

Fluorierungsreaktionen an 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol

Martin Geisel und Rüdiger Mews*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 26. Oktober 1981

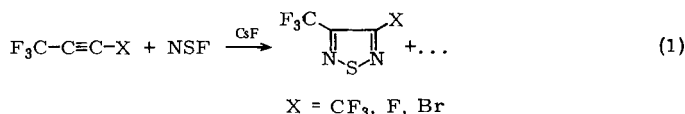
Durch Umsetzung der Titelverbindung **1** mit KF in Sulfolan werden 3-Chlor-4-fluor- (**2**) und 3,4-Difluor-1,2,5-thiadiazol (**3**) erhalten. Die Reaktionen mit oxidierenden Fluorierungsmitteln wie XeF₂, BrF₃ oder AgF₂ führen über **2** als Zwischenprodukt zur Spaltung des Ringsystems an einer der S=N-Bindungen. Dabei entstehen die bifunktionellen Ethanderivate CINCCICF₂NSF₂ (**5**), CINCFCF₂NSF₂ (**6**), Cl₂NCF₂CF₂NSF₂ (**7**) und (=NCF₂CF₂NSF₂)₂ (**8**).

Fluorination Reactions at 3,4-Dichloro-1,2,5-thiadiazole

From the title compound **1** and KF in sulfolane 3-chloro-4-fluoro- (**2**) and 3,4-difluoro-1,2,5-thiadiazole (**3**) are obtained. In the reaction with oxidizing fluorinating agents, e. g. XeF₂, BrF₃, or AgF₂, **2** is the primary product. Cleavage of the ring system at one of the S=N bonds gives the bifunctional ethane derivatives CINCCICF₂NSF₂ (**5**), CINCFCF₂NSF₂ (**6**), Cl₂NCF₂CF₂NSF₂ (**7**), and (=NCF₂CF₂NSF₂)₂ (**8**).

Polycyclische Systeme, die den 1,2,5-Thiadiazolkern enthalten, sind seit 1889 bekannt¹⁾. Derivate des Monocyclus konnten erstmals 1957 dargestellt werden²⁾. Als Heteroaromaten besitzen die Vertreter dieser Verbindungsklasse sowohl ihrer Strukturen als auch ihrer Bindungsverhältnisse wegen ein gewisses Interesse. Einige Derivate zeigen biologische Aktivität³⁾.

Während viele Alkyl-, Chlor- und Brom-thiadiazole bekannt sind³⁾, gibt es nur wenige Hinweise auf Perfluoralkylderivate^{4,5,6)}. Kernfluorierte 1,2,5-Thiadiazole sind unseres Wissens nicht beschrieben. Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet die Umsetzung von NSF^{4,5)} oder S₄N₄⁶⁾ mit fluorierten Ethinen gemäß (1).

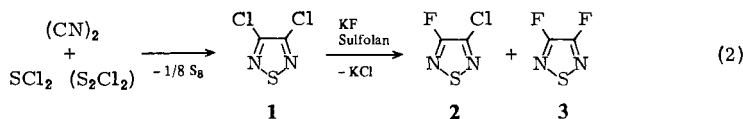


Wegen der Instabilität des Difluorethins⁷⁾ ist diese Methode für 3,4-Difluor-1,2,5-thiadiazol (**3**) nicht anwendbar. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, durch Chlor-Fluor-Austausch an 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol (**1**) kernfluorierte Vertreter dieses Ringsystems zu synthetisieren. Als Fluorierungsmittel dienen neben KF auch XeF₂, BrF₃ und AgF₂.

Ergebnisse und Diskussion

a) Umsetzung von 1 mit Kaliumfluorid

1 ist sehr leicht zugänglich aus der Umsetzung von Dicyan mit Schwefelchloriden^{8,9)}.



Aus 1 bildet sich 3 in guten Ausbeuten durch nucleophile Substitution mit Kaliumfluorid in Sulfolan bei 180°C. Durch Zusatz von Kronenether (18-Krone-6) kann die Reaktionstemperatur auf 140°C erniedrigt werden.

Destilliert man während der Reaktion das leichtflüchtige 3 ab, so läßt sich die Bildung von 2 fast vollständig unterdrücken. 2 kann aber nicht durch Erhitzen einer Mischung von 1 und 3 dargestellt werden.

