



ELSEVIER

Journal of Fluorine Chemistry 69 (1994) 157–162

**JOURNAL OF
FLUORINE
CHEMISTRY**

Zur Synthese von Halogenmethandisulfonylfluoriden

Peter Sartori *, Ralf Jüschke

Fachbereich 6 Anorganische Chemie der Universität-GH-Duisburg, Lotharstr. 1, D-47048 Duisburg, Deutschland

Eingegangen den 8. September 1993; akzeptiert den 25. Januar 1994

Abstract

The reaction of methanedisulfonyl fluoride (1) with an *N*-halogenosuccinimide leads to the hitherto unknown dihalogenomethanedisulfonyl fluorides (halogen = chlorine (2b), bromine (2c), iodine (2d)). The hitherto unknown monohalogenomethanedisulfonyl fluorides (halogen = chlorine (3b), bromine (3c), iodine (3d)) can be prepared by the treatment of potassium- (4) and silver-di(fluorosulfonyl)-methanide (5) with the chlorine, bromine and iodine. The related fluorine derivatives were obtained by the electrochemical fluorination of 1 in anhydrous HF. Besides the known difluoromethanedisulfonyl fluoride (2a), the hitherto unknown monofluoromethanedisulfonyl fluoride (3a) could be isolated as a byproduct.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Methandisulfonylfluorid (1) mit *N*-Halogensuccinimiden gelangt man zu den bislang unbekanntem Dihalogenmethandisulfonylfluoriden [Halogen = Chlor (2b), Brom (2c), Iod (2d)]. Die ebenfalls unbekanntem Monohalogenmethandisulfonylfluoride (Halogen = Chlor (3b), Brom (3c), Iod (3d)) sind zugänglich über die Reaktion der Kalium- (4) bzw. Silber-di(fluorsulfonyl)-methanide (5) mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod. Die Fluorderivate des Methandisulfonylfluorides können mittels Elektrofluorierung von 1 in wasserfreiem HF dargestellt werden. Neben dem schon bekannten Difluormethandisulfonylfluorid (2a) konnte erstmals das Monofluormethandisulfonylfluorid (3a) als Nebenprodukt isoliert werden.

Keywords: Synthesis; Halogenomethane disulfonyl fluorides; Electrochemical fluorination; *N*-Halogenosuccinimides; Methanedisulfonyl fluoride; NMR spectroscopy; IR spectroscopy; Mass spectrometry

1. Einleitung

Die Erstdarstellung des Methandisulfonylfluorides (1) erfolgte 1973 durch Althoff und Fild [1]. Das damalige Verfahren umfaßte 5–6 Stufen, so daß das Methandisulfonylfluorid nur schwer zugänglich war. In 1976 entwickelten Fild und Rieck [2] eine sehr einfache Synthese für das Methandisulfonylchlorid (6) aus Essigsäure, Phosphorylchlorid und Chlorsulfonsäure. Das Methandisulfonylfluorid (1) läßt sich dann durch Fluoridierung des Methandisulfonylchlorides (6), z.B. mit Kaliumhydrogendifluorid, in guten Ausbeuten darstellen.

Bei Verbindung 1 handelt es sich um eine C–H-acide-Verbindung, deren Acidität im Bereich starker Brønstedtsäuren liegt [3,4], so daß sich mit den Basen Silberoxid und Kaliumcarbonat die entsprechenden

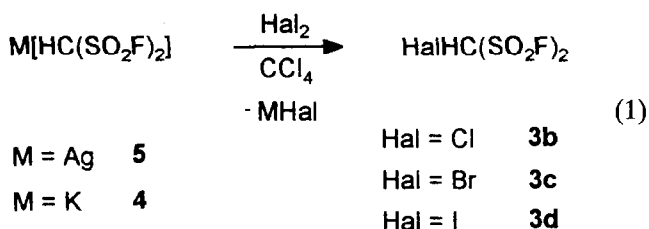
Silber- (5) bzw. Kalium-di(fluorsulfonyl)-methanide (4) bilden lassen [3,5].

Halogenderivate des Methandisulfonylfluorides sind bislang mit Ausnahme des Difluormethandisulfonylfluorides (2a) unbekannt.

