

Cyclisierungsreaktionen von Thiocarbonylhalogeniden

Gaston Diderrich, Alois Haas* und Mohammad Yazdanbakhsch

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 28. Mai 1976

$(CF_3S)_2CS$ kondensiert mit $(CF_3S)_2C=C(SCF_3)_2$ in Gegenwart von $HgCl_2$ unter CF_3SSCF_3 -Abspaltung zu **1**. Unter dem Einfluß von UV-Licht cyclisieren $(CF_3S)_2CS$, Br_2CS , $ClBrCS$ und $FCICS$ zu entsprechend substituierten 1,3-Dithietanen (**2**, **3**, **4**, **6**). Die gemischt substituierten Thiocarbonylhalogenide liefern hierbei *cis-trans*-Isomere, wobei im Falle des $FCICS$ die Diastereomeren getrennt und eindeutig charakterisiert werden konnten. Durch Hydrolyse- bzw. Substitutionsreaktion sind F, Br und CF_3S -substituierte Oxo-1,3-dithietane (**8–10**) hergestellt worden. In Gegenwart von Ozon trimerisiert Br_2CS zu Hexabrom-*s*-trithian (**5**). Umsetzungen von $CF_3SC(S)X$ mit Difluorcarben führen zu **11a–c**. IR-, Raman- und ^{19}F -NMR-Spektren der neu hergestellten Verbindungen werden angegeben.

Cyclisation Reactions of Thiocarbonyl Halides

Condensation of $(CF_3S)_2CS$ with $(CF_3S)_2C=C(SCF_3)_2$ in the presence of $HgCl_2$ gives **1** under elimination of CF_3SSCF_3 . Under the influence of u. v. light $(CF_3S)_2CS$, Br_2CS , $ClBrCS$, and $FCICS$ cyclize to the corresponding 1,3-dithietanes (**2**, **3**, **4**, **6**). The mixed substituted thiocarbonyl halides react to *cis-trans* isomers. In the case of $FCICS$ the diastereomers could be separated and characterized unambiguously. By hydrolysis or substitution reactions F, Br, and CF_3S -substituted oxo-1,3-dithietanes (**8–10**) are obtained. In the presence of ozone Br_2CS trimerizes to hexabromo-*s*-trithiane (**5**). Difluorocarbene reacts with $CF_3SC(S)X$ to give **11a–c**. I. r., Raman-, and ^{19}F n. m. r. spectra of the newly prepared compounds are recorded.

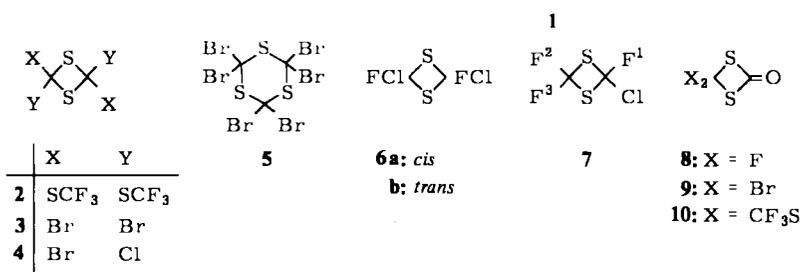
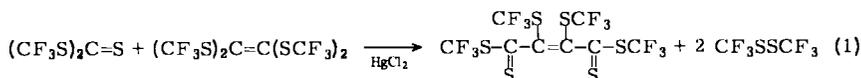
Zu den herausragenden Eigenschaften von $Cl_2C=S$ ¹⁾ bzw. Bis(perfluoralkyl)thioketonen²⁾ gehören die Fähigkeiten, unter dem Einfluß von Tageslicht oder/und Katalysatoren zu 1,3-Dithietanen zu cyclisieren. Einige Thioketone [F_2CS , $(CF_3S)_2CS$] sind jedoch gegenüber Lichteinwirkung oder/und Katalysatoren auffallend beständig. Es sollte nun versucht werden, neue 1,3-Dithietane zu synthetisieren und deren Reaktivität zu untersuchen.

