

Received: February 21, 1984; accepted: March 9, 1984

OXIDATIVE DIREKTFLUORIERUNG PERHALOGENIERTER 1,3-DITHIETANE

W. SUNDERMEYER und M. WITZ

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

SUMMARY

S-fluorinated perhalo-1,3-dithietanes:

1,1,2,2,4,4-hexafluoro-1,3-dithietane (2),

1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-1,3-dithietane (3),

1,1-dioxo-2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,3-dithietane (5),

1,1-difluoro-3,3-dioxo-2,2,4,4-tetrachloro-1,3-dithietane (7).

could be obtained by application of the fluid-phase low temperature fluorination.

MS-, NMR-, IR-spectra and elementary analyses are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

S-fluorierte Perhalo-1,3-dithietane konnten durch Anwendung der Flüssigphasen-Tieftemperaturfluorierung erhalten werden:

1,1,2,2,4,4-Hexafluoro-1,3-dithietan (2),

1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluoro-1,3-dithietan (3),

1,1-Dioxo-2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,3-dithietan (5),

1,1-Difluoro-3,3-dioxo-2,2,4,4-tetrachloro-1,3-dithietan (7).

MS-, NMR- und IR-Spektren sowie Elementaranalysen werden angegeben.

EINLEITUNG

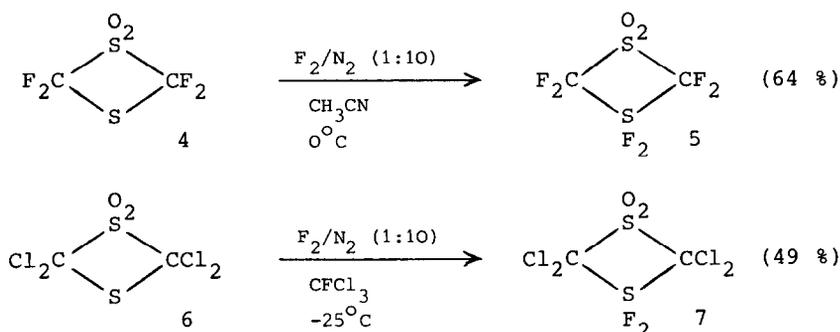
Im Rahmen unserer Oxidationsreaktionen an halogenierten 1,3-Dithietanen [1] verwendeten wir nunmehr auch elementares



Die Addition von einem Molekül Fluor an 1 erfolgte bereits bei  $-45^{\circ}$ . Das Produkt 2 fiel unter diesen Bedingungen aus dem Lösungsmittel  $\text{CFCl}_3$  aus und entzog sich so einer weiteren Fluorierung. Durch Tieftemperaturfiltration und Umsublimieren in eine auf  $-78^{\circ}$  gekühlte Falle konnte 2 von in geringer Menge mitgebildetem 3 befreit werden.

Zur gezielten Synthese von 3 mußte unter energischeren Bedingungen gearbeitet werden. Die Reaktion wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführt: bis zur Bildung von 2 wurde bei  $-45^{\circ}$  gearbeitet, anschließend bei  $0^{\circ}$ . Das Produkt wurde nach einer Tieftemperaturfiltration durch Sublimation gereinigt.

Die oxidative Fluorierung des 1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetrafluor-1,3-dithietans (4) zum 1,1-Dioxo-2,2,3,3,4,4-hexafluor-1,3-dithietan (5) mußte bei  $0^{\circ}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführt werden, da der Angriff des Fluors durch die Sulfongruppe erschwert wird. 5 konnte wegen seiner relativ hohen Stabilität durch Einengen im Vakuum und anschließende Sublimation leicht rein erhalten werden.



1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetrachlor-1,3-dithietan (6) addiert leichter Fluor als 4, was auf die geringere Elektronegativität des Chlors zurückzuführen ist. Bei  $-25^{\circ}$  wurde das 1,1-Difluor-3,3-dioxo-2,2,4,4-tetrachlor-1,3-dithietan (7) gebildet, fiel in kristalliner Form analysenrein aus dem Lösungsmittel  $\text{CFCl}_3$  aus und konnte durch Tieftemperaturfiltration sowie Trocknen im Vakuum isoliert werden.

## Eigenschaften

Die beschriebenen Verbindungen sind weiße Feststoffe. Aufgrund ihrer Hydrolyse- bzw. Glasempfindlichkeit müssen sie in Teflongefäßen aufbewahrt werden. 2 und insbesondere 7 sind thermolabil. Letzteres sollte bei  $-78^{\circ}$  gelagert werden, da es sich schon bei Raumtemperatur merklich zersetzt.

