

Alois Haas und Hartmut Reinke

Pseudohalogenverbindungen, XII \*)

## Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. März 1969)

Chlorcarbonylsulfenylchlorid (**1**) und das erstmals hergestellte Fluorcarbonylsulfenylchlorid (**2**) reagieren mit Silberpseudohalogeniden [AgCN, AgSCN und AgOCN] zu den entsprechenden Verbindungen. Im Falle von **1** wurden auch bifunktionelle Reaktionen beobachtet. Eigenschaften, chemische Reaktionen und Spektren der neuen Substanzen werden beschrieben.

Die Chemie der Halogencarbonylpseudohalogenide hat in den letzten Jahren größeres wissenschaftliches Interesse erlangt, da diese Substanzen auf Grund ihrer Reaktivität wertvolle Ausgangsstoffe für die präparative Chemie sein können. Als erstes Halogencarbonylpseudohalogenid erhielten *Tullock* und *Coffman*<sup>1)</sup> in geringer Ausbeute FC(O)CN bei der Umsetzung eines Gemisches von Phosgen, Kaliumfluorid und Cyanwasserstoff im Autoklaven bei 20°. Eine allgemein anwendbare Methode zur Synthese dieser Stoffklasse sind Reaktionen zwischen Fluorphosgen und Siliciumpseudohalogeniden<sup>2,3)</sup> oder in Salzschnmelzen gelösten Alkalimetallpseudohalogeniden<sup>3)</sup>. Völlig unbekannt waren bisher jedoch Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide, die zu weiteren die XC(O)S-Gruppe enthaltenden Verbindungen führen sollten. Als Ausgangspräparat eignet sich das Chlorcarbonylsulfenylchlorid (**1**), das entweder durch Chlorierung von Dithiokohlensäureester<sup>4)</sup> oder durch partielle Hydrolyse des Perchlormethylmercaptans<sup>5)</sup> erhältlich ist. Daraus erhielten wir mit Antimotrifluorid bei 85–90° nach (1) Fluorcarbonylsulfenylchlorid (**2**):

\*) Als I.—XI. Mitteil. sollen gelten: *H. J. Emeléus* und *A. Haas*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 1272; *A. Haas*, *Chem. Ber.* **97**, 2189 (1964); **98**, 111 (1965); **98**, 1709 (1965); *A. Haas* und *D. Y. Oh*, *Chem. Ber.* **98**, 3353 (1965); *A. Haas* und *P. Schott*, *Chem. Ber.* **99**, 3103 (1966); *A. J. Downs* und *A. Haas*, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1023 (1967); *A. Haas* und *D. Y. Oh*, *Chem. Ber.* **100**, 480 (1967); *A. Haas* und *H. Reinke*, *Angew. Chem.* **79**, 687 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 705 (1967); *A. Haas* und *W. Klug*, *Angew. Chem.* **79**, 978 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 940 (1967); *A. Haas* und *W. Klug*, *Chem. Ber.* **101**, 2609 (1968).

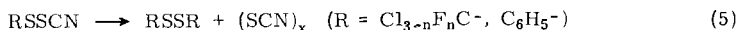
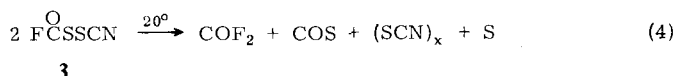
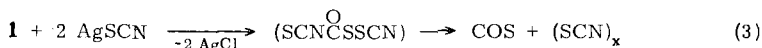
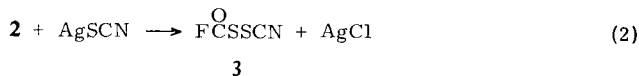
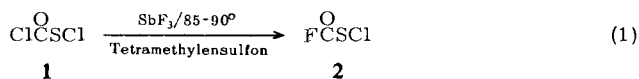
1) *C. W. Tullock* und *D. D. Coffman*, *J. org. Chemistry* **25**, 2016 (1960).

2) *O. Glemser*, *U. Biermann* und *M. Fild*, *Chem. Ber.* **100**, 1082 (1967).

3) *W. Verbeck* und *W. Sundermeyer*, *Angew. Chem.* **79**, 860 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 871 (1967).

4) *California Research Corp.* (Erf. *F. Freedman*) *Franz. Pat.* I 372911, *C. A.* **62**, 1366 (1965).

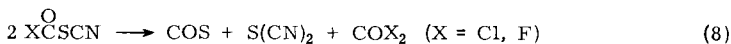
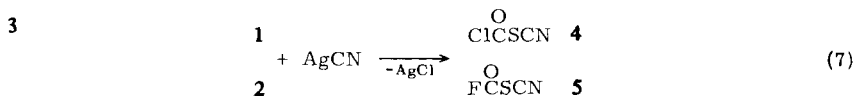
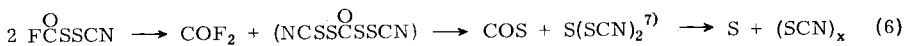
5) *Farbenfabriken Bayer*, *Dtsch. Bundes-Pat.* I 224720, *C. A.* **65**, 12112 (1966).



