

Thiocarbonylfluoride im Solvenssystem Fluorwasserstoff: Generierung und Reaktionen von halogenierten Thiocarbenium-Ionen

Alois Haas* und Wolfgang Wanzke

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 16. Oktober 1986

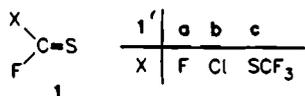
Die Solvolyse der Thiocarbonylfluoride **1b,c** in HF/SbF₅ bzw. FSO₃H/SbF₅ führt zu den Dithietan-2-ylum-Ionen **2b,c**. Umsetzungen von **2b,c** mit der Base F[⊖] im Solvenssystem HF liefern die Dithietane **3b,c**. Die Aciditätsabhängigkeit der Bildung von **2b,c** wird bei der Abstufung der Säurestärke mit NbF₅ und F[⊖] deutlich. NMR-Spektroskopische Daten lassen auf die Existenz der Thioacylium-Ionen **5b,c** in Lösungen mit extrem hoher Acidität schließen. Thioacylierungen an den Aromaten **6a–d** im HF-System bestätigen die Ergebnisse der Solvolysereaktionen und führen zur Darstellung der Dithiobenzoessäure-trifluormethylester **7a–d**. Von den entsprechenden Carbonylfluoriden zeigt nur **4** ein vergleichbar basisches Verhalten in Supersäuren.

Mit „konjugierten Supersäuren“ auf der Basis von Fluorwasserstoff oder Fluorsulfonsäure sind in jüngster Zeit viele anorganische und organische Kationen generiert und teilweise auch isoliert worden¹⁾. Dabei war u. a. das basische Verhalten von Carbonylverbindungen in diesen extrem acid protischen Medien Gegenstand intensiver Untersuchungen. Vor allem mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten sowohl protonierte Spezies nachgewiesen als auch Carbenium-Ionen beobachtet werden, die durch Folgerreaktionen entstehen. Eine ganze Reihe von Acylium-Ionen konnte in Form stabiler Salze dargestellt werden²⁾.

Über die basischen Eigenschaften von Thiocarbonylverbindungen ist dagegen nur wenig bekannt. Olah et al.³⁾ beobachteten bei cycloaliphatischen und aromatischen Thioketonen, daß in FSO₃H/SbF₅/SO₂ClF-Lösungen bei –70 °C die protonierten Moleküle (R₂CS[⊕]H) vorliegen. ¹³C-NMR-Daten der aromatisch substituierten Vertreter lassen auf eine wesentliche Beteiligung der Mercapto-carbenium-Struktur (R₂C[⊕]SH) schließen.

Bei Thio- und Dithiocarbonsäuren sind die protonierten Formen durch die Resonanzbeteiligung des zweiten Chalkogenatoms zusätzlich stabilisiert⁴⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Halogensubstitution auf die Reaktionen der Thioketongruppe in Supersäuren untersucht, wobei Solvolysereaktionen der relativ stabilen Thiocarbonylfluoride **1** von Interesse waren.



Die Aufmerksamkeit konzentrierte sich dabei speziell auf Wechselwirkungen im Solvenssystem HF, das als prototropes Lösungsmittel besonders geeignet erschien⁵⁾. Neuere Ergebnisse zeigen, daß wasserfreier Fluorwasserstoff die glei-

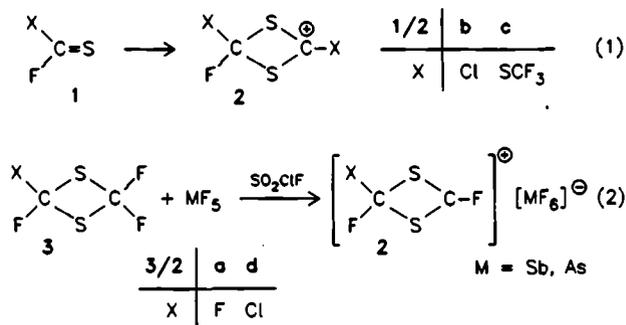
Thiocarbonyl Fluorides in the Solvent System Hydrogen Fluoride: Preparation and Reactions of Halogenated Thiocarbenium Ions

