

Alois Haas und Dong-Young Oh

## Darstellung und Eigenschaften von Chlorfluormethylsulfenylpseudohalogeniden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 30. Juli 1966)

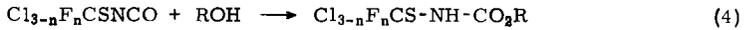
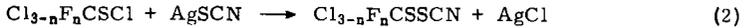
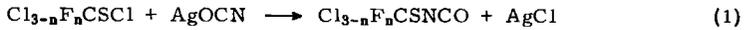
■  
Dichlorfluor- und Chlordifluormethylsulfenylchlorid reagieren ohne Lösungsmittel mit AgOCN zu den entsprechenden monomeren Isocyanaten. In Benzol entstehen dagegen Isocyanurate. Hydrolyse und Alkoholyse der monomeren Verbindungen werden beschrieben.  $\text{ClF}_2\text{CSNCO}$  dimerisiert bei  $20^\circ$  langsam zum Uretidin-dion.  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$  ( $n = 1, 2$ ) setzt sich mit AgSCN zu  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSSCN}$  um, das leicht in  $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS})_2$  und Polyrhodan zerfällt. Die IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der neu hergestellten Verbindungen werden angegeben und diskutiert. — Aus dem Ablauf der Reaktionen und dem Verhalten der hergestellten Verbindungen können mit steigendem Fluorierungsgrad  $n_{\text{F}}$  einige graduelle Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften festgehalten werden. Den Gruppen  $\text{Cl}_2\text{FCS}$  und  $\text{ClF}_2\text{CS}$  werden charakteristische IR-Banden zugeordnet, die gemeinsam mit der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebung zu ihrer Identifizierung dienen können.

■  
Pseudohalogenide des Perchlormethylmercaptans und der gemischten Chlorfluormethylsulfenylchloride sind vereinzelt bereits hergestellt worden<sup>1)</sup>.

Von den bisher unbekanntem Verbindungen  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSX}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{X} = \text{NCO}, \text{SCN}$ ) lassen sich die Isocyanate durch Umsetzung von  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$  mit Silbercyanat in Abwesenheit eines Lösungsmittels gemäß Gl. (1) herstellen; die entsprechenden Thiocyanate entstehen bei  $20^\circ$  in Benzol nach Gl. (2). Sie sind jedoch sehr unbeständig und zerfallen rasch in Disulfid und Polyrhodan (Gl. (3)).

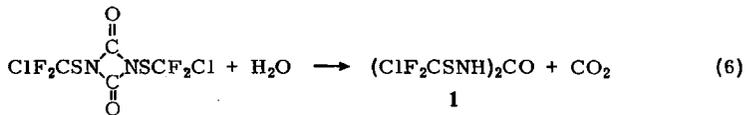
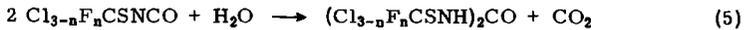
Arbeitet man im ersten Falle in Lösungsmitteln, so entstehen hauptsächlich Isocyanurate. Die monomeren Verbindungen zeigen die üblichen Reaktionen der Isocyanate und reagieren mit aktiven Wasserstoff enthaltenden organischen Verbindungen, wie z. B. mit Alkoholen, glatt zu den entsprechenden Carbamidsäureestern (Gl. (4)). Die Hydrolyse der Isocyanate verläuft ebenfalls quantitativ zu symmetrisch disubstituierten Harnstoffen und Kohlendioxid (Gl. (5)). Frisch hergestelltes  $\text{ClF}_2\text{CSNCO}$  kann entweder trimerisieren oder beim Aufbewahren bei  $20^\circ$  innerhalb eines Monats zu einem Uretidin-dion dimerisieren, das mit Wasser in siedendem Aceton gemäß Gl. (6) zu **1** und Kohlendioxid hydrolysiert.

<sup>1)</sup> A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. 98, 3353 (1965); hier weitere Literaturzitate.

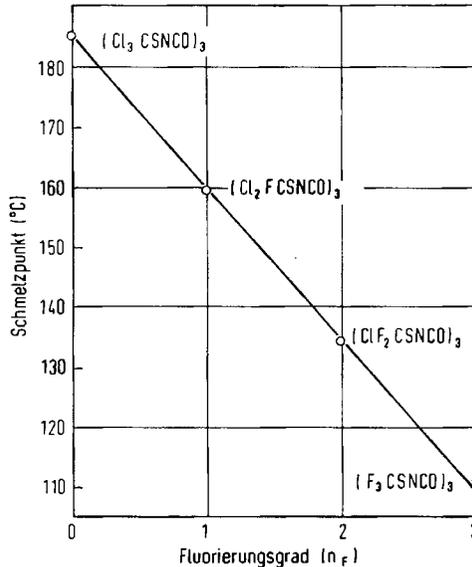


für  $n = 1$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

$n = 2$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

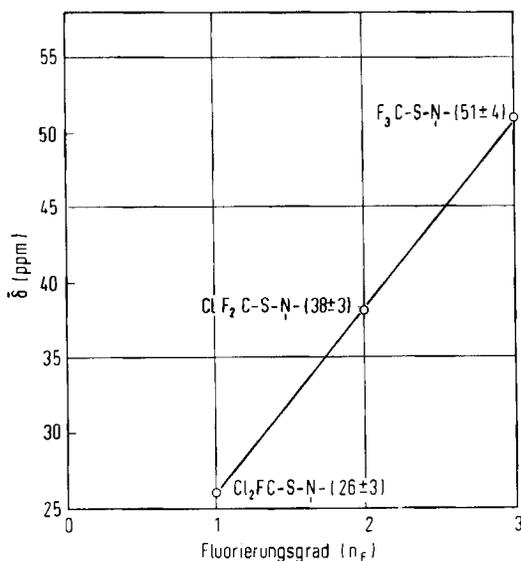


Nach orientierenden Vorversuchen reagieren  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$  ( $n = 1, 2$ ) mit Silber- bzw. Kaliumselenocyanat in Benzol bei  $20^\circ$  exotherm und führen nicht zu den entsprechenden Selenocyanaten, sondern es erfolgt sofort Zersetzung der primär ent-



