

## Diorganylchalkogen(S,Se,Te)-difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide, Selenide und Telluride<sup>1)</sup>

Ingo Ruppert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. Dezember 1978

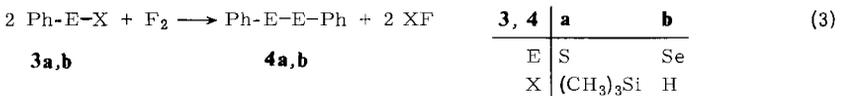
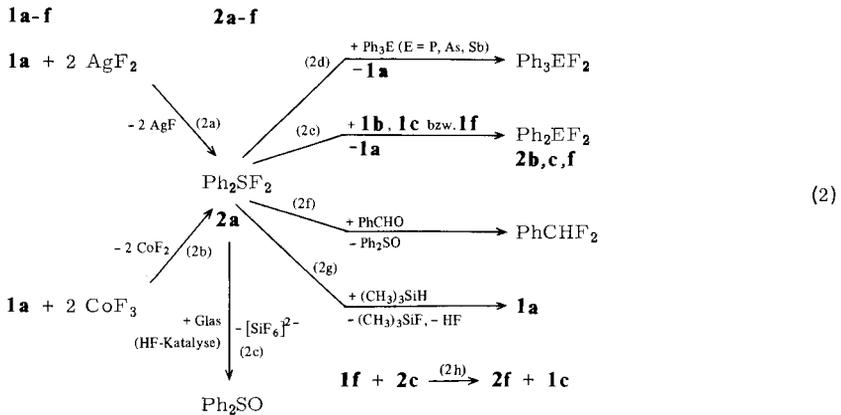
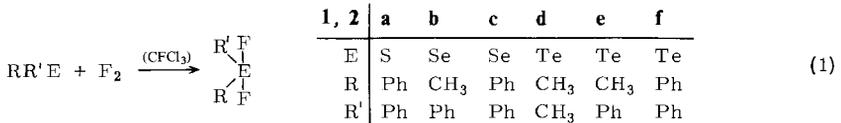
Diorganylchalkogendifluoride des Typs  $RR'EF_2$  (**2a**: E = S, R, R' = Ph; **2b, c**: E = Se, R, R' = CH<sub>3</sub> bzw. Ph; **2d–f**: E = Te, R, R' = CH<sub>3</sub> bzw. Ph) werden durch Fluorierung der vorzugsweise phenylierten Chalkogenide **1a–f** in Direktsynthese erhalten und die Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Methoden abgegrenzt. Aufgrund seines leichten Zuganges wird die Verwendung von Difluordiphenylsulfuran (**2a**) als SF<sub>4</sub>-analoges Fluorierungsmittel überprüft. Durch partielle Fluorierung der kondensationsfähigen Monoorganylchalkogenide Ph–E–X (**3a**: E = S, X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **3b**: E = Se, X = H) entstehen unter XF-Abspaltung die entsprechenden Dichalkogenide Ph–E–E–Ph **4a** bzw. **b**. Der kovalente Aufbau der Difluoride **2a–f** wird durch die in allen Fällen beobachtete Triplettaufspaltung der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Signale bestätigt.

### Diorganylchalkogen(S,Se,Te) Difluorides by Direct Fluorination of Sulfides, Selenides, and Tellurides<sup>1)</sup>

Diorganylchalkogen difluorides of the type  $RR'EF_2$  (**2a**: E = S, R, R' = Ph; **2b, c**: E = Se, R, R' = CH<sub>3</sub> or Ph; **2d–f**: E = Te, R, R' = CH<sub>3</sub> or Ph) are obtained by direct fluorination preferably of the phenylated chalcogenides **1a–f**. The advantages of the new procedure compared to conventional methods are elucidated. Based on its easy accessibility the use of difluorodiphenylsulfurane (**2a**) as SF<sub>4</sub>-analogous fluorination agent is tested. Partial fluorination of the condensable monoorganyl chalcogenides Ph–E–X (**3a**: E = S, X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **3b**: E = Se, X = H) gives the corresponding dichalcogenides Ph–E–E–Ph via XF-elimination. The covalent character of the difluorides **2a–f** is confirmed by the triplet splitting of the <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H NMR signals observed in every case.

