

Synthese und Reaktionen von Bis(fluorsulfinyl)difluormethan, F₂C(SOF)₂

Detlef Viets^a, Rüdiger Mews^{*a}, Mathias Noltemeyer^b, Hans Georg Schmidt^b und Alfred Waterfeld^a

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^a, Leobenerstraße, NW2, W-2800 Bremen 33 Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^b,

Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Dezember 1990

Key Words: Difluoromethane, bis(trifluoro- λ^4 -sulfanyl), bis(halosulfinyl) / Bis(sulfinamides) / $1\lambda^4$, $3\lambda^4$, 2-Dithiazetidines

Synthesis and Reactions of Bis(fluorosulfinyl)difluoromethane, F2C(SOF)2

From $F_2C(SF_3)_2$ (1) and AsF_5 the thermally labile monosulfonium salt $F_3SCF_2SF_2^+AsF_6^-$ (2) is prepared in SO₂ as a solvent, while under the same conditions the corresponding tetrafluoroborate is solvolyzed to give an isomeric mixture of $F_2C(SOF)_2$ (5a,b). In the reaction of 5a,b with N-silylated

Perfluoralkansulfinylfluoride sind auf zwei Wegen erhältlich: (a) Aus Perfluoralkenen und $OSF_2^{(1)}$ oder $SO_2^{(2)}$ und (b) durch Hydrolyse von (Perfluoralkyl)schwefeltrifluoriden R'SF₃⁽¹⁾. Als Hydrolysereagentien für die äußerst reaktiven Schwefeltrifluorid-Derivate kommen neben Wasser auch feuchtes SiO₂ (SiO₂-Pulver in Gegenwart von Spuren HCl) oder – für die Hydrolyse geringer Substanzmengen – unzureichend getrocknete Glaskolben etc. in Frage. Durch diese Methode werden die Sulfinylverbindungen unter teilweise schlecht reproduzierbaren Bedingungen in Ausbeuten von 40–95% erhalten. Eine ganze Reihe von Reaktionen der Perfluoralkansulfinylfluoride sind in der Literatur beschrieben, nucleophile Substitution des schwefelgebundenen Fluors führte zu einer Vielzahl neuer Derivate³⁾.

 α,ω -Bis(fluorsulfinyl)-Derivate sind bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einen neuen Weg zur Darstellung von Fluorsulfinylderivaten sowie über einige Reaktionen der einfachsten Bis(fluorsulfinyl)-Verbindung F₂C(SOF)₂.

Ergebnisse und Diskussion

(Perfluoralkyl)schwefeltrifluoride reagieren als Fluorid-Ionen-Donatoren gegenüber starken F-Akzeptoren unter Bildung stabiler (Perfluoralkyl)fluorosulfonium-Salze⁴⁻⁶⁾ (s. Gl. 1).

$$R^{f}SF_{3} + MF_{5} \longrightarrow R^{f}SF_{2}^{+}MF_{6}^{-}$$
(1)
$$M = As, Sb; R^{f} = CF_{3}, (CF_{3})_{2}CF$$

Diese Salze sind in reiner Form isolierbar und bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt stabil. Analog zu Gl. (1) läßt sich aus $F_2C(SF_3)_2(1)^{7}$ das entsprechende Monosulfoniumsalz erhalten, die Abspaltung eines weiteren Fluorid-Ions und Bildung des Dikations erfolgt auch bei Verwendung eines großen Überschusses an AsF₅ nicht (Gl. 2). amines $F_2C[S(O)NMe_2]_2$ (7 a, b), MeN-S(O) – CF₂-S(O) (8 a, b), and HN-S(O) – CF₂-S(O) (9 a, b) are formed. The structure of the *cis* derivative 8 b has been determined by X-ray diffraction. From 5a, b and HCl the rather unstable $F_2C[S(O)Cl]_2$ (10 a, b) is obtained, which is hydrolyzed to $F_2C[S(O)OH]_2$ (11 a, b).

Das kationische Zentrum in 2 verhindert die Abspaltung eines weiteren F^- . Genaue Aussagen über die Struktur von 2 lassen sich aus den NMR-Spektren nicht gewinnen, denn für die schwefelgebundenen Fluoratome ist auch bei tiefen Temperaturen nur ein breites Signal zu beobachten. Dies spricht für einen Fluorid-Ionen-Austausch zwischen den beiden Schwefelzentren. 2 ist thermisch unerwartet labil, bereits oberhalb von 0°C tritt irreversible Zersetzung ein.

