

Peter Sartori und Alfred Golloch

Notiz zur Chemie des Pentafluorbenzolsulfenylchlorids

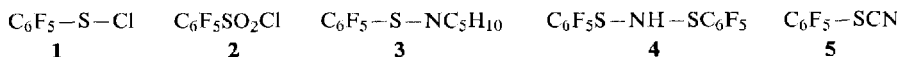
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 27. Juli 1970)

Für die Einführung einer C_6F_5S -Gruppe sollte die Titelsubstanz (**1**) vielseitig verwendbar sein. Die Verbindung wurde schon von *Tatlow* und Mitarbb.¹⁾ bei der Herstellung des Pentafluorbenzolsulfchlorids (**2**) als Zwischenprodukt angenommen und kürzlich von *Peach* und Mitarbb.²⁾ aus C_6F_5SH mit Cl_2 im Bombenrohr oder aus $Pb(SC_6F_5)_2$ mit Cl_2 in CCl_4 dargestellt.

Wir gewannen **1** mit über 90proz. Ausbeute durch Chlorierung von C_6F_5SH , $C_6F_5SSC_6F_5$ oder $Hg(SC_6F_5)_2$ in CCl_4 . **1** ist eine rotorangefarbene Flüssigkeit vom Sdp.₁ 48°. Im Massenspektrum von **1** trat der Peak des Molkül-Ions bei m/e 234 nicht auf. Als Fragment größter Intensität wurde der dem C_6F_5S -Rest zuzuordnende Wert m/e 199 gefunden. Im IR-Spektrum liegt die für den perfluorierten aromatischen Kern charakteristische Bande bei 1495/cm, eine bei 505/cm auftretende Bande ordnen wir der S–Cl-Schwingung zu. Die entsprechende Bande liegt im CF_3SCl bei 535/cm, im CCl_3SCl bei 532/cm³⁾.

Umsetzungen können am Schwefel- oder am Chloratom von **1** erfolgen. Oxydation mit 80proz. H_2O_2 in Eisessig führt, wie vermutet¹⁾, zum Sulfochlorid **2**⁴⁾. Mit Piperidin liefert **1** das Sulfensäure-piperidid **3** und mit Ammoniak in Äther bei 0° das Pentafluorbenzolsulfensäureimid (**4**). Der Ersatz des Chlors durch den CN-Rest unter Bildung des farblosen, flüssigen Pentafluorphenylthiocyanats (**5**) ist in guter Ausbeute möglich. Die Konstitution der dargestellten Verbindungen ergibt sich aus den Spektren.



Thermisch ist **1** sehr beständig. Selbst zwischen 700 und 750° erfolgt im strömenden System i. Vak. quantitative Eliminierung von elementarem Schwefel unter Bildung von Pentafluorchlorbenzol.

Das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen förderte die Untersuchungen in dankenswerter Weise.

Herrn Professor Dr. H. Jonas und Herrn Dr. W. Meise von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen oder kapillar mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521 aufgenommen. Für die UV-Spektren wurde ein Gerät Unicam SP-800 verwendet. C-Bestimmungen in den hochfluorierten Verbindungen erfolgten nach *Campbell* und *MacDonald*⁵⁾. Als Verbrennungskatalysator und Fluoridfänger diente eisenarmer Sintermagnesit (Veitscher Magnesitwerke, Leoben).

¹⁾ P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3692.

²⁾ R. J. Neil, M. E. Peach und H. G. Spinney, Inorg. nuclear Chem. Letters **6**, 509 (1970).

³⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1332.

⁴⁾ K. Debus, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Aachen, in Vorbereitung.

⁵⁾ A. D. Campbell und A. M. MacDonald, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **26**, 275 (1962).

Pentafluorbenzolsulfenylchlorid (1)

a) In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurden 215 ccm CCl_4 vorgelegt. Es wurde auf -10° gekühlt, unter Rühren mit H_2SO_4 getrocknetes Cl_2 eingeleitet und gleichzeitig im Verlauf 1 Stde. die Lösung von 36.7 g (0.184 Mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ in 106 ccm CCl_4 zugetropft. Nach weiterem Cl_2 -Einleiten (30 Min.) wurde das CCl_4 über eine kurze Füllkörperkolonne i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der verbleibende höhersiedende Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Es resultierten 38.9 g (90%) rotorangefarbenes **1**, Sdp.₁ 48° , n_D^{20} 1.4991 (Lit.²⁾; Sdp._{0.1} $89-90^\circ$, n_D^{23} 1.4993).

$\text{C}_6\text{F}_5\text{ClS}$ (234.6) Ber. C 30.73 Cl 15.12 S 13.67 Gef. C 30.8 Cl 14.9 S 13.6

UV (CCl_4): λ_{max} 267 nm ($\lg \epsilon$ 3.35) und 386 (2.48).

IR: 1642 st; 1495 sst; 1407 m; 1388 m; 1300 st; 1190 schw.; 1100 sst; 1027 m; 988 sst; 925 schw; 885 m; 870 st; 732 m; 643 m; 505 st; 410/cm m.

b) 8.5 g (21 mMol) *Bis-pentafluorphenyl-disulfid* wurden in 100 ccm CCl_4 bei 20° 2 Stdn. mit Cl_2 umgesetzt. Aufarbeitung wie unter a) erbrachte 8.9 g (90%) **1**, n_D^{20} 1.4989.

c) In die Suspension von 5.75 g (9.6 mMol) $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$ in 40 ccm CCl_4 wurde bei 0° 1 Stde. Cl_2 eingeleitet. Anschließend filtrierte man unter Feuchtigkeitsausschluß von 2.6 g (9.6 mMol) HgCl_2 ab und isolierte aus dem Filtrat wie unter a) 4.1 g (91%) **1**.