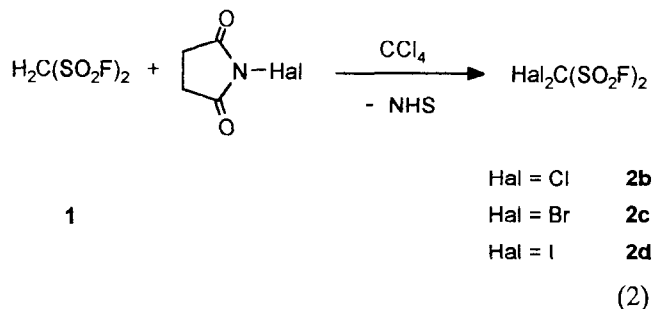
2. Ergebnisse und Diskussion

Durch Reaktion der Silber- (5) bzw. Kalium-di(fluorsulfonyl)-methanide (4) mit Halogenen (Ausnahme Fluor) in Tetrachlorkohlenstoff lassen sich die entsprechenden Monohalogenderivate 3b–d des Methandisulfonylfluorides (1), analog der Synthese der Di(perfluoralkylsulfonyl)-halogenmethan-Verbindungen [6], darstellen. Die Iodverbindung 3d läßt sich hierbei nur über das Silbersalz 5 darstellen (siehe Gl. (1)).

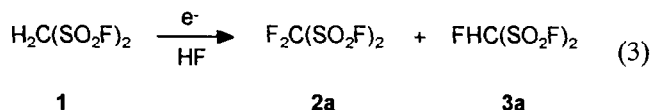
* Autor für Korrespondenz.



Bei der Umsetzung von **1** mit *N*-Halogen-Succinimiden in Tetrachlorkohlenstoff ergeben sich die entsprechenden Dihalogenmethandisulfonylfluoride **2b–d** unter Bildung von Succinimid (NHS) (siehe Gl. 2)).



Die entsprechenden Monofluor- (**3a**) und Difluormethandisulfonylfluoride (**2a**) ergeben sich mittels Elektrofluorierung von **1** in Ausbeuten von 75% für **2a** bzw. 2% für **3a** (siehe Gl. (3)).



Die Erstdarstellung von **2a** geht auf O'Sullivan et al. [7] zurück, wobei die in dieser Arbeit erzielte Produktausbeute an **2a** und die Stromausbeute von 44% im wesentlichen in der Größenordnung der von Klink et al. [8] ein Jahr später publizierten computerüberwachten Elektrofluorierung von Methandisulfonylfluorid (**1**) liegt. Das teilfluorierte Nebenprodukt **3a** konnte aber weder von O'Sullivan noch von Klink isoliert werden.

Als weiteres Substitutionsprodukt konnte in dieser Arbeit das Trifluormethansulfonylfluorid mit <1% detektiert werden. Ferner wurden noch 5% des Ausgangsfluorides **1** zurückgewonnen.

Außer den Dihalogenverbindungen **2b–d** und der Monoiodverbindung **3d** bilden die Halogenderivate des Methandisulfonylfluorides (**1**) klare Flüssigkeiten mit Dichten im Bereich von 1,8 g ml⁻¹. Die Dichlor- und die Dibromverbindungen **2b,c** sublimieren schon bei 5 Torr und 30 °C. Alle Verbindungen, außer den Iodverbindungen **3d** und **2d**, stellen äußerst übelriechende und tränenerzende Substanzen dar. Schon die Chlorverbindungen **3b** und **2b** reagieren mit wäßriger KI-Lösung unter Bildung von elementarem Iod, was auf

partiell positiv geladenes Chlor hinweist. Die beiden Iodderivate **3d** und **2d** sind sehr lichtempfindlich.

Alle hier vorgestellten Verbindungen wurden mittels ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-NMR, IR- und MS-Spektroskopie sowie durch Schmelz- und Siedepunkte vollständig charakterisiert.

2.1. Spektroskopische Untersuchungen der Methandisulfonylfluoride

Bei den ¹H-NMR-spektroskopischen-Untersuchungen (siehe Tabelle 1) beobachtet man eine zu erwartende Tieffeldverschiebung von etwa 1,1 ppm bei der Halogensubstitution eines Wasserstoffatoms. Eine Ausnahme bildet hierbei das Iodmethandisulfonylfluorid (**3d**), dessen ¹H-NMR-Signal δ 0,4 ppm tieffeldiger liegt als das des Fluormethandisulfonylfluorides (**3a**). Diese Tieffeldverschiebung kann mit Hilfe von Anisotropieeffekten der Iod-Kohlenstoffbindung erklärt werden, welche eine geringere Abschirmung auf das benachbarte Wasserstoff ausüben kann, so daß das Proton bei tieferen Feld absorbiert. Für die Abnahme der vicinalen ³J_{HF}-Kopplung um etwa 3 Hz beim Übergang vom Methandisulfonylfluorid (**1**) zum Iod-Derivat **3d** können im wesentlichen sterische Effekte verantwortlich gemacht werden.