Im Vergleich zu den in Gl. (1) beschriebenen Hexafluoroarsenaten und -antimonaten sind die ebenfalls direkt aus den Komponenten erhältlichen Tetrafluoroborate recht instabil, bei Raumtemperatur besitzen sie einen beträchtlichen Zersetzungsdruck (>10 Torr).

$$R^{f}SF_{3} + BF_{3} \xrightarrow{} R^{f}SF_{2}^{+} BF_{4}^{-}$$
 (3)

$$R^{f}SF_{3} + SO_{2} \xrightarrow{Br_{3}} R^{f}S(0)F + OSF_{2} + BF_{3}$$

$$R^{f} = CF_{3}$$
(4a)

$$\begin{array}{c} F_2 \\ C_2 \\ C_2 \\ F_2 \end{array} \xrightarrow{(BF_3)} C_2 \\ F_2 \end{array} \xrightarrow{(BF_3)} C_2 \\ C_2 \\ C_2 \\ F_2 \end{array} \xrightarrow{(BF_3)} C_2 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ F_2 \end{array} \xrightarrow{(4b)} C_2 \\ (4b)$$

$$F_{2}C(SF_{3})_{2} + 2 SO_{2} \xrightarrow{(BF_{3})} F_{2}C[S(0)F]_{2} + 2 OSF_{2} \qquad (4c)$$

$$4 \qquad 5$$
(a, b = Isomere)

In SO₂ als Lösungsmittel kommt es quantitativ zur Bildung der entsprechenden Fluorsulfinylverbindungen und

Chem. Ber. 124 (1991) 1353-1356 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 0009-2940/91/0606-1353 \$ 3.50+.25/0

 OSF_2 . Für die Solvolyse der Schwefeltrifluoride sind lediglich katalytische Mengen BF_3 nötig, cyclische Bis(perfluoralkyl)schwefeldifluoride werden entsprechend in die Sulfoxide übergeführt⁸). In quantitativer Ausbeute wird 4 zu Difluorbis(fluorsulfinyl)methan (5) solvolysiert.

Primärschritt dieser Solvolyse wird die Sulfoniumsalzbildung sein (Gl. 5).

Im Gleichgewicht BF_4^-/SO_2 können Fluorosulfinat-Ionen gebildet werden, die das Sulfoniumsalz unter Bildung der nicht isolierbaren Zwischenstufe 6 angreifen (vgl. Solvolyse von Me₂NSF₃ durch SO₂⁹). 6 zersetzt sich irreversibel zu Fluorsulfinyl-Derivaten und OSF₂. 5 ist eine farblose Flüssigkeit, die bei -35 °C über Wochen unzersetzt gelagert werden kann. Bei Raumtemperatur erfolgt in Glas langsam Zersetzung zu COF₂, SiF₄ und OSF₂.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von $F_2C(SOF)_2$ (5) zeigt zwei Isomere **a**, **b** im Verhältnis 1:1, die wir aufgrund der beiden chiralen Sulfinylzentren der *meso*-Verbindung (A₂X₂-Spinsystem im ¹⁹F-NMR-Spektrum mit A = C-gebundene, X = Sgebundene Fluoratome) und dem *d*,*l*-Paar (ABX₂-System) zuordnen. Das beobachtete Isomerenverhältnis entspricht einer statistischen Verteilung, eine gegenseitige Beeinflussung der Schwefelzentren bezüglich der Konfiguration erfolgt nicht. Die Isomeren konnten nicht getrennt werden. Umsetzungen von 5 mit silylierten Aminen ergeben in guten

Ausbeuten das Bis(amidosulfinyl)difluormethan 7 bzw. die cyclischen Bis(sulfinyl)amine 8 bzw. 9.