2 und 3 sind wie 1 hydrolyseunempfindliche Flüssigkeiten, die von Nucleophilen nur schwer angegriffen werden. Ihre Konstitution geht eindeutig aus den Spektren hervor. In den IR-Spektren bewirkt die Fluorsubstitution eine Verschiebung aller Banden, die dem Ringgerüst zugeordnet werden^{10,11)}, zu erheblich höheren Wellenzahlen (s. exp. Teil). Verglichen mit dem Dihydro- und Dichlor-1,2,5-thiadiazol ist eine deutliche Verstärkung der intramolekularen Bindungen anzunehmen.

Die in Tab. 1 aufgeführten NMR-Daten belegen eindeutig die angenommenen Ringstrukturen. Ähnlich wie bei Fluoraromaten sind die ¹⁹F-Signale zu hohem und die ¹³C-Signale zu tiefem Feld verschoben. Verglichen mit 1 bewirkt die Fluorsubstitution in 3 nur eine geringe Änderung der ¹³C-Verschiebung, während sich in dem gemischt substituierten Ring 2 die unterschiedliche Ladungsverteilung innerhalb des Rings stark auf die Verschiebungen auswirkt. Die Kopplungskonstanten ¹J(¹³C-F) und ²J(¹³C-F) zeigen die für sp²-hybridisierten Kohlenstoff charakteristischen hohen Werte.

Tab. 1. NMR-Daten der Halogen-thiadiazole 1–3 (60proz. Lösungen in CFCl₃, das gleichzeitig als Standard diente)

	$\delta(^{13}\text{C}-\text{Cl})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}-\text{F})$ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	$^2J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]
1	144.0	–	–	–	–
2	132.3	156.2	278.1	41.2	–99.75
3	–	147.4	277.15	38.25	–103.78

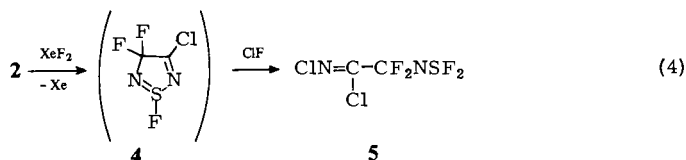
Während bei der Fluorierung mit Alkalifluoriden das Ringsystem erhalten bleibt, erfolgt bei der Umsetzung mit oxidierenden Fluorierungsmitteln wie XeF₂, BrF₃ oder AgF₂ in überwiegendem Maße Spaltung einer SN-Bindung unter Bildung linearer Produkte.

b) Umsetzung von 1 mit Xenondifluorid

Xenondifluorid ist leicht aus den Elementen zugänglich und kann – auch in der SN-Chemie – als mildes, selektives und gut zu handhabendes Fluorierungsmittel eingesetzt

werden. Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß ohne Katalysatorzusatz in einigen Fällen gezielt S^{II} in S^{IV} übergeführt werden kann¹²⁾. Erst bei Zusatz von Lewisäuren bilden sich dann auch S^{VI} -Produkte. Bei der Umsetzung von **1** mit Xenondifluorid wird neben 3-Chlor-4-fluor-1,2,5-thiadiazol (**2**) auch das lineare Produkt **5** beobachtet. Aufgrund der NMR-Spektren schließen wir auf das Auftreten des Thiadiazolins **4**.

Die gefundenen Produkte machen wahrscheinlich, daß XeF_2 im Primärschritt einen Chlor-Fluor-Austausch bewirkt.



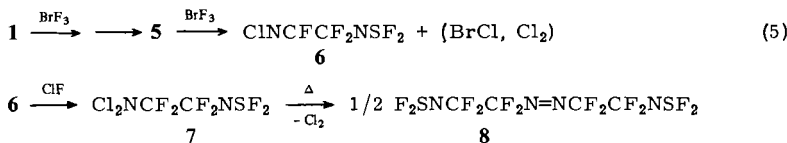
Danach kann die oxidative Addition zu dem sehr instabilen 3H-1λ⁴-Thiadiazol **4** erfolgen. (Die ¹⁹F-NMR-Spektren sind auch mit einem linearen Schwefelchloridfluorimid NC-CF₂-NSClF vereinbar. Das Auftreten eines solchen Produktes ist jedoch vom Reaktionsablauf nicht wahrscheinlich.) Im anschließenden Schritt spaltet das sich intermediär bildende Chlormonofluorid den Ring an einer SN-Bindung.

