

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 8

S. 2609–2970

*Alois Haas und Walter Klug*

## Darstellung neuer fluorierter Sulfenylhalogenide und Sulfenylpseudohalogenide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. Februar 1968)

Alkalifluoride reagieren mit Thiocarbonylfluorid je nach den Reaktionsbedingungen zu  $(\text{CSF}_2)_n$ ,  $\text{F}_3\text{CSC}(\text{F})=\text{S}$  und  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ . Die beiden letzten Substanzen addieren Chlor bzw. Brom zu den entsprechenden Sulfenylchloriden bzw. -bromiden. Aus Silberpseudohalogeniden und  $\text{F}_3\text{CS}-\text{C}(\text{F})(\text{Cl})-\text{SCl}$  entstehen Sulfenylcyanide, -thiocyanate und -isocyanate. Während  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCl}$  nicht mit Silberpseudohalogeniden reagiert, setzt sich  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCl}$  zwar nicht mit  $\text{AgOCN}$ , aber mit  $\text{AgSCN}$  und  $\text{AgCN}$  zu  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{S}-\text{SCN}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCN}$  um. Die synthetisierten Verbindungen wurden  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Umsetzungen von Chlorfluormethansulfenylchloriden  $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$ ) mit Silberpseudohalogeniden haben ergeben, daß die Reaktivität der  $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung mit steigendem Fluorierungsgrad zunimmt. Wir interessierten uns dafür, ob diese Regel ihre Gültigkeit behält, wenn anstelle von Chlor Atomgruppen ähnlicher Elektronegativität, z. B.  $\text{CF}_3$  und  $\text{F}_3\text{CS}$ , in das Molekül eintreten.

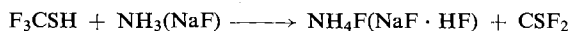
Die Synthese einiger Sulfenylchloride der allgemeinen Formeln  $(\text{F}_3\text{CS})_{3-x}\text{F}_n(\text{Cl}_n)\text{CSCl}$  bzw.  $(\text{F}_3\text{C})_{3-x}\text{F}_n(\text{Cl}_n)\text{CSCl}$  ( $x = n + n'$ ) ergab sich aus Versuchen, Thiocarbonylfluorid mit Alkalimetallfluoriden zu Perfluormethylmercaptiden umzusetzen. Statt der erwarteten Verbindungen wurden vorwiegend Trifluormethylfluordithioformiat,  $\text{F}_3\text{CS}-\text{C}(\text{F})=\text{S}$ , und Bis(trifluormethyl)-trithiocarbonat,  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ , erhalten, die mit Chlor Sulfenylchloride liefern.

*Redwood* und *Willis*<sup>1)</sup> hatten beobachtet, daß Fluorphosgen mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumfluorid in Acetonitril quantitativ zu den entsprechenden Trifluormethoxiden  $\text{MOCF}_3$  reagierten; dies machte wahrscheinlich, daß auch Fluorthiophosgen analoge Reaktionen eingeht.

<sup>1)</sup> *M. E. Redwood* und *C. J. Willis*, *Canad. J. Chem.* **43**, 1893 (1965).

Zu Beginn unserer Untersuchungen waren folgende, in diesem Zusammenhang interessierende Tatsachen bekannt:

1) Versuche zur Darstellung von  $\text{CSF}_2$  aus Trifluormethanthiol mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaF}$  als HF-Fänger, gemäß der Gleichung



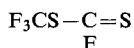
führen nicht zum Monomeren, sondern zu  $\text{F}_3\text{CS}-\text{C}(\text{F})=\text{S}$  und  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ . Als Zwischenprodukt wurde  $\text{CSF}_2$  angenommen<sup>2)</sup>.

2)  $\text{CSF}_2$  reagiert bei  $-78^\circ$  (ohne Lösungsmittel) mit  $\text{AgF}$  und  $\text{HgF}_2$  in hohen Ausbeuten zu  $\text{AgSCF}_3$  bzw.  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ , nicht dagegen mit  $\text{NaF}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$  oder  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ <sup>3)</sup>.

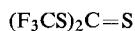
3)  $\text{CSF}_2$  polymerisiert bei Raumtemperatur (ohne Initiator) langsam<sup>4)</sup>, mit Katalysatoren in Lösung rasch zu  $(\text{CSF}_2)_n$ <sup>5)</sup>.