Bei den ¹⁹F-NMR-Resonanzen der SO₂F-Gruppe beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der Signale, ausgehend vom Methandisulfonylfluorid (**1**) über die Monohalogenverbindungen **3a–d** zu den disubstituierten Derivaten **2a–d**. Innerhalb der Verbindungen **3a–d** und **2a–d** erhält man mit Ausnahme von **2a** keine große Änderung. Die Hochfeldverschiebung korreliert somit nur mit der Quantität der Halogensubstituenten und nicht mit deren Qualität.

Die ¹³C-NMR-Signalverschiebungen der Methandisulfonylfluoride **2a–d** und **3a–d** werden stark von der Elektronegativität, der am Kohlenstoff gebundenen Halogene, beeinflusst. Hierbei lassen sich die ¹³C-NMR-Verschiebungen mit Ausnahme der Iodverbindungen **3d** und **2d** mittels der von Mulliken-Jaffé [9] berechneten Elektronegativitäten in Einklang bringen (siehe Tabelle 2).

Die geminalen ²J_{CF}-Kopplungen liegen mit Ausnahme des Difluormethandisulfonylfluorides (**2a**) alle in der gleichen Größenordnung. Der starke Anstieg der geminalen ²J_{CF}-Kopplung vom Fluormethandisulfonylfluorid (**3a**) zum Difluormethandisulfonylfluorid (**2a**) um 10 Hz auf 42 Hz weist auf eine Verringerung des C–S–F-Winkels verbunden mit einer Bindungsverkürzung der C–S- und S–F-Bindung hin.

Für das C–S–F-Fragment beobachtet man ferner im IR-Spektrum eine Verschiebung der ν(C–S) und ν(S–F) Banden zu höheren Wellenzahlen (siehe Tabelle 3). Eine Abnahme des C–S-Abstandes wäre aber aufgrund der Zunahme der sterischen Effekte am

Tabelle 1

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Daten der Methandisulfonylfluoride **1**, **2a–d** und **3a–d** (chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Klammern in Hz)

	¹ H-NMR δ ¹ H (³ J _{HF} , ² J _{HF})	¹³ C-NMR δ ¹³ C (² J _{CF} , ¹ J _{CF})	¹⁹ F-NMR δ ¹⁹ F (³ J _{FF} , ³ J _{FF}) ^a , δ ¹⁹ F (³ J _{FF} , ² J _{FF}) ^b
H ₂ C(SO ₂ F) ₂ (1)	5,51 (3,9)	63,57 (26,0)	64,57 (3,9)
FHC(SO ₂ F) ₂ (3a)	6,62 (3,0, 43,7)	100,12 (32,0, 272,3)	54,97 (2,7, 6,9); -169,12 (6,9, 43,1)
ClHC(SO ₂ F) ₂ (3b)	6,60 (1,6)	76,70 (30,0)	54,38 (1,6)
BrHC(SO ₂ F) ₂ (3c)	6,64 (1,3)	64,66 (26,3)	54,96 (1,3)
IHC(SO ₂ F) ₂ (3d)	6,97 (1,1)	31,22 (24,8)	54,67 (1,1)
F ₂ C(SO ₂ F) ₂ (2a)	–	117,17 (41,6, 332,5)	47,63 (–, 6,7); -96,82 (6,7) –)
Cl ₂ C(SO ₂ F) ₂ (2b)	–	97,57 (32,8)	41,04
Br ₂ C(SO ₂ F) ₂ (2c)	–	65,83 (29,2)	40,72
I ₂ C(SO ₂ F) ₂ (2d)	–	29,55 (27,0)	40,01

^aBezieht sich auf SO₂F.

^bBezieht sich auf C–F.

Tabelle 2

Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungen der Halogenmethandisulfonylfluoride **2a–d** und **3a–d** mit den Elektronegativitäten nach Mulliken–Jaffé [9] (chemische Verschiebung in ppm)

Halogen (Hal)		Elektronegativität nach Mulliken–Jaffé	¹³ C-NMR	
			HalHC(SO ₂ F) ₂ (3)	Hal ₂ C(SO ₂ F) ₂ (3)
F	a	3,90	100,12	117,17
Cl	b	2,95	76,70	97,57
Br	c	2,62	64,66	68,83
I	d	2,52	31,22	29,55

Tabelle 3

Vergleich der wichtigsten Infrarotschwingungen des Methan- (**1**), Fluormethan- (**3a**) und des Difluormethandisulfonylfluorides (**2a**)