Gemischt substituierte Thioketone ($FCIC=S$, $ClBrC=S$) erlauben es, die Stereospezifität dieser [2+2]-Cycloaddition zu prüfen. Bestrahlt man $(CF_3S)_2CS$ in Gegenwart katalytischer Mengen $(C_6H_5)_3P$ 3 Tage mit UV-Licht, so werden 80% der Ausgangsverbindung unverändert zurückgewonnen. Ferner entstehen $(CF_3S)_2C=C(SCF_3)_2$ und ein Gemisch aus Bis(trifluormethyl)sulfanen. Setzt man dagegen ein Gemisch aus $(CF_3S)_2CS$ und konz. Salzsäure 3 Monate dem Tageslicht bei 20°C aus, so tritt eine Farbänderung von dunkelviolett nach hellrot auf. Nach destillativer Aufarbeitung der organischen Phase erhält man Tetrakis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (**2**) in 95proz.

¹⁾ B. Rathke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2539 (1888); A. Schönberg und A. Stephenson, ebenda **66**, 567 (1933).

²⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).

Reinheit. Verunreinigt ist die Substanz durch $\text{CF}_3\text{S}_2\text{CF}_3$. Versuche, **2** durch Umsetzung von Tetrachlor-1,3-dithietan mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bei 70°C (8 h) herzustellen, führten zu einem flüssigen Gemisch, bestehend aus CF_3SSCF_3 , CF_3SCl , $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCF}_3)_2$ ³⁾ und nicht identifizierten Produkten. Beschichtet man jedoch das Bombenrohr abwechselnd mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und Tetrachlor-1,3-dithietan und erhitzt das Gemisch unter Schütteln rasch auf 140°C , so kann als weitere Verbindung **1** isoliert werden. Diese Substanz konnte auch aus $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ und $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCF}_3)_2$ in Anwesenheit katalytischer Mengen HgCl_2 im Cariusrohr bei 170°C (72 h) in 10% Ausbeute synthetisiert werden. Letztere Reaktion verläuft gemäß Gl. (1) und ist das erste Beispiel für die Kondensation zweier CF_3S -substituierter Moleküle unter Abspaltung von CF_3SSCF_3 .



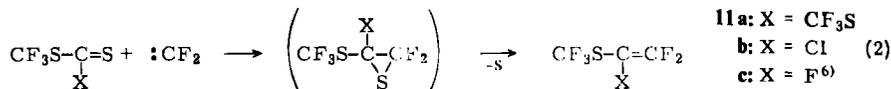
Unter Lichteinwirkung dimerisiert $\text{Br}_2\text{CS}^{4)}$ innerhalb von 20 h zu Tetrabrom-1,3-dithietan (**3**), das auch durch eine Halogenaustauschreaktion aus Tetrachlor-1,3-dithietan und BBr_3 in guter Ausbeute synthetisiert werden kann. Ähnlich verhält sich $\text{ClBrCS}^{4)}$, das analog schon innerhalb von 2 h vollständig zu **4** cyclisiert. Beim Versuch, Br_2CS mit Ozon zu oxidieren, tritt eine Trimerisierung zu Hexabrom-s-trithian (**5**) ein. Am Beispiel der Dimerisierung des FCICS konnte geprüft werden, ob die Cyclisierung stereospezifisch abläuft. Bestrahlt man eine Probe 48 h mit UV-Licht, so erhält man ein Gemisch von *cis*- und *trans*-2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (**6a, b**) im Verhältnis 3:2. Dies zeigt, daß diese photochemisch induzierte Cyclisierung nicht stereospezifisch abläuft. Bei der Fluorierung von $\text{Cl}_2\text{CS}_2\text{CCl}_2$ mit SbF_3 fallen geringe Mengen einer höhersiedenden Flüssigkeit an, die 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (**7**)²⁾ enthält. Die Auffraktionierung der Rückstände mehrerer Fluorierungsansätze führt zur Isolierung größerer Mengen des bereits bekannten **7**. Zusätzlich wird auch noch 2,2-Difluor-4-oxo-1,3-dithietan (**8**) erhalten, das durch partielle Hydrolyse entstanden sein muß. Die saure Hydrolyse des Tetrabrom-1,3-dithietans (**3**) mit 75proz. Essigsäure liefert 2,2-Dibrom-4-oxo-1,3-dithietan (**9**). Die Umsetzung von 2,2-Dichlor-4-oxo-1,3-dithietan mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ergibt in guten Ausbeuten 4-Oxo-2,2-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (**10**). Mit Ausnahme des Tetrakis(trifluormethylthio)-1,3-dithietans (**2**) sind alle übrigen Perfluorhalogen-1,3-dithietane thermisch recht stabil und pyrolysieren in der Gasphase erst zwischen 475 und 600°C zu entsprechenden Thiocarbonylverbindungen²⁾. Versuche, CF_3S -substituierte Thiirane durch

