

Pseudohalogenide, XXII¹⁾

Darstellung und chemische Reaktionen von $(CF_3S)_2CXSCI$ (X = F, SCF_3)

Alois Haas* und Mohamad Yazdanbakhsh

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

Eingegangen am 13. Oktober 1975

Während $(CF_3S)_2CFSCI$ (**2**) durch ClF-Addition an $(CF_3S)_2C=S$ synthetisiert werden kann, ist $(CF_3S)_3CSCI$ (**8**) nur über eine mehrstufige Reaktion zugänglich. Mit AgX reagiert **2** zu $(CF_3S)_2CFSX$ (**10–13**, X = CN, NCO, SCN, SeCN), mit $Hg(SCF_3)_2$ zu $(CF_3S)_2CFSSCF_3$. Die Ammonolyse führt zu $(CF_3S)_2CFSNH_2$. Unter dem Einfluß von UV-Licht wird **2** an Thiocarbonylverbindungen, wie $S=CFX$ bzw. $S=CCIX$ (X = Cl, F, SCF_3), zu $(CF_3S)_2CFSSCFClX$ bzw. $(CF_3S)_2CFSSCCl_2X$ (**14–18**) addiert. In Gegenwart von CS_2 liefert die Photolyse von **2** neben CCl_3SCI in mäßigen Ausbeuten $(CF_3S)_2CFSSCF(SCF_3)_2$.

Pseudohalogeno Compounds, XXII¹⁾

Preparation and Chemical Reactions of $(CF_3S)_2CXSCI$ (X = F, SCF_3)

Whereas $(CF_3S)_2CFSCI$ (**2**) can be prepared easily by ClF addition to $(CF_3S)_2C=S$, $(CF_3S)_3CSCI$ (**8**) is accessible only *via* a multistep reaction. **2** reacts with AgX to form $(CF_3S)_2CFSX$ (**10–13**, X = CN, NCO, SCN, SeCN) and with $Hg(SCF_3)_2$ to yield $(CF_3S)_2CFSSCF_3$. The ammonolysis leads to the formation of $(CF_3S)_2CFSNH_2$. Under the influence of u. v. irradiation **2** adds to thiocarbonyls such as $S=CFX$ and $S=CCIX$ (X = Cl, F, SCF_3) to give $(CF_3S)_2CFSSCFClX$ and $(CF_3S)_2CFSSCCl_2X$ (**14–18**), respectively. Photolysis of **2** in the presence of CS_2 produces $(CF_3S)_2CFSSCF(SCF_3)_2$ in moderate yield along with CCl_3SCI .

Perfluoralkansulfonylchloride sind infolge ihrer thermischen Beständigkeit und ihrer reaktionsfähigen S–Cl-Bindung für den Pflanzenschutz präparativ interessante Verbindungen. Da im allgemeinen die Reaktivität der S–Cl-Bindung mit zunehmender Elektro-negativität der Rf-Gruppe zunimmt, war es interessant, die fehlenden Vertreter der Serie $(CF_3S)_{3-n}F_nCSCI$ mit $n = 0, 1$ herzustellen und deren chemisches Verhalten zu studieren.

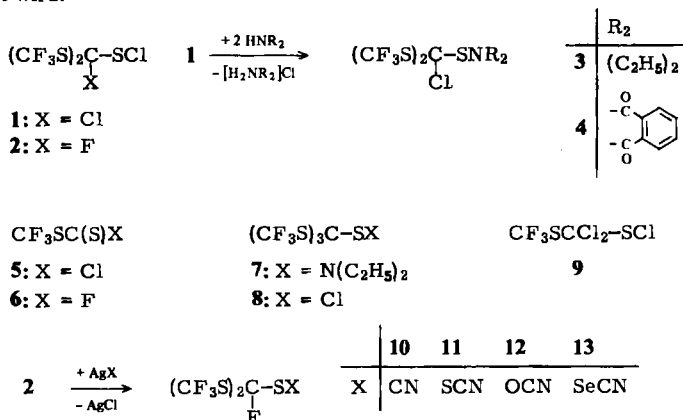
Nachdem Fluorierungsversuche von $(CF_3S)_2CClSCI$ (**1**) mit Metallfluoriden nicht zum gewünschten $(CF_3S)_2CFSCI$ (**2**) führten, konnte es durch ClF-Addition an $(CF_3S)_2C=S$ synthetisiert werden. Diese Reaktion ist auch auf andere perhalogenierte Thiocarbonylverbindungen übertragbar²⁾.

