

Darstellung und chemisches Verhalten perhalogenierter Thiocarbonyle

Gaston Diderrich und Alois Haas*

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

Eingegangen am 1. März 1976

Durch Halogen-Brom-Austausch mit BBr_3 werden die Thiocarbonyle $XC(S)Br$ ($X = Br, Cl, CF_3S$) synthetisiert. Die Addition von H_2S an CF_3SCN führt zu $CF_3SC(S)NH_2$. Thiocarbonyle addieren ClF bzw. Cl_2 zu entsprechenden Sulfensäurechloriden (9, 10), wobei die Neigung der α - CF_3S -substituierten, sich zu Disulfanen umzulagern, von den restlichen Substituenten abhängt und in der Reihenfolge $Br \gg CF_3S \gg Cl \gg F$ abnimmt. Die Oxidation von Thiocarbonylen führt zu den entsprechenden *S*-Oxiden.

Preparation and Reactions of Perhalogenated Thiocarbonyls

The thiocarbonyls $XC(S)Br$ ($X = Br, Cl, CF_3S$) have been synthesized by halogen-bromine exchange with BBr_3 . The addition of H_2S to CF_3SCN leads to $CF_3SC(S)NH_2$. Thiocarbonyls add ClF or Cl_2 to give the corresponding sulfonyl chlorides (9, 10). The tendency of rearrangement of the α - CF_3S -substituted sulfonyl chlorides to disulfanes depends upon the remaining substituents and follows the sequence $Br \gg CF_3S \gg Cl \gg F$. Oxidation of the thiocarbonyl compounds yields the corresponding *S*-oxides.

Während perhalogenierte Carbonylverbindungen monomer und stabil sind, neigen entsprechende Thiocarbonyle hauptsächlich zur cyclischen Dimerisierung. Dies ist auf den schwächeren π -Bindungsanteil der $C=S$ -Gruppe zurückzuführen, der durch Überlappung von $2p$ -Orbitalen des C mit $3p$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie des S zustande kommt und schwächer ist als $2p_x-2p_x$ der $C=O$ -Gruppe¹⁾. Sind am $C=S$ -Rest aber starke, die $\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{S}$ -Form stabilisierende π -Donatoren gebunden²⁾, so lassen sich diese Thiocarbonyle isolieren. Demnach sind F -substituierte Thiocarbonyle, z. B. F_2CS , die zusätzlich infolge induktiver Einflüsse durch F (σ -Akzeptorwirkung) am S eine hohe negative π -Ladung erhalten, am stabilsten. Mit zunehmender Hauptquantenzahl bzw. zunehmender $C-X$ -Bindungslänge und diffuser werdenden p -Orbitalen nimmt die Wechselwirkungsmöglichkeit mit dem p -Orbital am C ab. So dimerisiert Cl_2CS unter der Einwirkung von Sonnenlicht innerhalb von Tagen zu 1,3-Dithietan³⁾, während Br_2CS unter analogen Bedingungen in 24 h cyclisiert.

¹⁾ S. McKenzie in *Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium, a Specialist Periodic Report of the Chemical Society (Senior Reporter D. H. Reid)*, London 1970.

²⁾ K. Wittel, A. Haas und H. Bock, *Chem. Ber.* **105**, 3865 (1972).

³⁾ B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 2539 (1888).