Setzt man die beiden Sulphenylchloride **1** und **2** mit Silberpseudohalogeniden um, so beobachtet man, daß **2** immer nur monofunktionell, **1** aber auch bifunktionell zu reagieren vermag. Sehr deutlich tritt dieser Unterschied bei der Umsetzung mit AgSCN auf, nur im Falle von **2** ist es möglich, das entsprechende Thiocyanat **3** nach (2) zu isolieren. In **1** werden beide Chloratome substituiert, doch konnten nicht die Substanz sondern nur deren Zersetzungsprodukte nach (3), Kohlenoxysulfid und Polyrhodan, isoliert werden. Auch **3** ist unbeständig und zerfällt innerhalb weniger Tage nach (4).

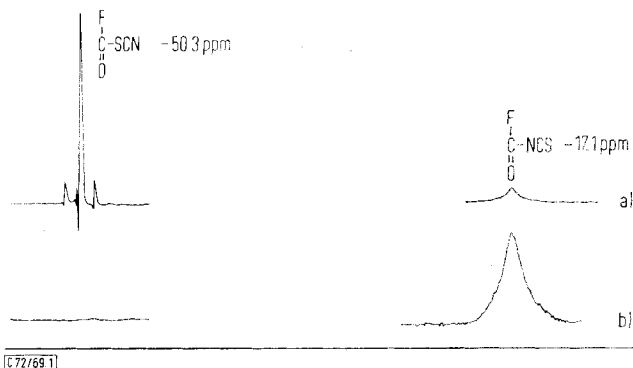
Dieser Zersetzungsablauf ist ungewöhnlich, da Sulphenylthiocyanate<sup>6)</sup> im allgemeinen nach (5) zerfallen. Die Annahme, daß **3** infolge einer Heterolyse der S—S-Bindung in Polyrhodan und ein unbeständiges (FC(O)S)<sub>2</sub> (das zu COF<sub>2</sub>, S und COS zerfällt) übergeht, hat sich nicht bestätigt, da dieses Disulfan später als beständige Verbindung aus **2** und Quecksilber erhalten werden konnte (vgl. S. 2721). Vermutlich wird primär aus zwei Mol **3** COF<sub>2</sub> abgespalten und die weiteren Zerfallsprodukte entstehen über Zwischenverbindungen nach (6).

Ohne Lösungsmittel verlaufen Umsetzungen von AgCN mit **1** und **2** sehr heftig. In beiden Fällen können die entsprechenden Thiocyanate gemäß (7) isoliert werden. Während das Chlorcarbonylthiocyanat (**4**) sich oberhalb seines Schmelzpunktes (–13°) gemäß (8) zersetzt, beobachtet man beim Fluorcarbonylthiocyanat (**5**) noch zusätzlich eine Umwandlung in das Isothiocyanat **5a** gemäß (9).



<sup>6)</sup> A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

<sup>7)</sup> H. Lechner und M. Witwer, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1481 (1922).



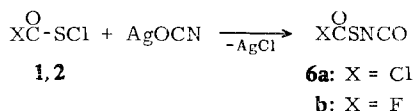
$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopischer Nachweis der Umwandlung von **5** in **5a** \*)

a) **5** bei  $-40^\circ$  aufgenommen

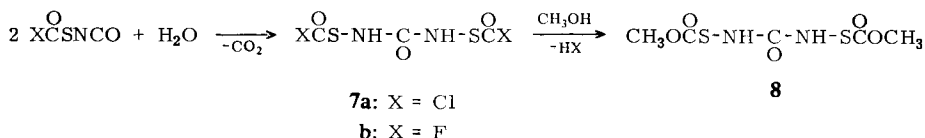
b) **5** nach zwei Tagen bei  $30^\circ$  gemessen

Diese Umlagerung läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Aus den Spektren (Abbild.) geht hervor, daß **5** bei  $-40^\circ$  ein Signal bei  $-50.3$  ppm aufweist, das beim Erwärmen auf  $30^\circ$  innerhalb von 2 Tagen völlig verschwindet. Gleichzeitig tritt bei  $-17.1$  ppm das Signal von **5a** auf; diese Substanz ist mit dem aus  $\text{Si}(\text{NCS})_4$  und  $\text{COF}_2$  hergestelltem  $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$ <sup>3)</sup> identisch. Somit ist **5** das erste Beispiel für eine Verbindung mit einer Carbonylthiocyanatgruppe. Normalerweise entstehen nämlich aus Säurechloriden und Bleithiocyanat nur die entsprechenden Isothiocyanate<sup>8)</sup>.