5a, b + 2 Me₂NSiMe₃
$$\longrightarrow$$
 F₂C[S(0)NMe₂]₂ + 2 Me₃SiF (6)
7 (a, b = Isomere)

5a, b + MeN(SiMe₃)₂
$$\longrightarrow$$
 F₂C NMe + 2 Me₃SiF (7)
S II O

Für 7 werden – wie für 5 dargelegt – im NMR-Spektrum zwei Isomere nachgewiesen, eine Änderung des bei 5 beobachteten Verhältnisses tritt nicht ein. Aus den ¹⁹F-NMR-Spektren für 8 und 9 geht hervor, daß in den cyclischen Verbindungen ebenfalls zwei Isomere nachweisbar sind, die wir den *trans*- und *cis*-Isomeren **8a**, **9a** bzw. **8b**, **9b** zuordnen.



Für die C-gebundenen Fluoratome in den cis-Verbindungen **8b** und **9b** wird ein AB-Aufspaltungsmuster gefunden [**8b**: ${}^{2}J_{AB} = 160.5$, ${}^{5}J_{AX} = 1.1$, ${}^{5}J_{BX} = 1.2$ Hz; **9b**: ${}^{2}J_{AB} = 156.4$ Hz (die Richtigkeit dieser Zuordnung beweist die Röntgenstrukturanalyse an **8b**, s.u.)]. In der trans-Verbindung **8a** ist das Signal der CF₂-Gruppe durch Kopplung mit der CH₃-Gruppe zum Quartett aufgespalten (${}^{5}J = 1.1$ Hz); in **9a** wird für die CF₂-Gruppe lediglich ein Singulett gefunden, Kopplung zu den stark aciden Protonen wird erwartungsgemäß nicht beobachtet.

In der Literatur ist die Umsetzung von $CF_3S(O)F$ mit HCl beschrieben¹⁾ (Gl. 9).

$$CF_{3}S(0)F + HCI \xrightarrow{1 h} CF_{3}S(0)CI + HF$$
(9)
- 180 °C
bis Roumtemp.

5a, b + 2 HCI
$$\longrightarrow$$
 F₂C[S(O)CI]₂ + 2 HF (10)
10 (a, b = Isomere)

In rascher Reaktion bildet sich das gewünschte Zielmolekül in hoher Ausbeute (95%), lediglich in geringer Menge werden die entsprechenden Disproportionierungsprodukte CF_3SO_2Cl und CF_3SCl beobachtet¹⁾. Analog Gl. (9) überführt HCl 5 nach Gl. (10) in das entsprechende Chlorid. Bedingt durch die im Vergleich zu Gl. (9) längere Reaktionszeit treten bei Umsetzungen nach Gl. (10) Folgereaktionen auf. Aus den Massenspektren ergeben sich eindeutige Hinweise auf die Bildung der Bis(sulfinsäure) 11.

$$4 \text{ HF} + \text{SiO}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2 0 + \text{SiF}_4 \tag{11}$$

$$CF_{2}[S(0)X]_{2} + 2 H_{2}0 \longrightarrow CF_{2}[S(0)OH]_{2} + 2 HX$$
(12)
11

10 ist eine leicht gelbe, thermisch nicht sehr stabile Flüssigkeit, die an der Luft rasch hydrolisiert.

Röntgenstrukturuntersuchungen von 4,4-Difluor-2-methyl-1,3-dioxo- $1\lambda^4$,3 λ^4 ,2-dithiazetidin (8b)

Viergliedrige schwefelhaltige Ringsysteme sind beschrieben¹⁰⁻¹²⁾. So sind aus dem Bereich der CSN-Heterocyclen die Elementkombinationen S₂N₂, CN₂S und C₂S₂ bekannt, während über Derivate des CS₂N-Typs bisher nicht berichtet wurde. Bei den Dithietan-Abkömmlingen konnten stabile C₂S₂-Systeme mit Schwefel in nahezu allen Oxidationsund Koordinationszahlen isoliert und durch Strukturuntersuchungen eindeutig charakterisiert werden¹⁰). Im Gegensatz dazu liegt in den stickstoffhaltigen Verbindungen fast ausschließlich Schwefel(VI) vor¹¹). Ausnahmen bilden lediglich S_2N_2 und dessen Lewis-Säure-Addukte¹²). Schwefel(IV)-Derivate treten zumeist nur als Zwischenprodukte auf und gehen Folgereaktionen ein.

