

Alois Haas und Walter Klug

Darstellung perhalogenerter Dimethyldisulfane durch photochemische Reaktion von CSF_2 und CSFCl mit Sulfenylbromiden bzw. -chloriden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 12. Februar 1968)

CSF_2 bzw. CSFCl reagieren unter der Einwirkung von UV-Licht mit perhalogenierten Sulfenylbromiden ($\text{F}_2\text{BrC}-\text{SBr}$ und $\text{FCIBrC}-\text{SBr}$) und -chloriden ($\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCl}$, $n = 1, 2, 3$) in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dimethyldisulfanen. Reaktionsmechanismen werden diskutiert, IR- und ^{19}F -NMR-Spektren aufgeführt.

Der in vorstehender Arbeit unternommene Versuch, in $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCl}$ -Verbindungen Chloratome durch F_3CS -Gruppen zu ersetzen und die Reaktivität der $\text{S}-\text{Cl}$ -Bindung solcher Sulfenylchloride gegenüber Silberpseudohalogeniden zu untersuchen, veranlaßte uns, auch CSF_2 mit $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}$ umzusetzen. Statt der erhofften Verbindung $\text{F}_3\text{CSC}(\text{F}_2)-\text{SCl}$, gemäß



entstand jedoch ausschließlich $\text{F}_3\text{CS}-\text{SCF}_2\text{Cl}$, ein unsymmetrisch substituiertes Dimethyldisulfan. Da die bislang bekannten Synthesen zur Darstellung perhalogenerter Disulfane stets zu symmetrisch substituierten Produkten führen, wurde die photochemische Reaktion eingehend untersucht, zumal, wie beim $(\text{F}_3\text{CS})_2$ festgestellt wurde¹⁾, fluorierte Dimethyldisulfane außergewöhnliche Toxizität besitzen.

Zu ihrer Herstellung wurden verschiedene Methoden benutzt: So ist das perchlorierte Dimethyldisulfan^{1a)} durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhalten worden. Das entsprechende Perfluordimethyldisulfan²⁾ ($\text{F}_3\text{CS}-\text{SCF}_3$) entsteht aus CF_3J und Schwefel bei 200°. Ferner bildet es sich aus CS_2 und $\text{HgF}_2^{3)}$, aus F_3CSH und $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}^{4)}$, bei der thermischen Zersetzung von $\text{F}_3\text{CS}-\text{SCN}^{5)}$ und in beträchtlichen Mengen bei der Fluorierung

1) E. C. Stump, Chem. Engng. News **44**, 44 (1967).

1a) C. Hell und F. Urech, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 273 (1882).

2) F. W. Bennett, G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, Nature [London] **166**, 225 (1950); G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2198.

3) E. H. Man, D. D. Coffman und E. L. Muetterterties, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3575 (1959).

4) R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3219.

5) H. J. Emeléus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1272.

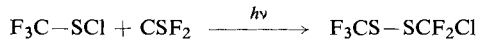
von $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SCl}$ mit Natriumfluorid⁶⁾. Gemischte symmetrische Disulfane wie $(\text{F}_2\text{ClCS})_2$ bzw. $(\text{FCl}_2\text{CS})_2$ wurden aus den entsprechenden Sulfenylchloriden und Kaliumjodid⁷⁾ bzw. durch thermische Zersetzung von $\text{F}_2\text{ClCS}-\text{SCN}$ bzw. $\text{FCl}_2\text{CS}-\text{SCN}$ hergestellt⁸⁾. Eine allgemeine Darstellungsmethode ist schließlich die Photochlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfenylchloriden⁹⁾ gemäß:



Unsymmetrisch substituierte Fluor-halogen-dimethyldisulfane waren bislang unbekannt.

Die Umsetzung von Trihalogenmethansulfenylbromiden bzw. -chloriden mit CSF_2 bzw. CSFCl eröffnet nun eine einfache Möglichkeit, verschiedene, symmetrisch und vor allem unsymmetrisch substituierte Perhalogendimethyldisulfane zu synthetisieren. Bei der Bestrahlung eines stöchiometrischen Gemisches von $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SCl}$ und CSFCl mit UV-Licht erhält man in 91 proz. Ausbeute $(\text{FCl}_2\text{CS})_2$.

