

Kettenverlängerung bei Tetrafluor-1,2-ethandisulfonyldichlorid durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid

Herbert W. Roesky* und Alfred Thiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 18. Oktober 1983

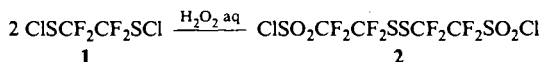
Chain Lengthening of Tetrafluoro-1,2-ethanedisulfonyl Dichloride by the Reaction with Hydrogen Peroxide

The reaction of the title compound $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ (**1**) with aqueous H_2O_2 results in the formation of $\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SSCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (**2**), which is characterized on the basis of ^{19}F NMR, mass, IR, and Raman spectroscopy.

Die Trifluormethylsulfonyl-Gruppe, CF_3SO_2 , ist eine der am stärksten elektronenanziehenden Gruppen überhaupt und hat in der präparativen Chemie mannigfaltige Verwendung gefunden. Das Ziel unserer Untersuchungen bestand darin, perfluorierte Verbindungen mit zwei Sulfonylsäuregruppen zu synthetisieren. Als Ausgangsverbindung sollte $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ (**1**) dienen, das aus Tetrafluorethylen und Schwefel mit nachfolgender Chlorierung zugänglich ist¹⁾.

CCl_3SCl läßt sich mit 90proz. Wasserstoffperoxidlösung in befriedigender Ausbeute zu $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ oxidieren²⁾. Die entsprechende Umsetzung mit CF_3SCl ergibt ein schwer trennbares Gemisch des Sulfonylchlorids, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, und des Disulfids, CF_3SSCF_3 ³⁾.

Bei der Oxidation von **1** mit 30proz. Wasserstoffperoxidlösung erhielten wir 2,2'-Dithiobis(tetrafluorethansulfonylchlorid) (**2**).



Die bei CF_3SCl beobachteten alternativen Reaktionsmöglichkeiten, Oxidation zu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und Kopplung unter Bildung der Disulfanbrücke, führen bei **1** zum Reaktionsprodukt **2**, welches die Merkmale beider Reaktionen aufweist. Wir nehmen an, daß sich zunächst $\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ bildet. Dieses koppelt reduktiv zu **2** oder reagiert mit **1** zu $\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SSCF}_2\text{CF}_2\text{SSCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ und höheren Disulfanen. Durch die stark elektronenanziehenden Gruppen ist in **1** nur ein Schwefelatom mit wäßriger H_2O_2 -Lösung oxidierbar. **2** ist destillativ von länger-kettigen Bestandteilen des Produktgemisches gut abtrennbar, während die Verbindungen mit höheren Molmassen wie $(\text{CF}_2)_6\text{S}_6\text{Cl}_2$ und $(\text{CF}_2)_6\text{S}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ lediglich massenspektrometrisch im Destillationsrückstand nachgewiesen werden konnten.

Charakterisierung

Die SS-Valenzschwingung von **2** wird im IR-Spektrum erwartungsgemäß mit schwacher Intensität bei 383 cm^{-1} gefunden. Sie besitzt im Raman-Spektrum hohe Intensität (387 cm^{-1}) und kann als charakteristisch angesehen werden, da die Kopplung mit anderen Schwingungen im all-

gemeinen gering ist. Die SS-Valenzschwingungsfrequenzen⁴⁾ der Sulfane X₂S_n werden zwischen 440 und 510 cm⁻¹ beobachtet, während sie in S₂F₁₀ infolge starker Kopplung auf 247 cm⁻¹ heruntergeht⁵⁾. Die antisymmetrischen SO-Valenzschwingungen werden in **2** bei 1440 beobachtet und die symmetrischen bei 1245 cm⁻¹. Die starke Absorption bei 1200 cm⁻¹ wird versuchsweise den CF-Valenzschwingungen zugeordnet. Im FI-Massenspektrum wird das Molekül-Ion bei $m/z = 461$ gefunden. Die Signale zeigen jeweils die für zwei Chloratome zu erwartende Isotopenverteilung. Im EI-Massenspektrum findet man das Molekül-Ion bei $m/z = 461$ mit 14% rel. Intensität, während SO₂ mit 100% auftritt.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden die erwarteten zwei Signale gefunden. Wir ordnen das Singulett bei $\delta = -85.0$ den Fluoratomen der F₂CS-Gruppe und das bei höherer Resonanz (-100.0 ppm) den Fluoratomen zu, die der SO₂-Gruppe benachbart gebunden sind.

Diese Arbeit wurde durch das *Land Niedersachsen* unterstützt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (als Film): Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. – ¹⁹F-NMR: Varian EM 360 L (externer Standard C₆F₆). – Massenspektren: Varian CH 5. – Raman-Spektren: SPEX Spectrometer NYHED Argon Laser. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen; Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

2,2'-Dithiobis(tetrafluorethansulfonylchlorid) (2): Zur Lösung von 9.6 g (40.9 mmol) **1** in 40 ml Eisessig werden unter Rühren bei Eiskühlung 40 ml 30proz. H₂O₂-Lösung getropft (10 min). Anschließend werden die Produkte mit 40 ml CCl₄ extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert, wobei **2** als farblose Flüssigkeit übergeht, Sdp. 86°C/0.1 Torr. Ausb. 2.7 g (15%), $n_D^{21} = 1.456$. – IR: 1440 sst, 1245 st, 1200 sst, 1150 sst, 1060 m, 1024 st, 900 st, 810 st, 615 st, 565 sst cm⁻¹. – Raman: 691 s, 549 s, 427 ss, 387 sst, 302 s, 282 ss, 183 s cm⁻¹. – MS (70 eV, EI): $m/z = 461$ (14%, M⁺), 397 (7, M⁺ – SO₂), 333 (3, M⁺ – 2 SO₂), 64 (100, SO₂) und weitere Bruchstücke. – MS (FI): $m/z = 461$ (100%, M⁺), 397 (11, M⁺ – SO₂), 333 (9, M⁺ – 2 SO₂). – ¹⁹F-NMR (CHCl₃): $\delta = -85.0$ (s), -100.0 (s).

C₄Cl₂F₈O₄S₄ (463.2) Ber. C 10.39 Cl 15.32 S 27.75 Gef. C 10.4 Cl 15.2 S 28.7

¹⁾ E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. G. Krespan), US-Pat. 3099688 (30. Juli 1963) [Chem. Abstr. **60**, 1597 (1964)].

²⁾ U. Schöllkopf und P. Hilbert, Liebigs Ann. Chem. **516**, 1061 (1973).

³⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1955**, 2901.

⁴⁾ H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1966.

⁵⁾ R. E. Dodd, L. A. Woodward und H. L. Roberts, Trans. Faraday Soc. **53**, 1545 (1957).