

Darstellung und Eigenschaften von Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-S-oxiden und des Bis(trifluormethyl)sulfins

Andreas Elsäßer^a, Wolfgang Sundermeyer^{*a} und David S. Stephenson^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und

Institut für Organische Chemie der Universität München^b,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 23. Dezember 1983

Durch Oxidation des 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietans (**1**) erhält man dessen S-Oxide **2–6**. Auf gleiche Weise gelingt die Oxidation des 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)thiirans (**8**) zum Episulfoxid **12**, nicht jedoch zum Episulfon **14**. Die Pyrolysen von **2**, **3**, **5** und **6** wurden untersucht, wobei als erster Vertreter der Perfluoralkylsulfine das Bis(trifluormethyl)sulfon (**7**) sowie das Sulfonylfluorid **13** als Isomerisierungsprodukt des Bis(trifluormethyl)sulfens (**9**) isoliert wurden. **7** entsteht auch durch Ringöffnung aus **3** mit Basen bzw. bei der Oxidation des Hexafluor-thioacetons (**11**). Die Solvolyse von **5** und **6** liefert unter Ringöffnung die Sulfone **16** und **17**.

Synthesis and Properties of Tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithietane S-Oxides and Bis(trifluoromethyl)sulfone

The corresponding S-oxides **2–6** could be obtained by oxidation of 2,2,4,4-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithietane (**1**). Similar oxidation of 2,2,4,4-tetrakis(trifluoromethyl)thiirane (**8**) yields the episulfoxide **12**, but not the episulfone **14**. Pyrolysis of **2**, **3**, **5**, and **6** have been investigated and bis(trifluoromethyl)sulfone (**7**) could be isolated as the first member of perfluoroalkylsulfines as well as the sulfonylfluoride **13** being the product of isomerization of bis(trifluoromethyl)sulfene (**9**). **7** could also be obtained by ring opening from **3** with bases and by oxidation of hexafluorothioacetone (**11**), respectively. Solvolytic ring opening in **5** and **6** yields the sulfones **16** and **17**.

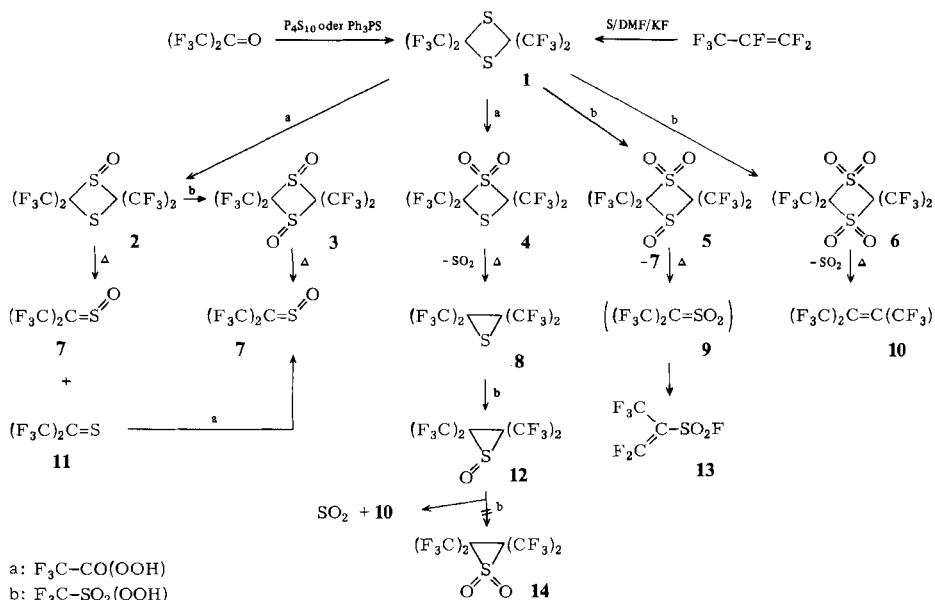
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung kleiner reaktiver Moleküle interessiert uns der Einfluß verschiedener Substituenten R in Sulfinen, $R_2C=S=O$, und Sulfenen, $R_2C=SO_2$, auf deren Stabilisierung bzw. Reaktivität^{1,2}. Es gelang nun, über den Weg der symmetrischen Spaltung entsprechender 1,3-Dithietan-S-oxide das Bis(trifluormethyl)sulfon (**7**) als ersten Vertreter der Perfluoralkylsulfine zu synthetisieren. Über dessen Darstellung aus linearen Vorprodukten wird später berichtet.

