

Received: December 1, 1988; accepted: March 1, 1989

OXIDATIVE FLUORIERUNG PERHALOGENIERTER 1,3-DITHIETANE

R. HENN, W. SUNDERMEYER*, M. WITZ und H. PRITZKOW

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

SUMMARY

2-Chloro-1,1,2,3,3,4,4,-heptafluoro-1,3-dithietane (7b),
2,4-dichloro-1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1,3-dithietane (7c),
2-chloro-1,1,2,4,4-pentafluoro-3,3-dioxo-1,3-dithietane (9b),
2,4-dichloro-1,1,2,4-tetrafluoro-3,3-dioxo-1,3-dithietane
(9c), and 1,1,2,2,4,4-hexafluoro-3-oxo-1,3-dithietane (14)
were synthesized by liquid-phase/low-temperature fluorination
or with xenon difluoride. They were characterized by elemental
analysis, MS-, NMR- and IR-spectroscopy. New syntheses of
2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dioxo-1,3-dithietane (12) and
1,1,2,2,4,4-hexafluoro-3,3-dioxo-1,3-dithietane (3) are
reported.

ZUSAMMENFASSUNG

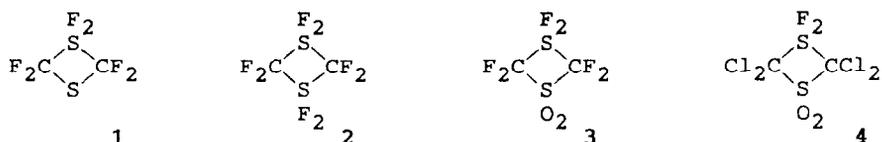
2-Chlor-1,1,2,3,3,4,4,-heptafluor-1,3-dithietan (7b),
2,4-Dichlor-1,1,2,3,3,4-hexafluor-1,3-dithietan (7c),
2-Chlor-1,1,2,4,4-pentafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan (9b),
2,4-Dichlor-1,1,2,4-tetrafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan (9c),
und 1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3-oxo-1,3-dithietan (14)
wurden mittels Flüssigphasen-Tieftemperaturfluorierung bzw. Xe-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53704, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

nondifluorid synthetisiert und durch Elementaranalysen, MS-, NMR- sowie IR-Spektren charakterisiert. Weiterhin werden neue Synthesen des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dioxo-1,3-dithietans (12) und des 1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietans (3) beschrieben.

EINLEITUNG

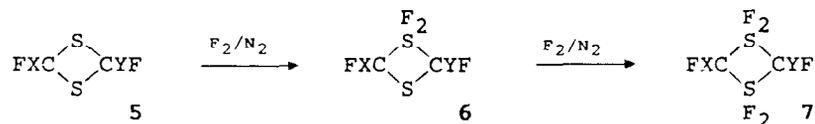
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Oxidationsreaktionen an 1,3-Dithietanen [1-7] haben wir bereits über die Verbindungen 1-4 berichtet [7]. Sie wurden durch schonende Direktfluorierung

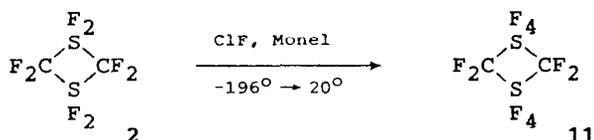


nach der Methode von Schmeißer, Naumann et al. [8] hergestellt. Hierbei fluoriert man das Substrat in einem inerten Lösungsmittel mit N_2 -verdünntem F_2 . Diese Methode begünstigt im Gegensatz zu anderen Arbeitstechniken die erwünschte oxidative Fluorierung der Schwefelatome. Da die Produkte während der Reaktion aus dem Lösungsmittel ausfallen, sind sie vor weiterer Fluorierung weitgehend geschützt und können mittels Tieftemperaturfiltration isoliert werden. Eine allgemeine Arbeitstechnik wird in [7] beschrieben.

