

Darstellung und Eigenschaften neuer perhalogenierter 1,3-Dithietan-S-oxide¹⁾

Manfred Eschwey^a, Wolfgang Sundermeyer^{*a} und David S. Stephenson^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität München^b,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 20. August 1982

Die neuen perchlorierten und perfluorierten, am Schwefel partiell oxidierten 1,3-Dithietane **4**, **6**, **7**, **12**, **14** und **15** werden beschrieben. Pyrolysen der 1,3-Dioxyde **7** und **15** führen zu den Sulfoxiden **8** bzw. **16**, $X_2C=S=O$ ($X = Cl, F$). Zwei neue Oxidationsmittel werden angewendet: Trifluormethan- und Nonafluorbutanpersulfonsäure.

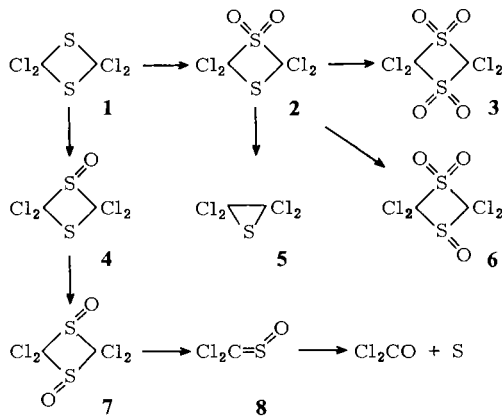
Synthesis and Properties of New Perhalogenated 1,3-Dithietane S-Oxides¹⁾

New perchlorinated and perfluorinated 1,3-dithietanes (**4**, **6**, **7**, **12**, **14**, **15**), which are partially oxidized at the sulfur atoms, are described. Pyrolysis of the 1,3-dioxides **7** and **15** leads to the sulfoxides **8** and **16**, $X_2C=S=O$ ($X = Cl, F$), respectively. Two new oxidizing agents are used: trifluoromethane- and nonafluorobutanepersulfonic acid.

1,3-Dithietane und ihre Derivate haben als Wirkstoffe Interesse gefunden. Die perhalogenierten 1,3-Dithietane sind vor allem über die Dimerisierung der entsprechenden Thiophosgene, $S=CX_2$, unter UV-Belichtung zugänglich. Unter ähnlichen Bedingungen ist aber auch der umgekehrte Vorgang der Monomerisierung bekannt. So konnten wir mit hoher Ausbeute aus 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan (**9**) durch Photolyse $S=CF_2$ herstellen, ohne den bei der pyrolytischen Spaltung²⁾ notwendigen apparativen Aufwand zu benötigen. Unbekannt sind bisher die perhalogenierten S-oxidierten 1,3-Dithietane und deren photolytische und pyrolytische Spaltung zu den Perhalogensulfoxiden und -sulfonen $X_2C=S=O$ bzw. $X_2C=SO_2$.

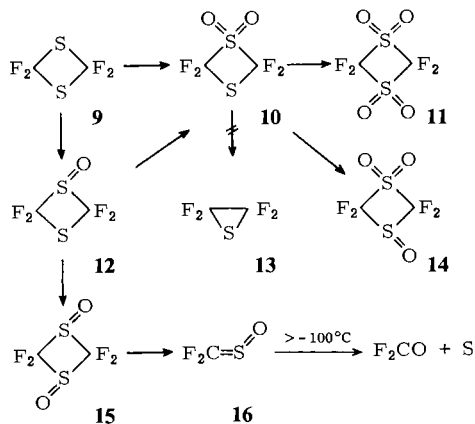
Ausgehend von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan (**1**) erhielten wir durch Oxidation mit Kaliumpermanganat in Eisessig 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxyd (**2**), welches wir mit CrO_3 und rauchender Salpetersäure zu 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxyd (**3**) weiteroxidieren konnten³⁾. Die Oxidation von **1** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPB) führte zu 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1-oxido (**4**)⁴⁾. Mit besserer Ausbeute erhält man **4** jedoch durch Oxidation von **1** mit Trifluorperessigsäure in Dichlormethan bei 0°C. Mit einem weiteren Mol Trifluorperessigsäure reagiert **4** zu 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,3-dioxyd (**7**), das noch vorteilhafter auch direkt aus **1** bei 0°C entsteht. Bei höheren Temperaturen beobachtet man die vermutlich thermodynamisch begünstigte Bildung des isomeren Sulfons **2**. Schließlich gingen wir von **2**