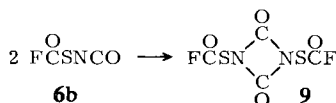
Ein übereinstimmendes Verhalten zeigen beide Sulfonylchloride gegenüber Silbercyanat, mit dem sie sich zu Chlor- (**6a**) bzw. Fluorcarbonylsulfonylisocyanat (**6b**) umsetzen:



Die vorsichtige Hydrolyse führt zu den entsprechend substituierten Harnstoffen, die mit Methanol zum Methoxyderivat umgewandelt werden können:



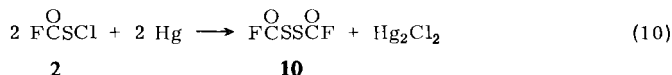
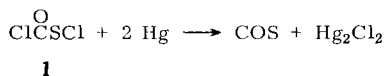
Diesen Bis-methoxycarbonylsulfonyl-harnstoff erhält man in einem Reaktionsschritt aus **6a** bzw. **6b** und Methanol, dem etwa 5% Wasser zugefügt werden. Wie alle Isocyanate, so dimerisiert auch **6b**, über längere Zeit aufbewahrt, zu einem Uretidin-dion **9** gemäß



\*) Eine geringfügige, konstant bleibende Verunreinigung bei  $-42$  ppm wurde in die Abbild. nicht mit aufgenommen.

8) A. E. Dixon und J. Taylor, J. chem. Soc. [London] **93**, 684 (1908).

Schüttelt man **1** mit Quecksilber, so wird es enthalogeniert und es entweicht COS gemäß



Gemäß (10) liefert **2** Bis-fluorcarbonyl-disulfan (**10**), das bis 100° stabil ist. Dies ist ein wichtiges Argument gegen den Zerfall von **3** nach (5) und erlaubt die Diskussion eines anderen Mechanismus, z. B. den nach (6).

Die hier beschriebenen Umsetzungen haben gezeigt, daß von den beiden Sulfenylchloriden nur **1** bifunktionell zu reagieren vermag, und zwar nimmt auch hier, wie bereits früher beobachtet<sup>9)</sup>, die Reaktivität vom AgOCN über AgCN zu AgSCN zu. Das am Kohlenstoff gebundene Fluor läßt sich nicht durch eine solche silberkatalysierte nucleophile Substitution ersetzen. Die Verwendung der Chlor- bzw. Fluorcarbonylsulfenyl-pseudohalogenide als Ausgangspräparate zu Synthesezwecken ist von begrenztem Wert, da ein Teil davon unbeständig ist oder gegenüber nucleophilen Substitutionen nicht selektiv genug reagiert.

### Diskussion der <sup>19</sup>F-NMR- und IR-Spektren

Fluorcarbonylsulfenyl-pseudohalogenide werfen Strukturprobleme auf, die, obwohl diese Verbindungen nur ein einziges <sup>19</sup>F-NMR-Signal zeigen, mit Hilfe der chemischen Verschiebung gelöst werden können. Dieses Problem tritt vor allem bei **3** und **5** auf, die auch in der Isoform FC(O)SNCS und **5a** vorkommen können. Die F-NMR-Meßdaten sind in der Tab. zusammengefaßt und werden durch einige Literaturwerte von FC(O)N-Verbindungen ergänzt. Aus ihnen geht hervor, daß, ähnlich wie bei CF<sub>3</sub>S-Pseudohalogeniden<sup>6)</sup>, Substanzen mit einer FC(O)S-Gruppe eine deutlich andere chemische Verschiebung aufweisen als solche mit einem FC(O)N-Rest. So zeigen **2**, **3**, **5**, **6b**, (FC(O)SNCO)<sub>2</sub> und (FC(O)S)<sub>2</sub> ein Signal im Bereich von -23.5 bis -50.2 ppm, während die übrigen zwischen -15.8 bis -19.5 absorbieren. Die Abbild. verdeutlicht dies durch die unterschiedliche Lage der <sup>19</sup>F-NMR-Banden von **5** und **5a**. Eine N-F-Kopplung wird bei **5a** nicht festgestellt, sondern lediglich eine temperaturabhängige deutliche Verbreiterung des C-F-Singulets.

### IR-Spektren

IR-Spektroskopische Untersuchungen an Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogeniden und deren Derivaten waren aus zwei Gründen interessant. Einmal gestatten sie eine Unterscheidung zwischen Thiocyanaten und Isothiocyanaten, zum anderen Mal ist es möglich, auf Grund des Zahlenmaterials den Resten FC(O)S bzw. ClC(O)S charakteristische Gruppenfrequenzen zuzuordnen, die später zur Charakterisierung solcher Substanzen herangezogen werden können. Die für die Verbindungen **3** und **5a** NMR-spektroskopisch ermittelten Formeln werden durch die IR-Spektren

<sup>9)</sup> A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2609 (1968).