4)  $\text{COF}_2$  bildet mit  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$  und  $\text{CsF}$  in Acetonitril quantitativ die entsprechenden Trifluormethoxide  $\text{MOCF}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$ ), deren Stabilität vom  $\text{KOCF}_3$  zum  $\text{CsOCF}_3$  hin zunimmt<sup>1)</sup>.

Setzt man stöchiometrische Mengen von Alkalifluorid und  $\text{CSF}_2$  ohne Lösungsmittel bei  $-80^\circ$  um, so entsteht ein farbloses voluminöses Pulver, das unbeständig ist und beim Erwärmen auf Raumtemperatur allmählich in eine orangerote Masse übergeht, bestehend aus  $(\text{SCF}_2)_x$ , Trifluormethyl-fluordithioformiat (**1**)<sup>2)</sup> und Bis(trifluormethyl)-trithiocarbonat (**2**)<sup>2)</sup>.



1



2

Ein Überschuß an  $\text{CSF}_2$  erhöht die Ausbeute an Polymerem, dagegen wird sie bei Temperaturerhöhung zugunsten von **1** und **2** immer mehr zurückgedrängt. Läßt man die Reaktion in Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Schwefelkohlenstoff ablaufen, so bleibt das Ergebnis gleich, nur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei zu, während die Entstehung von  $(\text{CSF}_2)_x$  fast vollständig unterdrückt wird. Setzte man der Reihe nach  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{RbF}$  und  $\text{CsF}$  ein, so ließen sich folgende Zusammenhänge erkennen:

1) Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt vom  $\text{KF}$  zum  $\text{CsF}$  hin zu.

2) Die Temperatur, bei welcher überhaupt noch Reaktion einsetzt, ist beim  $\text{KF}$  am höchsten, beim  $\text{CsF}$  am niedrigsten.

3)  $\text{CsF}$  zeigt die größte katalytische Wirksamkeit. Während bei einem Verhältnis  $\text{CsF} : \text{CSF}_2$  wie 1 : 60 noch Reaktion festgestellt wird, kann beim  $\text{KF}$  höchstens ein Verhältnis 1 : 8 erreicht werden.

4) Bei Temperaturen um  $0^\circ$  läßt  $\text{KF}$  bevorzugt  $\text{F}_3\text{CS}-\text{C}(\text{F})=\text{S}$ ,  $\text{CsF}$  dagegen  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$  entstehen.

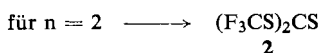
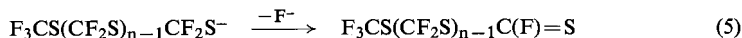
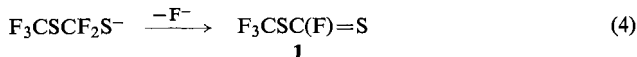
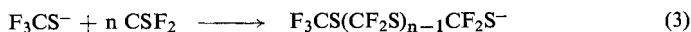
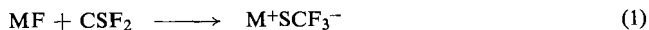
Der Mechanismus der Umsetzung von  $\text{CSF}_2$  mit Alkalifluoriden bei tiefen Temperaturen ist noch nicht näher untersucht worden, doch erscheint dafür folgendes Schema plausibel:

<sup>2)</sup> R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] 1955, 3871.

<sup>3)</sup> A. J. Downs, J. chem. Soc. [London] 1962, 846, 4361.

<sup>4)</sup> E. J. du Pont de Nemours & Co, Engl. Pat. 857649; C. A. 55, 11918 (1961).

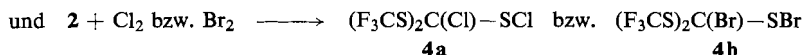
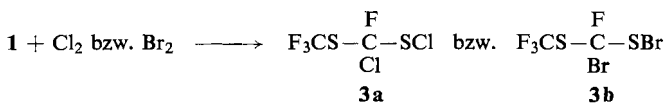
<sup>5)</sup> E. J. du Pont de Nemours & Co (Erf. H. C. Walter), Amer. Pat. 3032537; C. A. 57, 7441 (1962).