aus, um durch Oxidation mit überschüssiger Trifluorperessigsäure bei 40°C 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-trioxid (**6**) mit hoher Ausbeute darzustellen. Von den Verbindungen **2** und **3** wurden inzwischen die Strukturen bestimmt⁵⁾. Es handelt sich ebenso wie bei **1**⁶⁾ um planare, nahezu quadratische Ringe.



Fast quantitativ wird **7** bei der Vakuumpyrolyse bei 480°C und $5 \cdot 10^{-1}$ Torr symmetrisch zu (Dichlormethylen)sulfoxid („Dichlorsulfon“)⁷⁾ (**8**) gespalten, das sich bei Raumtemperatur langsam zu Phosgen und Schwefel zersetzt. Noch vorteilhafter gewinnt man **8** durch Oxidation von Thiophosgen mit Trifluorperessigsäure. – Erhitzt man **2** mit überschüssiger wäßriger Essigsäure auf 100°C, so erhält man Tetrachlorthiiran (**5**)⁸⁾, das auf anderem Wege nur schwer zugänglich ist⁹⁾.

Sehr viel schwieriger gestalten sich Oxidationen von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan (**9**)¹⁰⁾. Zwar gelang schon früher die Synthese von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (**10**) mit CrO_3 und rauchender Salpetersäure¹¹⁾, und auf gleiche Weise konnten wir auch 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**11**) erhalten³⁾, doch sind die Ausbeuten mit 38 bzw. 15% gering. Eine Verbesserung bei der Darstellung von **10**



erreichten wir durch Oxidation von **1** mit KMnO_4 und dem Phasentransfer-Katalysator Methyltrioctylammoniumchlorid im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{HOAc}$ (Ausb. 70%). Partiiell oxidierte, perfluorierte 1,3-Dithietane mit S^{IV} sind jedoch auf diese Weise nicht zugänglich.

Mit Hilfe von Trifluorperessigsäure gelang uns nun auch die Darstellung des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1-oxids (**12**) bei 0°C in Methylenechlorid. Schwierig war besonders die Interpretation seines ^{19}F -NMR-Spektrums. Das zum Zentrum symmetrische System von 22 Linien konnte jedoch durch ein computergestütztes automatisches Analysenverfahren¹²⁾ behandelt und – wie zu erwarten – als AA'BB'-System erklärt werden. Ein Vergleich des experimentellen mit dem theoretischen Spektrum (Abb. 1) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (berechnete spektroskopische Parameter¹²⁾ siehe exp. Teil).