Abbild. 1. Veränderung des Schmelzpunktes in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad

standenen Verbindungen zu  $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS})_2$ ,  $\text{Se}_3(\text{CN})_2$  und zu  $\text{Se}(\text{CN})_2$ . Ohne Lösungsmittel verlaufen die Reaktionen zu den genannten Produkten wesentlich heftiger, so daß sich partiell fluorierte Sulfenylchloride gegenüber Selenocyanaten ähnlich wie

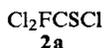


Abbild. 2. Änderung der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebung in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad

Perchlormethylmercaptan<sup>1)</sup> verhalten. Aus dem Ablauf der geschilderten Reaktionen und dem chemischen Verhalten der Verbindungen können unter Berücksichtigung der Befunde der  $\text{CF}_3\text{S}$ -Pseudohalogen-Chemie mit steigendem Fluorierungsgrad  $n_F$  einige graduelle Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften festgehalten werden. So fällt z. B. der Schmelzpunkt in der Reihe  $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSNCO})_3$  mit steigendem  $n_F$  ab (Abbild. 1), während die chemische Verschiebung linear zunimmt (Abbild. 2). Die Reaktionsfähigkeit der  $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung gegenüber Silbercyanat nimmt mit steigendem  $n_F$  zu. Diese Tatsache kann mit der starken Elektronegativität des Fluoratoms erklärt werden. Beim Austausch von Chloratomen in  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  gegen Fluoratom erfolgt eine Elektronendichteverchiebung in Richtung der  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}$ -Gruppe, die um so größer ausfällt, je vollständiger die Fluorierung ist. Die  $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung wird daher mit zunehmendem  $n_F$  im Sinne  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$  polarisiert, was unter Schwächung der kovalenten  $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung deren Reaktionsfähigkeit steigert.

### Diskussion der IR- und $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren

Systematische IR-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}$ -Verbindungen ( $n = 1, 2$ ) sind bisher nicht vorgenommen worden; lediglich zur Klärung der Frage, ob  $\text{Cl}_3\text{FCS}$  die Struktur **2a** oder **2b** hat,

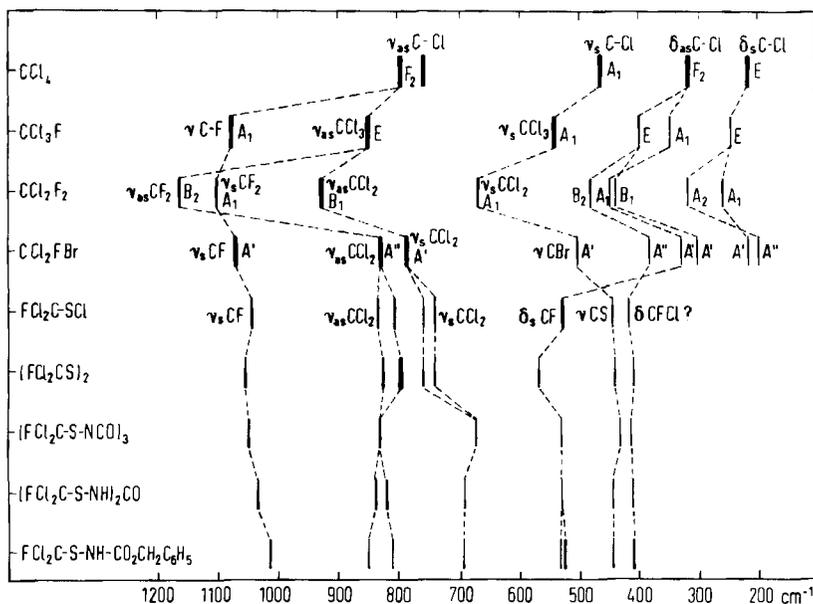


wurden solche Messungen als zusätzlicher Beweis für Formel **2a** herangezogen<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 1234 (1961); vgl. auch W. A. Sheppard und J. F. Harris, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5106 (1960).

Zur Bestätigung der Strukturen der hier beschriebenen Substanzen haben wir die IR-Spektren untersucht. Das gewonnene Zahlenmaterial gestattet es, den Schwingungen des  $\text{Cl}_2\text{FCS}$ - bzw.  $\text{ClF}_2\text{CS}$ -Restes genau wie bei den  $\text{F}_3\text{CS}$ -Verbindungen<sup>3)</sup> charakteristische Frequenzen zuzuordnen.

Die für die einzelnen Verbindungen getroffenen Zuordnungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Um sie zu stützen, haben wir Spektren einfacher Methanderivate der Punktgruppen  $T_d$  ( $\text{CF}_4$ <sup>4)</sup>,  $\text{CCl}_4$ <sup>4)</sup>),  $C_{3v}$  ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ <sup>5)</sup>,  $\text{CCl}_3\text{F}$ <sup>5)</sup>),  $C_{2v}$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ <sup>6)</sup>) und  $C_s$  ( $\text{CF}_2\text{ClBr}$ <sup>7)</sup>,  $\text{CCl}_2\text{FBr}$ <sup>8)</sup>) herangezogen und deren Banden zusammen mit denen der von uns untersuchten Substanzen in ein Korrelationsdiagramm (Abbild. 3 und 4) eingetragen.