Solvolysis of thiocarbonyl fluorides **1b,c** in HF/SbF₅ or FSO₃H/SbF₅ yields dithietan-2-ylum ions **2b,c**, respectively. Reactions of **2b,c** with the base F[⊖] in the solvent system HF give the dithietanes **3b,c**. The acidity dependence of the formation of **2b,c** is demonstrated by gradation of the acidic strength with NbF₅ and F[⊖]. The existence of thioacylium ions **5b,c** in solutions of extremely high acidity is concluded from NMR spectroscopic data. The results of the solvolysis reactions are confirmed by thioacylation of the aromatic compounds **6a–d** in the HF system leading to trifluoromethyl dithiobenzoates **7a–d**. Among the corresponding carbonyl fluorides only **4** exhibits comparable basic properties in superacids.

che Acidität wie Fluorsulfonsäure aufweist, wobei jedoch der pH-Bereich des HF-Systems größer ist als der von FSO₃H⁶⁾.

Diskussion der Ergebnisse

Setzt man **1b** bzw. **1c** bei –50 bis –30 °C in HF mit bis zu 5 mol-% SbF₅ (1:SbF₅ = 1:1) um, dann werden selektiv 1,3-Dithietan-2-ylum-Ionen (**2**) gemäß (1) gebildet.



Zum gleichen Ergebnis führt die Solvolyse von **1b** bzw. **1c** in FSO₃H mit 5–15 mol-% SbF₅. **2b** und **2c** bleiben bei –60 °C in Lösung stabil und können ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Obwohl das SbF₅ in den Supersäuren nicht mehr direkt als Fluorid-Akzeptor wirken kann, kommt es dennoch zu einer raschen Fluorid-Abspaltung und zur Bildung von **2b,c**.

Ganz analog verhalten sich 2,4-Dichlor-2,4-difluor- (**3b**) bzw. 2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (**3c**), die mit HF/SbF₅ umgesetzt **2b** bzw. **2c** liefern. Dagegen führt die analog zu (1) durchgeführte Solvolyse von **1a** in HF/SbF₅ nicht zu **2a**, sondern es entsteht ein Gemisch aus

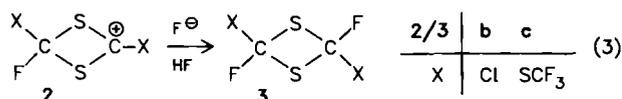
nicht näher charakterisierten CF_3S -substituierten Verbindungen. Durch Einwirkung von SbF_5 bzw. AsF_5 , gelöst in SO_2ClF oder SO_2 , auf 2,2,4,4-Tetrafluor- (**3a**) bzw. 4-Chlor-2,2,4-trifluor-1,3-dithietan (**3d**) konnten erst kürzlich die Kationen **2a, d** gemäß (2) synthetisiert werden.

Im protischen System HF/SbF_5 wird **3a** dagegen nicht zu **2a** ionisiert, sondern man beobachtet im ^{19}F -NMR-Spektrum mehrere Singulets im Bereich von -40 bis -70 ppm, die nicht einwandfrei zugeordnet werden konnten. Ähnlich zur Bildung von **2a** reagiert auch **1c** mit SbF_5 in SO_2 glatt zu **2c**. Einen unspezifischeren Reaktionsablauf nimmt die Umsetzung von **1b** mit SbF_5 in SO_2 . Zwar bildet sich hierbei **2b**, es entstehen aber auch mehrere andere Produkte, die nicht charakterisiert werden konnten.

Keine Anzeichen für die Bildung von **2a** beobachtet man bei der Umsetzung von **1a** mit SbF_5 , gelöst in SO_2 . Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten lediglich Signale auf, die auf die Bildung von CF_3S -substituierten Substanzen schließen lassen.