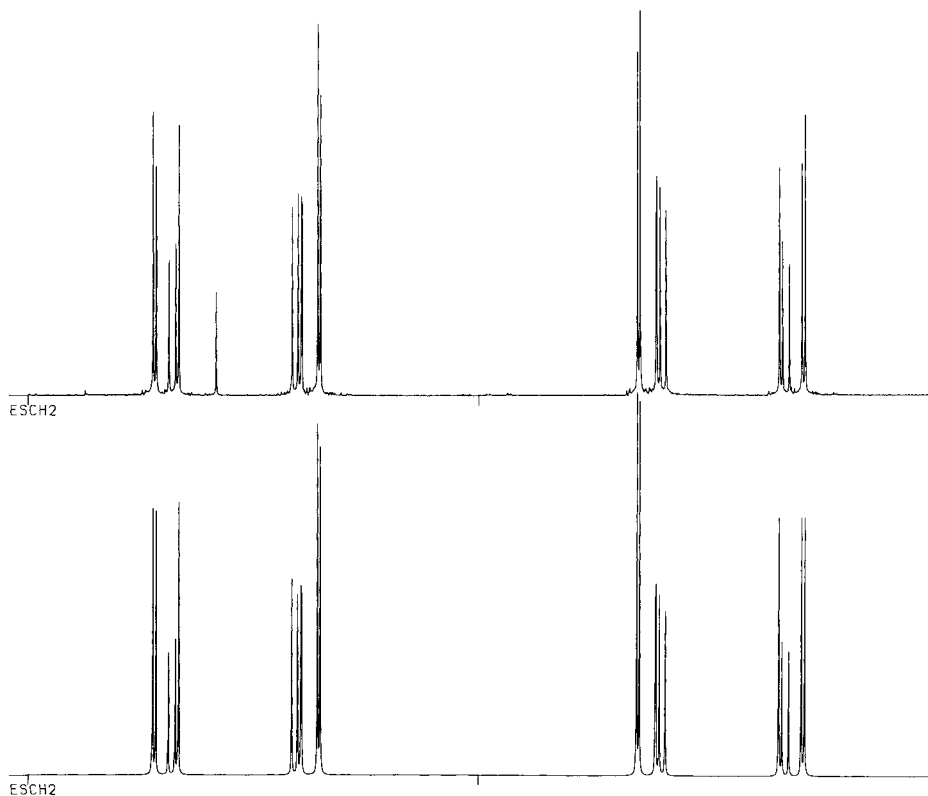


Abb. 1. Experimentelles und berechnetes ^{19}F -NMR-Spektrum von **12** (Daten siehe exp. Teil)

Selbst mit überschüssiger Trifluorperessigsäure ließ sich **12** bei 0°C nicht weiteroxidieren. Erhöht man die Temperatur auf 40°C , so entsteht nur **10** und nicht das gewünschte 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,3-dioxid (**15**). Um zu einem auch bei tiefer Temperatur genügend reaktiven Oxidationsmittel zu gelangen, lag es nahe, die Per-säuren der bisher stärksten einbasigen Protonsäuren zu verwenden, nämlich der Triflu-

ormethansulfonsäure und der Nonafluorbutansulfonsäure (zur Korrelation der Oxidationskraft mit der Säurestärke vgl. Lit.¹³). Ein Gemisch von Trifluormethansulfonsäure (s, -77.6 ppm) und Wasserstoffperoxid, das als Trifluormethanpersulfonsäure beschrieben wurde¹⁴, zeigte keine Reaktion mit **12**. Auch konnten wir im Gegensatz zu Lit.¹⁴ sowohl chemisch, als auch anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums nachweisen, daß in diesem Gemisch kein Gleichgewicht mit Anteilen an Trifluormethanpersulfonsäure vorliegt. Erst die Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (s, -72.5 ppm) mit 85proz. Wasserstoffperoxid ergab nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur im ^{19}F -NMR-Spektrum ein weiteres Signal (s, -70.6 ppm), das auf die Bildung der Trifluormethanpersulfonsäure deutet.

Mit diesem neuen Oxidationsmittel gelang nun auch bei 0°C die Synthese von **15**. Es muß sich bei dem Produkt um das *trans*-Disulfoxid handeln, da das im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtete Singulett sich nur mit zwei äquivalenten CF_2 -Gruppen, also dieser Struktur, erklären läßt. Das bestätigt auch die Röntgenstrukturanalyse, die an Kristallen ausgeführt wurde, die beim Aufbewahren von $(\text{F}_2\text{C} - \text{SF}_2)_2$ im Glasgefäß entstanden zu sein scheinen¹⁵. Eine Darstellungsvorschrift fehlte.

Die Synthese des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3-trioxids (**14**) gelang uns schließlich unter Verwendung von Trifluormethan- bzw. Nonafluorbutanpersulfonsäure bei 30°C . Auch hier ergab das ^{19}F -NMR-Spektrum den ersten Hinweis auf die Existenz von **14**. Die Interpretation konnte wieder nur mittels des oben erwähnten Analyseverfahrens¹² erfolgen. Die Berechnung zeigt, daß es sich ebenfalls um ein AA'BB'-Spektrum handelt (berechnete Daten siehe exp. Teil).

