

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 5

S. 1365 – 1782

Pseudohalogenverbindungen, XXI¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von Trifluormethyldisulfanderivaten

Freydun Bur-Bur, Alois Haas und Walter Klug*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 3. Oktober 1974

Umsetzungen von R_2NSCl mit $Hg(SCF_3)_2$ führen zu R_2NSSF_3 ($R = CH_3, C_2H_5$), die mit HX zu CF_3SSX und $[R_2NH_2]X$ ($X = Cl, Br$) gespalten werden können. Mit $C_2H_5OC(S)SK$ bzw. $AgOCN$ reagiert CF_3SSCl zu $C_2H_5OC(S)SSCF_3$ bzw. CF_3SSNCO . Letzteres hydrolysiert zu $CF_3SSNHC(O)NHSSF_3$ und CO_2 . IR-, NMR und massenspektroskopische Daten werden angegeben.

Pseudohalogeno Compounds, XXI¹⁾

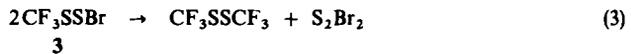
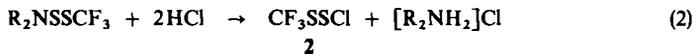
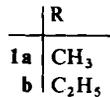
Preparation and Properties of Trifluoromethyldisulfane Derivatives

Reactions of R_2NSCl with $Hg(SCF_3)_2$ result in R_2NSSF_3 ($R = CH_3, C_2H_5$), which can be cleaved with HX to give CF_3SSX and $[R_2NH_2]X$ ($X = Cl, Br$). CF_3SSCl reacts with $C_2H_5OC(S)SK$ or $AgOCN$ to yield $C_2H_5OC(S)SSCF_3$ or CF_3SSNCO , respectively. This latter hydrolysis to $CF_3SSNHC(O)NHSSF_3$ and CO_2 . Infra-red, n.m.r. and mass-spectroscopic data are given.

Die Umwandlung von C–H- in C–F-Bindungen in organischen Molekülen erhöht die thermische Stabilität sowie die Reaktivität ihrer funktionellen Gruppen. In den vorangegangenen Arbeiten¹⁾ konnte dies am Beispiel der Umsetzungen von $F_{2-n}ClX_nCSCl$ ($X = Cl, CF_3S$) mit Silberpseudohalogeniden gezeigt werden. Da mit zunehmendem Fluorierungsgrad die Reaktivität der S–Cl-Bindung zunimmt, war es von Interesse zu prüfen, ob diese Tendenz auch bei den entsprechenden Methylthiosulfensäurechloriden $F_{3-n}Cl_nCSSCl$ zu beobachten ist. Das Endglied dieser Reihe war bislang unbekannt, und nachdem Versuche, Cl_3CSSCl mit NaF in Tetramethylensulfon zu CF_3SSCl zu fluorieren,

¹⁾ XX. Mitteil.: E. Behrend und A. Haas, J. Fluorine Chem. 4, 83 (1974).

gescheitert waren²⁾ und auch die Kondensation von $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und SCl_2 nicht zu HgCl_2 und CF_3SSCl geführt hatte³⁾, wurde die Synthese dieser Verbindungen auf anderen Wegen⁴⁾ versucht. Als besonders geeignet erwies sich die nucleophile Spaltung einer N-S-Bindung mit HCl. Eine dafür geeignete Ausgangsverbindung ist R_2NSSCF_3 (1), das ganz allgemein aus R_2NSCl und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ gemäß (1) zugänglich ist. Dieses kann dann nach (2) in über 90proz. Ausbeute mit HCl in CF_3SSCl (2) und $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ umgewandelt werden. Mit HBr reagieren 1a und b zu CF_3SSBr (3), das allerdings in wesentlich niedrigerer Ausbeute anfällt. Ursache für diese Ausbeuteminderung ist der teilweise Zerfall des instabileren Sulfenylbromids gemäß (3).



Nimmt man dagegen einen Halogenaustausch mit BBr_3 vor, so erhält man 3 in 65proz. Ausbeute. Das rotgefärbte, flüssige 3 ist hydrolyseempfindlich und bei Raumtemperatur einigermaßen haltbar. Oberhalb von 60°C zerfällt es nach (3). Ähnlich wie Cl_3CSSCl ⁵⁾ setzt sich auch 2 mit AgOCN zu CF_3SSNCO (4) um, das mit H_2O zum entsprechenden Harnstoff 5 und CO_2 hydrolysiert:



Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{SK}$ reagiert 2 zu $\text{CF}_3\text{SSC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$, einer viskosen, hochsiedenden Flüssigkeit.

Die Konstitutionen der neu hergestellten Verbindungen werden durch die IR-, ¹⁹F-NMR- und massenspektroskopischen Daten bestätigt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrophotometer 125. ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer. Innere Standards: C_6F_6 (Werte auf CFCl_3 umgerechnet) und TMS. Spektren wurden bei 20°C an reinen Substanzen mit etwa 10% innerem Standard aufgenommen. Massenspektren: Varian-MAT-Massenspektrometer Modell CH-7 (70 eV, 100 μA).

