

Bis(trifluormethyl)sulfin, $(CF_3)_2C=SO$: neue Synthesen und einige Reaktionen

Andreas Elsäßer und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 18. Februar 1985

Neue Darstellungsmethoden für Bis(trifluormethyl)sulfin ([Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid) (**9**) werden beschrieben. Pyrolyse, Photolyse und Hydrolyse der Verbindung sowie das typische Reaktionsverhalten gegenüber der Thiocarbonylgruppe (Thiophosgen), Anthracen (Diels-Alder-Addition) und der Addition von Halogenen wurden untersucht.

Bis(trifluoromethyl)sulfine, $(CF_3)_2C=SO$: New Syntheses and Some Reactions

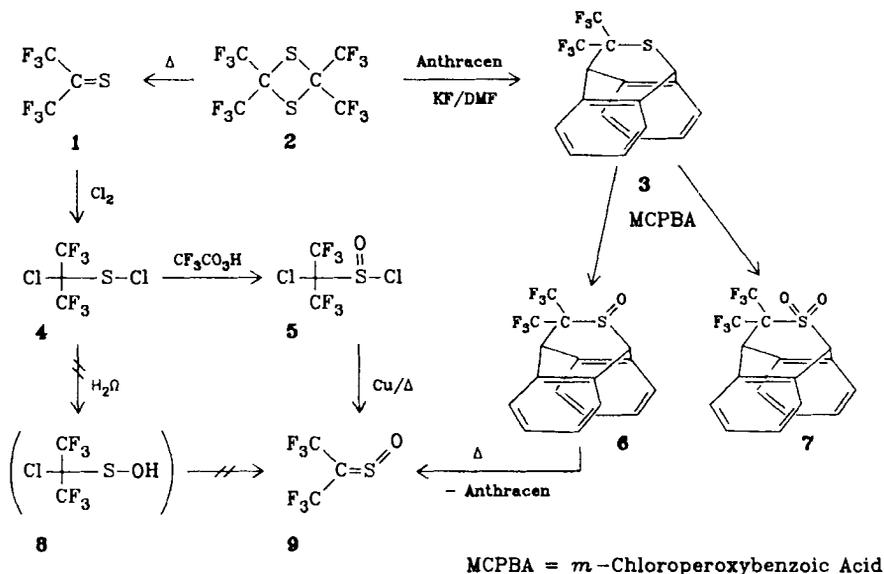
New methods for the synthesis of bis(trifluoromethyl)sulfine ([bis(trifluoromethyl)methylene]sulfoxide) (**9**) are reported. Pyrolysis, photolysis, and hydrolysis of the compound were investigated as well as the typical behaviour in reactions with the thiocarbonyl group (thiophosgene), with anthracene (Diels-Alder addition) and halogens.

Sulfine sind eine in jüngster Zeit vielfach untersuchte Substanzklasse^{1–3}. Kürzlich gelang uns die Darstellung von Bis(trifluormethyl)sulfin ([Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid) (**9**) als erstem Perfluoralkylsulfin^{4,5}. Die Verbindung, vergleichbar anderen Heterocumulenen wie Perfluoralkylketenen, -isocyanaten, -senfölen etc., ist von beträchtlichem Interesse als Synthesebaustein zur Einführung von CF_3 -Gruppen in Heterocyclen. Wir berichten über zwei neue Darstellungsmöglichkeiten von **9** und erste Reaktionen.

Darstellung von $(CF_3)_2C=SO$ (**9**)

Man kann **9** durch Pyrolyse von Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,3-dioxid bei 450°C erhalten^{4,5}, doch suchten wir nach einem noch einfacheren Zugang. Durch Oxidation des Sulfinylchlorids **4**, das durch Chlorierung von Hexafluorothioacetone (**1**) dargestellt wird⁶, erhält man das Sulfinylchlorid **5** in guter Ausbeute. In Gegenwart von Kupfer kann **5** bei 250°C zu **9** entchloriert werden. Hauptreaktion ist jedoch die Reduktion von **5** zurück zu **4**. Das Sulfinylchlorid **4** kann nicht – wie es etwa bei Trichlormethansulfinylchlorid möglich ist^{7,8} – direkt zum Sulfin hydrolysiert werden, wobei als Zwischenstufe in diesem Falle die Sulfensäure **8** durchlaufen werden müßte.