## Spektren

In Tabelle 1 sind die massenspektroskopischen Daten aufgeführt, Tabelle 2 enthält die Infrarotspektren, Tabelle 3 die  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren. Die Verbindungen 2 und 3 sind im Massenspektrum anhand ihres  $\text{M}^+$ -Peaks und des Fragmentierungsverhaltens identifizierbar; die Verbindungen 5 und 7 zeigen als höchste Masse einen  $\text{M}^+-19$  Peak und können durch wichtige Schlüsselfragmente belegt werden.

Die Lage der S-F Streckschwingungen konnte durch Vergleich der Infrarotspektren mit den Spektren der Edukte bzw. Hydrolyseprodukte ermittelt werden:  $668\text{ cm}^{-1}$  (2),  $628\text{ cm}^{-1}$  (3),  $615\text{ cm}^{-1}$  (5),  $591\text{ cm}^{-1}$  (7). Für offenkettige, perfluorierte Difluorsulfurane wurden  $675\text{ cm}^{-1}$  angegeben [7].

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigen die Verbindungen 2 und 3 jeweils ein Pentett im S-F-Bereich und ein Triplet bzw. Pentett im C-F-Bereich; weitere Feinstrukturen sind nicht zu beobachten. Daraus ergibt sich eine axiale Stellung der Fluoratome am Schwefel bezüglich der Ringebene und des freien Elektronenpaares. Weiterhin muß zum Verständnis der überraschenden Einfachheit dieser Spektren angenommen werden, daß die Kopplungskonstante zweier vicinaler Fluoratome unabhängig davon ist, auf welcher Seite der Ringebene diese stehen. Andererseits müßte eine axial-äquatoriale Stellung der Fluoratome eine starke geminale Kopplung zur Folge haben; ein schneller intermolekularer Fluoraustausch würde alle Kopplungen aufheben. Eine Pseudorotation am Schwefel, wie sie auch in der Literatur diskutiert wird [4], erscheint aufgrund von Tieftemperaturmessungen der Verbindung 2 in Aceton unwahrscheinlich. Im Temperaturbereich von  $+30^{\circ}$  bis  $-75^{\circ}$  war keine signifikante Änderung des Spektrums zu beobachten.

Während das Singulett, das die Verbindung 7 im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt, ebenfalls auf eine axiale Stellung der Fluoratome hindeutet, ist das Spektrum von 5 derart komplex, daß eine Aussage nur anhand einer Röntgenstrukturanalyse getroffen werden konnte [8]. Demnach besitzt das Molekül  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Die beiden Fluoratome am Schwefel sind axial angeordnet und werden durch das freie Elektronenpaar in eine Lage über der Ringebene gedrängt. Die wichtigsten Moleküldaten lauten:

S-C-S: $94^\circ$	F-C-F: $109-110^\circ$ ; $0.130-0.131\text{ nm}$
C-(SO <sub>2</sub> )-C: $86^\circ$ ; $0.188-0.189\text{ nm}$	O-S-O: $125^\circ$ ; $0.141-0.142\text{ nm}$
C-(SF <sub>2</sub> )-C: $85^\circ$ ; $0.190\text{ nm}$	F-S-F: $189^\circ$ ; $0.170-0.171\text{ nm}$

#### EXPERIMENTELLES

Infrarotspektren: Perkin-Elmer 457; Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter; Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , gegen Polystyrol geeicht. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: Jeol C-60 HL,  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel,  $\text{CFCl}_3$  ext. Standard,  $\delta$ -Werte (ppm) mit negativem Vorzeichen bei hohem Feld. - Massenspektren (70 eV): VG 7070. - Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. - Die Edukte 1 [9], 4 [1b] und 6 [1a] wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert.

#### Allgemeine Arbeitstechnik

Elementares Fluor wurde mit der von Schmeißer, Naumann et al. [5] veröffentlichten Apparatur mit trockenem Stickstoff auf 5 - 20 % bei einem maximalen Gesamtstrom von 100 ml/min verdünnt. Als Reaktionsgefäß wurde entweder ein 100 ml Glas Kolben mit einem Einleitungsrohr aus Teflon oder eine kühlbare Umkehrnutsche verwendet. Die mittels eines Umlaufkühlers auf die gewünschte Temperatur gebrachte Umkehrnutsche war unten mit einem Einhalskolben versehen, so daß ein schwacher Strom trockenen Stickstoffs durch die Glasfritte gedrückt werden konnte, der das Durchlaufen der zu fluorierenden Lösung durch die Fritte verhinderte und gleichzeitig für eine intensive Durchmischung sorgte. Das Fluorgemisch wurde über

Tabelle 1.

