

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

Band 12

Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente

Teil 2 Verbindungen von Schwefel
(Fortsetzung), Selen, Tellur

von Alois Haas

BEARBEITER DIESES BANDES

Alois Haas Ruhr-Universität Bochum

REDAKTEUR DIESES BANDES

Dieter Koschel, Gmelin-Institut Frankfurt am Main

VERLAG CHEMIE — GMBH — WEINHEIM/BERGSTRASSE — 1973

FORMELVERZEICHNIS:
HANS-GEORG KARRENBURG, EDGAR RUDOLPH

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
H. J. KANDINER, SUMMIT, N.J.

Die Literatur ist bis Ende 1971 ausgewertet,
in vielen Fällen darüber hinaus

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-527-88122-0

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in diesem Handbuch berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973

Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Ergänzungswerk zur achten Auflage

ACHTE AUFLAGE BEGONNEN

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer

FORTGEFÜHRT VON

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski
Margot Becke-Goehring und Karl-Christian Buschbeck

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut
für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
in Verbindung mit der
Gesellschaft Deutscher Chemiker

VERLAG CHEMIE — GMBH — WEINHEIM/BERGSTRASSE — 1973

**Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft
zur Förderung der Wissenschaften**

KURATORIUM

Dr. Schaafhausen, Vorsitzender, Dr. Breil, Prof. Dr. Brill, Prof. Dr. Brötz, Dr. Danz, Prof. Dr. W. Fischer, Prof. Dr. Fritz, Prof. Dr. Gebhardt, Prof. Dr. Gentner, Prof. Dr. Glemser, Prof. Dr. Haxel, Prof. Dr. Hoppe, Dr. Krauss, Stadtkämmerer Lingau, Prof. Dr. Lüst, Dr. Sammet, Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. Wolf

DIREKTOR

PROF. DR. MARGOT BECKE

LEITENDE MITARBEITER

Dr. K.-C. Buschbeck, Dr. W. Lippert, W. Busch

HAUPTREDAKTEURE

Dr. v. Baczko, Dr. Bergmann, Dr. Bitterer, Dr. Keim, Dipl.-Ing. Kirschstein, Dr. E. Koch, Dipl.-Phys. Koschel, Dr. Kubach, Dr. Kugler, Dr. Schleitzer, Dr. Slawisch, Dr. Swars

MITARBEITER

Dipl.-Chem. V. Amerl, Z. Amerl, J. Bäcker, J. Balzer, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. Beeker, Dr. Berg, Dipl.-Chem. Best, Dipl.-Phys. Bienemann, Dr. Bohne, Dr. Boroujerdi, M. Brandes, E. Brettschneider, Dipl.-Chem. Büthe, E. Cloos, Dipl.-Phys. Czack, Inge Deim, L. Demmel, I. Dölz, R. Domrowsky, Dipl.-Chem. Drechsler, Dipl.-Chem. Drößmar, M. Engels, V.-F. Fabrizek, Ilse Fischer, Dr. Flachsbart, J. Füssel, Dipl.-Ing. Gagel, Dipl.-Chem. Gedschold, Dipl.-Phys. Gras, Dr. Haase, H. Häfner, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. Hinz, Dr. Hoffmann, Dipl.-Chem. Holzapfel, Dr. Iwan, Dipl.-Ing. Junker, Dr. Kästner, Dipl.-Chem. Karl, H.-G. Karrenberg, Dr. Katscher, Dipl.-Phys. Keller-Rudek, H. Klein, H. Koch, Dipl.-Chem. Koeber, H. Köppe, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. Kreuzbichler, Dr. Krüerke, G. Kvasnicka, Dr. Leitner, M.-L. Lenz, Dipl.-Chem. List, E. Meinhard, Dr. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. Mirtsching, I. Mix, K. Nöring, C. Pielenz, Dipl.-Chem. Quicker, I. Rangnow, Dr. Rehfeld, E. Reuschling, Dipl.-Phys. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dr. Rumpf, Dipl.-Chem. Ruprecht, F. Schlageter, Dipl.-Chem. Schneider, Dipl.-Min. Schubert, M. Schulz, Dipl.-Ing. Somer, E. Sommer, Dr. Stieß, Prof. Dr. Stumpf, Monika Teichmann, E. Thiele, Dr. Töpfer, Dr. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. Vanecek, Dipl.-Chem. Velič, Dipl.-Ing. Vetter, Dipl.-Phys. Wagner, Dr. Warncke, Dipl.-Chem. Waschke, Dr. Weinberger, Dr. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. v. Wilucki, I. Winkler, K. Wolff, Dr. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER

Dr. Hantke, Dr. P. Koch, Dipl.-Ing. Kunze, Dr. H. Lehl, Dr.-Ing. M. Lehl, Dipl.-Berging. Müller, Dipl.-Ing. Riesche, Dr. Roth, Ing.-Chem. Rothermundt, Prof. Dr. Schröder, Dipl.-Chem. Stoimenoff, Dr. Trobisch

AUSWÄRTIGES WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED Prof. Dr. E. Pietsch

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie

Ab 1. Januar 1974 Alleinvertrieb durch den Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York

As of January 1, 1974 Sole Distributor Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnung usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.