Die Konstitution von **5** geht eindeutig aus dem IR-Spektrum ($\nu_{C=N}$ 1605 m, $\nu_{S=N}$ 1397/1392 s, ν_{SF} 770/751 m, 705 cm⁻¹ s), dem ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektrum hervor. Das ¹⁹F-Spektrum zeigt zwei Triplets ($\delta_{SF_2} = +55.67$, $\delta_{CF_2} = -67.10$; $J_{FF} = 17.5$ Hz). Das α-C-Atom ($\delta = +112.53$) ist durch seine große Triplettkopplungskonstante ($^1J_{CF}$ 263.15 Hz) erkennbar. Jede der Linien ist durch die NSF₂-Gruppe in weitere Triplets aufgespalten ($^3J_{CF} = 8.7$ Hz). Für das β-C-Atom ($\delta = +152.75$) wird ebenfalls ein Triplett von Triplets beobachtet ($^2J_{CF} = 39.6$, $^4J_{CF} = 3.25$ Hz).

c) Umsetzung von **1** mit BrF₃

Literaturbeispiele zeigen, daß sich mit Bromtrifluorid kohlenstoffgebundenes Chlor gegen Fluor austauschen läßt¹³⁾. Neben der Substitution wird bei Aromaten allerdings auch Addition beobachtet¹⁴⁾.

Umsetzungen von Bromtrifluorid mit organischen Substanzen verlaufen häufig explosionsartig. Auch die Reaktion mit **1** erfolgt bei -15 bis -10°C sehr heftig und läßt sich durch Verdünnung des Bromtrifluorids mit Brom kaum mildern. Aus den erhaltenen Produkten kann das Reaktionsschema (5) aufgestellt werden.



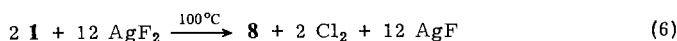
Die ersten Reaktionsschritte entsprechen wahrscheinlich der Umsetzung mit Xenondifluorid, jedoch konnten die Produkte **2** und **4** nicht nachgewiesen werden. Die Reak-

tion geht über das *N*-Chlorimin **5** hinaus. Durch Chlor-Fluor-Austausch entsteht **6**, daraus durch Chlormonofluorid-Addition das Dichloramin **7**. Dem NMR-Spektrum nach bilden sich durch weitere ClF-Addition und SF₄-Abspaltung auch Spuren des 1,2-Bis(dichloramino)tetrafluorethans Cl₂NCF₂CF₂NCI₂¹⁵⁾.

In dem Rohprodukt der Umsetzung (**5**) ist nur wenig Diazen **8** zu finden. Bei der Aufarbeitung zersetzt sich das Dichloramin **7** zum Teil zum Diazen **8**. Durch Erhitzen kann **7** vollständig in **8** übergeführt werden¹⁶⁾. Bromhaltige Produkte konnten nicht isoliert werden.

d) Umsetzung von **1** mit Silberdifluorid

Silber(II)-fluorid ist in der Schwefelchemie, aber auch in der SN-Chemie, mit großem Erfolg als oxidierendes Fluorierungsmittel eingesetzt worden^{17,18)}. Mit **1** wird bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet, bei 100°C im Autoklaven erfolgt nahezu quantitativ Ringspaltung und Dimerisierung zu **8**.



Zusammenfassend läßt sich über die Umsetzung von **1** mit oxidierenden Fluorierungsmitteln sagen, daß das Ringsystem nach Addition (z. B. **4**) sehr labil und durch intermediär gebildetes ClF an einer SN-Bindung gespalten wird. Dabei bilden sich bifunktionelle Ethanderivate, die sowohl die –NSF₂– als auch die =NCl-Gruppe tragen. Folgereaktionen treten primär an der Chloriminogruppe auf (zu **6**, dem Dichloramin **7** und dem Diazen **8**). Dabei entspricht das Reaktionsschema weitgehend den Ergebnissen, die bei der Umsetzung von Perfluoralkylnitrilen mit verschiedenen Fluorierungsmitteln in Gegenwart von Chlor gefunden werden¹⁹⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Glasapparaturen oder Monelgefäßen durchgeführt. Die Siedepunkte von **2**, **3**, **5** und **8** sind aus den jeweiligen Dampfdruckkurven ermittelt und auf 760 Torr extrapoliert worden. – IR: Perkin Elmer 325 und 180, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Gase in 10-cm-Gasküvetten mit KBr-Fenstern. – UV: Perkin Elmer 320 (Isopropylalkohol). – ¹³C-NMR: Varian XL-200, Standard TMS. – ¹⁹F-NMR: Bruker 60 E, 60proz. Lösungen in CFCl₃ (zugleich Standard). – MS: Varian MAT CH-5, 70 eV. – Gaschromatographische Trennung: Packard 421, Säule SE 30, 3/8 Zoll (4.5 m); Apiezon 1/4 Zoll (3 m); Temperatur 130°C. – Ausgangsmaterialien: 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol (**1**)⁹⁾, XeF₂²⁰⁾, BrF₃²⁰⁾ und AgF₂²⁰⁾ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) *Umsetzung von 1 mit KF*: In 750 ml trockenem Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) werden 150 g (2.58 mol) KF und 97 g (0.64 mol) **1** 10 h auf 180°C erhitzt. Wird über eine Destillationsbrücke während der Reaktion Produkt abgenommen, so erhält man 57 g (0.47 mol, 73 %) **3**.