Auf zwei neuen Wegen konnte das Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**1**) mit guter Ausbeute als Ausgangsprodukt erhalten werden, nämlich aus Hexafluoraceton mit P_4S_{10} bzw. Ph_3PS . Der bislang günstigste Zugang zu **1** wurde erst kürzlich bekannt^{3,4} und stellt eine Verbesserung gegenüber älteren Methoden^{5,6} dar.

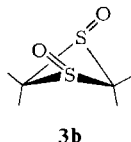
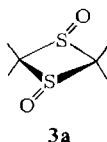
Oxidationen

Während das 1,1-Dioxid **4** bereits früher durch Oxidation von **1** mit CrO_3/HNO_3 erhalten wurde⁷, konnten wir nunmehr auch die verschiedenen partiell bzw. vollständig

oxidierten Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-S-oxide **2**, **3**, **5** und **6** durch Oxidation mit den Persäuren $\text{CF}_3\text{CO}(\text{OOH})$ bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_2(\text{OOH})$ ²⁾ synthetisieren und charakterisieren. Andere Oxidationsmittel zeigten entweder keine Reaktion mit **1** (Peressigsäure, *m*-Chlorperbenzoesäure) oder führten zu wesentlich schlechteren Ausbeuten der S-Oxide ($\text{KMnO}_4/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow$ **4**; Mn_2O_7 bzw. $\text{H}_2\text{SO}_5 \rightarrow$ **6**).



Die Verbindungen **1**, **4** und **6** zeigen im ^{19}F -NMR-Spektrum Singulets, die auf eine planare Struktur hinweisen und die bei **1** auch durch Analyse der IR- und Ramanspektren gesichert ist⁸⁾. Bei den Oxiden **2** und **5** beobachtet man jeweils zwei Multipletts, die nur mit einer gewinkelten Struktur des Ringgerüsts in Einklang zu bringen sind. Das S-Oxid **3** schließlich fällt bei der Synthese als ca. 1:1-Gemisch eines planaren *trans*-Isomeren **3a** und eines gewinkelten *cis*-Isomeren **3b** an (^{19}F -NMR-Spektren und GC).



Das *cis*-Isomere **3b** entsteht durch elektrophilen Angriff am Sulfid-Schwefelatom des ebenfalls gewinkelten **2** von der *cis*-Seite her (Behinderung durch die CF_3 -Gruppen auf der *trans*-Seite). Da im Falle des Tetrafluor-1,3-dithietans unter denselben Synthesebedingungen nur das *trans*-Isomere entsteht²⁾, scheint **3b** das kinetisch begünstigte Produkt zu sein. Allerdings gelang es nicht, **3b** durch Erhitzen (siedendes CCl_4 , 48 h) in **3a**

umzuwandeln, was auf eine hohe Isomerisierungsenergie hinweist. – Das tetraoxidierte Produkt **6** wurde bereits in einer Patentschrift⁹⁾ ohne spektroskopische Charakterisierung erwähnt, in einer späteren Veröffentlichung jedoch nur als eine instabile Zwischenstufe bezeichnet¹⁰⁾.

Das durch Pyrolyse von **4** erhaltliche Thiiran **8**¹¹⁾ konnte mit $\text{CF}_3\text{SO}_2(\text{OOH})$ ebenfalls oxidiert werden. Als farblose Flüssigkeit fällt dabei Tetrakis(trifluormethyl)-thiiran-*S*-oxid (**12**) an, das sich beim Aufbewahren bei Raumtemperatur langsam unter Schwefelabscheidung zu Perfluor-2,3-dimethyl-2-buten (**10**) zersetzt (5–10%/d).

Die Weiteroxidation von **12** zum Thiiran-*S,S*-dioxid (**14**) gelang uns nicht. Es konnte stets nur **10** isoliert werden, obwohl das Episulfon **14** bereits als eine angeblich stabile Substanz erwähnt wurde¹⁰⁾.

Analog der Oxidation von Thiophosgen zum Dichlormethylensulfoxid¹²⁾ gelang uns auch die Oxidation des Hexafluor-thioacetons (**11**) mit Trifluorperessigsäure zum Sulfin **7**. Die Ausbeute ist jedoch sehr schlecht (10%), da **11** unter den Reaktionsbedingungen vor allem zu **1** dimerisierte.

