

Gunter Dahms, Alois Haas und Walter Klug

Pseudohalogenverbindungen, XVI¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Fluorothiocarbonylisothiocyanat und Fluorchlorisothiocyanato-methansulfensäurechlorid

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 10. Mai 1971)

Das aus SCFCl und Metallthiocyanaten dargestellte Fluorothiocarbonylisothiocyanat (1) reagiert mit Chlor je nach den Reaktionsbedingungen zu F(Cl)C(NCS)SCl (2), FCl₂C–NCS (3) und FCl₂C–N=CCl₂ (4). Antimontrifluorid fluoriert 3 zu F₂CIC–NCS (5) und F₃C–NCS (6), während die Reaktion mit AlCl₃ zu Cl₃C–NCS (7) führt. Durch Erhitzen entstehen aus 2 die Dithiazol-Derivate 8 und 9, welche über 10 zu 11 hydrolysieren. Die Chlorolyse von 9 bzw. 10 führt zu Cl₃C–N=CCl₂ (13b) bzw. ClCO–N=CCl₂ (14); 8 liefert dagegen F₂CIC–N=C(Cl)SCl (12a). Aus 5 und Chlor entsteht ebenfalls 12a. In Anwesenheit katalytischer Mengen Jod bildet sich jedoch F₂CIC–N=CCl₂ (13a). Analog verhält sich 6, das mit Chlor über F₃C–N=C(Cl)SCl (12b) zu F₃C–N=CCl₂ (13c) reagiert. 8 setzt sich mit Hg(SCF₃)₂ nicht zum CF₃S-substituierten Dithiazol, sondern zur isomeren Verbindung F₃C–SS–C(F₂)NCS (15) um. In Gegenwart geringer Mengen HCl reagieren 1 und 2 zu FCIC(NCS)–SS–C(NCS)FCl (17). Bestrahlt man ein Gemisch aus 1 und F₃C–SCl, so bildet sich F₃C–SS–C(NCS)FCl (16).

Pseudohalogeno Compounds, XVI¹⁾

Preparation and Reactions of Fluorothiocarbonylisothiocyanate and Fluorchlorisothiocyanatomethanesulfenylchloride

Fluorothiocarbonylisothiocyanate (1) prepared from thiocarbonylchloridefluoride and metalthiocyanates reacts with chlorine according to reaction conditions to chlorofluoroisothiocyanatomethanesulfenylchloride (2), dichlorofluoromethaneisothiocyanate (3) and dichlorofluoromethaneisocyanidichloride (4). Antimontrifluoride fluorinates 3 to chlorodifluoromethaneisothiocyanate (5) and trifluoromethaneisothiocyanate (6), while AlCl₃ converts 3 into trichloromethaneisothiocyanate (7). On heating 2 gives the dithiazol derivatives 8 and 9. Both compounds hydrolyze via 10 to 11. 9 as well as 10 reacts with chlorine to yield trichloromethyl- (13b) and chlorocarbonyl-isocyanidichloride (14). Under the same reaction conditions 8 gives chlorodifluoromethyliminochloromethanesulfenylchloride (12a). From 5 and chlorine 12a is obtained as well. In the presence of catalytic amounts of iodine however F₂CIC–N=CCl₂ (13a) is produced. Similarly 6 reacts with chlorine via F₃C–N=C(Cl)SCl (12b) to F₃C–N=CCl₂ (13c). With Hg(SCF₃)₂ 8 does not react to the expected CF₃S-substituted dithiazol but the isomeric disulfane 15 is formed. While 1 and F₃C–SCl gives on irradiation trifluoromethylchlorofluoroisothiocyanatomethyl-disulfane (16), a mixture of 1 and 2 reacts in the presence of catalytic amounts of HCl to bis(chlorofluoroisothiocyanatomethyl)-disulfane (17).

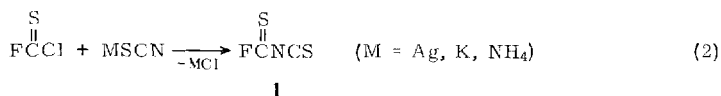
¹⁾ XV. Mittcil.: H. Bayreuther und A. Haas, Chem. Ber. 104, 2588 (1971).

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde festgestellt, daß Chlorcarbonylsulfensäurechlorid mit AgSCN bifunktionell nach (1) reagiert. Dies veranlaßte uns, das Verhalten der Chlorthiocarbonylgruppe bei ähnlichen Umsetzungen zu studieren.

Setzt man SCFCl mit Metallthiocyanaten (AgSCN, KSCN, NH₄SCN) um, so läuft die Reaktion mit AgSCN schon bei -25°, bei Verwendung von KSCN bzw. NH₄SCN jedoch erst zwischen 20 und 40° ab. In allen Fällen entsteht in etwa 30proz. Ausbeute Fluorthiocarbonylisothiocyanat³⁾ (1) nach (2).

Das zwei funktionelle Gruppen (C=S und NCS) enthaltende Molekül zeigt eine Reihe interessanter Reaktionen, von denen vor allem die Umsetzung mit Chlor bei verschiedenen Temperaturen ausführlich studiert wurde.

Bei -78° addiert 1 1 Mol Chlor unter Bildung von Fluorchlorisothiocyanatomethansulfensäurechlorid³⁾ (2) nach (3).



Steigert man die Temperatur auf 40°, so reagiert das entstehende 2 mit einem weiteren Mol Chlor zu Fluordichlormethylisothiocyanat (3) und Schwefeldichlorid gemäß Gl. (4).