Führt man die Reaktion unter Rückfluß der Produkte durch, so kann man nach Absaugen von Sulfolan und Destillation über eine 50-cm-Füllkörperkolonne 37.8 g (0.31 mol, 48 %) **3** und 21 g (0.16 mol, 24 %) **2** gewinnen.

b) *Umsetzung von 1 mit XeF₂*: In einer 300-ml-Glasbombe mit Teflonventil werden zu 5.31 g (31.7 mmol) Xenondifluorid 6.49 g (31.7 mmol) **1** kondensiert. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und bei dieser Temp. gerührt, bis alles Xenondifluorid verbraucht ist (3 d). Die Reaktionsmischung wird i. Vak. fraktioniert kondensiert (−80°C, −196°C) und der Inhalt der −80°C-Falle gaschromatographisch getrennt. Ein nichtflüchtiger, harziger Rückstand im Reaktionsgefäß (0.3 g) konnte nicht näher analysiert werden. Die flüchtige Fraktion bestand nach Chromatogramm (Säule SE 30) aus **1** (13 %), **2** (17 %), **4** (3 %) und **5** (67 %). Die Zugabe einer Spur Bortrifluorid als Katalysator beschleunigt die Reaktion erheblich (Reaktionszeit 1 d), jedoch läßt sich **4** dann nicht mehr nachweisen.

c) *Umsetzung von 1 mit BrF₃*: Zu 30 g (0.20 mol) **1** werden bei −15°C sehr langsam 66 g (0.48 mol) Bromtrifluorid getropft. Die Produkte werden bei −192°C aufgefangen (offenes System). Durch Destillation über eine 50-cm-Füllkörperkolonne und Schütteln mit Schwefel wird das entstandene Brom entfernt. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch wurden die Substanzen **5**, **6**, **7** und **8** nachgewiesen (**5** und **7** im Verhältnis 4:1, **6** und **8** nur in Spuren). Eine gaschromatographische Trennung von **5** und **7** gelang nicht.

Zur Reindarstellung des *N,N*-Dichloramins **7** wurden 1.4 g (etwa 6 mmol) der Reaktionsmischung zu 93.3 g (390 mmol) Quecksilberdifluorid und 4.0 g (113 mmol) Chlor in einen Monelzylinder kondensiert, und 4 d wurde auf 50°C erwärmt. Durch fraktionierte Kondensation i. Vak. (−80°C, −196°C) ließen sich 1.31 g (4.9 mmol, 78 %) **7** gewinnen.

d) *Umsetzung von 1 mit AgF₂*: In einem Monelzylinder werden 100 g (0.686 mol) AgF₂ und 10 g (0.065 mol) **1** 14 h auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und destillativ gereinigt. Ausb. 11.77 g (30 mmol, 91 %) Diazen **8**.

3-Chlor-4-fluor-1,2,5-thiadiazol (2): Sdp. (Ber.) 106°C/760 Torr; molare Verdampfungsenthalpie 38.87 KJ/mol, Trouton-Konstante 102.5 J/Grad · mol. – MS: *m/e* = 140, 138 (70%, M⁺); 95, 93, 77 (100%, HalCNS⁺). – IR (Gas): 1530 (s), 1520 (s), 1420 (vs), 1335 (w), 1325 (w), 1122 (s), 1112 (s), 872 (m), 868 (m), 860 (m), 810 (w), 805 (w), 595 (w) cm^{−1}. – UV (Isopropylalkohol): λ_{max} = 261 nm.