Abbild. 3. Korrelation der Normalschwingungen von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{FBr}$  und charakteristischer Gruppenfrequenzen des  $\text{Cl}_2\text{FCS}$ -Restes

Bis auf  $\text{CF}_4$  und  $\text{CCl}_4$  enthalten sie alle die Gruppierung  $\text{CCl}_2\text{F}$  bzw.  $\text{CCF}_2$ . In den Spektren der  $\text{Cl}_2\text{FCS}$ -Derivate erscheint die  $\text{C}-\text{F}$ -Valenzschwingung ( $\nu_s\text{C}-\text{F}$ ) zwischen 1060 und 1000/ $\text{cm}$  als einzelne intensive Bande, während bei 850–800/ $\text{cm}$   $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{Cl}$  als sehr starke, breite, häufig aufgespaltene Absorption auftritt. Die symm.  $\text{C}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung ( $\nu_s\text{C}-\text{Cl}$ ) absorbiert zwischen 760 und 670/ $\text{cm}$ .

<sup>3)</sup> S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] 1959, 3439.

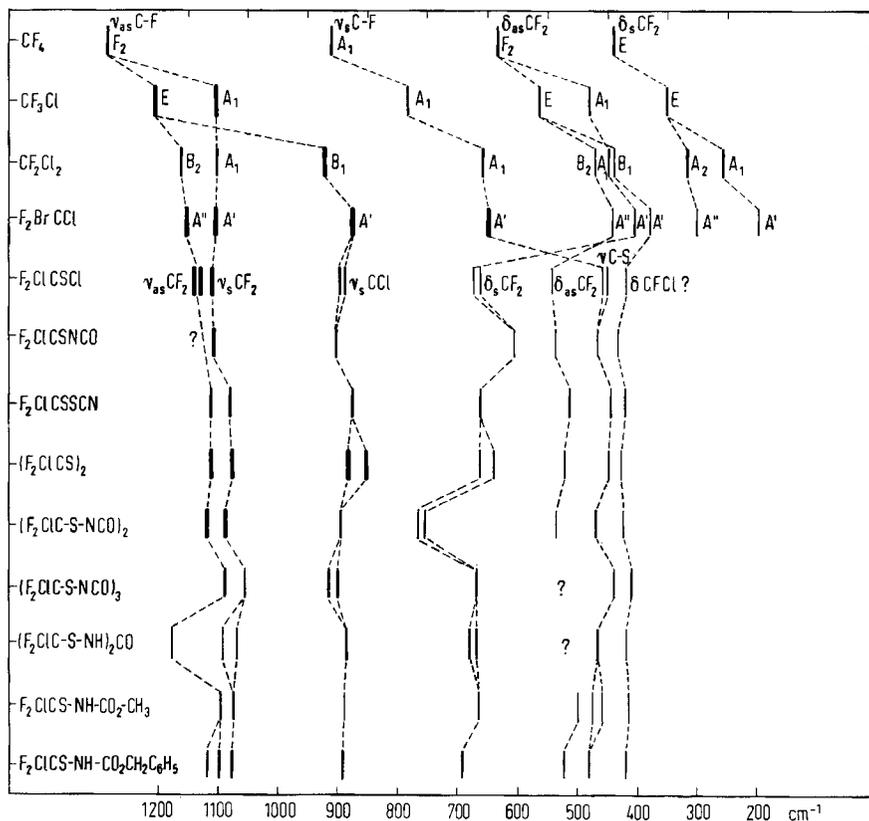
<sup>4)</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, S. 66, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

<sup>5)</sup> H. W. Thompson und R. B. Temple, J. chem. Soc. [London] 1948, 1422.

<sup>6)</sup> E. K. Plyler und W. S. Benedikt, J. Res. nat. Bur. Standards 47, 202 (1951).

<sup>7)</sup> E. K. Plyler und N. Acquista, J. Res. nat. Bur. Standards 48, 94 (1952).

<sup>8)</sup> R. L. Gilbert, E. A. Piotrowski, J. H. Dowling und F. F. Cleveland, J. chem. Physics 31, 1663 (1959).



Abbild. 4. Korrelation der Normalschwingungen von  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  und charakteristischer Gruppenfrequenzen des  $\text{ClF}_2\text{CS}$ -Restes

Die Valenzschwingungen  $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{F}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{F}$  und  $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{Cl}$  der  $\text{CClF}_2$ -Gruppe können mit gleicher Bestimmtheit den Banden zwischen 1200 und 1050/cm sowie 900 und 850/cm zugesprochen werden, wobei  $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{F}$  den Schwingungen mit der höheren Wellenzahl zukommt. Die häufig beobachteten Aufspaltungen der  $\text{C}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung lassen sich nicht eindeutig erklären; vermutlich treten bei den flüssig untersuchten (nicht aber bei den kristallinen) Verbindungen Rotationsisomere auf; bei den kristallinen Stoffen erklärt sich eine erhöhte Bandenzahl durch eine Kopplung von  $\nu\text{C}-\text{Cl}$  zwischen zwei Molekülen in der Elementarzelle. In den Spektren von  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  ( $n = 1, 2$ ) beobachtet man zwischen 910 und 800/cm sogar fünf gleichintensive Banden, von denen von vornherein nicht gesagt werden kann, welche von ihnen als  $\nu\text{C}-\text{Cl}$  zuzuordnen sind. Erst ein Vergleich mit dem Spektrum der analogen  $\text{CF}_3\text{S}$ -Verbindung zeigt, daß drei dieser Banden zur  $\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe gehören, während für  $\nu\text{C}-\text{Cl}$  die Absorptionen bei 852, 809 ( $n = 1$ ) bzw. 895, 885/cm ( $n = 2$ ) verbleiben.

Die Zuordnungen dieser drei Banden dürfen als gesichert angesehen werden, da sie in Intensität und Lage mit den Absorptionen der Vergleichsverbindungen übereinstimmen.