1. Darstellung der Thiocarbonyle

Die Synthese von Br_2CS (**1**) gelingt in 30proz. Ausbeute durch Umsetzung von 3 mol Cl_2CS mit 2 mol BBr_3 ⁴⁾ bei 60°C. Die tiefrote Flüssigkeit ist thermisch relativ stabil, sehr licht- und etwas hydrolyseempfindlich. Die Zersetzungsreaktion führt nicht zu Br_2 , sondern es bildet sich Tetrabrom-1,3-dithietan⁵⁾. Das so erhaltene und eindeutig charakterisierte Br_2CS ist nicht identisch mit dem in der Literatur angegebenen Produkt⁶⁾. Setzt man Cl_2CS mit BBr_3 im Molverhältnis 3 : 1 bei 30°C um, so bildet sich ein Gemisch aus Br_2CS , BrClCS und Cl_2CS , aus dem BrClCS (**2**) in 14proz. Ausbeute isoliert werden kann. Die rote Flüssigkeit ist hydrolyse- und lichtempfindlich. Durch F-Br-Austausch erhält man aus $\text{CF}_3\text{SC(S)F}$ und BBr_3 bei 35 bis 40°C in 83proz. Ausbeute $\text{CF}_3\text{SC(S)Br}$ (**3**), das thermisch stabil ist und auch für mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt werden kann, ohne daß eine Umwandlung des Produkts stattfindet. Der bei der Umsetzung von CF_3SH mit NH_3 in geringen Mengen auftretende gelbe Feststoff ist nicht, wie ursprünglich angenommen⁷⁾, $\text{CF}_3\text{SC(S)NH}_2$ (**4**). Dieses erhält man in geringer Ausbeute aus CF_3SCN und H_2S als hydrolyseempfindliche farblose Nadeln, die bei 20°C während 24 h beständig sind. Bei -30°C in einem Cariusrohr eingeschmolzen, können sie jedoch mehrere Monate aufbewahrt werden.

XC(S)Br	$\text{CF}_3\text{SC(S)NH}_2$	$\text{CF}_2(\text{NCS})\text{SC(S)F}$	$\text{CF}_3\text{SC(S)NCS}$
X	4	5	6
1 Br			
2 Cl			
3 CF_3S	$(\text{CF}_3\text{SS})_2\text{CS}$	$(\text{CF}_3\text{SS})_3\text{CCl}$	
	7	8	

Der bei der Darstellung von FC(S)NCS anfallende tiefrot gefärbte flüssige Rückstand⁸⁾ konnte durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne aufgetrennt werden und besteht aus $\text{CF}_2(\text{NCS})\text{SC(S)F}$ (**5**) sowie $\text{CF}_3\text{SC(S)NCS}$ (**6**). Gezielt läßt sich **6** aus FC(S)NCS und F_2CS in Anwesenheit von CsF in 28proz. Ausbeute gewinnen. Setzt man CF_3SCl in wasserfreiem Petroläther mit $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ um, so entsteht $(\text{CF}_3\text{SS})_2\text{CS}$ (**7**)⁹⁾ als stabile orangerote Flüssigkeit. Schüttelt man dagegen überschüssiges CF_3SCl mit Ti_2CS_3 bei 20°C ohne Lösungsmittel bis zur völligen Entfärbung des roten Ti_2CS_3 , so bildet sich **7** nur als Nebenprodukt (10%) und $(\text{CF}_3\text{SS})_3\text{CCl}$ (**8**) in 35proz. Ausbeute.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß die Stabilität der Thiocarbonyle substituentenabhängig ist und qualitativ in der Reihenfolge $\text{F} \gg \text{CF}_3\text{S} > \text{Aromaten}^{10)} > \text{Cl} \gg \text{Br} \gg \text{CH}_3^{11)} > \text{CF}_3 > \text{NCS}$ abnimmt.

⁴⁾ M. F. Lappert und B. Prokai, J. Chem. Soc. A 1967, 129.

⁵⁾ G. Diderrich, A. Haas und M. Yazdanbakhsh, Chem. Ber., im Druck.

⁶⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. 30, 1375 (1965).

⁷⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 1955, 3871.

⁸⁾ G. Dahms, Dissertation, Univ. Bochum 1972.

⁹⁾ F. Bur-Bur, Dissertation, Univ. Bochum 1973.