Die günstigste Synthese von **9** erfolgt über das bicyclische Sulfid **3**, das man auf einfache Weise durch Diels-Alder-Reaktion von **1** (in situ aus **2** erzeugt) mit Anthracen darstellt^{9,10}. Durch Oxidation von **3** erhielten wir das Sulfoxid **6**. Erst bei deutlichem Überschuß an Oxidationsmittel beobachtet man auch die Bildung des Sulfons **7**. Die Pyrolyse von **6** bei 180°C führt schließlich mit 91% Ausbeute zu Bis(trifluormethyl)sulfin (**9**).



Reaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ (9)

Überraschend für uns war die in der Reihe der Alkylsulfine einzigartige thermische Stabilität von **9**^{4,5)}, etwa vergleichbar der Ausnahmestellung des Bis(trifluormethyl)ketens innerhalb der Reihe der Alkylketene^{11,12)}. Hauptprodukte des thermischen Zerfalls sind das Buten **11**, S und SO_2 , und zwar sowohl bei der Blitzpyrolyse als auch der Pyrolyse im Bombenrohr. Unerwarteterweise nicht nachweisbar sind das Isomerisierungsprodukt des Bis(trifluormethyl)carbens, das Hexafluorpropen¹³⁾, und Hexafluoraceton (**12**).

Letzteres ist aber neben Schwefel ausschließliches Produkt der bereits bei Tageslicht langsam erfolgenden Photolyse von **9**.

Im Gegensatz zu anderen Sulfinen wird **9** von Persäuren (Trifluorperessigsäure/Raumtemp.) nicht angegriffen, mit SO_3 ist jedoch im Bombenrohr eine Oxidation zu **12** möglich. – Weder mit Lewisbasen (NaF), noch mit Lewisäuren (PF_5) konnten wir eine Isomerisierung der Doppelbindungen von der kumulierten in die konjugierte Anordnung beobachten. Bei Bis(trifluormethyl)keten erfolgt eine Isomerisierung dieser Art leicht¹¹⁾. Eine exotherme Reaktion findet dagegen mit den Lewisäuren BCl_3 und AlCl_3 statt. Im letzteren Fall ist Hexachlorethan als definiertes Produkt isolierbar und nicht das erwartete Bis(trichlormethyl)sulfid (**16**).

Der hohen Stabilität von **9** gegenüber Oxidationsmitteln entspricht auf der anderen Seite eine leichte Reduzierbarkeit, z. B. mit Triphenylphosphan bei Raumtemp. in exothermer Reaktion zu Hexafluorthioacetone (**1**), das unter den Reaktionsbedingungen zu **2** dimerisiert. Auch die Lösungen von **9** in Säureamiden (DMF, Dimethylacetamid) sind nicht stabil. Es findet ebenfalls Reduktion zu **2** statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von den Konzentrationsverhältnissen abhängt. **2** entsteht auch bei der Reaktion von **9** mit Triphenylphosphansulfid, vermutlich über Bis(trifluormethyl)thiosulfid (**18**)^{14,15)}.

tung als Hinweis auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen. – Chlor und Fluor addieren zu den Sulfinylhalogeniden **5** bzw. **14**. – Die Hydrolyse von **9** führt zur Sulfinsäure **13**, die allerdings nur spektroskopisch nachweisbar ist, da sie leicht SO_2 zum Propan **10** eliminiert. Weitere Additions- und Cycloadditionsreaktionen von **9** untersuchen wir zur Zeit.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für massenspektrometrische Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, 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) stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Leitz-Unicam SP 800 D. – NMR-Spektren: C-60 HL Jeol und FX-90 Q Jeol, CFCl_3 externer Standard, δ (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 und F 21 H. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Schmelzpunkte und Siedepunkte unkorrigiert.