In homogener Phase und unter sehr viel mildereren Reaktionsbedingungen als früher³ konnten wir nun mit den beiden neuen Persulfonsäuren aus **10** mit 70proz. Ausbeute zum Disulfon **11** gelangen, dessen Struktur ebenfalls bestimmt wurde⁵.

Pyrolyseversuche bei niedrigen Drucken direkt am Massen- bzw. Photoelektronenspektrometer¹⁶ zeigten, daß die Perfluor-1,3-dithietan-S-oxide eine ungewöhnlich hohe thermische Stabilität besitzen (siehe Tab. 1). Daraus erklärt sich, daß einige der von uns gesuchten Pyrolyseprodukte ihrerseits bereits rasch zerfallen. So konnten wir bei der Pyrolyse von **10** noch nicht (analog **2** \rightarrow **5**) das erwartete Tetrafluoräthan (**13**)¹⁷ nachweisen. Und bei der Pyrolyse von **11** bildet sich weder Tetrafluoräthan-1,1-dioxid, noch $\text{F}_2\text{C} = \text{SO}_2$, obgleich wir das zwischenzeitliche Auftreten annehmen dürfen.

Tab. 1. Pyrolysebedingungen und im Massen- bzw. Photoelektronenspektrum nachgewiesene Produkte

Substanz	$^\circ\text{C}$	Torr	Teilchen
7	480	$5 \cdot 10^{-1}$	Cl_2CSO (8)
10	590–690	$2 \cdot 10^{-1}$	SCF_2 , SO_2 , C_2F_4
11	500–640	$1.5 \cdot 10^{-1}$	C_2F_4 , CF_2 , SO_2
12	500	$1.5 \cdot 10^{-2}$	SCF_2 , OCF_2 , S
15	480	10^{-2}	F_2CSO (16)

Nachdem die Pyrolyse von **7** so eindeutig zu **8** führte, konnten wir nachweisen, daß auch **15** bei 480°C zum (Difluormethylen)sulfoxid (**16**) gespalten wird. Bei der Kopp-

lung mit dem Massenspektrometer zeigte sich im Pyrolysegas oberhalb dieser Temperatur kein Molekülpeak der Ausgangsverbindung **15** mehr, sondern nur noch das Teilchen $m/e = 98$ (F_2CSO) als höchste beobachtete Masse sowie seine Fragmente. Bei der Pyrolyse am Photoelektronenspektrometer konnte durch Vergleich des Spektrums mit bekannten Spektren von H_2CSO ¹⁸⁾ und Cl_2CSO ¹⁹⁾ sowie vorhersagbarer Substituenteneffekte ebenfalls ein deutlicher Hinweis auf die Existenz von **16** gefunden werden. Beim Versuch, **16** in einer Falle, auf einem tiefgekühlten KBr-Fenster oder in einer Ar-Matrix in die kondensierte Form zu bringen, setzt alsbaldige Zersetzung zu F_2CO und Schwefel ein. Abfangreaktionen zum chemischen Nachweis des reaktiven Moleküls sind im Gange.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die sehr mühevollen Aufnahme der Pyrolyse-Massenspektren, Herrn Dr. B. Solouki für die Aufnahme der Photoelektronenspektren und deren Interpretation. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die Alcoa Foundation stellten Sachmittel, die Firmen BASF AG, Bayer AG, Hoechst AG und Peroxid-Chemie stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL Jeol und XL-100 Varian; $CFCl_3$ innerer Standard, δ (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. – Massenspektren: CH7 Varian MAT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Schmelzpunkte und Siedepunkte: unkorrigiert.

*Herstellung einer Lösung von Trifluorperessigsäure (TFPE) in Dichlormethan*²⁰⁾: Zu 2.0 g (50 mmol) 85proz. Wasserstoffperoxid in 50 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren und Kühlen 14 g (66 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid so, daß die Temperatur nicht über $+5^\circ C$ steigt. Nach der Zugabe wird die klare Lösung noch 1/2 h bei $0^\circ C$ gerührt. Sie ist danach gebrauchsfertig und enthält theoretisch 50 mmol TFPE. – ¹⁹F-NMR: $\delta = -76.3$ (s, CF_3CO_2H), -72.9 (s, CF_3CO_2H).