³⁾ J. F. Harris, J. Org. Chem. **32**, 2063 (1967).

⁴⁾ G. Diderrich und A. Haas, Chem. Ber. **109**, 3432 (1976).

Umsetzung von Difluorcarben (erhalten durch Pyrolyse von Perfluor-1,2-epoxypropan⁵⁾ bei 175°C) mit Thiocarbonylverbindungen zu erhalten, schlugen fehl. Unter Schwefelabspaltung entstanden Ethylenderivate gemäß Gl. (2).

Diese Umsetzungen zeigen, daß CF₃S-substituierte Thiirane sich zwar primär bilden, aber unter den Reaktionsbedingungen wieder zerfallen.



Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325, KBr-Preßlinge, schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. — Raman-Spektren: Raman-Spektrometer Cary Modell 82, Argon-Ionenlaser, Emissionslinie von 514,5 nm und 650 mW. — ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer, innerer Standard: C₆F₆ (Werte auf CFC₃ umgerechnet). Die Spektren werden bei 20°C an reinen Substanzen mit etwa 20% innerem Standard aufgenommen. — ¹³C-NMR: Bruker HX 60/5-Spektrometer, innerer Standard Si(CH₃)₄, positive Werte nach höherem Feld verschoben.

1,2,3,4-Tetrakis(trifluormethylthio)-2-buten-1,4-dithion (1)

a) Abwechselnd wird eine Cariusbombe mit insgesamt 20,0 g (50 mmol) Hg(SCF₃)₂ und 2,5 g (10,8 mmol) Tetrachlor-1,3-dithietan gefüllt und i. Vak. abgeschmolzen. Anschließend wird rasch auf 140°C erhitzt und gelegentlich geschüttelt. Neben den flüchtigen CF₃SSCF₃, CF₃SCl, (CF₃S)₂CS, (CF₃S)₂C=C(SCF₃)₂ (IR- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch identifiziert) und drei nicht näher charakterisierten Produkten, die bei 25°C/30 Torr abdestilliert werden, erhält man einen höhersiedenden gelbgefärbten flüssigen Rückstand, der durch mehrmalige Extraktion mit je 20 ml n-Pentan von festen Produkten abgetrennt werden kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert bei 64°C/0,1 Torr eine gelbe, mit etwas Hg(SCF₃)₂ verunreinigte Flüssigkeit über. Das Destillat wird in n-Pentan aufgenommen und über Nacht bei -80°C aufbewahrt. Anschließend wird vom auskristallisierten Hg(SCF₃)₂ dekantiert und die Lösung erneut 12 h bei -80°C aufbewahrt. Hierbei fallen 0,6 g (3%, bezogen auf Hg(SCF₃)₂) 1 in Form gelber Kristalle aus. Schmp. 30°C.

b) Setzt man 3,0 g (12,1 mmol) (CF₃S)₂CS mit 2,4 g (CF₃S)₂C=C(SCF₃)₂ in Gegenwart katalytischer Mengen HgCl₂ bei 170°C 3 d in einem Cariusrohr um, so entsteht 1 in etwa 10% Ausb., Schmp. 30°C.

¹⁹F-NMR: δ(CF₃S-C=C) = 40,7 (s), δ(CF₃S-C=S) = 42,4 ppm (s). — ¹³C-NMR: δ(CF₃S) = -128,2 (q), J(C-F) = 313,32 Hz, -129,6 (q), J(C-F) = 314,1 Hz, δ(C=C) = -131,4, δ(C=S) = -177,7 ppm. — IR: 1500 (s), 1450 (vs), 1170 (vs), 1160 (vs), 1105 (vs), 1015 (s), 975 (ms), 910 (m), 875 (vs), 480 cm⁻¹ (s).