Erst bei 70° greift Chlor auch die Isothiocyanatgruppe an und wandelt sie, ohne daß eine Zwischenverbindung isoliert werden konnte, in den Isocyaniddichlorid-Rest um, gemäß (5).

In Tetramethylensulfon läßt sich 3 mit Antimontrifluorid bei 90–100° über die Stufe des Difluorchlormethyl- (5) zu Trifluormethyl-isothiocyanat (6) fluorieren nach (6). Letztere Verbindung ist bereits in der Patentliteratur⁴⁾ beschrieben und kann z. B. aus F₃C–N=CF₂ und P₂S₅ hergestellt werden.

Mit Aluminium(III)-chlorid reagiert 3 zu Trichlormethylisothiocyanat (7) nach Gl. (7). Durch die genannten Reaktionen lassen sich aus 3 alle Isothiocyanate der Serie Cl_{3-n}F_nC–NCS (n = 0,1,2,3) herstellen. Die isomeren Thiocyanate der allgemeinen Formel Cl_{3-n}F_nC–SCN mit n = 0⁵⁾, 1⁶⁾, 2⁶⁾ und 3⁷⁾ sind seit längerem bekannt.

²⁾ A. Haas und H. Reinke, Chem. Ber. **102**, 2718 (1969).

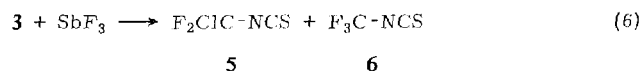
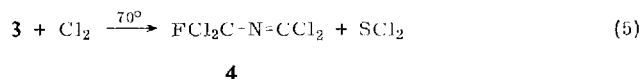
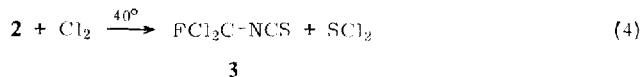
³⁾ A. Haas und W. Klug, Angew. Chem. **79**, 978 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 940 (1967); W. Klug, Dissertation, Univ. Göttingen 1968.

⁴⁾ E. I. du Pont de Nemours und Co. (Erf. F. S. Fawcett und W. C. Smith), Amer. Pat. 3174988, C. A. **63**, 4946 (1965).

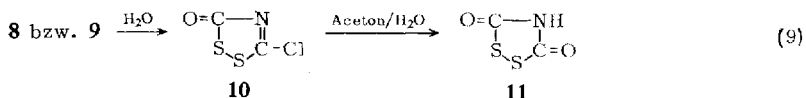
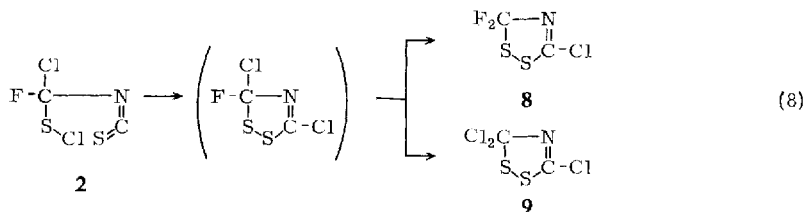
⁵⁾ H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K. E. Kling, Chem. Ber. **83**, 87 (1950); Charples Chemicals Inc. (Erf. J. F. Olin) Amer. Pat. 2651649, C. A. **48**, 8819 (1954).

⁶⁾ N. N. Yarovenko, S. P. Motornyi und L. J. Kirenskaya, J. Gen. Chem. (russ.) **1959**, 3751.

⁷⁾ H. J. Emeleus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1272.



Das aus **1** und Chlor bei -78° hergestellte **2**, das ebenfalls zwei funktionelle Gruppen $-\text{SCl}$ und $-\text{NCS}$ enthält, zeigt eine interessante Cyclisierungsreaktion. Erhitzt man **2** unter Feuchtigkeitsausschluß 6–8 Stdn. auf 70° , so erfolgt zunächst Ringschluß zu 5-Fluor-3.5-dichlor-1.2.4-dithiazol, das unbeständig ist und bisher nicht isoliert werden konnte. Unter den Reaktionsbedingungen symproportioniert es vermutlich sofort zu 5.5-Difluor-3-chlor- (**8**) und 3.5.5-Trichlor-1.2.4-dithiazol (**9**) gemäß Gl. (8).



Diese Ringschlußreaktion ist vergleichbar mit der radikalischen Addition eines Fluorchlormethansulfensäurechlorids an eine $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung⁸⁾.

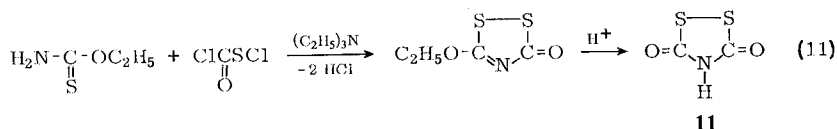
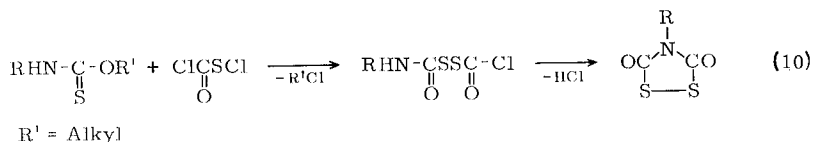
Sowohl **8** als auch **9** hydrolysieren an feuchter Luft zu 3-Chlor-5-oxo-1.2.4-dithiazol (**10**). Das in 3-Stellung gebundene Chlor ist gegenüber Luftfeuchtigkeit beständig und wird erst in siedendem wasserhaltigem Aceton durch eine OH-Gruppe substituiert. Hierbei entsteht das 1.2.4-Dithiazolidin-dion-(3.5) (**11**).