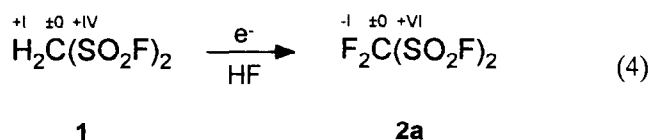
Schwingungstyp	H ₂ C(SO ₂ F) ₂ (1) (cm ⁻¹)	FHC(SO ₂ F) ₂ (3a) (cm ⁻¹)	F ₂ C(SO ₂ F) ₂ (2a) (cm ⁻¹)
ν(C–H)	3007 (st) 2947 (st)	2964 (m)	
ν(SO ₂) antisymmetrisch	1444 (sst)	1461 (sst)	1471 (sst)
δ(CH ₂) scissor	1365 (st)		
δ(CH ₂) wagging	1268 (sst)	1264 (st)	
ν(SO ₂) symmetrisch	1234 (sst) 1198 (sst)	1243 (sst) 1232 (sst)	1259 (st) 1236 (sst)
		1189 (m)	1202 (m)
ν(C–F)		1131 (st)	1153 (st)
δ(CH ₂) bzw. CHF twist	1040 (s)	1039 (m)	
δ(CH ₂) bzw. CHF rock	874 (sst)	868 (st)	
δ(CF ₂) scissor			956 (s)
ν(C–S)	810 (sst)	834 (st)	834 (m)
ν(S–F)	767 (st)	796 (st)	808 (st)

Kohlenstoff durch die Perfluorierung ungewöhnlich. Die Abnahme steht auch im Gegensatz zu den Arbeiten von Oberhammer et al. [10] über die Gasphasenstruktur der mit diesen Systemen durchaus vergleichbaren Difluor- und Methandicarbonylfluoride. Oberhammer

kommt zu dem Ergebnis, daß durch die Perfluorierung die Bindungen innerhalb der Carbonylfluoridfunktion kürzer werden, wogegen die Bindungen des Methan-kohlenstoffes zu den Carbonylfluoridgruppen länger werden. Dies bedeutet, daß die Verschiebung der ν(C–S)-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen beim Übergang vom Methandisulfonylfluorid (**1**) zum Difluormethandisulfonylfluorid (**2a**) nicht auf einer Bindungsverkürzung der C–S-Bindung beruht, sondern durch andere Effekte hervorgerufen werden muß.

Die direkte ¹J_{CF}-Kopplung wird noch stärker durch den Fluorierungsgrad beeinflusst. Sie nimmt um 60 Hz beim Übergang von **3a** zu **2a** auf 333 Hz zu und liegt somit nur 20 Hz niedriger als die üblichen direkten ¹J_{CF}-Kopplung [11] von sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu Fluoratomen in Carbonylfluoriden. Diese Abnahme des Hybridisierungsgrades steht im Einklang mit den IR-Bandenlagen für die ν(C–F)-Schwingung, die zu höheren Wellenzahlen, von 1131 cm⁻¹ bei **3a** nach 1153 cm⁻¹ bei **2a**, verschoben wird.

Geht man von der Annahme aus, daß im Methandisulfonylfluorid (**1**) der Schwefel, bedingt durch stark elektronenziehende Gruppen, die höhere Elektronegativität als der Kohlenstoff besitzt, so liegt der Schwefel formal in der Oxidationsstufe +IV und der Kohlenstoff in der formalen Oxidationsstufe ±0 vor [siehe Gl. (4)].



Durch die Elektrofluorierung wird (wie oben beschrieben) der Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffs gesenkt, so daß es zu einer Umpolung der C–S-Bindung kommt. Dies spiegelt sich in den formalen Oxidationsstufen ± 0 beim Kohlenstoff und $+VI$ beim Schwefel wider. Für die Elektrofluorierung heißt das, daß nicht der Kohlenstoff, sondern der Schwefel, und zwar von formal $+IV$ zur Oxidationsstufe $+VI$ oxidiert wird.

Diese formale Änderung der Oxidationsstufe am Sulfonylfluorid-Schwefel zeigt sich in einer Verschiebung der antisymmetrischen S–O-Valenzschwingung. Sie steigt von 1444 cm^{-1} für **1** über 1461 cm^{-1} für **3a** auf 1471 cm^{-1} im Fall von **2a**, so daß die S–O-Bindung von einer Bindungsverkürzung, welche bei einer Erhöhung der Oxidationsstufe [12] zu erwarten ist, betroffen ist.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die für die Umsetzungen benötigten Lösemittel wurden nach herkömmlichen Verfahren gereinigt und getrocknet sowie über Trockenmittel aufbewahrt. NMR: Bruker WP 80 SY (^1H , interner Standard CH_2Cl_2 $\delta = 5,30 \text{ ppm}$; ^{13}C , interner Standard CDCl_3 $\delta = 77,00 \text{ ppm}$; ^{19}F , externer Standard C_6F_6). Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 20DXB aufgenommen. Der Meßbereich betrug $4000\text{--}225 \text{ cm}^{-1}$.