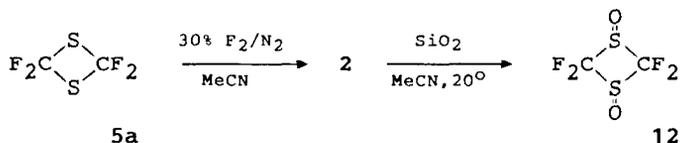
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Addition eines F_2 -Moleküls an 1,3-Dithietan ist umso schwieriger, je größer die Summe der Elektronegativitäten aller Substituenten ist, d.h. je kleiner die Elektronendichte an dem (den) verbleibenden Schwefelatome(n) ist. Gleichzeitig steigt die Stabilität der gebildeten Produkte gegenüber Zersetzung, Hydrolyse und weiterer Fluorierung.



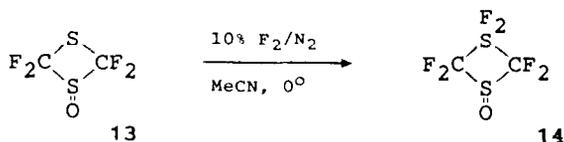


Alle hier beschriebenen S-fluorierten 1,3-Dithietane konnten mittels MeOH oder SiO₂ hydrolysiert werden (-SF₂- → -SO-). Die Hydrolyseprodukte wurden anhand ihrer bekannten IR- oder ¹⁹F-NMR-Spektren als die erwarteten, von uns früher dargestellten S-Oxide identifiziert. Die Hydrolyse von **2** ergab das trans-Isomere des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dioxo-1,3-dithietans (**12**) in 35 % Ausbeute neben geringen Mengen des cis-Isomeren. **2** brauchte zu diesem Zweck nicht isoliert zu werden.

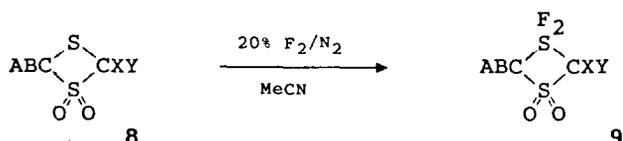


Diese Synthese ist der bisherigen Methode (Oxidation mit Per-säuren [2]) überlegen. **12** wurde mittels Vakuumpyrolyse zum Difluorsulfid F₂C=S=O gespalten, welches über die Ar-Matrix-Isolierung IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte [10].

1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3-oxo-1,3-dithietan (**14**) konnte als einziger Vertreter seiner Substanzklasse isoliert werden, jedoch nur mit 24 % Ausbeute. Auf Grund der zahlreichen elektronenziehenden Substituenten ist **14** zwar relativ stabil, doch scheint auch die SO-Gruppe in **13** oder **14**, wie auch bei der Fluorierung von **12** beobachtet wurde, weiter fluoriert zu werden. Dies führt zur SOF₂-Bildung und Zerfall des Moleküls. Deshalb wurde die Fluorierung nur bis zu einem Umsatz von etwa 60 % betrieben.



1,1-Difluor-3,3-dioxo-1,3-dithietane mit der allgemeinen Formel 9 sind die stabilsten der hier beschriebenen Verbindungen. 2,2,4,4-Tetrachlor-1,1-difluor-3,3,dioxo-1,3-dithietan (4) [7], das labilste Produkt dieser Reihe, ist bislang der einzige Vertreter der S-fluorierten Tetrachlor-1,3-dithietane. Offensichtlich können die beiden Sauerstoffatome am Schwefelatom 3 einen Mangel an Elektronegativität an den Kohlenstoffatomen 2 und 4 wettmachen und den Zerfall von 4 verhindern. Mit zunehmendem Fluorierungsgrad der Kohlenstoffatome werden die Produkte stabiler und können unter energischeren Reaktionsbedingungen hergestellt werden.

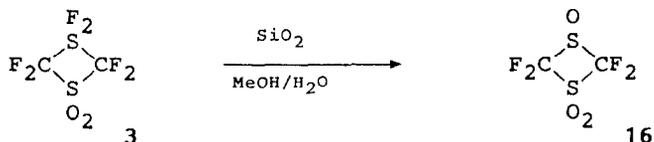


Edukt	Reaktions-Bedingungen	Produkt
8a A = B = X = Y = F	0°, CH ₃ CN, 10 % F ₂	3 (64 %)
8b A = Cl, B = X = Y = F	-10°, CFCl ₃ , 20 % F ₂	9b (64 %)
8c A = X = Cl, B = Y = F	0°, CH ₃ CN, 5 % F ₂	9c (60 %)
8d A = B = X = Y = Cl	-25°, CFCl ₃ , 10 % F ₂	4 (49 %)