2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinylchlorid (4): 54.6 g (0.15 mol) Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (**2**)¹⁷⁾ werden innerhalb von 8 h bei 0.01 Torr durch ein auf 700°C geheiztes, 24 cm langes Quarzrohr (Innendurchmesser 0.4 cm) und einer beheizten Zone von 16 cm in eine auf -196°C gekühlte Falle, die 14.2 g (0.40 mol) Chlor enthält, sublimiert. Nach beendeter Pyrolyse läßt man den Falleninhalte innerhalb von 12 h unter gelegentlichem Umschütteln auf Raumtemp. kommen. Die Destillation über eine Mikrodrehbandkolonne liefert 22.8 g **4**, Sdp. $87-89^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ 89°C), und 29.1 g **2**, Sdp. $110-111^\circ\text{C}$. Ausb. (bezogen auf Umsatz) 64%. – IR (Gas): 1269 vs, 1240 sh, 1230 vs, 937 m, 888 m, 757 w, 709 m, 539 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR: $\delta = -71.0$ (s).

Hydrolyseversuch von 4: Zu 10.12 g (40 mmol) **4** tropft man 5 ml Wasser. Da keine Reaktion zu beobachten ist, wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Abtrennen der schwereren organischen Phase wird diese auf Grund ihres ^{19}F -NMR-Spektrums als reines Edukt identifiziert.

2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinylchlorid (5): 3.6 g 85proz. H_2O_2 (90 mmol H_2O_2) werden unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung langsam zu 29.4 g Trifluoracetanhydrid (140 mmol) getropft. Zu dieser auf -10°C gekühlten Trifluorperessigsäurelösung tropft man langsam 20.24 g (80 mmol) **4**. Bei der Zugabe sollte die Temperatur 0°C nicht übersteigen. Man läßt innerhalb 6 h auf Raumtemp. aufwärmen, gießt die farblose Lösung in 100 ml gekühltes, destilliertes Wasser, trennt die schwerere Phase rasch ab und trocknet über Silicagel. Da sich das so erhaltene, bereits ziemlich reine Produkt beim Versuch einer Destillation (Ölbad 70°C) zersetzt, erfolgt die Darstellung der analysenreinen Substanz durch präparative Gaschromatographie: FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80-100 mesh, Trägergasstrom 220 ml N_2 /min, Säulenofentemperatur 60°C , Stahlsäule: Länge 2.7 m, \varnothing 18.7 mm. Ausb. (vor Gaschromat. Reinigung) 19.8 g (92%). Farblose Flüssigkeit, die bei -25°C bereits fest ist. – IR (Gas): 1269 vs, 1241 vs, 1221 vs, 1204 s, 965 m, 940 w, 745 w, 711 m, 491 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR: $\delta = -66.2$ (m). – MS (70 eV): $m/z = 268$ (M^+ , 8%), 233 (9), 185 (9), 166 (9), 147 (35), 131 (11), 83 (100), 69 (50), 67 (30).

$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6\text{OS}$ (269.1) Ber. C 13.38 Cl 26.39 F 42.38 S 11.91
Gef. C 13.48 Cl 26.23 F 42.3 S 11.87

Entchlorierung von 5: Ein 24 cm langes Duranglasrohr, Innendurchmesser 6 mm, wird mit frisch aktivierten Kupferspänen (mit HCl ausgekocht, mit Wasser und Aceton gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet) beschickt und in die oben beschriebene Pyrolyseapparatur eingebaut (vgl. Darstellung von 4). Man evakuiert und heizt auf 250°C. Dann werden 2,7 g (10 mmol) 5 innerhalb 1 h bei 0.01 Torr über das Kupfer geleitet. Das nach Auftauen der Kühlfallen erhaltene gelbe Öl wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch und durch GC-MS-Kopplung untersucht: Als Hauptkomponenten sind 4 und 9 etwa im Verhältnis 4:1 nachweisbar. Als einziges gasförmiges Reaktionsprodukt wird Hexafluoraceton (12) gefunden.