Die Fluorierung am Element-Atom nicht perfluorierter und damit zwar leicht zugänglicher, jedoch substitutionsanfälliger Elementorganica wurde bislang wegen vermeintlich mangelnder Produktselektivität als Synthesemethode kaum genutzt. Erste Erfolge in der homologen Reihe tertiäres Phosphan bis hin zum Bismutan<sup>1,2)</sup> ermutigten uns, das Verfahren der oxidativen Direktfluorierung auf die niedervalenten Elemente der Sauerstoff-Subgruppe auszudehnen und damit auf eine breitere Ebene zu stellen. Hierbei zeigen die Diorganylsulfide, -selenide und -telluride der Gl. (1) prinzipiell die gleiche bevorzugte Additionsbereitschaft wie sie zuvor in der 5. Hauptgruppe beobachtet wurde<sup>1,2)</sup>.

Difluordiphenylsulfuran (**2a**) wurde erstmals durch Reaktion von **1a** mit Trifluormethyl-hydrofluorid dargestellt<sup>3)</sup> und – parallel zu unseren Untersuchungen – durch XeF<sub>2</sub>-Einwirkung auf **1a** in Reinsubstanz isoliert<sup>4)</sup>.



Da beide Fluorierungsreagenzien jedoch nur unter erheblichem Aufwand auf der Basis von Elementarfluor zu erhalten sind, stellt der hier beschriebene direkte Zugang eine wesentliche Vereinfachung dar. Aus den gleichen Gründen empfiehlt sich die Verwendung der teuren Metallfluoride  $AgF_2$  [Gl. (2a)] oder  $CoF_3$  [Gl. (2b)] als Fluorierungsmittel in heterogener Phase weniger, zumal die unlöslichen Koppelprodukte nur mühsam vom gleichfalls in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoethan schwerlöslichen **2a** abzutrennen sind.

Daß die vollständige Charakterisierung von **2a** trotz früher Versuche der Übertragung zweier Fluoratome auf den Sulfan-Schwefel<sup>5)</sup> erst kürzlich gelang, dürfte in seiner im Vergleich zu  $SF_4$ <sup>6)</sup> und  $PhSF_3$ <sup>7)</sup> ungewöhnlichen Reaktivität gegenüber dem Gefäßmaterial Glas begründet sein. Während die übrigen Chalkogendifluoride unter Feuchtigkeitsausschluß in  $CHCl_3$ -Lösung stabil sind, wird **2a** innerhalb von ca. 10 Stunden unter Anätzung des NMR-Röhrchens und Hexafluorosilicat-Bildung quantitativ in Diphenylsulfoxid übergeführt [Gl. (2c)]. Nur durch Verwendung eines inerten Tefloninletts oder durch Zugabe einer geringen Menge Triethylamin kann die HF-katalysierte Oxid-Bildung unterbunden werden.

Daß die Darstellung von **2a** dennoch in Glasgefäßen durchgeführt werden kann, liegt daran, daß **2a** als Niederschlag während des Fluorierungsprozesses vor einer Weiterreaktion mit der Glaswand geschützt ist und ohne zusätzliche Reinigungsoperationen durch Tieftemperaturfiltration der Frigen-Suspension abgetrennt wird.

Neben der Direktfluorierung des Sulfans **1a** war nur noch die am ähnlich strukturierten, zweikernigen 1,4-Bis(phenylthio)benzol erfolgreich<sup>8)</sup>. Allerdings kann hier die Aufnahme von zwei Mol Fluor nur aufgrund der charakteristischen  $^{19}F$ -Verschiebung (+6.5 ppm) und der Fluorübertragung auf Triphenylphosphan analog Gl. (2d) belegt werden. Eine Vielzahl neu hinzutretender Fluorsignale beweist, daß sich das entsprechende Bis(difluor-

sulfuran) bei Raumtemperatur in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung selbst im teflonausgekleideten NMR-Röhrchen schnell zersetzt.

Weniger nucleophile Diarylsulfane wie Bis(4-nitrophenyl)sulfid werden unter den Bedingungen der Flüssigphasenfluorierung unverändert zurückgewonnen, während für gemischt araliphatische Vertreter keine Fluoraddition, sondern nur H/F-Austausch in der Seitenkette gefunden wurde<sup>8)</sup> (zu vergleichbaren Befunden an Seleniden s. u.).

Der bezüglich der Ausgangsstoffe nicht limitierte und hinsichtlich der Reaktionsführung vorteilhafte Zugang zu **2a** im präparativen Maßstab, legt seinerseits eine Verwendung als nichtmetallisches Fluorierungsmittel nahe.