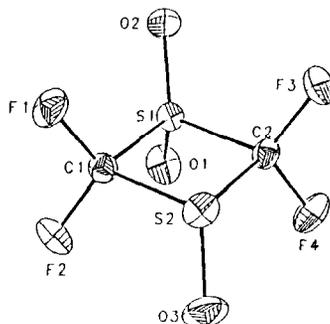
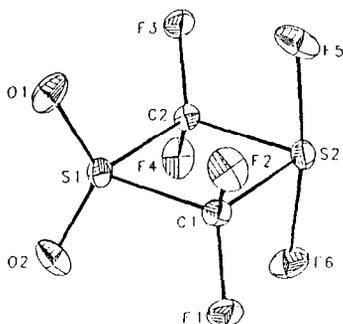
Im Falle des 1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietans (3) [7] und insbesondere des 2,4-Dichlor-1,1,2,4-tetrafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietans (9c), die bei 0° in CH₃CN hergestellt wurden, bereiteten anhaftende Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung. 2-Chlor-1,1,2,4,4-pentafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan (9b) wurde bei -10° in CFCl₃ synthetisiert, bei 3 und 9c stattdessen auf XeF₂ als Fluorierungsmittel ausgewichen. Die Aufarbeitung beschränkte sich hier auf eine Vakuumsublimation der Produkte, welche in außerordentlicher Reinheit, jedoch geringerer Ausbeute anfielen: 3 (59 %), 9c (34 %). 8a kann auch mit ClF im Monelautoklaven zu 3 oxidiert werden [11].

3 wurde durch langsame Vakuumsublimation kristallin erhalten. Über die vorläufigen Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse wurde bereits berichtet [7]. Die Hydrolyse von 3 mit SiO₂ in

einem MeOH/H₂O-Gemisch ergab 2,2,4,4-Tetrafluor-1,1,3-trioxo-1,3-dithietan (16), das durch langsame Sublimation bei Normaldruck in verschlossenen Glasgefäßen kristallisiert werden konnte, und über das wir bereits früher berichten konnten [2].



Da auf Grund spektroskopischer Messungen die Bestimmung der Strukturen unsymmetrisch substituierter 1,3-Dithietane nicht immer eindeutig möglich war, wurden von uns die Röntgen-Strukturanalysen von 3 und 16 durchgeführt.



Molekülstruktur von 3

Ausgewählte gemittelte Abstände (Å) und Winkel(Grad)

S1-C1(2)	1.882(2)
S2-C1(2)	1.894(2)
S2-F5(6)	1.700(2)
S1-O1(2)	1.413(2)

F5-S2-F6	171.0(1)
C1-S1-C2	85.9(1)
C1-S2-C2	85.2(1)
S1-C1(2)-S2	94.5(1)

Molekülstruktur von 16

S1-O1(2)	1.416(2)
S1-C1(2)	1.844(2)
S2-O3	1.470(3)
S2-C1(2)	1.893(3)

C1-S1-C2	83.6(1)
C1-S2-C2	81.1(2)
S1-C1(2)	97.6(2)

Das Molekül von 3 hat nahezu C_{2v}-Symmetrie. Der Ring ist planar (max. Abweichung der Ringatome 0.001 Å) und die übrigen Atome sind paarweise spiegelsymmetrisch zu der Ringebene angeordnet. Senkrecht dazu verläuft eine weitere Spiegelebene durch

S1, S2, O1, O2, F5 und F6 (max. Abweichung 0.003 Å). Die C-Atome liegen mit ihren Substituenten ebenfalls in einer Ebene (max. Abweichung 0.005 Å) senkrecht zu den beiden anderen.

Das Atom S2 ist trigonal bipyramidal koordiniert, mit den Kohlenstoffatomen und dem freien Elektronenpaar in der äquatorialen Position. Die Fluoratome sind leicht aus der axialen Lage verschoben, weg vom freien Elektronenpaar zum Ringmittelpunkt hin. Eine ähnliche Anordnung wurde im F-1,1-dibutoxy-1,3-dithietan gefunden [14].

