

Über *methyl*-halogenierte Allyl-methyl-sulfoxide und -sulfone und die Darstellung halogener Sulfine

Jan Holoch und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 15. Mai 1985

Die Allyl-methyl-sulfoxide $R^1R^2R^3C-S(O)-CH_2CH=CH_2$ **1a–7a** ($R^1, R^2, R^3 = H, F, Cl, CF_3$) sowie die entsprechenden Sulfone **1b–7b** wurden dargestellt. Die an der Methylgruppe substituierten Sulfoxide stehen im Gleichgewicht mit Sulfensäure-allylestern $R^1R^2R^3C-S-OCH_2CH=CH_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Art der Substitution. Durch Pyrolyse der Sulfoxide **2a, 3a, 4a** und **7a** können die Sulfine $Cl_2C=SO$ und $(CF_3)_2C=SO$ dargestellt sowie Hinweise auf die Existenz der Sulfine $ClFC=SO$ und $F_2C=SO$ erhalten werden. Die neuen Pentene **12** und **14** werden beschrieben.

Methyl-halogenated Allyl Methyl Sulfoxides and Sulfones and the Synthesis of Halogenated Sulfines

Allyl methyl sulfoxides $R^1R^2R^3C-S(O)-CH_2CH=CH_2$ **1a–7a** ($R^1, R^2, R^3 = H, F, Cl, CF_3$) as well as the corresponding sulfones **1b–7b** were synthesized. The sulfoxides substituted at the methyl group are in equilibrium with the allyl sulfenates $R^1R^2R^3C-S-OCH_2CH=CH_2$ depending on temperature and kind of substitution. By pyrolysis of the sulfoxides **2a, 3a, 4a,** and **7a** the sulfines $Cl_2C=SO$ and $(CF_3)_2C=SO$ could be prepared, and evidence for the existence of the sulfines $ClFC=SO$ and $F_2C=SO$ could be obtained. The new pentenes **12** and **14** are described.

Unsere Untersuchungen zur Darstellung kleiner reaktiver Moleküle befassen sich mit dem Einfluß verschiedener Substituenten R in Sulfinen, $R_2C=S=O$, und Sulfenen, $R_2C=SO_2$, auf deren Stabilität und Reaktivität^{1,2,3}. Die Strategie zur Darstellung dieser Moleküle war u. a. die Spaltung entsprechender 1,3-Dithietan-S-oxide gewesen, für die jedoch teilweise drastische pyrolytische Bedingungen notwendig sind, unter denen die gewünschten Endprodukte schon zerfallen. Es erschien deshalb erstrebenswert, einen Zugang zu Sulfinen und Sulfenen zu finden, der zu einer geringeren thermischen Belastung der Produkte führt.

Es gelang uns, einen bisher unbekanntem Darstellungsweg zu halogenierten Sulfinen zu entwickeln. Die Pyrolyse von Allyl-chlordihalogenmethyl-sulfoxiden führt unter Eliminierung von Chlor- und Allyrest zu den gesuchten Produkten. Dieser Weg erwies sich als besser als die Eliminierung von Propen aus Allyl-dihalogenmethyl-sulfoxiden⁴.

Edukte

Die Ausgangsverbindungen für die Pyrolysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Sulfoxide **1a, 2a, 3a, 4a, 5a** und **7a** werden durch [2,3]-sigmatrope Umla-

Tab. 1. An der Methylgruppe halogenierte bzw. CF₃-substituierte Allyl-methyl-sulfoxide, deren Gleichgewicht mit den entsprechenden Sulfensäureestern sowie Allyl-methyl-sulfone

$$R^1R^2R^3C-S(O)-CH_2CH=CH_2 \rightleftharpoons R^1R^2R^3C-S-OCH_2CH=CH_2; \quad R^1R^2R^3C-SO_2-CH_2CH=CH_2$$

1a - 7a **1b-7b**

R ¹	R ²	R ³	Sulfoxid	Verhältnis Sulfoxid: Ester		Sulfon
				23°C	55°C	
H	Cl	Cl	1a			1b
Cl	Cl	Cl	2a ^{5,6)}	> 100:1	> 100:1	2b
Cl	Cl	F	3a	100:1	100:2	3b
Cl	F	F	4a	100:3	100:6	4b
F	F	F	5a	100:7	100:11	
H	CF ₃	CF ₃	6a	100:8	100:16	6b
Cl	CF ₃	CF ₃	7a	100:38	100:70	7b

gerung aus den entsprechenden Sulfensäure-allylestern erhalten⁷⁾. Oxidation der Sulfoxide mit Oxonmonopersulfat (2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄)⁸⁾ ergibt die Sulfone **2b**, **3b**, **4b** und **7b**. Das Sulfoxid **1a** zersetzt sich schon beim Stehenlassen des Rohproduktes bei Raumtemperatur oder beim Versuch der Aufarbeitung. Diese geringe Stabilität schreiben wir der hohen Acidität des Methylprotons zu. **1b** konnte deshalb nicht durch Oxidation von **1a** dargestellt werden, sondern wir erhielten es durch Reaktion von Natrium-dichlormethansulfinat mit Allylbromid. Berichte, daß bei der Verwendung von Allylchlorid **1b** nicht entsteht, konnten wir bestätigen⁹⁾. Sulfoxid **6a** und Sulfon **6b** werden durch selektive Oxidation des entsprechenden Sulfids dargestellt.