NMR-Spektroskopische Vorversuche zeigen in der Tat, daß **2a** seine beiden Fluoratome unter Rückbildung von **1a** quantitativ auf die zugesetzten Elementtriphenyle der 5. Hauptgruppe überträgt, und zwar mit einer der abgestuften Fluorophilie der Elemente einhergehenden Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit vom tertiären Phosphan zum Stiban [Gl. (2d)].

Die gleiche Transfluorierung wird erwartungsgemäß am Diphenylselenid (**1c**) und -tellurid (**1f**) beobachtet [Gl. (2e)]. Damit steht im Unterschied zum  $\text{SF}_4$  einer repetitiven Verwendung von **2a** als „abgeschwächtes Fluor“ nichts mehr entgegen.

Benzaldehyd wird unter Sauerstoff/Fluor-Austausch in Benzylidendifluorid übergeführt [Gl. (2f)]. Trimethylsilan wirkt formal reduzierend und regeneriert unter Fluorsilan- und HF-Abspaltung ebenfalls das Ausgangssulfan **1a** [Gl. (2g)].

Aufgrund seines dem gasförmigen  $\text{SF}_4$  vergleichbaren Synthesepotentials<sup>9-11)</sup> läßt sich **2a** somit als „festes Schwefeltetrafluorid“ verwenden.

Auch zur Darstellung der entsprechenden Difluoride des Selen<sup>12)</sup> und Tellur<sup>13)</sup> kann die Direktfluorierung die konventionelle Einwirkung von Silberfluorid ersetzen. Hierbei ließ sich konkurrierende H/F-Substitution bzw. halogenierende (E-C)-Spaltung durch geeignete Wahl des Organylrestes und eine schonende Reaktionsführung (Verdünnung von Substrat und Fluorstrom) zumindest zurückdrängen.

Während Diphenylselenidfluorid (**2c**) in über 80proz. Ausbeute isoliert wurde, war **2b** als Beispiel eines araliphatischen Vertreters jeweils mit wechselnder Menge an  $\alpha$ -mono- und -difluoriertem Methylphenylselenid und Phenyl(trifluormethyl)selenidfluorid verunreinigt. Grundsätzlich zeigten <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen, daß der Anteil an **2b** durch weitere Drosselung der Fluorkonzentration zu steigern war, was bei gleichem Stoffumsatz aber eine verfahrenstechnisch nur schwer vertretbare Dosierzeit zur Folge hat. In Reinsubstanz ließ sich **2b** jedoch über die Transfluorierung von „in situ“ vorgebildetem **2a** gewinnen [Gl. (2e)].

Im gleichen Sinne dürfte auch die drastische Ausbeutereduzierung beim sukzessiven Ersatz der resistenteren Phenyl- durch die Methylgruppe in **2f** nach **d** zu verstehen sein.

Die erstaunlich hohe Bildungstendenz der Tellurdifluoride wird durch den Befund, daß selbst Diphenylselenidfluorid (**2c**) gegenüber **1f** noch als schwacher  $\text{F}_2$ -Donator fungiert [Gl. (2h)], eindrucksvoll dokumentiert.

Versuche, kondensationsfähige Monoorganylchalkogenide wie **3a** und **3b** in ihre Difluoride zu überführen, hatten keinen Erfolg. Auch wenn sich entsprechende Zwischenprodukte nicht abfangen ließen, macht die Stoffbilanz der oxidativen Dichalkogenid-Verknüpfung nach Gl. (3) eine primäre  $\text{F}_2$ -Addition mit nachfolgender XF-Eliminierung und intermolekularer XF-Kondensation an unumgesetztem Edukt wahrscheinlich.