Pyrolysen

Durch Pyrolyse der entsprechenden 1,3-Dithietan-*S*-oxide konnten wir bereits $\text{Cl}_2\text{C}=\text{SO}$ darstellen bzw. die Existenz von $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}$ nachweisen²⁾. Auch bei den Verbindungen **1**, **2**, **3** und **5** ist die symmetrische Spaltung die vornehmliche Reaktion. Sie führt im Falle von **3** zur quantitativen Bildung von Bis(trifluormethyl)methylensulfoxid (**7**), einer stabilen, reaktiven Flüssigkeit¹³⁾. Diese entsteht auch aus **2** neben Hexafluor-thioacetone (**11**).

Ebenso wie die Pyrolyse von **4**, die zum Thiiran **8** führt¹¹⁾, wird das Tetraoxid **6** hauptsächlich unter SO_2 -Eliminierung zum Perfluor-2,3-dimethyl-2-buten (**10**) gespalten. Als Nebenprodukt entsteht **13**, das auch neben **7** bei der Spaltung von **5** entsteht. Das Auftreten von **13** führen wir auf die Isomerisierung eines intermediär entstehenden Bis(trifluormethyl)sulfens (**9**) zurück, analog den Umlagerungen von Fluorketenen zu α,β -ungesättigten Carbonylfluoriden^{14,15)}. Bei fast allen Pyrolysen konnte in Spuren auch Hexafluoracetone nachgewiesen werden, das ein Zerfallsprodukt von **7** bzw. **9** sein dürfte¹⁶⁾.

Bei der thermischen Behandlung von **6** bei 200 °C wurden nach 6 Stunden neben den oben genannten Zersetzungsprodukten noch 90% der Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Dies widerspricht einem postulierten Mechanismus¹⁰⁾, wonach bei der Pyrolyse eines Bis(trifluormethyl)keten- SO_3 -Adduktes bei 200 °C **6** nur als instabiles Zwischenprodukt auftreten und sich über das ebenfalls instabile Sulfen **9** in dessen cyclisches Trimeres umlagern soll.

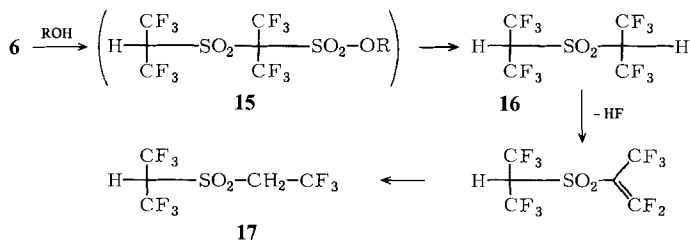
Solvolysereaktionen

Während sich das Disulfoxid **3** in chlorierten Kohlenwasserstoffen zwar schlecht, aber unverändert löst, reagiert es bereits mit schwach basischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton unter sofortiger Spaltung zum Sulfin **7** (Nachweis durch ¹⁹F-NMR-Spektrum und Gaschromatographie). Starke Basen wie DMF oder DMSO wirken ebenso, jedoch treten noch nicht näher untersuchte Folgereaktionen von **7** mit die-

sen Lösungsmitteln auf. Mit THF dauert die Spaltung von **3** bei Raumtemperatur mehrere Tage. Zusatz von Säure bewirkt keine Umkehrung der Reaktion. Die Lage der ^{19}F -NMR-Signale des Sulphins zeigt eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit von der Basizität des Lösungsmittels (vgl. exp. Teil).

Die anderen Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-S-oxide **2**, **4**, **5** und **6** reagieren mit wasserfreiem Acetonitril oder Aceton auch in der Wärme nicht. Die Lösungen von **5** und **6** in THF erstarren im Laufe mehrerer Wochen bei Raumtemperatur zu elastischen, polymeren Massen. Mit Triethylamin setzen sich **5** und **6** stark exotherm zu einem roten, viskosen Öl um.

Mit Wasser oder Methanol reagieren Lösungen von **5** bzw. **6** in Acetonitril oder Aceton sofort zum offenkettigen Sulfon **16**. Einen Hinweis auf die sich vermutlich intermediär bildende Sulfosulfonsäure **15** bzw. -sulfinsäure oder deren Ester konnten wir selbst bei deutlichem Unterschub von Wasser bzw. Methanol nicht erbringen. Mit überschüssigem, siedendem Methanol reagiert **6** zum Sulfon **17**, was sich gemäß Lit.¹⁷⁾ erklären läßt.