Die Sulfoxide **2a**, **3a**, **4a**, **5a**, **6a** und **7a** stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Sulfensäure-allylestern. Der Einfluß der Methylsubstitution und der Temperatur auf die Lage des Gleichgewichts ist ausgeprägt. Tab. 1 zeigt das Ergebnis von NMR-Untersuchungen, die in CDCl₃ durchgeführt wurden. **5a** zeigt ohne Lösungsmittel dasselbe Verhältnis. Dagegen erhält man bei **7a** ein Verhältnis Sulfoxid: Sulfensäureester von 100:95, wenn die Messung unter Ausschluß eines Lösungsmittels durchgeführt wird. Die Einstellung des Gleichgewichtes dauert bei 23°C mehrere Stunden. **6a** kristallisiert als reines Sulfoxid. Nach dem Lösen der Substanz in CDCl₃ dauert es 4 Stunden, bis das Gleichgewichtsverhältnis erreicht ist.

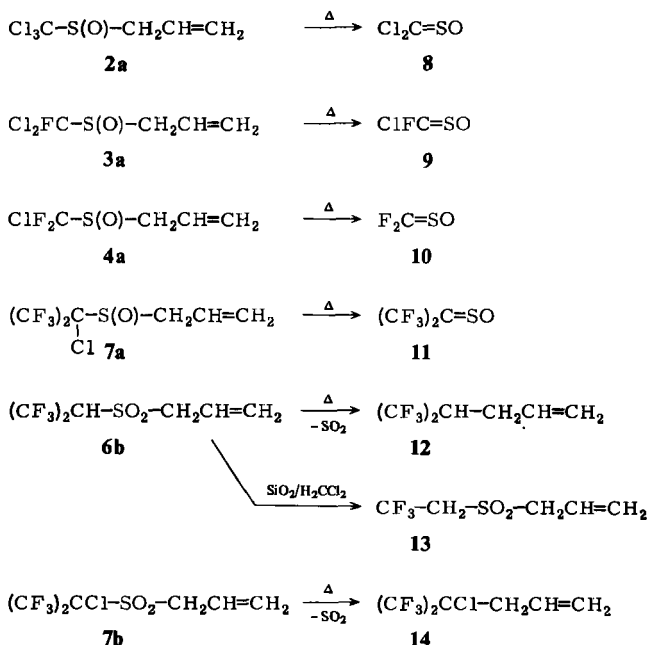
Die Ergebnisse bestätigen frühere Untersuchungen über die Lage des Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Gleichgewichtes, die an phenylsubstituierten Allylphenyl-sulfoxiden und an allylsubstituierten Sulfoxiden durchgeführt wurden^{10,11)}. Elektronenzug in der Nähe des positiv polarisierten Schwefelatoms der Sulfoxidgruppe und sterische Wechselwirkung zwischen Sulfoxidgruppe und größeren Methylsubstituenten verschieben das Gleichgewicht stärker auf die Seite des Sulfensäureesters. Die sterische Komponente erhält bei höherer Temperatur auf Grund der stärkeren Molekülschwingungen eine größere Bedeutung.

Vorläufige Untersuchungen an **5a** zeigen, daß der Anteil an Sulfensäureester in der Gasphase wesentlich höher sein muß. Nach einer Vakuumdestillation wurde

ein Überschuß an Sulfensäureester gegenüber Sulfoxid (6:1) gefunden. Ein reiner Temperatureffekt ist auszuschließen, da die Destillationstemperatur nur wenig über Raumtemperatur lag. Die temperaturabhängige Verschiebung des Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Gleichgewichts erklärt wahrscheinlich auch die großen Siedebereiche von **3a**, **4a** und **7a**.

Pyrolysen

Gasphasenpyrolysen der Sulfoxide **2a**, **3a**, **4a** und **7a** führten zu den Sulfinen **8**, **9**, **10** und **11**. Als Nebenprodukt wurde stets 1,5-Hexadien gefunden. Diese Beobachtung deutet auf einen radikalischen und nicht auf einen pericyclischen Mechanismus hin. Weiterhin treten bei **2a** als Nebenprodukte auf: Phosgen, Allylchlorid, Thiophosgen, 1,1-Dichlor-1,3-butadien, Tetrachlorethen, 4,4,4-Trichlor-1-buten und Trichlormethansulfonylchlorid. Das Entstehen dieser Verbindungen wird durch Eliminierung von SO und anschließende HCl-Abspaltung sowie durch die Bildung von Trichlormethyl-Radikalen, Allyl-Radikalen und Chloratomen und deren anschließende Rekombination erklärt. Die mengenmäßig bedeutendsten Nebenprodukte sind 1,1-Dichlor-1,3-butadien und 4,4,4-Trichlor-1-buten. Entsprechende Beobachtungen gelten für die Sulfoxide **3a**, **4a** und **7a**. Nach der SO-Eliminierung wird stets HCl und nicht HF abgespalten. Bei der Pyrolyse von **7a** bei hohen Temperaturen tritt 2-Chlor-1,1,3,3,3-pentafluor-1-propen auf. Sulfid **8** wurde präparativ dargestellt. Die Existenz der Sulfine **9**, **10** und **11** wurde durch Pyrolyse-Massenspektrometer-Kopplung nachgewiesen. Eine präparative Darstellung von **11** wäre möglich gewesen, jedoch wurde von uns kürzlich ein



Verfahren entwickelt, mit dem dieses erste perfluoralkylierte Sulfin in großen Mengen auf bequeme Weise dargestellt werden kann, so daß sich in diesem Fall eine detailliertere Untersuchung erübrigte¹²⁾. Die optimalen Pyrolysetemperaturen liegen zwischen 300 und 400°C, also 100°C tiefer als die Temperaturen, die zur Pyrolyse der 1,3-Dithietan-S-oxide benötigt werden.

