

Fluor-Halogen-Austausch an 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan

Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

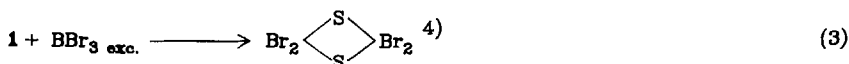
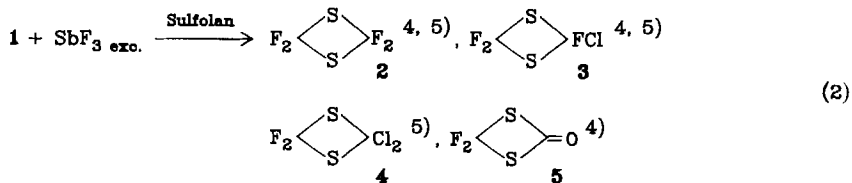
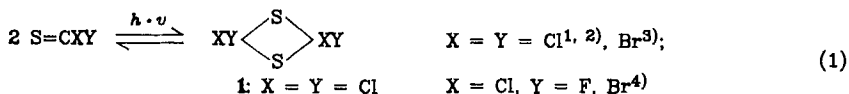
Eingegangen am 26. Oktober 1984

Aus der Titelverbindung $C_2F_4S_2$ (**2**) können mit Lewis-Säuren MF_5 ($M = As, Sb$) stabile 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-Salze **6a, b** erhalten werden. Durch Halogenid-Ionen-Addition (Cl^- , Br^- , I^-) an **6a, b** werden die entsprechenden 2,2,4-Trifluor-4-halogen-1,3-dithietane **3, 8, 9** dargestellt. Das ebenfalls stabile 2-Chlor-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-ylum-Salz $C_2ClF_2S_2^+ SbF_6^-$ (**7b**) führt durch Addition von Cl^- und Br^- zu den Verbindungen $C_2Cl_2F_2S_2$ (**4**) und $C_2BrClF_2S_2$ (**10**). Das 2-Brom-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-yl-Kation ist wahrscheinlich Zwischenprodukt bei der Bildung von $C_2Br_2F_2S_2$ (**11**).

Fluorine-Halogen Exchange at 2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dithietane

From the title compound $C_2F_4S_2$ (**2**) and Lewis acids MF_5 ($M = As, Sb$) stable 2,4,4-trifluoro-1,3-dithietan-2-ylum salts **6a, b** are formed. Additions of halogen ions (Cl^- , Br^- , I^-) to **6a, b** yield the corresponding 2,2,4-trifluoro-4-halo-1,3-dithietanes **3, 8, and 9**. The also stable 2-chloro-4,4-difluoro-1,3-dithietan-2-ylum salt $C_2ClF_2S_2^+ SbF_6^-$ (**7b**) adds Cl^- or Br^- to form $C_2Cl_2F_2S_2$ (**4**) and $C_2BrClF_2S_2$ (**10**), respectively. The 2-bromo-4,4-difluoro-1,3-dithietan-2-yl cation is the likely intermediate for the formation of $C_2Br_2F_2S_2$ (**11**).

Das älteste bekannte halogenierte 1,3-Dithietan ist 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan (**1**, $X = Y = Cl$), das durch photochemische Dimerisierung von Thiophosgen dargestellt wurde (Gl. 1)^{1,2}. Diese Gleichgewichtsreaktion kann auch zur Synthese weiterer halogener Vertreter dieses Ringsystems benutzt werden (Gl. 1)^{3,4}. Die fluorierten 1,3-Dithietane **2, 3, 4** und **5** lassen sich aus **1** durch nucleophilen Cl/F-Austausch mit SbF_3 in Sulfolan



erhalten (Gl. 2)^{4,5}). Hauptprodukt bei der Reaktion (2) ist der perfluorierte Ring **2**. Die Verbindungen **3**, **4** und **5** werden nur in geringen Mengen gebildet. Die Chemie an **2** beschränkt sich bisher auf die pyrolytische Monomerisierung zum Difluorthiophosgen⁵) und oxidative Additionen an den Schwefel^{6-10,10a}).