Das Methandisulfonylchlorid (**6**) [2] und das Kaliumdi(floursulfonyl)-methanid (**4**) [4] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

3.1. Methandisulfonylfluorid (**1**)

Zu $213,06 \text{ g}$ ($1,0 \text{ mol}$) Methandisulfonylchlorid (**6**) gibt man $109,35 \text{ g}$ ($1,4 \text{ mol}$) feingepulvertes Kaliumhydrogendifluorid. Diese Suspension wird 4 Stunden lang bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man 100 ml Acetonitril zu dem Gemisch und filtriert den Feststoff ab. Das Acetonitril wird unter reduziertem Druck abgezogen und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute, $133,26 \text{ g}$ (74%) ($\text{CH}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$, $180,15$); Sdp. $86\text{--}87 \text{ }^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$ (Lit. [3]: $80 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$); Dichte, $1,837 \text{ g ml}^{-1}$ (Lit. [13]: $1,817 \text{ g ml}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (ohne LM, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Film) δ : $5,51 \text{ (t, } ^3J_{\text{HF}} = 3,9 \text{ Hz) ppm}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (ohne LM, CDCl_3 extern) δ : $63,57 \text{ (t, } ^2J_{\text{CF}} = 26,0 \text{ Hz) ppm}$. $^{19}\text{F-NMR}$ (ohne LM, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Film) δ : $64,57 \text{ (t, } ^3J_{\text{FH}} = 3,9 \text{ Hz) ppm}$. IR (KBr-Film) [13] ν (cm^{-1}): 3007 (st) ; 2947 (st) ; 1444 (b sst) ; 1365 (st) ;

1268 (sst) ; 1234 (sst) ; 1198 (sst) ; 1176 (s) ; 1040 (s) ; 874 (b sst) ; 810 (b sst) ; 767 (st) ; 746 (m) ; 728 (m) ; 607 (st) ; 599 (st) ; 546 (b sst) ; 482 (m) ; 448 (m) .

3.2. Difluormethandisulfonylfluorid (**2a**)

Die Synthese erfolgt mittels elektrochemischer Fluorierung in einer 300 ml Elektrolysezelle mit Nickel-Elektroden. Die Zelle wird mit einer Temperatur von $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Kühler mit einer Temperatur von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Da Produkt und Fluorwasserstoff in geringen Mengen während der Reaktion mit dem gebildeten Wasserstoff aus der Zelle entweichen, sind zwei mit Trockeneis gekühlte Fallen an den Kühler angeschlossen. Für die Darstellung des Difluormethandisulfonylfluorides (**2a**) werden 220 g destillierter Fluorwasserstoff in die Zelle überführt und einer 24-stündigen Vorelektrolyse bei einer Zellspannung von $5,3 \text{ V}$ und einem Strom von $0,5 \text{ A}$ unterzogen (Stromdichte: $0,014 \text{ A cm}^{-2}$). Nach der Vorelektrolyse des Fluorwasserstoffes werden $18,37 \text{ g}$ ($102,0 \text{ mmol}$) Methandisulfonylfluorid (**1**) in die Zelle überführt. Die Elektrofluorierung erfolgt bei einer Spannung von $5,4 \text{ V}$ und einer Stromstärke, die Anfangs bei $0,5 \text{ A}$ und am Ende des gesamten Experimentes bei $1,3 \text{ A}$ liegt (Offensichtlich reichern sich während der Elektrolyse gebildete leitfähigkeitserhöhende Zersetzungsprodukte in der Zelle an, welche aber nicht identifiziert werden konnten). Sobald 130% – 140% der theoretischen Ladungsmenge geflossen sind, wird neuer Edukt in der gleichen Größenordnung wie oben beschrieben hinzugegeben, so daß am Ende $110,22 \text{ g}$ (612 mmol) Methandisulfonylfluorid (**1**) eingesetzt worden sind.