Wesentlich schwieriger ist es, die Banden unterhalb 700/cm zu klassifizieren. Die Hauptschwierigkeiten bereitet die Zuordnung von  $\nu\text{C}-\text{S}$ , die normalerweise bei etwa 700/cm zu erwarten ist. In den bisher untersuchten  $\text{CF}_3\text{S}$ -Verbindungen<sup>3)</sup> ist  $\nu\text{C}-\text{S}$  infolge Kopplung mit C-F-Deformationsschwingungen gleicher Rasse stark nach niedrigerer Wellenzahl (495–445/cm) verschoben. Unter Berücksichtigung dieser Befunde weisen wir  $\nu\text{C}-\text{S}$  in den  $\text{Cl}_2\text{FCS}$ - bzw.  $\text{ClF}_2\text{CS}$ -Derivaten den Banden zwischen 450 und 430 bzw. 480 und 440/cm zu; den mit  $\nu\text{C}-\text{S}$  koppelnden C-F-Deformationsschwingungen sind dann die Bereiche 570–520 bzw. 680–600/cm zuzuweisen.

Nun ist noch die Zuordnung der Banden bei 430–405 und 550–500/cm zu diskutieren. Hier dürfte es sich wahrscheinlich der Bandenlage nach um C-F-Deformationsschwingungen handeln. Die Absorptionen zwischen 430 und 405/cm treten in den Spektren beider Gruppen auf und könnten auch S-N-Valenzschwingungen entsprechen. Eine solche Zuordnung erscheint aber wenig plausibel, weil nach aller Erfahrung  $\nu\text{S}-\text{N}$  um etwa 700/cm zu finden ist. Vermutlich besitzen diese Schwingungen derart wenig Gruppenschwingungscharakter, daß eine genaue Klassifizierung unmöglich ist.

Vermutungen, daß eine systematische Verschiebung von  $\nu\text{S}-\text{N}$  mit steigendem Fluorierungsgrad  $n_{\text{F}}$  in der Reihenfolge  $\text{Cl}_3\text{CSN} \rightarrow \text{F}_3\text{CSN}$ <sup>9)</sup> auftreten würde, konnten wir nicht bestätigen. Nur  $\nu\text{C}-\text{S}$  nimmt mit steigendem  $n_{\text{F}}$  zu und erscheint im  $\text{Cl}_2\text{FCS}$  zwischen 450 und 430, im  $\text{ClF}_2\text{CS}$  zwischen 480 und 440 und im  $\text{F}_3\text{CS}$  zwischen 495 und 445/cm. Sehr lagekonstant ist  $\nu\text{S}-\text{Cl}$  in den Sulfenylchloriden wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

$\text{Cl}_3\text{CSCl}$	$\text{Cl}_2\text{FCSCl}$	$\text{ClF}_2\text{CSCl}$	$\text{F}_3\text{CSCl}$
532 (mst)	535 (mst) 528 (mst)	535 (mst)	535 (mst)

In Tab. 3 werden charakteristische Banden für  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}$ -Harnstoff bzw. -Carbamidsäurederivate aufgeführt. Die nunmehr lückenlose Reihe der Isocyanurate  $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSNCO})_3$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) gestattet es, nach Abzug der Absorptionen der Seitenkette Zuordnungen für das Cyanursäureskelett zu treffen<sup>1)</sup>, unter der Voraussetzung, daß keine Kopplung der Schwingungen der Seitenkette mit denen des Ringes über das als „Kopplungsbremse“ fungierende Schwefelatom erfolgt.

In Tab. 4 sind diese angegeben und zum Vergleich durch die Daten der Cyanursäure<sup>10)</sup> ergänzt. Bei dreizähliger Symmetrie wird häufig die entartete höher als die symm. Valenzschwingung beobachtet. Hier wird in Anlehnung an den Befund der Cyanursäure<sup>7)</sup> die umgekehrte Zuordnung getroffen.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich, verschiebt sich die Ringvalenzschwingung nach niedrigerer Wellenzahl in der Folge  $\text{F}_3\text{CS} \rightarrow \text{Cl}_3\text{CS}$ .

<sup>9)</sup> A. Haas: Ph. D. Theses, Universität Cambridge (England) 1962.

<sup>10)</sup> R. Newman und R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. 74, 3545 (1952).

Tab. 1. Zuordnung charakteristischer Absorptionen der Cl<sub>2</sub>FCS-Gruppe

(Cl <sub>2</sub> FCS) <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> FCSCl	(Cl <sub>2</sub> FCS-NH) <sub>2</sub> CO	Cl <sub>2</sub> FCS-NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(Cl <sub>2</sub> FCSNCO) <sub>3</sub>	Zuordnungen
1055 (st)	1045 (st)	1034 (st)	1017 (st)	1050 (st)	v <sub>5</sub> C-F
825 (sst)	838 (st)	842 (st)	852 (mst)	830 (sst)	v <sub>as</sub> C-Cl
795 (sst)	808 (st)	820 (st)	809 (mst)		
760 (mst)	760 (mst)	690 (mst)	694 (mst)	672 (mst)	v <sub>5</sub> C-Cl
742 (m)	740 (sh)				
570 (m)	528 (mst)	530 (mst)	530 (m)	533 (m)	δ <sub>5</sub> C-F
			522 (mst)		
440 (m)	445 (s)	442 (m)	440 (m)	430 (mst)	vC-S
410 (s)	418 (s)	412 (mst)	404 (mst)	414 (m)	δCFCl?