Der Ring in **16** ist ebenfalls planar (max. Abweichung 0.002 Å). Das Molekül hat angenähert C_s -Symmetrie. Wegen der nicht symmetrischen Substitution an S2 läßt sich nur eine Spiegelebene (senkrecht zur Ringebene) durch S1, S2, O1, O2 und O3 (max. Abweichung 0.008 Å) legen. Senkrecht zu diesen beiden Ebenen verläuft die Ebene durch die Kohlenstoffatome mit ihren Substituenten.

Die Abstände und Winkel in beiden Verbindungen stimmen mit den Werten der wenigen bisher bekannt gewordenen Strukturen von 1,3-Dithietanen im allgemeinen überein [6, 14-17]. Die Ringwinkel am Kohlenstoff (92° - 101°) sind immer größer als am Schwefel (77° - 89°). Dabei sind in SO-Gruppen wie in **16** die Ringwinkel am Schwefel kleiner (79° - 82°) als in SO_2 -Gruppen oder an Schwefelatomen ohne Substituenten. - Die Länge der S-C Abstände hängt von der unterschiedlichen Substitution am Schwefel ab: die S1-C Bindungen in **3** und **16** (SO_2 -Gruppe) sind kürzer als S2-C in **3** (SF_2 -Gruppe) und in **16** (SO-Gruppe). Der S-O Abstand in der SO-Gruppe von **16** ist, wie auch bei ähnlichen Strukturen [6, 14; (1.46-1.48 Å)], länger als in SO_2 -Gruppen (1.40-1.43 Å).

EXPERIMENTELLES

IR: Perkin-Elmer 457; Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter; Wellenzahlen (cm^{-1}), gegen Polystyrol geeicht.- NMR: Jeol C-60-HL und FX-90-Q (mit Spinsimulationsprogramm FASN 07-800410); LM = $(CD_3)_2CO$ mit $CFCl_3$ als intern. Standard, δ -Werte in ppm (neg. bei hohem Feld).- Massenspektren: VG 7070 (70 eV).- Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.- Die Edukte

5a [12], 5b [12], 5c [5], 8a [2], 8b [13], 8c [5] und 13 [2] wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Eine allgemeine Vorschrift zur Tieftemperaturfluorierung wird in [7] beschrieben.

2-Chlor-1,1,2,3,3,4,4-heptafluor-1,3-dithietan (7b)

10 g (55 mmol) 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (5b) in 150 ml abs. CH_3CN wurden in einer kühlbaren Umkehrnutsche fluoriert (zunächst -45° , 10-15 % F_2 in N_2 , Gasstrom 55-60 ml/min.) Bei beginnender Kristallabscheidung (2-Chlor-1,1,2,4,4-pentafluor-1,3-dithietan) wurde die Temperatur allmählich auf -15° erhöht, und bis zum Ende der F_2 -Absorption fluoriert. Die Lösung wurde wieder auf -45° gebracht, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, zweimal mit kaltem CFCl_3 gewaschen, und im dyn. Vak. sublimiert (silylierter Glassublimator). Ausbeute: 6.8 g (48 %).

$\text{C}_2\text{ClF}_7\text{S}_2$	Ber.	C 9.63	Cl 13.82	F 51.83	S 24.99
	Gef.	C 9.25	Cl 13.80	F 50.6	S 24.74

IR (Nujol): 1280 (vs), 1244 (m), 1233 (m), 1193 (vs), 1170 (vs,br), 940 (sh), 914 (vs), 896 (s), 875 (sh), 851 (m), 840 (sh), 720 (w), 670-625 (vs,br), 536 (m), 527 (s), 519 (s), 461 (m), 427 (s), 390 (vs).

MS: [M= 256, 0%], 237 (3.5 %), $\text{C}_2\text{ClF}_6\text{S}_2$, 187 (0.5) CClF_4S_2 , 167(1.1) $\text{C}_2\text{ClF}_4\text{S}$, 148 (0.7) $\text{C}_2\text{ClF}_3\text{S}$, 136 (5.4) CClF_3S , 120 (6.2) CF_4S , 117 (83.4) CClF_2S , 101 (100) CF_3S , 98 (6.4) CClFS , 85 (47.5) CClF_2 , 82 (14.3) CF_2S , 70 (44.4) SF_2 , 69 (36.1) CF_3 , 66 (9.1) CClF , 63 (35) CFS , 51 (19.7) SF .