An dem bislang unbekanntem Chlorfluorsulfin (**9**) wurde das neue Verfahren zur Darstellung halogenierter Sulfine optimiert. Der Anteil der erwähnten Nebenprodukte wird durch die Anwesenheit von Platinwolle oder Kupferspänen wesentlich erniedrigt. Kupferspäne haben den Vorteil, daß das Produkt HCl-frei ist. In flüssiger Phase konnte **9** nicht erhalten werden, da sich das Produkt beim Auftauen zersetzt. Bei tiefen Temperaturen ließ sich jedoch ein Matrix-IR-Spektrum aufnehmen¹³⁾ und dadurch die Bildung von **9** beweisen. Das gleiche gilt für das Difluorsulfin (**10**), dessen Existenz schon früher wahrscheinlich gemacht worden war¹⁾. Auch mit Hilfe des neuen Verfahrens konnte **10** in der Gasphase nachgewiesen werden. Massenspektrometrisch konnte gezeigt werden, daß der Anteil an den Nebenprodukten Carbonyldifluorid und Thiocarbonyldifluorid im Vergleich zur Spaltung von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,3-dioxid bedeutend geringer ist, was auf eine um 110°C niedrigere Pyrolysetemperatur zurückzuführen ist. Bei der Pyrolyse von **6a** wird nur wenig Sulfin **11** nachgewiesen. Es entstehen hauptsächlich Hexafluorothioacetone und **12**.

Die Pyrolysen der Sulfone **1b**, **2b**, **3b**, **4b**, **6b** und **7b** verlaufen ähnlich. Zunächst wird SO₂ eliminiert, möglicherweise auf einem konzertierten Weg¹⁴⁾. Anschließend erfolgt die Abspaltung von HCl. Diese kann im Fall von **6b** nicht erfolgen und ist bei **7b** unbedeutend. Auf diese Weise wurden die neuen Pentene **12** und **14** erhalten. In geringem Maße werden Nebenprodukte gefunden, die auf das Auftreten von Halogenmethyl-Radikalen, Allyl-Radikalen und Chloratomen sowie deren Rekombination zurückzuführen sind. Das Auftreten von Sulfenen konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Die Eliminierung von SO₂ ist gegenüber der Abspaltung von Cl und Allyl zu stark bevorzugt.

Solvolyse

Auf einer Dichlormethan/SiO₂-Säule entsteht aus dem Sulfon **6b** das Sulfon **13**. Ähnliche Hydrolysereaktionen von Hexafluorisopropylsulfonen werden in anderem Zusammenhang beobachtet^{2,15)}.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen sowie die Aufnahme der Pyrolyse-Massenspektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFP Reaktive Moleküle), der Fonds der Chemischen Industrie und die Alcoa Foundation stellten Sachmittel, die Firmen BASF AG, Bayer AG, Hoechst AG und Peroxid-Chemie Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL Jeol und FX-90 Q Jeol, CFC₃ 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 und F 21 H. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte und Siedepunkte unkorrigiert. — Der Gehalt an KHSO₃ in Oxonmonopersulfat wird jodometrisch bestimmt.

3-[(Dichlormethyl)sulfonyl]-1-propen (**1b**): 156.1 g Gemisch aus Natrium-dichlormethansulfonat und NaCl (Anteil an Sulfonat 50.6%, 0.5 mol), 73.0 g (0.6 mol) Allylbromid und 500 ml DMF werden 8 h bei 90°C gerührt. Die Lösung wird von den Salzen dekantiert, und die Salze werden mit 200 ml Ether ausgespült. Man gießt auf 1 l Wasser. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt über eine 15-cm-Vigreuxkolonne rektifiziert. Ausb. 32.0 g (34%); Sdp. 73°C/0.01 Torr. Für die Analyse wird ein Teil des Produktes mit Hilfe der Flashchromatographie¹⁶⁾ (Ø = 37 mm, 80 g SiO₂; Korngröße 0.040–0.063 mm (230–400 mesh), Toluol, Fließgeschwindigkeit 30 ml/min) gereinigt. — IR (Film): 2990 m, 1637 w, 1342 vs, 1195 m, 1145 vs, 1130 s, 991 m, 945 m, 800 s, 622 s, 510 cm⁻¹ s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.05 (d, J = 6.0 Hz; 2H), 5.18–6.08 (m; 3H), 6.25 (s; 1H). — MS (70 eV): m/e = 105 (1%, M⁺ – CHCl₂), 89 (2), 88 (2), 83 (10, CHCl₂), 75 (6), 64 (1), 62 (3), 48 (2), 41 (100), 39 (23).

C₄H₆Cl₂O₂S (189.1) Ber. C 25.41 H 3.20 Cl 37.50 S 16.96
Gef. C 25.34 H 3.12 Cl 37.36 S 16.84

3-[(Trichlormethyl)sulfonyl]-1-propen (**2b**): 10.5 g (0.051 mol) **2a** werden mit 100 ml Methanol gemischt und auf 0°C gekühlt. Man fügt eine Suspension von 47 g Oxonmonopersulfat (≅ 0.103 mol KHSO₃) in 100 ml Wasser hinzu. Bei Raumtemp. wird 24 h gerührt. Man fügt so viel Wasser hinzu, daß sich alle Salze lösen, und extrahiert dreimal mit 300 ml CHCl₃. Die organische Phase wird mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂) und Destillation. Ausb. 6.0 g (53%); Sdp. 68°C/0.01 Torr, Schmp. 25–26°C. — IR (Film): 2995 w, 1638 w, 1352 vs, 1157 vs, 945 m, 817 s, 800 m, sh, 635 s, 550 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.30 (d, J = 5.7 Hz; 2H), 5.35–6.40 (m; 3H). — MS (70 eV): m/e = 181 (1%, M⁺ – C₃H₃), 117 (19, CCl₃), 109 (3), 96 (2), 82 (3), 47 (2), 41 (100), 39 (24).