Die Molekülstruktur von **8b** ist in Abb. 1 wiedergegeben, zugehörige Daten sind in Tab. 1-3 enthalten¹³⁾.



Abb. 1. Molekülstruktur von 8b im Kristall

S(2)-C(2)	187.9 (2)	S(2)-N(1)	169.3 (2)
S(2) - O(2)	146.5 (2)	S(1) - C(2)	187.3 (2)
S(1) - N(1)	168.0 (2)	S(1) - O(1)	145.4(2)
F(22) - C(2)	131.1 (3)	F(21) - C(2)	132.8 (3)
N(1)-C(1)	146.8 (3)		
C(2) - S(2) - N(1)	78,0(1)	C(2) - S(2) - O(2) 108.6(1)
N(1) - S(2) - O(2)	110.2(1)	C(2) - S(1) - N(1)	1) 78.4(1)
C(2) - S(1) - O(1)	109.3(1)	N(1)-S(1)-O(1) 111.2(1)
S(2) - C(2) - S(1)	94.1(1)	S(2) - C(2) - F((22) $(111.9(2))$
S(1) - C(2) - F(2)	(2) 112.4 (2)	S(2)-C(2)-F(21) 114.1(2)
S(1) - C(2) - F(2)	1) 113.7(2)	F(22)-C(2)-F	(21) 109.9(2)
S(2) - N(1) - S(1)	109.0(1)	S(2)-N(1)-C(1) 123.3(2)
S(1)-N(1)-C(1) 123.2(2)		

Der Dithiazetidin-Ring von 8b (Winkelsumme 359.5°) ist nahezu planar, eine leichte Faltung in der S2O2-Ebene in Richtung der O-Atome wird beobachtet. Die mittlere Abweichung der Ringatome von der besten Ebene beträgt im Durchschnitt 3.8 pm. Die Methylgruppe an dem deutlich pyramidalen Stickstoff liegt auf der Seite der Schwefelatome. Die SN-Bindungslängen [168.0(2), 169.3(2) pm] entsprechen normalen Einfachbindungen und sind deutlich länger als die bei stabilen [S(VI)]₂N₂-Systemen gefundenen¹¹. Der Einfluß der CH₁N-Gruppe auf die C(2)-S(1)- bzw. C(2)-S(2)-Bindung ist, verglichen z. B. mit der CF_2 -Gruppe in $(CF_2SO)_2^{10}$, nur gering, die Abstände bleiben nahezu unverändert. Der in acyclischem Schwefel(IV)-Derivaten, z.B. in Sulfoniumsalzen, beobachtete starke Einfluß der Co-Substituenten am Schwefel auf die CS-Bindung¹⁴⁾ wird hier nicht beobachtet. Der Einbau des Stickstoffs anstelle des Kohlenstoffs in den Dithietanring führt aufgrund des großen SNS-Winkels [109.0(1)] lediglich zu einer starken Verkleinerung des SCS-Winkels $[94.1(1)^{\circ}$ in **8b**, 100.6° in trans- $[(O)SCF_2]_2]$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Kali Chemie, Hannover, für die kostenlose Überlassung von F₂.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Feststoffen, Herstellen von IR-Verreibungen etc. erfolgten in einer Trockenbox unter Argon. Für die Umsetzungen wurden druckfeste Schlenck-Apparaturen oder einfache Glasbomben mit Teflonventil benutzt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen 1⁷, MeN(SiMe₃)₂¹⁵, HN(SiMe₃)₂¹⁶) und Me₂NSiMe₃¹⁷) erfolgte nach Literaturvorschriften. – IR: Nicolet 5DX-FT-IR (Festkörper als Nujol- oder Kel-F-Verreibungen, flüchtige Verbindungen als Gase in 10-cm-Küvetten, NaCl- oder KBr-Fenster). – MS: Varian MAT CH-7 oder Finnigan System 8200 (70 eV). – NMR: Bruker AW 80 oder WH 360 (Lösungen in CD₃CN bzw. CDCl₃; CFCl₃ bzw. TMS als Standard). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

[Difluor(trifluor- λ^4 -sulfanyl)methyl]difluorsulfonium-hexafluoroarsenat (2): Zu 0.50 g (2.19 mmol) 1 werden 0.50 g (2.94 mmol) AsF₅ und etwa 5 ml SO₂ kondensiert. Man rührt 2 h bei -40°C, wobei zwischenzeitlich eine tiefblaue Färbung auftritt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei -40°C im statischen Vakuum und kurzzeitigem Entfernen der flüchtigen Anteile im dynamischen Vakuum bei -10°C verbleibt 2 als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute. - ¹⁹F-NMR (203 K, Lösung in CD₂Cl₂/SO₂ 1:1; 2 zersetzt sich oberhalb von 0°C): SF δ = -10 (s, breit), AsF -58 (s, br), CF -83.7 (s).