Tab. 2. Zuordnung charakteristischer Absorptionen der ClF<sub>2</sub>CS-Gruppe (R = ClF<sub>2</sub>C-)

RSSR	RSNCO	(RS-NH) <sub>2</sub> CO	RS-NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	RS-NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(RSNCO) <sub>3</sub>	(RSNCO) <sub>2</sub>	RSSCN	RSCl	Zuordnungen
1110 (sst)		1180 (mst)	1095 (st)	1115 (mst)	1089 (st)	1116 (sst)	1112 (st)	1132 (sst)	
	1105 (sst)	1094 (mst)	1075 (st)	1097 (st)				1130 (sst)	vC-F
1076 (sst)	(br)	1074 (mst)	1075 (st)	1075 (st)	1057 (mst)	1089 (sst)	1080 (st)	1109 (sst)	
880 (sst)	900 (st)	890 (st)	890 (st)	893 (st)	916 (st)	894 (st)	895-856 (st, br)	895 (st)	v <sub>5</sub> C-Cl
849 (sst)					900 (st)			885 (st)	
660 (m)	605 (mst)	680 (mst)	667 (s)	692 (mst)	672 (s)	770 (mst)	661 (mst)	670 (m)	δ <sub>5</sub> CF <sub>2</sub>
638 (m)		670 (mst)				757 (mst)		662 (m)	
545 (s)	535 (m)	n. b.	500 (m)	523 (m)	n. b.	534 (s)	510 (s)	545 (mst)	
			475 (m)	480 (m)				542 (mst)	δ <sub>as</sub> CF <sub>2</sub>
448 (m)	463 (m)	468 (mst)	461 (m)		440 (m)	465 (mst)	443 (m)	535 (mst)	
								455 (m)	vC-S
425 (s)	428 (s)	420 (s)	415 (s)	420 (s)	415 (s)	425	420 (m)	449 (m)	
								415 (s)	δCFCl?

Tab. 3. Zuordnung weiterer charakteristischer Banden der Urethan- bzw. Harnstoff-Gruppe

$(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$	$(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$	$\text{ClF}_2\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{ClF}_2\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Cl}_2\text{FCS}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	
3240 (sst)	3260 (sst)	3260 (sst)	3240 (sst)	3240 (sst)	$\nu\text{NH}$
3140 (mst)	3170 (mst)	3170 (mst)	1709 (sst)	1708 (sst)	$\nu\text{C}=\text{O}$
1665 (sst)	1683 (sst)	1735 (sst)	1495 (st)	1495 (s)	$\delta\text{NH}$
1480 (st)	1490 (st)	n. b.	1235 (mst)	1238 (st)	$\nu\text{C}-\text{O}$
—	—	1212 (st)	1180 (s)	1080 (s)	$\nu\text{C}-\text{N}?$ (gekoppelt)
1174 (st)	1180 (mst)	n. b.			

Tab. 4. IR-Banden von  $(\text{Cl}_n\text{F}_3-n\text{CSNCO})_3$  ( $n = 0$  bis 3) im Vergleich mit den für das  $(-\text{N}-\text{C}=\text{O})_3$ -Skelett der Cyanursäure getroffenen Zuordnungen von *Newman* und *Badger*<sup>10)</sup>

$(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$ <sup>1)</sup>	$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$	$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	$(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ <sup>1)</sup>	$(\text{HNCO})_3$ <sup>10)</sup>	
n. b.	1798 (s)	1798 (mst)	1793 (m)	1800 (mst)	$\nu_3\text{C}=\text{O}$
1744 (st)	1755 (sst) 1736 (sst) 1731 (sst)	1761 (st) 1742 (mst) 1731 (st)	1741 (st)	1710 (sst)	$\nu_6\text{C}=\text{O}$
1334 (st) 1323 (st) n. b.	1323 (sst) 1057 (mst)	1321 (sst) 1300 (sst) 1015 (mst)	1298 (st) n. b.	1470 (st) 1065 (mst)	$\nu\text{Ring}$
737 (s)	736 (st)	736 (mst) 730 (mst)	730 (st)	765 (s)	$\delta\text{C}=\text{O}$ (nicht eben)
400 (st)?	469 (mst)	430 (s)	408 (st)?	540 (sst)	$\delta\text{C}=\text{O}$ (eben)

n. b. = nicht beobachtet.

Tab. 5.  $^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebungen für  $\text{Cl}_3 - n\text{F}_n\text{CS}$ -Derivate

Verbindung (Lösung: 10–20-proz.)	Lösungsmittel	Chemische Verschiebung (ppm)
$\text{Cl}_2\text{FCSCl}$	$\text{CFCl}_3$	28.59
$\text{Cl}_2\text{FCSSCFCl}_2$	$\text{CFCl}_3$ (50%)	23.17
$(\text{Cl}_2\text{FCSNCO})_3$	Benzol	23.08
$(\text{Cl}_2\text{FCSNH})_2\text{CO}$	Aceton	27.56
$\text{Cl}_2\text{FCSNH} - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CFCl}_3$	28.90
$\text{ClF}_2\text{CSCl}$	$\text{CFCl}_3$	36.77
$\text{ClF}_2\text{CSSCN}$	$\text{CFCl}_3$	31.35
$\text{ClF}_2\text{CSNCO}$	$\text{CFCl}_3$	38.72
$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_2$	$\text{CFCl}_3$	36.86
$(\text{ClF}_2\text{CSNCO})_3$	Benzol	35.48
$(\text{ClF}_2\text{CSNH})_2\text{CO}$	Aceton	39.87
$\text{ClF}_2\text{CSNH} - \text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CFCl}_3$	40.28
$\text{ClF}_2\text{CSNH} - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CFCl}_3$	40.47
$\text{ClF}_2\text{CSSCF}_2\text{Cl}$	$\text{CFCl}_3$ (50%)	32.21

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen für alle  $\text{Cl}_2\text{FCSN}$ - bzw.  $\text{ClF}_2\text{CSN}$ -Derivate ein einziges Absorptionssignal, das in einem für die einzelne Gruppe charakteristischen Bereich auftritt. Ebenso wie für das  $\text{F}_3\text{CSN}$ -System<sup>9)</sup>, das eine durchschnittliche chemische Verschiebung  $\bar{\delta}$  von 51 ppm aufweist, liegen die  $\text{Cl}_2\text{FCSN}$ - bzw.  $\text{ClF}_2\text{CSN}$ -Verschiebungen bei 26 bzw. 38 ppm. Die einzelnen Abweichungen von  $\bar{\delta}$  betragen 3 bis 4 ppm (Tab. 5).