^{19}F -NMR: 38.3(M), 36.2(M), 34.8(M), 32.0(M), -77.7(M), -85.5(M).

2,4-Dichlor-1,1,2,3,3,4-hexafluor-1,3-dithietan (7c)

15 g (76 mmol) 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (5c) (cis-trans-Isomerenmisch) in 200 ml abs. CH_3CN wurden in einer kühlbaren Umkehrnutsche mit 0.6 mol Fluor (20 %) fluoriert. Die Anfangstemperatur von -40° wurde langsam auf -10° gesteigert.

gert, wobei am Ende keine gute F_2 -Absorption mehr gegeben war. Das Präzipitat wurde bei -45° abgesaugt, mit abs. Aceton und $CFCl_3$ gewaschen, unter Argon in einen Teflonkolben überführt und im Ölpumpenvakuum aufgetaut. Sublimation im silylierten Glassublimator ($60^\circ/10^{-3}$ mbar) ergab 6.1 g (29 %) sehr hydrolyse- und glasempfindliches Produkt, das in Teflongefäßen unter Feuchtigkeitsausschluß bei -78° unbegrenzt lagerbar ist.

$C_2Cl_2F_6S_2$	Ber.	C 8.80	Cl 25.97	F 41.75	S 23.49
	Gef.	C 8.69	Cl 25.84	F 41.9	S 23.72

IR war nicht möglich, da die Substanz mit allen uns zur Verfügung stehenden Materialien reagierte.

MS: 253 (4 %) $C_2Cl_2F_5S_2$, 183 (4) $C_2Cl_2F_3S$, 167 (1) C_2ClF_4S , 164 (1) $C_2Cl_2F_2S$, 152 (1) CCl_2F_2S , 136 (16) $CClF_3S$, 117 (100) $CClF_2S$, 114 (7) CCl_2S , 101 (12) CF_3S/CCl_2F , 98 (12) $CClFS$, 85 (65) $CClF_2$, 82 (10) CF_2S , 79 (9) $CClS$, 70 (16) F_2S , 66 (17) $CClF$, 63 (35) CFS , 51 (20) FS , 47 (8) CCl , 44 (5) CS , 32 (11) S , 31 (14) CF .

^{19}F -NMR:

Cis-Isomeres: Spinsystem $AA'BB'XX'$. Es wurde keine vollständige Spektrenanalyse durchgeführt. Der $AA'BB'$ -Teil wird in "j(AB)" pauschalisiert. $\delta(A/A') = 52.1$, $\delta(B/B') = 46.1$, $\delta(X/X') = -72.8$, "j(AB)" = 180 Hz, j(AX) = 13.7 Hz, j(BX) = 43.8 Hz.

Trans-Isomeres: Spinsystem $AA'A''A'''XX'$. Es sind lediglich zwei Kopplungen zwischen dem A- und dem X-Teil beobachtbar, die nicht weiter zugeordnet werden können. $\delta(A) = 50.0$, $\delta(X/X') = -73.4$, j(1) = 27 Hz, j(2) = 29 Hz.

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dioxo-1,3-dithietan (12)

40 g (0.24 mol) 2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dithietan (5a) in 400 ml abs. CH_3CN wurden in einem 500 ml-Kolben mit Tefloneinleitungsrohr mit 0.89 mol Fluor (30 %) fluoriert. Die Anfangstemperatur von -40° wurde langsam auf 0° gesteigert. Nach Spülen mit N_2 wurden 15 g Silicagel (0.25 mol) zugesetzt und mehrere Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren, Einengen im Vakuum, Waschen mit kaltem Aceton, Sublimieren ($50^\circ/10^{-3}$ mbar) und Um-

kristallisieren aus Aceton wurden 16.7 g (35 %) Produkt erhalten. Reinweiße Kristallschuppen. Die Spektren stimmten mit den für das trans-Isomere veröffentlichten Daten [2] überein.