Als elektrophile Austauschreaktion an **1** ist die Umsetzung (3) beschrieben⁴). Über das Primärprodukt aus **1** und der Lewis-Säure BBr_3 ist nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Erzeugung von Carbenium-Ionen aus **2** und starken Fluor-Lewis-Säuren sowie die Addition von Halogenid-Ionen an diese Kationen unter Bildung von Trifluorhalogen-1,3-dithietanen und 2,2-Difluor-4,4-dihalogen-1,3-dithietanen.

Ergebnisse und Diskussionen

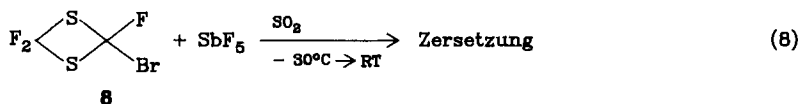
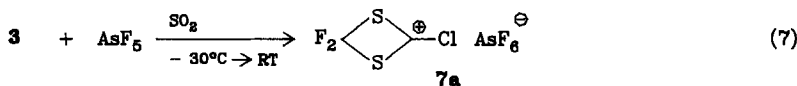
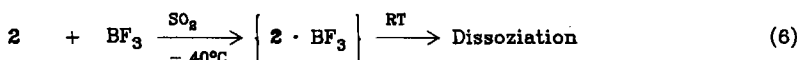
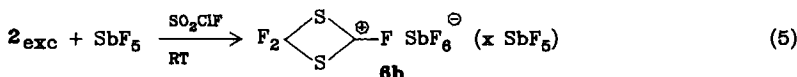
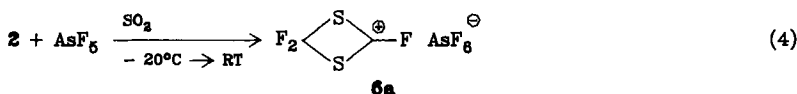
Bei der Umsetzung von halogenierten Dithietanen mit Lewis-Säuren sind (grundsätzlich) zwei Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten: 1. Addition an ein freies Elektronenpaar am Schwefel und 2. Abstraktion eines Halogenid-Ions vom Kohlenstoff. Zahlreiche Reaktionen aus der organischen Chemie und der Übergangsmetallchemie belegen die Donoreigenschaften von Dialkylsulfiden. Auch 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan (**1**, $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$) reagiert als σ -Donor über den Schwefel, wie am Beispiel des Hg_2^{2+} gezeigt worden ist¹¹). Ersatz des Chlors durch Fluor in diesem Ringsystem sollte die Donorfähigkeit herabsetzen. Andererseits ist bekannt, daß aus Dialkyl- und Diaryldifluormethanen, R_2CF_2 , Fluorid-Ionen abgespalten werden können. Bei tiefen Temperaturen lassen sich Dialkylfluorcarbenium-Ionen R_2FC^+ mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachweisen^{12,13}). In **2** liegt statt der beiden R-Gruppen der $-\text{S}-\text{CF}_2-\text{S}-$ -Rest vor. Einerseits sollte dadurch die Fluorid-Ionen-Donorfähigkeit der Difluormethylen-Gruppe vergrößert, andererseits die Stabilität der erwarteten Carbenium-Ionen durch $\pi(\text{S})-\pi(\text{C})$ -Wechselwirkung – trotz der unterschiedlichen Orbitalgrößen – erhöht werden. Unsere Experimente zeigen, daß starke Fluor-Lewis-Säuren in der Lage sind, aus **2** ein Fluorid-Ion zu abstrahieren unter Bildung der stabilen 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-Salze **6a** und **b**. Das entsprechende Tetrafluoroborat ist nicht stabil (Gl. 6). Analog zu **2** reagiert **3** mit AsF_5 in SO_2 zu **7a** (Gl. 7). Die Darstellung eines stabilen Bromderivats aus der entsprechenden Ausgangsverbindung **8** und SbF_5 führte nur zu Zersetzungsprodukten (Gl. 8)^{*}).