SPRINGER-VERLAG · BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York as of 1974

Vorwort

Im Teil 2 der Reihe Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente wird die Chemie der Schwefelverbindungen der Oxydationsstufe II mit den Perfluorhalogenorganoschwefel-Verbindungen des Bors, Kohlenstoffs, Phosphors, Arsens, Siliciums und der Metalle fortgesetzt und abgeschlossen. Ferner enthält er die entsprechenden Verbindungen des Schwefels der Oxydationsstufen IV und VI sowie die Perfluorhalogenorgano-Verbindungen des Selens und Tellurs. Auf den Textteil folgt ein Summenformelregister für Teil 1 und 2 sowie ein Anhang mit einem kurzen Nachtrag und mit Korrekturen sinnentstellender Druckfehler zu dem Teil 1. Bezüglich Aufbau des Bandes, chemischer Nomenklatur, im Text verwendeter Abkürzungen und Festlegungen wird auf das Vorwort im Teil 1 verwiesen. Die ebenfalls dort aufgeführte allgemeine Literatur wird ergänzt durch:

- C. Hennart, Les Voies de Synthèse des Composés Sulféniques Halogénés, Bull. Soc. Chim. France **1967** 4395/422.
- E. W. Abel, B. C. Crosse, Sulfur-containing Metal Carbonyls, Organometal. Chem. Rev. **2** [1967] 443/94.
- E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, Stuttgart 1973, S. 1/163.

Bochum, im Oktober 1973

Alois Haas

Foreword

In this volume — Part 2 of the series dealing with the perfluorohalogenoorgano compounds of the main group elements — the chemistry of the sulfur compounds (with oxidation state II), which was started in Part 1, is continued and completed. The perfluorohalogenoorganosulfur compounds of boron, carbon, phosphorus, arsenic, silicon, and the metals are covered. This part also contains the corresponding compounds of sulfur with oxidation states IV and VI, as well as the perfluorohalogenoorgano compounds of selenium and tellurium. An index of empirical formulae for Parts 1 and 2 follows the text, as well as an Appendix containing some supplemental information and corrections for typographical errors in Part 1. The Foreword to Part 1 should be referred to for the arrangement of the volume, chemical nomenclature, abbreviations employed in the text, and other conventions. The following items should be added to the general literature cited on Page IV of Part 1:

- C. Hennart, Les Voies de Synthèse des Composés Sulféniques Halogénés, Bull. Soc. Chim. France **1967** 4395/422.
E. W. Abel and B. C. Crosse, Sulfur-containing Metal Carbonyls, Organometal. Chem. Rev. **2** [1967] 443/94.
E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, Stuttgart 1973, pages 1/163.

Bochum, October 1973

Alois Haas

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page III)

	Seite		Seite
1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Verbindungen		Reaktionen von Perfluororganosulfinsäuren, deren Salzen und Anhydriden	69
(Fortsetzung)	1	Reaktionen von Perfluororgano-Schwefel(IV)-Halogen-Verbindungen ..	70
Perfluororganomercapto-Selen-Verbindungen	1	1-3 Perfluorhalogenorgano-Schwefel(VI)-Verbindungen	76
Perfluororganomercapto-Bor-Verbindungen	1	1-3.1 Perfluorhalogenorganosulfonsäuren und -anhydride, perfluorierte Ester und Salze	76
Darstellung	1	Darstellung	77
Physikalische Eigenschaften	1	Physikalische Eigenschaften	82
Chemisches Verhalten	2	Chemisches Verhalten	87
Bis(perfluorhalogenorgano)sulfane	2	Beim Erhitzen und gegen HNO_3 , Löslichkeit, Hydrolyse	87
Darstellung	2	Umsetzungen mit Basen, Veresterungen ..	89
Physikalische Eigenschaften	9	Umsetzungen von $(\text{R}_1\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit Aminen	93
Chemisches Verhalten	22	Umsetzung mit $\text{R}_{4-n}\text{MCl}_n$	95
Perfluororganomercapto-Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Siliciums und Germaniums	27	Umsetzungen mit Carbonsäurechloriden	97
Darstellung	27	Polymerisation und Polymere	97
Physikalische Eigenschaften	30	1-3.2 Perfluorhalogensultone	99
Chemisches Verhalten	30	Darstellung	99
Perfluororganomercaptometall-Verbindungen	32	Physikalische Eigenschaften	103
Darstellung	32	Chemisches Verhalten	106
Physikalische Eigenschaften	36	Allgemeines	106
Chemisches Verhalten	38	Thermische Beständigkeit, Umlagerung, Hydrolyse und Ammonolyse	106
Reaktionen von $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$, CF_3SHgCl , $[(\text{CF}_3)_2\text{CFS}]_2\text{Hg}$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{CS}]_2\text{Hg} \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	38	Umsetzungen mit Alkoholen, Thiolen und Aminen	108
Reaktionen von AgSCF_3	44	Umsetzungen mit Säuren, Säurehalogeniden und Estern	108
Reaktionen der Pentafluorphenylmercaptometallate und 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pyridylmercaptometallate	47	Umsetzungen mit Äther, Äthylen und Äthylenoxid	110
1-2 Perfluororgano-Schwefel(IV)-Verbindungen	50	1-3.3 Perfluororganosulfonyl-Stickstoff-Verbindungen	120
1-2.1 Darstellung	50	Darstellung	120
Von Perfluororgano-Schwefel(IV)-Sauerstoff-Verbindungen	50	Physikalische Eigenschaften	123
Von Perfluoralkyl-Schwefel(IV)-Stickstoff-Verbindungen	51	Chemisches Verhalten	134
Von Perfluororgano-Schwefel(IV)-Halogen-Verbindungen	53	1-3.4 Perfluorhalogenorganosulfonylhalogenide	137
Von Perfluororgano-Schwefel(IV)-Verbindungen mit S, B, C, P, As, Sb ..	55	Darstellung	137
1-2.2 Physikalische Eigenschaften	55	Perfluororganosulfonylfluoride	137
1-2.3 Chemisches Verhalten	69	Perfluorhalogenorganosulfonylchloride ..	142
		Perfluoralkansulfonylbromide	144