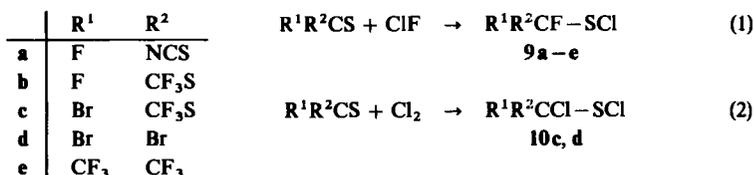
¹⁰⁾ D. Paquer, Int. J. Sulfur Chem. 8, 173 (1973).

¹¹⁾ R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 277 (1964).

2. Reaktionen der Thiocarbonyle

2.1. Cl₂- bzw. ClF-Addition

Die dargestellten Thiocarbonyle addieren bei -80°C ClF zu den entsprechenden α -Fluorsulfensäurechloriden gemäß (1). Das so erhaltene $\text{CF}_2(\text{NCS})-\text{SCl}$ (**9a**) cyclisiert bei 80°C (5 h) zum 3-Chlor-5,5-difluor-1,2,4-dithiazol¹²⁾. Die Addition von Cl_2 an die C=S-Doppelbindung führt zu α -Chlorsulfensäurechloriden gemäß (2).

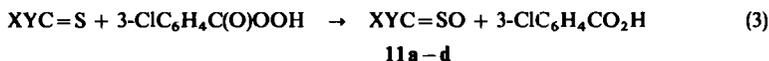


Bei 20°C (14 h) lagert sich $\text{CF}_3\text{SCBrCl}-\text{SCl}$ (**10c**) zu 95% und bei 60°C (6 h) zu 98% zu $\text{CF}_3\text{SSCBrCl}_2$ um. Analog wandelt sich $\text{CF}_3\text{SCBrF}-\text{SCl}$ (**9c**) bei 80°C (10 h) zu 70% in $\text{CF}_3\text{SSCFBrCl}$ um, wie ^{19}F -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Dabei geht $\delta(\text{CF}_3) = 38.4$ (d) und $\delta(\text{CF}) = 55.5$ ppm (qu), $J(\text{F}-\text{F}) = 10.4$ Hz von **9c** in $\delta'(\text{CF}_3) = 38.5$ (d) und $\delta'(\text{CF}) = 54.6$ ppm (qu), $J(\text{F}-\text{F}) = 10.6$ Hz, des $\text{CF}_3\text{SSCFClBr}$ über. In beiden Fällen werden keine Zersetzungsprodukte beobachtet.

Diese Umlagerungsneigung bestätigt und ergänzt frühere Beobachtungen, wonach die Isomerisierungstendenz von $\text{CF}_3\text{SCXY}-\text{SCl}$ (X, Y = F, Cl, Br, CF_3S) zu $\text{CF}_3\text{SSCXYCl}$ substituentenabhängig ist und in der Reihenfolge $\text{Br} \gg \text{CF}_3\text{S} \gg \text{Cl} \gg \text{F}$ abnimmt.

2.2. Oxidationsreaktionen

Die Oxidation der C=S-Gruppe ist bisher an Thiocarbonylen mit organischen Resten einschließlich Cl ausgeführt worden¹³⁾. Analog oxidiert 3-Chlorperbenzoesäure $\text{XYC}=\text{S}$ zu den entsprechenden S-Oxiden $\text{XYC}=\text{SO}$ (3).



11	a	b	c	d
X	CF_3S	CF_3S	CF_3S	CF_3SS
Y	CF_3S	Cl	Br	CF_3SS

Auffallend ist, daß F-substituierte Thiocarbonyle sich weder mit 3-Chlorperbenzoesäure noch mit $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}/\text{BF}_3$ oxidieren lassen. Auch Br-substituierte Thiocarbonyle lassen sich nur unvollständig, z. B. $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{Br}$ bis 20% trotz eines zweifachen Überschusses an Oxidationsmittel, und Br_2CS überhaupt nicht mit 3-Chlorperbenzoesäure oxidieren.

¹²⁾ G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).

¹³⁾ B. Zwanenburg und J. Strating, Q. Rep. Sulfur Chem. **5**, 79 (1970).