Das Hexafluoroarsenat **6a** ist im Unterschied zu **6b** und **7a** in SO_2 schwerlöslich. Der ionische Charakter der Verbindung kann jedoch durch Folgereaktionen zweifelsfrei bewiesen werden. Für die Darstellung von **6b** wurde SO_2ClF als Reaktionsmedium gewählt, da in SO_2 auch der recht beständige Komplex $\text{F}_5\text{Sb} \leftarrow \text{OSO}$ entsteht, der offenbar nur sehr langsam von dem stets im Überschuß eingesetzten **2** angegriffen wird. Die Neigung des SbF_5 , polymere Anionen ($\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$, usw.) zu bilden, war auch durch den Einsatz von Ultraschall und Überschuß an **2** in dieser heterogenen Reaktion nicht völlig zu unterdrücken.

Die angegebenen Salzstrukturen für **6a**, **b** und **7a**, **b** gehen aus den IR- und NMR-Spektren eindeutig hervor. In den IR-Spektren von **6a**, **b**, nicht aber bei

^{*} Anmerkung bei der Korrektur (29. Juli 1985): Als Hexafluoroarsenat ist das 2-Brom-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-yl-Kation stabil.

7a, b, wird eine starke Bande bei 1436 cm^{-1} beobachtet, die der $\text{>C}^{\oplus}-\text{F}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Wie bei isoelektronischen Borverbindungen wird für die Bindung zum Fluor ein starker Doppelbindungsanteil erwartet. Die $\text{p}\pi(\text{F})-\text{p}\pi(\text{C})$ -Rückbindung erklärt die starke Erhöhung der $\text{C}-\text{F}$ -Valenzschwingungsfrequenz.



Die NMR-Spektren weisen auf einen erheblichen Anteil der Schwefelsubstituenten an der Deckung des Elektronenbedarfs am Carbeniumkohlenstoff hin.

Tab. 1. NMR-Daten von Halogen-Carbokationen

Ion	^{13}C [ppm] $\delta(\text{>C}^{\oplus}-\text{X})$	$\Delta^{13}\text{C}$ [ppm] $\Delta(\delta(\text{>C}^{\oplus}-\text{Cl}) - \delta(\text{>C}^{\oplus}-\text{F}))$	^{19}F [ppm] $\delta(\text{>C}^{\oplus}-\text{F})$	^{19}F [ppm] $\delta(\text{>C}^{\oplus}\text{CF}_2)$	$\Delta^{19}\text{F}$ [ppm] $\Delta(\delta(\text{>C}^{\oplus}-\text{F}) - \delta(\text{>C}^{\oplus}\text{CF}_2))$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\oplus}\text{-F}$ ^{12, 13)}	+282.9	30.9	+181.0	-84.9	265.9
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\oplus}\text{-Cl}$ ¹²⁾	+313.8				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}^{\oplus}\text{-F}$ ^{12, 13)}					
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}^{\oplus}\text{-Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ¹²⁾	+233.3	2.9	+51.48	-89.22	140.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}^{\oplus}\text{-Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ¹²⁾	+236.2				
$\text{F}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C}^{\oplus} \text{F}$	+233.4	7.9	+67.25	-52.5	119.75
$\text{F}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C}^{\oplus} \text{Cl}$	+241.3				

In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen aus den ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2**, **6b** und **7b** sowie zum Vergleich die Literaturdaten anderer halogenierter Carbokationen angegeben.