C₂ClFN₂S (138,55) Ber. N 20.22 S 23.14 Gef. N 20.20 S 23.17

3,4-Difluor-1,2,5-thiadiazol (3): Sdp. (Ber.) 60.5°C/760 Torr; molare Verdampfungsenthalpie 32.1 KJ/mol, Trouton-Konstante 112.3 J/Grad · mol. – MS: *m/e* = 122 (100%, M⁺), 77 (81, FCNS⁺). – IR (Gas): 1565 (m), 1557 (m), 1530 (vs), 1520 (vs), 1495 (m), 1382 (m), 1374 (m), 1369 (m), 1266 (m), 1255 (m), 1231 (s), 1220 (s), 895 (m), 886 (m), 875 (m), 863 (m), 740 (w), 604 (w), 535 (w) cm^{−1}. – UV (Isopropylalkohol): λ_{max} = 254 nm.

C₂F₂N₂S (122.1) Ber. C 19.68 N 22.95 S 26.26 Gef. C 19.88 N 22.92 S 26.28

4-Chlor-1,3,3-trifluor-3H-1λ⁴,2,5-thiadiazol (4): Eine Reindarstellung der Substanz gelang nicht, da sie sich im Gaschromatographen stets zersetzte. Im Massenspektrum der Mischung aus Reaktion b) (ohne BF₃) ließen sich die Fragmente *m/e* = 157 (3%, M − F⁺) und 141 (100%, M − Cl⁺) identifizieren. Die Substanz wurde aufgrund ihres ¹⁹F-NMR-Spektrums charakterisiert. Es liegt ein ABX-System vor mit: δ_A = −72.72, δ_B = −70.44, δ_X = +66.66, J_{AB} = 201.7, J_{AX} = 22.5, J_{BX} = 16.7 Hz.

N-[2-Chlor-2-N-(chlorimino)-1,1-difluorethyl]schwefeldifluorimid (5): Sdp. (Ber.) 128.1°C/760 Torr, molare Verdampfungsenthalpie 45.05 KJ/mol, Trouton-Konstante 112.3 J/Grad · mol. – MS: *m/e* = 234, 232, 230 (44%, M⁺), 211. 195 (3, M − Hal⁺), 134 (100, F₂SNCF₂), 115 (17,

F_2CNCF^+ , 96 (20, F_2SNC^+), 76 (78, $F_2C_2N^+$). – IR (Gas): 1605 (m), 1397/1392 (s), 1372 (s), 1220 (m), 1151 (m), 1115 (m), 940 (m), 918 (m), 770 (m), 751 (m), 705 (s), 455 cm^{-1} (w). – ^{19}F -NMR: $\delta_{SF_2} = +55.67$ (t), $\delta_{CF_2} = -67.10$ (t), $J_{SF_2/CF_2} = 17.5$ Hz.

$C_2Cl_2F_4N_2$ (231.0) Ber. C 10.40 Cl 30.70 F 32.90 N 12.13 S 13.88

Gef. C 10.49 Cl 30.61 F 33.10 N 12.25 S 14.00

N-[2-(Chlorimino)-1,1,2-trifluorethyl]schwefeldifluorimidid (**6**) wurde durch das Massen- und ^{19}F -NMR-Spektrum identifiziert, eine vollständige Trennung von **5** gelang auch mit Hilfe eines Gaschromatographen nicht. – MS: $m/e = 216, 214 (M^+), 197, 195 (M - F^+), 176 (M - 2 F^+)$. – ^{19}F -NMR: $\delta_{SF_2} = +55.05$ (dt), $\delta_{CF_2} = -71.34$ (dt), $\delta_{CF} = -48.78$ (tt), $J_{SF_2/CF} = 4.0$, $J_{SF_2/CF_2} = 17.6$, $J_{CF_2/CF} = 12.3$ Hz.

N-[2-(Dichloramino)-1,1,2,2-tetrafluorethyl]schwefeldifluorimidid (**7**): Eine Siedepunktbestimmung konnte nicht erfolgen, weil beim Erhitzen der Substanz immer **8** entstand. – MS: $m/e = 272, 270, 268 (18\%, M^+), 184 (11, M - NCl_2^+), 134 (100, F_2SNCF_2^+)$. – IR (Gas): 1395 (vs), 1231 (m), 1195 (m), 1160 (m), 1140 (m), 1121 (s), 1044 (w), 1025 (s), 1006 (w), 772 (s), 754 (s), 711 (s), 390 cm^{-1} (w). – ^{19}F -NMR ($F_2SNCF_{2(A)}CF_{2(B)}NCl_2$): $\delta_{SF_2} = +55.25$ (tt), $\delta_{CF_{2(A)}} = -76.40$ (tt), $\delta_{CF_{2(B)}} = -101.07$ (tt), $J_{SF_2/CF_{2(A)}} = 19.3$, $J_{SF_2/CF_{2(B)}} = 3.3$, $J_{CF_{2(A)}/CF_{2(B)}} = 2.8$ Hz.