In stark saurer, wäßriger Lösung ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) werden **5** und besonders **6** nur sehr langsam zu **16** hydrolysiert.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen, Herrn Dr. M. Eschwey für die Hilfe bei Pyrolysen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP Reaktive Moleküle), der Fonds der Chemischen Industrie und die Alcoa Foundation stellten Sachmittel, die Firmen BASF AG, Bayer AG, Hoechst AG, Peroxid-Chemie und Daikin Kogyo Co., Ltd., Osaka (Japan), Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: C-60 HL Jeol, CFCl_3 externer Standard, δ (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT und 7070 VG. – Gaschromatographen: Perkin-Elmer F 20 H, F 21 H und APG 402 Dr. Hupe Apparatebau. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Schmelzpunkte und Siedepunkte unkorrigiert. – Die Glasgeräte für die Oxidationsreaktionen wurden mit konz. Schwefelsäure vorbehandelt.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**1**): a) In einen 300-ml-Stahlautoklaven werden zu 88,9 g (0,2 mol) P_4S_{10} 31,2 g (0,2 mol) Hexafluoracetone kondensiert. Man schüttelt 24 h bei 120°C und kondensiert dann die Produkte in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle, die eine Spatelspitze Triphenylphosphan enthält. Man läßt langsam auf Raumtemp. auftauen und destilliert. Sdp. $110\text{--}111^\circ\text{C}$, Ausb. 22 g (60%).

b) Eine Mischung aus 49.1 g (0.16 mol) Triphenylphosphansulfid und 26.6 g (0.16 mol) Hexafluoracetone wird in einem 300-ml-Stahlautoklaven 12 h bei 120°C geschüttelt. Man kondensiert in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle und destilliert den Falleninhalte. Sdp. 110 bis 111°C, Ausb. 25.6 g (84%).

Trifluorperessigsäure (a): 3.6 g 85proz. Wasserstoffperoxid (0.09 mol H₂O₂) werden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung langsam zu 29.4 g Trifluoressigsäure (0.14 mol) zuge- tropft. Man erhält so eine Lösung von Trifluorperessigsäure (0.09 mol) in Trifluoressigsäure, die als solche verwendet wird.

Trifluormethanpersulfonsäure (b): 4.7 g 85proz. Wasserstoffperoxid (0.117 mol H₂O₂) werden bei ca. 30°C unter heftigem Rühren im Laufe mehrerer Stunden (Zweiphasensystem) zu 50 g (0.177 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zuge- tropft. Man erhält so eine Lösung von Trifluormethanpersulfonsäure (0.117 mol) in Trifluormethansulfonsäure, die so verwendet wird.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1-oxid (2): Zu Trifluorperessigsäure (s. o.) tropft man unter Eiskühlung 29.1 g (0.08 mol) **1** und rührt 1 d bei Raumtemp.; dann tropft man noch einmal dieselbe Menge Trifluorperessigsäure unter Eiskühlung zu und rührt wiederum 1 d bei Raumtemp. Man gießt auf Eis, trennt die schwerere organische Phase im Scheidetrichter ab, wäscht mit Wasser und trocknet mit Silicagel. Die Destillation über eine Mikrodrehbandkolonne liefert: 7.2 g **1** bei 58°C/125 Torr, sowie 9.5 g **2** (Ausb. 42%) bei 81°C/125 Torr. Da das so gewonnene Produkt noch bis zu 6% gelöstes Dioxid (**4**) enthalten kann, wird die analysenreine Substanz durch präparative Gaschromatographie isoliert: FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80–100 mesh, Trägergasstrom 200 ml N₂/min, Säulenofentemperatur 110°C, Glassäule: Länge 8 m, Ø 7 mm. – IR (Gas): 1200–1300 vs, 952 s, 925 s, 745 s, 710 cm⁻¹ s. – ¹⁹F-NMR: A₃A'₃B₃B'₃-System (δ_A = -64.27, δ_B = -69.28, J_{AA'} = 11.760 Hz, J_{AB} = 10.204 Hz, J_{AB'} = -0.11 Hz, J_{BB'} = 5.297 Hz). – MS (70 eV): m/e = 380 (M⁺, 8%), 311 (9), 295 (1), 198 (2), 182 (27), 163 (35), 113 (100), 69 (28), 63 (12).