Nach Beendigung der Elektrofluorierung gibt man den Zellinhalt und den Inhalt der Trockeneisfallen in eine PE-Flasche und stellt dies 24 Stunden auf Trockeneis. Der Hauptteil des Difluormethandisulfonylfluorides (**2a**) hat sich als untere Schicht vom Fluorwasserstoff abgesetzt und wird von diesem abgetrennt. Der noch trockenere Fluorwasserstoff wird danach vorsichtig mit 250 g Eis versetzt. Hierbei scheidet sich das restliche Produkt erneut als untere Phase ab. Beide Produktphasen werden vereinigt und mit Natriumfluorid und Magnesiumsulfat versetzt. Die Suspension wird nach 30 minütigem Rühren abgefrittet und das Difluormethandisulfonylfluorid (**2a**) fraktioniert destilliert. Ausbeute, $99,23 \text{ g}$ (75%) ($\text{CF}_4\text{O}_4\text{S}_2$, $216,13$); Stromausbeute, 55% ; Sdp. $58 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.: $57,2 \text{ }^\circ\text{C}$ [7]); Dichte, $1,712 \text{ g ml}^{-1}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (ohne LM, C_6D_6 extern) δ : $117,17 \text{ (tt, } ^1J_{\text{CF}} = 332,5 \text{ Hz, } ^2J_{\text{CF}} = 41,6 \text{ Hz) ppm}$. $^{19}\text{F-NMR}$ (ohne LM, CD_3CN -Film) δ : $-96,82 \text{ (t, } ^3J_{\text{FF}} = 6,7 \text{ Hz, } 2\text{F)}$; $47,64 \text{ (t, } ^3J_{\text{FF}} = 6,7 \text{ Hz, } 2\text{F) ppm}$. IR (KBr-Film) ν (cm^{-1}): 1471 (sst) ; 1259 (st) ; 1236 (sst) ; 1212 (m) ; 1202 (m) ; 1172 (m) ; 1153 (st) ; 956 (s) ; 834 (m) ; 808 (b st) ; 685 (s) ; 674 (s) ; 577 (sst) ; 547 (s) ; 525 (m) ; 493 (s) ; 474 (s) ; 455 (s) .

3.3. Fluormethandisulfonylfluorid (3a)

Diese Verbindung ergibt sich als Nebenprodukt bei der Elektrofluorierung des Methandisulfonylfluorides (1) und kann aus dem verbleibenden Destillationsrückstand des Difluormethandisulfonylfluorides (2a) durch Destillation gewonnen werden. Ausbeute, 2 mol% ($\text{CHF}_3\text{O}_4\text{S}_2$, 198, 13) (bezogen auf das eingesetzte Methandisulfonylfluorid (1); Sdp. 52–54 °C/20 Torr; Dichte, 1,801 g ml⁻¹. ¹H-NMR (ohne LM, CD₃CN-Film) δ : 6,62 (td, ²J_{HF}=43,7 Hz, ³J_{HF}=3,0 Hz) ppm. ¹³C-NMR (ohne LM, CD₃CN-Film) δ : 100,12 (td, ¹J_{CF}=272,3 Hz, ²J_{CF}=32,0 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (ohne LM, CD₃CN-Film) δ : -169,12 (td, ²J_{FH}=43,1 Hz, ³J_{FF}=6,9 Hz, 1F); 54,97 (dd, ²J_{FF}=6,9 Hz, ³J_{FH}=2,7 Hz, 2F) ppm. IR (KBr-Film) ν (cm⁻¹) 2964 (m); 1461 (sst); 1264 (st); 1243 (sst); 1232 (sst); 1189 (m); 1131 (st); 1039 (m); 868 (st); 834 (st); 796 (st); 624 (st); 608 (m); 582 (m); 560 (sst); 518 (m); 469 (m); 453 (m); 396 (m). MS (EI, 70 eV, 130 °C) *m/e*: 198 (<1%, M⁺); 96 (<1%, FHC-SO₂⁺); 83 (11%, SO₂F⁺); 67 (100%, SOF⁺); 64 (18%, SO₂⁺); 51 (8%, SF⁺); 48 (19%, SO⁺).

3.4. Silber-di(fluorsulfonyl)-methanid (5)

Zu einer Suspension aus 12,00 g (51,8 mmol) Silberoxid in 80 ml Diethylether tropft man unter starken Rühren eine Lösung aus 10,0 ml (102,0 mmol) Methandisulfonylfluorid (1) in 40 ml Diethylether. Nach 4–5 stündigem Rühren unter Rückfluß wird das verbliebene Silberoxid abgefrittet und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Produkt wird in n-Hexan suspendiert, abgefrittet und bei einer Temperatur von 80 °C im Hochvakuum 12 Stunden getrocknet. Ausbeute, 28,09 g (96%) ($\text{CHAgF}_2\text{O}_4\text{S}_2$, 287,01) Analyse: Ber.: C, 4,18; H, 0,35%. Gef.: C, 4,20; H, 0,31%.