	Seite		Seite
Physikalische Eigenschaften	144	1-3.7 Trifluormethylmercapto- trifluormethylsulfon	182
Chemisches Verhalten	151	1-3.8 Bis(perfluorhalogenorgano)sulfone	183
Hydrolyse, Ammonolyse, Pyrolyse	151	Darstellung	183
Umsetzungen mit Alkoholen, metall- organischen Verbindungen, Aryloxysilanen und Metallocarbynen	152	Physikalische Eigenschaften	183
Reaktionen mit Aminen, N-Heterocyclen und Carbodiimiden	158	Chemisches Verhalten	184
Umsetzungen von Perfluoralkansulfonyl- halogeniden mit ungesättigten Verbindungen	162	1-3.9 Trifluormethylfluorsulfonen	184
Weitere Reaktionen	163	2 Perfluorhalogenorgano- Selen-Verbindungen	185
1-3.5 Bis(perfluoralkyl)schwefeloxid- difluoride	166	2-1 Perfluorierte cyclische Selenane	185
Darstellung	166	2-1.1 Darstellung	185
Physikalische Eigenschaften	166	2-1.2 Physikalische Eigenschaften	187
Chemisches Verhalten	167	2-1.3 Chemisches Verhalten	188
1-3.6 Perfluorhalogenorgano- Schwefel(VI)-Halogenide	167	2-2 Lineare Perfluorhalogenorgano- Selen-Verbindungen	189
Darstellung	167	2-2.1 Darstellung	189
Physikalische Eigenschaften	170	2-2.2 Physikalische Eigenschaften	194
Chemisches Verhalten	172	2-2.3 Chemisches Verhalten	206
Thermolyse, Hydrolyse, Alkoholyse, Verhalten gegen Natrium	172	3 Perfluororgano-Tellur- Verbindungen	212
In elektrischen Entladungen	173	Anhang	214
Additionsreaktionen und Zersetzungen mit Halogenen oder Halogeniden	173	Errata für Teil 1	214
		Nachträge für Teil 1 und Teil 2	214
		Summenformelregister	223

1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Verbindungen (Fortsetzung)

Alois Haas

Ruhr-Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Bochum, Bundesrepublik Deutschland

*Perfluoro-
halogeno-
organosulfur
Compounds*

1-1.6.7 Perfluororganomercapto-Selen-Verbindungen

Verbindungen mit einer -S-Se-Gruppe werden auf S. 185 behandelt.

*Perfluoro-
organo-
mercapto-
selenium
Compounds*

1-1.6.8 Perfluororganomercapto-Bor-Verbindungen

1-1.6.8.1 Darstellung

Tris(trifluormethylmercapto)boran $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$

Bis(trifluormethylmercapto)-chlorboran $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BCl}$

Trifluormethylmercapto-dichlorboran CF_3SBCl_2

Bis(trifluormethylmercapto)-bromboran $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BBr}$

Trifluormethylmercapto-dibromboran $\text{CF}_3\text{SBBBr}_2$

Tris(pentafluorphenylmercapto)boran $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_3\text{B}$

*Perfluoro-
organo-
mercapto-
boron
Compounds
Preparation*

In einer glatten Umsetzung reagieren stöchiometrische Mengen von BBr_3 und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ innerhalb von 18 Stunden bei -25°C zu $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$. Durch Tieftemperaturfraktionierung wird es von den Zersetzungsprodukten BF_3 und SCF_2 abgetrennt [1]. Setzt man BCl_3 bzw. BJ_3 mit $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ bei 20°C in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. CCl_4 oder C_6H_6 um, so erhält man $\text{B}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ in guter Ausbeute [2]. Die gemischten Trifluormethylmercaptobromborane lassen sich ähnlich aus äquivalenten Mengen BBr_3 und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ herstellen. Dabei wird ein Gleichgewichtszustand zwischen den Produkten $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BBr}$, $\text{CF}_3\text{SBBBr}_2$ und BBr_3 festgestellt, der von den eingesetzten Mengen abhängig ist. Die Bromborane konnten rein nicht isoliert werden. BCl_3 setzt sich bei -25°C mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ nicht zum $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$ um, sondern es entstehen etwa 38% CF_3SBCl_2 und etwa 1% $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BCl}$, wie ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten. Die restlichen 61% BCl_3 werden nicht umgesetzt. Auch die Chlorborane ließen sich nicht rein isolieren. Kondensiert man $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$ mit BBr_3 bzw. BCl_3 zusammen und läßt das Gemisch bei -25°C 48 Stunden stehen, so stellen sich auch hier die angegebenen Gleichgewichte ein. Die Perfluormethylmercaptoborane neigen bei Temperaturen unterhalb -30°C zur Dimerisierung [1].