Ausgangsverbindung für die Synthese von $(CF_3S)_3CSCI$ (**8**) ist **1**, das infolge erhöhter Reaktivität der S–Cl-Bindung – mit $Hg(SCF_3)_2$ bildet es $(CF_3S)_2CClSSCF_3$ – zunächst

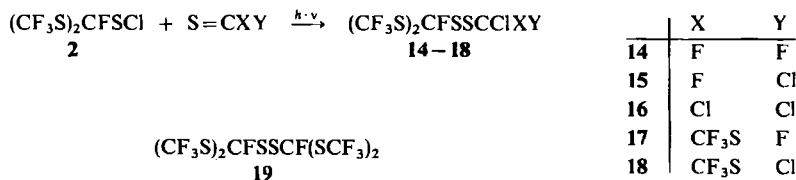
¹⁾ XXI. Mitteil.: F. Bur-Bur, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. 108, 1365 (1975).

²⁾ G. Dahms, G. Diderrich, A. Haas und M. Yazdanbakhsh, Chem.-Ztg. 98, 109 (1974).

in ein Sulfensäureamid umgewandelt werden mußte. Dieses gelang mit Phthalimid bzw. $(C_2H_5)_2NH$. Beide Sulfensäureamide **3**, **4** lassen sich mit $Hg(SCF_3)_2$ in $(CF_3S)_3CSNR_2$ umwandeln. Die anschließende Spaltung mit HCl war jedoch nur mit der Diäthylamino-Verbindung **7** durchführbar, da das Phthalimid-Derivat gegen HCl extrem beständig ist. Die Synthese von CF_3SCCl_2SCl (**9**) erfolgt durch Cl_2 -Addition an **5**, das aus **6** und BCl_3 hergestellt wird.



Silberpseudohalogenide reagieren mit $(CF_3S)_2CFSCl$ (**2**) zu den entsprechenden Pseudohalogeniden **10** – **13**. Von diesen sind das Selenocyanat und das Thiocyanat nur bei tiefen Temperaturen über einen längeren Zeitraum beständig. Bei 20°C zerfallen sie in $(CF_3S)_2CFSSCF(SCF_3)_2$ und $(SCN)_n$ bzw. $(SeCN)_2$. Letzteres symproportioniert weiter zu $Se(CN)_2$ und $Se_3(CN)_2$ ³⁾. Das Isocyanat hydrolysiert quantitativ zu $(CF_3S)_2CFSNHC(O)-NHSCF(SCF_3)_2$ und CO_2 . Die Umsetzung von $(CF_3S)_2CFSCN$ (**10**) mit BCl_3 führt nicht zu einem F-Cl-Austausch des zur SCN-Gruppe α -ständigen F-Atoms, sondern es wird die Bindung zum Schwefel des SCN-Restes gespalten, wobei ein SCN-Cl-Austausch zu $(CF_3S)_2CFCl$ und $B(SCN)_3$ eintritt. Die Ammonolyse von $(CF_3S)_2CFSCl$ (**2**) führt zu $(CF_3S)_2CFSNH_2$, und mit Phthalimid entsteht das entsprechende $(CF_3S)_2CFS$ -Derivat. Unter dem Einfluß von UV-Licht verläuft die Addition von **2** an Thiocarbonylverbindungen zu **14** – **18**.



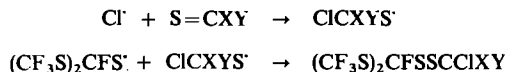
Diese photolytisch induzierte Reaktion ist um so schneller, je höher der Fluorierungsgrad der eingesetzten Reaktionspartner ist^{4, 5)}. Als Primärschritt wird hierbei die homo-

³⁾ E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und M. J. Spragne, J. Chem. Soc. **1964**, 704.

⁴⁾ A. Haas, W. Klug und H. Marsmann, Chem. Ber. **105**, 820 (1972).