Experimenteller Teil

IR-Spektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Feststoffe als KBr-Preßlinge): Gitterspektrophotometer 125. Schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. — ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer, innerer Standard C_6F_6 (Werte auf CFCl_3 umgerechnet). Spektren wurden bei 20°C an reinen Substanzen mit etwa 10% innerem Standard aufgenommen. — UV-Spektren: Cary 17-Spektrograph (Schichtdicke 1 cm) in Isooctan (Uvasol).

Thiocarbonyl-dibromid (1): In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflußkühler, an den sich eine Kühlfalle anschließt, werden zu 30.0 g (263 mmol) Cl_2CS langsam unter Rühren mit einem Magnetrührer 44.0 g (176 mmol) BBr_3 bei 60 bis 65°C getropft. Die Lösung färbt sich rot und, nachdem alles BBr_3 zugesetzt ist, wird für 1 bis 2 min auf 80°C erwärmt. Durch zusätzliches Einleiten eines N_2 -Stroms wird entstandenes BCl_3 möglichst vollständig entfernt. Das durch fraktionierte Kondensation vorgereinigte Br_2CS wird anschließend über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 17 g (31%), penetrant riechende, tiefrote Flüssigkeit, Sdp. $47^\circ\text{C}/27$ Torr.

IR: 1095 (vs), 745 (m), 682 (vs), 410 cm^{-1} (m). — UV: λ_{max} (ϵ): 198 nm (30270); 216 (7060); 236 (5160); 270 (4930).

CBr_2S (203.9) Ber. C 5.89 Br 78.38 S 15.73 Gef. C 5.81 Br 78.51 S 15.68

Thiocarbonyl-bromid-chlorid (2): In der bei Br_2CS angegebenen Apparatur werden zu 35.0 g (307 mmol) Cl_2CS langsam 25.6 g (109 mmol) BBr_3 getropft, wobei 30°C nicht überschritten werden dürfen. Reaktionsende (nach mehreren Stunden) läßt sich an der Menge des gebildeten BCl_3 feststellen. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 20°C i. Vak. entfernt und in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Das Destillat wird über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Ausb. 6.9 g (14%), übelriechende, rote Flüssigkeit, Sdp. $47^\circ\text{C}/80$ Torr.

IR: 1106 (vs), 742 (vs), 680 (m), 429 cm^{-1} (m). — UV: λ_{max} (ϵ): 199 nm (337); 218 (373); 250 (337); 270 (202).

CBrClS (159.4) Ber. C 7.53 Br 50.12 Cl 22.24 S 20.11

Gef. C 7.68 Br 50.03 Cl 22.24 S 20.11

Trifluormethyl-bromdithioformat (3): In der bei Br_2CS beschriebenen Apparatur werden 15.0 g (60 mmol) BBr_3 innerhalb 30 min zu 29.5 g (180 mmol) $\text{CF}_3\text{SC(S)F}$ bei 35 bis 40°C getropft. Anschließend erhitzt man für wenige min auf 60°C und entfernt restliches BF_3 durch einen N_2 -Strom. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. in eine auf -196°C gekühlte Falle destilliert und dann über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Bei $67^\circ\text{C}/150$ Torr destilliert eine rote Flüssigkeit über. Ausb. 33.6 g (83%), Sdp. $67^\circ\text{C}/150$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 47.7$ ppm (s). — IR: 1181 (vs), 1131 (vs), 1082 (vs), 757 (s), 752 (m), 716 (s), 700 cm^{-1} (s). — UV: λ_{max} (ϵ): 212 nm (8250); 237.5 (10250); 269 (5250); 288 (5560).