1-1.6.8.2 Physikalische Eigenschaften

Ausführlicher ist lediglich das $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$ untersucht worden. Der experimentell ermittelte Siedepunkt beträgt 99.6°C , der aus der Dampfdruckkurve $\lg p$ (in Torr) = $28.456 - 3061.8/T - 6.796 \lg T$ (T in $^\circ\text{K}$) extrapolierte 101.3°C . Die Verdampfungsenthalpie ist zu 8947 cal/mol und die Trouton-Konstante zu $26.2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ ermittelt worden. Die chemischen Verschiebungen der Trifluormethylmercaptoborane sowie von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{SCF}_3)_3$ (s. S. 2) sind nachfolgend aufgeführt:

*Physical
Properties*

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$ in ppm ^{a)}	$\delta(^{11}\text{B})$ in ppm ^{b)}
$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$	32.5	-57.9
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BCl}$	34.2	-57.0
CF_3SBCl_2	36.5	-52.8
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{BBr}$	34.8	-55.1
$\text{CF}_3\text{SBBBr}_2$	37.7	-49.2
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{SCF}_3)_3$	30.0	+1.4

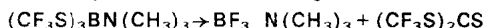
^{a)} Innerer Standard C_6F_6 , umgerechnet auf den Standard CFCl_3 . — ^{b)} Äußerer Standard $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Keine Linie zeigt eine Aufspaltung. Zusätzlich ist das $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$ durch das ^{13}C -NMR-Spektrum charakterisiert worden. Es zeigt ein Quadruplett bei 128.1 ppm (innerer Standard: Tetramethylsilan) mit der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 311.6 \pm 2.4 \text{ Hz}$. IR-Spektrum (in cm^{-1}) von $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{B}$ (flüssig): 1357(m), 1316(vw), 1307(w), 1240(w), 1154(s), 1111(sh), 1099(vs), 1029(w), 969(vw), 934(s), 900(s), 758(sh), 556(w), 547(w), 534(vw), 520(vw), 479(w) [1].

Vom farblosen $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_3\text{B}$ ist lediglich der Schmelzpunkt 135 bis 139°C bekannt [2].

Chemical
Reactions

1-1.6.8.3 Chemisches Verhalten

Die Trifluormethylmercaptoborane sind zum Unterschied von $(C_6F_5S)_3B$ thermisch instabil und zerfallen oberhalb $-20^\circ C$ gemäß $2 (CF_3S)_3B \rightarrow 2 BF_3 + 6 SCF_2$ $(CF_3S)_2BX \rightarrow BF_3 + CF_3SC(S)X$ ($X = Cl, Br$) [1], SCF_2 trimerisiert teilweise zu $(CF_3S)_2CS$ [1]. Das $CF_3SC(S)Br$ ist lediglich durch das ^{19}F NMR-Spektrum ($\delta(CF_3S) = 47,7$ ppm) nachgewiesen worden (gemessen in C_6F_6 als innerem Standard, Werte auf $CFCl_3$ umgerechnet) [3]. Das $(CF_3S)_3B$ zeigt Lewis-Saure-Eigenschaften und addiert 1 mol $(CH_3)_3N$ bei $-70^\circ C$ zum $(CF_3S)_3B \cdot N(CH_3)_3$. Die farblose feste Verbindung zersetzt sich schlagartig an ihrem Schmelzpunkt bei 56 bis 58 °C gemäß



Die Zerfallsprodukte sind spektroskopisch nachgewiesen worden. IR-Spektrum von $(CF_3S)_3B \cdot N(CH_3)_3$ (in cm^{-1} ; KBr-Preßling): 3010 (vw), 2950 (w), 2695 (m), 2468 (w), 2040 (vw), 1482 (m), 1464 (m), 1447 (w), 1407 (w), 1300 (w), 1253 (m), 1228 (m), 1150 (vs), 1111 (s), 1079 (vs), 982 (m), 958 (m), 830 (w), 811 (m), 800 (w), 764 (sh), 757 (sh), 730 (m), 683 (w), 574 (vw), 541 (vw), 480 (w). NMR-Daten sind auf S. 1 angegeben [1]. Sowohl die Trifluormethylmercapto-Bor-Verbindungen [3] als auch $(C_6F_5S)_3B$ [2] sind hydrolyseempfindlich.

Literatur

[1] A. Haas, M. Haberlein (Chemiker Ztg **96** [1972] 412) — [2] M. E. Peach, H. G. Spinney (Canad. J. Chem. **49** [1971] 644/8) — [3] A. Haas, M. Haberlein (unveröffentlichte Ergebnisse)

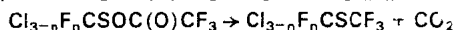
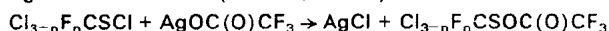
Bis(perfluoro-
halogeno-
organo)-
sulfanes
Preparation

1-1 6 9 Bis(perfluorhalogenorgano)sulfane

1-1 6.9.1 Darstellung

Bis(trifluormethyl)sulfan CF_3SCF_3 Trifluormethyl-chlordifluormethylsulfan CF_3SCF_2Cl Trifluormethyl-dichlorfluormethylsulfan CF_3SCFCl_2 Bis(dichlorfluormethyl)sulfan $CFCl_2SCFCl_2$ Dichlorfluormethyl-trichlormethylsulfan $CFCl_2SCCl_3$

Die Umsetzung von $Cl_{3-n}F_nCSCl$ mit $AgOC(O)CF_3$ liefert in guter Ausbeute primär die entsprechenden Sulfonyltrifluoracetate, die thermisch bzw. unter dem Einfluß von UV-Licht zu obigen Sulfanen umgewandelt werden (s. Teil 1, S. 117).



Für $n = 3$ Erhitzen auf $170^\circ C$ [1], für $n = 2$ [2] und $n = 1$ [1]. Bestrahlen mit UV-Licht. Bestrahlt man CF_3SSCF_3 in einem Quarzrohr 13 Tage mit einer Hanovialampe [3] oder erhitzt es drei bis vier Tage auf 425 bis $435^\circ C$ [4], so entsteht CF_3SCF_3 in 39%iger bzw. 88%iger Ausbeute. Auch CF_3SSSCF_3 liefert bei der photolytischen Zersetzung mit UV-Licht innerhalb von 17 Tagen 49% CF_3SCF_3 [5].