1,1,2,2,4,4-Hexafluor-3-oxo-1,3-dithietan (14)

12 g (67 mmol) 2,2,4,4-Tetrafluor-1-oxo-1,3-dithietan (13) in 75 ml abs. CH_3CN wurden in einem 100 ml-Kolben mit Tefloneinleitungsrohr bei 0° mit 96 mmol Fluor (10 %) fluoriert, bis das Verhältnis von Produkt zu Edukt nach ^{19}F -NMR etwa 3:2 betrug. Nach Spülen mit trockenem N_2 , Einengen im Wasserstrahlvakuum, Waschen mit trockenem CFCl_3 und vorsichtigem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt dynamisch in eine silylierte Kühlfalle kondensiert. Sublimation im silylierten Glassublimator (60° /statisches Vakuum) ergab 3.5 g (24 %) Produkt, das in Teflongefäßen bei -78° unbegrenzt lagerbar ist.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{OS}_2$	Ber.	C 11.01	F 52.26	S 29.40
	Gef.	C 10.84	F 51.8	S 29.20

IR (Nujol): 1254 (s), 1220 (s), 1138 (vs/breit), 1111 (sh), 874 (m), 84 (w), 664 (sh), 652 (s), 568 (m), 482 (m), 400 (m).

MS: 218 (14 %) M^+ , 199 (1.3) $\text{C}_2\text{F}_5\text{OS}_2$, 168 (0.6) CF_4OS_2 , 120 (0.7) CF_4S , 101 (100) CF_3S , 98 (17) CF_2OS , 82 (13) CF_2S , 70 (29) F_2S , 69 (23) CF_3 , 63 (15) CFS , 51 (18) FS , 50 (15) CF_2 , 48 (31) OS , 32 (50) S , 31 (14) CF .

^{19}F -NMR: Spinsystem $\text{ABXX}'\text{YY}'$. Versuchsweise Zuordnung anhand einer Spinsimulation: $\delta(\text{A}) = -11.07$, $\delta(\text{B}) = -16.30$, $\delta(\text{X}/\text{X}') = -89.75$, $\delta(\text{Y}/\text{Y}') = -98.22$, $j(\text{AX}/\text{AX}') = 42.4$ Hz, $j(\text{BX}/\text{BX}') = 14.8$ Hz, $j(\text{AY}/\text{AY}') = 11.6$ Hz, $j(\text{BY}/\text{BY}') = 12.4$ Hz, $j(\text{XX}') = 1.3$ Hz, $j(\text{YY}') = -2.4$ Hz, $j(\text{XY}/\text{X}'\text{Y}') = 102.4$ Hz, $j(\text{XY}'/\text{X}'\text{Y}) = 4.3$ Hz.

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

Auf 5.0 g (25 mmol) Xenondifluorid in einem 100 ml Bombenrohr (Duranglas) wurden 7.0 g (36 mmol) 2,2,4,4-Tetrafluor-1,1-dioxo-1,3-dithietan (8a) kondensiert. Nach Abschmelzen wurde 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Öffnen bei -196°

wurde das Rohr im Ölpumpenvakuum aufgetaut. Eine anschließende Sublimation ($40^{\circ}/10^{-3}$ mbar) ergab 4.1 g (59 %) Produkt. Reinweißer Feststoff, in Teflongefäßen unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt lagerbar. Die charakteristischen Daten wurden bereits in [7] veröffentlicht.

3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit den Zellparametern $a=b= 10.255(1)$, $c= 12.123(5)$ Å, $V= 1275$ Å³, $Z= 8$, $d_{\text{calc}}= 2.44$ g cm⁻³.

Die Intensitätsmessung wurde mit einem Zweikreisdiffrakometer (Mo K α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $6^{\circ}<2\theta<60^{\circ}$) durchgeführt. Gemessen wurden 1869 Reflexe, nach Mittelung 1107 unabhängige, von denen 21 als unbeobachtet eingestuft wurden ($I<\sigma_I$). Eine rechnerische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{Mo K}\alpha)= 8.8$ cm⁻¹, Kristallgröße $0.37\times 0.54\times 0.73$ mm) wurde durchgeführt. Die Verfeinerung (alle Atome anisotrop, 109 Variable) ergab die folgenden R-Werte: $R= 0.037$ und $R_w= 0.039$ ($w = 1/\sigma_F^2$).