C₆F₁₂O₂S₂ (380.1) Ber. C 18.95 F 59.97 S 16.87 Gef. C 19.07 F 59.8 S 16.78

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,3-dioxid (3): Zu Trifluormethanpersulfonsäure (s. o.) werden 19 g (0.05 mol) **2** bei -5°C zuge- tropft und 3 d bei dieser Temp. gerührt. Man gießt auf Eis, filtriert den Niederschlag ab, trocknet über P₄O₁₀ und kristallisiert aus CHCl₃ um. Ausb. 6 g (30%). Spektroskopische Daten des Isomerengemisches (**3a** und **3b**). – IR (KBr): 1200–1320 vs, 1129 s, 975 vs, 824 w, 742 m, 719 s, 413 s, 400 cm⁻¹ m. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): *trans*-Isomeres (**3a**): δ = -59.3 (s); *cis*-Isomeres (**3b**): A₃A'₃B₃B'₃-System (δ_A = -52.84, δ_B = -63.90, J_{AA'} = 12.26 Hz, J_{AB} = 9.2 Hz, J_{AB'} = -0.2 Hz, J_{BB'} = 7.21 Hz). – MS (70 eV): m/e = 396 (M⁺, 6%), 198 (13), 182 (13), 179 (38), 131 (55), 113 (67), 93 (22), 69 (100), 67 (58), 48 (88), 32 (60), 31 (18), 28 (29).

C₆F₁₂O₂S₂ (396.1) Ber. C 18.18 F 57.57 S 16.16 Gef. C 18.24 F 57.2 S 16.13

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1-dioxid (4): 7.28 g (0.02 mol) **1** werden bei der Trifluorperessigsäurearstellung (s. o.) mit dem Trifluoressigsäureanhydrid vorgelegt. Nach beendeter Persäurebildung rührt man noch 3 d bei 30°C. Man gießt auf Eis, filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn über P₄O₁₀. Ausb. 4.35 g (55%); Schmp. 35°C.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid (5): Trifluormethanpersulfonsäure (s. o.) und 10.9 g (0.03 mol) **1** werden 2 d bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung wie bei **3** liefert 5.8 g (47%); Schmp. 50°C. – IR (KBr): 1420 vs, 1150–1300 vs, 973 vs, 827 m, 751 m, 719 vs, 581 s, 558 s, 504 s, 429 vs, 388 cm⁻¹ s. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): A₃A'₃B₃B'₃-System (δ_A = -56.56, δ_B = 60.7, J_{AA'} = 7.34 Hz, J_{AB} = 10.14 Hz, J_{AB'} = -0.02 Hz, J_{BB'} = 6.81 Hz). – MS

(70 eV): $m/e = 412$ (M^+ , 5%), 214 (37), 198 (10), 195 (61), 182 (17), 179 (29), 131 (18), 113 (36), 69 (100), 67 (47), 48 (39), 32 (26).

$C_6F_{12}O_3S_2$ (412.1) Ber. C 17.48 F 55.34 S 15.56 Gef. C 17.65 F 54.8 S 15.58

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6): Bei der Trifluormethanpersulfonsäurearstellung (s. o.) werden 5.46 g (15 mmol) **1** zusammen mit dem Anhydrid vorgelegt (Verfahren wie bei **4** beschrieben). Nach beendeter Persäurebildung rührt man noch 2 d bei 30 °C weiter. Dann gießt man auf Eis, filtriert den farblosen Niederschlag ab und reinigt das Produkt durch Sublimation (40 °C/12 mbar). Ausb. 3.6 g (56%); Schmp. 79 °C. – IR (KBr): 1430 s, 1200–1300 vs, 970 s, 721 s, 592 s, 550 m, 497 s, 428 cm^{-1} m. – ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = -60.1$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 428$ (M^+ , 5%), 281 (2), 214 (100), 195 (100), 131 (18), 113 (21), 100 (29), 97 (22), 69 (90), 67 (64), 48 (42), 32 (12).