Kondensiert man H_2F_2 mit CCl_3SCCl_3 zusammen, läßt das Gemisch 35 Tage reagieren, wobei alle acht Tage verlorengegangenes H_2F_2 nachgefüllt wird, so bildet sich $CFCl_2SCCl_3$ in 29%iger Ausbeute und $CFCl_2SCFCl_2$ in 27%iger Ausbeute [6].

Trifluormethyl-fluorcarbonylsulfan $CF_3SC(O)F$ Trifluormethyl-chlorcarbonylsulfan $CF_3SC(O)Cl$ Trifluormethylcarbonyl-trifluormethylsulfan $CF_3SC(O)CF_3$

Setzt man $FC(O)SCl$ mit $AgOC(O)CF_3$ um, so entsteht $FC(O)SOC(O)CF_3$, das bei UV-Bestrahlung zu $FC(O)SCF_3$ decarboxyliert wird. Ein Fluor-Chlor-Austausch mit $AlCl_3$ führt zum $CF_3SC(O)Cl$ [7]. Aus $CF_3C(O)Cl$ und $Hg(SCF_3)_2$ entsteht beim Erhitzen in Äther auf $40^\circ C$ in 23%iger Ausbeute $CF_3C(O)SCF_3$ [8].

Pentafluoräthyl-trifluormethylsulfan $CF_3CF_2SCF_3$ Perfluor-n-propyl-trifluormethylsulfan $CF_3CF_2CF_2SCF_3$

Beide Verbindungen werden durch Umsetzung von $R_fC(O)OAg$ mit CF_3SCl und anschließender sofortiger UV-Bestrahlung des Primärproduktes in 50- bis 70%iger Ausbeute erhalten.



Die Isolierung der Zwischenverbindung erfolgte nicht [9].

Literatur s. S. 23

Bis(2-chlor-1,1,2,2-tetrafluoräthyl)sulfan $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$

Erhitzt man ein Gemisch aus C_2F_4 und S_2Cl_2 in einem Stahlautoklaven sechs Stunden auf 100 bis 120°C, so erhält man einen 80%igen Umsatz. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich das Monosulfan von den gleichzeitig sich bildenden Polysulfanen abtrennen [64]. Setzt man obige Reaktionspartner bei 125°C innerhalb von neun Stunden in einem Autoklaven um, so ist der Umsatz 60%, bezogen auf C_2F_4 . Das Sulfan entsteht aber nur in geringer Ausbeute [10].

Bis(perfluor-n-propyl)sulfan $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ **Bis(perfluor-i-propyl)sulfan** $(\text{CF}_3)_2\text{CFSCF}(\text{CF}_3)_2$

$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{SC}_3\text{F}_7$ ist erstmals bei der Umsetzung von $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{J}$ mit einem großen Überschuß an Schwefel bei 250°C, wo es sich in Spuren bildete, beobachtet worden [11]. Steigert man die Temperatur auf 300°C, so erhält man innerhalb von 10 Stunden das Monosulfan in 11%iger Ausbeute [12]. Setzt man die Ausgangsverbindungen im präparativen Maßstab bei 250°C um, so entsteht das Sulfan in beachtlichen Mengen [13].

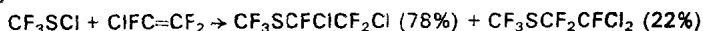
$(\text{CF}_3)_2\text{CFSCF}(\text{CF}_3)_2$ ist erstmals hergestellt worden [14] gemäß:



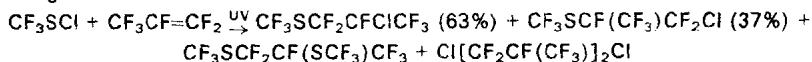
Außerdem soll es bei der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ mit SOF_2 in Acetonitril in Gegenwart von CsF bei 120°C innerhalb von 60 Stunden entstehen [15].

Trifluormethyl-1,2-dichlortrifluoräthylsulfan $\text{CF}_3\text{SCFClCF}_2\text{Cl}$ **Trifluormethyl-2,2-dichlortrifluoräthylsulfan** $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFCl}_2$ **Trifluormethyl-2-chlorhexafluor-n-propylsulfan** $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFCF}_3$ **Trifluormethyl-3-chlorhexafluorpropyl-2-sulfan** $\text{CF}_3\text{SC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{Cl}$ **Trifluormethyl-2-trifluormethylmercaptohexafluorpropyl-1-sulfan**
 $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CF}(\text{SCF}_3)\text{CF}_3$

Die Addition von CF_3S -Radikalen (aus CF_3SCI) an $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ bzw. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ liefert die oben aufgeführten Sulfane. Bestrahlt man ein Gemisch aus CF_3SCI und $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ in der Flüssigphase 26 Stunden mit einer Hg-Niederdrucklampe (5000 Volt, 60 mA), so entstehen zwei isomere 1:1-Addukte [16] nach:



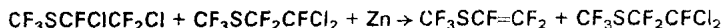
Bestrahlt man mit Röntgenstrahlen (30000 rad/min) vier Stunden, so erhält man einen 33%igen Umsatz, beide Produkte entstehen in annähernd gleicher Konzentration. Ein Versuch, CF_3SCI an $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ bei 100°C innerhalb von sechs Stunden zu addieren, war erfolglos [16]. Die durch UV-Licht gestartete Addition in der Gasphase lieferte beide Sulfane im Verhältnis 57:43 [17]. Die Chlorierung von $\text{CF}_3\text{SCFHCFC}_2\text{H}$ führt unter dem Einfluß von UV-Licht zu $\text{CF}_3\text{SCFClCF}_2\text{Cl}$ [16]. Die radikalische Addition von CF_3SCI an $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ zu zwei isomeren 1:1-Addukten (63%, 37%) und zu einem 2:1-Addukt gemäß:



Zusätzlich entsteht CF_3SSCF_3 , das zusammen mit dem 2:1-Addukt und dem Telomer vom höher-siedenden Rest gaschromatographisch abgetrennt werden konnte. Die beiden Isomeren ließen sich nicht auftrennen [16].