Trifluormethanpersulfonsäure: Ein 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Tropftrichter mit Teflonhahn und magnetischem Rührer wird i. Vak. ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gespült. Mit Hilfe einer Schlenk-Bürette werden 10 g (35 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gefolgt von 1.0 g (25 mmol) Wasserstoffperoxid (85proz.), bei Raumtemp. in den Kolben gegeben. Beide Verbindungen mischen sich nur schlecht. Die Reaktion läuft deshalb sehr langsam ab. Bei Temperaturen über $40^\circ C$ kann es jedoch zu einer raschen Zersetzung kommen. Es empfiehlt sich daher die Bereitstellung eines $-78^\circ C$ -Kältebades. – ¹⁹F-NMR: $\delta = -77.6$ (s, CF_3SO_3H); -72.5 (s, $(CF_3SO_2)_2O$), -70.6 (s, CF_3SO_4H). – Für Oxidationen ist es oft vorteilhaft, die Bildung der Persulfonsäure nicht abzuwarten, sondern das Gemisch Anhydrid/ H_2O_2 sofort einzusetzen.

Auf analoge Weise haben wir Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid²¹⁾ zu Nonafluorbutanpersulfonsäure umgesetzt. Die Mischung erstarrt jedoch um $0^\circ C$, so daß sie nur oberhalb dieser Temperatur eingesetzt werden kann.

2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1-oxid (4): Zu einer Lösung von Trifluorperessigsäure in Dichlormethan tropft man unter Rühren und Kühlen 10 g (44 mmol) **1** in 40 ml Dichlormethan so, daß die Temperatur nicht über $0^\circ C$ steigt. Danach wird noch 1 h bei $0^\circ C$ gerührt. Man gießt auf ca. 100 g zerstoßenes Eis, die organische Phase wird abgetrennt, mit Eiswasser säurefrei gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelbes Öl, aus dem sich in der Kälte farblose Kristalle abscheiden, die aus Petrolether (30 bis

40°C)/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert werden. Ausb. 6.0 g (55%), Schmp. 35°C. – IR (KBr): 1165 vs, 985 m, 830 s, 820 s, 800 s, 780 s, 590 s, 460 cm⁻¹ m. – MS (70 eV): $m/e = 244$ (M⁺, 1%), 209 (1), 196 (1), 161 (7), 130 (100), 126 (6), 114 (20), 82 (9), 79 (39), 63 (19), 48 (4), 47 (3).

C₂Cl₄S₂O (246) Ber. C 9.77 Cl 57.66 S 26.07 Gef. C 9.88 Cl 57.81 S 25.94

2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (6): Zu einer Lösung von Trifluorperessigsäure (50 mmol) in Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 8.0 g (30 mmol) **2** (dargestellt nach Lit.³⁾) in 70 ml Dichlormethan. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt auf ca. 200 g zerstoßenes Eis, trennt die organische Phase ab, wäscht mit Eiswasser säurefrei, trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Tetrachlormethan umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (72%), Schmp. 107°C. – IR (KBr): 1385 vs, 1365 m, 1180 vs, 1150 vs, 910 s, 880 m, 835 m, 555 cm⁻¹ vs. – MS (70 eV): $m/e = 276$ (M⁺, 1%), 164 (58), 130 (40), 114 (55), 82 (78), 79 (48), 64 (11), 63 (100), 48 (16), 47 (44).