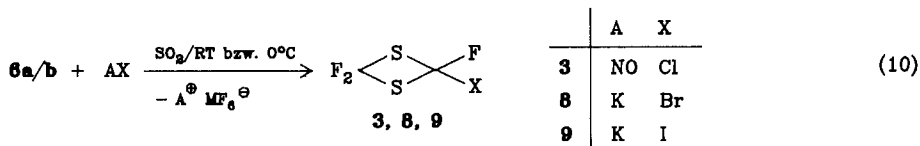
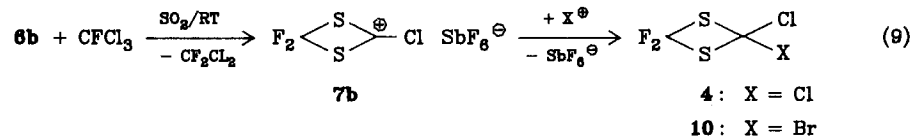
Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird für alle an das kationische Zentrum gebundenen Fluoratome eine starke Tieffeldverschiebung, bezogen auf die Ausgangsverbindung, beobachtet. Am größten ist dieser Effekt beim Übergang vom $(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2$ zum $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\oplus - \text{F}$ -Kation mit 265.9 ppm. Das kann mit der geringeren Fähigkeit der CH_3 -Gruppen erklärt werden, einen +M-Effekt auf den sp^2 -hybridisierten Carbenium-Kohlenstoff auszuüben. Das verbleibende Fluoratom muß alleine mit seinem freien Elektronenpaar zum Ladungsausgleich beitragen.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren sprechen dafür, daß der stabilisierende Einfluß der Schwefel- und Arylsubstituenten auf das kationische Zentrum größer ist als der der Alkylgruppen. Das zeigen nicht nur die absoluten Lagen der ^{13}C -Verschiebungen, sondern auch ein Vergleich der Fluor- mit den entsprechenden Chlorkationen. Die Tieffeldverschiebung beim Übergang vom $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\oplus\text{F}$ - zum $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\oplus\text{Cl}$ -Kation beträgt 30.9 ppm. Sie kann als direktes Maß für die geringere +M-Fähigkeit des größeren Chlor- verglichen mit dem Fluoratom angesehen werden. Diese Differenz ist in den anderen Kationen deutlich geringer. Dieser geringere Unterschied zwischen den Fluor- und Chlorkationen beruht auf der Donorfähigkeit der anderen an den Carbeniumkohlenstoff gebundenen Substituenten.

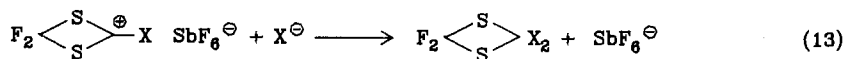
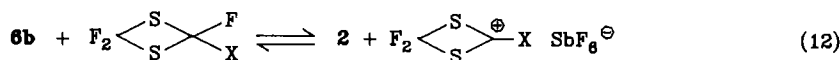
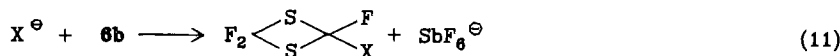
Trotz des stabilisierenden Einflusses der Substituenten auf das kationische Zentrum ist das Salz **6b** sehr reaktiv. Mit CFCl_3 bildet sich in quantitativer Ausbeute das entsprechende Chlordifluorsalz **7b** (Gl. 9). Da **6a** von CFCl_3 unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird, ist die Mitwirkung des $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions bzw. des freien SbF_5 bei dem Halogenaustausch wahrscheinlich (im Gegensatz zu der früher gegebenen Interpretation, daß der Cl/F-Austausch direkt durch das Kation erfolgt¹⁴).

Über die Salze **6a**, **b** und **7a**, **b** gelingt es, gezielt zu 2,2,4-Trifluor-4-halogen- bzw. 2,2-Difluor-4,4-dihalogen-1,3-dithietanen zu gelangen. In flüssigem SO_2 setzen sich NOCl , KBr und KI mit **6a**, **b** und **7a**, **b** um (Gl. 10).

3 und **8** sind stabile farblose Flüssigkeiten. Die Iodverbindung **9** spaltet bei Lichteinwirkung langsam I_2 ab. Die Gleichung (10) gibt die Reaktionsvorgänge



jedoch nur vereinfacht wieder. Neben den genannten Trifluorhalogen-1,3-dithietanen werden bei Einsatz des gut in SO_2 löslichen **6b** auch die 2,2-Difluor-4,4-dihalogen-1,3-dithietane sowie die Ausgangsverbindung **2** gefunden. Dafür wird ein Mechanismus gemäß (11)–(13) vorgeschlagen.



4: X = Cl

11: X = Br

Zunächst gebildetes Trifluorhalogen-1,3-dithietan (Gl. 11) reagiert mit noch vorhandenem Kation aus **6b** unter Halogenaustausch (Gl. 12). Das umhalogenierte Carbenium-Ion, welches im Fall des Bromderivats (Gl. 8) spektroskopisch nicht nachweisbar war, reagiert mit noch vorhandenem X^\ominus zu den gefundenen Nebenprodukten (Gl. 13). Die Einstellung des Gleichgewichts in Reaktion (12) ist wegen der ständigen Entfernung aller Carbokationen mit X^\ominus nicht möglich. Deshalb gibt auch die Produktverteilung keinen Hinweis auf dessen tatsächliche Lage. Eine **4** bzw. **11** entsprechende Iodverbindung kann nicht nachgewiesen werden. Bei Einsatz des in SO_2 schwerlöslichen **6a** verläuft die Reaktion eindeutig und quantitativ nach Gleichung (11). Außer den genannten Nebenprodukten werden in allen Fällen auch Spuren des Hydrolyseproduktes **5** beobachtet.