## Massenspektren

---

$C_2F_6S_2$ :	202 $C_2F_6S_2$ (17), 183 $C_2F_5S_2$ (19), 151 $C_2F_5S$ (34), 133 $CF_3S_2$ (24), 132 $C_2F_4S$ (4), 120 $CF_4S$ (6), 114 $CF_2S_2$ (25), 101 $CF_3S$ (38), 95 $CFS_2$ (9), 83 $FS_2$ (2), 82 $CF_2S$ (27), 70 $F_2S$ (5), 69 $CF_3$ (100), 64 $S_2$ (28), 63 $CFS$ (34), 51 $FS$ (8), 50 $CF_2$ (6), 44 $CS$ (2), 32 $S$ (23), 31 $CF$ (9).
$C_2F_8S_2$ :	240 $C_2F_8S_2$ (0.1), 221 $C_2F_7S_2$ (2.7), 190 $C_2F_6S_2$ (2), 151 $C_2F_5S$ (0.4), 132 $C_2F_4S$ (0.6), 120 $CF_4S$ (14), 101 $CF_3S$ (100), 89 $F_3S$ (2), 83 $FS_2$ (2), 82 $CF_2S$ (10), 70 $F_2S$ (40), 69 $CF_3$ (41), 63 $CFS$ (9), 51 $FS$ (11.5), 50 $CF_2$ (7.4), 44 $CS$ (2), 32 $S$ (5), 31 $CF$ (11).
$C_2F_6O_2S_2$ :	215 $C_2F_5O_2S_2$ (5), 120 $CF_4S$ (18), 101 $CF_3S$ (100), 100 $C_2F_4$ (15), 82 $CF_2S$ (23), 70 $F_2S$ (77), 69 $CF_3$ (65), 67 $FOS$ (1), 64 $S_2$ , $O_2S$ (5), 63 $CFS$ (11), 51 $FS$ (14), 50 $CF_2$ (9), 48 $OS$ (19), 44 $CS$ (2), 32 $S$ (4), 31 $CF$ (11).
$C_2Cl_4F_2O_2S_2$ :	279 $C_2Cl_4FO_2S_2$ (8), 263 $C_2Cl_3F_2O_2S_2$ (1), 225 $C_2Cl_3O_2S_2$ (5), 196 $C_2Cl_4S$ (7), 180 $C_2Cl_3FS$ (1), 164 $C_2Cl_4$ (31), 152 $CCl_2F_2S$ (7), 148 $C_2Cl_3F$ (6), 133 $CCl_2FS$ (100), 130 $C_2Cl_2OS$ (19), 129 $C_2Cl_3$ (5), 117 $CCl_3$ (16), 114 $CCl_2S$ (21), 101 $CCl_2F$ (26), 98 $CClFS$ (10), 82 $CCl_2$ (77), 79 $CClS$ (81), 67 $FOS$ (5), 64 $S_2$ , $O_2S$ (10), 63 $CClO$ (22), 60 $COS$ (3), 51 $FS$ (3), 48 $OS$ (12), 47 $CCl$ (32), 44 $CS$ (8), 35 $Cl$ (7), 32 $S$ (3), 31 $CF$ (5).

---

einen Kühlfallenaufsatz eingeleitet. Nach dem Ende der Reaktion wurde das restliche Fluor ausgetrieben und das Produkt bei möglichst tiefer Temperatur abgesaugt. Nach dem Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel wurde es in einen Teflonkolben umgefüllt und aufgearbeitet. Die nach dieser Methode hergestellten Verbindungen überstanden den Kontakt mit der Glasfritte nur im gekühlten Zustand.

Tabelle 2.  
Infrarotspektren

---

$C_2F_6S_2$ (Gas):	1204 (m), 1118 (s), 928 (w), 668 (m), 539 (vw).
$C_2F_8S_2$ (Nujol):	1298 (s), 1290 (s), 1178 (s), 1143 (s), 1108 (w), 877 (m), 864 (w), 663 (sh), 654 (sh), 628 (s), 520 (m), 480 (w), 446 (m), 410 (m).
$C_2F_6O_2S_2$ (KBr):	1412 (vs), 1397 (sh), 1268 (s), 1246 (w), 1189 (sh), 1171 (vs), 1156 (sh), 876 (sh), 857 (s), 775 (s), 615 (vs), 575 (w), 540 (vs), 526 (sh), 456 (vs), 440 (sh), 323 (m).
$C_2Cl_4F_2O_2S_2$ (Nujol):	1389 (s), 1181 (s), 912 (s), 822 (m), 688 (w), 591 (s), 569 (s), 542 (s), 512 (sh), 499 (m), 439 (m).