9,10-Dihydro-12,12-bis(trifluormethyl)-10,9-(epithiomethano)anthracen (3): 182 g (0.50 mol) 2, 178.24 g (1.0 mol) Anthracen und 58.1 g (1.0 mol) getrocknetes KF werden in 500 ml destilliertem DMF 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gießt man auf ca. 1 l Wasser, filtriert den ausgefallenen, beigefarbenen Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser. Der Niederschlag wird in ca. 1 l siedendem Methanol gerade gelöst und durch Zugeben von 2 l Wasser wieder gefällt. Nach Erkalten wird filtriert, mit wenig eisgekühltem Methanol gewaschen und bei 0.01 Torr/Raumtemp. getrocknet. Ausb. 329 g (91%), Schmp. 123°C (Lit.⁹⁾ 123–124°C). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -64.8$ (s). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.0$ (s, 1H, 9-H), 5.15 (s, 1H, 10-H), 7.1–7.5 (m, 8H). – MS (70 eV): $m/z = 360$ (M^+ , 31%), 259 (1), 239 (1), 238 (2), 178 (100), 177 (11), 176 (20), 89 (14), 76 (15).

9,10-Dihydro-12,12-bis(trifluormethyl)-10,9-(epithiomethano)anthracen-11-oxid (6): Die Lösung von 203 g (0.55 mol) 3 in 800 ml $CHCl_3$ wird auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren gibt man 111.6 g 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure (± 0.55 mol reine Persäure) portionsweise im Laufe von 4 h zu. Bereits während der Zugabe beginnt 3-Chlorperbenzoesäure auszufallen. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 2 h bei 0°C und läßt dann innerhalb von 6 h auf Raumtemp. kommen. Die Reaktionsmischung wird in 1 l gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung gegossen und die organische Phase abgetrennt. Man wäscht diese so lange mit $NaHCO_3$ -Lösung nach, bis das Waschwasser alkalisch bleibt. Dann wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der hellgelbe Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 190.2 g (92%), Schmp. (Zers.: Retro-Diels-Alder) bei raschem Hochheizen 190°C. Die Waschwässer werden vereinigt und mit konz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und bei 0.01 Torr/Raumtemp. 24 h getrocknet. Man gewinnt so 95 g (92%) 3-Chlorperbenzoesäure zurück. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -59.2$ (m). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.0$ (s, 1H, 9-H), 5.8 (s, 1H, 10-H), 7.2–7.55 (m, 8H). – MS (70 eV): $m/z = 376$ (M^+ , 1%), 360 (8), 259 (6), 198 (19), 179 (20), 178 (100), 176 (10), 89 (19), 69 (18), 67 (18), 48 (14).

$C_{17}H_{10}F_6OS$ (376.3) Ber. C 54.29 H 2.65 F 30.2 S 8.52
Gef. C 54.48 H 2.94 F 29.0 S 8.33

9,10-Dihydro-12,12-bis(trifluormethyl)-10,9-(epithiomethano)anthracen-11,11-dioxid (7): Zu 10.8 g (30 mmol) 3 in 50 ml $CHCl_3$ werden unter Rühren 20.24 g 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure (± 0.10 mol reine Persäure) in 160 ml $CHCl_3$ getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 24 h bei Raumtemp., gießt dann in 200 ml gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung, trennt die organische Phase ab und wäscht mit $NaHCO_3$ -Lösung, bis das Waschwasser alkalisch bleibt. Zuletzt wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisieren aus Diethylether und Sublimation (120°C/0.01 Torr) erhält man die analysenreine Substanz. Farblose Kristalle, Ausb. 7.6 g (65%), Schmp. (Zers.: SO_2) 179–182°C. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -60.4$ (s). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.0$ (s, 1H, 9-H), 5.5 (s, 1H, 10-H), 7.3–7.6 (m, 8H). – MS (70 eV): $m/z = 392$ (M^+ , <1%), 373 (<1), 328 (27), 259 (100), 239 (12), 238 (17), 209 (7), 189 (12), 178 (16), 89 (19), 76 (13).