C₂Cl₄S₂O₃ (278) Ber. C 8.63 Cl 51.07 S 23.02 Gef. C 8.67 Cl 51.08 S 23.12

2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,3-dioxid (7): Zu einer Trifluorperessigsäurelösung in Dichlormethan (50 mmol TFPE) gibt man unter Rühren und Kühlen so langsam 5.0 g (22 mmol) **1** in 25 ml Dichlormethan, daß die Temperatur +5°C nicht übersteigt. Danach rührt man noch 1 h bei 0°C. Die Lösung wird auf ca. 100 g zerstoßenes Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Eiswasser säurefrei gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether (30–40°C) fällt **7** aus, während **4** in Lösung bleibt und daraus durch Einengen gewonnen werden kann. Farblose Kristalle aus Acetonitril. Ausb. 4.0 g (51%), Schmp. 151°C. – IR (KBr): 1115 vs, 885 vs, 775 s, 680 s, 450 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): $m/e = 260$ (M⁺, 1%), 178 (1), 164 (1), 130 (100), 114 (8), 102 (4), 82 (29), 79 (29), 67 (3), 63 (95), 48 (6), 47 (20).

C₂Cl₄S₂O₂ (262) Ber. C 9.16 Cl 54.20 S 24.42 Gef. C 9.43 Cl 54.25 S 24.48

(Dichlormethylen)sulfoxid (8): Zu einer Lösung von Trifluorperessigsäure in Dichlormethan (50 mmol TFPE) werden 5.0 g (43 mmol) Thiophosgen in 10 ml Dichlormethan bei –5°C getropft. Danach wird noch 1 h bei 0°C gerührt, dann auf 100 g zerstoßenes Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und einmal mit Eiswasser gewaschen. Man trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert das Dichlormethan ab. Der Rückstand wird über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne rektifiziert. Ausb. 3.5 g (62%), Sdp. 35°C/25 Torr. – IR (Film): 1150 vs, 1050 vs, 960 vs, 520 cm⁻¹ s. – MS (70 eV): $m/e = 130$ (M⁺, 68%), 117 (72), 114 (2), 82 (100), 63 (85), 48 (17).

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (10): Zu 600 ml Wasser und 64 g (0.4 mol) Kaliumpermanganat tropft man unter Rühren und Kühlen eine Mischung aus 20 g (0.12 mol) **1**, 100 ml Eisessig und 1.0 g Methyltrioctylammoniumchlorid in 150 ml Dichlormethan so, daß die Temperatur nicht über 20°C steigt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch über Nacht weiter. Unter Eiskühlung gibt man anschließend 75 g Natriumsulfit in 300 ml Wasser zu, gefolgt von 70 ml konz. Salzsäure. Es resultiert eine rosafarbene trübe Lösung. Die sich abscheidende organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung mehrfach gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wird langsam bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 100 Torr/52°C über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne rektifiziert. Ausb. 16.5 g (70%), Sdp. 105°C (Lit.¹¹) 104°C, $n_D^{25} = 1.4108$. – IR (Gas): 1420 vs, 1240 s, 1170 vs, 1150 vs, 901 s, 800 s, 560 cm⁻¹ vs. – ¹⁹F-NMR: $\delta = -69.6$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 177$ (M⁺, 1%), 148 (1), 132 (1), 114 (1), 98 (1), 82 (100), 63 (84), 50 (9), 48 (14).

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (11): Zu einer Mischung aus Trifluormethan- bzw. Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (35 mmol) und Wasserstoffperoxid gibt man bei Raumtemp. 1.0 g (5.0 mmol) **10**. Die Reaktion setzt nur langsam ein, erfordert aber dennoch dauernde Beobachtung der Temperatur, die nicht über 30°C steigen sollte. Nach 7–8 h ist die Reak-

tion beendet (Kontrolle durch ^{19}F -NMR). Es entsteht ein farbloser Feststoff. Die Mischung wird auf ca. 50 g zerstoßenes Eis gegossen und anschließend über eine Glasfritte abgesaugt. Man wäscht die Kristalle mit Eiswasser säurefrei, nimmt mit Dichlormethan auf und trocknet die Lösung mit Magnesiumsulfat. Aus Dichlormethan farblose Kristalle, Ausb. 0.80 g (70%), Schmp. 134°C (Subl.). – IR und ^{19}F -NMR vgl. Lit.³⁾. – MS (70 eV): $m/e = 228$ (M^+ , 5%), 164 (4), 100 (60), 69 (22), 64 (26), 50 (40), 48 (100), 32 (42), 31 (20).