Wie schon bei früheren Direktfluorierungen<sup>1,2)</sup> erweist sich die  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie an den vorzugsweise phenylierten Substanzen als wertvolles Hilfsmittel zur Kontrolle des Reaktionsablaufes. Sie schließt ferner durch die in allen Fällen beobachtbaren Kopplungen mit zwei chemisch äquivalenten Fluoratomen (Triplettaufspaltungen in Tab. 1) die salzartige Fluoronium-Fluorid-Alternative aus. Ein hierbei durch Spuren Fluorwasserstoff hervorgerufener Fluoraustausch, der die strukturdiagnostisch wertvollen Multiplizitätsmuster zu einem verbreiterten Singulett zusammenschmelzen läßt, kann durch Tieftemperatur-Aufnahme<sup>2)</sup> – oder einfacher – durch Spuren Triethylamin<sup>1,14)</sup> unterbunden werden. Besonders augenfällig wandert das diffuse  $^{19}\text{F}$ -Signal des Sulfurans **2a** in einem Verschiebungsbereich von +7 bis ca. –17 ppm gegenüber dem internen  $\text{CFCl}_3$ -Standard. Triethylamin-Zugabe fixiert es jedoch lagekonstant mit der üblichen Halbwertsbreite auf einen identifizierungssicheren Wert von +6.8 ppm.

Die bisher angeführten Beispiele der Direktfluorierung niedervalenter elementorganischer Verbindungen beweisen, daß die Einwirkung von Fluor nicht zwangsläufig zur Zerstörung der organischen Peripherie führen muß, wenn die gemeinsame Voraussetzung einer um zwei Fluoratome erweiterten stabilen Koordination im Eduktmolekül gegeben ist. Ihre Bedeutung als präparative Alternative wird durch die Darstellung von Aryl-ioddifluoriden aus Iodaromaten<sup>15)</sup> noch unterstrichen.

Herrn Prof. R. Appel bin ich für das Interesse und seine Unterstützung bei der Durchführung der Direktfluorierungen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Mikroanalysen: Laboratorium F. Pascher, Bonn. –  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR s. Legende von Tab. 1. – MS: Mit Ausnahme von **2a** (starke Überlagerung durch das Fragmentierungsmuster des  $\text{Ph}_2\text{SO}$ ) bestätigen die im Direkteinlaß-Verfahren aufgenommenen Massenspektren durch intensitätsschwachen Molekülpeak und charakteristisches  $\text{M}^+ - 19(\text{F})$ -Ion die für **2b–f** erwartete Molmasse; sie sind auf Anfrage vom Autor erhältlich.

*Ausgangsmaterialien:* Die eingesetzten Verbindungen **1a**<sup>16)</sup>, **1b**<sup>17)</sup>, **1c**<sup>18)</sup>, **1d**<sup>19)</sup>, **1e**<sup>20)</sup>, **1f**<sup>21)</sup>,  $\text{Ph}_3\text{E}$  (E = As<sup>22)</sup>, Sb<sup>23)</sup>),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ <sup>24)</sup>, **3a**<sup>25)</sup> und **3b**<sup>26)</sup> sowie die zum NMR-spektroskopischen Vergleich benötigten authentischen Substanzproben **2c**<sup>12)</sup>, **2d**<sup>13)</sup>, **2f**<sup>13)</sup>,  $\text{Ph}_3\text{EF}_2$  (E = P, As, Sb)<sup>1)</sup>,  $\text{PhCHF}_2$ <sup>10)</sup>, **4a**<sup>27)</sup> und **4b**<sup>28)</sup> wurden nach bekannten Methoden synthetisiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diorganylchalkogendifluoride 2a–f durch Direktfluorierung:* Die Fluorierung kann auf der Niederdruckseite, d. h. nach der Verdünnung des Fluors mit Inertgas, in normalen Glasgefäßen durchgeführt werden, wenn man eine geringe Anätzung der Glaswand und Reduzierung der Ausbeute durch Spuren Fluorwasserstoff in Kauf nimmt. Nur zur Darstellung von hochreinem farblosem **2a**, das im Glaskolben zunächst mit einem Blaustich anfällt, empfiehlt sich ein Teflon-Gefäß. In eine Lösung aus 30 mmol **1a–f** in ca. 175 ml wasserfreiem  $\text{CFCl}_3$  (Rundkolben mit Einleitungsrohr und aufgesetztem Intensivkühler mit –80°C-Umlaufkühlung) wird unter Magnetrührung bei –78°C ein verdünnter und vorgekühlter (Metallspirale in einem Ethanol-Slush-Bad) Fluorstrom von max. 20 ml  $\text{F}_2$  auf 100 ml Ar pro min geleitet. Hierbei erfolgt die Einstellung des Mischungsverhältnisses über ein Rotametersystem. **1c** und **f** werden wegen ihrer geringeren  $\text{CFCl}_3$ -Löslichkeit bei Raumtemp. fluoriert. Wie die  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle zeigt, ist die Umsetzung erst nach Zugabe des 2- bis 2.5-fachen Fluorüberschusses vollständig, da jeweils nur ein Bruchteil der eingeleiteten Gasmenge reagiert. Überschreitung der angegebenen Fluorkonzentration oder weitergehende Überfluorierung reduzieren