$C_{17}H_{10}F_6O_2S$ (392.3) Ber. C 52.04 H 2.55 F 29.08 S 8.16
Gef. C 52.23 H 2.60 F 29.1 S 8.18

[Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid („Bis(trifluormethyl)sulfina“) (**9**) durch Pyrolyse von **6**: 148 g (0.394 mol) **6** werden in einem 1-l-Kolben mit aufgesetztem 20 cm langem Glasrohr, das über eine -196°C -Kühlfalle an ein Vakuumssystem angeschlossen ist, verteilt. Man evakuiert die Apparatur auf 50 mbar und heizt dann langsam den Kolben mit einem Heizpilz auf, wobei durch gelegentliches Abpumpen der anfangs eingestellte Druck aufrechterhalten wird. Ab 100°C ist ein deutliches Gasen der Substanz zu beobachten. Hat die Substanz eine Temp. von 180°C erreicht (nach ca. 2 h), wird die Heizung abgeschaltet, und man läßt abkühlen. Das Produkt, das sich in der Kühlfalle gesammelt hat, befreit man durch Umkondensieren in eine zweite -196°C -Kühlfalle bei Raumtemp./0.01 Torr von mitgerissenem Anthracen. Ausb. 70.8 g (91%), Sdp. 58°C . Aus dem Kolbeninhalt können durch Umkristallisieren aus Toluol 64 g (91%) des eingesetzten Anthracens zurückgewonnen werden. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (9650), 319 nm (380). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 119.4 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 276 Hz), 121.8 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 276 Hz), 168.35 (sept, $^2J_{\text{CF}}$ = 32 Hz). – Weitere spektroskopische Daten vgl. Lit. ^{4,5}.

Pyrolysen von **9**: 1.0 g (5.0 mmol) **9** wurde bei 500°C in der beschriebenen Apparatur (vgl. Darstellung von **4**) innerhalb 15 min pyrolysiert. Neben unumgesetztem **9** werden IR-spektroskopisch COS, SO_2 und 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)-2-buten (**11**) nachgewiesen. – Im 100-ml-Bombenrohr zersetzen sich von 1.98 g (10 mmol) **9** bei 200°C innerhalb 1 h 20% zu den gleichen Endprodukten.

Photolyse von **9**: Von 2.0 g (10 mmol) **9** zersetzen sich nach 6 h Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe in einer 50-ml-Duranglasampulle ca. 5% zu **12** und elementarem Schwefel.

Isomerisierungsversuche an **9**: Je 1.0 g (5.0 mmol) **9** wurden mit 0.3 g KF in 5 ml Chloroform bei Raumtemp. 48 h gerührt bzw. bei 300°C über NaF-Granulat geleitet. Es konnte keine Isomerisierung beobachtet werden. In letzterem Versuch wurden ca. 10% von **9** wie bei der Pyrolyse zersetzt. – Schütteln mit PF_5 im Molverh. 1:1 in einem 50-ml-Stahlautoklaven 3 d bei 70°C ergibt keine Umsetzung.

Reaktion von **9** mit AlCl_3 : 5.94 g (30 mmol) **9** und 16 g (120 mmol) granuliertes AlCl_3 wurden in einem 50-ml-Stahlautoklaven zuerst 2 h bei Raumtemp., dann 12 h bei 100°C geschüttelt. Durch Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr wurden aus dem schwarzen Autoklaveninhalt 2.1 g (33%) Hexachlorethan isoliert.

Reduktion von **9** mit Triphenylphosphan: Zu 0.99 g (5.0 mmol) **9** in 5 ml *p*-Xylol tropft man in 30 min 1.31 g (5.0 mmol) Triphenylphosphan in 5 ml *p*-Xylol. Da die Reaktion exotherm ist, wird mit einem Wasserbad gekühlt. Bereits während der Zugabe beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen, und die anfangs gelbe Lösung hellt deutlich auf. Es wird noch 1/2 h bei Raumtemp. gerührt, auf 0°C abgekühlt und filtriert. Der weiße Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und auf Grund des Schmp. (153°C) als Triphenylphosphanoxid (1.2 g; 86%) identifiziert. Im Filtrat wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch **2** als einziges fluorhaltiges Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Reaktion von **9** mit Triphenylphosphansulfid: 7.66 g (26 mmol) Triphenylphosphansulfid werden in eine 50-ml-Glasampulle gegeben und 4.95 g (25 mmol) **9** zugetropft: es ist keine exotherme Reaktion zu beobachten. Die Ampulle wird auf -196°C gekühlt, evakuiert, abgeschmolzen und 12 h unter Lichtausschluß auf 110°C erhitzt. Dann wird die Ampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, geöffnet und der Inhalt bei Raumtemp./0.01 Torr in eine -196°C -Kühlfalle kondensiert. Nach Auftauen der Kühlfalle auf Raumtemp. sind IR-spektroskopisch in der Gasphase geringe Mengen der bei der thermischen Zersetzung von **9** beobachteten Produkte nachweisbar (COS, SO_2 , **11**), die verbleibende Flüssigkeit (3.6 g) besteht aus nahezu reinem **2** (^{19}F -NMR, GC).