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1-oxid (12): Zu einer frisch hergestellten Lösung von Trifluorperessigsäure (50 mmol) in Dichlormethan tropft man langsam unter Eiskühlung 7.0 g (43 mmol) **9** derart, daß die Temperatur nicht über $+5^\circ\text{C}$ steigt. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird auf 100 ml zerstoßenes Eis gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wird langsam bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei $60^\circ\text{C}/90$ Torr über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 6.0 g (63%), Sdp. 117°C (Zers.), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4415$. – IR (Gas): 1220 s, 1180 vs, 1150 s, 1130 vs, 910 m, 550 cm^{-1} m. – ^{19}F -NMR: AA'BB'-System; $\delta_{\text{A}} = -82.158$, $\delta_{\text{B}} = -70.967$; $J_{\text{AA}'} = -3.6884$ Hz (Standardabweichung 0.041), $J_{\text{AB}} = 149.6378$ Hz (0.0024), $J_{\text{AB}'} = 22.1647$ Hz (0.0024), $J_{\text{BB}'} = -7.2090$ Hz (0.0040), Linienbreite 0.5346 Hz (0.0022). – MS (70 eV): $m/e = 180$ (M^+ , 3%), 132 (1), 114 (37), 98 (100), 82 (69), 64 (10), 63 (43), 48 (32), 32 (32), 31 (9).

$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}$ (180.1) Ber. C 13.33 F 42.2 S 35.59 Gef. C 13.33 F 42.3 S 35.80

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (14): Zu der schon beschriebenen Mischung aus Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid werden bei Raumtemp. unter Rühren 4.0 g (21 mmol) **10** gegeben. Die Reaktion setzt wiederum nur langsam ein und ist nach 7–8 h beendet (Kontrolle durch ^{19}F -NMR). Die Temperatur darf nicht über 30°C steigen. Nach Aufarbeitung wie bei **11** Ausb. 2.1 g (48%), Schmp. 81°C . – IR (KBr): 1390 s, 1230 s, 1160 vs, 1100 s, 845 s, 760 m, 670 m, 560 m, 530 s, 510 s, 440 m, 390 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR (Aceton): AA'BB'-System; $\delta_{\text{A}} = -100.880$, $\delta_{\text{B}} = -96.283$; $J_{\text{AA}'} = -2.0322$ Hz (Standardabweichung 0.035), $J_{\text{AB}} = 173.5074$ Hz (0.0027), $J_{\text{AB}'} = 6.4071$ Hz (0.0022), $J_{\text{BB}'} = -2.0123$ Hz (0.0347), Linienbreite 0.4802 Hz (0.0022). – MS (70 eV): $m/e = 193$ ($\text{M}^+ - 19$, 1%), 143 (4), 114 (3), 100 (19), 98 (89), 82 (70), 64 (23), 63 (21), 48 (100), 32 (90), 31 (21).

$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_3$ (212.1) Ber. C 11.32 F 35.8 S 30.23 Gef. C 11.21 F 35.5 S 30.43

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,3-dioxid (15): Zu der beschriebenen Mischung aus Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid tropft man bei -5°C 4.0 g (22 mmol) **12**. Nach der Zugabe muß die Temperatur noch über einen längeren Zeitraum kontrolliert werden. Nach 7–8 h ist die Reaktion beendet (Kontrolle durch ^{19}F -NMR). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **11** beschrieben. Farblose Kristalle aus Aceton, Ausb. 1.7 g (39%); sublimiert. – IR (KBr): 1220 vs, 1130 vs, 1090 vs, 855 s, 540 s, 425 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR (Aceton): $\delta = -103$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 196$ (M^+ , 17%), 98 (48), 82 (53), 63 (25), 48 (100), 47 (2).

