog **17a**. Aus 2.40 g (6.40 mmol) **13b** können aufgrund von Zersetzungreaktionen lediglich 0.06 g (6%) **17b** isoliert werden; Sdp. -60°C (Zers.). — ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) bei -70°C : $\delta = -58.3$ (d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 27.2$ Hz), -70.3 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 27.2$ Hz).

2,4-Bis(chlordifluormethyl)-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (**18a**): In einen Kolben mit Intensivkübler und Tropftrichter werden 15.0 g (50.0 mmol) **11a** so zu einer Mischung von 12.5 g CrO_3 in 30 ml rauchender HNO_3 gegeben, daß keine nitrosen Gase entstehen. Nach 5stdg. Röhren werden die flüchtigen Bestandteile in eine Kühlzelle kondensiert, mit CH_2Cl_2 versetzt, auf Eis gegossen und filtriert. Das Filtrat wird mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, und das CH_2Cl_2 wieder i.Vak. entfernt. Das ölige Produkt wird durch Umkondensieren gereinigt; Ausb. 9.50 g (58%), Sdp. $46^\circ\text{C}/80$ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1410 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1195 vs, 1162 vs, 1109 m, 1047 s, 846 m, 783 m, 764 m, 567 s. — ^{19}F -NMR vom *trans*-Isomer (CDCl_3): $\delta = -61.5$ (m, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 9.5$ Hz), -121.2 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 9.5$ Hz) — ^{19}F -NMR vom *cis*-Isomer (CDCl_3): $\delta = -61.0$ (m, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 10.6$ Hz), -114.8 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 10.6$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 264 (15.1) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 63 (100).

2,4-Bis(bromodifluormethyl)-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (**18b**): Darstellung analog **18a**. Aus 19.3 g (50.0 mmol) **11b** entstehen 10.9 g (52%) **18b**; Sdp. $70^\circ\text{C}/7$ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1407 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1221 s, 1191 vs, 1165 vs, 1106 s, 1042 vs, 1027 vs, 836 m, 754 s, 561 s. — ^{19}F -NMR vom *trans*-Isomer (CDCl_3): $\delta = -57.9$ (m, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 14.6$ Hz), -118.4 (m, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 14.6$ Hz); ^{19}F -NMR vom *cis*-Isomer (CDCl_3): $\delta = -57.4$ (d, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 13.7$ Hz), -112.5 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 13.7$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 352 (5.8) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 63 (100).



Ber. C 11.49 Br 38.23 F 27.27 S 15.34

Gef. C 11.58 Br 38.10 F 27.3 S 15.24

3-(Chlordifluormethyl)-3-fluor-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (**19a**): a) 500 mg (3.0 mmol) **17a** werden in einer Mikrokühlfalle zu 200 mg (3.0 mmol) CpH (versetzt mit 50 mg Hydrochinonmonomethylether) in 2 ml CH_2Cl_2 kondensiert und bei -30°C 2 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Es verbleiben 538 mg (78%) **19a** als gelbes, zersetzliches Öl.

b) Zu 384 mg (2.6 mmol) **10a** in 6 ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C 171 mg (2.6 mmol) CpH (versetzt mit 40 mg Hydrochinonmonomethylether) gegeben und 2 h gerührt. Danach werden bei -20°C binn 2 h 430 mg (2.5 mmol) wasserfreie *m*CPBA in 7 ml CH_2Cl_2 zugetropft, und es wird 3 h weitergerührt. Die unlösliche Säure wird bei -25°C abfiltriert und CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt. Es verbleiben 460 mg (81%) als gelbes, zersetzliches Öl. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -54.3$ (d, $^2J_{\text{F,F}} = 168.2$ Hz; d, $^3J_{\text{F,F}} = 15.1$ Hz), -54.9 (d, $^2J_{\text{F,F}} = 168.2$ Hz; d, $^3J_{\text{F,F}} = 15.1$ Hz), -150.5 (m, $^3J_{\text{F,F}} = 15.1$ Hz). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.21$ (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz), 2.91 (d, m, $^2J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz), 3.71 (m), 4.28 (s), 6.05 (m), 6.59 (m).

- [¹] J. van Lierop, A. van der Avoird, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 539.
 [²] W. Sundermeyer, *Synthesis* **1988**, 349.
 [³] W. Sander, R. Henn, W. Sundermeyer, *Spectrochim. Acta, Part A* **1986**, *42A*, 1281.
 [⁴] S. Sanejima, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1983**, *33*, 1 (*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 67549n).
 [⁵] H. Fritz, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5505; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1757.
 [⁶] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1375.
 [⁷] K. V. Martin, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2944.
 [⁸] T. Nguyen, M. Rubinstein, C. Wakselman, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1938.
 [⁹] J. Šilhanek, M. Zbírovsý, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 878.
 [¹⁰] B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 1.
 [¹¹] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1390.
 [¹²] B. Zwanenburg, L. Thijs, J. B. Broens, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 443.
 [¹³] R. Henn, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1499.

- [¹⁴] J. Gradel, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
 [¹⁵] A. Elsässer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4553; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, *33*, 286.
 [¹⁶] Anwendung auf ein Thioaldehyd-S-oxid siehe: A. A. Freer, G. W. Kirby, R. A. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 718.
 [¹⁷] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1264.
 [¹⁸] R. A. Carboni, J. C. Kauer (E. I. Du Pont de Nemours Co.), US-Pat. 3058993, **1960** (*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 5696e).
 [¹⁹] R. Henn, W. Sundermeyer, M. Witz, H. Pritzkow, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 225.
 [²⁰] B. Zwanenburg, B. G. Lenz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1985** E11, 911.
 [²¹] L. Carlsen, A. Holm, E. Koch, B. Stillkerug, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *B31*, 679.
 [²²] B. Zwanenburg, *Phosphorus Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1989**, *43*, 1.
 [²³] J. A. M. Kuipers, B. H. M. Lammerink, I. W. J. Still, B. Zwanenburg, *Synthesis* **1981**, 295.
 [²⁴] C. Maletzko, Dissertation, Universität Heidelberg, **1989**; C. Maletzko, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2025.
 [²⁵] A. Battaglia, A. Dondoni, G. Maccagnani, G. Mazzanti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 609.
 [²⁶] W. I. Beran, R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2509.
 [²⁷] N. P. Aktaev, I. L. Ragulin, G. A. Sokolskii, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 366 (*Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 47864q).

[33/92]

CAS-Registry-Nummern

- 1: 103624-51-7 / 2: 76684-17-8 / 3: 57160-01-7 / 4: 38346-18-8 / 5: 754-13-2 / 6: 141062-59-1 / 8: 141062-61-5 / 9a: 141087-98-1 / 9b: 141062-60-4 / 10a: 141062-62-6 / 10b: 1588-38-1 / 11a: 1737-94-6 / 11b: 1914-89-2 / 12a: 141087-99-2 / 12b: 141062-67-1 / 13a: 141062-63-7 / 13b: 141062-74-0 / 14a (Isomer 1): 141062-64-8 / 14a (Isomer 2): 141193-75-1 / 14a (Isomer 3): 141193-76-2 / 15a (Isomer 1): 141062-65-9 / 15a (Isomer 2): 141062-66-0 / 17a: 141062-68-2 / 17b: 141088-00-8 / 18a (Isomer 1): 141062-69-3 / 18a (Isomer 2): 141062-70-6 / 18b (Isomer 1): 141062-72-8 / 18b (Isomer 2): 141062-73-9 / 19a: 141062-71-7 / Anthracen: 120-12-7