

Notizen

Sulfenylaziridine

Walter Blutbus und Rüdiger Mews*

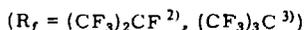
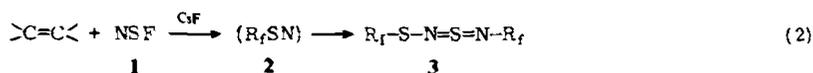
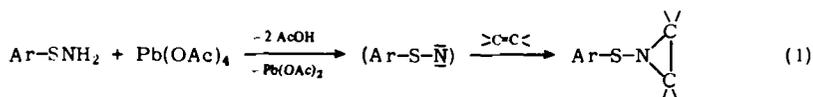
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. Oktober 1980

Sulfenylaziridines

By irradiation of thiazyl fluoride (1) and hexafluoropropene the sulfenylaziridines 6 and 7 are prepared in 28 and 12% yield, respectively.

Vor kurzem berichteten *Atkinson* und *Judkins* über die Synthese von Sulfenylaziridinen¹⁾ [Gl. (1)]. Durch Oxidation von Sulfenylaminen bilden sich intermediär Arylsulfenylnitrene, die mit Hilfe von Alkenen unter Aziridin-Bildung abgefangen werden können.



Das Thiazylfuorid $\text{N}=\text{S}-\text{F}$ (1) läßt sich formal als Fluorsulfenyl-nitren auffassen, Nitrenreaktionen sind jedoch bisher nicht bekannt. Wir haben vor kurzem die thermische Umsetzung von 1 mit Perfluoralkenen in Gegenwart von CsF beschrieben [Gl. (2)]. Die als Zwischenprodukte formulierten *S*-(Perfluoralkyl)thiazene sind unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil, die Bildung der Sulfenylschwefeldiimide läßt sich über einen Nitrenmechanismus erklären²⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Bestrahlung von 1 mit Hexafluorpropen in Quarzbomben unter Druck beobachtet man die Bildung von Sulfenylaziridinen [Gl. (3)].

Ob bei der Bildung von 6 die Addition von 1 an die $\text{>C}=\text{C}<$ -Doppelbindung der Primärschritt der Reaktion ist, gefolgt von einem Einschub von 1 in die $\text{S}-\text{F}$ -Bindung, oder ob 1 zunächst zu 5 dimerisiert, konnte nicht geklärt werden. Nach den in Gleichung (1) und (2) beschriebenen Umsetzungen würde man für 5 Nitrenreaktionen erwarten. 7 ist als Folgeprodukt anzusehen.

6 und 7 sind gelbe, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten; während 7 bei Raumtemperatur stabil ist, zersetzt sich 6 unter Vakuum langsam in die Ausgangsverbindungen.

Chem. Ber. 114, 1539–1541 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009–2940/81/0404–1539 \$ 02.50/0

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, den Farbwerken Hoechst für die Bereitstellung von Hexafluorpropen.

Experimenteller Teil

1 wurde nach Literaturvorschrift dargestellt⁸⁾. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 bzw. 180. – ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker E 60, CFCl₃ int. Standard. – ¹³C-NMR-Spektrum: Bruker HFX 90, TMS ext. Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller.

N-(2,2,3-Trifluor-3-(trifluormethyl)-1-aziridinylsulfenyl)schwefeldifluorimid (6) und *N*-(Heptafluorisopropyl)-*N'*-(2,2,3-trifluor-3-(trifluormethyl)-1-aziridinylsulfenyl)schwefeldiimid (7): 14 g (0.214 mol) 1 und 20 g (0.133 mol) Hexafluorpropen werden in eine 100-ml-Quarzbombe kondensiert, die Bombe wird abgeschmolzen und 12 h bei Raumtemp. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Fraktionierung der Reaktionsmischung i. Ölpumpenvak. (–95 °C, –196 °C) ergibt in der –95 °C-Falle 15 g eines Produktgemisches, das gaschromatographisch getrennt wurde (Perkin-Elmer F 21, Säule: 10% Fluorolube auf Chromosorb W). Ausb. 8.4 g 6 (28%, bez. auf eingesetztes 1) und 5.55 g 7 (12%, bez. auf eingesetztes 1).

6: Sdp. 96 °C/748 Torr. – MS (70 eV): *m/e* = 280 (10%, M⁺); 242 (4.3, M – 2 F⁺); 230 (47, M – CF₂⁺); 76 (100, CFCFN⁺). – IR (Gas, KBr-Platten): 1470 s, 1345 s, 1285 s, 1240 vs, 1220 vs, 1200 s, 1180 s, 1130 s, 1050 s, 970 w, 840 w, 730 vs, 660 cm⁻¹ s. – ¹³C-NMR: δ_{CF₃(1)} 120.4; δ_{CF₂(4)} 83.0; δ_{CF₂(2,3)} 103.1; ¹J_{C-F(1)} 276; ¹J_{C-F(4)} 287; ¹J_{C-F(2)/F(3)} 300/322; ²J_{CF₃-F(4)} 41; ²J_{CF-F(2)/F(3)} 17/20; ²J_{CF₂-F(4)} 41; ³J_{CF₃-F(2)/F(3)} 2.5/4; ²J_{CF-F(1)} 44; ³J_{CF₂-F(1)} 2 Hz.

C₃F₈N₂S₂ (280.1) Ber. C 12.86 F 54.24 N 9.99 S 22.89
Gef. C 12.9 F 54.5 N 9.94 S 22.9

7: Sdp. 108 °C/720 Torr (Zers.). – MS (70 eV): *m/e* = 425 (11.2%, M⁺); 375 (7.4, M – CF₂⁺); 76 (97, CFCFN⁺); 46 (100, NS⁺). – IR (Gas): 1465 s, 1340 s, 1290 m, 1250 vs, 1220 vs, 1200 s, 1180 s, 1150 s, 1125 s, 1100 s, 1045 s, 985 w, 730 s, 650 cm⁻¹ w.

C₆F₁₃N₃S₂ (425.1) Ber. C 16.95 F 58.0 N 9.88 S 15.08
Gef. C 17.0 F 58.0 N 9.92 S 15.3

- 1) R. S. Atkinson und B. D. Judkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 832, 833.
- 2) W. Bludbus, R. Mews, O. Glemser und G. G. Alange, Isr. J. Chem. 17, 137 (1978).
- 3) A. Waterfeld, W. Bludbus, R. Mews und O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 268 (1980).
- 4) Herrn Dr. J. Stahl danken wir für hilfreiche Diskussionen der NMR-Spektren.
- 5) C. S. Cleaver und C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 87, 3716 (1965).
- 6) R. E. Banks und G. J. Moore, J. Chem. Soc. C 1966, 2304.
- 7) K. W. Jolley, C. H. Sutcliffe und K. L. Williamson, Spectrochim. Acta, Part A 30, 1455 (1974).
- 8) O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969).

[331/80]