(Diäthylamino)(trifluormethyl)disulfan (1b): Zu einer unter Feuchtigkeitsausschluss vorgelegten Lösung von 28 g (200 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCl}$ in 75 ml absol. Äther werden unter Rühren bei 20°C 40,2 g (100 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in 75 ml absol. Äther ziemlich schnell bis zur Entfärbung der gelben

²⁾ A. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse.

³⁾ F. Bur-Bur, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1973.

⁴⁾ N. R. Zack und J. M. Shreeve, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 619 (1974).

⁵⁾ H. Bayreuther und A. Haas, Chem. Ber. 104, 2588 (1971).

Lösung zugetropf. Die Reaktion verläuft unter leichter Selbsterwärmung sehr schnell, wobei das entstehende HgCl_2 zum größten Teil ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf -30°C abgekühlt, um HgCl_2 weitgehend auszufällen. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Die farblose und geruchlose Flüssigkeit ist in Wasser gut löslich. Ausb. 34.8 g (85%). Sdp. $48^\circ\text{C}/13$ Torr. $n_D^{20} = 1.4432$. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten (etwas HgCl_2 wird bei der Destillation mitgeführt), empfiehlt sich eine zweite Destillation.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 1.26$ ppm, $\delta(\text{CH}_2) = 3.05$; $J(\text{CH}_3-\text{CH}_2) = 6.5$ Hz. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = 42.3$ ppm. — IR: 2970 (s), 2930 (m), 2860 (m), 1460 (w), 1442 (w), 1372 (m), 1358 (w), 1345 (vw), 1332 (vw), 1290 (w), 1145 (sh), 1130 (s), 1095 (s), 1055 (m), 1030 (m), 910 (m), 795 (w), 748 (s), 645 (m), 625 (w), 455 (w), 435 cm^{-1} (m). — MS: m/e 205, M^+ (3%).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NS}_2$ (205.3) Ber. C 29.26 H 4.91 N 6.82 S 31.24

Gef. C 29.68 H 5.05 N 6.85 S 30.72

(Dimethylamino) (trifluormethyl)disulfan (1a): Wie bei 1b angegeben, werden 22.2 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$ mit 40.2 g (100 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ umgesetzt. Ausb. 31.2 g (88%). Sdp. $119-120^\circ\text{C}/760$ Torr. $n_D^{20} = 1.4334$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 2.8$ ppm. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = 42.7$ ppm. — IR: 2990 (w), 2945 (m), 2900 (w), 2865 (w), 2830 (w), 2785 (w), 1460 (w), 1445 (m), 1425 (w), 1240 (w), 1195 (m), 1150 (s), 1140 (s), 1100 (s), 1040 (w), 982 (s), 748 (m), 665 (m), 455 (sh), 442 cm^{-1} (m). — MS: m/e 177, M^+ (25%).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{NS}_2$ (177.3) Ber. C 20.33 H 3.42 N 7.90 S 36.19

Gef. C 21.31 H 3.17 N 8.62 S 35.54

Trifluormethylthiosulfenylchlorid (2): 17.7 g (100 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NSSCF}_3$ (1a) werden mit 7.3 g (200 mmol) HCl im Bombenrohr bei Raumtemp. zur Reaktion gebracht. Dabei färbt sich der Inhalt rasch gelb. Nach kurzer Zeit werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert. Bei der Destillation über eine kleine Füllkörperkolonne werden 15.6 g (93%) 2 erhalten. Die gelb gefärbte, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit hat einen stechenden Geruch und ist bis 150°C beständig. Sdp. $68^\circ\text{C}/760$ Torr.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = 48.3$ ppm. — IR: 2300 (vw), 1185 (s), 1115 (s), 752 (m), 560 (vw), 530 (w), 485 (s), 445 cm^{-1} (w). — MS: m/e 133, F_3CSS^+ (10%); 114, F_2CSS^+ (4.8); 101, F_3CS^+ (2.0); 82, F_2CS^+ (100.0); 76, CSS^+ (9.7); 69, F_3C^+ (40.5); 67, SCl^+ (76.8); 63, FCS^+ (100.0); 50, F_2C^+ (34.5); 44, CS^+ (30.5); 31, FC^+ (71.0).

CClF_3S_2 (168.6) Ber. Cl 21.0 Gef. Cl 20.4 Mol.-Masse 169.1 (nach Regnault)

Dampfdrucke im Temperaturbereich $38-65^\circ\text{C}$:

p (Torr)	266	354	424	506	572	616	712
T ($^\circ\text{C}$)	38	45.5	50.3	55	58	61.6	65.4

Diese Werte werden durch die Gleichung

$$\lg p \text{ (Torr)} = 40.162 - 11.0061 \lg T - 3205.5/T$$

wiedergegeben.