2-(Chlorcarbonylthio)-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfenylchlorid (**19**) und 3,3,6,6-Tetra-kis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrathian (**21**) durch Reaktion von **9** mit Thiophosgen: 11.9 g

(60 mmol) **9** und 6.9 g (60 mmol) Thiophosgen werden in einer abgeschmolzenen 100-ml-Glasampulle unter Lichtausschluß 24 h auf 110 °C erhitzt. Die Destillation über eine Spaltrohrkolonne bei 85 – 87 °C/70 mbar liefert 15.8 g (ca. 83%) eines gelben Öls, das zu 97% aus **19** und zu 3% aus **21** besteht. Die Trennung der beiden Substanzen erfolgt durch präparative Gaschromatographie: FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80 – 100 mesh, 240 ml N_2 /min, Säulenofentemp. 105 °C, Glassäule 4 m, \varnothing innen 6 mm.

19: Gelbes Öl von charakteristischem Geruch, das an der Luft nur langsam hydrolysiert. – IR (Film): 1801 vs, 1255 vs, 1202 vs, 1158 w, 940 m, 794 vs, 746 m, 708 m, 590 w, 560 w, 539 w, 442 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR: $\delta = -65.1$ (s). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 71.6$ (sept, quart. C, $^2J_{CF} = 30.9$ Hz), 122.2 (q, CF_3 , $^1J_{CF} = 287.8$ Hz), 156.1 (s, CO). – MS (70 eV): $m/z = 312$ (M^+ , 25%), 277 (1), 249 (46), 233 (1), 217 (54), 214 (42), 195 (4), 182 (6), 167 (4), 113 (42), 69 (30), 67 (48), 63 (100). $C_4Cl_2F_6OS_2$ (313.1) Ber. C 15.33 Cl 22.68 F 36.42 S 20.45
Gef. C 15.36 Cl 22.46 F 36.7 S 20.68

21: Farblose Kristalle, die sehr leicht sublimieren und wenig über Raumtemp. schmelzen; schlecht löslich in Methanol, gut in Tetrachlormethan. – IR (CCl_4): 1231 vs, 1198 vs, 1155 s, 940 m, 915 m, 742 m, 702 cm^{-1} m. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -68.8$ (s). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 65.7$ (sept, quart. C, $^2J_{CF} = 28.8$ Hz), 123.8 (q, CF_3 , $^1J_{CF} = 286.3$ Hz). – MS (70 eV): $m/z = 428$ (M^+ , 30%), 345 (12), 246 (38), 227 (13), 214 (9), 177 (12), 163 (10), 113 (31), 69 (13), 64 (100).

Thermische Zersetzung von 19: 1 ml **19** wird in einer 100-ml-Glasampulle 48 h auf 110 °C erhitzt. Die Aufarbeitung wie üblich zeigt als bei Raumtemp. gasförmige Produkte $COCl_2$ und COS. ^{19}F -NMR-spektroskopische und gaschromatographische Untersuchung der flüssigen Phase zeigt ca. 75% Edukt, ca. 15% **4** und ca. 10% **21**. Führt man die Reaktion bei 180 °C durch, so bildet sich bereits das Pyrolyseprodukt von **21**, nämlich **2**.

Reaktion von 9 mit Anthracen: 1.78 g (10 mmol) Anthracen werden in 50 ml Toluol suspendiert und 2.18 g (11 mmol) **9** in 3 ml Toluol zugegeben. Ein Temperatureffekt ist nicht zu beobachten, jedoch färbt sich die Lösung tief orange. Man erhitzt auf 50 °C, damit alles Anthracen in Lösung geht, und rührt noch so lange bei dieser Temp., bis die Farbe der Lösung zu einem schwachen Gelbton verblichen ist (ca. 5 h). Man entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp./0.01 Torr und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Diethylether um. Ausb. 2.7 g (72%) **6**, Schmp. (Zers.: Retro-Diels-Alder) bei raschem Hochheizen 190 °C.