⁵⁾ A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2617 (1968).

lytische Spaltung der S—Cl-Bindung angenommen. Die sich bildenden Radikale $(CF_3S)_2CFS'$ und Cl' sind dann für die Bildung der Disulfane verantwortlich, die als Hauptprodukt anfallen.



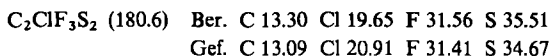
Durch verschiedene Radikalkombinationen entstehen zusätzlich eine Reihe von Nebenprodukten, wie z. B. **19**, $CF_3SCFClSCl$, $(CF_3S)_2CFSSCF_3$, CF_3SSCF_3 u. a., die ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten. Für das Auftreten von CF_3S -Derivaten ist Zerfall von $(CF_3S)_2CFS'$ zu CF_3S' und $CF_3SC(S)F$ verantwortlich. Bestrahlt man **2** in Gegenwart von CS_2 , so entsteht **19** und Cl_3CSCl . Die Umsetzungen zeigen, daß **2** sich chemisch ähnlich verhält wie Cl_2FCSCl und bestätigen erneut⁶⁾, daß die CF_3S -Gruppe denselben Einfluß auf das chemische Verhalten der S—Cl-Bindung ausübt wie Chlor⁷⁾. Dies gilt auch für $(CF_3S)_3CSCl$ (**8**), das ähnlich wie Cl_3CSCl nicht mit Silbercyanat reagiert⁶⁾.

Die IR-, NMR- und Massenspektren der neu hergestellten Verbindungen beweisen die Konstitutionen und liegen mit ihren Werten in den bereits bekannten Bereichen⁸⁾.

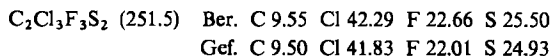
Experimenteller Teil

IR-Spektren⁹⁾: Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 125. — Massenspektren⁹⁾: Varian-MAT-Massenspektrometer Modell CH 5, 70 eV, 100 μA . — 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer, innerer Standard $(CH_3)_4Si$ bzw. C_6F_6 (Werte auf $CFCl_3$ umgerechnet). Die Spektren wurden bei 20°C an flüssigen Substanzen mit etwa 10% innerem Standard aufgenommen. Feste Substanzen wurden als gesättigte Lösungen in CCl_4 analog vermessen. — Die Ausgangsverbindungen $CF_3SC(S)F$ (**6**) und $(CF_3S)_2CClSCl$ (**1**) wurden nach bekannten Methoden¹⁰⁾ synthetisiert.

(*Trifluormethylthio*)thioformylchlorid (**5**): In einer Carius-Bombe werden zu 28.4 g (0.175 mol) $CF_3SC(S)F$ (**6**) 8.0 g (61 mmol) BCl_3 kondensiert. Nach Einschmelzen wird 20 h bei 20°C gehalten, dann werden die flüchtigen Bestandteile bei $-196^\circ C$ kondensiert. Nach vorsichtigem Abdampfen des BF_3 wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 26.8 g (87%), Sdp. 87°C. — ^{19}F -NMR: $\delta = 47.7$ ppm (s, CF_3).



Dichlor(trifluormethylthio)methansulfenylchlorid (**9**): Bei $-78^\circ C$ werden 7.2 g (40 mmol) **5** und 3.05 g (43 mmol) Cl_2 innerhalb von 40 min umgesetzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Cl_2 i. Vak. wird der Rückstand über eine kleine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 9.3 g (93%), Sdp. 46°C/15 Torr. — ^{19}F -NMR: $\delta = 42.0$ ppm (s, CF_3).



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

⁷⁾ A. Blaschette, A. Haas und W. Klug, Monatsh. Chem. **101**, 1089 (1970).

⁸⁾ A. Haas in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 9, S. 94, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

⁹⁾ Spektren in der Dissertation von M. Yazdanbakhsh, Ruhr-Univ. Bochum 1974.

¹⁰⁾ A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2609 (1968).