Nach (1) erfolgt intermediär die Bildung von  $\text{F}_3\text{CS}^-$  mit  $\text{CsF}$  am leichtesten, vermutlich wegen der geringen Gitterenergie des  $\text{CsF}$  (Gitterenergien:  $\text{LiF}$  243.6,  $\text{NaF}$  215.4,  $\text{KF}$  192.5,  $\text{RbF}$  183,  $\text{CsF}$  175.7 kcal/Mol).

Das Anion kann nun je nach Mengenverhältnis, Temperatur und Art des Fluorids **1**, **2** oder  $n$  Moleküle  $\text{CSF}_2$  nach Art einer anionischen Polymerisation gemäß (2) und (3) addieren und beim Erwärmen nach (4) und (5) weiterreagieren.

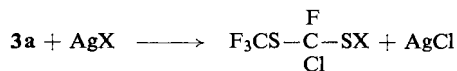
Die auf diese Weise leicht zugänglichen Verbindungen **1** und **2** lagern genau wie  $\text{CSF}_2$ <sup>6,7</sup>,  $\text{SCFCl}$ <sup>6,7</sup> und  $(\text{CF}_3)_2\text{CS}$ <sup>8</sup> Chlor bzw. Brom nach



an.

Die Bromaddition an **2** zu **4b** ist eine Gleichgewichtsreaktion, die, wie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen ergeben haben, nur zu etwa 90% von links nach rechts verläuft.

Untersuchungen darüber, wie die  $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung in den beiden neuen Sulfenylchloriden mit Silberpseudohalogeniden reagiert, haben gezeigt, daß **4a** sich unter verschiedenen Bedingungen nicht umsetzen läßt, während **3a** nach



	X
<b>5a</b>	CN
<b>5b</b>	SCN
<b>5c</b>	NCO

Pseudohalogenide liefert.

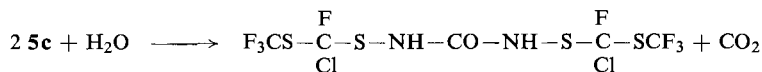
Die so gewonnenen Vertreter **5a**–**c** unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften nur geringfügig von den  $\text{FCl}_2\text{CS}$ -Pseudohalogeniden<sup>9</sup>. Das Isocyanat **5c** hydrolysiert unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zum  $N,N'$ -disubstituierten Harnstoff **6**:

<sup>6</sup>) A. J. Downs, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4361.

<sup>7</sup>) N. N. Yarovenko und A. S. Vasil'eva, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 3754 (1959).

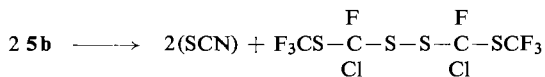
<sup>8</sup>) W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. org. Chemistry **30**, 1384 (1965).

<sup>9</sup>) A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).



6

während das Thiocyanat **5b** zu Polyrhodan und dem Disulfan **7** zerfällt.

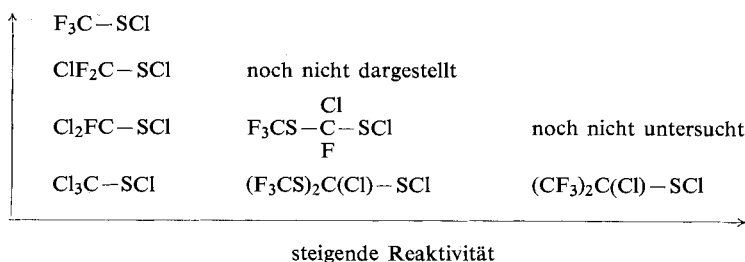


7

Da **4a** mit Silberpseudohalogeniden nicht reagierte, schien es interessant, auch das  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCl}^{(8)}$  in unsere Untersuchungen über die Reaktivität der S-Cl-Bindung einzubeziehen. Mit  $\text{AgOCN}$  trat keine Umsetzung ein, doch erhielt man mit  $\text{AgCN}$  und  $\text{AgSCN}$   $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCN}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{S}-\text{SCN}$ , beides farblose Flüssigkeiten. Zum Unterschied von den bisher bekannten Sulfenylthiocyanaten ist jedoch  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{S}-\text{SCN}$  thermisch sehr stabil; selbst bei  $135^\circ$  erfolgt noch keine Polyrhodanausscheidung. Die Reaktivität der hier untersuchten Sulfenylchloride ergänzt die bisherigen Beobachtungen, daß mit steigendem Fluorierungsgrad in der Folge  $\text{CCl}_{3-n}\text{F}_n\text{SCl}^{(9)}$  ( $n = 0-3$ ) die Reaktionsfähigkeit der S-Cl-Bindung zunimmt, gut.