Tab. 1. Präparative und NMR-spektroskopische Daten<sup>a)</sup> der Diorganylchalkogendifluoride **2**

Ausb. [%]	Schmp. [°C]	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup>	<sup>19</sup> F-NMR <sup>b)</sup>	E-CH <sub>3</sub>	C-1	<sup>13</sup> C-( <sup>1</sup> H)-NMR <sup>b)</sup>	E-Phenyl	C-2 <sup>c)</sup>	C-3 <sup>c)</sup>	C-4
<b>2a</b>	91 <sup>d)</sup>		6,8		145,1 t (4,5)	128,6 t (4,5)	129,0 <sup>e)</sup>	128,6 t (4,5)	129,0 <sup>e)</sup>	131,3 t (1,7)
<b>2b</b>	53	3,20 t (9,8)	-68,3 <sup>f)</sup> q (9,9)	42,8 t (8,8)	142,0 t (4,7)	128,2 t (7,0)	129,6 t (1,1)	128,2 t (7,0)	129,6 t (1,1)	131,6 t (1,3)
<b>2c</b>	86	51 Lit. <sup>1,2)</sup> 51	-66,8 <sup>f)</sup>		143,8 t (4,9)	129,0 t (4,9)	129,6 t (1,0)	129,0 t (6,5)	129,6 t (1,0)	131,6 t (1,4)
<b>2d</b>	22	82 Lit. <sup>1,3)</sup> 84	-123,5 sept (7,5)	22,9 t (10,5)						
<b>2e</b>	53	73	-124,0 q (8,0)	26,4 t (9,7)	134,9 t (5,8)	131,7 t (6,1)	130,0 t (1,3)	131,7 t (6,1)	130,0 t (1,3)	131,6 t (1,0)
<b>2f</b>	94	147 Lit. <sup>1,3)</sup> 154	-126,7 s <sup>g)</sup>		137,1 t (5,3)	131,6 t (6,1)	129,9 t (1,2)	131,6 t (6,1)	129,9 t (1,2)	131,6 t (1,1)

<sup>a)</sup> Die <sup>1</sup>H- (Varian A 56/60, 60,0 MHz, TMS int.), <sup>19</sup>F- (Varian EM 390, 84,7 MHz, CFC1<sub>3</sub> int.) und <sup>13</sup>C-(<sup>1</sup>H)- (Bruker WH 90, 22,6 MHz, TMS int.) NMR-Spektren wurden in konz. CDC1<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen. Für **2a** muß das NMR-Röhrchen mit einem dünnwandigen Teflonleit versehen werden. Durch HF-Spuren hervorgerufene Kollabierung der Multipl.-Signale wird durch Tieftemp.-Aufnahme (ca. -60°C) oder bei Raumtemp. durch Zugabe von wenig Et<sub>3</sub>N unterdrückt.

<sup>b)</sup> Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen (Entschirmung bezüglich des Standards) positive Vorzeichen und umgekehrt; dem Shift-Wert in ppm folgen Multiplizität und Betrag der Heteroatom-Kopplung in Hz.

<sup>c)</sup> Zuordnung in C-2 und C-3 nach Größe der <sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C-Kopplung.

<sup>d)</sup> Zers. unter topochem. Reaktion mit der Glaskapillaren; der in Lit.<sup>4)</sup> angegebene Schmp.-Bereich von 66-74°C erinnert stark an den Schmp. des Hydrolyseproduktes Ph<sub>2</sub>SO von 71°C; R. Knoll, J. prakt. Chem. **113**, 40 (1926).

<sup>e)</sup> Triplett-Anspaltung.

<sup>f)</sup> Satelliten-Dublett mit  $J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 581$  Hz für **2b** bzw. 525 Hz für **2c**.

<sup>g)</sup> Satelliten-Dublett  $J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 540$  Hz.

die Ausbeute. Die wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit unter Schutzgas durchgeführte Aufarbeitung der Produkte hängt von ihrer Löslichkeit in  $\text{CFCl}_3$  ab und wird nachfolgend gesondert beschrieben. Literaturbekannte Substanzen werden jeweils durch Zugabe authentischer Proben NMR-spektroskopisch identifiziert.