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfonylchlorid (2): In einem 1-Liter-Vierhalsquarz Kolben mit KPG-Rührer aus Kupfer, Innenthermometer und Quarzeinleitungsrohr werden 114 g (0.585 mol) $(CF_3S)_2CS$ vorgelegt (Trockeneiskühlung). Das Einleitungsrohr ist außerhalb des Kolbens spiralförmig gebaut. Die dadurch gewonnene Elastizität erlaubt einen einfachen Anschluß an die starre Kupferleitung der ClF-Bombe. Zwei auf $-80^\circ C$ gekühlte Quarzfallen werden an den Kolben angeschlossen, und unter Rühren wird in die Flüssigkeit innerhalb von 2 h mit Stickstoff verdünntes ClF eingeleitet. Die durch den N_2 -Strom mitgerissenen Substanzen kondensieren in den Fallen, während überschüssiges ClF durch den Abzug entweicht. Nachdem die Farbe der Flüssigkeit von tiefrot nach gelb umgeschlagen ist, wird langsam auf $20^\circ C$ erwärmt und anschließend das Reaktionsprodukt bei 20 Torr fraktioniert. Dabei werden neben 36 g (25 %) niedrigsiedenden Substanzen, wie $CF_3SC(S)F$ (5), $CF_3SCFClSiCl$, CF_3SCF_2SiCl und CF_3SSCF_3 , die in einer gekühlten Vorfalle aufgefangen werden, noch folgende Fraktionen erhalten:

- Bei $42^\circ C/20$ Torr 56.0 g (32 %) $(CF_3S)_2CFSiCl$ (2).
- Bei $56^\circ C/20$ Torr 34.6 g (20 %) $(CF_3S)_2CFSSCF_3$.
- Bei $60^\circ C/20$ Torr 25.4 g (15 %) $(CF_3S)_2CClSiCl$ (1).

2 ist eine hellgelbe, stechend riechende, bei Raumtemp. nicht ganz stabile Flüssigkeit. — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.46$ ppm (d, CF_3), 91.9 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$C_3ClF_7S_3$ (300.6) Ber. C 11.98 Cl 11.79 F 44.24 S 31.99

Gef. C 12.20 Cl 11.85 F 44.64 S 31.31

Im Bereich $25 - 65^\circ C$ wurde der Dampfdruck gemessen. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.

p (Torr)	25.0	31.5	35.0	37.5	40.0	44.0	50.0	60.0	65.0
T ($^\circ C$)	47.8	52.1	53.5	55.1	56.0	58.8	60.5	64.5	66.5

Diese Werte werden durch die Gleichung $\lg p$ (Torr) = $8.55 - 228/T$ wiedergegeben. Der daraus extrapolierte Siedepunkt beträgt $130.3^\circ C$. $\Delta H = 10.5$ kcal mol $^{-1}$; Trouton-Konstante 25.9 cal/Grad · mol.

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfonylisocyanat (12): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden zu 4.0 g (26.6 mmol) $AgOCN$ bei $50^\circ C$ unter Rühren langsam 5.0 g (16.6 mmol) 2 getropft. Anschließend wird weitere 15 min bei $70^\circ C$ gerührt. Die Aufarbeitung ergibt neben 70 % $CF_3SCFClSSCF_3$ und 20 % $(CF_3S)_2CFSSCF_3$ nur 0.3 g (6 %) des Isocyanats. Sdp. $42^\circ C/20$ Torr. Wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

IR (Film): 2228 (s), 1300 (w), 1225 (sh), 1190 (sh), 1164 (vs), 1111 (vs), 1095 (vs), 1030 (m), 820 (s), 790 (s), 758 (vs), 600 (w), 583 (w), 540 (w), 525 (w), 473 (w), 450 cm $^{-1}$ (w). — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.16$ ppm (d, CF_3), 89.7 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

N,N'-Bis[fluorbis(trifluormethylthio)methylthio]harnstoff: 0.8 g (2.9 mmol) 12 (verunreinigt mit etwas $(CF_3S)_2CFSSCF_3$ und $CF_3SCFClSSCF_3$) werden in einem offenen Kolben 12 h bei $20^\circ C$ an feuchter Luft belassen. Es bildet sich $[(CF_3S)_2CFSNH]_2CO$ in Form farbloser Kristalle, die aus Chloroform oder Benzol umkristallisiert werden können. Ausb. 0.50 g (63 %), Schmp. $180^\circ C$ (Zers.). — 1H -NMR: $\delta = 9.05$ ppm (s, NH). — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.2$ ppm (d, $J = 9.3$ Hz, CF_3), 88.8 (m, CF).

