

Darstellung und Eigenschaften (trifluormethylthio)-substituierter Carbonylverbindungen

Alois Haas* und Max Lieb

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bochum,
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 29. November 1977

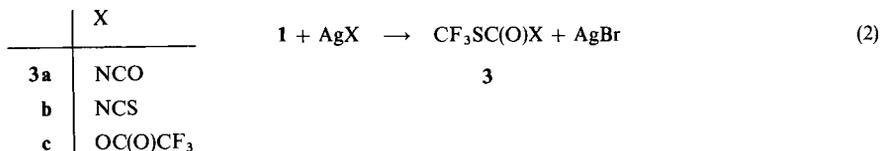
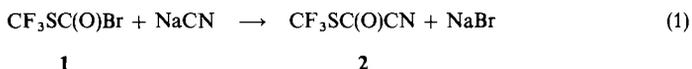
Durch Halogenaustausch mit BBr_3 läßt sich $\text{CF}_3\text{SC(O)F}$ in $\text{CF}_3\text{SC(O)Br}$ überführen. Dieses ist ein gutes Ausgangsreagenz zur Synthese von Verbindungen des Typs $\text{CF}_3\text{SC(O)X}$ ($\text{X} = \text{CN}$, NCO , NCS , OC(O)CF_3 , CF_3 , SeCF_3 und NH_2).

Preparation and Properties of (Trifluoromethylthio)-substituted Carbonyl Compounds

Halogene exchange reaction of $\text{CF}_3\text{SC(O)F}$ with BBr_3 leads to $\text{CF}_3\text{SC(O)Br}$, a good starting material for synthesizing compounds of the type $\text{CF}_3\text{SC(O)X}$ ($\text{X} = \text{CN}$, NCO , NCS , OC(O)CF_3 , CF_3 , SeCF_3 , and NH_2).

Mit der Synthese von $\text{CF}_3\text{SC(O)X}$ ($\text{X} = \text{F}$, Cl)^{1,2)} sind erstmalig Halogenide der hypothetischen (Trifluormethylthio)ameisensäure synthetisiert worden. Beide Produkte erwiesen sich als reaktionsträge und eigneten sich nur schlecht für weitere Synthesen. Durch einen Fluor-Brom-Austausch mit BBr_3 ³⁾ läßt sich $\text{CF}_3\text{SC(O)F}$ in (Trifluormethylthio)formylbromid (**1**) überführen, das infolge einer geringen C–Br-Bindungsenergie eine Reihe von Kondensationsreaktionen zeigt.

Bei längerem Stehenlassen an Tageslicht zersetzt sich **1** unter Bromabscheidung. Mit Metallpseudohalogeniden reagiert es in meist recht guten Ausbeuten. So bildet sich (Trifluormethylthio)formylcyanid (**2**) bei der Reaktion von **1** mit NaCN in wasserfreiem Aceton (1). Mit Silberpseudohalogeniden reagiert **1** gemäß (2).



¹⁾ A. Haas, H. Reinke und J. Sommerhoff, *Angew. Chem.* **82**, 484 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 466 (1970).

²⁾ A. Haas, W. Klug, J. Helmbrecht, B. Koch, H. Reinke und J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **3**, 1 (1973/74).

³⁾ M. F. Lappert und B. Prokai, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 129.

sowie nicht umgesetztes $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{F}$ bei -90°C in einer Vakuumapparatur abdestilliert. Der Rückstand besteht aus reinem $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{Br}$. Ausb. 20.3 g (86%, bezogen auf $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{F}$), Sdp. 83.8°C . – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 43.0$ (s). – IR: 1805 (vs), 1189 (vs), 1113 (vs), 818 (m), 796 (vs), 758 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_2\text{BrF}_3\text{OS}$ (208.9) Ber. C 11.49 S 15.34 Br 38.23 Gef. C 11.43 S 15.20 Br 38.40

(*Trifluormethylthio*)formylcyanid (**2**): In einem 100-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr, werden 3.0 g (61.2 mmol) getrocknetes NaCN und eine Mikrospatelspitze NaI in 50 ml wasserfreiem Aceton suspendiert. 5.0 g (23.9 mmol) **1** werden langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch sodann 20 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Die Isolierung der reinen Verbindung erfolgt durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle (-80°C , -196°C) in einer Vakuumapparatur, wobei das $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{CN}$ in der auf -80°C gekühlten Falle zurückbleibt. Ausb. 0.60 g (16%, bezogen auf **1**), Sdp. $15^\circ\text{C}/74$ Torr. – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 44.6$ (s). – IR: 2218 (m), 1773 (s), 1190 (vs), 1125 (vs), 740 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{F}_3\text{NOS}$ (155.1) Ber. C 23.22 N 9.03 S 20.64 Gef. C 23.45 N 8.79 S 20.97

(*Trifluormethylthio*)formyl-isocyanat (**3a**) und -isothiocyanat (**3b**): 5.0 g (23.9 mmol) **1** werden mit den stöchiometrischen Mengen AgNCO bzw. AgSCN 4 d auf 80°C erhitzt. Während dieser Zeit wird das Reaktionsgefäß wiederholt durchgeschüttelt. Nach Öffnen des Cariusrohres destilliert man die flüchtigen Produkte in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle und reinigt durch fraktionierte Kondensation wie bei **2** angegeben. Dabei wird **3a** bei -80°C , **3b** bei -50°C zurückgehalten.