Da die Elektronegativität der  $\text{F}_3\text{CS}$ -Gruppe der des Chlors nahezu entspricht, sollte sich **4a** wie  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SCl}$  und **3a** wie  $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{SCl}$  verhalten. Unsere Untersuchungen bestätigen diese Annahme. Das gleiche gilt auch für  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCl}$ , wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß die  $\text{CF}_3$ -Gruppe stärker elektronenanziehend wirkt als der Cl- bzw.  $\text{F}_3\text{CS}$ -Rest;  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCl}$  reagiert deshalb nicht mit  $\text{AgOCN}$ , wohl aber mit  $\text{AgSCN}$  und  $\text{AgCN}$ .

Die verschiedenen Sulfenylchloride lassen sich nach ihrer Reaktivität in folgendem Schema qualitativ anordnen.



Die Reaktionsfähigkeit eines Sulfenylchlorids gegenüber einem Silberpseudohalogenid nimmt von  $\text{AgOCN}$  über  $\text{AgCN}$  zum  $\text{AgSCN}$  zu.

IR-Spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß alle bisher untersuchten  $\text{F}_3\text{CSC}(\text{F})(\text{Cl})\text{S}$ -Verbindungen auffallende Absorptionen in den Bereichen 1200–1100, 1050–1030, 840–790, 765–755, 600–500 und 475–450/cm aufweisen.

Annähernd die gleichen Bereiche wurden bei  $\text{F}_3\text{CS}-^{10}\text{S}$  und bei  $-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{S}^{(9)}-\text{F}$ -Verbindungen gefunden. Die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

<sup>10)</sup> S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] 1959, 3439.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebung der untersuchten Verbindungen

Verbindung	$^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebung ppm		Kopplungskonst. (Hz)
$\text{F}_3\text{CS}-\text{C}(\text{F})=\text{S}$ (1)	43.1 ( $-\text{CF}_3$ )	-89.5 ( $-\text{CF}$ )	18
$\text{F}_3\text{CS}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{SCI}$ (3a)	38.1 ( $-\text{CF}_3$ )	57.6 ( $-\text{CF}$ )	11
$\text{F}_3\text{CS}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{SBr}$ (3b)	38.7 ( $-\text{CF}_3$ )	51.8 ( $-\text{CF}$ )	10.3
$\text{F}_3\text{CS}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{SCN}$ (5a)	39.1 ( $-\text{CF}_3$ )	48.5 ( $-\text{CF}$ )	9.8
$\text{F}_3\text{CS}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{S}-\text{SCN}$ (5b)	38.3 ( $-\text{CF}_3$ )	56.6 ( $-\text{CF}$ )	10
$\text{F}_3\text{CS}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{S}-\text{NCO}$ (5c)	38.0 ( $-\text{CF}_3$ )	58.3 ( $-\text{CF}$ )	11
$(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$ (2)	42.0 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—
$(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCI}$ (4a)	39.1 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—
$(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}(\text{Br})-\text{SBr}$ (4b)	40.0 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCI}$	69.3 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{SCN}$	71.1 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{S}-\text{SCN}$	70.3 ( $-\text{CF}_3$ )	—	—

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. O. Glemser, möchten wir für seine Unterstützung, den Herren Dr. Engelhard und Dr. Sharkey (Du Pont, Wilmington/USA) für die Überlassung von Ausgangsverbindungen recht herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Förderung und den Farnefabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

*IR-Spektren* fester Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostaflonölpasten, die von Flüssigkeiten als Kapillarschichten und die der gasförmigen Substanzen in einer 10 cm langen Gaszelle mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Varian A 60 Spektrometers aufgenommen, wenn nicht anders vermerkt, bei  $30^\circ$  an ungefähr 50proz. Lösungen der reinen Substanzen in Trichlorfluormethan, das auch als innerer Standard diente. Die chemischen Verschiebungen, angegeben in ppm, werden in Tab. 1 aufgeführt.