**Diphenylschwefeldifluorid (2a):** Die anfallende Suspension wird mit einer kühlbaren Umkehrfritte unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  abfiltriert und die Festsubstanz i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe von Spuren Lösungsmittel befreit. Die Überwachung des Reaktionsablaufes durch Probennahme ist hier von besonderer Bedeutung, da **2a** langsam überschüssiges Fluor zu  $\text{Ph}_2\text{SF}_4$  addiert<sup>29)</sup>. Präparative und NMR-spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{S}$  (224.3) Ber. C 64.26 H 4.49 F 16.94 Gef. C 64.07 H 4.58 F 17.50

**Methylphenylselenidfluorid (2b):** a) in Substanzmischung durch Direktfluorierung nach Gl. (1): Die Lösung wird bei Raumtemp. von wenig rotem Öl abgetrennt. Nach Abziehen der leichter flüchtigen Anteile i. Vak. resultiert eine hochviskose Flüssigkeit, in der sich aufgrund  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischer Analyse neben Spuren nicht identifizierter Begleitsubstanzen wechselnde Mengen an **2b** (s. Tab. 1), Phenyl(trifluormethyl)selenidfluorid sowie (Fluormethyl)- und (Difluormethyl)phenylselenid nachweisen lassen.

$^{19}\text{F}$ -NMR( $\text{CHCl}_3$ ):  $\text{PhSeF}_2\text{CF}_3$ :  $\delta = -58.5$  (t,  $^3J(\text{F-SeC-F}) = 12.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $-74.2$  (q,  $^3J(\text{F-CSe-F})$  s. o.,  $J(^{77}\text{SeF}) = 426$  Hz,  $\text{SeF}_2$ ). Homoentkopplung und mit  $(\text{CF}_3)_2\text{SeF}_2$ <sup>30)</sup> übereinstimmende  $^{19}\text{F}$ -Daten bestätigen zusätzlich die Konstitution. –  $\text{PhSeCH}_2\text{F}$ :  $\delta = -190.7$  (t,  $^2J(\text{H-C-F}) = 51$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ). –  $\text{PhSeCHF}_2$ :  $\delta = -90.6$  (d,  $^2J(\text{H-C-F}) = 56$  Hz,  $\text{CHF}_2$ ). Zu vergleichbaren  $^{19}\text{F}$ -NMR-Parametern an entsprechenden (Fluormethyl)phenylsulfiden s. Lit.<sup>31)</sup>.

b) in Reinsubstanz durch Transfluorierung nach Gl. (2e): Zu einer Suspension von **2a** in 150 ml  $\text{CFCl}_3$  (erhalten aus 9.30 g (50 mmol) **1a** durch Einleiten von ca. 150 mmol  $\text{F}_2$  entsprechend der allgemeinen Vorschrift) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Magnetührung eine Lösung von 6.84 g (40 mmol) Selenid **1b** in 40 ml  $\text{CFCl}_3$  innerhalb 2 h zugetropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen, engt die Lösung auf ca. 1/5 ihres ursprünglichen Volumens ein und filtriert die anfallende Festsubstanz bei  $-50^\circ\text{C}$  ab. Zweifache Sublimation i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe bei  $60-80^\circ\text{C}$  ergibt farblos kristallines **2b**, das sich in Glasgefäßen selbst unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam zersetzt. Das eingedampfte Filtrat besteht neben Spuren Diphenylsulfoxid aus freigesetztem Sulfid **1a** ( $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.8$  (C-1), 130.9 (C-2), 129.1 (C-3), 126.8 (C-4)).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{Se}$  (209.1) Ber. C 40.21 H 3.86 F 18.17

Gef. C 40.14 H 3.78 F 18.05 Molmasse 204 (kryoskop. in Benzol)

**Diphenylselenidfluorid (2c):** Abfiltrieren von wenig Nebenprodukt, Abziehen des  $\text{CFCl}_3$  und wiederholte Umkristallisation aus siedendem n-Heptan ergibt langspießige, glasbeständige Kristalle.

**Dimethyltelluridfluorid (2d) und Methylphenyltelluridfluorid (2e):** Die Fluorierungssuspension wird von leicht flüchtigen Anteilen i. Vak. befreit und **2d** (ca.  $40^\circ\text{C}/0.001$  Torr) bzw. **2e** ( $80^\circ\text{C}/0.001$  Torr) aus dem bräunlichen Rückstand heraussublimiert.