$C_2Cl_2F_6N_2S$ (269.0) Ber. C 8.93 Cl 26.36 F 42.38 Gef. C 9.21 Cl 28.59 F 41.8

Diazabis[*N*-(1,1,2,2-tetrafluor-2,1-ethandiy)schwefeldifluorimidid] (**8**): Sdp. (Ber.) $158.0^\circ C/760$ Torr; molare Verdampfungsenthalpie 50.93 kJ/mol , Trouton-Konstante $118.13\text{ J/Grad}\cdot\text{mol}$. MS: $m/e = 184 (75\%, F_2SNCF_2CF_2^+), 134 (100, F_2SNCF_2^+)$. – IR (Flüssigkeit): 1385 (s), 1305 (s), 1215 (s), 1145 (s), 1110 (s), 1014 (s), 982 (m), 900 (w), 770 (s), 743 (s), 700 (s), 640 (w), 463 (m), 400 cm^{-1} (w). – ^{19}F -NMR ($F_2SNCF_{2(A)}CF_{2(B)}N=$): $\delta_{SF_2} = +55.15$ (tt), $\delta_{CF_{2(A)}} = -82.88$ (tt), $\delta_{CF_{2(B)}} = -112.18$ (tt), $J_{SF_2/CF_{2(A)}} = 19.1$, $J_{SF_2/CF_{2(B)}} = 3.1$, $J_{CF_{2(A)}/CF_{2(B)}} = 3.0$ Hz.

$C_4F_{12}N_4S_2$ (396.2) Ber. C 12.13 F 57.54 N 14.14 S 16.19

Gef. C 12.30 F 56.10 N 15.01 S 15.51

- 1) O. Hinsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2895 (1889).
- 2) A. M. Kaletskii, V. G. Pesin und T. Chou, Dokl. Akad. Nauk SSR **14**, 811 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 4605 i (1958)].
- 3) L. M. Weinstock und P. I. Pollak, Adv. Heterocycl. Chem. **9**, 107 (1968).
- 4) ^{4a} W. Bludbus, Dissertation Univ. Göttingen 1978. – ^{4b} W. Bludbus und R. Mews, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 35.
- 5) W. Bludbus und R. Mews, unveröffentlichte Beobachtung.
- 6) A. D. Josey, zitiert von H. W. Roesky in: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry (A. Senning), Bd. 1, S. 13, Dekker, New York 1971.
- 7) I. Heicklen und V. Knight, J. Phys. Chem. **69**, 2484 (1965).
- 8) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. R. D. Vest), US-Pat. 3 115497 (24.12.1963) [Chem. Abstr. **60**, 5 512 d (1963)].
- 9) L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman und R. Tull, J. Org. Chem. **32**, 2832 (1967).
- 10) A. W. Richardson, Can. J. Chem. **51**, 680 (1973).
- 11) E. Benedetti und V. Bertini, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 57 (1968).
- 12) J. Varwig und R. Mews, J. Chem. Res. (M) **1**, 2744 (1977), (S) **1**, 245 (1977); H. Steinbeißer und R. Mews, J. Fluor. Chem. **17**, 505 (1981).
- 13) A. A. Banks, H. J. Emelcus, R. N. Haszeldine und V. Kerrigon, J. Chem. Soc. **1948**, 2188.
- 14) E. T. McBee, V. V. Lindgren und W. B. Ligett, Ind. Eng. Chem. **39**, 378 (1947).
- 15) R. D. DeMarco und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **1**, 269 (1971).
- 16) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 5, Teil 8, Springer Berlin 1980.
- 17) E. W. Lawless und L. D. Harman, Inorg. Chem. **7**, 391 (1968).
- 18) A. F. Clifford und R. G. Goel, Inorg. Chem. **8**, 2004 (1969).
- 19) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt, J. Chem. Soc. **1960**, 551.
- 20) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., Enke, Stuttgart 1975.

[372/81]