Derivate von **11** erhielten *Zumach* und *Kühle*⁹⁾ aus *N*-monosubstituierten Thiocarbonsäure-*O*-alkylestern und Chlorcarbonylsulfensäurechlorid; dabei entstehen über die Stufe des Carbamoyl-chlorcarbonyl-disulfans unter Ringschluß *N*-substituierte Derivate von **11** nach

⁸⁾ A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2617 (1968).

⁹⁾ G. Zumach und E. Kühle, Angew. Chem. **82**, 63 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 54 (1970).

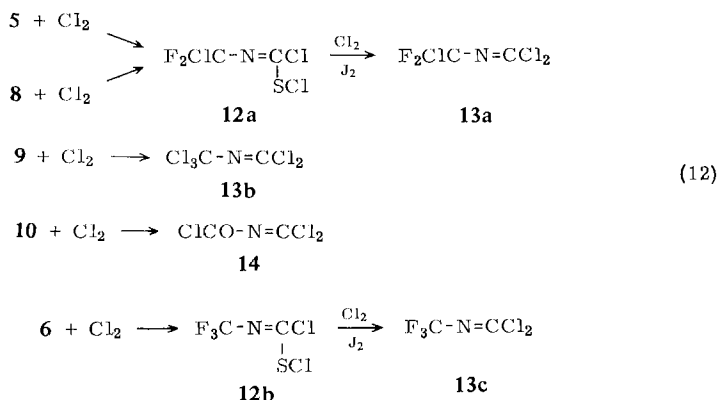
(10). Das unsubstituierte 1.2.4-Dithiazol ist aus Thiocarbaminsäure-*O*-äthylester und Chlorcarbonylsulfensäurechlorid in Anwesenheit von Triäthylamin durch anschließende Hydrolyse des Zwischenproduktes mit konz. Salzsäure gemäß (11) erhältlich.



Das aus **8** bzw. **9** über **10** hergestellte Produkt ist in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der nach Gl. (11) von *Zumach* und *Kühle* hergestellten Verbindung identisch. Dies ist ein zusätzlicher Beweis für die Ringstruktur von **8**, **9** und **10**.

Die Chlorierung von **8** führt selbst bei 80° nicht bis zum Isocyaniddichlorid, sondern bleibt auf der Stufe des Iminochlormethansulfensäurechlorids **12a** stehen gemäß (12). Da auch **5** und **6** mit Chlor ohne Katalysator nur die Iminochlormethansulfensäurechloride **12a** und **b** liefern, muß man annehmen, daß die stark elektro-negativen Reste CF_2Cl bzw. CF_3 die Iminoverbindungen stabilisieren. Ähnliche Beobachtungen wurden bei aliphatischen und aromatischen Iminochlormethansulfensäurechloriden gemacht, wobei erstere sehr unbeständig, letztere dagegen einigermaßen stabil sind⁹⁾. In Gegenwart von katalytischen Mengen Jod geht die Chlorierung von **5**, **6** und **8** bis zu den Isocyaniddichloriden **13a** und **13c**.

9 und **10** reagieren mit Chlor bei 50 bzw. 30° nach G. (12) zu den bereits bekannten Isocyaniddichloriden **13b**¹⁰⁾ und **14**¹¹⁾.

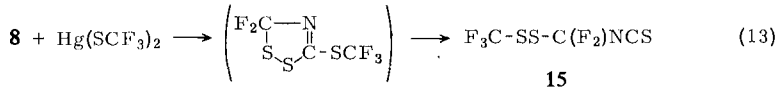


¹⁰⁾ *W. Prandtl* und *K. Sennwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1754, (1929).

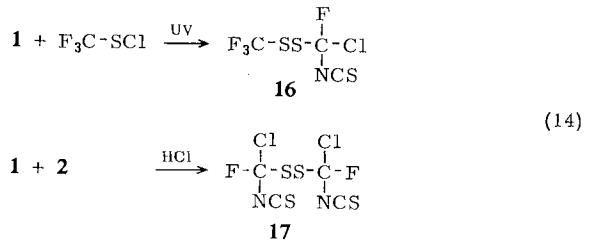
¹¹⁾ *E. Kühle*, *B. Anders* und *G. Zumach*, Angew. Chem. **79**, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 649 (1967); *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. *E. Wegener*, *H. Holtschmidt* und *K. Swincicki*), Belg. Pat. 633232; C. A. **60**, 13256 (1964).

Durch die genannten Reaktionen sind alle Isocyaniddichloride der Serie $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{N}=\text{CCl}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$) gut zugänglich, zumal für $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CCl}_2$ ¹²⁾ auch weitere Synthesen bekannt sind.

Das 3-ständige Chlor in **8** reagiert auch mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$, doch überraschenderweise nicht unter Substitution in 3-Stellung, sondern es entsteht Trifluormethyl-(difluor-isothiocyanato-methyl)-disulfan (**15**). Vermutlich bildet sich **15** durch Umlagerung des primär gebildeten 3-Substitutionsproduktes nach Gl. (13).



Durch Bestrahlung eines Gemisches aus **1** und $\text{F}_3\text{C}-\text{SCl}$ und durch Umsetzung von **1** mit **2** in Gegenwart katalytischer Mengen HCl sind weitere Dimethyldisulfane (**16** bzw. **17**) zugänglich.



Der Mechanismus solcher photolytischer Reaktionen wurde bereits früher diskutiert⁸⁾.