$\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2\text{O}_2$ (196.1) Ber. C 12.25 F 38.8 S 32.70 Gef. C 12.35 F 38.8 S 32.56

Difluorthiocarbonyl durch Photolyse von 9: In einem 50-ml-Kolben aus Duran, versehen mit Rückflußkühler (-5°C) und drei nachgeschalteten Kühlfallen ($-10^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$), werden 20 g (0.12 mol) **9** mit einer 200-W-Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Im Verlaufe von einigen h sammelt sich das reine monomere SCF_2 in den beiden Kühlfallen von -78°C . Ausb. 18 g (90%), Sdp. -62.6°C . Spektroskopische Daten vgl. Lit.²²⁾.

Pyrolyse von 7: In einem einseitig geschlossenen Quarzrohr (Länge 24 cm; Durchmesser 0.4 cm) befindet sich die zu pyrolysierende Substanz, über die ein 8-cm-Rohröfen zum Verdampfen geschoben ist. Über das offene Ende ist der Pyrolyseofen (16 cm) geschoben. Unmittelbar hinter

der Pyrolysezone wird ein Teil des Pyrolysegases über eine Staukapillare dem Massenspektrometer zugeführt. Die Hauptmenge der Produkte wird in zwei Kühlfallen (-78°C und -196°C) aufgefangen, die mit einer Vakuumpapparat verbunden sind. Durch langsame Steigerung der Temperatur des Pyrolyseofens von Raumtemp. auf max. 550°C und Aufnahme eines Massenspektrums alle 10 s wurden die optimalen Spaltungstemperaturen gefunden. Bei einer Verdampfungstemp. von 60°C , einer Pyrolysetemp. von 480°C und einem Druck von 10^{-2} Torr entsteht aus **7** mit fast quantitativer Ausbeute reines **8**.

Pyrolyse von 15: Das Massenspektrum zeigt bei der Verdampfungstemp. von 40°C , einer Pyrolysetemp. von 480°C und einem Druck von 10^{-2} Torr nur noch das Spektrum von (Difluormethylen)sulfoxid (**16**). – MS (70 eV): $m/e = 98$ (M^+ , 46%), 82 (100), 80 (25), 66 (50), 64 (50), 63 (38), 50 (17), 48 (73), 47 (43), 44 (7), 32 (48). – Beim Auftauen des bei -196°C kondensierten **16** tritt ab ca. -100°C Zersetzung zu Fluorphosgen und Schwefel ein.

- 1) Vorgetragen auf dem 3. Int. Symp. on Inorganic Ring Systems, Aug. 17.–22., 1981, Graz/Austria.
- 2) W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2589 (1961).
- 3) R. Seelinger und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **92**, 223 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 203 (1980).
- 4) R. Schork, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- 5) B. Balbach, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1981.
- 6) B. Krebs und H. Beyer, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 741 (1968).
- 7) B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1969**, 4461.
- 8) R. Schork und W. Sundermeyer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 9) D. Seyferth, W. Tronisch, R. S. Marmor und W. E. Smith, J. Org. Chem. **37**, 1537 (1971).
- 10) W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).
- 11) E. I. Dupont de Nemours Comp. (Erf. R. A. Carboni und V. C. Kauer), US-Pat. 3058993 (26. Juli 1960) [Chem. Abstr. **58**, 5696 (1963)].
- 12) D. S. Stephenson und G. Binsch, Quantum Chem. Prog. Exch. **11**, 378 (1979); G. Binsch, Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 152 (1980).
- 13) S. N. Lewis in R. L. Augustine, Oxidation, Techniques and Applications in Organic Synthesis, Bd. 1, S. 215, M. Dekker Inc., New York 1969.
- 14) A. T. Nielsen, R. L. Atkins und W. P. Norris, J. Org. Chem. **45**, 2341 (1980).
- 15) D. Schomburg, Q.-C. Mir und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **103**, 406 (1981).
- 16) H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- 17) W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottemley, M. W. Farlow und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **30**, 4188 (1965).
- 18) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, Angew. Chem. **88**, 380 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 383 (1976).
- 19) J. van Lierop, A. van der Avoird und B. Zwanenburg, Tetrahedron **33**, 539 (1977).
- 20) W. D. Emmons und A. F. Ferris, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4623 (1953).
- 21) C. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. **105**, 1465 (1972).
- 22) W. Sundermeyer und W. Weise, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 334 (1962).

[262/82]