Trägt man diese Werte graphisch auf, so zeigt sich ein geradliniger Anstieg der chemischen Verschiebung mit zunehmendem Fluorierungsgrad  $n_{\text{F}}$  (Abbild. 2) an. Die chemische Verschiebung von  $\text{ClF}_2\text{CSSCN}$  (31.35 ppm) weicht von  $\bar{\delta}$  des  $\text{ClF}_2\text{CSN}$ -Systems so sehr ab, daß die Normalform  $\text{ClF}_2\text{CSSCN}$  und nicht die Isoform  $\text{ClF}_2\text{CSNCS}$  als richtige Struktur angesehen werden muß. Entsprechendes ist auch schon beim  $\text{F}_3\text{CSCN}$ <sup>9)</sup> beobachtet worden.

Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. O. Glemser, möchten wir für seine Unterstützung und Herrn Professor Dr. W. Lütke für wertvolle Diskussionen vielmals danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Friedrich-Ebert-Stiftung danken wir für die finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien.

### Beschreibung der Versuche

Infrarotspektren fester Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostafionölpasten, die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht und die der gasförmigen Verbindungen in einer 8 cm langen Gasküvette mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 bzw. mit einem Leitz-Gitter-Spektrographen aufgenommen.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Varian A 60 Spektrometers angefertigt.

Die chemischen Verschiebungen (Tab. 5), angegeben in ppm, wurden an 10–20-proz. Lösungen ermittelt. Als innerer Standard diente  $\text{CFCl}_3$ .

*Dichlorfluormethylsulfenyl-isocyanat*: In ein 150-ccm-Bombenrohr werden 30 g (200 mMol)  $AgOCN$  und 24.75 g (146 mMol)  $Cl_2FCSCl$  i. Vak. eingeschmolzen. Nach 30 Tagen (bei 20° unter oftmaligem Schütteln) wird das Bombenrohr unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. geöffnet, die flüchtigen Bestandteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert und anschließend fraktioniert. Bei -12° (Badtemp.)/0.1 Torr gehen 4.21 g (17%) nicht umgesetztes  $Cl_2FCSCl$  über. Bei -2°/0.1 Torr destilliert eine blaßgelbe Flüssigkeit über, die als  $Cl_2FCSNCO$  identifiziert wird. Ausb. 1.9 g (7.5%).

$C_2Cl_2FNOS$  (175.9) Ber. Cl 40.29 S 18.22 Gef. Cl 39.02 S 18.13

Aus dem  $AgCl$ -Rückstand kann noch  $(Cl_2FCSNCO)_3$  mit Benzol extrahiert werden.

IR: 3500 (s), 2890 (s), 2320 (s), 2210 (sst), 1515 (s), 1395 (s), 1190 (s), 1045 (st), 930 (s), 835 (st), 810 (st), 790 (mst), 765 (st), 745 (mst), 690/cm (s).

*N,N'-Bis-dichlorfluormethylsulfenyl-harnstoff*: Zur Charakterisierung werden 1.92 g (10.9 mMol)  $Cl_2FCSNCO$  mit einem geringen Überschuß Wasser bei 20° hydrolysiert. Unter  $CO_2$ -Entwicklung entsteht eine seidengänzende, feste Substanz: 1.47 g (83%). Aus  $Chlf.$  Schmp. 181° (Zers.).

$C_3H_2Cl_4F_2N_2OS_2$  (325.9) Ber. C 11.05 H 0.62 Cl 43.50 N 8.59

Gef. C 11.20 H 0.67 Cl 44.28 N 8.67

IR: 3240 (sst), 3140 (mst), 2870 (sh), 1785 (s), 1665 (sst), 1480 (st), 1400 (s), 1174 (sst), 1034 (st), 933 (s), 842 (st), 820 (sst), 760 (s), 740 (s), 690 (mst), 530 (mst), 442 (s), 412/cm (s).

*Dichlorfluormethylsulfenyl-carbamidsäure-benzylester*: Zu 0.50 g Benzylalkohol werden 0.53 g (3.52 mMol)  $Cl_2FCSNCO$  kondensiert, und nach 10 Min. Reaktionsdauer wird der überschüss. Benzylalkohol bei 20° i. Vak. abdestilliert. Die verbleibenden farblosen Kristalle lassen sich aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren. Schmp. 73°.

$C_9H_8Cl_2FNO_2S$  (284.1) Ber. C 38.05 H 2.82 Cl 24.96 N 4.93

Gef. C 37.34 H 2.88 Cl 24.25 N 4.59

IR: 3240 (sst), 3013 (s), 2955 (s), 2870 (s), 2650 (s), 1945 (s), 1708 (sst), 1495 (s), 1463 (st), 1450 (st), 1363 (s), 1238 (sst), 1080 (s), 1017 (st), 965 (s), 912 (s), 876 (mst), 852 (mst), 843 (m), 835 (m), 809 (mst), 776 (s), 760 (mst), 752 (mst), 717 (mst), 694 (mst), 650 (s), 571 (s), 530 (s), 522 (mst), 440 (s), 404/cm (s).

*Tris-dichlorfluormethylsulfenyl-isocyanurat*\*): 25 g (166.7 mMol)  $AgOCN$  und 28.26 g (166.7 mMol)  $Cl_2FCSCl$  werden in ca. 150 ccm Benzol aufgeschlämmt und unter ständigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 80° umgesetzt. Nach 20 Stdn. wird das ausgeschiedene  $AgCl$  abfiltriert und das schwach rötliche Filtrat vom Lösungsmittel vollständig befreit. Der gelbe, honigähnliche Rückstand liefert aus n-Hexan 29.3 g (92%) farblose Kristalle von  $(Cl_2FCSNCO)_3$ . Schmp. 160°.

$C_6Cl_6F_3N_3O_3S_3$  (527.8) Ber. C 13.65 Cl 40.28 N 7.95

Gef. C 13.97 Cl 39.34 N 8.29

Mol.-Gew. 570 (osmometr. in Benzol)

IR: 1954 (s), 1798 (mst), 1761 (st), 1742 (mst), 1731 (st), 1321 (sst), 1300 (sst), 1050 (st), 1015 (mst), 830 (sst), 762 (s), 736 (mst), 730 (mst), 672 (mst), 657 (s), 533 (s), 430/cm (s).