C₄H₃Cl₃O₂S (223.5) Ber. C 21.50 H 2.25 Cl 47.59 S 14.35
Gef. C 21.63 H 2.42 Cl 47.55 S 14.35

3-[(Dichlorfluormethyl)sulfinyl]-1-propen (**3a**): Zu einer Mischung aus 10.2 g (0.17 mol) Allylalkohol, 25.3 g (0.32 mol) Pyridin und 100 ml CH₂Cl₂ werden bei –78°C innerhalb von 30 min 26.8 g (0.16 mol) Dichlorfluormethansulfinylchlorid, verdünnt mit 30 ml CH₂Cl₂, hinzugeetropt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und fügt 80 ml Wasser hinzu. Die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Schwefelsäure (10proz.) und zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird über MgSO₄ getrocknet und entfernt. **3a** wird über eine beheizbare 30-cm-Vigreuxkolonne rektifiziert. Ausb. 24.1 g (79%); Sdp. 67–84°C/15 Torr. Für die Analyse wird ein Teil des Produktes durch Flashchromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂) nochmals gereinigt. — IR (Film): 3090 w, 2990 w, 1640 w, 1111 s, 1065 m, 940 m, 850 s, 820 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38–4.08 (Oktett, AB-Teil eines ABX-Systems mit δ_A = 3.60, δ_B = 3.90, J_{AB} = 12.7, J_{AX} = 6.7 Hz; 2H), 5.23–6.40 (m; 3H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –60.7 (s; Sulfoxid), –25.1 (s; Sulfensäureester). — MS (70 eV): m/e = 190 (2%, M⁺), 101 (7, CCl₂F), 45 (3), 41 (100), 39 (27), 32 (5).

C₄H₃Cl₂FOS (191.1) Ber. C 25.15 H 2.64 Cl 37.11 F 9.94 S 16.78
Gef. C 25.29 H 2.73 Cl 36.94 F 10.3 S 16.61

3-[(Dichlorfluormethyl)sulfonyl]-1-propen (**3b**): 11.0 g (58 mmol) **3a** und 120 ml Methanol werden auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wird eine Suspension von 52 g Oxonmonopersulfat (≈ 0.114 mol KHSO_5) und 120 ml Wasser hinzugefügt. 24 h wird bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung erfolgt analog **2b**. Ausb. 6.5 g (54%); Sdp. 43–44°C/0.01 Torr. — IR (Film): 2950 w, 1638 w, 1360 vs, 1161 s, 1075 m, 860 m, 640 cm^{-1} m. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.15$ (d, $J = 6.0$ Hz; 2H), 5.25–6.40 (m; 3H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -61.5$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 165$ (1%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 101 (14, CCl_2F), 93 (4), 80 (2), 66 (2), 62 (3), 41 (100), 39 (25).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FO}_2\text{S}$ (207.1) Ber. C 23.20 H 2.43 Cl 34.25 F 9.18 S 15.49
Gef. C 23.23 H 2.36 Cl 34.13 F 9.3 S 15.55

3-[(Chlordifluormethyl)sulfinyl]-1-propen (**4a**): 6.38 g (0.11 mol) Allylalkohol, 16.3 g (0.21 mol) Pyridin und 60 ml CH_2Cl_2 werden auf -5°C gekühlt. Unter Rühren wird eine Mischung aus 15.4 g (0.1 mol) Chlordifluormethansulfinylchlorid und 20 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 1 h hinzugetropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen und fügt 60 ml Wasser hinzu. Aufarbeitung erfolgt analog **3a**. Ausb. 8.4 g (48%); Sdp. 30–63°C/15 Torr. Für die Analyse wird ein Teil von **4a** durch Flashchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) weiter gereinigt. — IR (Film): 3090 w, 2980 w, 1638 w, 1130 vs, 1090 s, 1070 s, sh, 940 m, 895 cm^{-1} s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.8$ (d, $J = 6.2$ Hz; 1.94H, Sulfoxid), 4.55 (d, $J = 6.0$ Hz; 0.06H, Sulfensäureester), 5.20–6.38 (m; 3H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -59.2$ (s; Sulfoxid), -39.7 (s; Sulfensäureester). — MS (70 eV): $m/e = 174$ (3%, M^+), 117 (2), 98 (1), 91 (1), 85 (5, CClF_2), 75 (1), 63 (2), 51 (3), 49 (10), 41 (100), 39 (22), 27 (8).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_2\text{OS}$ (174.6) Ber. C 27.52 H 2.89 Cl 20.31 F 21.76 S 18.36
Gef. C 27.67 H 2.89 Cl 20.24 F 21.8 S 18.26