---

Tabelle 3.  
 $^{19}F$ -NMR Spektren

---

	$CF_2$ (ppm)	$SF_2$ (ppm)	Kopplungskon- stante (Hz)
$C_2F_6S_2$ :	-71 (Triplet)	+15 (Pentett)	21
$C_2F_8S_2$ :	-89 (Pentett)	+24 (Pentett)	26
$C_2F_6O_2S_2$ :	-83 (Multiplett)	-14 (Multiplett)	-
$C_2Cl_4F_2O_2S_2$ :	-	+41 (Singulett)	-

---

1,1,2,2,4,4-Hexafluor-1,3-dithietan (2)

20 g 1 (0.12 mol) wurden in 200 ml trockenem  $CFCl_3$  gelöst und bei  $-45^\circ$  in einer gekühlten Umkehrnutsche mit 0.19 mol Fluor einer Konzentration von 20 % fluoriert. Das ausgefallene

Produkt wurde abgesaugt, mit  $\text{CFCl}_3$  gewaschen, unter Argon in einen Teflonkolben übergeführt, von dort bei Raumtemperatur in eine silylierte Kühlfalle von  $-78^\circ$  kondensiert (dynamisches Vakuum) und möglichst bald unter Argon in ein Teflongefäß umgefüllt (11.6 g; 47 %).

$\text{C}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (202.1)	Ber.	C 11.88	F 56.39	S 31.72
	Gef.	C 11.96	F 56.7	S 31.76

1,1,2,2,3,3,4,4-Oktafluor-1,3-dithietan (3)

20 g 1 (0.12 mol) wurden in 250 ml absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und in einer kühlbaren Umkehrnutsche mit 0.48 mol Fluor einer Konzentration von 20 % fluoriert. Ein Drittel des Fluors wurde bei  $-45^\circ$  eingeleitet, der Rest bei  $0^\circ$ . Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CFCl}_3$  bei  $-45^\circ$  gewaschen, in einen Teflonkolben überführt und unter Evakuieren aufgetaut. Eine Sublimation in silylierten Glasgeräten bei  $65^\circ/10^{-2}$  mbar ergab 15.5 g (53 %).

$\text{C}_2\text{F}_8\text{S}_2$ (240.1)	Ber.	C 10.00	F 63.29	S 26.71
	Gef.	C 9.63	F 64.0	S 26.74

1,1-Dioxo-2,2,3,3,4,4-hexafluor-1,3-dithietan (5)

5 g 4 (0.025 mol) wurden in 65 ml absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und in einem 100 ml Kolben mit Tefloneinleitungsrohr bei  $0^\circ$  bis zum Auftreten größerer Mengen Fluors im Gasableitungsrohr fluoriert. Es wurden etwa 0.04 mol Fluor einer Konzentration von 10 % verbraucht. Nach Austreiben des Fluors mit trockenem Stickstoff, Einengen im Vakuum und zweimaliger Sublimation bei  $40^\circ/10^{-3}$  mbar wurden 3.8 g (64 %) Produkt erhalten. FP =  $196^\circ$  (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ , abgeschmolzene Kapillare, Zersetzung).

$\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (234.1)	Ber.	C 10.26	F 48.68	S 27.39
	Gef.	C 10.19	F 48.8	S 27.47

1,1-Difluor-3,3-dioxo-2,2,4,4-tetrachlor-1,3-dithietan (7)

5 g 6 (0.019 mol) wurden in 230 ml trockenem  $\text{CFCl}_3$  gelöst und bei  $-25^\circ$  in einer gekühlten Umkehrnutsche mit 0.036 mol Fluor einer Konzentration von 20 % fluoriert. Das ausgefallene Produkt wurde bei  $-30^\circ$  abgesaugt, mit trockenem  $\text{CFCl}_3$  gründlich nachgewaschen, in einen Teflonkolben überführt und unter Evakuieren aufgetaut: 2.8 g (49 %).

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (300.0) Ber. C 8.01 Cl 47.28 F 12.67 S 21.38  
Gef. C 7.98 Cl 47.24 F 12.3 S 21.31

## DANKSAGUNG

Herrn Prof. D. Naumann (Univ. Dortmund) und Mitarbeitern danken wir für Hilfe beim Bau und Betrieb der Fluorierungsapparatur, Herrn Dr. H. Pritzkow (Univ. Heidelberg) für die Röntgenstrukturanalyse und Herrn Dr. R. Geist für die Massenspektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit dankenswerterweise mit Sachmitteln.

## LITERATUR

- 1 a) R. Seelinger, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 223,  
b) M. Eschwey, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1623,  
c) A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 117 (1984) im Druck.
- 2 R. Marat, A. Janzen, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3031.
- 3 T. Abe, J. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* 3 (1973/74) 17.
- 4 D. Denny, D. Denny, Y. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4064.
- 5 M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* 101 (1960) 4214.
- 6 D. Schomburg, Q. Mir, J. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 406.
- 7 D. Sauer, J. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* 1 (1971/72) 1.
- 8 H. Pritzkow, *Veröff. in Vorbereitung.*
- 9 W. Middleton, E. Howard, W. Sharkey, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1375.