Die zuverlässigste Charakterisierungsmethode für die Dithietane **3**, **4**, **8**, **9**, **10** und **11** ist die NMR-Spektroskopie. Die ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tab. 2 angegeben, in die auch die Ausgangsverbindungen sowie **5** und $\text{Cl}_2\text{CS}_2\text{C}=\text{O}$ zum Vergleich mit aufgenommen wurden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den Literaturangaben⁴⁾ überein. Allerdings wurde von uns, in Übereinstimmung mit Messungen am $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2$ ¹⁵⁾, die größere $^4J_{\text{F}}$ -Kopplung der *trans*-Wechselwirkung zugeordnet.

Die ^{19}F -NMR-Spektren von **3**, **8** und **9** zeigen das erwartete ABX-Aufspaltungsmuster. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind praktisch erster Ordnung. Die Zuordnung war über die ^{13}C -Satelliten im ^{19}F -Spektrum möglich.

Die IR-Spektren sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Dabei wurden die vier intensivsten Banden jedes Spektrums den Kohlenstoff-Halogen-Valenzschwingungen zugeordnet und zum Vergleich auch die Literaturdaten von **2**¹⁶⁾ mit in die Tabelle aufgenommen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn R. *Machinek*, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, und Herrn W. *Zolke* für die NMR-Messungen.

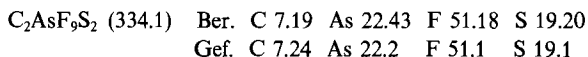
Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Glasgefäßen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Flüchtige Produkte und Lösungsmittel wurden i. Vak. übergeführt, Festkörper in einer Trockenbox bearbeitet.

IR-Spektren wurden als Gas oder Kel-F/Nujol-Verreibung an einem Perkin-Elmer 325 vermessen. — NMR-Spektren wurden bei kovalenten Verbindungen als 10–50proz. Lösungen in CDCl_3 mit CFCl_3 als internem ^{19}F -Standard an einem Bruker WP 80 SY oder einem AM 250 aufgenommen. Die ^{13}C -Verschiebungen wurden mit $\delta_{\text{CDCl}_3} = +77.0$ ppm auf TMS umgerechnet. Die ionischen Verbindungen wurden als 5–10proz. Lösungen in SO_2 bei Raumtemp. an einem Varian XL 200 vermessen. Als Lock- und Standardsubstanz diente C_6F_6 . Die chemischen Verschiebungen wurden auf CFCl_3 bzw. TMS umgerechnet. — Massenspektren: Varian MAT CH-5, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

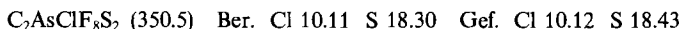
AsF_5 wurde aus AsF_3 und F_2 , SbF_5 aus Sb_2O_3 und F_2 und SO_2ClF aus SO_2Cl_2 mit NaF in $\text{CH}_3\text{CN}^{17)}$ dargestellt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{S} = \text{CCl}_2^{18)}$, **1**²⁾, **2**⁵⁾ und 4,4-Dichlor-1,3-dithietan-2-on²⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften.

2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroarsenat (6a): In eine 200-ml-Steckfalle werden 5.3 g **2** (32.3 mmol), 7.0 g AsF_5 (41.2 mmol) sowie ca. 30 g SO_2 einkondensiert. Beim Auftauen bildet sich ein farbloser Niederschlag in einer gelben Lösung. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels verbleiben 8.9 g Rohprodukt, die durch mehrfaches Waschen mit SO_2 8.1 g (75%, bezogen auf **2**) farbloses, analysenreines **6a** ergeben. Zers.-P. 140°C (teilweise Sublimation im geschlossenen, nicht evakuierten Rohr). — IR (Kel-F): 1440 cm^{-1} sst, br; (Nujol): 1211 st, 1170 st, 1148 m, 1099 st, 1052 s, 700 sst, 660 m, 550 cm^{-1} m. — Raman (fest): 1164 s, 1140 s, 1104 s, 756 s, 684 st, 664 sst, 646 st, 576 m, 550 s, 492 m, 414 st, 380 m, 326 s, 270 cm^{-1} m.