3.5. Chlormethandisulfonylfluorid (3b)

Zu einer Suspension aus 6,55 g (30,0 mmol) Kaliumdi(fluorsulfonyl)-methanid (4) in 15,0 ml Tetrachlorkohlenstoff tropft man eine Lösung aus 2,01 g (28,3 mmol; 1,2 ml bei -78 °C) Chlor in 45 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach 3 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das entstandene Kaliumchlorid abgefrittet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Chlormethandisulfonylfluorid (3a) wird durch Destillation im Vakuum gereinigt. Ausbeute, 4,12 g (68%) ($\text{CHClF}_2\text{O}_4\text{S}_2$, 214,59); Sdp. 45–47 °C/7 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6,60 (t, ³J_{HF}=1,6 Hz) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 76,70 (t, ²J_{CF}=30,0 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : 54,38 (d, ³J_{FH}=1,6 Hz) ppm. IR (Film-KBr) ν (cm⁻¹): 2952 (s); 1459 (sst); 1450 (sst); 1224 (sst); 1111 (s); 879 (st); 860 (sst); 851 (sst); 795 (sst); 767 (st); 621 (sst); 558 (sst); 502 (st); 482 (m); 461

(m); 456 (m); 381 (m). MS (EI, 70 eV, 130 °C) *m/e*: 131 (2%, M⁺ - SO₂F); 67 (100%, SOF⁺).

3.6. Brommethandisulfonylfluorid (3c)

Die Synthese erfolgt analog der des Chlormethandisulfonylfluorides (3b). Edukte: 6,55 g 4 in 15 ml CCl₄ und 1,5 ml Brom in 45 ml CCl₄. Ausbeute, 5,46 g (72%) ($\text{CHBrF}_2\text{O}_4\text{S}_2$, 259,05); Sdp. 52 °C/7 Torr. ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6,64 (t, ³J_{HF}=1,3 Hz) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 64,66 (t, ²J_{CF}=26,3 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : 54,96 (d, ³J_{FH}=1,3 Hz) ppm. IR (KBr-Film) ν (cm⁻¹) 2955 (m); 1450 (sst); 1267 (m); 1245 (st); 1222 (sst); 1206 (m); 1198 (m); 787 (b st); 769 (b st); 609 (st); 551 (st); 495 (m); 481 (m); 453 (m); 447 (m). MS (EI, 70 eV, 132 °C) *m/e*: 175 (14%, M⁺ - SO₂F); 67 (100%, SOF⁺); 64 (48%, SO₂⁺); 48 (23%, SO⁺).

3.7. Iodmethandisulfonylfluorid (3d)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung des Chlormethandisulfonylfluorides (3b) mit der Ausnahme, daß Silber-di(fluorsulfonyl)-methanid (5) anstelle des Kalium-di(fluorsulfonyl)-methanides (4) verwendet wird. Nach Umkristallisation aus Chloroform/n-Hexan ergeben sich weiße, lichtempfindliche und an der Luft zerfließende Kristalle. Edukte: 4,31 g 5 in 10 ml CCl₄ und 3,55 g Iod in 60 ml CCl₄. Ausbeute, 2,56 g (60%) ($\text{CHF}_2\text{IO}_4\text{S}_2$, 306,04); Schmp. 35–36 °C. ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6,97 (t, ³J_{HF}=1,1 Hz) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 31,22 (t, ²J_{CF}=24,8 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : 54,67 (d, ³J_{FH}=1,1 Hz) ppm. IR (KBr-Preßling) ν (cm⁻¹): 2964 (st); 1446 (m); 1416 (m); 1262 (sst); 1234 (m); 1197 (m); 1095 (sst); 1023 (sst); 870 (m); 803 (sst); 703 (s); 688 (s); 662 (s); 607 (s); 547 (s); 481 (s); 454 (s); 450 (s). MS (EI, 70 eV, 35 °C) *m/e*: 306 (1%, M⁺); 223 (<1%, M⁺ - SO₂F); 97 (100%); 67 (90%, SOF⁺); 64 (25%, SO₂⁺); 48 (14%, SO⁺).

3.8. Dichlormethandisulfonylfluorid (2b)

Zu einer Suspension aus 14,00 g (104,8 mmol) N-Chlorsuccinimid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff tropft man 5,0 ml (51,0 mmol) Methandisulfonylfluorid (1). Nach einer Stunde Kochen unter Rückfluß kühlt man das Reaktionsgemisch im Eisbad auf 0 °C ab und frittet den Niederschlag ab. Das Lösemittel der verbleibenden Lösung wird im Vakuum entfernt und das dabei resultierende Produkt 2b durch Sublimation gereinigt. Ausbeute, 9,23 g (73%) ($\text{CCl}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$, 249,04); Schmp. 48 °C; Sblp. 30 °C/5 Torr. ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 97,57 (t, ²J_{CF}=32,8 Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ : 41,04 (s) ppm. IR (KBr-Preßling) ν (cm⁻¹) 2667 (m); 2450 (s); 1458 (sst); 1450 (sst); 1414 (m); 1225 (sst); 1203 (st); 1183 (st); 1088 (s); 1039 (m); 878 (sst); 873 (sst); 850

(sst); 798 (sst); 621 (sst); 556 (sst); 531 (st); 502 (sst); 482 (st); 475 (st); 459 (st); 381 (st). MS (EI, 70 eV, 25 °C) *m/e*: 166 (48%, $M^+ - SO_2F$); 82 (13%, Cl_2C^+); 67 (100%, SOF^+); 64 (18%, SO_2^+); 47 (13%, ClC^+); 35 (7%, Cl^+).