*Dichlorfluormethylsulfenyl-thiocyanat*: 33.4 g (197.1 mMol)  $Cl_2FCSCl$  werden zu einer Suspension von 19.1 g (197.1 mMol) feingepulvertem  $KSCN$  in ca. 150 ccm Benzol unter ständigem Rühren bei 0° im Verlauf einer Stde. zugetropft. Anschließend wird bei 20° weitere 40 Stdn. gerührt, filtriert und das Filtrat nach Entfernung des Lösungsmittels fraktioniert. Bei 6–8° (Badtemp.)/0.1 Torr destilliert eine blaßgelbe Flüssigkeit in eine mit flüss. Luft

\*) Die gleiche Verbindung erhielt E. Klauke, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, aus  $Cl_2FCSCl$  und  $KOCN$  in Acetonitril (persönl. Mitteilung).

gekühlte Falle. Sie ist bei 20° sehr zersetzlich und nur in Lösung einige Zeit haltbar. Auswaage 27.2 g (72%).

$C_2Cl_2FNS_2$  (192.1) Ber. Cl 36.92 S 34.17 Gef. Cl 33.37 S 31.22

Die gefundenen Analysenwerte weichen infolge der leichten Zersetzlichkeit der Substanz erheblich von den berechneten ab. Zur quantitativen Untersuchung der Zersetzung von  $Cl_2FCSSCN$  werden 10.34 g (51.7 mMol) in ein gewogenes und evakuiertes Bombenrohr eingeschmolzen und ca. 7 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wird i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß geöffnet und  $(Cl_2FCS)_2$  bei 90°/20 Torr (Lit.<sup>11)</sup>: 103°/36 Torr) abdestilliert und IR-spektroskopisch identifiziert. Die ermittelten Mengen betragen 6.92 g  $(Cl_2FCS)_2$  und 3.05 g  $(SCN)_x$ .

Aus der Zersetzungsgleichung



werden 3.13 g  $(SCN)_x$  und 7.21 g  $(Cl_2FCS)_2$  errechnet.

IR: 2150 (mst), 1520 (s), 1485 (s), 1050 (sst), 910 (s), 830 (sst), 805 (sst), 770 (st), 735 (st), 680 (s), 660 (s), 534/cm (s).

*Chlordifluormethylsulphenyl-isocyanat*: In ein ca. 150 ccm fassendes Bombenrohr werden zu 22.3 g (148.4 mMol)  $AgOCN$  19.7 g (128.8 mMol)  $ClF_2CSCl$  kondensiert und das Reaktionsrohr i. Vak. abgeschmolzen. Die Reaktion ist bei -20° nach einer Stde. beendet. Bei der fraktionierten Destillation gehen bei -23° (Badtemp.)/0.1 Torr 19.3 g (94%) farblose, stechend riechende Flüssigkeit als Hauptfraktion über.

$C_2ClF_2NOS$  (159.6) Ber. Cl 22.22 S 20.10

Gef. Cl 21.62 S 19.48 Mol.-Gew. 160.3 (Regnault's Methode)

IR: 3580 (s), 2940 (s), 2140 (sst), 2060 (s), 2050 (s), 1525 (mst), 1370 (st), 1357 (st), 1348 (st), 1340 (st), 1105 (sst), 900 (st), 845 (mst), 792 (mst), 695 (sh), 605 (mst), 535 (mst), 500 (mst), 463/cm (s).

*N,N'-Bis-chlordifluormethylsulphenyl-harnstoff*: 1.37 g (8.6 mMol)  $ClF_2CSNCO$  werden in einem Bombenrohr mit 0.5 g Wasser hydrolysiert. Die Reaktion verläuft unter Gasentwicklung sofort, so daß schon nach wenigen Min. das überschüss. Wasser und das entstandene  $CO_2$  (identifiziert durch IR-Spektrum) entfernt werden kann. Die verbleibende farblose Substanz schmilzt, aus Chlf. umkristallisiert, bei 189°. Ausb. 2.5 g (99%).

$C_3H_2Cl_2F_4N_2OS_2$  (293.0) Ber. C 12.29 H 0.69 Cl 24.19 F 25.93 N 9.56

Gef. C 12.43 H 0.63 Cl 24.08 F 25.60 N 9.47

IR: 3260 (sst), 3170 (mst), 2900 (mst), 2640 (s), 1683 (sst), 1660 (s), 1490 (st), 1466 (s), 1180 (mst), 1094 (mst), 1074 (mst), 930 (s), 890 (st), 870 (mst), 820 (s), 770 (s), 720 (s), 680 (mst), 670 (mst), 470/cm (mst).

*Chlordifluormethylsulphenyl-carbamidsäure-methylester bzw. -benzylester*: 2.98 g (18.7 mMol)  $ClF_2CSNCO$  und 0.70 g (21.9 mMol) *Methanol* werden in einem Bombenrohr zusammenkondensiert, und nach 20 Min. wird das überschüss. Methanol i. Vak. entfernt. Die verbleibenden farblosen Kristalle kommen aus  $CS_2$  mit Schmp. 33.5°. Ausb. 3.25 g (93%).

$C_3H_4ClF_2NO_2S$  (191.6) Ber. C 18.81 H 2.20 Cl 18.51 F 19.83 N 7.32

Gef. C 18.90 H 2.13 Cl 18.36 F 20.10 N 7.14

IR: 3413 (s), 3260 (sst), 3000 (s), 2952 (mst), 2850 (s), 2650 (s), 2150 (s), 1735 (sst), 1447 (st), 1405 (st), 1320 (mst), 1212 (st), 1095 (st), 1075 (st), 963 (s), 932 (s), 890 (sst), 773 (mst), 720 (s), 705 (s), 667 (s), 605 (s), 500 (m), 475 (s), 460 (s), 450/cm (s).