$C_7F_{14}H_2N_2OS_6$ (588.5) Ber. C 14.29 H 0.34 N 4.76 S 32.69

Gef. C 14.07 H 0.57 N 4.65 S 32.51

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfonylselenocyanat (13): Wie bei 12 werden zu 2.5 g (11.7 mmol) $AgSeCN$ unter Rühren 3 g (10 mmol) 2 getropft. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein, und es muß von Zeit zu Zeit gekühlt werden. Nach 2 h bei $20^\circ C$ und 1 h bei $60^\circ C$ wird das Selenocyanat mit je dreimal 10 ml Äther extrahiert und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der gelbe Rückstand wird bei $30^\circ C/0.1$ Torr sublimiert. Ausb. 2.9 g (79 %), Schmp. $50.5^\circ C$. Die

farblose, stechend riechende Substanz ist bei -30°C unbegrenzt haltbar. — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.6$ ppm (d, CF_3), 84.8 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$\text{C}_4\text{F}_7\text{NS}_3\text{Se}$ (370.2) Ber. C 12.98 N 3.78

Gef. C 12.68 N 3.89 Mol.-Masse 376.5 (kryoskop. in Benzol)

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfenylcyanid (10) und -methansulfenylthiocyanat (11): In einem 200-ml-Carius-Rohr werden i. Vak. auf 3.2 g (24.2 mmol) AgCN 3.5 g (11.6 mmol) **2** kondensiert. Nach Einschmelzen wird 20 h bei 20°C sowie 4 h bei 80°C gehalten, dann abgekühlt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei -196°C kondensiert; anschließend wird fraktioniert destilliert. Ausb. 3.0 g (97%), Sdp. $52^{\circ}\text{C}/13$ Torr. — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.6$ ppm (d, CF_3), 77.1 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$\text{C}_4\text{F}_7\text{NS}_3$ (291.2) Ber. C 16.50 F 45.66 N 4.81 S 33.03

Gef. C 16.93 F 45.44 N 4.62 S 32.81

Analog werden 3.2 g (10.6 mmol) **2** mit 3.0 g (18 mmol) AgSCN bei 20°C (48 h) umgesetzt. Ausb. 2.0 g (66%) **11**, Sdp. $37^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. -25°C . — ^{19}F -NMR: $\delta = 36.8$ ppm (d, CF_3), 88.1 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$\text{C}_4\text{F}_7\text{NS}_4$ (323.3) Ber. C 14.86 F 41.14 N 4.33 S 39.67

Gef. C 14.62 F 42.44 N 4.05 S 38.90

Die farblose, stechend riechende Flüssigkeit ist nur bei -30°C längere Zeit haltbar. Bei 20°C zerfällt sie bereits nach wenigen Stunden zu **19** (spektroskopisch charakterisiert) und Polyrhodan.

Umsetzung von 10 mit BCl_3 : In einem Carius-Rohr werden 0.6 g (5.17 mmol) BCl_3 und 3.3 g (11.4 mmol) **10** eingeschmolzen. Nach 72 h bei 20°C sind 1.6 g $\text{B}(\text{SCN})_3$ ausgefallen. Die Fraktionierung der flüchtigen Produkte liefert $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CFCl}$. Ausb. 1.8 g (60%), Sdp. $34.5^{\circ}\text{C}/100$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.3732$. — ^{19}F -NMR: $\delta = 39.5$ ppm (d, CF_3), 30.0 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$\text{C}_3\text{ClF}_7\text{S}_2$ (268.6) Ber. C 13.42 Cl 13.20 F 49.51 S 23.81