$C_6F_{12}O_4S_2$ (428.1) Ber. C 16.82 F 53.26 S 14.97 Gef. C 17.05 F 52.9 S 14.78

2,2,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)thiiran-1-oxid (12): Zu Trifluormethanpersulfonsäurelösung (s. o.) werden 9.96 g (0.03 mol) **8** zugetropft und 3 d bei 25 °C gerührt. Dann gießt man auf Eis, trennt die schwerere organische Phase im Scheidetrichter ab und trocknet über Silicagel. Da sich das Produkt beim Destillieren (Ölbad 60 °C) zersetzt, wird es durch präparative Gaschromatographie gereinigt: FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80–100 mesh, Trägerstrom 200 ml N_2 /min, Säulenofentemperatur 50 °C, Stahlsäule, Länge 2.7 m, \varnothing 18.7 mm. Ausb. 4.4 g (42.1%) einer im Reinzustand klaren Flüssigkeit. – IR (Gas): 1311 s, 1230–1270 vs, 1207 s, 1142 w, 1091 s, 818 m, 723 w, 704 cm^{-1} m. – ^{19}F -NMR: 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei $\delta = -55.5$ (m) und $\delta = -58.9$ (m). – MS (70 eV): $m/e = 329$ ($M^+ - 19$, 1%), 281 (48), 262 (14), 243 (28), 231 (16), 181 (36), 69 (100), 67 (24), 48 (48).

$C_6F_{12}OS$ (348.1) Ber. C 20.69 F 65.52 S 9.19 Gef. C 20.9 F 65.8 S 9.11

[Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid (7) durch Oxidation von 11: Zu 32.8 g (0.18 mol) **11**, gekühlt auf –30 °C, tropft man unter Rühren die doppelte Menge der nach obiger Vorschrift dargestellten Trifluorperessigsäure (a), gekühlt auf 0 °C, zu. Dabei entfärbt sich die anfangs tiefblaue Lösung rasch. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. auftauen, gießt auf Eis und trennt die organische Phase rasch ab. Nach Trocknen über Silicagel wird destilliert. – Ausb. 3.6 g **7** (10%) bei 58 °C und 25.9 g **1** bei 110–111 °C. Spektroskopische Daten von **7** s. u.

Pyrolysen: 1–2 g Substanz wurden bei 0.01 Torr durch ein 24 cm langes Quarzrohr, Innendurchmesser 0.4 cm, beheizte Zone 16 cm, sublimiert und das Pyrolysat in zwei nachgeschalteten, auf –196 °C gekühlten Fallen kondensiert. Die nach beendeter Pyrolyse beim Auftauen der Fallen auf Raumtemp. entweichenden Gase wurden IR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Die flüssigen Anteile wurden durch Umkondensieren im Ölpumpenvakuum vorgereinigt und ebenfalls gaschromatographisch sowie ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Pyrolyse von 2: 1.5 g (4 mmol) **2** werden vor Pyrolysebeginn auf –20 °C gekühlt und dann im Laufe von 2 h bei 480 °C pyrolysiert. Das tiefblaue Pyrolysat entfärbt sich beim langsamen Auftauen auf Raumtemp. Nach Umkondensieren erhält man 1.2 g einer nahezu farblosen Flüssigkeit, die ein ca. 2:1-Gemisch von **7** und **11** darstellt. Als gasförmige Produkte sind Hexafluoraceton und COF_2 in Spuren nachweisbar.

[Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid (7) durch Pyrolyse von 3: 1.98 g (5 mmol) **3** werden im Laufe von 3 h bei 450 °C Ofentemp. pyrolysiert. Neben Spuren von Hexafluoraceton und Schwefel erhält man durch Umkondensieren (s. o.) reines **7** (gemäß GC) als farblose Flüssigkeit, die unzersetzt destillierbar ist. Ausb. 1.74 g (88%); Sdp. 58 °C. – IR (Gas): 1316 (vCF) vs, 1295 sh, 1194 (vSO) vs, 1097 (vCS) s, 979 m, 710 w, 449 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR: $\delta = -61.4$ (q), $\delta = -62.7$ (q), $J_{FF} = 5.5$ Hz. – ^{19}F -NMR-Signale in verschiedenen Lösungsmitteln: in DMSO: –58.1/

– 59.5; in DMF: – 59.9/– 61.2; in THF: – 60.1/– 61.2; in Aceton: – 60.4/– 61.7; in Acetonitril: – 60.7/– 62.1; in Trifluoressigsäure: – 61.9/– 63.3. – MS (70 eV): $m/e = 198$ (M^+ , 100), 182 (4), 179 (38), 131 (46), 113 (28), 112 (18), 100 (15), 93 (28), 69 (76), 67 (70), 63 (18), 48 (52), 32 (28), 31 (22).

