

Alois Haas, Walter Klug und Heinrich Marsmann

Zur Chemie der F—C—S-Verbindungen, IV¹⁾

Darstellung und Eigenschaften einiger komplexer F₃CS-substituierter Perhalogendimethyldisulfane

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

(Eingegangen am 19. Oktober 1971)

Die photochemische Reaktion von Thiocarbonylverbindungen des Typs RC(S)F (R = Cl, F, CF₃S—) mit den Sulfensäurechloriden F₃CS—CClF—SCl, F₃CS—CCl₂—SCl und (F₃C)₂CCl—SCl führt zu den Disulfanen der Tab. 1. IR-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Daten werden angegeben.

Chemistry of F—C—S Compounds, IV¹⁾

Preparation and Properties of Some Complex F₃CS-substituted Perhalodimethyldisulfanes

The photochemical reaction of the thiocarbonyl compounds RC(S)F (R = Cl, F, CF₃S—) with the sulphenylchlorides F₃CS—CClF—SCl, F₃CS—CCl₂—SCl, and (F₃C)₂CCl—SCl leads to the formation of the disulfanes in table 1. I. r., ¹³C-, and ¹⁹F n. m. r. data are given.

In einer früheren Arbeit²⁾ berichteten wir über eine allgemeine Methode zur Darstellung perhalogenierter Dimethyldisulfane durch Photolyse von Gemischen bestehend aus Sulphenylhalogeniden des Typs Cl_{3-n}F_nCSCl bzw. F₂BrCSBr und mit den Thiocarbonylverbindungen SCF₂ und SCFCl. Auf gleiche Weise lassen sich CF₃S- bzw. CF₃-substituierte Dimethyldisulfane synthetisieren, wenn die Sulphenylhalogenide F₃CS—CClF—SCl, F₃CS—CCl₂—SCl und (CF₃)₂CCl—SCl eingesetzt werden.

Die Ausbeuten an perhalogenierten Disulfanen sind in diesem Fall jedoch deutlich geringer als bei Verwendung der Verbindungen Cl_{3-n}F_nCSCl.

Diskussion der Kernresonanzspektren

In den Tabellen 1 und 2 sind die NMR-Daten der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

In der Verbindung F₃CS—CClF—SSCF₂Cl (Nr. 2 in Tab. 1) sind die beiden Fluoratome der CF₂Cl-Gruppe magnetisch nicht äquivalent. Bei —50° beträgt die chemische Verschiebung zwischen den Signalen dieser beiden Fluoratome 0.75 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von 118 Hz. Ab 140° ist dann nur noch ein Signal für die beiden Fluoratome feststellbar. Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine gehin-

¹⁾ III. Mitteil.: A. Haas, H. Reinke und J. Sommerhoff, *Angew. Chem.* **82**, 484 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 466 (1970).

²⁾ A. Haas und W. Klug, *Chem. Ber.* **101**, 2617 (1968).

derte Rotation der CF_2Cl -Gruppe zurückzuführen. Aus der Koaleszenztemperatur kann man nach Literaturangaben³⁾ und der *Eyring-Formel*⁴⁾ eine Höhe der Potentialschwelle von $\Delta G^\ddagger = 19$ kcal abschätzen.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Disulfane (ppm-Werte, CCl_3F innerer Standard)

Nr.	Substanz a b c	δ_a	δ_b	δ_c	J_{a-b} (Hz)	J_{a-c} (Hz)	J_{b-c} (Hz)
1	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_3$	38.6	45.2	54.9	9.7	—	8.5
2	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	38.7	53.7	31.0/31.5	9.5	0.35	12.1/12.7
3	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCFCl}_2$	39.0	52.5	24.0	9.5	0.32	19.2
4	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_3$	41.1	—	43.5	—	0.62	—
5	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	41.6	—	29.6	—	0.85	—
6	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCFCl}_2$	41.4	—	20.6	—	0.90	—
7	$(\text{F}_3\text{C})_2\text{CCl}-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	71.6	—	33.5	—	2.75	—