Difluormethanbis(sulfinylfluorid) (5a,b): Zu 3.6 g (15.7 mmol) 1 werden 10 ml SO₂ und 0.1 g (1.47 mmol) BF₃ kondensiert. Man rührt 2 h bei -40 °C und 5 h bei Raumtemp. Die fraktionierende Kondensation (-78, -196°C) im Ölpumpenvak. ergibt 2.9 g 5 als klare Flüssigkeit in der -78 °C-Falle. Ausb. quantitativ. - IR: $\tilde{\nu}$ = 1254 cm⁻¹ vs, 1185 s, 1155 m, 1133 m, 751 vs, 728 vw, 632 w, 560 m. – **5a**: ¹⁹F-NMR: SF $\delta = -17.5$ (t); CF -113.5 (t); ${}^{3}J(CF,SF) = 4.1$ Hz. $-{}^{13}C-NMR$: $\delta = 124.3$ (tt); ${}^{1}J(C,F) = 212$, ${}^{3}J(C,SF) = 17$ Hz. - 5b: ${}^{19}F-NMR$: (ABX₂-System) SF $\delta = -19.0$ (dd), CF_A, CF_B -112.9, -114.9; ${}^{2}J_{AB} = 219$, ${}^{3}J_{AX} = 4.1$, ${}^{3}J_{BX} =$ 5.5 Hz. $-{}^{13}$ C-NMR: $\delta = 124.3$ (ddt); ${}^{1}J$ (C,F) = 212, ${}^{3}J$ (CF_A,SF) = 16, ${}^{3}J(CF_{B},SF) = 16$ Hz. - 5a, b: MS (EI): m/z (%) = 184 (2) $[M^+]$, 134 (8) $[M^- CF_2^+]$, 120 (23) $[CF_3SF^+]$, 117 (46) $[M^-$ SOF⁺], 101 (8) [CF₂SF⁺], 98 (6) [CF₂SO⁺], 82 (14) [CF₂S⁺], 69 (45) [CF₃⁺], 67 (100) [SOF⁺], 64 (13) [S₂⁺, SO₂⁺], 63 (5) [CFS⁺], 51 (69) [SF⁺], 48 (37) [SO⁺].

CF₄O₂S₂ (184.1) Ber. F 41.3 S 34.8 Gef. F 39.9 S 34.1

Difluormethandisulfinsäure-bis(dimethylamid) (7a,b): Zu 1.4 g (7.61) mmol) 5 werden 15 ml CFCl₃ sowie 1.8 g (15.39 mmol) Me₂NSiMe₃ kondensiert. Dann wird in einem -40 °C-Bad langsam unter Rühren auf -10 °C erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleiben 1.7 g (95.5%) 7a,b als leicht bräunliche, fast feste Substanz. – IR (Film): $\tilde{v} = 2890 \text{ cm}^{-1}$ m, br, 2800 sh, 1440 m, 1265 m, 1190 m, 1135 sh, 1120 vs, 1075 vs, 930 s, 840 w, 665 s, 560 m, 520 w, 430 m. – 7a: ¹⁹F-NMR: CF δ = -106.45 (m); ⁵J(CF,CH) = 1.12 Hz. – ¹H-NMR: δ = 2.9 (t). – 7b: ¹⁹F-NMR: CF_A δ = -103.48 (m), CF_B -108.09 (m); ²J_{AB} = 212.55, ⁵J_{AX} = 1.27, ⁵J_{BX} = 0.95 Hz. – ¹H-NMR: δ = 2.88 (pseudo-t). – MS (EI, 30 eV): m/z (%) = 234 (<1) [M⁺], 184 (13) [M – CF₂⁺], 92 (100) [SONMe₂⁺], 76 (2) [SNMe₂⁺], 44 (6) [NMe₂⁺], 42 (2) [CS⁺].