**2e:**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{Te}$  (257.7) Ber. C 32.62 H 3.13 F 14.74 Gef. C 32.44 H 3.05 F 14.56

**Diphenyltelluridfluorid (2f):** **2f** fällt während des Fluorierungsvorganges aus der  $\text{CFCl}_3$ -Lösung in spektroskopischer Reinheit aus und wird durch Filtration feinkristallin isoliert. Umkristallisation einer Substanzprobe aus viel siedendem n-Heptan ergibt feuchtigkeitsstabile, feinflittrige Kristalle.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen entsprechend den Teilgleichungen (2a–h)

**Darstellung von 2a mit Metallfluoriden [Gl. (2a) bzw. (2b)]:** Eine Suspension von 1.09 g (7.50 mmol)  $\text{AgF}_2$  bzw. 0.87 g (7.50 mmol)  $\text{CoF}_3$  und 0.56 g (3.00 mmol) **1a** in 5 ml 1,1,2-Trichlor-2,2,1-trifluorethan wird **2d** unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. In der Frigen-

phase läßt sich als einziges, fluorhaltiges Reaktionsprodukt **2a**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen.

*Reaktion von 2a mit Glas [Gl. (2c)]:* Eine ca. 20proz., frisch hergestellte, nicht mit  $\text{Et}_3\text{N}$  stabilisierte  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **2a** wird bei  $30^\circ\text{C}$  im NMR-Glasröhrchen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach ca. 10 h ist die  $\text{Ph}_2\text{SO}$ -Bildung ( $\delta = 145.8$  (C-1), 124.8 (C-2), 129.4 (C-3), 131.1 (C-4)) unter Anätzung des Glases bis zum Flüssigkeitsspiegel abgeschlossen. Die ausgefallenen Kristalle enthalten nach  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum Hexafluorosilicat-Anionen ( $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} > 7$ ):  $\delta = -116.7$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ).

*Transfluorierungen mit 2a [Gl. (2d) bzw. (2e)]:* Zu einer frisch bereiteten ca. 1 M Lösung von **2a** in  $\text{CDCl}_3$  wird in einem teflonausgekleideten NMR-Röhrchen eine ebenfalls in wenig  $\text{CDCl}_3$  vorgelöste äquimolare Menge der Elementtriorganyle  $\text{Ph}_3\text{E}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) bzw. von **1c** oder **1f** zugespritzt und die Umsetzung **2d** bei ca.  $30^\circ\text{C}$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR verfolgt. Man erkennt die quantitative Bildung der Difluoride:

$\text{Ph}_3\text{PF}_2$ :  $\delta = -40.7$  (d,  $J(\text{PF}) = 662$  Hz,  $\text{PF}_2$ ).

$\text{Ph}_3\text{AsF}_2$ :  $\delta = -92.0$  (s,  $\text{AsF}_2$ ), Lit.<sup>11</sup>:  $-88.9$ .

$\text{Ph}_3\text{SbF}_2$ :  $\delta = -151.0$  (s,  $\text{SbF}_2$ ), Lit.<sup>11</sup>:  $-153.2$ .

Bezüglich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Parameter von **2c** und **2f** s. Tab. 1. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung läßt sich jeweils das freigesetzte Sulfid **1a** nachweisen.

Analog wird der Sauerstoff/Fluoraustausch nach Gl. (2f) ( $^{19}\text{F}$ -NMR von  $\text{PhCHF}_2$ :  $\delta = -111.1$  (d,  $^2J(\text{H-C-F}) = 56.4$  Hz,  $\text{CHF}_2$ ), die formale Reduktion nach Gl. (2g) ( $^{19}\text{F}$ -NMR von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ :  $\delta = -158.3$  (dezett,  $^3J(\text{H-C-Si-F}) = 7$  Hz,  $\text{SiF}$ ), und schließlich die Fluorierung von Tellurid **1f** mit dem Selendifluorid **2c** nach Gl. (2h) im Spektrometer verfolgt.