2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroantimonat (6b): In eine 200-ml-Steckfalle mit Teflonventil werden 13.2 g SbF_5 (60.9 mmol), 10.4 g **2** (63.4 mmol) und ca. 60 g SO_2 -freies SO_2ClF im statischen Vakuum bei -196°C einkondensiert. Nach dem Auftauen wird das Reaktionsgemisch jeweils 10 min in einem Ultraschallbad beschallt. Zwischendurch werden das flüchtige **2** und SO_2ClF abgesaugt, um an der Gewichtszunahme den Fortgang der Reaktion kontrollieren zu können. Nach Erreichen von Gewichtskonstanz wird ein feinkristallines, fast farbloses Produkt erhalten, welches nach Elementaranalyse 15.39% S und 33.83% Sb enthält. Das entspricht einer Zusammensetzung von $\text{C}_2\text{F}_3\text{S}_2^{\oplus} \text{SbF}_6^- \times (\text{SbF}_5)_{0.157}$. — IR: 1436 cm^{-1} (sst, ν_{C}^{\oplus} -F) (Kel-F, mit Nujol erfolgt rasche Zersetzung).

2-Chlor-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroarsenat (7a): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden 0.6 g **3** (3.3 mmol), ein geringer Überschuß AsF_5 sowie ca. 10 g SO_2 einkondensiert. Nach dem Auftauen wird kurz gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist, dann das SO_2 sowie der Überschuß an AsF_5 abgesaugt. Zurück bleiben 1.2 g eines farblosen nichtflüchtigen Feststoffes, Schmp. 193°C (Zers.). Ausb. quantitativ. — IR (Nujol): 1215 st, 1200 st, 1079 sst, 1070 sst, 1055 sst, 1016 sst, 730 m, 690 sst br., 653 m, 570 cm^{-1} m. — Raman (fest): 1099 s, 1076 m, 1019 s, 972 s, 682 st, 657 s, 572 sst, 450 s, 404 s, 383 st, 347 st, 267 m, 238 cm^{-1} m.



Arbeitsvorschriften für die Darstellung von 4, 7b und 10: In eine Steckfalle mit Teflonventil und Magnetrührstab werden ca. 2 g **6b** in der Trockenbox eingefüllt. Nach dem Evakuieren

Tab. 2. ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Daten von halogenierten 1,3-Dithietanen

Nr.	Verbindung	δ F ¹	δ F ²	δ F ³	δ C ¹	δ C ²	⁴ J F ¹ -F ²	⁴ J F ² -F ³	² J F ¹ -F ³	¹ J C ¹ -F ¹	³ J C ¹ -F ²	¹ J C ¹ -F ³	³ J C ² -F ¹	¹ J C ² -F ²	³ J C ² -F ³	Lit.	
1		74.16															
2		-52.5			113.3		5.19	31.91	137.06	-315.31			13.49				16)
3		-44.8	-42.64	-54.48	114.57	100.1	4.39	31.91	135.00	-320.9	5.52	-314.4	6.51	-322.0	13.91		
4		-46.26			114.0	70.8				-318.3			7.7				
5		-63.8			113.7	163.7				-318.1			10.75				4)
6		-73.53	+67.25		105.3	233.4	12.2			-356.4	32.4		14.8	422.6			
7		-72.03			107.8	241.3				-356.3			11.1				
8		-41.54	-37.46	-55.06	115.67	81.7	4.16	31.26	132.93	-324.1	3.6	-315.45	3.8	-334.8	13.4		
9		-35.46	-32.5	-55.55	118.14	35.43	4.59	30.69	130.62	-328.2	-	-316.1	1.75	-341.0	12.8		
10		-42.94*	-47.13*		114.73	45.19				133.55	-320.6*		-318.85*				
11		-43.8			115.35	16.9				-320.9			4.9				
					70.5	164.8											

* Keine Zuordnung möglich.