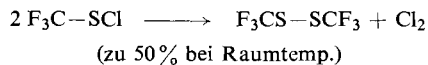
Analog erhielten wir das bislang unbekanntes $\text{F}_3\text{CS}-\text{SCF}_2\text{Cl}$ aus $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}$ und CSF_2 nach



Folgende Feststellungen legen für diese Reaktionen zwingend einen radikalischen Mechanismus nahe:

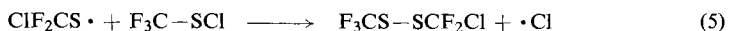
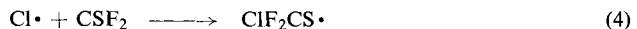
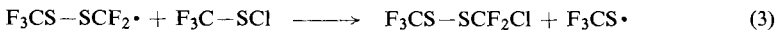
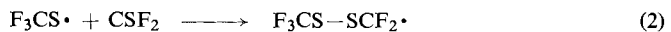
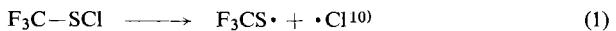
1) Sulfenylhalogenid und Thiocarbonylverbindung reagieren ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur nicht miteinander.

2) Verbindungen wie $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}$ zerfallen beim Bestrahlen teilweise in Disulfid und Halogen¹⁰⁾.



3) Als Nebenprodukte finden sich stets Substanzen, die durch Kombination zweier Radikale RS ($\text{R} = \text{Trihalogenmethyl}$) entstanden sind.

Am Beispiel der Reaktion von CSF_2 mit $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}$ sei der radikalische Mechanismus der photochemischen Reaktion beschrieben:



⁶⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

⁷⁾ N. N. Yarovenko, M. A. Raksha und V. M. Shemanina, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 4069 (1960); engl. Übersetzung: J. gen. Chem. USSR 4032 (1960).

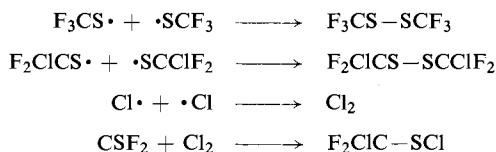
⁸⁾ A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

⁹⁾ H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 1234 (1961); **82**, 497 (1963).

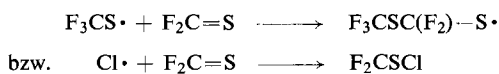
¹⁰⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3223.

Primär wird also die S–Cl-Bindung homolytisch gespalten nach (1). Die entstehenden Radikale reagieren dann nach (2) und (4) weiter zur Vorstufe des Endprodukts, welches nach (3) und (5) unter erneuter Bildung der Radikale aus (1) entsteht. Das tatsächliche Auftreten der Radikale $F_3CS\cdot$, $Cl\cdot$ und $ClF_2CS\cdot$ wird erhärtet durch den Nachweis der Nebenprodukte $F_3CS-SCF_3$, $F_2ClCS-SCClF_2$ und $F_2ClC-SCl$, die durch das ^{19}F -NMR-Spektrum eindeutig identifiziert werden konnten.

Ihren Bildungsweg veranschaulichen folgende Gleichungen:

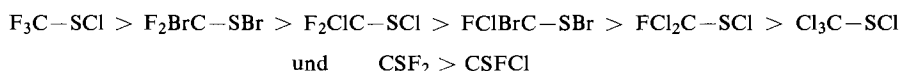


Da keine Verbindung der Formel $F_3CSC(F_2)-SCl$ gefunden wird, können $F_3CS\cdot$ und $Cl\cdot$ nicht nach



reagiert haben.