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten und ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen (innerer Standard CS_2 , δ -Werte in ppm, J in Hz)

a	Substanz b c	δ_a	δ_b	δ_c	$J_{^{13}\text{C}-\text{F}(a)}$	$J_{^{13}\text{C}-\text{F}(b)}$	$J_{^{13}\text{C}-\text{F}(c)}$
	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_3$	65.18	76.47	65.18	313.9	341.7	313.9
	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	65.22	76.51	64.47	313.3	340.5	332.6
	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCFCl}_2$	65.14	76.36	72.58	313.7	340.9	341.7
	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_3$	65.32	101.03	65.05	313.7	—	316.6
	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	65.34	100.99	64.35	313.7	—	333.8

Tab. 3. IR-Absorptionen der Verbindungen in Tab. 4

Nr.	Disulfan	IR-Frequenzen in cm^{-1}
1	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_3$	1170 (sst), 1114 (sst), 1100 (sst), 1048 (m), 835 (m), 812 (m), 787 (m), 759 (m), 756 (m)
2	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	1229 (sh), 1165 (sst), 1109 (sh), 1096 (sst), 1048 (m), 850 (mst), 835 (mst), 803 (st), 790 (sh), 760 (mst), 756 (st), 471 (m), 450 (m)
3	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CClF}-\text{SSCFCl}_2$	1177 (sh), 1165 (sst), 1058 (st), 832 (st), 804 (st), 758 (mst), 473 (s), 423 (s), 416 (s)
4	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_3$	1166 (sst), 1098 (sst), 818 (m), 804 (m), 777 (m), 759 (mst), 756 (mst), 726 (m), 474 (s), 447 (s), 416 (s), 406 (s)
5	$\text{F}_3\text{CS}-\text{CCl}_2-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	1163 (sst), 1108 (sh), 1101 (sst), 1075 (sh), 884 (st), 868 (st), 854 (st), 818 (m), 802 (m), 774 (s), 770 (sh), 759 (st), 749 (s), 723 (m)
7	$(\text{F}_3\text{C})_2\text{CCl}-\text{SSCF}_2\text{Cl}$	1308 (m), 1298 (sh), 1262 (sst), 1238 (sst), 1216 (sst), 1167 (mst), 1126 (st), 1117 (st), 1092 (st), 947 (st), 932 (st), 895 (sh), 885 (st), 867 (st), 858 (st), 742 (st), 702 (st), 449 (m)

³⁾ R. J. Kurland, M. B. Ratn und W. B. Wise, *J. chem. Physics* **40**, 2426 (1964).

⁴⁾ G. Glastone, K. J. Laidling und H. Eyring, *The Theory of the Rate Processes*, Mc Graw Hill, New York 1941.