C₈F₁₂S₆ (516,4) Ber. C 18,60 F 44,14 S 37,25 Gef. C 18,61 F 44,36 S 37,04

Tetrakis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (2): 24,0 g (0,1 mol) (CF₃S)₂CS und 15 ml konz. Salzsäure werden 3 Monate bei 20°C im Sonnenlicht aufbewahrt. Während dieser Zeit färbt sich die intensiv violett gefärbte Flüssigkeit hellrot. Die organische Phase wird anschließend fraktioniert, wobei bei 44°C/5 Torr eine farblose Flüssigkeit übergeht, die aus 2 Substanzen besteht. Durch

⁵⁾ W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **30**, 4188 (1965).

⁶⁾ W. S. Durell, E. C. Stump, G. Westmoreland und C. D. Padgett, J. Polym. Sci., Part A **3**, 4065 (1965).

erneute Fraktionierung konnte **2** durch getrenntes Auffangen in mehreren Vorratsgefäßen in 95proz. Reinheit isoliert werden. Sdp. 44°C/5 Torr, Ausb. 2.4 g (10%). Die Verunreinigung besteht aus $\text{CF}_3\text{S}_4\text{CF}_3$. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 39.7$ ppm (s). — IR: 1150 (vs), 1110 (vs), 1085 (vs), 753 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_6\text{F}_{12}\text{S}_6$ (492.4) Ber. C 14.64 F 46.29 S 39.07 Gef. C 14.60 F 48.83 S 38.77

Tetrabrom-1,3-dithietan (**3**)

a) Aus Tetrachlor-1,3-dithietan: In einem Bombenrohr setzen sich 15.0 g (64 mmol) Tetrachlor-1,3-dithietan mit 25.5 g (100 mmol) BBr_3 bei 20°C innerhalb von 8 h zu BCl_3 und einem Feststoff um. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte wird der Rückstand zunächst sublimiert und unter Feuchtigkeitsausschluß aus Dioxan umkristallisiert. Hierbei fallen 20.5 g (78%) in Form farbloser Kristalle an. Schmp. 152°C (Zers.).

b) Aus Br_2CS : Setzt man 5.0 g (25 mmol) Br_2CS bei 20°C während 20 h dem Tageslicht aus, so erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Ether 4.0 g (80%) **3**. Schmp. 152°C (Zers.). — IR: 710 (vs), 640 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_2\text{Br}_4\text{S}_2$ (407.8) Ber. C 5.89 Br 78.38 S 15.73 Gef. C 6.07 Br 78.41 S 15.52

2,2,4,4,6,6-Hexabrom-*s*-trithian (**5**): In eine Lösung von 6.0 g (30 mmol) Br_2CS in 100 ml trockenem CH_2Cl_2 leitet man bei -80°C einen schwachen O_3 -Strom ein und beobachtet eine Gelbfärbung der Lösung. Diese wird eingeeengt, wobei ein gelblich-weißer Niederschlag auskristallisiert, der abfiltriert wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man farblose Kristalle. Ausb. 0.9 g (5%), Schmp. 130°C (Zers.). — IR: 815 (m), 730 (m), 663 (vs), 435 (m), 398 cm^{-1} (m).

$\text{C}_3\text{Br}_6\text{S}_3$ (611.7) Ber. C 5.89 Br 78.38 S 15.73 Gef. C 6.30 Br 77.02 S 16.68

2,4-Dibrom-2,4-dichlor-1,3-dithietan (**4**): 1.0 g (6 mmol) ClBrCS werden 2 h mit einer UV-Lampe bestrahlt, wobei bereits nach 1 h an der Kolbenwand Kristalle abgeschieden werden. Nachdem die intensiv rote Farbe des Monomeren verschwunden ist, kristallisiert man das Produkt zwei- bis dreimal aus CH_2Cl_2 /Hexan um und erhält 0.48 g (48%) farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 80°C (Zers.). — IR: 744 (vs), 724 (vs), 710 (vs), 693 (vs), 675 (vs), 638 (vs), 632 (vs), 573 cm^{-1} (m).