Addition von Cl_2 an 9: 0.99 g (5.0 mmol) **9** und 1.42 g (20 mmol) Cl_2 werden in einer abgeschmolzenen 100-ml-Glasampulle 5 d bei Raumtemp. im Dunkeln stehengelassen. ^{19}F -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch wird ein 100proz. Umsatz zu **5** (92%) und **2** (8%) festgestellt.

Heptafluor-2-propansulfinylfluorid (14) durch Addition von F_2 an 9: 0.99 g (5.0 mmol) **9**, verdünnt mit 20 ml Acetonitril, werden bei 0 °C mit F_2/N_2 (1:10) in einer Fluorierungsapparatur nach Schmeißer/Naumann¹⁸ fluoriert. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn am Gasauslaß des Reaktionskolbens F_2 mit KI-Papier nachgewiesen werden kann. Mit einem mäßigen N_2 -Strom werden aus dem Reaktionskolben die flüchtigen Anteile in eine –78 °C-Kühlfalle übergeführt. Neben anderen nicht sicher zu identifizierenden Produkten kann **14** im Kühlfalleninhalt durch Spektrenvergleich (IR, ^{19}F -NMR¹⁹) nachgewiesen werden. Bei –40 °C in $CFCl_3$ war keine Reaktion zwischen **9** und F_2 zu beobachten.

Hydrolyse von 9: Eine Lösung von **9** in $(CD_3)_2CO$ wird mit 1 Äquivalent Wasser versetzt. Die deutlich sauer reagierende, farblose Lösung zeigt folgende NMR-Daten, die auf 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure (**13**) hinweisen: ^{19}F -NMR: $\delta = -61.4$ (d, $J_{FH} = 8.6$ Hz). – 1H -NMR:

$\delta = 4.35$ (sept, $J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz). – Bereits nach 10 min ist die Intensität der Signale merklich schwächer, dafür sind neue Signale vorhanden, die nach Lit.²⁰⁾ 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (10) zuzuordnen sind. In heterogener Phase hydrolysiert **9** nur langsam.

- 1) B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **101**, 1 (1982).
- 2) E. Block in R. K. Freidlina und A. E. Skorova, Organic Sulfur Chemistry, S. 15, Pergamon Press, Oxford 1981.
- 3) M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983); R. Schork und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **118**, 1415 (1985).
- 4) A. Elsäßer und W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. **24**, 2141 (1983).
- 5) A. Elsäßer, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **118**, 116 (1985).
- 6) W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1375 (1965).
- 7) J. Silhanek und M. Zbirovsky, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 878.
- 8) B. Zwanenburg, G. E. Veenstra, N. M. Bronold, J. F. M. Smits und A. Tangerman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **96**, 139 (1977).
- 9) W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Org. Chem. **30**, 1384 (1965).
- 10) N. Ishikawa und T. Kitazume, Chem. Lett. **1973**, 267; Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 3285 (1973).
- 11) D. C. England und C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5582 (1966).
- 12) J. A. Cherbukov und I. L. Knunyants, Fluorine Chem. Rev. **1**, 107 (1967).
- 13) D. M. Gale, W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3617 (1966).
- 14) A. Senning, Angew. Chem. **91**, 1006 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 941 (1979).
- 15) J. P. M. Knipers, B. H. M. Lammerinck, I. W. J. Still und B. Zwanenburg, Synthesis **1981**, 295.
- 16) M. S. Raasch, J. Org. Chem. **35**, 3470 (1970).
- 17) D. C. England, J. Org. Chem. **46**, 153 (1981).
- 18) D. Naumann, Fluor und Fluorverbindungen, S. 9, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980.
- 19) Ch. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5403 (1968).
- 20) D. D. Ellemann, L. C. Brown und D. Williams, J. Mol. Spectrosc. **7**, 322 (1961).

[35/85]