$^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebungen für  $\text{FC}(\text{O})$ -Verbindungen (innerer Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

Verbindung	$^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebung ppm	Lösungsmittel (Temp. in $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{FCSCl}$ <b>2</b>	-33.2	$\text{CCl}_3\text{F}$
$\text{FCSSCN}$ <b>3</b>	-43.5	$\text{CCl}_3\text{F}$
$\text{FCSCN}$ <b>5</b>	-50.2	- (-40 $^{\circ}$ )
$\text{FCSNCO}$ <b>6b</b>	-23.5	$\text{CCl}_3\text{F}$
$(\text{FCSNCO})_2$	-31.2	$\text{CS}_2$ gesättigt
$\text{FCSSCF}$	-41.6	$\text{CCl}_3\text{F}$
$\text{FCNCS}$ <b>5a</b>	-16.0	$\text{CCl}_3\text{F}$ (-70 $^{\circ}$ )
$\text{FCNCO}$ <sup>2)</sup>	-19.5	$\text{CCl}_3\text{F}$
$\text{FCNSF}_2$ <sup>10)</sup>	-19.5 $\delta\text{C}-\text{F}$	$\text{CCl}_3\text{F}$ (-80 $^{\circ}$ )
$\text{FCNSOF}_2$ <sup>11)</sup>	-15.8 $\delta\text{C}-\text{F}$	$\text{CCl}_3\text{F}$

bestätigt. So zeigt **3** übereinstimmend mit anderen Thiocyanaten <sup>12)</sup> oberhalb 2000/cm nur Banden mittlerer Intensität bei 2155 und 2040/cm, von denen die erste  $\nu\text{SCN}$  zuzuordnen ist, während die zweite vermutlich eine Oberschwingung von  $\nu\text{C}-\text{F}$  repräsentiert. Isothiocyanate <sup>13)</sup> dagegen weisen sehr intensive Absorptionen unterhalb 2000/cm auf, die teilweise mehrfach aufgespalten sind. In **5a** tritt  $\nu_{\text{as}}\text{NCS}$  bei 1968/cm als sehr starke Bande auf, die durch die Oberschwingung von  $\nu_{\text{s}}\text{NCS} = 1018/\text{cm}$  infolge Fermi-Resonanz aufgespalten ist.

Dem  $\text{FC}(\text{O})\text{S}$ -Rest können im Bereich 4000–400/cm folgende Gruppenfrequenzen mit einiger Sicherheit zugeordnet werden:  $\nu\text{C}=\text{O}$  1805–1860 (st bis sst),  $\nu\text{C}-\text{F}$  1030–1070 (st bis sst),  $\delta\text{C}-\text{F}$  735–760 (m). Die Zuordnung für  $\nu\text{C}=\text{O}$  wird durch Untersuchungen an Oxalylhalogeniden gestützt, die ebenfalls starke Banden im Bereich 1790–1860/cm aufweisen.  $\nu\text{C}-\text{F}$  bzw.  $\delta\text{C}-\text{F}$  sind in gleicher Lage und Intensität auch in Fluordichlormethylsulfenyl-Verbindungen <sup>6)</sup> gefunden worden. Unterhalb 700/cm werden keine auffallenden Absorptionen beobachtet, so daß für die vermutlich mit  $\delta\text{C}-\text{F}$  gekoppelte  $\nu\text{C}-\text{S}$ -Schwingung keine Zuordnung getroffen werden kann. Die  $\text{ClC}(\text{O})\text{S}$ -Gruppe zeigt in den untersuchten Verbindungen einschließlich  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$  charakteristische Absorption zwischen 1770 und 1810 bzw. 810 und 830/cm, die  $\nu\text{C}=\text{O}$  bzw.  $\nu\text{C}-\text{Cl}$  zugesprochen werden müssen.

<sup>10)</sup> U. Biermann, Dissertat., Univ. Göttingen 1967.

<sup>11)</sup> J. R. Ruff, Inorg. Chem. **5**, 1787 (1966).

<sup>12)</sup> D. B. Sowerby, J. inorg. nuclear Chem. **22**, 205 (1961).

<sup>13)</sup> D. Lauerer, Farbenfabriken Bayer AG, private Mittel.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danken wir für seine Unterstützung, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Förderung. Den *Farbenfabriken Bayer AG* sind wir für die Überlassung von Chemikalien sehr zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Infrarotspektren der festen Substanzen wurden als Nujol- bzw. Hostaflonölpasten, die der Flüssigkeiten als Kapillarschichten zwischen zwei KBr-Platten und die der gasförmigen Verbindungen in einer 10 cm langen Gasküvette mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 56/60 Spektrometer registriert, wenn nicht anders vermerkt, an ungefähr 50proz. Lösungen der reinen Substanzen in Trichlorfluormethan, das gleichzeitig als innerer Standard diente, bei 30°. Die Werte der chemischen Verschiebungen (in ppm) sind in der Tab. S. 2722 zusammengefaßt.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem Atlas-Massenspektrometer Modell CH 4 bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 20  $\mu\text{A}$  vorgenommen.

*Fluorcarbonylsulfonylchlorid (2)*: Zu einer Suspension von 200 g (1.1 Mol)  $\text{SbF}_3$  in 300 ccm Tetramethylsulfon werden unter Rühren kontinuierlich 100 g (0.76 Mol) *CIC(O)SCI (1)* getropft. Die Reaktionstemperatur wird auf 85–95° gehalten und das entstehende **2** über eine kleine Kolonne aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Nach wiederholter Fraktionierung des Rohproduktes über eine Füllkörperkolonne werden 58.5 g (67%) reines *FC(O)SCI* erhalten. Sdp. 47°. Schmp. –97°.