Gef. C 13.23 Cl 12.53 F 50.85 S 23.39

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfensäureamid (2, NH_2 statt Cl): Zu 6 g (0.35 mol) flüss. Ammoniak, gelöst in 25 ml CCl_3F , werden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einem Methanol/Trockeneis-Bad bei einer Innentemp. von maximal -60°C innerhalb 1 h 15.0 g (50 mmol) **2** getropft. Ausgefallenes NH_4Cl zeigt den spontanen Reaktionseintritt an. Nach dem Zutropfen wird der Intensivkühler von -80 auf -25°C und das Kühlbad auf -10°C erwärmt, damit überschüssiges NH_3 in eine auf -100°C gekühlte Falle kondensieren kann. Das Reaktionsgemisch wird anschließend filtriert und der Rückstand einige Male mit kleinen Portionen CCl_3F gewaschen. Das gesamte Filtrat wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Ausb. 9.4 g (67%). Beim Versuch, das erhaltene Produkt bei 50 Torr über eine Spaltrohrkolonne zu destillieren, trat Zersetzung ein. Auch beim Aufbewahren bei 20°C zerfällt es unter Ausscheidung eines gelbbraunen Feststoffs. — ^1H -NMR: $\delta = 3.32$ ppm (s, NH), Halbwertsbreite 16.8 Hz. — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.1$ ppm (d, CF_3), 96.4 (hept, $J = 9.3$ Hz, CF).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_7\text{NS}_3$ (281.2) Ber. C 12.81 H 0.72 F 37.29 N 4.98 S 34.20

Gef. C 13.12 H 0.66 F 36.93 N 4.94 S 34.35

Fluorbis(trifluormethylthio)methansulfensäure-phthalimid (4, F statt Cl): Zu 5.0 g (16.6 mmol) **2** und 2.4 g (16.6 mmol) Phthalimid in 25 ml Benzol werden unter Rühren während 30 min 1.68 g (16.6 mmol) Triäthylamin in 50 ml Benzol getropft. Anschließend wird weitere 30 min gerührt, filtriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4.3 g

Tab. 1. Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Analysen bei der Darstellung der Disulfane 14 – 19

-disulfan (Farbe)	Einwaage in g (mmol) Thiocarbonylverb.	(CF ₃ S) ₂ CFSCl 2	Reakt- Zeit (h)	Disulfan Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analyse Cl F	S	
(Chlordifluormethyl)[fluorbis(trifluoromethylthio)methyl]- (14) (schwach gelb)	F ₂ C=S 3.4 g (41.5 mmol)	9.3 g (31.0 mol)	40	30/0.1 (30)	C ₄ ClF ₉ S ₄ (382.7)	Ber. 12.55 Gef. 12.50	9.28 8.58	44.66 43.82	33.51 33.10
(Dichlorfluormethyl)[fluorbis(trifluoromethylthio)methyl]- (15) (farblos)	FCIC=S 3 g (30.6 mmol)	6 g (20 mmol)	150	36/0.1 (25)	C ₄ Cl ₂ F ₈ S ₄ (399.2)	Ber. 12.04 Gef. 12.16	17.76 17.96	38.07 37.88	32.13 32.00
[Fluorbis(trifluoromethylthio)methyl]- (trichlormethyl)- (16) (farblos)	Cl ₂ C=S 5.7 g (38 mmol)	7.2 g (24 mmol)	250	49/0.1 (15)	C ₄ Cl ₃ F ₇ S ₄ (415.6)	Ber. 11.65 Gef. 11.56	25.67 25.59	31.89 31.99	30.79 30.86
Bis[fluorbis(trifluoromethylthio)- methyl]- (19) (farblos)	S=C=S 2.2 g (29 mmol)	7.6 g (25.5 mmol)	150	42/30 (18)	C ₆ F ₁₄ S ₆ (530.4)	Ber. 13.59 Gef. 13.44	—	50.14 50.74	36.26 35.82
[Chlorfluor(trifluoromethylthio)methyl]- [fluorbis(trifluoromethylthio)methyl]- (schwach gelb) (17)	CF ₃ SC(S)F (6) 2.5 g (14 mmol)	3.6 g (12 mmol)	150	34/0.1 (25)	C ₅ ClF ₁₁ S ₅ (464.8)	Ber. 12.92 Gef. 13.37	7.63 7.23	44.96 44.72	34.49 34.68
[Dichlor(trifluoromethylthio)methyl]- [fluorbis(trifluoromethylthio)methyl]- (schwach gelb) (18)	CF ₃ SC(S)Cl (5) 3.6 g (20 mmol)	5 g (16.6 mmol)	150	46/0.1 (20)	C ₅ Cl ₂ F ₁₀ S ₅ (481.2)	Ber. 12.48 Gef. 12.69	14.73 15.20	39.48 39.11	33.31 33.00