 $\begin{array}{rl} C_{5}H_{12}F_{2}N_{2}O_{2}S_{2} \ (234.3) & \mbox{Ber. S } 27.4 \ C \ 25.6 \ H \ 5.2 \\ Gef. \ S \ 27.6 \ C \ 25.8 \ H \ 5.3 \end{array}$

4,4-Difluor-2-methyl-1,3-dioxo- $1\lambda^4$, $3\lambda^4$,2-dithiazetidin (8a,b): Zu 2.0 g (10.87 mmol) 5 werden 15 ml CFCl₃ und 1.8 g (10.29 mmol) MeN(SiMe₃)₂ kondensiert. Man rührt 2 h bei -40° C sowie 2 h bei Raumtemp. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im statischen Vakuum bei 0°C verbleiben 1.8 g 8a,b als weißer Feststoff. Ausb. quantitativ bezogen auf MeN(SiMe₃)₂, Schmp. von 8b 118°C. - IR: $\tilde{v} = 2925 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$, br, 1215 s, 1193 s, 1159 s, 1118 sh, 1113 s, 980 sh, 842 w, 802 sh, 775 s, 727 m, 594 s, 562 s. - 8a: ¹⁹F-NMR: CF δ = -103.7 (q), ⁵J(CF,CH) = 1.1 Hz. - ¹H-NMR: CH δ = 3.25 (t). $-{}^{13}$ C-NMR: CF $\delta = 113.0$ (t), CH 30.3 (q, t); ${}^{1}J$ (C,F) = 360.0, ${}^{1}J(CH) = 142.36$, ${}^{4}J(CH,F) = 2.72$ Hz. - 8b: ${}^{19}F$ -NMR: (ABX₃-System): $F_A \delta = -98.56$, $F_B - 113.34$; $J_{AB} = 160.5$, ${}^5J_{AX} = 1.1$ Hz, ${}^5J_{BX} = 1.21$ Hz. $-{}^1H$ -NMR: CH $\delta = 3.16$ (dd). $-{}^{13}C$ -NMR: CF δ = 114.67 (dd), CH 32.17 (q,d,d); ¹J(C,F_A) = 358.8, ${}^{1}J(C,F_{B}) = 353.0, {}^{1}J(C,H) = 142.32, {}^{4}J(CH,F) = 2.87 \text{ Hz.} - \text{MS}$ (EI): m/z (%) = 175 (8) [M⁺], 127 (100) [M - SO⁺], 125 (29) $[M - CF_2^+]$, 98 (32) $[CF_2SO^+]$, 76 (21) $[SONCH_2^+]$, 61 (86) $[SNCH_3^+]$, 60 (33) $[SNCH_2^+]$, 50 (10) $[CF_2^+]$, 48 (66) $[SO^+]$, 46 (8) [NS⁺], 32 (88) [S⁺], 29 (26) [NCH₃⁺].

$$\begin{array}{cccc} C_2H_3F_2NO_2S_2 \ (175.2) & \mbox{Ber. C } 13.7 \ H \ 1.73 \ S \ 36.6 \\ & \mbox{Gef. C } 13.6 \ H \ 1.83 \ S \ 36.3 \end{array}$$

Röntgenstrukturanalyse von 8b13): Geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse wurden durch langsame Sublimation aus einem an 8b angereicherten Isomerengemisch i. Vak. bei Raumtemp. erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 1-3 zusammengestellt.