### Umsetzungen von Thiocarbonylfluorid mit Alkalifluoriden

Die Reaktionen wurden im Bombenrohr ausgeführt. Die hygroskopischen Substanzen RbF und CsF wurden in einer Trockenbox gehandhabt. Mengenbestimmungen von  $\text{CSF}_2$  erfolgten durch Druckmessung in einem Kolben bekannten Volumens mit Hilfe eines Spiralarmanometers. Die ausgeführten Versuche gibt Tab. 2 wieder.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen, Mengenverhältnisse und Ausbeuten der Umsetzungen von Alkalifluoriden + CSF<sub>2</sub>

	Alkalifluorid (mMol)	g CSF <sub>2</sub> (mMol)	Verhältnis MF : CSF <sub>2</sub>	Reaktionstemp. (Reaktionszeit in Stdn.)	% Ausbeute		Bemer- kungen
					F F <sub>3</sub> CSCS (1)	(F <sub>3</sub> CS) <sub>2</sub> CS (CSF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (2)	
1)	0.018 g CsF (0.119)	0.569 (6.92)	1 : 60	-78° (18)	—	—	100
2)	4.62 g CsF (30.4)	12.1 (147.5)		-20° (wenige Min.)	—	90	10 Größere Ansätze sollten wegen Explosionsgefahr vermieden werden
3)	0.986 g CsF (6.5)	1.65 (20.5)		-40° (wenige Min.)	—	100	— In Acetonitril durchgeführt. In CS <sub>2</sub> analog.
4)	0.733 g RbF (7.60)	0.593 (7.21)	1 : 1	-78° (18)	—	—	100
5)	0.310 g KF (5.35)	0.454 (5.52)	1 : 1	-78° (18)	—	—	Keine Reaktion
6)	3.02 g KF (53.0)	13.0 (158)	1 : 3	0 bis -20° (0.3–0.5)	58	—	10–15 23% nicht um- gesetztes CSF <sub>2</sub>

*Thiocarbonylfluorid und CsF bei -78° ohne Lösungsmittel:* In einem typischen Versuch werden zu 1.520 g (10 mMol) CsF in einem mit flüssiger Luft gekühlten Bombenrohr 0.820 g (10 mMol) CSF<sub>2</sub><sup>11)</sup> kondensiert. Das evakuierte und abgeschmolzene Reaktionsgefäß wird in ein Bad von -78° gestellt. Nach kurzer Zeit erscheint ein Teil des CsF nicht mehr kristallin, sondern gallertartig. Nach 30 Min. hat sich ein lockeres Pulver gebildet, wobei das eingesetzte CSF<sub>2</sub> nahezu quantitativ verbraucht wird.

Nach längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur entsteht aus dem Pulver eine klebrige, orangefarbene Masse, aus der sich ein Gemisch zweier Substanzen in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle kondensieren läßt. Das Reaktionsprodukt wird durch fraktionierte Destillation aufgetrennt und die beiden Bestandteile werden durch deren Farbe, IR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sowie Siedepunkte identifiziert als F<sub>3</sub>CS-C(F)=S (gelb, Sdp. 43° (Lit.<sup>2)</sup>: 43.9°), und (F<sub>3</sub>CS)<sub>2</sub>C=S (rot, Sdp. 112° (Lit.<sup>2)</sup>: 110°).

Aus dem festen Rückstand kann durch Extraktion mit Chloroform und anschließende Fällung mit Methanol ein gummiartiges Produkt isoliert werden, dessen quantitative Analyse ein Verhältnis C : S : F wie 1 : 1 : 2 ergibt: (CSF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

*Trifluormethylmercapto-chlorfluormethansulfonylchlorid (3a):* Man setzt 14.30 g (87.2 mMol) F<sub>3</sub>CS-C(F)=S (1) mit 6.90 g (97.1 mMol) Chlor bei -78° innerhalb von 30 Min. um. Das überschüss. Cl<sub>2</sub> wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über eine Füllkörperkolonne destilliert. Sdp.<sub>748</sub> 118.5°. Ausb. 19.5 g (95 %) 3a als gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die gegen feuchte Luft beständig ist.

C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (235.0) Ber. C 10.22 Cl 30.17 F 32.32 S 27.28

Gef. C 10.41 Cl 29.55 F 32.80 S 27.20

IR: 1228 (m), 1178 (sst), 1166 (sst), 1107 (sst), 1039 (sst), 1013 (sh), 906 (ss), 835 (sst), 792 (sst), 756 (sst), 570 (m), 528 (st), 467 (mst), 410/cm (mst).