3-[(Chlordifluormethyl)sulfonyl]-1-propen (**4b**): 6.3 g (33 mmol) **4a** und 75 ml Methanol werden auf 0°C gekühlt. Eine Suspension aus 33 g Oxonmonopersulfat (≈ 0.073 mol KHSO_5) und 75 ml Wasser wird langsam hinzugefügt. Die Mischung wird 3 d bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung erfolgt analog **2b**. Ausb. 3.3 g (52%); Sdp. 45°C/2.0 Torr. — IR (Film): 2990 w, 1641 w, 1363 s, 1175 m, 1150 m, 1112 s, 945 m, 625 m, 535 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.05$ (d, $J = 6.0$ Hz; 2H), 5.30–6.38 (m; 3H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -62.1$ (s). — MS (70 eV): $m/e = 126$ (1%, $\text{M}^+ - \text{SO}_2$), 105 (10, $\text{M}^+ - \text{CClF}_2$), 91 (2), 85 (11), 62 (5), 49 (6), 48 (2), 41 (100), 39 (27), 27 (3).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_2\text{O}_2\text{S}$ (190.6) Ber. C 25.21 H 2.64 Cl 18.60 F 19.94 S 16.82
Gef. C 25.36 H 2.62 Cl 18.66 F 20.2 S 16.88

3-[(Trifluormethyl)sulfinyl]-1-propen (**5a**): Zu einer Mischung aus 100 ml Allylalkohol, 60 ml Pyridin und 190 ml CH_2Cl_2 , die auf -5°C gekühlt ist, destilliert man innerhalb von 2 h 45.0 g (0.33 mol) Trifluormethansulfinylchlorid. Ein Intensivkühler (-30°C) verhindert das Entweichen des Sulfinylchlorids. Unter Rühren läßt man auf Raumtemp. kommen und fügt 500 ml Schwefelsäure (20proz.) hinzu. Die wäßrige Phase wird einmal mit 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. CH_2Cl_2 wird über eine 50-cm-Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) abdestilliert. Der Rückstand wird zunächst über eine Drehbandkolonne (39°C/210 Torr) und anschließend über eine Mikrosälpaltrohrkolonne rektifiziert. Ausb. 19.3 g (37%); Sdp. 107–108°C. — IR (Film): 3090 w, 2980 w, 1640 m, 1425 m, 1175 vs, 1145 vs, 1092 vs, 1070 s, sh, 993 m, 940 s, 580 m, 472 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.78$ (d, $J = 6.0$ Hz; 1.87H, Sulfoxid), 4.48 (d, $J = 5.3$ Hz; 0.13H, Sulfensäureester), 5.28–6.33 (m; 3H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -72.5$ (s;

Sulfoxid), -52.9 (s; Sulfensäureester). — MS (70 eV): $m/e = 158$ (2%, M^+), 101 (2, CF_3S), 69 (14), 49 (2), 48 (2), 45 (2), 41 (100), 39 (38), 27 (10).

$C_4H_5F_3OS$ (158.1) Ber. C 30.38 H 3.19 F 36.04 S 20.28
Gef. C 30.51 H 3.12 F 35.7 S 20.51

3-[[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]sulfinyl]-1-propen (**6a**): 4.14 g (18.5 mmol) 3-[[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]thio]-1-propen und 70 ml Methanol werden auf $0^\circ C$ gekühlt. 15.5 g Oxonmonopersulfat ($\cong 0.034$ mol $KHSO_5$) in 70 ml Wasser werden unter Rühren hinzugefügt. Man läßt auf Raumtemp. kommen. Die Oxidation wird mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt und nach 2.5 h abgebrochen. Aufarbeitung erfolgt analog **2b**. Anschließende Sublimation ($60^\circ C/0.01$ Torr) ergibt 2.2 g (52%) an **6a**. Schmp. $47-48^\circ C$. — IR (KBr): 2937 m, 1640 w, 1357 s, 1280 vs, 1247 vs, 1220 s, 1135 vs, 1096 s, 1055 s, 944 m, 875 m, 736 m, 688 m, 450 cm^{-1} m. — 1H -NMR ($CDCl_3$): nach Lösen der Substanz: $\delta = 3.93$ (d, $J = 6.0$ Hz; 2H), 4.3 (sept, $J_{FH} = 8.3$ Hz; 1H), 5.30–6.43 (m; 3H); nach einigen Minuten erscheint: $\delta = 4.50$ (d, $J = 6.2$ Hz; Sulfensäureester). — ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): nach Lösen der Substanz: $\delta = -61.8$ (quint, $J = 8.3$ Hz; 3F), -59.1 (quint, $J = 8.3$ Hz; 3F); nach einigen Minuten erscheint: $\delta = -65.3$ (d, $J_{FH} = 8.6$ Hz; Sulfensäureester). — MS (70 eV): $m/e = 240$ (1%, M^+), 113 (4, C_3HF_4), 89 (5), 69 (3), 67 (2), 48 (2), 45 (3), 41 (100), 39 (41).

$C_6H_6F_6OS$ (240.2) Ber. C 30.01 H 2.52 F 47.46 S 13.35
Gef. C 29.93 H 2.53 F 47.2 S 13.43