Physikalische Daten der Fluorchlormethylisothiocyanate, -thiocyanate und -isocyaniddichloride

Verbindung	Sdp./Torr	¹⁹ F-NMR δ_{CF} ppm	ν_{NCS} cm^{-1}	ν_{SCN}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$
$\text{F}_3\text{C}-\text{NCS}$	(6)	6°	49.4	2005 (s, b)	
$\text{F}_2\text{ClC}-\text{NCS}$	(5)	53°	25.9	1985 (s, b)	
$\text{FCl}_2\text{C}-\text{NCS}$	(3)	45°/102	17.2	1960 (s, b)	
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{NCS}$	(7)	89°/100	—	1950 (s, b) 1965	
$\text{F}_3\text{C}-\text{SCN}$		36°	38.8		2315 (w)
$\text{F}_2\text{ClC}-\text{SCN}$		85°	24.6		2235 (w)
$\text{FCl}_2\text{C}-\text{SCN}$		59°/80	19.7		2168 (w)
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{SCN}$		79°/50	—		2164 (w)
$\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CCl}_2$ (13c)		47° ¹²⁾	59.8		1672 ¹²⁾ (s)
$\text{F}_2\text{ClC}-\text{N}=\text{CCl}_2$ (13a)		89°	36.4		1665 (s)
$\text{FCl}_2\text{C}-\text{N}=\text{CCl}_2$ (4)		46°/30	15.4		1658 (s)
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{N}=\text{CCl}_2$ (13b)		77°/30 ¹⁰⁾	—		1636 ¹⁰⁾ (s)

¹²⁾ J. A. Young, S. N. Tsoukalas und R. D. Dresdener, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3604 (1958); D. A. Barr, R. N. Haszeldine und C. J. Willis, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1351.

Da jetzt sämtliche Vertreter der beiden Reihen $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{NCS}$ und $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCN}$ bekannt sind, kann man Unterscheidungsmerkmale für beide isomeren Verbindungsklassen angeben. Wie aus der Tab. hervorgeht, liegen die Siedepunkte der Thiocyanate merklich höher als die der Isothiocyanate. Außerdem unterscheiden sich die ^{19}F -chemische Verschiebung der Verbindungen gleichen Fluorierungsgrades, wobei die Differenz bei den perfluorierten Substanzen am größten ist. Am deutlichsten unterscheiden sich Lagen und Intensität von ν_{NCS} und ν_{SCN} . Während erstere sehr starke, breite Banden im Bereich von 2005–1950/cm aufweisen, zeigen die Thiocyanate Banden geringer Intensität zwischen 2315 und 2160/cm. Bei beiden Verbindungstypen steigt die Wellenzahl mit steigendem Fluorierungsgrad.

Dieselben Abhängigkeiten von Sdp., ^{19}F -NMR und $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ beobachtet man auch in der Serie der Isocyaniddichloride.

Den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, möchten wir für großzügige Chemikalien-spenden herzlich danken. Herrn Dr. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie und Herrn Dr. Marsmann vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum danken wir für die Aufnahme der Massen- bzw. der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren fester Substanzen wurden als Nujolpasten bzw. als KBr-Preßlinge, die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht und die der gasförmigen in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenster mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker 60-MHz-Spektrometers gemessen; wenn nicht anders vermerkt, bei 30° an ungefähr 80proz. Lösungen der reinen Substanzen in Hexafluorbenzol, das auch als innerer Standard diente. Bei Tieftemperaturmessungen diente CCl_3F als innerer Standard. Die Werte der chemischen Verschiebung sind auf CCl_3F als Standard umgerechnet.

Bei den ^{13}C -NMR-Messungen diente Benzol als Lösungsmittel und Schwefelkohlenstoff als innerer Standard.

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in dickwandigen Bombenrohren aus Duran 50 durchgeführt. Eine typische Umsetzung sei am nachfolgenden Beispiel beschrieben.

Fluorthiocarbonylisothiocyanat (I): 10.38 g (105 mMol) *SCFCl* werden mit 20.06 g (121 mMol) *AgSCN* bei -25° (16 Stdn.) umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert und nicht umgesetztes *SCFCl* bei -65° i. Vak. entfernt. Fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck liefert 4.10 g (32%) **I** als orange-farbene, erstickend riechende Flüssigkeit. Bei Verwendung von *KSCN* oder *NH₄SCN* bei 20–40° wird nach 6 Stdn. **I** in gleicher Ausb. erhalten. Sdp.₄₀ 35°.

C_2FNS_2 (121.1) Ber. C 19.83 F 15.69 N 11.56 S 52.94

Gef. C 20.05 F 15.50 N 11.66 S 52.85

IR: 1966 (vs, b), 1938 (vs, b), 1294 (vs), 1181 (vs), 950 (s), 920 (ms), 800 (w), 653 (w), 596 (w), 510/cm (ms).

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{C}-\text{F}} = -55.1$ ppm (bei -60°).

Massenspektrum: M^+ (*m/e* = 121), SCNCS^+ (102), CNCS^+ (70), SCF^+ (63), CS^+ (44) und CF^+ (31).

Fluorchlorisothiocyantomethansulfenylchlorid (2): 4.62 g (38.1 mMol) **1** und 2.91 g (41 mMol) *Chlor* ergeben bei -78° innerhalb von 10 Min. 6.94 g (95%) einer gelben Flüssigkeit. Sdp.₁₀ 53°.

$C_2Cl_2FNS_2$ (192.1) Ber. C 12.51 Cl 36.92 N 7.29 Gef. C 12.33 Cl 37.28 N 7.49

IR: 2810 (w), 2540 (m), 2310 (m), 2210 (w), 1957 (vs,b), 1169 (vs), 1047 (vs), 839 (sb), 809 (vs,b), 579 (m), 537 (ms), 522 (ms), 448 (ms), 415/cm (m).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF} = 44.7$ ppm.