*Trifluormethylmercapto-bromfluormethansulfonylbromid (3b):* 2.75 g (17.2 mMol) Brom und 3.03 g (18.4 mMol) F<sub>3</sub>CS-C(F)=S (1) werden im Bombenrohr langsam auf Raumtemp. aufgewärmt, wobei sich das dunkelrote Reaktionsgemisch langsam aufhellt. Nach einer Stde. werden nichtumgesetztes Br<sub>2</sub> und F<sub>3</sub>CS-C(F)=S i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand

<sup>11)</sup> W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. org. Chemistry 30, 1375 (1965).

wird anschließend fraktioniert. Als Hauptprodukt gehen 3.34 g (60%) **3b** als hellrote Flüssigkeit über. Sdp.<sub>33</sub> 78°.

C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (323.9) Ber. C 7.41 Br 49.33 F 23.45 Gef. C 7.36 Br 48.90 F 23.10

IR: 1165 (sst), 1104 (sst), 1035 (mst), 1010 (sh), 830 (st), 777 (m), 758 (st), 741 (mst), 508 (s), 471 (m), 455 (m), 419/cm (mst).

*Bis(trifluormethylmercapto)-chlormethansulfenylchlorid (4a)*: Bei -78° werden 9.84 g (40.0 mMol) (F<sub>3</sub>CS)<sub>2</sub>CS (**2**) mit 3.26 g (46.0 mMol) Cl<sub>2</sub> im Bombenrohr eine Stde. lang umgesetzt. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes liefert 11.4 g (90%) **4a** als gelbe, hydrolysebeständige Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.1</sub> 40°.

C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (317.1) Ber. C 11.36 Cl 22.36 F 35.95 S 30.33

Gef. C 11.26 Cl 21.65 F 34.90 S 29.70

IR: 1170 (sst), 1109 (sst), 1092 (sst), 956 (s), 842 (m), 801 (mst), 756 (sst), 712 (m), 550 (m), 538 (m), 513 (mst), 466 (m), 422/cm (m).

*Bis(trifluormethylmercapto)-brommethansulfenylbromid (4b)*: 4.92 g (20.0 mMol) **2** und 3.99 g (25.0 mMol) Brom reagieren innerhalb einer Stde. bei 20° und liefern anschließend bei der Destillation i. Vak. 4.87 g (60%) einer kirschröten Flüssigkeit, die keinen konstanten Siedepunkt zeigt. Charakterisiert wurde die Substanz durch ihr <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum, das sich deutlich von dem der Ausgangsverbindung unterschied. Frischdestillierte Proben enthielten stets etwa 10% Ausgangssubstanz.

*Trifluormethylmercapto-chlorfluormethansulfenylcyanid (5a)*: In ein 20-ccm-Bombenrohr werden i. Vak. 6.50 g (48.5 mMol) AgCN und 6.22 g (26.4 mMol) **3a** eingeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 21 Std. bei 20° wird die Ampulle geöffnet; die flüchtigen Bestandteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert und anschließend fraktioniert. Bei 50°/23 Torr geht eine farblose Flüssigkeit über, die als **5a** identifiziert wird. Ausb. 5.24 g (88%).

C<sub>3</sub>ClF<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (225.6) Ber. C 15.97 Cl 15.71 F 33.68 N 6.22 S 28.42

Gef. C 16.34 Cl 15.32 F 32.2 N 6.35 S 29.1

IR: 2160 (m), 1225 (sh), 1184 (sst), 1169 (sst), 1109 (sst), 1046 (st), 830 (st), 811 (st), 797 (st), 759 (st), 678 (m), 572 (m), 542 (m), 530 (m), 474 (mst), 453 (m), 438/cm (m).

*Trifluormethylmercapto-chlorfluormethansulfenylthiocyanat (5b)*: 8.89 g (37.8 mMol) **3a** werden mit 10.32 g (62.2 mMol) AgSCN, wie vorstehend beschrieben, bei -25° innerhalb von 26 Std. umgesetzt. Es entstehen 5.36 g (55%) des farblosen äußerst stechend riechenden Thiocyanats **5b** vom Sdp.<sub>15</sub> 82°.