Tab. 2. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von 8b

C₂H₃F₂NO₂S₂, Molmasse 175.2; orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁; a = 756.8(1), b = 803.6(1), c = 987.9(1) pm; V = 0.6008 nm³; Z = 4; $\varrho_{ber.} = 1.94$ g/cm³; μ (Mo- K_{α}) = 0.82 mm⁻¹; STOE-Vierkreisfiraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo- K_{α} , $T = 20^{\circ}$ C; Pro-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo- K_{α} , T = 20 °C; Pro-filoptimierte 20, ω -Abtastungen; Kristallgröße 0.3 × 0.6 mm; 4266 Reflexe bis 2 $\Theta_{max} = 45^{\circ}$ gemessen, davon 1047 symmetric unabhängig, mit | F_o | > 3 · σ (| F_o |) beobachtete Reflexe m =1021; verfeinerte Parameter n = 83; Übereinstimmungsgüte [Σw (| F_o | - | F_c |)²/(m - n)]^{1/2} = 1.73; $R = \Sigma || F_o | - | F_c ||/\Sigma || F_o ||$ = 0.023; $R_w = R_g = [\Sigma w (| F_o | - | F_c |)^2 / \Sigma w || F_o |^2]^{1/2} = 0.033$; Wichtungsschema $w^{-1} = [\sigma^2(| F_o |) + 0.0004 \cdot || F_o ||^2]$; Restelek-tronendichte [10⁶ e pm⁻³]: Max/min 0.4/-0.3; Programme: SHELX-86, Göttingen 1986; SHELX-76, Cambridge 1976.

Tab. 3. Atomkoordinaten $(\times 10^4)$ und äquivalente isotrope thermische Parameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **8b**

	x	У	Z	U(eq)*
S(2)	430(1)	5534(1)	2956(1)	37(1)
S(1)	628(1)	5297(1)	187(1)	41(1)
F(22)	3291(2)	4299(2)	1754(2)	56(1)
F(21)	3120(2)	6974(2)	1580(2)	53(1)
C(2)	2209(3)	5564(3)	1630(2)	37(1)
N(1)	-728(2)	5135(3)	1527(2)	39(1)
0(2)	621(2)	4013(3)	3761(2)	52(1)
0(1)	920(3)	3685(3)	-444(2)	64(1)
C(1)	-2655(3)	5316(4)	1431(3)	54(1)

* Berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

4,4-Difluor-1,3-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2-dithiazetidin (9a,b): Zu 1.3 g (7.07 mmol) 5 werden 10 ml CFCl₃ und 1.1 g (6.83 mmol) HN(SiMe₃)₂ kondensiert. Man rührt 1 h bei -40 °C, wobei **9a,b** als weißer Feststoff ausfällt. Nach Entfernen der flüchtig n Bestandteile bei -30°C im statischen Vakuum verbleiben 1.1 (quantitativ) 9a,b als weißer Feststoff. Zers. >0°C. – 9a: ¹⁹F-NMR: CF $\delta = -103.1$ (s). - 9b: ¹⁹F-NMR (AB-System, breite Linien): $F_A \delta = -95.71$, $F_B - 107.45$; ${}^2J_{AB} = 156.37$ Hz. - MS (EI): m/z (%) = 161 (17)

 $[M^+]$, 131 (27) $[M - SO^+]$, 111 (24) $[M - CF_2^+]$, 98 (17) $[CF_2SO^+], 82 (30) [CF_2S^+], 69 (20) [CF_3^+], 64 (59) [S_2^+, SO_2^+], 63$ (42) [SONH⁺], 50 (27) [CF₂⁺], 48 (100) [SO⁺], 47 (96) [SNH⁺], 46 (94) [SN+], 32 (94) [S+].