3.9. Dibrommethandisulfonylfluorid (2c)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung des Dichlormethandisulfonylfluorides (2b). Edukte: 18,50 g *N*-Bromsuccinimid in 50 ml CCl_4 und 5,0 ml **1**. Ausbeute, 13,23 g (77%) ($CB_2F_2O_4S_2$, 337,95); Schmp. 116 °C; Sblp. 30 °C/4–5 Torr. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 65,83 (t, $^2J_{CF} = 29,2$ Hz) ppm. ^{19}F -NMR ($CDCl_3$) δ : 40,72 (s) ppm. IR (KBr-Preßling) ν (cm^{-1}): 1452 (st); 1439 (st); 1424 (st); 1411 (st); 1405 (st); 1265 (s); 1218 (sst); 1192 (st); 1103 (s); 1089 (s); 1051 (s); 1040 (s); 840 (st); 793 (m); 768 (m); 610 (st); 583 (s); 553 (st); 492 (s); 470 (s); 453 (s); 442 (s). MS (EI, 70 eV, 25 °C) *m/e*: 338 (<1%, M^+); 255 (88%, $M^+ - SO_2F$); 67 (100%, SOF^+); 64 (67%, SO_2^+); 48 (38%, SO^+).

3.10. Diiodmethandisulfonylfluorid (2d)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellung des Dichlormethandisulfonylfluorides (2b) mit der Ausnahme, daß der Niederschlag bei Raumtemperatur abgetrennt wird. Das Diiodmethandisulfonylfluorid (2d) erhält man durch Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Hexan als extrem lichtempfindliche hellgelbe Kristalle. Edukte: 3,33 g *N*-Iodsuccinimid in 25 ml CCl_4 und 1,30 g **1**. Ausbeute, 1,15 g (37%) ($CF_2I_2O_4S_2$, 431,93); Schmp. 195 °C mit Zersetzung. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ : 29,55 (t, $^2J_{CF} = 27,0$ Hz) ppm. ^{19}F -NMR ($CDCl_3$) δ : 39,75 (s) ppm. IR (KBr-Preßling) ν (cm^{-1}) 1419 (sst); 1209 (sst);

1195 (st); 1113 (s); 1108 (s); 890 (s); 829 (st); 786 (m); 777 (m); 613 (m); 556 (sst); 454 (s). MS (EI, 70 eV, 40 °C) *m/e*: 432 (100%, M^+); 349 (59%, $M^+ - SO_2F$); 254 (72%, I_2^+); 155 (25%, ICO^+); 127 (79%, I^+); 67 (41%, SOF^+); 64 (76%, SO_2^+); 48 (33%, SO^+).

Danksagung

Für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- [1] W. Althoff und M. Fild, *Z. Naturforsch.*, 28b (1973) 98.
- [2] M. Fild und H.-P. Rieck, *Chem.-Ztg.*, 100 (1976) 391.
- [3] I.I. Maletina, A.A. Mironova, T.I. Savina und Yu.L. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. USSR*, 15 (1979) 2187.
- [4] D.D. DesMarteau, W.T. Pennington, K.S. Sung, S.Z. Zhu und R. Scott, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 905.
- [5] Yu.L. Yagupol'skii und T.I. Savina, *J. Org. Chem. USSR*, 19 (1983) 71.
- [6] R.J. Koshar und R.A. Mitsch, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3358.
- [7] E.J.M. O'Sullivan, F.W. Klink, C.C. Liu und E.B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2424.
- [8] F.W. Klink, D.J. Wasser und C.C. Liu, *J. Fluorine Chem.*, 32 (1986) 89.
- [9] J. Hinze und H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 540; J. Hinze und H.H. Jaffé, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1501.
- [10] A. Jin, H.-G. Mack, A. Waterfeld und H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7847.
- [11] W. Althoff, M. Fild und H.-P. Rieck, *Z. Naturforsch.*, B31 (1976) 153.
- [12] I.D. Brown und D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, B41 (1985) 244.
- [13] J. Ali, R. Aroca und E.A. Robinson, *Can. J. Spectrosc.*, 28 (1983) 114.