C<sub>3</sub>ClF<sub>4</sub>NS<sub>3</sub> (257.6) Ber. C 13.98 Cl 13.76 N 5.44 S 37.33

Gef. C 14.08 Cl 13.48 N 5.57 S 37.96

IR: 2156 (m, C=N), 1226 (sh), 1182 (sst), 1168 (sst), 1109 (sst), 1040 (mst), 834 (st), 813 (st), 792 (st), 759 (st), 675 (s), 572 (s), 540 (s), 522 (s), 472 (m), 405/cm (mst).

*Trifluormethylmercapto-chlorfluormethansulfenylisocyanat (5c)*: 7.62 g (32.4 mMol) **3a** reagieren mit 7.46 g (49.8 mMol) AgOCN innerhalb von 70 Std. bei -25° zu 3.85 g (49%) einer durch geringe Mengen Ausgangsverbindung schwach gelb gefärbten Flüssigkeit vom Sdp.<sub>41</sub> 58°. Zur Charakterisierung des hydrolyseempfindlichen Isocyanats wird außer der <sup>19</sup>F-NMR-Resonanz und IR-Spektroskopie auch noch die Umsetzung mit Wasser herangezogen, die zum entsprechenden N,N'-disubstituierten Harnstoff **6** führt.

IR: 2224 (sst), 1818 (m), 1395 (s), 1334 (s), 1229 (m), 1165 (sst), 1102 (sst), 1030 (mst), 840 (st), 808 (st), 759 (st), 685 (m), 601 (mst), 576 (m), 471 (m), 423 (mst), 408/cm (mst).

*N,N'*-Bis(trifluormethylmercapto-chlorfluormethansulphenyl)-harnstoff (6): Zur Charakterisierung werden 1.22 g (5.06 mMol) **5c** mit einem geringen Überschuß Wasser bei 20° im Bombenrohr hydrolysiert. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung (nachgewiesen durch das IR-Spektrum) entsteht allmählich eine farblose, breiige Masse, die aus Chloroform 0.81 g (70%) einer farblosen kristallinen Verbindung liefert. Schmp. 134°.

C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>4</sub> (457.2) Ber. C 13.14 H 0.44 Cl 15.51 F 33.24 N 6.13 S 28.05  
Gef. C 12.83 H 0.2 Cl 15.20 F 33.1 N 6.20 S 27.60

IR: 3250 (mst), 3155 (sh, m), 2920 (s), 1712 (m), 1666 (st), 1485 (st), 1186 (sst), 1160 (sst), 1115 (sst), 1033 (mst), 935 (m), 840 (st), 812 (mst), 758 (m), 688 (m), 575 (s), 526 (s), 476 (m), 428/cm (m).

*Bis(trifluormethyl)-chlormethansulphenylcyanid*: 5.09 g (20.1 mMol) (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Cl)–SCl<sup>8)</sup> reagieren mit 5.38 g (41.8 mMol) AgCN im Bombenrohr bei 60° in 12 Stdn. zu einer farblosen Flüssigkeit, die als (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Cl)SCN identifiziert wurde. Sdp. 104°, Ausb. 93%.

C<sub>4</sub>ClF<sub>6</sub>NS (243.5) Ber. C 19.73 Cl 14.56 F 46.80 N 5.75 S 13.16  
Gef. C 19.91 Cl 14.73 F 46.1 N 5.85 S 13.0

IR: 2166 (m), 1345 (m), 1263 (sst), 1228 (sst), 1101 (m), 946 (st), 933 (sst), 882 (st), 744 (st), 702 (st), 562 (m), 548 (m), 538 (m), 459/cm (m).

*Bis(trifluormethyl)-chlormethansulphenylthiocyanat*: 6.44 g (25.4 mMol) (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Cl)–SCl<sup>8)</sup> und 7.32 g (44.1 mMol) AgSCN ergeben bei –25° und 14stdg. Reaktionsdauer 3.44 g (49%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei 64°/17 Torr siedet.

C<sub>4</sub>ClF<sub>6</sub>NS<sub>2</sub> (275.6) Ber. C 17.43 Cl 12.86 F 41.35 N 5.08 S 23.25  
Gef. C 17.52 Cl 13.00 F 41.3 N 5.20 S 23.12

IR: 2158 (m), 1258 (sst), 1231 (st), 1217 (sst), 1165 (mst), 932 (st), 868 (st), 743 (st), 702 (st), 666 (m), 563 (m), 548 (m), 538/cm (m).