CCIFOS (114.5) Ber. C 10.48 F 17.48 S 27.96 Gef. C 10.59 F 16.9 S 28.38

Die Dampfdruckkurve ist im Temperaturbereich von –23 bis +25° mit Hilfe eines Spiralarhmanometers aufgenommen worden:

T°K	250.16	257.16	263.16	268.16	273.16	278.16	283.16	290.16	295.16
Torr.	43	58	78	100	126	167	212	251	303

Diese Werte werden durch die Gleichung  $\log p = 7.316 - 1426/T$  wiedergegeben. Hieraus läßt sich Sdp.<sub>760</sub> 48° extrapolieren. Die Verdampfungswärme errechnet sich zu 6521 cal/Mol. Die Trouton-Konstante beträgt 20.3 cal/Grad·Mol.

IR: 2100 (sh), 2065 (m), 2050 (m), 1857 (st), 1845 (st), 1817 (mst), 1810 (mst), 1804 (mst), 1370 (m), 1358 (m), 1340 (m), 1226 (s), 1130 (m), 1100 (m), 1091 (m), 1058 (sst), 1052 (sst), 1045 (sst), 750 (m), 745 (m), 739 (m), 625 (m), 570 (sh), 564 (m), 559/cm (m).

*Fluorcarbonylsulfonylthiocyanat (3)*: Im Bombenrohr werden 2.5 g (21.8 mMol) *FC(O)SCI (2)* und 5.0 g (28.4 mMol) *AgSCN* bei –40° umgesetzt. Von den flüchtigen Produkten werden  $\text{COF}_2$  und  $\text{COS}$  i. Vak. bei –78° entfernt und es verbleiben 2.0 g (61%) einer farblosen, bei Raumtemp. zersetzlichen Flüssigkeit. Schmp. –27°.

$\text{C}_2\text{FNOS}_2$  (137.1) Ber. C 17.55 F 13.86 N 10.22 S 46.70  
Gef. C 16.74 F 13.8 N 10.07 S 45.70

IR: 2155 (m), 2040 (m), 1930 (s), 1828 (sst, br), 1225 (m), 1043 (sst, br), 738 (mst), 665 (s), 644 (s), 630 (m), 615 (m), 521 (s), 488 (s), 461/cm (s).

*Zersetzung von FC(O)SSCN (3)*: 0.88 g (6.4 mMol) **3** werden in ein 10 ccm fassendes Glasbömbchen eingeschmolzen und 14 Tage bei 20° aufbewahrt. Nach Öffnen der Ampulle

werden 0.41 g (6.3 mMol)  $\text{COF}_2$  und  $\text{COS}$  (IR-spektroskopisch identifiziert) erhalten. Es verbleiben 0.47 g (6.5 mMol) eines Gemisches von *Polyrhodan* und *Schwefel*. Bei einem Zerfall gemäß



sollten 0.405 g flüchtige und 0.475 g feste Produkte entstehen. Diese Werte stimmen mit den gefundenen gut überein und sprechen für einen Zerfall nach Gleichung (4).

*Umsetzung von Chlorcarbonylsulphenylchlorid (1) mit AgSCN:* In einem Bombenrohr werden 16 g (96 mMol)  $\text{AgSCN}$  mit 10 g (76.5 mMol)  $\text{ClC(O)SCl}$  (**1**) bei  $-40^\circ$  ohne Lösungsmittel umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sind 3.6 g (85%)  $\text{COS}$ , Spuren von  $\text{COCl}_2$  und einige Tropfen einer schwerflüchtigen Verbindung erhalten worden, die sich bei  $20^\circ$  schnell zu *Polyrhodan*,  $\text{COS}$  und  $\text{COCl}_2$  zersetzte. Wählt man das Molverhältnis  $\text{AgSCN}/\text{ClC(O)SCl}$  größer als 2, so liefert die heftige Reaktion als einziges flüchtiges Produkt  $\text{COS}$ . Führt man die Umsetzung in trockenem  $\text{CS}_2$  aus, so verläuft sie weniger heftig. Aber auch hier zerfällt die gewonnene Flüssigkeit spontan und quantitativ zu  $\text{COS}$  und *Polyrhodan*. Die große Zersetzlichkeit erlaubte es nicht, ein IR-Spektrum der Substanz aufzunehmen bzw. Analysen durchzuführen.

*Chlorcarbonylthiocyanat (4):* Da schon Mengen von ca. 3 g  $\text{ClC(O)SCl}$  mit  $\text{AgCN}$  im Bombenrohr explosionsartig reagieren, muß die Darstellungsmethode für **4** modifiziert werden. Gefahrlos läßt es sich wie folgt herstellen:

In einem Zwielhalskolben, der an einer Stockschen Vakuumapparatur angeschlossen ist, werden zu 15.0 g (112 mMol)  $\text{AgCN}$  unter ständigem Rühren 5.0 g (38 mMol)  $\text{ClC(O)SCl}$  (**1**) getropft. Beide Partner reagieren unter starker Wärmeentwicklung und die Reaktion ist nach 30 Min. beendet. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert und durch fraktionierte Kondensation i. Vak. getrennt. Als Nebenprodukte werden  $\text{COS}$  und  $\text{COCl}_2$  als Gemisch isoliert und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Bei  $-20^\circ$  bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der bei  $-13^\circ$  unter Zers. schmilzt. Ausb. 3.0 g (65%). Der Zersetzlichkeit wegen wird die Substanz in einem geschlossenen Gefäß mit 5*n*  $\text{NaOH}$  hydrolysiert, Chlorid nach *Vollhard* und Schwefel nach *Järvinen*<sup>14)</sup> bestimmt.

