

der gelöste Anteil des Substrates angegriffen, der suspendierte Anteil hingegen hat nur Depotwirkung. Spuren von abgespaltem NSF werden durch den Inertgasstrom mitgerissen und hierdurch eine merkliche Cyclotrimerisation zu 3 [6] weitgehend unterdrückt. Nach Zugabe eines ca. 10-fachen F_2 -Überschusses entsteht schließlich eine praktisch farblose Lösung mit geringem Niederschlag an 2, was den völligen Verbrauch des Edukts anzeigt.

Die ^{19}F -NMR-Kontrolle des Fluorierungsprozesses belegt, daß bei dieser Reaktionsführung neben einer minimalen Menge an $S_3N_3F_3$ (+44.5 ppm) und wenig $S_4N_4F_4$ (+32.8 ppm, durch repetitive F_2 -Addition) eine zunächst dominierende, weitere (SF)-Spezies entsteht (Gl.(c)):

$(CFCl_3) \delta = +5.3$ ppm (s, SF; gegen $CFCl_3$ als internem Standard).

Diese ist nach Verschiebungslage identisch mit dem jüngst durch Fluorid austausch am homologen $S_4N_4Cl_2$ oder durch oxidative AgF_2 -Einwirkung auf 1 dargestellten $S_4N_4F_2$ (4) und weist darüber hinaus das von den gleichen Autoren [7] beschriebene Thermolyseverhalten ($\underline{4} \rightarrow \underline{1} + \underline{3}$) auf.

Damit muß dem Difluorid 4 die Rolle der Primärstufe im Direktfluorierungsprozeß von S_4N_4 zuerkannt werden, wobei sich eine halogenierende Öffnung der fluorophilen transannularen (S-S)-Wechselbeziehung in 1 als Erklärung anbietet.

Die signifikanten Unterschiede zwischen topochemischer und Reaktion in homogener Phase machen erneut die Stärke der Flüssigphasen-Methodik zum Nachweis reaktiver Zwischenstufen deutlich [8].

LITERATUR

- Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung 12. Mitteilung; 11. Mittel.:
I. Ruppert, J.Fluorine Chem., im Druck.
- O. Glemser, Angew.Chem. 75, 697 (1963); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 2, 530 (1963).
 - B. Cohen, T.R. Hooper und R.D. Peacock, Chem.Comm. 1966, 32; Nature 207, 748 (1965).
 - N.J. Maraschin und R.L. Lagow, J.Am.Chem.Soc. 94, 8601 (1972).
 - I. Ruppert, Angew.Chem. 91, 941 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 880 (1979).
 - I. Ruppert, J.Fluorine Chem. 15, 173 (1980).
 - O. Glemser und R. Mews, Angew.Chem. 92, 904 (1980); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19, 883 (1980).
 - L. Zborilova und P. Gebauer, Z.Anorg.Allg.Chem. 448, 5 (1979).
 - I. Ruppert, Z.Anorg.Allg.Chem., im Druck.