Trifluormethyl-trifluorvinylsulfan $\text{CF}_3\text{SCF}=\text{CF}_2$ **Trifluormethyl-2-chlor-1,2,2-trifluor-1-nitrosoäthylsulfan** $\text{CF}_3\text{SCF}(\text{NO})\text{CF}_2\text{Cl}$

Das Vinylsulfan entsteht aus dem Isomerengemisch $\text{CF}_3\text{SCFClCF}_2\text{Cl} + \text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFCl}_2$ durch Umsetzung mit Zink in Dioxan gemäß:



Das hierbei erhaltene Gemisch ist leicht auftrennbar. Mit NOCl reagiert das Vinylsulfan in der Gasphase in Gegenwart von Sonnenlicht zur Nitrosoverbindung [17].

Tetrafluor-3-thia-glutarsäure $\text{HOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$

Durch Oxydation von 2,2,5,5-Tetrafluor-3,4-dichlorthiolen mit KMnO_4 in alkalischer Lösung erhält man das Sulfan; die freie Säure wird nach Zugabe von konzentriertem H_2SO_4 und Reduktion des entstandenen MnO_2 mit SO_2 mit Äther extrahiert [18].

Tetrakis(trifluormethylmercapto)methan $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$

Literatur s. S. 23

Tetrakis(trifluormethylmercapto)äthylen $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCF}_3)_2$

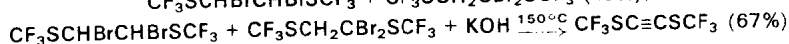
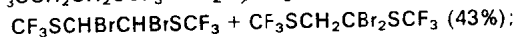
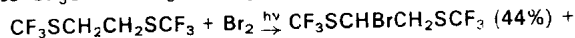
Tris(trifluormethylmercapto)-chloräthylen $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{SCF}_3$

Bis(trifluormethylmercapto)acetylen $\text{CF}_3\text{SC}\equiv\text{CSCF}_3$

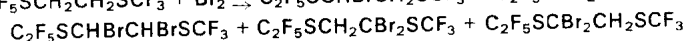
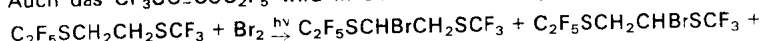
Trifluormethylmercapto-pentafluoräthylmercapto-acetylen $\text{CF}_3\text{SC}\equiv\text{CSCF}_2\text{F}_5$

$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$ entsteht in 67%iger Ausbeute durch Reaktion von $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ (100 g) mit CBr_2Cl_2 (15 g) bei 100°C in 2 Stunden. $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3\text{S})_2$ wird aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und CBr_4 in einem Autoklaven erhalten. Da die Umsetzung exotherm verläuft, wird das Reaktionsgemisch langsam auf 100°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird noch eine Stunde auf 100°C erhitzt. Das Äthylenderivat, das durch Pyrolyse von hierbei ebenfalls gebildetem $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$ (s. S. 22) entsteht, liegt in 23%iger Ausbeute vor, daneben befindet sich in dem anfallenden Gemisch noch $(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}$ in 39%iger Ausbeute [19].

Zur Synthese des $\text{CF}_3\text{SC}\equiv\text{CSCF}_3$ ist folgende zweistufige Reaktion notwendig [20]:

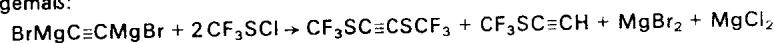


Letzter Reaktionsschritt wird durch Eintropfen des Reaktionsgemisches in eine KOH-Schmelze vollzogen. Auch das $\text{CF}_3\text{SC}\equiv\text{CSCF}_2\text{F}_5$ wird in einer Zweistufensynthese synthetisiert [20]:



In geschmolzenem KOH erfolgt aus den drei letzten Verbindungen die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{SC}\equiv\text{CSCF}_3$ [20].

In einem Quarzrohr wird CF_3SCl an $\text{CF}_3\text{SC}\equiv\text{CSCF}_3$ durch Bestrahlen mit Hilfe einer Niederdruck-Hg-Lampe radikalisch zu $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{SCF}_3$ addiert [19, 20]. Das Acetylenderivat ist auch erhältlich [20] gemäß:



1,2-Bis(trifluormethylmercapto)-tetrafluoräthan $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_3$

1,4-Bis(trifluormethylmercapto)-octafluorbutan $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_3$

1,4-Bis(trifluormethylmercapto)-2,3-dichlorhexafluorbutan $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFClCFClCF}_2\text{SCF}_3$

2,5-Bis(trifluormethylmercapto)-4-trifluormethyl-nonafluorpentan
 $\text{CF}_3\text{SCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{SCF}_3$

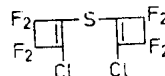
1,6-Bis(trifluormethylmercapto)-2,4,5-trichlornonafluorhexan
 $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFClCFClCF}_2\text{SCF}_3$