Massenspektrum: $FCIC(NCS)S^+$ ($m/e = 156$), $FCICNCS^+$ (124), $FC(NCS)S^+$ (121) und $FCICS^+$ (98).

Fluordichlormethylisothiocyant (3): 9.61 g (50 mMol) **2** werden mit 4.26 g (60 mMol) *Chlor* bei etwa 40° (3–4 Stdn.) umgesetzt. Die fraktionierte Destillation des Gemisches von SCl_2 und **3** über eine 60-cm-Drehbandkolonne liefert 7.3 g (91%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp.₁₀₂ 45° .

C_2Cl_2FNS (160.0) Ber. C 15.01 Cl 44.32 N 8.75 S 20.04

Gef. C 15.26 Cl 43.43 N 8.62 S 19.83

IR: 2800 (w), 2530 (w), 2340 (w), 2220 (w), 2030 (sh), 1960 (vs, b), 1950 (vs, b), 1176 (vs), 1050 (vs), 940 (m), 827 (vs, b), 805 (vs, b), 572 (m), 525/cm (m).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF} = 17.2$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 159$), $(M - Cl)^+$ (124), $CFCl_2^+$ (101), $(M - 2Cl)^+$ (89), $CNCS^+$ (70), $CFCl^+$ (66), NCS^+ (58), CS^+ (44) und CF^+ (31).

Fluordichlormethylisocyanidchlorid (4): 8.0 g (50 mMol) **3** reagieren mit 8.52 g (120 mMol) Cl_2 (3 Stdn.) bei 70° zu 6.4 g (64%) einer wasserklaren Flüssigkeit, die als **4** identifiziert werden konnte. Sdp.₃₀ 46° .

C_2Cl_4FN (198.8) Ber. C 12.08 Cl 71.32 N 7.04 Gef. C 11.57 Cl 70.24 N 8.35

IR: 2165 (w), 2240 (w), 2120 (w), 2030 (w), 1830 (m, b), 1658 (vs), 1635 (sh), 1117 (vs), 1090 (ms), 1020 (vs), 987 (m), 919 (s), 838 (vs), 819 (s), 705 (s), 620 (m), 588 (ms), 496/cm (m).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF} = 15.4$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 197$) tritt nicht auf. $(M - Cl)^+$ (162), $(M - 2Cl)^+$ (127), $(M - NCCl_2)^+$ (101), $(M - 3Cl)^+$ (92), CCl_2^+ (82), $CClF^+$ (66), $NCCl^+$ (61), CCl^+ (47) und CF^+ (31).

Difluorchlormethylisothiocyant (5) und Trifluormethylisothiocyant (6): In einem 250-ccm-Dreibalskolben werden unter ständigem Rühren zu einer Suspension von 7.00 g (39.2 mMol) SbF_3 und 1 ccm $SbCl_5$ in 100 ccm Tetramethylsulfon bei $90-100^\circ$ 16 g (100 mMol) **3** getropft. Das entstehende **5** wird über eine kleine Füllkörperkolonne aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. In einer hinter der Destillationsbrücke angebrachten Kühlfalle (-60°) kondensiert **6**.

Nach wiederholter Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne werden 4.22 g (29%) farbloses **5** erhalten. Sdp. 53° . Ausb. an **6** 4.95 g (39%).

5: C_2ClF_2NS (143.5) Ber. C 16.74 Cl 24.70 N 9.76 S 22.34

Gef. C 16.43 Cl 24.25 N 9.51 S 22.92

IR: 2900 (w), 2670 (w), 2580 (w), 2430 (w), 2275 (m), 2075 (ms), 1985 (vs, b), 1220 (vs), 1155 (vs), 1057 (vs), 910 (vs), 880 (vs), 597/cm (ms).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_2} = 25.9$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 143$), $(M - F)^+$ (124), $(M - Cl)^+$ (108), CF_2Cl^+ (85), $CNCS^+$ (70), FCS^+ (63), NCS^+ (58), CF_2^+ (50).

Die in der Literatur⁴⁾ für **6** angegebenen Daten stimmen mit den gefundenen überein. Sdp.₇₆₀ 6° (Lit.⁴⁾: $6-8^\circ$.

IR: 2790 (w), 2627 (w), 2490 (w), 2095 (m), 2055 (m), 2005 (vs, b), 1920 (m), 1265 (vs), 1205 (vs), 1081 (w), 1055 (w), 991 (ms), 986 (ms), 982 (ms), 950 (w), 841 (m), 785 (w), 660 (m), 655 (m), 650 (m), 480/cm (w). (Lit.: 2008 (NCS), 1265.8 und 1205/cm (CF)).

Trichlormethylisothiocyanat (7): Zu 8.0 g (50 mMol) **3** werden unter Rühren tropfenweise 2.67 g (20 mMol) Al_2Cl_6 , gelöst in 20 ccm Äther, bei Raumtemperatur zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene AlF_3 abfiltriert, der Äther abgedampft und der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Es werden 3.78 g (43%) der schwach gelb gefärbten Substanz **7** erhalten. Sdp.₁₀₀ 89°.

C_2Cl_3NS (176.4) Ber. C 13.61 Cl 60.28 N 7.94 S 18.17

Gef. C 13.46 Cl 60.85 N 7.83 S 17.83

IR: 2750 (w), 2520 (w), 2280 (w), 1965 (vs, b), 1220 (w), 1148 (ms), 1050 (w), 972 (w), 918 (m), 805 (ms, sh), 779 (vs, b), 554/cm (m).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 175$), Cl_3CNC^+ (143), CCl_3^+ (117), $CCINCS^+$ (105), $CNCS^+$ (70), NCS^+ (58).