$\text{C}_2\text{BrF}_3\text{S}_2$ (225.0) Ber. C 10.68 S 28.49 Gef. C 10.53 S 28.42

Trifluormethyl-dithiocarbamat (4): In einem mit Magnetrührer ausgestatteten 300-ml-Autoklaven werden 16.0 g (126 mmol) CF_3SCN mit 20.2 g (630 mmol) H_2S zusammenkondensiert. Unter Rühren erwärmt man langsam auf 30 bis 35°C . Nach 24 h werden überschüssiges H_2S und nicht umgesetztes CF_3SCN i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit absol. Äther ausgeschlämmt, mit etwas Aktivkohle 5 min unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft, wobei ein ockergelber bis farbloser Feststoff sich an der Kolbenwandung abscheidet. Dieser wird bei $30^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr mehrmals sublimiert. Hierbei entstehen farblose, hydrolyseempfindliche Nadeln. Ausb. 4.0 g (20%), Schmp. 63°C (Zers.).

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 43.1$ ppm (s). — IR: 3400 (s), 3260 (m), 3150 (s), 1604 (vs), 1417 (vs), 1218 (m), 1177 (vs), 1166 (vs), 1138 (vs), 1098 (vs), 842 (vs), 751 cm^{-1} (s).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{NS}_2$ (161.2) Ber. C 14.90 H 1.25 F 35.37 N 8.69 S 39.79

Gef. C 15.09 H 1.0 F 34.78 N 8.57 S 40.56

[Difluor(isothiocyanato)methyl]-fluordithioformat (5) und Trifluormethyl-isothiocyanatodithioformat (6): Bei der Umsetzung von 10.5 g (105 mmol) FCICS mit 20.1 g (121 mmol) KSCN bei -25°C (16 h) entsteht neben FC(S)NCS in 32% Ausb. eine schwerer flüchtige Flüssigkeit in 1 bis 1.5% Ausbeute. Die Rückstände mehrerer Ansätze werden gesammelt und über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Hierbei erhält man bei $40^{\circ}\text{C}/10$ Torr orangefarbenes $\text{CF}_2(\text{NCS})\text{SC}(\text{S})\text{F}$ (5) und bei $45^{\circ}\text{C}/10$ Torr rotes $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{NCS}$ (6). Letzteres läßt sich wie folgt gezielt synthetisieren.

Katalytische Mengen (≈ 0.5 g) CsF werden in 20.0 g (165 mmol) FC(S)NCS aufgeschlämmt und mit 27.0 g (330 mmol) F_2CS unter Schütteln bei 20°C (2 bis 3 h) umgesetzt. Aus dem hierbei entstehenden Gemisch, bestehend aus $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{F}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CS}$, FC(S)NCS und $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{NCS}$, wird $\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{F}$ als flüchtigster Bestandteil bei 100 Torr abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird zweimal über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Ausb. 9.8 g (28% bezogen auf FC(S)NCS).

$\text{CF}_2(\text{NCS})\text{SC}(\text{S})\text{F}$ (5): Sdp. $40^{\circ}\text{C}/10$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_2) = 45$ ppm (d), $\delta(\text{CF}) = -88.7$ (t), $J_{\text{F}-\text{C}} = 19$ Hz. — IR: 1964 (vs, br), 1228 (vs), 1210 (vs), 1181 (vs), 1105 (vs), 1074 (s), 1061 (s), 1038 (s), 1007 (s), 983 (s), 865 (s, br), 625 cm^{-1} (m).

$\text{C}_3\text{F}_3\text{NS}_3$ (203.2) Ber. C 17.73 F 28.05 N 6.89 S 47.33

Gef. C 18.48 F 29.33 N 6.52 S 45.67

$\text{CF}_3\text{SC}(\text{S})\text{NCS}$ (6): Sdp. $45^{\circ}\text{C}/10$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 44.5$ ppm (s). — IR: 1928 (vs, br), 1250 (s), 1220 (s), 1160 (vs), 1105 (vs), 1030 (s), 753 cm^{-1} (m).