C_3F_6OS (198.1) Ber. C 18.18 F 57.57 S 16.16 Gef. C 18.07 F 57.3 S 16.27

1-(Difluormethylen)-2,2,2-trifluorethansulfonylfluorid (13) durch Pyrolyse von 5: 1.65 g (4 mmol) **5** werden im Laufe von 2 1/2 h bei 500 °C pyrolysiert. Als gasförmige Nebenprodukte werden gefunden: COS, COF₂ und Hexafluoraceton. Der flüssige Anteil des Pyrolysates (1.3 g) besteht aus einem ca. 50:50-Gemisch von **7** und **13**, das durch präparative Gaschromatographie getrennt wird: FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80–100 mesh, Trägergasstrom 150 ml N₂/min, Säulenofentemperatur 60 °C, Stahlsäule, Länge 2.7 m, Ø 18.7 mm. – Ausb. 0.5 g (58.4%). – IR (Gas): 1710 (vCC) vs, 1467 (v_{as} SO₂) vs, 1374 vs, 1282 m, 1238 s, 1187 (v_{sym} SO₂) s, 1072 w, 1010 m, 815 s, 621 cm⁻¹ m. – ¹⁹F-NMR (C₂Cl₄): 4 Signale im Verhältnis 3:1:1:1 bei $\delta = -60.0$ (Oktett, CF₃), $\delta = -53.3$ (m, CF₂), $\delta = -50.8$ (m, CF₂), $\delta = +69.8$ (m, SO₂F). – MS (70 eV): $m/e = 214$ (M^+ , 51%), 198 (2), 195 (19), 182 (5), 179 (6), 131 (6), 113 (14), 100 (13), 97 (21), 93 (12), 69 (100), 67 (57), 51 (5), 48 (13), 31 (16).

$C_3F_6O_2S$ (214.1) Ber. C 16.82 F 53.26 S 14.97 Gef. C 16.68 F 53.2 S 14.76

Pyrolyse von 6: 1.7 g (4 mmol) **6** werden im Laufe von 3 h bei 530 °C pyrolysiert. Als gasförmige Produkte werden gefunden: Hexafluoraceton, Hexafluorpropen, SO₂ und Spuren von COF₂. Der flüssige Anteil (ca. 1 g) besteht aus einem 6:1-Gemisch von **10** und **13**.

Pyrolyse von 6 im Bombenrohr: 2.57 g (6 mmol) **6** werden 6 h bei 200 °C in einem abgeschmolzenen 100-ml-Bombenrohr erhitzt. Nach Abkühlen auf – 196 °C wird das Bombenrohr geöffnet und die beim Auftauen auf Raumtemp. entweichenden Gase werden in eine – 196 °C-Kühlfalle kondensiert und wie oben beschrieben untersucht: man findet dieselben Produkte wie bei der Blitzpyrolyse. Aus dem leicht bräunlichen, festen Rückstand werden 2.2 g (86%) **6** bei 40 °C/12 mbar durch Sublimation unverändert zurückgewonnen.

Bis(1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropyl)sulfon (16) durch Hydrolyse von 6: 2.14 g (5 mmol) **6** werden in 20 ml Aceton gelöst und 0.09 g (5 mmol) H₂O, verdünnt mit 1 ml Aceton, unter Umrühren tropfenweise zugegeben. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (82%); Schmp. 62 °C. – IR (KBr): 2980 (vCH) m, 1397 (v_{as} SO₂) vs, 1150–1350 (vCF) vs, 1100 vs, 910 m, 882 w, 816 w, 781 w, 699 s, 608 s, 549 w, 517 s, 498 cm⁻¹ m. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -60.5$ (d, $J_{FH} = 6.4$ Hz). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.55$ (sept, $J_{FH} = 6.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 367$ ($M^+ + 1$, < 1%), 265 (< 1), 215 (85), 195 (5), 151 (22), 132 (6), 127 (6), 113 (29), 69 (100), 67 (12), 51 (10).

$C_6H_2F_{12}O_2S$ (366.1) Ber. C 19.67 H 0.55 F 62.29 S 8.74

Gef. C 19.64 H 0.69 F 62.0 S 8.89

16 durch Methanolyse von 6: 1.07 g (2.5 mmol) **6** werden in 10 ml Aceton gelöst und 0.08 g (2.5 mmol) CH₃OH in 1 ml Aceton tropfenweise zugegeben. Aufarbeitung wie beschrieben, liefert eine farblose Substanz, die nach NMR-Spektren (¹H-, ¹⁹F-) und Schmp. mit **16** übereinstimmt. Ausb. 0.73 g (80%).