Tab. 4. Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Analysen^{a)}

Nr.	Dargestelltes Disulfan	Einwaage g (in Mol) Thiocarbonylverb.	Sulfen-säurechlorid	Reakt.-Zeit (Std.)	Disulfan Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	Cl	F	S
1	F ₃ CS—CCIF—SSCF ₃	18.85 g F ₃ CSC(S)F (114.8 mMol)	17.10 g CF ₃ SCI (125.3 mMol)	24	133.5°/745 (29)	C ₃ ClF ₇ S ₃ (300.7)	Ber. 11.98 Gef. 12.43	11.79 11.96	44.24 43.4	31.99 32.18
2	F ₃ CS—CCIF—SSCF ₂ Cl	7.2 g F ₂ CS (87.7 mMol)	11.9 g F ₃ CS—CCIFSCI (50.6 mMol)	16	63°/12 (33)	C ₃ Cl ₂ F ₆ S ₃ (317.1)	Ber. 11.36 Gef. 11.81	22.36 22.88	35.95 36.0	30.33 29.74
3	F ₃ CS—CCIF—SSCFCl ₂	15.04 g FCICS (152.7 mMol)	32.43 g F ₃ CS—CCIFSCI (138.0 mMol)	22	108°/27 (60.5)	C ₃ Cl ₃ F ₃ S ₃ (333.6)	Ber. 10.80 Gef. 11.11	31.88 32.20	28.48 28.20	28.83 29.0
4	F ₃ CS—CCl ₂ —SSCF ₃	9.3 g F ₃ CSC(S)Cl (51.5 mMol)	7.5 g CF ₃ SCI (54.9 mMol)	24	39°/0.1 (24)	C ₃ Cl ₂ F ₆ S ₃ (317.1)	Ber. 11.36 Gef. 11.67	22.36 23.41	35.95 35.10	30.33 29.82
5	F ₃ CS—CCl ₂ —SSCF ₂ Cl	9.85 g F ₂ CS (120.0 mMol)	27.74 g F ₃ CS—CCl ₂ SCI (110.3 mMol)	71	61°/3 (32.6)	C ₃ Cl ₃ F ₅ S ₃ (333.6)	Ber. 10.80 Gef. 10.95	31.88 32.10	28.48 —	28.83 —
6	F ₃ CS—CCl ₂ —SSCFCl ₂ [*])	6.2 g FCICS (62.9 mMol)	12.1 g F ₃ CS—CCl ₂ SCI (48.1 mMol)	62	—	C ₃ Cl ₄ F ₄ S ₃ (350.0)	Ber. — Gef. —	—	—	—
7	(F ₃ C) ₂ CCl—SSCF ₂ Cl	3.28 g F ₂ CS (40 mMol)	6.05 g (F ₃ C) ₂ CClSCI (23.9 mMol)	9	~30°/10 (~25%)	C ₄ Cl ₂ F ₈ S ₂ (335.1)	Ber. 14.34 Gef. 14.72	21.16 20.91	—	—

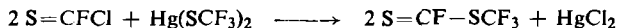
*) Die Verbindung wurde nicht völlig rein erhalten.

a) Die hier aufgeführten Verbindungen sind stabile, hydrolysebeständige, farblose Flüssigkeiten.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsverbindungen SCF_2 ⁵⁾, $SCFCl$ ⁶⁾, $CF_3SC(S)Cl$ und CF_3SCCl_2SCl ⁷⁾, CF_3SCl ⁸⁾ und $(CF_3)_2CClSCl$ ⁹⁾ wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

$CF_3SC(S)F$ wurde, im Gegensatz zu der bereits bekannten Methode²⁾, nach



dargestellt:

5.34 g (27.1 mMol) $S = CFCI$ und 8.96 g (22.2 mMol) $Hg(SCF_3)_2$ werden in einer abgeschmolzenen Glasbombe $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und destillativ getrennt. Es resultieren 6.97 g $CF_3SC(S)F$ (95.6%).

IR-Spektren (Tab. 3) der dargestellten flüssigen Verbindungen wurden in Kapillarschichten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen.

¹³C- und ¹⁹F-Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker 60 MHz-Spektrometer mit einer Arbeitsfrequenz von 56.4 MHz für ¹⁹F bzw. 15.02 MHz für ¹³C gemessen.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf $CFCI_3$ bei Fluor bzw. CS_2 bei Kohlenstoff als inneren Standard, wobei Verschiebungen nach größeren Feldstärken als positiv genommen werden. Zur Stabilisierung des Magnetfeldes wurde die ¹⁹F-Resonanz von C_6F_6 bzw. die ¹H-Resonanz von C_6H_6 als Referenz verwendet.

In Tab. 4 werden Einwaagen, Ausbeuten, Reaktionsbedingungen, Analysen und IR-Absorptionen angegeben. Die Umsetzungen erfolgten nach der Methode in I. c. 2).

- ⁵⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2589 (1961).
⁶⁾ N. N. Yarovenko und A. S. Vasil'eva, J. allg. Chem. (russ.) **1959**, 3792; engl. Übersetzung: J. Gen. Chem. USSR **29**, 3754 (1959).
⁷⁾ A. Haas und W. Klug, unveröffentlichte Ergebnisse.
⁸⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1966).
⁹⁾ W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. org. Chemistry **30**, 1384 (1965).

[411/71]