Tab. 2. ¹⁹F-NMR-Spektren der dargestellten Disulfane (ppm-Werte)

Substanz	δa	δb	δc	δd	J _{a,b}	J _{b,c}
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCF ₂ Cl	37.0 (d)	86.9 (m)	30.8 (d)	—	9.1	13.8
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCFCF ₂	37.9 (d)	86.6 (m)	24.9 (d)	—	9.1	22.5
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCCl ₃	37.5 (d)	83.2 (hept)	—	—	9.3	—
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCF(SCF ₃) ₂	38.0 (d)	88.2 (hept)	δb = δc	δa = δd	9.7	—
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCFCF – SCF ₃ ^{a)}	37.4 (d)	86.5 (m)	52.3 (2 m)	38.6 (d)	9.2	21.6
(CF ₃ S) ₂ CF – SSCCl ₂ – SCF ₃	37.2 (d)	84.0 (hept)	—	40.8	9.2	—

a) J_{c,d} = 9.5 Hz

(63%), Schmp. 103.3°C. — ¹H-NMR: AA',BB' δ = 7.9 ppm (aromat. H). — ¹⁹F-NMR: δ = 37.0 ppm (d, CF₃), 86.5 (hept, J = 9.3 Hz, CF).

C₁₁H₄F₇NO₂S₃ (411.3) Ber. C 32.12 H 0.98 N 3.41 S 23.29
Gef. C 32.56 H 0.92 N 3.69 S 23.55

Umsetzungen von (CF₃S)₂CClSCL (1) mit Aminen

a) *Mit Phthalimid: Chlorbis(trifluormethylthio)methansulfensäure-phthalimid (4):* Unter Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30 g (95 mmol) **1** und 14 g (95 mmol) Phthalimid in 50 ml Benzol unter Rühren langsam 9.6 g (95 mmol) Triäthylamin in 100 ml Benzol getropft. Sofort ausfallendes [(C₂H₅)₃NH]Cl zeigt die spontan eintretende Reaktion an. Nachdem alles zugetropft ist, wird noch 1 h bei 20°C gerührt, abfiltriert, der Rückstand einige Male mit Benzol gewaschen und das gesamte Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft. Aus Methanol farblose Kristalle, Ausb. 21.9 g (54%), Schmp. 120–121°C. — ¹H-NMR: AA',BB' δ = 7.95 ppm (m, aromat. H). — ¹⁹F-NMR: δ = 39.4 ppm (s, CF₃).

C₁₁H₄ClF₆NO₂S₃ (427.8) Ber. C 30.88 H 0.94 Cl 8.29 N 3.27 S 22.49
Gef. C 31.08 H 0.95 Cl 8.14 N 3.15 S 22.63

b) *Mit Diäthylamin: Chlorbis(trifluormethylthio)methansulfensäure-diäthylamid (3):* Wie unter a) werden zu 31.0 g (100 mmol) **1** in 50 ml wasserfreiem Petroläther innerhalb 1 h 22 g (300 mmol) Diäthylamin in 50 ml Petroläther getropft. Es wird 2 h gerührt und durch Eiskühlung die Reaktionstemp. auf 20°C gehalten. Ausb. 28.5 g (82%), Sdp. 68°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR: δ = 1.22 ppm (t, CH₃), 3.42 (q, J = 6.6 Hz, CH₂). — ¹⁹F-NMR: δ = 39.4 ppm (s, CF₃).

C₇H₁₆ClF₆NS₃ (353.8) Ber. C 23.76 H 2.85 Cl 10.02 F 32.22 N 3.96 S 27.17
Gef. C 23.49 H 2.88 Cl 9.81 F 32.57 N 3.79 S 26.24

Umsetzung von CF₃SCCl₂SCL (9) mit Aminen

a) *Mit Diäthylamin: Dichlor(trifluormethylthio)methansulfensäure-diäthylamid (9, SN(C₂H₅)₂ statt SCL):* Wie vorstehend reagieren 28.2 g (0.12 mol) **9** mit 16.4 g (0.23 mol) Diäthylamin bei –20°C zu CF₃SCCl₂SN(C₂H₅)₂. Ausb. 18 g (55%), Sdp. 60°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR: δ = 1.24 ppm (t, CH₃), 3.58 (q, J = 6.6 Hz, CH₂). — ¹⁹F-NMR: δ = 41.1 ppm (s, CF₃).