3-[[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]sulfonyl]-1-propen (**6b**): 11.8 g (53 mmol) 3-[[2,2,2-Trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]thio]-1-propen und 200 ml Methanol werden auf $0^\circ C$ gekühlt. Es werden 74 g Oxonmonopersulfat ($\cong 0.163$ mol $KHSO_5$) in 200 ml Wasser hinzugefügt. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung erfolgt analog **2b**, jedoch wird anstelle der chromatographischen Reinigung das Produkt aus Petrolether ($60-80^\circ C$) umkristallisiert. Dabei muß der Kolben nach Lösen des Produktes schnell mit einem Eisbad gekühlt werden, damit **6b** nicht flüssig anfällt. Das Produkt wird sublimiert ($60^\circ C/0.01$ Torr). Ausb. 7.5 g (55%); Schmp. $53-54^\circ C$. — IR (KBr): 2960 m, 1640 w, 1360 vs, 1285 vs, 1260 s, sh, 1226 s, 1162 s, 1150 s, sh, 1103 s, 698 m, 650 m, 515 cm^{-1} m. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.02$ (d, $J = 5.7$ Hz; 2H), 4.55 (sept, $J_{FH} = 7.3$ Hz; 1H), 5.38–6.43 (m; 3H). — ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -60.6$ (d, $J_{FH} = 7.3$ Hz). — MS (70 eV): $m/e = 257$ (1%, $M^+ + H$), 113 (3, C_3HF_4), 105 (6), 69 (6), 57 (2), 41 (100), 39 (22).

$C_6H_6F_6O_2S$ (256.2) Ber. C 28.13 H 2.36 F 44.50 S 12.52
Gef. C 28.25 H 2.43 F 44.6 S 12.43

3-[[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]sulfinyl]-1-propen (**7a**): Zu 4.0 g (0.1 mol) Allylalkohol, 10.0 g (0.126 mol) Pyridin und 40 ml CH_2Cl_2 wird bei $-78^\circ C$ eine Mischung aus 15.8 g (63 mmol) 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfenylchlorid und 15 ml CH_2Cl_2 hinzugetroffen. Nachdem die Reaktionsmischung $10^\circ C$ erreicht hat, werden 100 ml Schwefelsäure (20proz.) hinzugefügt. Im Scheidetrichter werden die zwei Phasen kräftig durchmischt und getrennt. Die wäßrige Phase wird einmal mit 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel entfernt. Destillation über eine kleine Brücke ergibt analysenreines **7a**. Ausb. 13.3 g (77%); Sdp. $40-53^\circ C/15$ Torr. — IR (Film): 1255 vs, 1238 vs, 1210 vs, 1160 m, 1113 m, 950 s, 708 cm^{-1} m. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.87$ (d, $J = 6.3$ Hz; 1.45H, Sulfoxid), 4.53 (d, $J = 5.25$ Hz; 0.55H, Sulfensäureester), 5.13–6.40 (m; 3H). — ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -70.0$ (s; Sulfensäureester),

–65.6 (m; Sulfoxid). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (1%, M^+), 147 (1, C_3ClF_4), 89 (3), 81 (2), 69 (4), 67 (2), 41 (100), 39 (30).

$C_6H_5ClF_6OS$ (274.6) Ber. C 26.24 H 1.84 Cl 12.91 F 41.51 S 11.68
Gef. C 26.53 H 1.93 Cl 12.76 F 41.7 S 11.72

3-[[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]sulfonyl]-1-propen (**7b**): Zu 13.1 g (0.048 mol) **7a** und 200 ml Methanol werden bei 0°C 46.4 g Oxonmonopersulfat ($\cong 0.1$ mol $KHSO_5$) und 200 ml Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird bei Raumtemp. 70 h gerührt. Aufarbeitung erfolgt analog **2b**. Ausb. 4.3 g (31%); Sdp. 33–34°C/0.2 Torr. – IR (Film): 3010 w, 1640 w, 1370 s, 1262 vs, 1220 vs, 1160 s, 950 s, 715 m, 642 cm^{-1} s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.25$ (d, $J = 5.3$ Hz; 2H), 5.30–6.40 (m; 3H). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -66.5$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 185$ (1%, C_3ClF_6), 166 (1), 131 (1), 116 (1), 105 (5), 85 (3), 69 (9), 41 (100), 39 (27).

$C_6H_5ClF_6O_2S$ (290.6) Ber. C 24.80 H 1.73 Cl 12.20 F 39.22 S 11.03
Gef. C 24.81 H 1.64 Cl 12.10 F 39.4 S 11.14

Pyrolysen

Die Edukte werden bei vermindertem Druck (0.01–1.0 Torr) durch Pyrolyseröhre (Quarz, $\varnothing 3$ mm und 7 mm), die mittels aufklappbarer Kleinrohröfen beheizt werden, destilliert. Die Temperatur wird über einen Transformator bzw. eine elektronische Regeleinheit eingestellt und mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement, das in das Zentrum des Ofens eintaucht, gemessen. Druckmessung mit Pirani-Element erfolgt vor der Pyrolysezone, um Temperatureffekte auszuschalten. Die Produkte werden bei –196°C ausgefroren und durch IR-Spektroskopie, Gaschromatographie (Säule: Stahl, Länge 4 m, $\varnothing 2$ mm, FS 1265, 30% auf Chromosorb P, AW, 80–100 mesh) und durch GC-MS-Kopplung analysiert.

Pyrolyse von 1b: 1.0 g **1b** wird in 1 h bei 500°C pyrolysiert. An gasförmigen Produkten werden SO_2 und HCl gefunden. Die flüssigen Produkte werden identifiziert als 1,5-Hexadien, 3-Chlor-1-propen, 1-Chlor-1,3-butadien, Trichlorethen, 4,4-Dichlor-1-buten.