Tab. 3. IR-Daten der 2,2,4-Trifluor-4-halogen- und 2,2-Difluor-4,4-dihalogen-1,3-dithietane (vermessen als Gas mit KBr- bzw. NaCl-Platten (11))

2 ¹⁶⁾	3	4	8
1118 (sst)	1133 (st)	1128 (sst)	1139 (sst)
1080 (sst)	1107 (st)	1104 (st)	1108 (sst)
	1048 (sst)		1040 (sst)
966 (sst)	934 (m)	922 (m)	930 (m)
859 (s)	880 (s)		854 (s)
	858 (sst)	833 (sst)	809 (sst)
	802 (s)	789 (s)	761 (s)
		758 (st)	
652 (s), 446 (m)	657 (s)	655 (s)	657 (s)
339 (m), 60 (m)			
9	10	11	
1132 (sst)	1124 (sst)	1132 (sst)	
1104 (st)	1102 (st)	1101 (m)	
1027 (st)			
920 (m)	920 (s)	915 (s)	
819 (s)			
778 (st)	816 (st)	788 (st)	
	757 (s)		
	711 (m)	664 (st)	
652 (s)	656 (s)		

werden ein ca. dreifacher Überschuß an CFCl_3 sowie etwa 15 ml SO_2 als Lösungsmittel hinzukondensiert. Nach dem Auftauen läßt man zur Vervollständigung der Reaktion einige Stunden rühren. Für die Darstellung von **10** werden alle flüchtigen Produkte sowie das Lösungsmittel abgesaugt und ein geringer Überschuß an KBr in der Trockenbox zugefüllt. Zur Darstellung von **4** wird die obige Lösung von **7b** auf -196°C abgekühlt und NOCl hinzukondensiert. Nach Rühren bei Raumtemp. (in SO_2) wird i. Vak. fraktioniert (-50 , -196 , -196°C). Die Produkte **4** und **10** werden in der -50°C -Falle als farblose kristalline Feststoffe aufgefangen. Während **4** keinerlei Verunreinigungen enthält, sind in **10** Spuren von **4** und **11** enthalten. Die Ausbeuten für **4** und **10** liegen, bezogen auf **6b**, zwischen 70 und 80%.

2,2-Dichlor-4,4-difluor-1,3-dithietan (**4**): Raman (fl.): 1222 s, 772 s, 750 s, 654 m, 504 sst, 446 m, 392 s, 356 m, 284 s, 260 s, 230 m, 164 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 196$ (M^+ ; 6%), 161/163 [$(\text{M} - \text{Cl})^+$; 26], 114/116/118 (50), 98 (6), 82 (79), 79/81 (100), 73 (35), 64 (14), 63 (51), 47/49 (10), 44 (45).

2-Chlor-4,4-difluor-1,3-dithietan-2-ylum-hexafluoroantimonat (**7b**) und 2-Brom-2-chlor-4,4-difluor-1,3-dithietan (**10**): Siehe Tab. 2 und 3.

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (**3**): In eine Steckfalle mit Teflonventil und Magnetrührstab werden zu 1.6 g **6a** (4.8 mmol) ein geringer Überschuß an NOCl sowie ca. 10 g SO_2 als Lösungsmittel kondensiert. Nach dem Auftauen läßt man 1 h bei Raumtemp. rühren und fraktioniert anschließend i. Vak. durch ein Fallensystem (-78 , -196 , -196°C). Das

Produkt **3** bleibt in der -78°C -Falle als farblose Kristalle. Ausb. 0.87 g (quantitativ, bezogen auf **6a**). Schmp. -45°C ; Sdp. (extrapoliert): 80.1°C ; Verdampfungsenthalpie: $37.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Trouton-Konstante: $106.8\text{ J} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. — Raman (fl.): 800 s, 656 m, 530 sst, 490 s, 406 m, 350 s, 270 st, 186 cm^{-1} s. — MS: $m/e = 180/182$ (M^+ , 38%), 145 $[(\text{M} - \text{Cl})^+$, 40], 98/100 (100), 82 (63), 79/81 (13), 76 (33), 69 (20), 63 (98), 44 (20).