Thermolyse von 2 zu 3.5.5-Trichlor- (9) und 5.5-Difluor-3-chlor-1.2.4-dithiazol (8): 48.02 g (250 mMol) **2** werden in einem Rundkolben 6–8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf 70° erwärmt, wobei innerhalb von 12 Stdn. ein gelber Feststoff ausfällt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr abdestilliert (Weiterverarbeitung unter b)).

a) Der aus Benzol umkristallisierte Feststoff erweist sich als **9**. Ausb. 23.25 g (89%). Schmp. 161° (Zers.).

$C_2Cl_3NS_2$ (208.5) Ber. Cl 51.01 S 33.39 Gef. Cl 50.86 S 33.74

IR (Nujol-Verreibung): 1730 (ms), 1520 (ms), 1342 (vs), 1300 (w), 1110 (vs), 1046 (ms), 978 (s), 721 (w), 680 (w), 607/cm (w).

Massenspektrum: $M - Cl^+$ ($m/e = 172$), $SSCCl_2^+$ (146), $(M - 2Cl)^+$ (137), $SSCCl^+$ (111), $CSSNC^+$ (102), CCl_2^+ (82), $SCCl^+$ (79), SS^+ (64), NCS (58), CCl^+ (47), CS^+ (44).

b) Die Destillation der flüchtigen Bestandteile liefert 20.65 g (94%) einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit, die als **8** identifiziert wird. Sdp.₃₂ 60°.

$C_2ClF_2NS_2$ (175.6) Ber. Cl 20.19 S 36.52 Gef. Cl 19.87 S 36.60

IR: 2200 (w), 2110 (w), 1652 (m), 1589 (vs), 1170 (vs), 1071 (sh), 1030 (vs, b), 945 (s), 840 (m), 743 (m), 705 (w), 622 (m), 608 (m), 520/cm (w).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_2} = 23.2$ ppm.

^{13}C -NMR: $\delta_{CF_2} = 46.44$ ppm, $J_{CF_2} = 275.7$ Hz; $\delta_{CCl} = 31.61$ ppm, $J_{CCl} = 15.9$ Hz.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 175$), $FCSSNC^+$ (121), $(M - NCCl)^+$ (114), $FCSS^+$ (95), F_2CS^+ (82), CSS^+ (76), SS^+ (64), NCS^+ (58), CF_2^+ (50), CS^+ (44).

Difluorchlormethylimino-chlormethansulfonylchlorid (12a): 8.78 g (50 mMol) **8** werden im Bombenrohr mit 8.52 g (120 mMol) Chlor 12 Stdn. auf 50° erhitzt. Die fraktionierte Destillation des Rohprodukts über eine Vigreux-Kolonnen ergibt 7.84 g (73%) der gelben Substanz **12a**. Sdp.₁₂ 48°.

12a erhält man in 85proz. Ausbeute auch durch direkte Chloraddition (5 Stdn., 70°) an **5**.

$C_2Cl_3F_2NS$ (214.4) Ber. C 11.20 Cl 49.60 N 6.53 S 14.95

Gef. C 11.45 Cl 49.65 N 6.28 S 15.08

IR: 2290 (w), 2170 (w), 1965 (w), 1785 (m), 1646 (vs), 1211 (m), 1173 (vs), 1128 (vs), 1000 (vs), 937 (m), 899 (vs), 764 (vs), 657 (s), 605 (s), 548/cm (s).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_2} = 33.2$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 213$) tritt nicht auf. $(M - 2Cl)^+$ (143), F_2CNCS^+ (108), CF_2Cl^+ (85), F_2CNC^+ (76), $CNCS^+$ (70), FCS^+ (63), NCS^+ (58), CF_2^+ (50), CS^+ (44), CF^+ (31).

Difluorchlormethylisocyaniddichlorid (13a): 5.35 g (25 mMol) **12a** werden mit 4.26 g (60 mMol) *Chlor* in Gegenwart katalytischer Mengen *Jod* 10 Stdn. bei 80° im Bombenrohr umgesetzt. Nach der Destillation werden 3.94 g (86%) einer farblosen Verbindung erhalten, die sich als **13a** erweist. Sdp. 89°.

$C_2Cl_3F_2N$ (182.4) Ber. C 13.17 Cl 58.32 N 7.68 Gef. C 13.29 Cl 56.82 N 7.94

IR: 1665 (vs), 1188 (vs), 1150 (vs), 1065 (w), 1022 (vs), 929 (vs), 771 (vs), 721 (ms), 665 (m), 609 (ms), 479/cm (w).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_2} = 36.4$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 181$) tritt nicht auf. $(M - Cl)^+$ (146), $(M - 2Cl)^+$ (111), F_2ClC^+ (85), $(M - 3Cl)^+$ (76), $NCCl^+$ (61), CF_2^+ (50), CF^+ (31).

Trifluormethylimino-chlormethansulfenylchlorid (12b): 5.08 g (40 mMol) **6** und 4.26 g (60 mMol) *Chlor* (12 Stdn.; 80°) ergeben 2.97 g (37%) der blaßgelben Verbindung **12b**. Sdp.₇₆₀ 116°.

$C_2Cl_2F_3NS$ (198.0) Ber. C 12.13 Cl 35.81 N 7.07 S 16.19

Gef. C 12.04 Cl 35.01 N 7.25 S 16.58

IR: 1805 (w), 1674 (vs), 1247 (vs), 1204 (vs), 1189 (sh), 904 (s), 872 (m), 720 (m), 681 (m), 669 (m), 552 (m), 478/cm (w).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 56.7$ ppm.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 197$) tritt nicht auf. F_3CNCS^+ (127), CF_2NCS^+ (108), F_2CNC^+ (76), CF_3^+ (69), FCS^+ (63), NCS^+ (58), CF_2^+ (50), CS^+ (44), S^+ (32), CF^+ (31).