$\text{C}_2\text{ClNOS}$  (121.5) Ber. Cl 29.18 S 26.38 Gef. Cl 29.34 S 25.82

IR \*): 2210 (m), 2080 (mst), 1820 (st), 1650 (s), 1600 (s), 950 (m), 830/cm (sst, br).

Zur Aufnahme des Spektrums mußten Substanz und Platten ständig erneuert werden. **4** läßt sich auch in organischen Lösungsmitteln synthetisieren. Qualitativ ließ sich zeigen, daß  $\text{COS}$ ,  $\text{COCl}_2$  und ein ziegelarbener Feststoff, aus dem  $\text{S(CN)}_2$  heraussublimiert und IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte, die Zersetzungsprodukte von **4** sind.

*Fluorcarbonylthiocyanat (5):* Da die Reaktion von  $\text{FC(O)SCl}$  mit  $\text{AgCN}$  außerordentlich heftig abläuft, setzt man 15 g (112 mMol)  $\text{AgCN}$  und 10 g (87 mMol)  $\text{FC(O)SCl}$  (**2**) um, wie bei der Chlorverbindung **4** beschrieben. Von den flüchtigen Bestandteilen ließen sich  $\text{COF}_2$  und  $\text{COS}$  bei  $-80^\circ$  abtrennen. Nach Entfernen von nicht umgesetztem **2** aus dem schwach gelb gefärbten, flüssigen Rückstand bleiben 4 g (44%) einer farblosen Flüssigkeit zurück, die durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR- und das Massenspektrum als *Fluorcarbonylthiocyanat (5)* charakterisiert werden konnte. Schmp.  $-51^\circ$ . Das Massenspektrum liefert neben dem Molekülpeak noch charakteristische Bruchstücke (*m/e*):  $\text{M}^+$  (105),  $\text{COS}^+$  (60),  $\text{COF}^+$  (47),  $\text{CS}^+$  (44),  $\text{CF}^+$  (31),  $\text{CO}^+$  (28).

$\text{FC(O)SCN}$  ist instabil und lagert sich zwischen 0 und  $20^\circ$  in das entsprechende Isothiocyanat **5a** um. Daneben entstehen geringe Mengen eines nicht untersuchten orangefarbenen Feststoffes.

\*) Dieses Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Infracord 125 aufgenommen.

14) K. K. Järvinen, Z. analyt. Chem. **63**, 377 (1923).

*Umlagerung von FC(O)SCN (5) in FC(O)NCS (5a):* Die Umwandlung läßt sich direkt <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgen. Dazu wird FC(O)SCN in ein NMR-Röhrchen bei tiefer Temp. eingeschmolzen, bei -40° vermessen und nach zwei Tagen wird bei 30° erneut ein Spektrum aufgenommen. Zu Beginn erscheint das Signal des Thiocyanats bei -50.2 ppm, das im Laufe der Zeit vollständig verschwindet, während das des Isothiocyanats bei -17.1 ppm auftritt (s. Abbild.). Schmp. -73°. Sdp. 63.5°.

C<sub>2</sub>FNOS (105.1) Ber. C 22.86 F 18.1 N 13.33 S 30.45

Gef. C 22.62 F 17.6 N 13.22 S 29.94

Mol.-Gew. 103 (Regnaults Methode)

IR: 2745 (s), 2405 (s), 2250 (s), 2050 (st), 1968 (sst), 1880 (m), 1863 (sst), 1852 (sst), 1830 (st), 1240 (sst), 1213 (mst), 1204 (m), 1100 (m), 1091 (m), 1080 (m), 1050 (m), 1028 (st), 1018 (st), 772 (mst), 762 (mst), 753 (mst), 738 (mst), 690 (s), 665 (s), 640 (mst), 632/cm (mst).

Massenspektrum (*m/e*): M<sup>+</sup> (105), C(O)NCS<sup>+</sup> (86), NCS<sup>+</sup> (58), COF<sup>+</sup> (47), CS<sup>+</sup> (44), S<sup>+</sup> (32), CF<sup>+</sup> (31), CO<sup>+</sup> (28).

Die Dampfdruckkurve ist für den Temperaturbereich von -23 bis 20° mit Hilfe eines Spiralrohrmanometers aufgenommen worden.

T° K	250.16	263.16	273.16	278.16	283.16	290.16	293.16
Torr.	9	19	41	54	69	102	123

Diese Werte werden durch die Gleichung  $\log p = 8.43 - 1860/T$  wiedergegeben. Hieraus läßt sich Sdp.<sub>760</sub> 64° extrapolieren. Die Verdampfungswärme errechnet sich zu 8530 cal/Mol. Die Trouton-Konstante beträgt 25.3 cal/Grad · Mol.