Pentafluorbenzolsulfenylchlorid (2): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden bei 0° unter Rühren 3 ccm 80proz. *Wasserstoffperoxid* zu 11.7 g (50 mMol) **1** in 100 ccm *Eisessig* getropft. Nach 30 Min. gab man den Kolbeninhalt in 500 ccm Wasser und schüttelte mehrfach mit Äther aus. Die Ätherextrakte wurden mit Na_2SO_3 - und NaHCO_3 -Lösung sowie mit Wasser gewaschen, der Äther nach Trocknen über Na_2SO_4 abdestilliert. Anschließend Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonnen lieferte 6.2 g (47%) **2**, Sdp.₁₄ 103° , n_D^{20} 1.4638, im IR-Spektrum übereinstimmend mit einem nach *Tatlow*¹⁾ hergestellten Präparat (n_D^{20} 1.4641).

Pentafluorbenzolsulfensäure-piperidid (3): 2.75 g (12 mMol) **1** in 20 ccm trockenem Äther wurden zu einer auf 0° gehaltenen Lösung von 2.0 g (24 mMol) frisch dest. *Piperidin* in 75 ccm Äther getropft. Piperidinhydrochlorid wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen, aus den vereinigten Filtraten der Äther entfernt und der Rückstand von 2.35 g (83%) **3** aus Wasser/Methanol umkristallisiert. Schmp. $47-48^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NS}$ (283.3) Ber. C 46.64 H 3.56 N 4.95 Gef. C 46.3 H 3.7 N 5.0

Pentafluorbenzolsulfensäure-imid (4): 7.0 g (30 mMol) **1** in 30 ccm Äther wurden innerhalb von 25 Min. zu 50 ccm Äther getropft, der auf 0° gehalten wurde und mit NH_3 gesättigt war. Währendem wurde weiterhin NH_3 eingeleitet. Es fielen 2.0 g (37 mMol) NH_4Cl aus, die abfiltriert wurden. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben 6.05 g eines leicht gelb gefärbten Rückstands. Zweimalige Sublimation bei $70-80^\circ/10^{-1}$ Torr ergab nach Abnahme eines geringen Vorlaufs 5.0 g (81%) **4**. Schmp. (geschlossenes Rohr) $88-89^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{HF}_{10}\text{NS}_2$ (413.3) Ber. C 34.88 N 3.39 S 15.52 Gef. C 34.3 N 3.5 S 15.3
Mol.-Gew. 412 (osmometr. in Benzol)

UV (CCl_4): λ_{max} 275 nm ($\lg \epsilon$ 3.62) und 305 (3.54).

IR: 3300 st; 1622 st; 1463 sst; 1378 m; 1295 schw; 1085 sst; 1022 schw; 972 sst; 962 sst; 848 st; 830 m; 720 schw; 636 schw; 624 schw; 500 schw; 418/cm schw.

Pentafluorphenylthiocyanat (5): 20.0 g (85 mMol) **1** wurden in 45 Min. unter Rühren in eine auf 10° gehaltene Lösung von 10.0 g (154 mMol) KCN in 100 ccm *Eisessig* getropft. Nach 2 Stdn. wurde KCl abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegeben, sodann ausgeäthert. Man

trocknete die Ätherextrakte mit Na_2SO_4 , den Äther destillierte man ab und erhielt durch Vakuumdestillation 11.2 g (58 %) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp._{0.35} 59°, n_D^{20} 1.4830 (Lit.²⁾: Sdp._{1.3} 63–66°, n_D^{22} 1.4839).

$\text{C}_7\text{F}_5\text{NS}$ (225.1) Ber. C 37.35 N 6.22 S 14.24 Gef. C 36.6 N 6.4 S 13.7
Mol.-Gew. 233 (osmometr. in Benzol)

UV (CCl_4): λ_{max} 320 nm (lg ϵ 3.20).

IR: 2156 m; 1634 st; 1490 sst; 1408 schw; 1370 schw; 1355 schw; 1289 m; 1090 st; 1004 st; 978 sst; 851 st; 718 schw; 670 schw; 622 schw; 506 schw; 460 schw; 420/cm schw.

Pyrolyse von 1: 7.0 g (30 mMol) **1** wurden in einem beheizbaren, mit Quarzstückchen gefüllten Quarzrohr (25×2 cm) pyrolysiert. Dabei wurde das eingesetzte **1** in einem Kolben auf 40–50° erwärmt und bei $700-750^\circ/8 \cdot 10^{-2}$ Torr in 3.5 Std. durch das Rohr geleitet. Man fing in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle 5.6 g (93 %) einer leicht gelben Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.4298 auf. Am Ausgang des Pyrolyserohres setzten sich 0.9 g Festschubstanz ab. Die Flüssigkeit war gaschromatographisch fast einheitlich. Sie wurde mit verd. Natronlauge gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Sdp. 117–118°, n_D^{20} 1.4250. Gaschromatographischer und IR-Vergleich erwiesen das Produkt als $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$. Die erhaltene Festschubstanz war geringfügig verunreinigter Schwefel.

[260/70]