$\text{C}_3\text{F}_3\text{NS}_3$ (203.2) Ber. C 17.73 F 28.05 N 6.89 S 47.33

Gef. C 17.14 F 28.71 N 6.53 S 47.62

Bis(trifluormethyl)pentathiodiperoxy-carbonat (7): In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und auf -30°C gekühltem Rückflußkühler ausgestatteten Dreihalskolben werden 7.7 g (37 mmol) $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml absol. Petroläther aufgeschlämmt. Unter heftigem Rühren leitet man hierzu langsam 8.8 g (64.5 mmol) CF_3SCl ein. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann orange. Nach erfolgter Zugabe des CF_3SCl wird noch einige Zeit gerührt, anschließend filtriert und der Niederschlag mit Petroläther gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel i. Vak. befreit und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Ausb. 1.5 g (15%), Sdp. $44^{\circ}\text{C}/1$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 44.7$ ppm (s). — IR: 1176 (vs), 1166 (vs), 1108 (vs), 1098 (vs), 1082 (vs), 815 (ms), 755 cm^{-1} (s). — UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 203 nm (14130), 215 (12870), 259 (12200), 317 (3880).

$\text{C}_3\text{F}_6\text{S}_5$ (310.3) Ber. C 11.61 F 36.73 S 51.66 Gef. C 11.53 F 37.10 S 51.37

Tris(trifluormethyldithio)chlormethan (8): 8.2 g (60 mmol) CF_3SCl werden mit 13.2 g (26 mmol) Ti_2CS_3 bei 20°C bis zur Entfärbung des roten Ti_2CS_3 mechanisch geschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile, die vorwiegend aus CF_3SSCF_3 bestehen, werden abgepumpt und der verbleibende höher siedende Rückstand wird über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Es werden 0.8 g (10%) 7 und 4.0 g (35%) farbloses 8 erhalten. Sdp. $56^{\circ}\text{C}/0.7$ Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 43.3$ ppm. — IR: 1162 (vs), 1094 (vs), 752 cm^{-1} (s).

$\text{C}_4\text{ClF}_9\text{S}_6$ (446.9) Ber. C 10.75 S 43.05 Gef. C 10.93 S 42.91

Umsetzungen von Thiocarbonylen mit ClF bzw. Cl_2 zu Sulfensäurechloriden: In einem Zweihalskolben wird das Thiocarbonyl in etwa der zehnfachen Menge CCl_3F gelöst und auf -100°C gekühlt. Unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer leitet man eine, in einer Quarzfalle ausgewogene Menge ClF langsam über eine vorgeschaltete leere Falle bei 10 Torr in den freien Raum des Reaktionskolbens ein. Nicht absorbiertes ClF wird in einer nachgeschalteten Quarzfalle mit flüssiger Luft ausgefroren. Nicht umgesetztes ClF wird so lange erneut zugefügt, bis alles verbraucht ist. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Die Cl_2 -Addition wird analog bei -80°C ohne Lösungsmittel durchgeführt. In nachfolgender Tab. 1 werden Einwaagen, Reaktionsprodukte, Ausbeuten, Analysen und physikalische Daten angegeben.

Tab. 1. Experimentelle Angaben zur Cl₂- und ClF-Addition sowie spektroskopische und physikalische Daten der Produkte