16 durch Hydrolyse von 5: 0.41 g (1 mmol) **5** in 5 ml Aceton werden mit 0.02 g (1 mmol) H₂O in 1 ml Aceton versetzt. Aufarbeitung wie beschrieben liefert 0.30 g (83%) **16** (gemäß NMR-Spektren und Schmp.).

16 durch Methanolyse von 5: 0.41 g (1 mmol) **5** in 5 ml Aceton werden mit 0.03 g (1 mmol) CH₃OH in 1 ml Aceton versetzt. Aufarbeitung wie beschrieben liefert 0.30 g (83%) **16** (gemäß NMR-Spektren und Schmp.).

2,2,2-Trifluorethyl(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl)sulfonyl(17) durch Methanolyse von **6**: 5 g (11.7 mmol) **6** werden in 50 ml CH₃OH zum Sieden erhitzt und dann auf -25 °C abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und sublimiert (35 °C/5 mbar). Ausb. 2.65 g (76%); Schmp. 55 °C. – IR (KBr): 3023 (νCH) m, 2968 (νCH) s, 1365 (ν_{as} SO₂) vs, 1265 (νCF) vs, 1152 (ν_{sym} SO₂) vs, 1078 vs, 907 w, 888 w, 687 m, 581 w, 515 w, 489 cm⁻¹ w. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): 2 Signale im Verhältnis 2:1 bei δ = -60.0 (d, J_{FF} = 8 Hz), δ = -59.4 (t, J_{FF} = 9.0 Hz). – ¹H-NMR (CDCl₃): 2 Signale im Verhältnis 2:1 bei δ = 4.1 (q, J_{FF} = 9.0 Hz) und δ = 4.5 (sept, J_{FF} = 8.0 Hz). – Die NMR-Daten stimmen mit Lit.¹⁷⁾ überein. – MS (70 eV): m/e = 299 (M⁺ + 1, < 1%), 279 (< 1), 215 (23), 151 (10), 147 (100), 113 (21), 83 (58), 69 (30), 67 (11), 64 (11), 33 (12).

C₅H₃F₉O₂S (298.1) Ber. C 20.13 H 1.0 F 57.38 S 10.76

Gef. C 20.3 H 1.11 F 57.2 S 10.55

- 1) U. Rheude und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **114**, 3378 (1981); **116**, 1285 (1983).
- 2) M. Eschwey und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983).
- 3) D. C. England, J. Org. Chem. **46**, 153 (1981).
- 4) M. v. d. Puy und L. G. Agnello, J. Org. Chem. **47**, 377 (1982).
- 5) E. G. Howard, W. J. Middleton und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2589 (1961); J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).
- 6) B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, E. I. Mysov und I. L. Knunyants, Tetrahedron **29**, 2759 (1973).
- 7) E. I. Dupont de Nemours Comp. (Erf. R. A. Carboni und J. C. Kauer) US-Pat. 3058993 (26. Juli 1960) [Chem. Abstr. **58**, 5696e (1963)].
- 8) J. R. Durig und R. C. Lord, Spectrochim. Acta **19**, 769 (1963).
- 9) I. L. Knunyants, V. M. Pavlov und G. A. Sokolskii, UdSSR P. 311908 (1970/71), in Otkrytiya Izobret. Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki **48**, 98 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 140348t (1971)].
- 10) G. A. Sokolskii, V. M. Pavlov, V. M. Golovkin, V. F. Gorelov und I. L. Knunyants, Khim. Geterotsykl. Soedin. **1**, 42 (1974).
- 11) E. I. Dupont de Nemours Comp. (Erf. W. J. Middleton) US-Pat. 3136781 (14. April 1961) [Chem. Abstr. **61**, 5612g (1964)].
- 12) B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1969**, 4461.
- 13) A. Elsässer und W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. **24**, 2141 (1983).
- 14) D. C. England und C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5582 (1966).
- 15) Y. A. Cheburkov und I. L. Knunyants, Fluorine Chem. Rev. **1**, 107 (1967).
- 16) Vgl. B. Zwanenburg, Recueil J. Royal Neth. Chem. Soc. **101**, 1 (1982).
- 17) G. A. Sokolskii, V. U. Pavlov, V. M. Golovkin und I. L. Knunyants, Khim. Geterotsykl. Soedin. **4**, 472 (1974).

[416/83]