Die photochemischen Reaktionen von CSF_2 bzw. $CSFCl$ mit Sulfenylbromiden und -chloriden haben gezeigt, daß bei gleichen experimentellen Bedingungen die Umsetzungen umso rascher verlaufen, je höher der Fluorierungsgrad der eingesetzten Verbindungen ist. Qualitativ läßt sich folgende Reaktivitätsskala angeben:



Die Ausbeuten sind immer dann besonders hoch, wenn Thiocarbonyl- und Sulfenylverbindungen die gleiche Anzahl an F-Atomen aufweisen (z. B. $CSF_2 + F_2ClC-SCl$). Die reinen Disulfane sind farblose, teilweise angenehm riechende, beständige Verbindungen, die sich unzerstört destillieren lassen. Sie sind in Wasser beständig, aber unlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich.

Die IR-spektroskopisch untersuchten Disulfane mit $F_3CS^{11)}$ -, $F_2ClCS^{8)}$ - und $FCl_2CS^{8)}$ -Gruppen zeigen die für diese Reste charakteristischen Absorptionen.

Für die $FClBrCS$ - und F_2BrCS -Gruppen treten zusätzlich Banden bei 840–750/cm auf, die der C–Br-Valenzschwingung zuzuordnen sind.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. O. Glemser möchten wir für seine Unterstützung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien.

¹¹⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] 1959, 3439.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren der flüssigen Substanzen wurden in Kapillarschichten mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Varian A 60 Spektrometers angefertigt. Lösungsmittel, Konzentration, chemische Verschiebung usw. sind in Tab. 1 aufgeführt. Eine typische Umsetzung sei am Beispiel der Reaktion von CSFCl mit $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SCl}$ beschrieben.

Bis(dichlorfluormethyl)-disulfan: 8.03 g (47.7 mMol) $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SCl}$ und 5.11 g (51.8 mMol) CSFCl^* werden i. Vak. in ein mit flüssiger Luft gekühltes Bombenrohr destilliert. Nach 18 stdg. Bestrahlung des abgeschmolzenen Rohres auf reflektierender Unterlage (Stanniopapier) mit einer UV-Lampe (Philips HPK Typ 57203 B/00, 125 W), Abstand 10 cm, wird es i. Vak. geöffnet und das überschüssige CSFCl bei -60° Badtemperatur abdestilliert. Die nichtflüchtige, fast farblose Flüssigkeit ergibt bei der Fraktionierung 11.52 g (91 %) $\text{FCl}_2\text{CS}-\text{SCCl}_2\text{F}$. Sdp.₁₀ 71° (Lit.¹²): Sdp.₂₀ 90° .

^{19}F -Chemische Verschiebung: 23.4 ppm (Lit.⁸): 23.2 ppm).

In Tab. 2 werden die Einwaagen, Ausbeuten, Reaktionsbedingungen, Analysen, in Tab. 1 die IR-Absorptionen und ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen angegeben.

Tab. 1. IR-Absorptionen und NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

	IR-Frequenzen in cm^{-1}	^{19}F -chemische Verschiebung ppm (50proz. Lösg. in CFCl_3)	Kopplungs- konst. in Hz
$\text{F}_3\text{CS}-\text{SCF}_2\text{Cl}$	1174 (sst), 1108 (sst), 1081 (ss), 887 (st), 867 (st), 855 (st), 755 (mst), 662 (s), 638 (s), 613 (s), 586 (s), 447 (m)	46.6 ($-\text{CF}_3$) 33.8 ($-\text{CF}_2$)	6
$\text{F}_3\text{CS}-\text{SCFCl}_2$	1170 (sst), 1103 (sst), 1057 (mst), 910 (s), 833 (st), 805 (st), 754 (mst), 522 (s), 447 (m)	45.0 ($-\text{CF}_3$) 25.9 ($-\text{CF}$)	9
$\text{F}_2\text{ClCS}-\text{SCFCl}_2$	1123 (st), 1116 (st), 1090 (sst), 1075 (st), 882 (st), 867 (st), 851 (st), 834 (st), 803 (sst), 662 (ss), 638 (ss), 522 (s), 447 (m)	30.9 ($-\text{CF}_2$) 24.7 ($-\text{CF}$)	12
$\text{FCIBrCS}-\text{SCBrClF}$	1068 (sst), 1046 (sh), 821 (sst), 795 (sst), 782 (sst), 744 (sst), 498 (s), 497 (s)	— 20.6 ($-\text{CF}$)	6
$\text{F}_2\text{BrCS}-\text{SCBrClF}$	1128 (sst), 1082 (sst), 1053 (sst), 889 (m), 818 (sst), 795 (sst), 782 (ss), 746 (sst), 639 (m), 618 (s), 586 (ss), 499 (m), 483 (m), 443 (mst)	26.0 ($-\text{CF}_2$) 22.1 ($-\text{CF}$)	13
$\text{F}_2\text{BrCS}-\text{SCBrF}_2$	1135 (sst), 1115 (sst), 1091 (sst), 1075 (sst), 890 (mst), 842 (st), 815 (sst), 640 (m), 617 (s), 586 (ss), 443 (mst)	— 27.4 ($-\text{CF}_2$)	1