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ (318.9) Ber. C 7.53 Cl 22.24 Gef. C 7.68 Cl 21.96

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (**6a**, **b**): In einem Cariusrohr, das mit einem Teflonventil abgeschlossen ist, werden 50.0 g (0.51 mol) FCICS mit einer UV-Lampe 48 h bestrahlt. Nicht umgesetztes FCICS (22.0 g) wird i. Vak. abdestilliert, und der höhersiedende Rückstand wird über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert. Bei 56°C/53 Torr geht eine einheitlich siedende Fraktion (14.0 g) über, die aus *cis-trans*-Isomeren besteht. Ihre Auftrennung gelingt mit einer 8 m langen Säule (Carbowax 20% KOH) bei 70°C durch Anschneiden der beiden Peaks. Die Retentionszeiten betragen für das *cis*-Isomere 92 min und für das *trans*-Isomere 98 min. Das Mengenverhältnis beträgt 3:2.

a) *cis*-Verbindung (**6a**): Ausb. 8.4 g (16.8%). Sdp. 56°C/53 Torr. — ^{19}F -NMR (CFCl_3): $\delta(\text{CF}) = 34.4$ ppm (s). — IR: 1060 (vs), 1010 (vs), 894 (s), 874 (vs), 803 cm^{-1} (vs). — Ra: 540 (vs, p), 380 (m, p), 255 cm^{-1} (s, p).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}_2$ (197.1) Ber. C 12.19 Cl 35.98 F 19.28 S 32.55
Gef. C 12.05 Cl 35.46 F 20.32 S 32.17

b) *trans*-Verbindung (**6b**): Ausb. 5.6 g (11.2%). Sdp. 56°C/53 Torr. — ^{19}F -NMR (FCCl_3): $\delta(\text{CF}) = 43.8$ ppm (s). — IR: 1026 (vs), 876 (m), 800 (vs), 520 cm^{-1} (m). — Ra: 530 (vs, p), 240 cm^{-1} (s, p).

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}_2$ (197.1) Ber. C 12.19 Cl 35.98 F 19.28 S 32.55
Gef. C 12.05 Cl 35.46 F 20.32 S 32.17

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (7) und 2,2-Difluor-4-oxo-1,3-dithietan (8): Die Rückstände mehrerer Ansätze der Fluorierungsreaktion $\text{Cl}_2\text{CS}_2\text{CCl}_2 + \text{SbF}_3$ (insgesamt 804.9 g (3.5 mol) $\text{Cl}_2\text{CS}_2\text{CCl}_2$) werden über eine Spaltrohrkolonne sorgfältig fraktioniert. Hierbei werden 7 und 8 isoliert.

a) 7: Ausb. 50.8 g ($\approx 8\%$). Sdp. 87.6°C. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{C}-\text{F}^1) = 42.7$ (d von d), $\delta(\text{C}-\text{F}^2) = 54.9$ (d von d), $\delta(\text{C}-\text{F}^3) = 44.9$ ppm (d von d), $J(\text{F}^1-\text{F}^2) = 31.5$ Hz, $J(\text{F}^1-\text{F}^3) = 4.7$ Hz, $J(\text{F}^2-\text{F}^3) = 135.5$ Hz. — IR: 1147 (s), 1124 (vs), 1090 (vs), 1028 (vs), 926 (vs), 845 (vs), 786 (s), 763 (s), 654 cm^{-1} (s).

$\text{C}_2\text{ClF}_3\text{S}_2$ (180.6) Ber. C 13.30 Cl 19.93 F 31.36 S 35.51

Gef. C 13.39 Cl 20.67 F 31.51 S 34.83

b) 8: Ausb. 5.0 g (1%). Sdp. 86°C. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_2) = 64.3$ ppm (s). — IR: 1785 (vs), 1674 (m), 1158 (s), 1116 (vs), 1104 (vs), 1063 (s), 979 (m), 938 (s), 756 (s), 566 cm^{-1} (s).