Trifluormethylisocyaniddichlorid (13c): 3.81 g (30 mMol) **6** werden mit 4.26 g (60 mMol) *Chlor* in Gegenwart katalytischer Mengen *Jod* (10 Stdn.; 80°) im Bombenrohr umgesetzt. Auf eine quantitative Abtrennung von SCl_2 wurde verzichtet und das entstandene **13c** anhand seines IR-Spektrums identifiziert.

IR: 1672 (vs), 1248 (vs), 1208 (vs), 935 (vs), 868 (ms), 720 (m), 670 (s), 634 (w), 539 (ms), 523 (ms), 518 (ms), 477/cm (w). (Lit.¹²⁾: $N=CCl_2$ 1669/cm).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_3} = 59.8$ ppm.

Trichlormethylisocyaniddichlorid (13b): 20.85 g (100 mMol) **9** werden mit 15.62 g (220 mMol) Cl_2 in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff im Bombenrohr bei 50° (3 Stdn.) umgesetzt. Es entstehen 14.71 g (68%) **13b**, eine farblose Flüssigkeit. Sdp.₃₀ 76° (Lit.¹⁰⁾: Sdp.₃₀ 77°).

IR: 2020 (w), 1860 (w), 1730 (w), 1636 (vs), 1018 (s), 997 (w), 933 (vs), 800 (s), 776 (vs), 740 (w), 618 (s), 578/cm (m).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 213$) tritt nicht auf. $(M - Cl)^+$ (178), $(M - 2Cl)^+$ (143), CCl_3^+ (117), CCl_2^+ (82), $NCCl^+$ (61), CCl^+ (47).

Chlorcarbonylisocyaniddichlorid (14): Aus 4.21 g (27.4 mMol) **10** und 4.26 g (60 mMol) *Chlor* entstehen bei 30° 2.34 g (53%) des farblosen *Isocyaniddichlorids* **14**. Sdp.₈₀ 58°.

IR: 2225 (w), 2090 (w), 1798 (vs), 1772 (vs), 1658 (vs), 1637 (vs), 1055 (vs), 1010 (m), 937 (vs), 835 (w), 739 (vs), 708 (m), 564 (m), 541 (m), 436/cm (m).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 159$), CCl_2N^+ (96), $(M - 2Cl)^+$ (89), $NCCl^+$ (61), $OCNC^+$ (54), NCO^+ (42).

Die in der Lit.¹¹⁾ angegebenen IR-Banden ($C=O$ 1770/cm; $N=CCl_2$ 1650 und 925/cm) stimmen gut mit den gefundenen überein.

3-Chlor-5-oxo-1,2,4-dithiazol (**10**) durch Hydrolyse von **8** bzw. **9**: Läßt man 10 mMol **8** bzw. **9** in einer Kristallisierschale 24 Stdn. an der Luft stehen, so erhält man nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) oder Benzol farblose Kristalle von **10**. Auswaage 1.11 g (72%), Schmp. 69.5°.

C_2ClNOS_2 (153.6) Ber. C 15.64 Cl 23.08 N 9.12 S 41.75
Gef. C 15.68 Cl 22.80 N 8.93 S 42.13

IR: 1720 (sh), 1693 (vs), 1680 (vs), 1642 (s), 1498 (vs), 1476 (vs), 1340 (vs), 1260 (m), 1150 (m), 1110 (s), 1085 (vs), 1070 (vs), 995 (m), 971 (vs), 945 (m), 742 (ms), 658 (m), 632 (ms), 540 (w), 490/cm (w).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 153$), $SSNCCI^+$ (125), $OCNCCI^+$ (89), $OCSNC^+$ (86), SCI^+ (79), SS^+ (64), OCS^+ (60), NCS^+ (58).

1,2,4-Dithiazolidin-dion-(3,5) (**11**): Diese Verbindung erhält man durch weitere Hydrolyse von **10**: 0.72 g (4.69 mMol) **10** werden an der Luft aufbewahrt und anschließend aus sied. Aceton/Wasser umkristallisiert, wobei farblose Nadeln ausfallen. Ausb. 0.49 g (78%); Schmp. 141° (Lit.⁹⁾: 142–144°.

$C_2HNO_2S_2$ (135.2) Ber. C 17.76 S 47.43 N 10.36 Gef. C 17.91 S 47.27 N 10.64

IR: 3300 (m), 3170 (vs), 3030 (s), 2765 (s), 1908 (w), 1775 (m), 1714 (vs), 1685 (vs), 1660 (vs), 1550 (sh), 1400 (m), 1304 (vs), 1275 (vs), 1190 (m), 1152 (vs), 760 (vs), 635 (vs), 621 (vs), 525 (m), 440/cm (w).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 135$), $(M - CO)^+$ (107), $OCNCO^+$ (70), SS^+ (64), OCS^+ (60), $HNCO^+$ (43) und NCO^+ (42).

Trifluormethyl-(difluor-isothiocyanato-methyl)-disulfan (**15**): 8.78 g (50 mMol) **8** werden mit 11.07 g (30 mMol) Bis(trifluormethylthio)-quecksilber unter Feuchtigkeitsausschluß im Bombenrohr (30°; 5–6 Stdn.) umgesetzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. Die mehrmalige Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 8.71 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp.₃₄ 51°.