$\Delta H_v = 7215\text{ cal mol}^{-1}$, Trouton-Konst. $21.2\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Sdp. (extrapoliert): 67.4°C .

Trifluormethylthiosulfenylbromid (3): 6.20 g (36 mmol) F_3CSSCl (2) werden mit 2.96 g (11.8 mmol) BBr_3 im Bombenrohr zunächst bei -30°C (1 h), danach bei Raumtemp. (2 h) gehalten. Entstanden BCl_3 wird i. Vak. bei -50°C abdestilliert, der Rückstand über eine kleine Füllkörperkolonne fraktioniert. Ausb. 4.90 g (65%). Die tiefrote, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit zersetzt sich langsam bei 20°C . Sdp. $24^\circ\text{C}/67$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 49.3$ ppm. — IR: 1185 (s), 1110 (s), 1025 (w), 960 (w), 895 (vw), 750 (m), 730 (m), 525 (vw), 480 cm^{-1} (m). — MS: m/e 212, M^+ (12.5 %); 144, SSBr^+ (20.0); 133, F_3CSS^+ (10.5); 112, SBr^+ (22.5); 101, F_3CS^+ (10.0); 82, F_2CS^+ (100.0); 76, CSS^+ (30.0); 63, FCS^+ (95.0); 50, F_2C^+ (82.0); 44, CS^+ (92.0); 31, FC^+ (87.0).

CBrF_3S_2 (213.0) Ber. S 30.10 Gef. S 30.13

Trifluormethylthiosulfenylisocyanat (4): 11.1 g (74.1 mmol) AgNCO (frisch hergestellt und über P_4O_{10} getrocknet) werden im Bombenrohr mit 8.40 g (49.8 mmol) F_3CSSCl (2) bei -25°C (1 h) umgesetzt. Fraktionierung der i. Vak. bei 0°C flüchtigen Bestandteile liefert 7.6 g (87 %) einer wasserklaren stechend riechenden Flüssigkeit. Sdp. $31^\circ\text{C}/72$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 47.6$ ppm. — IR: 2220 (s), 1320 (vw), 1180 (s), 1110 (s), 750 (w), 730 (vw), 680 (w), 583 (m), 528 (vw), 478 cm^{-1} (vw). — MS: m/e 176, M^+ (1 %).

$\text{C}_2\text{F}_3\text{NOS}_2$ (175.1) Ber. C 13.71 S 36.62 Gef. C 13.98 S 35.12

N,N'-Bis(trifluormethylthiosulfenyl)harnstoff (5): In einem 50-ml-Zweihalskolben werden 0.36 g (20 mmol) H_2O mit 2.0 g (11.4 mmol) F_3CSSNCO (4), gelöst in 20 ml CHCl_3 , bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung unter CO_2 -Entwicklung, und ein weißer Feststoff fällt aus. Ausb. 1.0 g (54 %). Schmp. 136°C (aus CHCl_3).

^1H -NMR: $\delta(\text{NH}) = 9.4$ ppm. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 44.7$ ppm. — IR: 3260 (s, br), 1663 (s), 1470 (s, br), 1145 (s, br), 1095 (s), 915 (w), 790 (m), 760 (w), 750 (m), 718 (w), 660 (w, br), 552 (vw), 498 (w), 450 cm^{-1} (w). — MS: m/e 324, M^+ (6.5 %).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}_4$ (324.3) Ber. C 11.10 H 0.62 N 8.63 S 39.54

Gef. C 11.29 H 0.75 N 8.87 S 39.16

O-Äthyl-*S*-(trifluormethylthiosulfenyl)dithiocarbonat, $\text{CF}_3\text{SSSC}(S)\text{OC}_2\text{H}_5$: 12.0 g (74.8 mmol) Kaliumxanthogenat werden mit 12.6 g (74.7 mmol) F_3CSSCl (2) in 80 ml Petroläther bei -20°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden 12.5 g (68.8 %) $\text{CF}_3\text{SSSC}(S)\text{OC}_2\text{H}_5$ als gelbes Öl erhalten. Sdp. $41^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 1.67$ ppm, $\delta(\text{CH}_2) = 4.82$; $J(\text{CH}_3-\text{CH}_2) = 7.0$ Hz. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 45.6$ ppm. — IR: 2970 (w), 1450 (sh), 1435 (w), 1385 (w), 1365 (m), 1265 (sh), 1240 (s), 1200 (sh), 1160 (sh), 1150 (s), 1098 (s), 1025 (s), 995 (m), 840 (w), 805 (vw), 750 (m), 450 cm^{-1} (w).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3\text{OS}_4$ (254.3) Ber. C 18.89 H 1.98 S 50.43 Gef. C 19.78 H 2.32 S 48.20

[403/74]