$\text{C}_2\text{F}_2\text{OS}_2$ (142.2) Ber. C 17.27 S 47.27 Gef. C 16.90 S 45.11

2,2-Dibrom-4-oxo-1,3-dithietan (9): Eine Lösung von 2.0 g (3 mmol) 3 in 100 ml 75-proz. Essigsäure wird auf einem Wasserbad auf 58°C erwärmt. Nach etwa 10 min verdünnt man mit Wasser, wobei farblose Nadeln ausfallen. Diese werden durch Sublimation gereinigt. Ausb. 0.9 g (78%). Schmp. 87.5°C. — IR: 1750 (s), 1692 (s), 1575 (m), 953 (m), 828 (m), 810 (s), 788 (s), 725 (m), 692 (m), 650 (s), 570 (s), 542 (m), 486 cm^{-1} (m).

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{OS}_2$ (264.0) Ber. C 9.10 S 24.29 Gef. C 9.12 S 23.55

4-Oxo-2,2-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (10): 2.0 g (11.4 mmol) 2,2-Dichlor-4-oxo-1,3-dithietan werden mit 6.0 g (15 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in 25 ml n-Pentan bei 20°C 24 h umgesetzt. Die festen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Eine anschließende Fraktionierung liefert 2.5 g (71%) einer klaren Flüssigkeit. Sdp. 50°C/10 Torr. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.7$ ppm (s). — IR: 1792 (vs), 1173 (vs), 1165 (vs), 1149 (m), 1112 (vs), 1105 (vs), 840 (m), 800 (s), 758 (s), 565 cm^{-1} (m).

$\text{C}_4\text{F}_6\text{OS}_4$ (306.3) Ber. C 15.69 F 37.22 O 5.22 S 41.87

Gef. C 15.42 F 37.40 O 5.06 S 42.12

Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{X})\text{C}=\text{CF}_2$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{S}, \text{Cl}, \text{F}$) (11a–e): In einem 300-ml-Autoklaven werden zu 100 mmol $\text{CF}_3\text{S}(\text{X})\text{C}=\text{S}$ ($\text{X} = \text{CF}_3\text{S}, \text{Cl}, \text{F}$) 24.9 g (150 mmol) Hexafluor-1,2-epoxypropan⁵⁾ sowie katalytische Mengen (50 mg) trockenes HCl einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 8 h lang auf 175°C erhitzt und durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne gereinigt.

1,1-Difluor-2,2-bis(trifluormethylthio)ethylen (11a): Aus 24.5 g (100 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$, Ausb. 12.5 g (47.5%), Sdp. 65°C. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.68$ (t), $\delta(\text{CF}_2) = 52.0$ ppm (hept), $J(\text{F}-\text{F}) = 3.2$ Hz. — IR: 1660 (vs), 1640 (s), 1320 (vs), 1184 (vs), 1158 (vs), 1116 (vs), 1021 (vs), 955 (ms), 753 (ms), 666 (m), 490 (m), 460 cm^{-1} (m).

$\text{C}_4\text{F}_8\text{S}_2$ (264.2) Ber. C 18.17 F 57.57 S 24.26 Gef. C 17.60 F 59.05 S 23.35

1-Chlor-2,2-difluor-1-(trifluormethylthio)ethylen (11b): Aus 17.9 g (100 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})\text{ClC}=\text{S}$, Ausb. 8.3 g (40.6%), Sdp. $\approx 35^\circ\text{C}$. — ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.32$ (t), $J = 2.6$ und 3.0 Hz, $\delta(\text{cis-CF}) = 72.54$ (qu), $J = 3$ Hz, $\delta(\text{trans-CF}) = 67.05$ (qu), $J = 2.6$ Hz. — IR: 1690 (vs), 1650 (m), 1311 (vs), 1218 (m), 1172 (vs), 1153 (vs), 1114 (vs), 1022 (s), 958 (vs), 753 (ms), 610 (m), 473 (m), 460 cm^{-1} (m).

$\text{C}_3\text{ClF}_5\text{S}$ (198.6) Ber. C 18.15 Cl 17.86 F 47.84 S 16.15

Gef. C 18.34 Cl 17.43 F 47.56 S 16.00

1,1,2-Trifluor-2-(trifluormethylthio)ethylen (11c): Die ermittelten Daten stimmen mit denen in Lit.⁶⁾ überein.