C₆H₁₀Cl₂F₃NS₂ (288.1) Ber. C 25.01 H 3.50 Cl 24.61 F 19.77 N 4.85 S 22.25
Gef. C 25.95 H 3.62 Cl 24.04 F 18.44 N 5.10 S 22.60

b) *Mit Phthalimid: Dichlor(trifluormethylthio)methansulfensäure-phthalimid (9, Phthalimido-S statt SCL):* Wie bei a) setzen sich 5.03 g (20 mmol) **9** und 2.8 g (20 mmol) Phthalimid beim Zutropfen von 2.02 g (20 mmol) Triäthylamin in benzolischer Lösung um. Ausb. 4.3 g (60%), Schmp. 72°C.

C₁₀H₄Cl₂F₃NO₂S₂ (356.2) Ber. C 33.16 H 1.31 Cl 19.58 S 17.71
Gef. C 32.52 H 1.35 Cl 20.60 S 18.16

Tris(trifluormethylthio)methansulfensäure-phthalimid und -diäthylamid (7)

a) Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei 80°C unter Rühren 10 g (23.4 mmol) **4** 24 h mit 5.2 g (12.8 mmol) Hg(SCF₃)₂ in 45 ml n-Pentan umgesetzt. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 10.9 g (95%) des Phthalimids, Schmp. 106°C. — ¹H-NMR: AA',BB' δ = 7.95 ppm (m, aromat. H); J_{3,4} = 7.43 ± 0.08 Hz, J_{3,5} = 1.23 ± 0.05, J_{3,6} = 0.78 ± 0.07, J_{4,5} = 6.10 ± 0.10, J_{4,6} = 1.23 ± 0.06, J_{5,6} = 7.43 ± 0.08. — ¹⁹F-NMR: δ = 36.5 ppm (s, CF₃).

C₁₂H₄F₉NO₂S₄ (493.4) Ber. C 29.21 H 0.82 N 2.84 S 25.99
Gef. C 29.12 H 0.90 N 2.95 S 25.51

b) Analog werden 28.5 g (81 mmol) **3** mit 18 g (45 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in 100 ml Benzol bei 0°C in 10 h zu **7** umgesetzt. Ausb. 15.9 g (47%), Sdp. $70^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ ppm (t, CH_3), 3.28 (q, $J = 6.6$ Hz, CH_2). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 37.8$ ppm (s, CF_3).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NS}_4$ (419.4) Ber. C 22.91 F 40.77 H 2.40 N 3.34 S 30.58
Gef. C 25.13 F 40.76 H 2.55 N 3.48 S 30.08

Tris(trifluormethylthio)methansulfenylchlorid (8): Auf 6.5 g (15.4 mmol) **7** werden bei -196°C in einem 100 ml Carius-Rohr 1.4 g (38.9 mmol) HCl kondensiert. Das abgeschmolzene Rohr wird auf -100°C erwärmt, wobei Reaktion eintritt, die bei -50°C nahezu vollständig ist. Nach anschließendem Aufbewahren bei 20°C (12 h) werden die flüchtigen Bestandteile bei -196°C in eine Falle kondensiert und anschließend fraktioniert. Ausb. 2.5 g (35%), Sdp. $30^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 37.6$ ppm (s, CF_3).

$\text{C}_4\text{ClF}_9\text{S}_4$ (382.7) Ber. C 12.55 Cl 9.26 F 44.68 S 33.51
Gef. C 12.62 Cl 9.41 F 44.80 S 33.17

Zusätzlich entstehen 25% $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CClSSCF}_3$ sowie 10% $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ und CF_3SSCF_3 .

Umsetzungen von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CFSCl}$ (2) mit Thiocarbonylverbindungen: Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Analysen sind in Tab. 1 angegeben, $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten in Tab. 2.

[457/75]