2-Brom-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (**8**) und 2,2-Dibrom-4,4-difluor-1,3-dithietan (**11**): In einer Steckfalle mit Teflonventil werden 4.5 g **6b** (4.11 g **6b** + 0.39 g SbF_3) (10.8 mmol) und 1.7 g KBr (14.3 mmol) vorgelegt. Dazu werden ca. 25 g SO_2 kondensiert und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Fraktionierende Kondensation i. Vak. (-25 , -70 , -196 , -196°C) ergibt in der -70°C -Falle 2.1 g **8** (9.3 mmol) und in der -25°C -Falle 0.2 g **11** (0.7 mmol). Die Ausbeuten, bezogen auf **6b**, betragen 86 (**8**) bzw. 6.5% (**11**). — **8**: Schmp. -24°C ; Sdp. (extrapoliert): 94.7°C . Verdampfungsenthalpie: $41.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Trouton-Konstante: $112.04\text{ J} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. — Raman (fl.): 844 m, 691 m, 552 sst, 504 s, 439 m, 408 s, 354 m, 294 s, 251 st, 193 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 224/226$ (M^+ , 5%), 145 $[(\text{M} - \text{Br})^+$, 100], 142/144 (14), 123/125 (6), 95 (13), 82 (47), 79/81 (40), 63 (79), 44 (19).

11: Siehe Tab. 2 und 3.

2,2,4-Trifluor-4-iod-1,3-dithietan (**9**): In eine Steckfalle mit Teflonventil werden zu 4.87 g **6b** (4.45 g **6b** + 0.42 g SbF_3) (11.7 mmol) und 2.3 g KI (13.8 mmol) ca. 25 g SO_2 kondensiert. Nach dem Auftauen läßt man 1 h unter Lichtausschluß bei 0°C rühren. Anschließende fraktionierende Kondensation i. Vak. (-60 , -196 , -196°C) ergibt in der -60°C -Falle 3.1 g **9** (11.3 mmol), welches durch Spuren von elementarem Iod intensiv gefärbt ist. Die Abtrennung von I_2 erfolgt durch Schütteln mit Hg. Man erhält **9** als blaßgelbe Flüssigkeit in 96% Ausb.

- ¹⁾ I. B. Rathge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2539 (1888).
- ²⁾ A. Schönberg und A. Stephenson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 567 (1933).
- ³⁾ G. Diderrich und A. Haas, Chem. Ber. **109**, 3432 (1976).
- ⁴⁾ G. Diderrich, A. Haas und M. Yazdanbaksch, Chem. Ber. **110**, 916 (1977).
- ⁵⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).
- ⁶⁾ T. Abe und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **3**, 17 (1973/74).
- ⁷⁾ T. Kitazume und J. M. Shreeve, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 154.
- ⁸⁾ Q.-C. Mir, K. A. Laurence, R. W. Shreeve, D. P. Babb und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5949 (1979).
- ⁹⁾ R. Seelinger und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **92**, 223 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 203 (1980).
- ¹⁰⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983). —
^{10a)} W. Sundermeyer und M. Witz, J. Fluorine Chem. **26**, 359 (1984).
- ¹¹⁾ K. Brodersen und G. Jordan, Chem. Ber. **111**, 1221 (1978).
- ¹²⁾ G. A. Olah und Y. K. Mo, Carbonium Ions, Vol. V, S. 2135, Wiley-Interscience, 1976.
- ¹³⁾ G. A. Olah, R. D. Chambers und M. B. Comisarow, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1268 (1967).
- ¹⁴⁾ A. Waterfeld und R. Mews, J. Fluorine Chem. **21**, 5 (1982).
- ¹⁵⁾ R. C. Long jr. und J. H. Goldstein, J. Chem. Phys. **54**, 1563 (1971).
- ¹⁶⁾ J. R. Durig und R. C. Lord, Spectrochim. Acta **19**, 769 (1963).
- ¹⁷⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).
- ¹⁸⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. E. Tietze und S. Petersen), D.B.P. 853162 (1952); (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 789, Thieme, Stuttgart 1955.