Nr.	-sulfenylchlorid	Ausgangsverbindungen R ¹ R ² CS	ClF	Sdp./Torr (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analysen Cl F S
9a	Difluor(isothiocyanato)- methan-	30.0 g FC(S)NCS (249 mmol)	13.4 g (249 mmol)	30°C/20 (25)	C ₂ ClF ₂ NS ₂ (175.6)	Ber. 13.68 Gef. ^{d)} 13.59	20.19 20.08 21.63 21.48
9b	Difluor(trifluormethylthio)- methan-	35.0 g CF ₃ SC(S)F (213 mmol)	11.5 g (213 mmol)	38°C/140 (30)	C ₂ ClF ₃ S ₂ (218.6)	Ber. 10.99 Gef. 11.35	16.22 15.75 43.45 44.23 29.34 28.67
9c	Bromfluor(trifluormethyl- thio)methan-	34.2 g CF ₃ SC(S)Br (158 mmol)	8.2 g (158 mmol)	38°C/25 (34)	C ₂ BrClF ₄ S ₂ (279.5)	Ber. 8.59 Gef. 8.61	— — 22.94 22.84
9d	Dibromfluormethan-	26.0 g Br ₂ CS (127 mmol)	6.9 g (127 mmol)	45°C/20 (18) ^{b)}	CBBr ₂ ClFS (258.3)	Ber. 4.65 Gef. 4.56	— — 12.41 11.59
9e	Fluorbis(trifluormethylthio)- methan-	10.0 g (CF ₃) ₂ CS (55 mmol)	3.0 g (55 mmol)	59°C (Lit. 54 bis 55°C)(14)	C ₃ ClF ₇ S (236.5)	Ber. 15.34 Gef. 15.51	14.99 15.14 — — 13.56 13.56
10c	Bromchlor(trifluormethyl- thio)methan- ^{b)}	3.0 g CF ₃ SC(S)Br (75 mmol)	5.25 g Cl ₂ (75 mmol)	—	C ₂ BrCl ₂ F ₃ S ₂ (296.0)	Ber. 8.12 Gef. 7.98	23.96 23.58 — — 21.67 21.34
10d	Dibromchlormethan- ^{c)}	11.0 g Br ₂ CS (54 mmol)	3.8 g Cl ₂ (54 mmol)	70°C/9 (34)	CBBr ₂ Cl ₂ S (274.8)	Ber. 4.37 Gef. 4.38	— — — — 11.67 11.63

^{a)} Produkt muß gaschromatographisch noch gereinigt werden.

^{b)} Reaktion wird bei -80°C in CCl₃F durchgeführt. Produkt lagert sich bei 20°C innerhalb von 12 h zu 90% in CF₃SSCCl₂Br um; Sdp. und Ausb. daher nicht bestimmbar.

^{c)} Umsetzung erfolgt bei -80°C im Bombenrohr.

^{d)} Ber. N 7.98, Gef. N 8.26.

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	^{19}F -chem. Verschieb. (δ in ppm)	IR-Frequenzen (in cm^{-1})
9a	$\delta(\text{CF}_2)$ 51.7 (s)	1950 (vs), 1185 (vs), 1098 (vs), 1040 (vs), 870 (vs), 537 (m)
9b	$\delta(\text{CF}_2)$ 37.8 (t)	1184 (vs), 1172 (vs), 1116 (vs), 1061 (vs), 858 (vs), 758 (s)
	$\delta(\text{CF}_2)$ 54.8 (q) $J = 10.5$ Hz	
9c	$\delta(\text{CF}_2)$ 38.4 (d)	1175 (vs), 1161 (vs), 1104 (vs), 1034 (s), 831 (s), 754 (s), 733 (m), 517 (m), 503 (m)
	$\delta(\text{CF})$ 55.8 (q) $J = 10.4$ Hz	
9d	$\delta(\text{CF})$ 23.3 (s)	1042 (vs), 810 (s), 786 (vs), 718 (vs), 522 (s), 467 (s), 422 (m)
9e	$\delta(\text{CF}_2)$ 72.9 (d)	1289 (vs), 1235 (vs), 1130 (m), 963 (m), 939 (m), 782 (m), 718 (m), 537 (m)
	$\delta(\text{CF})$ 3 hep.. $J = 10$ Hz	
10c	$\delta(\text{CF}_2)$ 42.5 (s)	1170 (vs), 1162 (vs), 1003 (vs), 820 (m), 794 (m), 778 (m), 755 (s), 726 (m), 672 (m), 515 (m)
10d	—	786 (vs), 764 (vs), 746 (vs), 700 (vs), 667 (vs), 522 (vs), 388 (s)

Tab. 2. Experimentelle Angaben zur Oxidation der Thiocarbonyle sowie spektroskopische und physikalische Daten der Produkte