Difluormethanbis(sulfinylchlorid) (10a,b) und Difluormethandisulfinsäure (11a,b): Zu 0.70 g (3.8 mmol) 5 werden 0.30 g (8.22 mmol) HCl kondensiert. Man rührt 24 h bei Raumtemp. Die fraktionicrende Kondensation ($-20, -78, -196^{\circ}C$) ergibt 0.2 g (24%) 10a,b als gelbe Flüssigkeit in der -78 °C-Falle. In der -20 °C-Falle befinden sich 0.1 g 11 a, b als weißer Feststoff. – 10 a, b: IR: $\tilde{v} = 1211 \text{ cm}^{-1} \text{ vs}, 1183 \text{ vs}, 1157 \text{ sh}, 1117 \text{ s}, 832 \text{ m}, 816 \text{ m}. - 10a$: ¹⁹F-NMR: CF δ = -103.7 (s). - ¹³C-NMR: δ = 127.83 (t); ${}^{1}J(CF) = 361 \text{ Hz.} - 10 \text{ b}: {}^{19}\text{F-NMR}$ (AB-System): $F_{A} \delta = -103.55$, $F_{B} -102.66$; ${}^{2}J_{AB} = 175.54 \text{ Hz.} - {}^{13}\text{C-NMR}: \delta =$ 127.86 (dd); ${}^{1}J(C,F_{A}) = 365.16$, ${}^{1}J(CF_{B}) = 362.77$ Hz. - MS (EI, 25 eV): Neben Zersetzungsprodukten werden gefunden: m/z (%) = 152 (67) $[CF_3 - SOC1^+]$, 114 (34) $[CF_2SO_2^+, CF_2S_2^+]$, 98 (16) $[CF_2SO^+]$, 83 (52) $[SOC1^+]$, 82 (82) $[CF_2S^+]$, 64 (10) $[SO_2^+, S_2^+]$, 48 (5) $[SO^+]$. - 11a,b: MS (CI, Isobutan +, -): m/z (%) = 361 (64) $[M_2 + H^+]$, 297 (18) $[M_2 + H - SO_2^+]$, 181 (100) [M + H^+], 163 (8) [M - OH⁺], 117 (10) [M + H - SO₂⁺], 99 (12) $[CF_2SOH^+]; -359 (71) [M_2 - H^-], 179 (100) [M - H^-], 115$ (5) $[CF_2SO_2H^-].$

CAS-Registry-Nummern

1: 374-49-2 / 2: 132564-64-8 / 5a: 132564-65-9 / 5b: 132564-66-0 / 7a: 132564-67-1 / 7b: 132564-68-2 / 8a: 132564-69-3 / 8b: 132564-70-6 / 9a: 132564-71-7 / 9b: 132564-72-8 / 10a: 132564-73-9 / 10b: 132564-74-0 / 11a: 132564-75-1 / 11b: 132564-76-2

- ¹⁾ C. T. Ratcliffe, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5403. ²⁾ D. Sianesi, G. C. Bernardi, G. Moggi, Tetrahedron Lett. 1970,
- 1313. ^{3) 3a)} D. T. Sauer, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 358. ^{3b)} W. A. Sheppard, Sh. S. Foster, *J. Fluorine Chem.* **2** (1972) 53. ⁴⁾ M. Kramar, L. C. Duncan, Inorg. Chem. 10 (1971) 647.
- ⁵⁾ R. Minkwitz, A. Werner, *J. Fluorine Chem.* **39** (1988) 141.
- ⁶⁾ F. Pauer, M. Erhart, R. Mews, D. Stalke, Z. Naturforsch., Teil
- B, 45 (1990) 271. ⁷⁾ A. Waterfeld, R. Mews, J. Fluorine Chem. 23 (1983) 325. ^{7b)} Vgl. L. A. Shimp, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2974 u. A. F. Clifford, H. K. El Shamy, H. J. Emeleus, R. N. Hasteldine, J. Chem. Soc. 1953, 2372.
- ⁸⁾ D. Viets, A. Waterfeld, R. Mews, J. Fluorine Chem. 45 (1989) 78.
 ⁹⁾ W. Heilmann, R. Mews, H. Oberhammer, J. Fluorine Chem. 39
- (1988) 261. ^{10) 10a)}W. Sundermeyer, M. Witz, J. Fluorine Chem. **26** (1984) 359. –
- ^(10b) W. Sundermeyer, M. Witz, H. Pritzkow, R. Henn, *J. Fluorine Chem.* **45** (1989) 225. ^(10c) D. Schomburg, Q. Mir, J. M. Shreeve,
- ^{11) 11a)} Z. B. F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, Z. Naturforsch., Teil B, 36 (1981) 1465, und dort zitierte Literatur. $-^{11b)}$ H. Oberhammer, A. Waterfeld, R. Mews, Inorg. Chem. 23 (1984) 415.
- ¹²⁾ Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Sulfur Nitrogen Com-pounds, Teil 2, 8. Aufl., S. 1 ff., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1985.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55247, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁴⁾ M. Erhart, R. Mews, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, Chem. *Ber.* **124** (1991) 31. ¹⁵ S. P. v. Halasz, O. Glemser, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1256.
- ¹⁶⁾ R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1707.
- ¹⁷⁾ O. Mjörne, Sven. Kem. Tidskr. 62 (1950) 120.

[400/90]