16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a= 5.947(2)$, $b= 12.043(3)$, $c= 8.804(4)$ Å, $\beta= 101.83(4)^{\circ}$, $V= 617.2$ Å³, $Z= 4$, $d_{\text{calc}}= 2.286$ g cm⁻³.

Die Intensitätsmessung wurde mit einem Zweikreisdiffraktometer (Mo K α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $6^{\circ}<2\theta<50^{\circ}$) durchgeführt. Gemessen wurden 1086 unabhängige Reflexe, von denen 69 als unbeobachtet eingestuft wurden ($I<\sigma_I$). Eine rechnerische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{Mo K}\alpha)= 8.7$ cm⁻¹, Kristallgröße $0.3\times 0.6\times 0.4$ mm) wurde durchgeführt. Die Verfeinerung (alle Atome anisotrop, 100 Variable) ergab die folgenden R-Werte: $R= 0.039$ und $R_w= 0.058$ ($w = 1/\sigma_F^2$). Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 [18] durchgeführt.

2-Chlor-1,1,2,4,4-pentafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan (9b)

22 g (108 mmol) 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,1-dioxo-1,3-dithietan (8b) in 150 ml abs. CFCl₃ wurden in einem 500 ml-Kolben mit einem weiten Tefloneinleitungsrohr bei -10° fluoriert (10-25 % F₂, Gasstrom 30-55 ml/min). Nach etwa 6 h sank die F₂-Absorption. Nach 30 min. Kühlen auf -78° (Vervollständigung der Fällung) wurden die Kristalle über eine vorgekühlte Umkehrnutsche

abgesaugt, mit kaltem CFCl_3 gewaschen, getrocknet und zweimal sublimiert ($50^\circ/10^{-3}$ mbar): 17.3 g (64 %)

$\text{C}_2\text{ClF}_5\text{O}_2\text{S}_2$:	Ber. C 9.59	Cl 14.15	F 37.92	S 25.59
	Gef. C 9.62	Cl 14.23	F 37.6	S 25.41

IR(KBr): 1408 (s), 1260 (br,s), 1233 (s), 1224 (sh,s), 1155 (br,s), 932 (m), 828 (m), 730 (m), 620 (br,s), 580 (m), 562 (s), 530 (m), 520 (sh), 490 (s), 450 (s), 420 (m), 322 (w).
 MS: [M = 250.0 %], 231 (14.2 %) $\text{C}_2\text{ClF}_4\text{O}_2\text{S}_2$, 136 (16.1) CClF_3S , 135 (2.7) C_2ClF_4 , 117 (75) CClF_2S , 116 (37.1) C_2ClF_3 , 101 (100) CF_3S , 98(14.1) CClFS , 85 (96.6) CClF_2 , 82 (29) CF_2S , 70 (42) SF_2 , 69 (26.1) CF_3 , 66 (32.7) CClF , 63 (35) CFS , 48 (31.2) SO .
 ^{19}F -NMR: Spinsystem ABXYZ. $\delta(\text{A}) = 2$, $\delta(\text{B}) = -1.5$, $\delta(\text{X}) = -75.6$, $\delta(\text{Y}) = -76.8$, $\delta(\text{Z}) = -79.4$; $j(\text{AB}) = 84.3$ Hz, $j(\text{AX}) = 10.7$ Hz, $j(\text{AY}) = 2$ Hz, $j(\text{AZ}) = 31.5$ Hz, $j(\text{BX}) = 46$ Hz, $j(\text{BY}) = 36.6$ Hz, $j(\text{BZ}) = 6$ Hz, $j(\text{XY}) = 0.6$ Hz, $j(\text{YZ}) = 82.3$ Hz, $j(\text{XZ}) = 1$ Hz.