(Dichlormethylen)sulfoxid (**8**) durch **Pyrolyse von 2a:** 2.6 g (13 mmol) **2a** werden i. Vak. (0.01 Torr) durch ein mit Kupferspänen gefülltes Quarzrohr ($\varnothing 7$ mm, Länge der Pyrolysezone 70 mm) hindurchdestilliert. Das Quarzrohr wird auf 400°C erhitzt. Der Durchsatz beträgt 0.2 g/h. Das Rohprodukt wird über eine kleine Brücke destilliert. Ausb. 0.8 g (49%); Sdp. 43°C/30 Torr (Lit.¹⁾ Sdp. 35°C/25 Torr). – IR (Film): 1155 (s), 1055 (s), 950 (s), 525 cm^{-1} m.

Pyrolyse von 2a ohne Cu: 2.0 g **2a** werden bei 500°C innerhalb von 1 h pyrolysiert. Neben 10% Dichlorsulfid (**8**) werden gefunden: Phosgen, 1,5-Hexadien, 3-Chlor-1-propen, Thio-phosgen, 1,1-Dichlor-1,3-butadien, Tetrachlorethen, 4,4,4-Trichlor-1-buten, Trichlormethansulfenylchlorid.

Pyrolyse von 2b: 0.5 g **2b** werden innerhalb von 1 h bei 450°C pyrolysiert. An Pyrolyseprodukten werden gefunden: SO_2 , HCl, 1,5-Hexadien, 3-Chlor-1-propen, 1,1-Dichlor-1,3-butadien, Tetrachlorethen, 4,4,4-Trichlor-1-buten.

Pyrolyse von 3a: 1.0 g **3a** wird innerhalb von 1 h bei 400°C pyrolysiert. Es werden folgende Produkte nachgewiesen: SO_2 , Carbonylchloridfluorid, Thiocarbonylchloridfluorid, COS, CS_2 , Dichlordifluorethen, 1,5-Hexadien, 1-Chlor-1-fluor-1,3-butadien, 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan, 4,4-Dichlor-4-fluor-1-buten, Dichlorfluormethansulfenylchlorid.

Pyrolyse von 3b: 0.3 g **3b** werden innerhalb von 1 h bei 490°C pyrolysiert. Analyse der Produkte ergibt: HCl, SO_2 , Carbonyldifluorid, Dichlordifluorethen, 1,5-Hexadien, 1-Chlor-1-fluor-1,3-butadien, 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan, 4,4-Dichlor-4-fluor-1-buten.

5,5,5-Trifluor-4-(trifluormethyl)-1-penten (**12**) durch Pyrolyse von **6b**: 4.0 g (15.6 mmol) **6b** werden innerhalb von 3 h durch ein Quarzrohr (\varnothing 3 mm, Länge der Pyrolysezone 150 mm, 570°C, 0.01 Torr) destilliert. Die Pyrolyseprodukte werden über eine kleine Brücke destilliert. Ausb. 1.6 g (40%, da Anteil an Produkt 75% beträgt; durch GC bestimmt). **12** wird durch präparative Gaschromatographie (Glassäule, \varnothing 7 mm, Länge 4 m, FS 1265, 30% auf Chromosorb P, AW, 80–100 mesh, Ofentemp. 30°C, Trägergasstrom 180 ml N₂/min) gereinigt. — IR (Gas, 8 Torr): 3105 w, 1645 w, 1390 s, 1350 s, 1317 vs, 1282 vs, 1220 vs, 1180 s, 1100 s, 935 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25–2.65 (m; 2H), 2.83 (sept, J_{FH} = 7.2 Hz; 1H), 4.80–6.08 (m; 3H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -67.3 (d, J_{FH} = 7.2 Hz). — MS (70 eV): m/e = 192 (64%, M⁺), 153 (17), 123 (56), 103 (79), 83 (12), 77 (35), 69 (26), 60 (27), 59 (39), 51 (12), 47 (11), 41 (100), 39 (36), 27 (19).

C₆H₆F₆ (192.1) Ber. C 37.51 H 3.15 F 59.34 Gef. C 37.63 H 3.25 F 59.5

4-Chlor-5,5,5-trifluor-4-(trifluormethyl)-1-penten (**14**) durch Pyrolyse von **7b**: 3.2 g (11 mmol) **7b** werden innerhalb von 30 min in der beschriebenen Pyrolyseapparatur zersetzt (\varnothing 3 mm, Länge der Pyrolysezone 150 mm, 550°C, 0.01 Torr). Nach dem Auftauen der Produktkühlfalle wird das Rohprodukt analysiert. Ausb. 2.5 g (81%, da der Anteil an Produkt 81% beträgt; durch GC ermittelt). **14** wird durch präparative Gaschromatographie (siehe **12**, Ofentemp. 60°C) isoliert. — IR (Gas, 6 Torr): 3100 w, 1650 w, 1300 s, sh, 1280 vs, 1245 s, 1225 vs, 1128 m, 1075 m, 987 s, 960 m, 935 m, 680 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.85 (d, J = 6.3 Hz; 2H), 4.94–6.12 (m; 3H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -72.1 (s). — MS (70 eV): m/e = 226 (12%, M⁺), 157 (7), 121 (6), 101 (10), 75 (8), 69 (16), 59 (6), 51 (7), 41 (100), 39 (14), 27 (17).

C₆H₅ClF₆ (226.6) Ber. C 31.81 H 2.22 Cl 15.65 F 50.32
Gef. C 31.95 H 2.32 Cl 15.82 F 50.5

Pyrolyse-MS-Kopplung: Hinter dem Pyrolyserohr befindet sich ein T-Stück, über das ein Teil der Pyrolysegase in ein Massenspektrometer geleitet werden kann. Alle 6 Sekunden wird ein Spektrum aufgenommen. Die Pyrolysebedingungen (Druck, Temperatur) werden variiert. Nach dem Experiment werden die Ionenströme der interessierenden Massen in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen ausgedruckt. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich Pyrolysebedingungen schnell optimieren und kurzlebige, instabile Teilchen nachweisen.