* Zur Darstellung von CSFCl wurden 330 g (2.5 Mol) *Tetralin* auf annähernd 200° erhitzt und innerhalb von 6 Stdn. 678 g (4 Mol) frisch dest. $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SCl}$ zugetropft. Auswaage 220 g CSFCl (56 %), Sdp. 9° .

¹² W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 83, 2589 (1961).

Tab. 2. Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Analysen und physikalische Eigenschaften der dargestellten Disulfane

Formel (Brechungsindex) (n_D^{20})	Einwaage g (mmol)		Reaktions- zeit in Stdn. (Farbe)	Sdp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
	SCF_2-nCl_n	F_3-nX_nC-SX				C	Br	Cl	F	S
$F_3CS-SCF_2Cl$	4.87 g CSF_2^{12} (59.4 mmol)	8.0 g F_3C-SCl (58.6 mmol)	0.3 farblose Flüssigg.	72° (67)	$C_2ClF_5S_2$ (218.6)	Ber. 10.99 Gef. 11.28	—	16.22 15.99	43.46 43.1	29.34 29.6
$F_3CS-SCFCl_2$ (1.4351)	5.59 g $CSFCl$ (56.7 mmol)	5.72 g F_3C-SCl (41.9 mmol)	36 farblos	54–55°/113 Torr (56)	$C_2Cl_2F_4S_2$ (235.0)	Ber. 10.22 Gef. 10.31	—	30.16 30.4	32.32 32.0	27.28 27.3
$F_2ClCS-SCFCl_2$ (1.4795)	2.95 g CSF_2 (36.0 mmol)	6.40 g FCl_2C-SCl (37.8 mmol)	20 farblos	147° (62)	$C_2Cl_3F_3S_2$ (251.5)	Ber. 9.55 Gef. 9.72	—	42.29 42.0	22.66 22.6	25.50 25.65
$FClBrCS-SCBrClF$ (1.5750)	3.00 g $CSFCl$ (30.5 mmol)	7.20 g $FClBrC-SBr$ (27.8 mmol)	6 bläugelb	113°/22 Torr (75)	$C_2Br_2Cl_2F_2S_2$ (356.8)	Ber. 6.73 Gef. 6.88	44.78 43.75	19.87 19.7	10.65 10.97	17.97 18.25
$F_2BrCS-SCBrClF$ (1.5393)	1.88 g CSF_2 (22.9 mmol)	6.00 g $FClBrC-SBr$ (23.2 mmol)	2 bläugelb	84°/26 Torr (78)	$C_2Br_2ClF_3S_2$ (340.4)	Ber. 7.06 Gef. 7.22	46.95 46.8	10.41 10.69	16.74 16.81	18.84 18.48
$F_2BrCS-SCBrF_2$ (1.4982)	2.05 g CSF_2 (25.0 mmol)	6.00 g $F_2BrC-SBr$ (24.8 mmol)	0.3 farblos	48°/12 Torr (100)	$C_2Br_2F_4S_2$ (323.9)	Ber. 7.41 Gef. 7.58	49.33 48.35	—	23.46 23.8	19.80 19.98

[59/68]