Nr.	Produkt	Ausgangsverbindungen R ¹ R ² CS	3-ClC ₆ H ₄ C(O)OOH (% Ausb.)	Sdp./Torr Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C Cl F S
11a	Bis(trifluormethyl)- trithiocarbonat-S ² -oxid	13.0 g (CF ₃ S) ₂ CS (61 mmol)	10.5 g (61 mmol)	56 °C/40 (76)	Ber. 13.74 — 43.47 36.68 Gef. 13.65 — 43.55 36.78 C ₃ F ₆ OS ₃ (262.2)
11b	Trifluormethyl-chlor- dithioformat-S ² -oxid	10.0 g CF ₃ SC(S)Cl (56 mmol)	9.6 g (56 mmol)	58 °C/50 (64)	Ber. 12.22 18.03 28.99 32.62 Gef. 12.20 18.04 29.00 32.29 C ₂ ClF ₃ OS ₂ (196.6)
11c	Trifluormethyl-brom- dithioformat-S ² -oxid	15.0 g CF ₃ SC(S)Br (67 mmol)	33.0 g (134 mmol)	53 °C/18 (20)	Ber. 9.97 — 26.60 Gef. 10.08 — 25.88 C ₂ BrF ₃ OS ₂ (241.0)
11d	Bis(trifluormethyl)pen- thiodiperoxyarbonat-S ³ -oxid	14.0 g (CF ₃ SS) ₂ CS (45 mmol)	7.7 g (45 mmol)	58 °C/0.5 (37)	Ber. 11.04 — 34.93 49.13 Gef. 11.43 — 34.72 48.87 C ₃ F ₆ OS ₄ (326.3)

Nr.	¹⁹ F-chem. Verschieb. (δ in ppm)	IR-Frequenzen (in cm ⁻¹)
11a	δ ₁ (CF ₃) 44.2 (q) δ ₂ (CF ₃) 37.6 (q) J = 2.18 Hz	1179 (vs), 1158 (vs), 1108 (vs), 1101 (vs), 1018 (m), 940 (m), 908 (m), 754 (s)
11b	δ(CF ₃) = 44 (s)	1192 (vs), 1182 (vs), 1104 (vs), 1044 (m), 936 (s), 756 (s)
11c	δ(CF ₃) 44.2 (s)	1179 (vs), 1166 (vs), 1101 (s), 1018 (m), 900 (m), 753 (s), 469 (m), 434 (m)
11d	δ ₁ (CF ₃) 44.0 (s) δ ₂ (CF ₃) 45.4 (s)	1175 (vs), 1160 (vs), 1097 (vs), 753 (s), 553 (m)

Bromdichlormethyl-trifluormethyl-disulfan: Erhitzt man 9.0 g (35 mmol) **10c** 6 h bei 60°C in einem Cariusrohr, so erhält man nach Fraktionierung über eine Spaltrohrkolonne 8.4 g (98 %) einer gelbgefärbten Flüssigkeit. Sdp. 68°C/20 Torr.

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 41.5$ ppm (s). — IR: 1173 (vs), 1165 (vs), 1104 (vs), 820 (m), 782 (m), 759 (s), 732 cm^{-1} (s).

$\text{C}_2\text{BrCl}_2\text{F}_3\text{S}_2$ (296.0) Ber. C 8.12 S 21.67 Gef. C 8.21 S 21.68

Oxidation von Thiocarbonylen mit 3-Chlorperbenzoesäure zu den entsprechenden S-Oxiden: Zu dem in der 10-fachen Menge absol. Äther gelösten Thiocarbonyl wird bei 0°C langsam eine äquimolare Menge 3-Chlorperbenzoesäure, gelöst in Äther, langsam getropft. Nach beendeter Reaktion wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit n-Hexan aufgeschlämmt und filtriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und eventuell nach demselben Verfahren vom restlichen Oxidationsmittel befreit. Das reine S-Oxid wird durch Fraktionierung über eine Spaltrohrkolonne erhalten. Eingesetzte Mengen, Reaktionsprodukte, Ausbeuten, Analysen und physikalische Daten sind in Tab. 2 angegeben.

[80/76]