Pyrolyse-MS-Kopplung von 3a: **3a** wird bei 400°C und 0.15 Torr über Kupferspänen pyrolysiert, und die Reaktionsgase werden massenspektrometrisch untersucht. Neben den Peaks von 1,5-Hexadien erscheint fast ausschließlich das Spektrum von Chlorfluorsulfin (**9**). — MS (70 eV): m/e = 114 (100%, M⁺), 79 (6), 66 (37), 48 (62), 47 (45), 32 (34), 31 (35). — Beim Auftauen der ausgefrorenen Pyrolysegase zersetzt sich **9**.

Pyrolyse-MS-Kopplung von 4a: Die Pyrolyse von **4a** bei 370°C/0.3 Torr über Kupferspänen wird massenspektrometrisch untersucht. Neben 1,5-Hexadien und CS₂ wird hauptsächlich Difluorsulfin (**10**) gefunden. — MS (70 eV): m/e = 98 (99%, M⁺), 82 (35), 66 (19), 63 (23), 50 (37), 48 (100), 47 (39), 32 (59).

Pyrolyse-MS-Kopplung von 6a: Die Pyrolyse von **6a** bei 0.3 Torr im Bereich von 20–600°C wird untersucht. Ab 300°C wird Sulfin **11** in geringen Maßen gebildet. Hauptprodukte sind Hexafluorothioacetone und **12**.

Pyrolyse-MS-Kopplung von 7a: Pyrolyse von **7a** bei 400°C und 1.0 Torr über Kupferspänen ergibt **11**, jedoch läßt sich die Bildung von **14** nicht vollständig unterdrücken. Bei 500°C geht der Anteil an **11** und **14** zurück. Dafür entsteht in verstärktem Maße 2-Chlor-1,1,3,3,3-pentafluor-1-propen.

3-[(2,2,2-Trifluorethyl)sulfonyl]-1-propen (**13**) durch Hydrolyse von **6b**: 1.0 g (4.0 mmol) **6b** wird auf eine Chromatographiesäule (\varnothing 3.7 cm, Länge 50 cm, SiO₂, 70–200 mesh) aufgegeben. Die Säule wird langsam mit CH₂Cl₂ (0.7 ml/min) eluiert. Nach 8 h wird die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel wird getrocknet und entfernt. **13** wird durch Flashchromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂) und Sublimation (60°C/0.01 Torr) gereinigt. Ausb. 0.4 g (53%); Schmp. 64–65°C. — IR (KBr): 3008 m, 2960 m, 1642 w, 1335 s, 1310 vs, 1265 vs, 1248 vs, 1150 vs, 1135 s, sh, 1078 s, 945 m, 625 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.8 (q, J_{FH} = 9.4 Hz; 2H), 3.9 (d, J = 5.3 Hz; 2H), 5.20–6.33 (m; 3H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -60.8 (t, J_{FH} = 9.4 Hz). — MS (70 eV): m/e = 188 (1%, M⁺), 124 (4), 105 (4), 83 (3), 69 (2), 67 (3), 64 (3), 55 (3), 41 (100), 39 (29), 33 (5), 27 (3).

C₅H₇F₃O₂S (188.2) Ber. C 31.92 H 3.75 F 30.29 S 17.04
Gef. C 32.06 H 3.72 F 30.0 S 16.96

- ¹⁾ M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **116**, 1623 (1983).
- ²⁾ A. Elsäßer, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, Chem. Ber. **118**, 116 (1985).
- ³⁾ U. Rheude und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **116**, 1285 (1983).
- ⁴⁾ D. E. Powers, C. A. Arrington, W. C. Harris, E. Block und V. F. Kalasinsky, J. Phys. Chem. **83**, 1890 (1979).
- ⁵⁾ G. Sosnovski, J. Chem. Soc. **1956**, 3139.
- ⁶⁾ S. Braverman und Y. Stabinsky, Chem. Commun. **1967**, 270.
- ⁷⁾ R. W. Hoffmann, in R. Kh. Freidlina und A. E. Skorova, Eds., Organic Sulfur Chemistry, S. 69, Pergamon Press, Oxford 1981.
- ⁸⁾ B. M. Trost und D. P. Curran, Tetrahedron Lett. **22**, 1287 (1981).
- ⁹⁾ J. Silhanek, J. Sedlakova und M. Zbirovsky, Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Org. Chem. Technol. **C 23**, 13 (1976) [Chem. Abstr. **86**, 139337j (1977)].
- ¹⁰⁾ R. Tang und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2100 (1970).
- ¹¹⁾ S. Braverman, Int. J. Sulfur Chem., Part C **6**, 149 (1971).
- ¹²⁾ A. Elsäßer und W. Sundermeyer, Nachr. Chem. Techn. Lab. **33**, 286 (1985); Chem. Ber. **118**, 4553 (1985).
- ¹³⁾ W. Sander, R. Henn und W. Sundermeyer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁴⁾ J. B. Hendrickson und R. Bergeron, Tetrahedron Lett. **1973**, 3609.
- ¹⁵⁾ G. A. Sokol'skii, V. M. Pavlov, V. M. Golovkin und I. L. Knunyants, Khim. Geterotsykl. Soedin. **1974**, 472 [Chem. Abstr. **81**, 63594q (1974)].
- ¹⁶⁾ W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).

[106/85]