$C_3F_5NS_3$ (241.2) Ber. C 14.94 N 5.81 S 39.88 Gef. C 14.90 N 5.92 S 39.48

IR: 2850 (w), 2658 (w), 2385 (m), 2258 (m), 2068 (s), 1980 (vs, b), 1210 (s), 1189 (vs), 1120 (vs), 1050 (s), 874 (vs), 775 (ms), 685 (m), 588 (m, b), 537 (w), 445/cm (m).

^{19}F -NMR: $\delta_{CF_2} = 46.5$ ppm, $\delta_{CF_3} = 47.9$ ppm, $J_{FF} = 10.5$ Hz.

Massenspektrum: $CF_3SSCF_2^+$ ($m/e = 183$), SCF_2NCS^+ (140), CF_3SS^+ (133), CF_2NCS^+ (108), CF_3S^+ (101), CF_2S^+ (82), CF_3^+ (69), SS^+ (64), NCS^+ (58).

Trifluormethyl-(fluor-chlor-isothiocyanato-methyl)-disulfan (**16**): 9.06 g (75 mMol) **1** und 10.92 g (80 mMol) F_3C-SCl werden i. Vak. in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Bombenrohr destilliert. Nach $2\frac{1}{2}$ stdg. Bestrahlung des abgeschmolzenen Rohrs auf reflektierender Unterlage (Aluminiumfolie) mit einer UV-Lampe (Philips, Typ 57203 B/00, 125 W) – Abstand 10 cm – wird es i. Vak. geöffnet, und bei –60° werden überschüss. F_3C-SCl und andere leichtflüchtige Bestandteile abdestilliert. Der schwerflüchtige Rest wird über eine 35 cm lange Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält 8.27 g (43%) einer fast farblosen Flüssigkeit. Sdp.₁₂ 49°.

$C_3ClF_4NS_3$ (257.6) Ber. C 13.99 Cl 13.79 S 37.35 Gef. C 13.86 Cl 13.83 S 36.97

IR: 1965 (vs, b), 1165 (vs), 1100 (vs), 1035 (ms), 850 (sh), 810 (ms, b), 756 (s), 515 (w), 450/cm (w).

^{19}F -NMR: δ_{CF_3} qu 41.3 ppm, δ_{CF_2} d 45.9 ppm, $J_{FF} = 8$ Hz.

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 257$) tritt nicht auf. $F(NCS)CSSCF_3^+$ (222), $FCICSSCF_3^+$ (199), $FCI(NCS)C^+$ (124), $F_2C(NCS)^+$ (108), CF_3^+ (69), SCF^+ (63), NCS^+ (58), CF_2^+ (50), SC^+ (44), CF^+ (31).

Bis-(fluor-chlor-isothiocyanato-methyl)-disulfan (17): 6.05 g (50 mMol) **1** und 9.61 g (50 mMol) **2** werden in Gegenwart katalytischer Mengen HCl miteinander bei -70° im Bombenrohr umgesetzt. Nach der Destillation (Sdp._{0.1} 86°) wurde die Substanz noch über eine 30 cm lange, mit SiO_2 gefüllte Säule chromatographisch gereinigt. Ausb. 12.31 g (79%).

$C_4Cl_2F_2N_2S_4$ (313.2) Ber. C 15.34 Cl 22.64 N 8.94 S 40.95

Gef. C 15.77 Cl 22.41 N 7.83 S 42.02

IR: 2810 (w), 2605 (w), 2530 (w), 2315 (w), 2210 (w), 1964 (vs, b), 1955 (vs, b), 1169 (vs), 1040 (s, b), 928 (m), 842 (sh), 799 (vs, b), 648 (m), 566 (m), 513 (ms), 445/cm (w).

^{19}F -NMR: (Über das ^{19}F -NMR-Spektrum wird in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet.)

a) bei 67° : $\delta_{CF} = 38.32$ ppm und $\delta_{C-F} = 38.42$ ppm.

b) bei -92° : $\delta_{CF} = 44.5$ ppm (d), $J_{FF} = 10$ Hz; $\delta_{CF} = 41.65$ ppm (s); $\delta_{CF} = 41.8$ ppm (d), $J_{FF} = 10$ Hz; $\delta_{CF} = 41.5$ ppm (s).

Massenspektrum: M^+ ($m/e = 312$) tritt nicht auf. $(M - SCN)^+$ (254), $(M - FC(S)NCS)^+$ (191), $(M - ClC(S)NCS)^+$ (175), $(ClFC(S)NCS)^+$ (156), $(ClC(S)NCS)^+$ (137), $(FC(S)NCS)^+$ (121), $(C(S)NCS)^+$ (102), $CNCS^+$ (70), NCS^+ (58), SCF^+ (63).

IR-Daten von Perhalogenmethylthiocyanaten

F_3C-SCN : 2400 (w), 2315 (w), 2070 (w), 2050 (w), 1208 (vs), 1169 (m), 1114 (vs), 761 (ms), 485 (w), 479/cm (w).

$F_2ClC-SCN$: 2550 (w), 2290 (w), 2235 (w), 2185 (w), 1208 (s), 1150 (vs), 1118 (sh), 1102 (vs), 1015 (w), 907 (vs), 879 (sh), 871 (ms), 763 (w), 668 (w), 645 (w), 491/cm (m).

FCI_2C-SCN : 2168 (m), 1062 (vs), 933 (w), 889 (w), 850 (vs), 818 (vs), 684 (w), 539/cm (w).

Cl_3C-SCN : 2164 (m), 807 (vs), 785 (sh), 760 (vs, b), 678 (w), 473/cm (m).

[172/71]