3a: Ausb. 1.5 g (36%, bezogen auf **1**), Sdp. $20^\circ\text{C}/26$ Torr. – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 46.3$ (s). – IR: 2275 (m), 1802 (s), 1188 (vs), 1100 (vs), 762 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ (171.1) Ber. C 21.10 N 9.35 S 18.71 Gef. C 21.31 N 9.25 S 18.62

3b: Ausb. 2.2 g (46%, bezogen auf **1**), Sdp. $42^\circ\text{C}/40$ Torr. – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 41.8$ (s). – IR: 1948 (s), 1768 (s), 1190 (vs), 1092 (vs), 833 (m), 763 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{F}_3\text{NOS}_2$ (187.2) Ber. C 19.75 S 34.22 N 7.49 Gef. C 19.46 S 34.51 N 7.35

(*Trifluormethylthio*)formyl-trifluoacetat (**3c**): 6.7 g (32 mmol) **1** werden mit 8.0 g (39 mmol) AgO_2CCF_3 im Verlauf von 10 h von -60°C auf Raumtemp. aufgetaut und anschließend noch kurzfristig auf 50°C erhitzt. Nach Öffnen des Cariusrohres werden die flüchtigen Produkte in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und, wie bei **2** angegeben, durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Dabei wird **3c** bei -70°C zurückgehalten. Ausb. 5.6 g (73%, bezogen auf **1**), Sdp. 55°C . – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 40.7$ (s), $\delta(\text{CF}_3) = 75$ (s). – IR: 1878 (s), 1818 (s), 1332 (m), 1255 (vs), 1196 (vs), 1141 (m), 1122 (vs), 1055 (vs), 930 (s), 750 (m), 667 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$ (242.1) Ber. C 19.83 S 13.22 Gef. C 19.76 S 13.27

Trifluorthioessigsäure-S-trifluormethylester (**4**): 3.0 g (12.4 mmol) **3c** werden 3 d auf 150°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und das entstandene CO_2 bei einer Badtemp. von -80°C durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle abgetrennt. Ausb. 2.2 g (62%), Sdp. 35°C (Lit.⁴⁾ $24-26^\circ\text{C}$. – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 31.4$ (s), $\delta(\text{CF}_3) = 75.6$ (s). – IR: 1868 (s), 1248 (vs), 1198 (vs), 1115 (vs), 1076 (vs), 772 (m), 748 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{F}_6\text{OS}$ (198.4) Ber. C 18.18 S 16.16 Gef. C 18.26 S 16.04

S,S-Bis(trifluormethyl)thioselenocarbonat (**5**): 6.2 g (29.9 mmol) **1** werden auf 15 g (31.8 mmol) $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ kondensiert. Das Gemisch wird auf 130°C erhitzt und bei dieser Temp. 16 h intensiv gerührt. Das dabei entstandene, reine $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{SeCF}_3$ wird in eine mit flüssigem Stickstoff

gekühlte Falle i. Vak. destilliert. Ausb. 5.8 g (91%, bezogen auf **1**), Sdp. 108°C. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 39.1$ (s), $\delta(\text{CF}_3\text{Se}) = 31.8$ (s). — IR: 1765 (s), 1190 (vs), 1128 (s), 1104 (vs), 1077 (vs), 810 (m), 790 (s), 760 (m), 745 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{F}_6\text{OSse}$ (277.1) Ber. C 12.99 Gef. C 13.06

1-(Trifluormethylthio)formamid (**6**): In einen 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Intensivkühler (-80°C) mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr, werden ca. 15 ml getrocknetes Ammoniak einkondensiert. Bei -50°C werden 4.5 g (21.5 mmol) **1** langsam dazugetropt, wobei sofort ein weißer Feststoff ausfällt. Nach Abdampfen des überschüssigen NH_3 wird mit 50 ml wasserfreiem Dioxan extrahiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. fällt das $\text{CF}_3\text{SC(O)NH}_2$ als weißer bis gelber Feststoff an. Nach 2maliger Sublimation liegt es in weißen, hydrolyseempfindlichen Nadeln vor. Ausb. 0.50 g (16%, bezogen auf **1**), Schmp. 48°C (Zers.). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = 47$ (s). — IR: 3360 (s), 3314 (s), 3220 (s), 3190 (s), 1756 (vs), 1608 (s), 1186 (vs), 1105 (vs), 745 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{NOS}$ (145.1) Ber. C 16.55 H 1.37 N 9.65 S 22.07

Gef. C 16.37 H 1.51 N 9.82 S 21.94

[407/77]