Diese Reaktionen machen das unterschiedliche Verhalten von **1a–c** und **3a** gegenüber reinen Lewis-Säuren bzw. konjugierten Supersäuren deutlich; sie ergänzen sich aber im Hinblick auf die Synthese von **2a–c**.

Die Kationen **2b, c** lassen sich aus der HF -Lösung in die entsprechenden Dithietane **3b, c** durch Zugabe von Ether, der als Lewis-Base die F^\ominus -Konzentration im Solvenssystem erhöht, überführen.



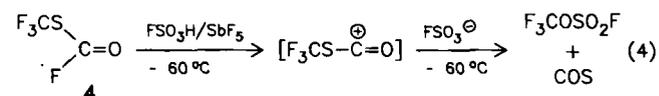
Bei der Absättigung der Carbeniumzentren in **2b, c** mit Fluorid-Ionen war jeweils ein *cis/trans*-Gemisch von **3b** bzw. **3c** zu erwarten. Dementsprechend findet man für *cis/trans*-**3c** ein Verhältnis 68:32 vor. Dagegen bildet sich bei der Reaktion mit **2b** ausschließlich *trans*-**3b**. Die Zuordnung der Isomeren erfolgte im Fall von **3c** über die ^{19}F -NMR-Verschiebung im Vergleich mit den Daten anderer fluorsubstituierter Dithietane⁷. Die ^{19}F -NMR-Signale sind durch Fernkopplungen stark aufgespalten ($\text{A}_3\text{A}'_3\text{XX}'$ -Spinsystem). Eine Simulation des Spektrums⁸ erbrachte lediglich angenäherte Kopplungskonstanten für eines der Isomeren (vermutlich *cis*). Ein *cis/trans*-Gemisch von **3b** war bereits durch photochemische Dimerisierung von **1b** zugänglich⁹.

Die Bildung der Kationen **2** nach (1) ist aciditätsabhängig, was bei Verringerung der Säure im HF -System deutlich wird. Setzt man statt SbF_5 die wesentlich schwächere Lewis-Säure NbF_5 ein, beobachtet man, daß **2c** noch quantitativ gebildet wird, während bei **2b** auch noch CF_3Cl und CF_3SH als Nebenprodukte entstehen. Bei der Umsetzung von **1b** im basischen Bereich des HF -Systems (F^\ominus -Überschuß) erhält man bei 20°C CF_3Cl und H_2S als Hauptprodukte, dazu geringe Mengen CF_2Cl_2 , F_2CS , CF_3SH und HCl . Dies entspricht einer zweifachen HF -Anlagerung an **1b**, wobei das Zwischenprodukt CF_2ClSH in HF nicht stabil ist und mit einem weiteren Molekül HF zu CF_3Cl und H_2S weiterreagiert. Die Umsetzung von **1a** liefert dagegen unter gleichen Bedingungen (20°C , 20 h) als Hauptprodukt CF_3SH (40%).

Daneben entstehen **1c** (15%) und $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ (26%). Im Gegensatz zur Solvolyse von **1** in konjugierten Supersäuren sind die Reaktionen in $\text{HF}/\text{F}^\ominus$ wegen der nur geringen Löslichkeit von **1** heterogen und relativ unspezifisch.

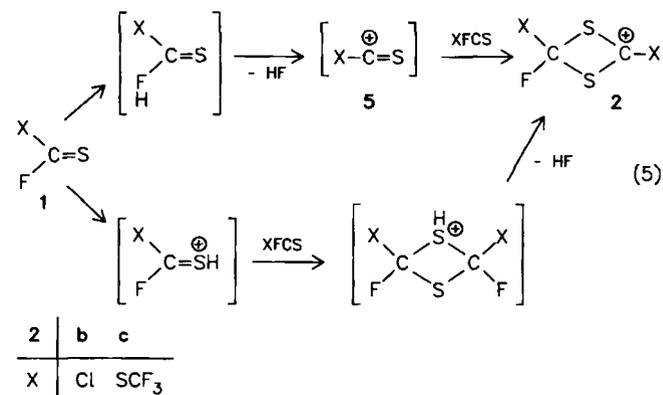
Der Reaktionsverlauf bei der Solvolyse von **1b** und **1c** legte einen Vergleich mit den entsprechenden Carbonylverbindungen nahe, bei denen die Bildung entsprechender 1,3-Dioxetan-Kationen unwahrscheinlich schien. Es zeigte sich, daß F_2CO und FCICO in HF/SbF_5 bzw. $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ keine erkennbare Basizität zeigen. Die ^{19}F -NMR-Signale der Edukte bleiben bis auf einen leichten Solvensshift unverändert.