2,4-Dichlor-1,1,2,4-tetrafluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan (9c)

a) 2.0 g (8.7 mmol) 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,1-dioxo-1,3-dithietan (8c, cis/trans-Isomerengemisch) in 20 ml abs. CH_3CN wurden in einem 50 ml Kolben mit Tefloneinleitungsrohr bei 0° fluoriert (5 % F_2). Nach dem Ende der F_2 -Absorption wurde mit trockenem N_2 gespült, im Vakuum eingeengt und zweimal sublimiert ($40^\circ/10^{-3}$ mbar): 1.4 g (60 %) Produkt (gelblicher Feststoff).

b) Zu 5.0 g (22 mmol) 8c wurden in einem 100 ml Bombenrohr rasch 3.4 g (22 mmol) Xenondifluorid gegeben. Das Bombenrohr wurde bei -196° evakuiert und abgeschmolzen. Nach zwei Tagen Schütteln bei Raumtemperatur wurde das Rohr bei -196° geöffnet und der Inhalt im Ölpumpenvakuum aufgetaut. Zweimalige Sublimation ($45^\circ/10^{-3}$ mbar) ergab 2.0 g (34 %) Produkt. Reinweißer Feststoff, schwach hydrolyseempfindlich, in Teflongefäßen unter Feuchtigkeitsausschluß bei -78° unbegrenzt lagerbar.

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$	Ber.	C 9.00	Cl 26.55	F 28.46	S 24.01
	Gef.	C 8.89	Cl 26.51	F 28.2	S 24.05

IR (KBr): 1400 (vs), 1202 (vs), 1151 (vs), 950 (sh), 920 (sh), 908 (s), 766 (w), 699 (m), 610 (vs/breit), 577 (s), 512 (w), 469 (s), 440 (s), 392 (m).

MS: 247 (17) $C_2Cl_2F_3O_2S_2$, 132 (39) $C_2Cl_2F_2$, 117 (100) $CClF_2S$, 101 (10) CCl_2F/CF_3S , 98 (16) $CClFS$, 85 (42) $CClF_2$, 82 (9) CF_2S , 79 (8) $CClS$, 70 (7) F_2S , 66 (22) $CClF$, 64 (7) O_2S , 63 (16) CFS , 51 (6) FS , 48 (8) OS , 47 (10) CCl/CFO , 44 (3) CS , 32 (7) S , 31 (17) CF .

^{19}F -NMR:

Cis-Isomeres: Spinsystem ABXX'. Neben der geminalen Kopplung werden zwei Kopplungen zwischen dem A/B- und dem X-Teil beobachtet. $\delta(A) = 14.4$, $\delta(B) = 6.6$, $\delta(X/X') = -69.6$, $j(AB) = 99$ Hz, $j(AX) = 15$ Hz, $j(BX) = 50$ Hz.

Trans-Isomeres: Spinsystem AA'XX'. Es sind lediglich zwei Kopplungen zwischen dem A- und dem X-Teil beobachtbar, die nicht weiter zugeordnet werden können. $\delta(A/A') = 12.1$, $\delta(X/X') = -71.7$, $j(1) = 11$ Hz, $j(2) = 23$ Hz.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. D. Naumann (Univ. Dortmund) und Mitarbeitern danken wir für Hilfe beim Bau und Betrieb der Fluorierungsapparatur 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 R. Seelinger, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 223.
- 2 M. Eschwey, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1623.
- 3 A. Elsässer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118** (1985) 116.
- 4 R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1415.
- 5 U. Rheude, R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2852.

- 6 R. Henn, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, Chem. Ber. 120 (1987) 1499.
- 7 W. Sundermeyer, M. Witz, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 359.
- 8 a) M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E Scharf, Chem. Ber. 101 (1968) 4214;
b) D.Naumann, Fluor und Fluorverbindungen, S.10, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980;
c) Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 1, S.183, Enke Verlag, Stuttgart, 3.Auflage 1975.
- 9 T. Abe, J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. 3 (1973/74) 17.
- 10 W. Sander, R. Henn, W. Sundermeyer, Spectrochim. Acta, Part A 42 (1986) 1281.
- 11 M. Witz, Dissertation, Universität Heidelberg, 1985.
- 12 W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, J. Org. Chem. 30 (1965) 1375.
- 13 **8b** wurde aus **5b** analog der Vorschrift für **8c** (Referenz [7]) hergestellt: R. Henn, Dissertation, Universität Heidelberg, 1986.
- 14 D. Schomburg, Q.-C. Mir, J.M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 406.
- 15 B. Balbach, K. Weidenhammer, M.L. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1981.
- 16 B. Krebs, H. Beyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 365 (1969) 199.
- 17 E. Block, E.R. Corey, R.E. Penn, T.L. Renken, P.F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 5715.
- 18 G.M. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, 1976, Univ. of Cambridge, England.