Setzt man 2.7 g (23.6 mMol) FC(O)SCI (2) mit 6.0 g (45 mMol) AgCN bei -20° in einem Bombenrohr ohne Lösungsmittel vorsichtig um, so erhält man 0.3 g (13%) FC(O)NCS (5a). Als Hauptprodukt entstehen COS, COF<sub>2</sub> und ein Feststoff, aus dem sich S(CN)<sub>2</sub> heraussublimieren läßt. Letzteres ist durch den Schmp. 60.5° (Lit.<sup>15</sup>: 60°) und durch das IR-Spektrum identifiziert worden.

*Chlorcarbonylsulphenylisocyanat (6a):* In ein mit flüssiger Luft gekühltes Bombenrohr werden zu 10.0 g (66.5 mMol) AgOCN 8.0 g (61.1 mMol) ClC(O)SCI (1) kondensiert. Das evakuierte und zugeschmolzene Reaktionsgefäß läßt man zunächst in einem Bad auf -30° und anschließend langsam auf Raumtemperatur kommen. Die Reaktion tritt während des Erwärms auf 20° spontan und unter starker Wärmeentwicklung ein. (Ansätze mit mehr als 10 g ClC(O)SCI explodierten.) Nach einer Gesamtreaktionszeit von ca. einer Stde. öffnet man das Rohr und kondensiert die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine auf -186° gekühlte Falle. Das bei -10° i. Vak. abdestillierte Gemisch beträgt etwa 2 g und wurde IR-spektroskopisch als COS und COCl<sub>2</sub> identifiziert. Der gelblich gefärbte, flüssige Rückstand kann bei Normaldruck fraktioniert werden, wobei zunächst unumgesetztes ClC(O)SCI übergeht. Anschließend destilliert zwischen 110 und 112° eine farblose Flüssigkeit über, die als ClC(O)SNCO (6a) identifiziert werden konnte. Ausb. 4.0 g (40%), Sdp. 110°.

C<sub>2</sub>ClNO<sub>2</sub>S (137.5) Ber. C 17.52 Cl 25.91 N 10.20 S 23.36

Gef. C 17.5 Cl 26.1 N 9.95 S 23.34

IR: 2256 (st), 2231 (sh), 1807 (st), 1767 (mst), 1420 (mst), 1065 (m), 982 (mst), 855 (m), 814 (st), 594 (s), 583 (s), 555 (m), 550 (m), 544 (m), 455/cm (s).

Zur Synthese präparativer Mengen führt man die Reaktion in organischen Lösungsmitteln durch, wie nachfolgend beschrieben:

<sup>15</sup> F. Linnemann, Ann. Chem. Pharm. **120**, 36 (1861).



Zu einer Suspension von 44 g (292 mMol)  $AgOCN$  in 200 ccm wasserfreiem Diäthyläther oder Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren 32 g (245 mMol)  $CIC(O)SCL$  getropft. Anschließend wird etwa 2–4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 18 g (45%).

Verwendet man Bleicyanat an Stelle von Silbercyanat, so muß man mehrere Tage rühren, um vergleichbare Ausbeuten zu erhalten.

*N,N'*-Bis-chlorcarbonylsulphenyl-harnstoff (**7a**): Läßt man 3.5 g (39.1 mMol)  $CIC(O)SNCO$  (**6a**) in einer Kristallisierschale an feuchter Luft stehen, so bilden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle, die aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert werden können. Ausb. 2.9 g (92%). Schmp. 135° (Zers.).

$C_3H_2Cl_2N_2O_3S_2$  (249.1) Ber. C 14.47 H 0.8 Cl 28.5 N 11.25 S 26.1  
Gef. C 14.14 H 0.9 Cl 27.7 N 11.68 S 25.9

IR: 3230 (st, br), 3135 (m), 1780 (st), 1772 (st), 1665 (st), 1642 (m), 1490 (st), 1190 (m, br), 934 (s), 870 (m), 832 (st), 655 (m), 595 (m), 586 (mst), 556 (s), 443 (m), 426/cm (m).

*N,N'*-Bis-methoxycarbonylsulphenyl-harnstoff (**8**): Versetzt man 2.0 g (14.5 mMol)  $CIC(O)SNCO$  (**6a**) mit überschüss. *Methanol*, dem ca. 5% *Wasser* zugefügt wurden, so entweicht  $CO_2$ . Beim Einengen der Lösung bilden sich lange farblose Nadeln von **8**. Ausb. 0.8 g (46%). Schmp. 194°.

$C_5H_8N_2O_5S_2$  (240.1) Ber. C 25.00 H 3.33 N 11.67 S 26.67  
Gef. C 25.4 H 3.66 N 11.66 S 26.84

IR: 3245 (st), 3120 (mst), 2955 (m), 2860 (m), 1735 (st), 1729 (st), 1655 (st), 1648 (st), 1627 (m), 1491 (st), 1441 (s), 1428 (mst), 1203 (st), 1193 (st), 1157 (st, br), 935 (m), 811 (mst), 720 (s), 674 (m), 660 (s), 506/cm (m).