*Diphenyldichalkogenide 4a und b durch Direktfluorierung:* Entsprechend der vorstehenden, allgemeinen Vorschrift werden 9.10 g **3a** bzw. 7.85 g **3b** (jeweils 50 mmol) in 200 ml  $\text{CFCl}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Magnetührung mit ca. 75 mmol vorgekühltem Fluor (Dosierung nach Durchflußmenge) versetzt. **4a** fällt während der Umsetzung praktisch quantitativ aus und wird durch Filtration von der Fluorsilan/ $\text{CFCl}_3$ -Lösung abgetrennt. Zur Isolierung von **4b** wird die rötliche Reaktionslösung von geringer Menge Zersetzungsprodukt abfiltriert und i. Vak. eingedampft (Vorsicht HF). Der Rückstand besteht aus einer gelben Festsubstanz, die sich nach Sublimation bei  $50-70^\circ\text{C}/0.001$  Torr als reines **4b** (Ausb. 7.10 g, 91%) vom Schmp.  $62^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>29</sup>)  $63^\circ\text{C}$ ) identifizieren läßt.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): **4a**:  $\delta = 137.0$  (C-1), 129.1 (C-2), 127.5 (C-3), 127.1 (C-4).

**4b**:  $\delta = 130.9$  (C-1), 131.5 (C-2), 129.1 (C-3), 127.6 (C-4).

## Literatur

- Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 4. Mitt.; 3. Mittel.: I. Ruppert und V. Bastian, *Angew. Chem.* **90**, 226 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 214 (1978).
- I. Ruppert und V. Bastian, *Angew. Chem.* **89**, 763 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 718 (1977).
- D. B. Denny, D. Z. Denney und Y. F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4064 (1973).
- R. K. Marat und A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **55**, 3031 (1977).
- F. Nerdel, *Naturwissenschaften* **39**, 209 (1952).
- C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith und D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 539 (1960).
- W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3058 (1962).
- I. Ruppert, Habilitationsschrift, Univ. Bonn 1979.
- W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6176 (1960).
- W. R. Hasek, W. C. Smith und V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 543 (1960).
- G. H. Sprenger und A. H. Cowley, *J. Fluorine Chem.* **7**, 333 (1976).
- Oxidative Fluorierung mit  $\text{AgF}_2$ : K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* **9**, 299 (1970).

- <sup>13)</sup> Halogenaustausch mit AgF: *H. J. Emeléus* und *H. G. Heal*, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1126.
- <sup>14)</sup> Andere Autoren<sup>3, 4)</sup> schlagen Silylamine vor: *D. G. Ibbott* und *A. F. Janzen*, *Can. J. Chem.* **50**, 2428 (1972).
- <sup>15)</sup> *I. Ruppert*, in Vorbereitung.
- <sup>16)</sup> *G. Dougherty* und *P. D. Hammond*, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 117 (1935).
- <sup>17)</sup> *M. Nardelli* und *L. Chierici*, *Ann. Chim. (Rome)* **42**, 111 (1952) [*Chem. Abstr.* **47**, 7454i (1953)].
- <sup>18)</sup> *H. Rheinboldt*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IX, S. 988, Thieme, Stuttgart 1955.
- <sup>19)</sup> Lit.<sup>18)</sup>, S. 1048.
- <sup>20)</sup> Lit.<sup>18)</sup>, S. 980.
- <sup>21)</sup> *M. Schmidt* und *H. Schumann*, *Z. Naturforsch., Teil B* **19**, 74 (1964).
- <sup>22)</sup> *R. L. Shriner* und *C. N. Wolf*, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 910 (1963).
- <sup>23)</sup> *G. S. Hiers*, *Org. Synth., Coll. Vol. I*, 2. Aufl., S. 550, J. Wiley and Sons, New York.
- <sup>24)</sup> *A. G. Taylor* und *B. V. De G. Walden*, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 842 (1944).
- <sup>25)</sup> *E. W. Abel*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4406.
- <sup>26)</sup> Wie Lit.<sup>18)</sup>, jedoch S. 959.
- <sup>27)</sup> *F. Challenger*, *S. A. Miller* und *G. M. Gibson*, *J. Chem. Soc.* **1945**, 769.
- <sup>28)</sup> Wie Lit.<sup>18)</sup>, jedoch S. 1095.
- <sup>29)</sup> *I. Ruppert*, *J. Fluorine Chem.* **14**, 81 (1979).
- <sup>30)</sup> *C. Lau* und *J. Passmore*, *J. Fluorine Chem.* **7**, 261 (1976).
- <sup>31)</sup> *M. Zupan*, *J. Fluorine Chem.* **8**, 305 (1976).

[476/78]