<sup>11)</sup> W. A. Sheppard und J. F. Harris, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5106 (1960).

Unter obigen Bedingungen entstehen aus 1.22 g (11.2 mMol) *Benzylalkohol* und 1.54 g (9.6 mMol)  $\text{ClF}_2\text{CSNCO}$  2.4 g (93%) des *Benzylesters* mit Schmp. 72°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ClF}_2\text{NO}_2\text{S}$  (267.6) Ber. C 40.38 H 3.01 Cl 13.25 N 5.23  
Gef. C 40.28 H 2.76 Cl 13.22 N 5.27

IR: 3418 (s), 3240 (sst), 3014 (s), 2950 (s), 2880 (s), 2800 (s), 2650 (s), 2270 (s), 1709 (sst), 1495 (s), 1465 (mst), 1450 (st), 1360 (s), 1235 (mst), 1180 (s), 1115 (mst), 1097 (st), 1075 (st), 1025 (s), 967 (s), 958 (s), 893 (st), 865 (s), 835 (s), 780 (s), 755 (mst), 716 (mst), 692 (mst), 570 (mst), 523 (m), 470 (s), 436/cm (s).

*Tris-chlordifluormethylsulfenyl-isocyanurat*: In einem 500-ccm-Rundkolben werden 20.3 g (135.5 mMol) *AgOCN* mit 19.7 g (128.9 mMol)  $\text{ClF}_2\text{CSCl}$  in ca. 300 ccm Benzol suspendiert und unter Rühren bei 20° innerhalb von 15 Stdn. umgesetzt. Nach Entfernen des  $\text{AgCl}$ -Rückstandes und des Lösungsmittels bleibt eine hellgelbe, honigartige Masse zurück, die aus Benzol farblose, gut ausgebildete Kristalle liefert: 19.6 g (95%). Schmp. 134.5°.

$\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$  (478.7) Ber. C 15.06 Cl 22.22 F 23.82 N 8.78  
Gef. C 15.16 Cl 22.29 F 24.10 N 8.68  
Mol.-Gew. 472 (osmometr. in Benzol)

IR: 1798 (s), 1755 (sst), 1736 (sst), 1731 (sst), 1705 (s), 1560 (s), 1465 (s), 1323 (sst), 1089 (sst), 1057 (mst), 916 (st), 900 (st), 736 (st), 672 (s), 470 (mst), 440/cm (s).

*1.3-Bis-chlordifluormethylsulfenyl-uretidin-dion-(2.4)*: In ein 5-ccm-Bombenrohr werden 1.97 g (1.23 mMol)  $\text{ClF}_2\text{CSNCO}$  i. Vak. eingeschmolzen und 3 Monate bei 20° aufbewahrt. Es entstehen farblose, blättrige Kristalle, die, aus  $\text{CS}_2$  umkristallisiert, bei 79° schmelzen. Ausb. 1.09 g (55%).

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (319.1) Ber. C 15.06 F 23.82 N 8.78  
Gef. C 15.83 F 23.70 N 8.79  
Mol.-Gew. 321 (osmometr. in Benzol)

IR: 3730 (s), 2928 (s), 2526 (s), 2250 (sh), 2050 (m), 1978 (mst), 1953 (s), 1825 (sst), 1774 (st), 1484 (s), 1442 (m), 1293 (st), 1245 (sst), 1116 (sst), 1089 (sst), 984 (st), 894 (sst), 770 (mst), 757 (mst), 730 (sh), 720 (m), 670 (s), 638 (s), 534 (s), 465 (mst), 425/cm (s).

*Chlordifluormethylsulfenyl-thiocyanat*: 35.16 g (211.8 mMol) *AgSCN* werden mit 30.58 g (199.9 mMol)  $\text{ClF}_2\text{CSCl}$  bei -50° innerhalb von 24 Stdn. umgesetzt. Die flüchtigen Anteile werden dann in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert und anschließend fraktioniert. Bei -2° (Badtemp.)/0.1 Torr destillieren 2.53 g (72%)  $\text{ClF}_2\text{CSCSCN}$  als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über. Schmp. -39 bis -37°.

$\text{C}_2\text{ClF}_2\text{NS}_2$  (175.6) Ber. Cl 19.74 S 35.70 Gef. Cl 19.20 S 34.95

IR: 2913 (s), 2150 (mst), 1112 (st), 1080 (st), 885 (st), 661 (mst), 637 (s), 510 (s), 444 (m), 420/cm (m).

Die Verbindung ist bei 20° ziemlich unbeständig und zerfällt langsam nach



Die quantitat. Untersuchung der Zersetzung ergab, daß aus 1.271 g (7.24 mMol)  $\text{ClF}_2\text{CSCSCN}$  nach 27 Stdn. bei 75° 0.841 g  $(\text{ClF}_2\text{CS})_2$  und 0.430 g  $(\text{SCN})_x$  entstanden sind; nach obiger Gleichung wären 0.851 g  $(\text{ClF}_2\text{CS})_2$  und 0.420 g  $(\text{SCN})_x$  zu erwarten.

IR:  $\text{Cl}_2\text{FCSSCFCl}_2$ : 2920 (ss), 2850 (ss), 1830 (s), 1795 (s), 1401 (m), 1182 (m), 1055 (st. br), 908 (m), 825 (sst), 795 (sst), 760 (m), 742 (m), 570 (m), 540 (m), 531 (m), 515 (m), 440 (m), 410/cm (s).

$\text{ClF}_2\text{CSCSCF}_2\text{Cl}$ : 1418 (s), 1110 (sst. br), 1076 (sst. br), 880 (sst. br), 849 (sst. br), 800 (sh), 777 (m), 660 (m), 638 (m), 580 (s. br), 545 (s), 448 (m), 425/cm (s). [323/66]