*Fluorcarbonylsulphenylisocyanat* (**6b**): 3.7 g (32.4 mMol)  $FC(O)SCL$  (**2**) werden mit 7.0 g (46.5 mMol)  $AgOCN$  innerhalb von 12 Stdn. bei  $-80^\circ$  umgesetzt und aufgearbeitet, wie bei **6a** beschrieben. Man erhält 2.3 g (56%) einer bei  $-80^\circ$  i. Vak. nicht flüchtigen, farblosen Substanz (**6b**). Sdp. 74°. Schmp.  $-86^\circ$ .

$C_2FNO_2S$  (121.1) Ber. C 19.83 F 15.17 N 11.57 S 26.63  
Gef. C 19.54 F 15.8 N 11.34 S 25.85

IR: 2245 (st), 1854 (st), 1840 (st), 1820 (st), 1365 (m), 1356 (m), 1212 (s), 1185 (s), 1165 (s), 1112 (m), 1079 (sst), 1058 (st), 1052 (sh), 850 (s), 752 (m), 740 (m), 705 (m), 627 (m), 559 (s), 509 (s), 478/cm (s).

*N,N'*-Bis-fluorcarbonylsulphenyl-harnstoff (**7b**) wie bei der Chlorverbindung **7a** beschrieben: 3.0 g (24.8 mMol)  $FC(O)SNCO$  (**6b**) werden an feuchter Luft hydrolysiert und die farblosen Kristalle aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (67%). Schmp. 125° (Zers.).

$C_3H_2F_2N_2O_3S_2$  (216.1) Ber. C 16.66 H 0.92 F 17.59 N 12.96 S 29.43  
Gef. C 16.26 H 0.94 F 17.3 N 12.77 S 27.92

IR: 3250 (st), 3150 (m), 1829 (sh), 1819 (sh), 1805 (st), 1719 (s), 1666 (st), 1505 (mst), 1304 (s), 1076 (sh), 1058 (st), 1020 (m), 938 (s), 830 (s), 740 (m), 720 (s), 645 (s, br), 610 (s), 513/cm (s).

*1,3-Bis-fluorcarbonylsulphenyl-uretindion-(2,4)* (**9**):  $FC(O)SNCO$  (**6b**) dimerisiert in geschlossenen Gefäßen innerhalb von 6–8 Monaten zu farblosen Tafeln. Die Kristallbildung wird bei  $60-65^\circ$  wesentlich beschleunigt und ist nach 2–3 Tagen vollständig. Die hydro-

lysenempfindliche Substanz läßt sich nach Entfernen des nicht umgesetzten Isocyanats aus  $\text{CS}_2$  umkristallisieren. Schmp.  $101^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_4\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (242.2) Ber. C 19.83 F 15.70 N 11.57 S 26.63

Gef. C 19.78 F 16.0 N 11.52 S 26.60

Mol.-Gew. 259 (osmometr. in Chloroform)

IR: 2085 (m), 2002 (m), 1831 (sst), 1790 (st, br), 1522 (ss), 1434 (ss), 1305 (mst, br), 1090 (sh), 1069 (st), 1038 (mst), 997 (st), 758 (mst), 740 (mst), 629 (mst), 515 (m), 492 (s), 480 (s), 469 (ss), 410/cm (m).

*Bis-fluorcarbonyl-disulfan (10)*: 10.6 g (92 mMol)  $\text{FC(O)SCl}$  (2) und 34.6 g (175 mMol) *Quecksilber* werden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 40 Stdn. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert und anschließend fraktioniert. Bei  $-78^\circ$  werden geringe Mengen COS und  $\text{COF}_2$ , bei  $-40^\circ$  4.2 g nicht umgesetztes Sulfonylchlorid abgetrennt. Es bleiben farblose Kristalle von **10** zurück, die bei  $-32^\circ$  schmelzen. Ausb. 3.5 g (85%). Der Umsatz beträgt 60%. Sdp.  $112^\circ$ .

$\text{C}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (158.1) Ber. C 15.07 F 24.0 S 40.5 Gef. C 15.06 F 22.6 S 39.7

IR: 2039 (m), 1819 (st), 1794 (sh), 1225 (s), 1201 (sh), 1028 (st), 739 (mst), 632 (s), 480/cm (s).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $\text{M}^+$  (158),  $\text{FC(O)SS}^+$  (111),  $\text{FC(O)S}^+$  (79),  $\text{COS}^+$  (60),  $\text{COF}^+$  (47).

*Umsetzung von  $\text{ClC(O)SCl}$  (1) mit Quecksilber*: 3.8 g (28.8 mMol) **1** und 66 g (328 mMol) *Hg* werden, wie oben beschrieben, 90 Stdn. geschüttelt. Es werden 1.7 g (28.4 mMol) *COS* isoliert. Der Rückstand besteht aus überschüss. *Hg* und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Bis-chlorcarbonyl-disulfan entstand hierbei nicht.

[72/69]