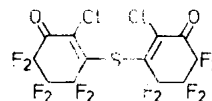
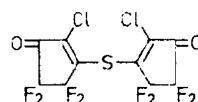
Beim Bestrahlen eines Gemisches aus CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ bzw. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ bzw. $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ in einem Pyrexgefäß entstehen obige Sulfane. Zusätzlich bilden sich während der Umsetzung mit $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ noch $\text{CF}_3\text{S}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{SCF}_3$ mit $n = 1, 2, 3, 4$ und $n > 4$ sowie mit $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ das hochpolymere $\text{CF}_3\text{S}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{SCF}_3$ mit großem x [21]. Darstellung und physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Tl. 1, S. 214, angegeben. Bei Bestrahlung (Hg-Lampe Hanovia 450 W, $\lambda = 2000$ bis $3000 \text{ \AA}$) eines Gemisches aus CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ bzw. $\text{CFCl}=\text{CF}_2$ in der Gasphase unter Kühlung entsteht $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_3$, $\text{CF}_3\text{S}(\text{CF}_2)_4\text{SCF}_3$ bzw. $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CFClCFClCF}_2\text{SCF}_3$ (52%). Die analog durchgeführte Reaktion mit $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ führt zu $\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SCF}_3$ (Siedepunkt $85^\circ\text{C}/75 \text{ Torr}$) [73] (s. Tl. 1, S. 214). Unter Einwirkung von UV-Licht reagiert CF_3SH mit $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ zu einem Gemisch aus Trifluormethylpolyfluoralkylsulfanen und $\text{CF}_3\text{S}[\text{C}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2]_2\text{SCF}_2$ [22].

Polytetrafluoräthiiran $(-\text{SCF}_2\text{CF}_2-)_n$

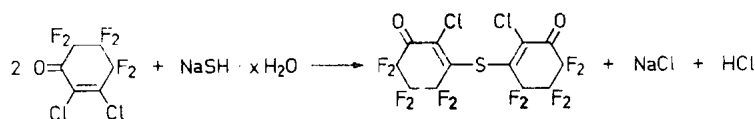
In Gegenwart eines Polymerisationsstarters wie CF_3SSCF_3 oder N_2F_2 polymerisiert Tetrafluoräthiiran zu Polymerfluoräthylsulfan. Der genaue Reaktionsablauf ist in Tl. 1, S. 67, aufgeführt [23]. Bestrahlt man reines Äthiiran zwei Tage mit UV-Licht, so bildet sich ebenfalls das Polymer [24].

Bis(2-chlor-3,3,4,4-tetrafluorcyclobutenyl)sulfan



Perfluorcyclobutyl-perfluor-1-cyclobutenylsulfan**Bis(2-chlorhexafluor-1-cyclohexen-3-on)sulfan****Bis(2-chlortetrafluor-1-cyclopenten-3-on)sulfan**

Die Umsetzung von 1-Lithium-2-chlor-3,3,4,4-tetrafluorcyclobuten, erhalten aus 1,2-Dichlor-3,3,4,4-tetrafluorcyclobuten und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, mit SCl_2 oder S_2Cl_2 in Diäthyläther bei -78°C führt in 25%iger Ausbeute zu Bis(2-chlor-3,3,4,4-tetrafluorcyclobutenyl)sulfan [25]. Erhitzt man Perfluorcyclobuten in einem Autoklaven mit Schwefel, KF und Tetramethylsulfon unter ständigem Schütteln auf 120°C (15 Stunden), so können aus dem Gemisch 16% Perfluorcyclobutylperfluor-1-cyclobutenylsulfan isoliert werden [26]. In einer exothermen Reaktion setzt sich 1,2-Dichlorhexafluor-1-cyclohexen-3-on mit $\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ innerhalb einer Stunde um [27] nach:



Analog entsteht aus 1,2-Dichlortetrafluor-1-cyclopenten-3-on das Bis(2-chlortetrafluor-1-cyclopenten-3-on)sulfan. Diese Methode läßt sich auch auf eine Reihe anderer Chlor-Fluor-substituierter Cyclohexanone bzw. -pentenone übertragen [27].

Trifluormethyl-pentafluorphenylsulfan $\text{CF}_3\text{SC}_6\text{F}_5$

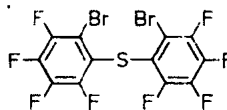
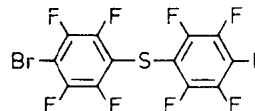
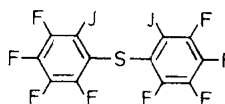
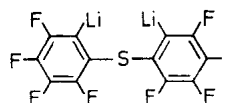
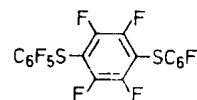
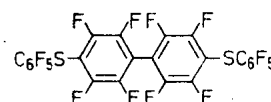
Die 24tägige Bestrahlung eines Gemisches von CF_3SSCF_3 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ liefert das Sulfan in 42%iger Ausbeute [28].

Bis(pentafluorphenyl)sulfan $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_5$

Die Synthese des $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_5$ kann erfolgen:

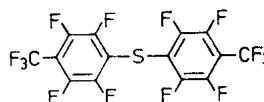
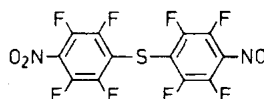
- 1) Durch Erhitzen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ mit S auf 250°C innerhalb von sieben Tagen in 82%iger Ausbeute [29].
- 2) Aus Pentafluorphenyllithium und SCl_2 [30, 31], S_2Cl_2 [31] bzw. CF_3SSCF_3 [30]. Die Umsetzung wird in Hexan-Äther bei -78°C mit anschließendem Erwärmen auf 20°C unter gleichzeitigem Rühren (12 Stunden) durchgeführt.
- 3) Durch Erhitzen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ mit Schwefel auf 230°C in einem Bombenrohr in 70%iger Ausbeute [32, 31].
- 4) Bei Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_3$ bei -78°C , wobei primär das $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{S}$ entsteht, das bei 0°C zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_5$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_5$ zerfällt [33].
- 5) Durch Umsetzung von CuSC_6F_5 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ in Dimethylformamid bei 150°C (5 Stunden) in 84%iger Ausbeute [34].
- 6) Die Pyrolyse von 4,4'- $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{SC}_6\text{F}_5$ bei 450 bis 500°C [35] bzw. 1,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{SC}_6\text{F}_5$) bei 500°C [36] im Vakuum führt unter anderem zum $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_5$.
- 7) Vermutlich über die Zwischenstufe $\text{V}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ entsteht $\text{C}_6\text{F}_5\text{SC}_6\text{F}_5$ neben V_2S_3 bei der Umsetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ in wäßriger Lösung [37].
- 8) Aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ und SCl_2 in 75%iger Ausbeute [38].
- 9) Beim Erhitzen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeC}_6\text{F}_5$ mit S auf 230°C in 100%iger Ausbeute [31].
- 10) Durch Erwärmen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ und S auf 230°C in 10%iger Ausbeute [31] bzw. auf 250°C (6 Tage) [29].
- 11) Durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ mit S in Gegenwart von SbF_5 bei 20°C in quantitativer Ausbeute oder aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ in Anwesenheit von SbF_5 [39].

Literatur s. S. 23

Bis(2-bromtetrafluorphenyl)sulfan**4-Bromtetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan****Bis(2-jodtetrafluorphenyl)sulfan****Bis(2-lithiumtetrafluorphenyl)sulfan****1,4-Bis(pentafluorphenylmercapto)-tetrafluorbenzol****4,4'-Bis(pentafluorphenylmercapto)-octafluorbiphenyl**

Setzt man 1,2-Dibromtetrafluorbenzol mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ bei -78°C in Hexan/Äther innerhalb von 3,5 Stunden um und fügt anschließend SCl_2 zu, so bildet sich nach zweistündiger Reaktionsdauer das Bis(2-bromtetrafluorphenyl)sulfan [30]. Erhitzt man Pentafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorphenylsulfan mit Brom auf 60 bis 70°C , fügt anschließend 65% Oleum hinzu, hält die Temperatur während 30 Minuten auf 60°C und gießt das heiße Reaktionsgemisch auf Eis, so entsteht das 4-Bromtetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan in 72%iger Ausbeute [34]. Erwärmt man das 4-Bromsulfan mit Kupferbronze zunächst 24 Stunden auf 200°C , anschließend 20 Stunden auf 260°C , so kondensiert es zum Biphenyl, das auch aus 1,4-Dibromoctafluorbiphenyl und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCu}$ in Dimethylformamid bei 150°C innerhalb von fünf Stunden synthetisiert werden kann. Das 1,4-Bis(pentafluorphenylmercapto)-tetrafluorbenzol wird ebenfalls in Dimethylformamid bei 140°C und zwei Stunden aus 1,4-Dibromtetrafluorbenzol und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCu}$ erhalten. Außerdem ist es auch aus 4- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{SC}_6\text{F}_5$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCu}$ bei 130 bis 140°C während 90 Minuten in Dimethylformamid zugänglich [34].

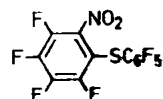
Bis(2-bromtetrafluorphenyl)sulfan reagiert mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ bei -78°C (0,5 Stunden) in Äther-Hexan entsprechend unter Bildung der Dilithiumverbindung [40], [71]. Auf Zugabe von Jod bildet sich innerhalb von 15 Stunden bei 20°C das Dijodderivat [40].

4-Bis(trifluormethyltetrafluorphenyl)sulfan**4-Bis(nitrotetrafluorphenyl)sulfan**

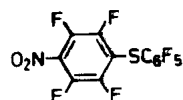
Octafluortoluol reagiert mit Thioharnstoff in Dimethylformamid bei 70°C innerhalb von 15 Stunden zu 4,4'- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$. Außerdem entsteht es aus 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{MgBr}$ und SCl_2 in 80%iger Ausbeute [38]; analog entsteht die Nitroverbindung aus Pentafluornitrobenzol bei Raumtemperatur [41]. Auch mit substituierten Harnstoffen reagiert das Octafluortoluol zum entsprechenden Sulfan, das auch aus 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SH}$ und Octafluortoluol in Dimethylcyanamid synthetisiert wurde [41].

Literatur s. S. 23

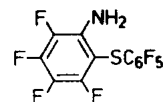
2-Nitrotetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan



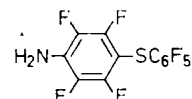
4-Nitrotetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan



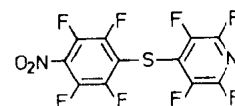
2-Aminotetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan



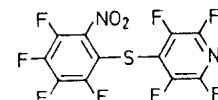
4-Aminotetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan



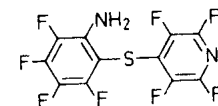
4-Nitrotetrafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylsulfan



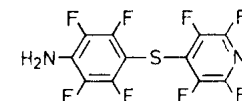
2-Nitrotetrafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylsulfan



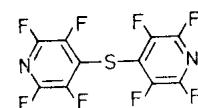
2-Aminotetrafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylsulfan



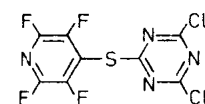
4-Aminotetrafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylsulfan



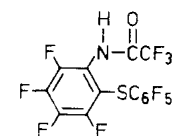
4-Bis(tetrafluorpyridyl)sulfan



Dichlor-s-triazinyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylsulfan



2-Trifluoracetylaminotetrafluorphenyl-pentafluorphenylsulfan



Literatur s. S. 23