Im Fall von **4** beobachtet man in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ einen Fluorid-Austritt mit anschließender Fragmentierung gemäß (4).



Die COS -Abspaltung aus dem vermutlich intermediär gebildeten $\text{F}_3\text{CS}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ erfolgt bereits rasch bei -60°C , so daß kein NMR-Signal für das Acylium-Ion registriert werden konnte. Der Fluorid-Austritt aus **4** läßt sich durch die entsprechend erhöhte Konzentration an SbF_6^\ominus bzw. $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^\ominus$ in FSO_3H nachweisen¹⁰. Ähnliche Fragmentierungsreaktionen beobachteten Olah et al.¹¹ bei (Alkylthio)carbonylhalogeniden. Dabei erwiesen sich die (Alkylthio)acylium-Ionen für eine NMR-spektroskopische Identifizierung als ausreichend stabil.

Für die Solvolyse von **1** in Supersäuren ist nicht eindeutig zu klären, ob die Thioacylium-Ionen **5** als Zwischenstufen auftreten, oder aber die beobachtete Fluorid-Abspaltung erst aus dem zuvor gebildeten Dithietan gemäß (5) erfolgt.

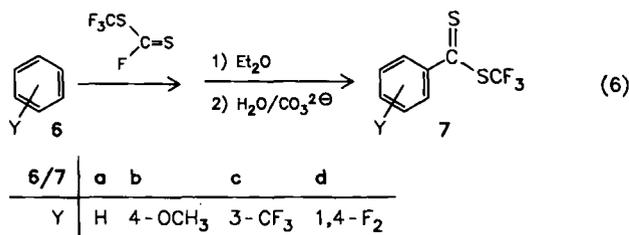


Erhöht man den SbF_5 -Anteil in HF bzw. FSO_3H bei der Solvolyse von **1c**, so können sowohl im ^{19}F - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zusätzliche Signale beobachtet werden, die dem Thioacylium-Ion **5c** zuzuordnen sind. Die Intensität nimmt mit zunehmendem SbF_5 -Anteil zu. Das ^{19}F -Signal von **5c** ($\delta = -24.4$) ist gegenüber den δ -Werten von F_3CS -Gruppen in ungeladenen Molekülen deutlich tieffeldverschoben. Die ^{13}C -Resonanz für den Carbenium-Kohlenstoff (184.7 ppm) ist plausibel, wenn man mit dem Wert von $\text{PhC}^\oplus\text{S}$ (195.5 ppm) vergleicht und die im allgemeinen nied-

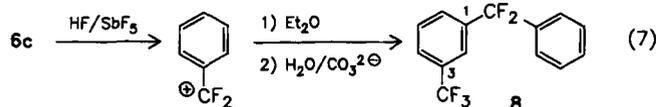
rigeren ^{13}C -Verschiebungen von F_3CS -substituierten C-Atomen gegenüber phenylsubstituierten berücksichtigt. Außerdem ist die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ mit 330 Hz für eine F_3CS -Gruppe sehr groß.

Dementsprechend findet man bei der Reaktion mit **1b** ein weiteres ^{13}C -NMR-Signal, das auf eine Gleichgewichtskonzentration an **5b** neben **2b** schließen läßt. Allerdings zeigt ein Kontrollexperiment mit den Dithietanen **3b** bzw. **3c**, daß die Ionisierung zu **2b, c** in Supersäure auch aus dem Vierring erfolgen kann, so daß eine Beteiligung der Thioacylium-Ionen **5b, c** bei der Solvolyse von **1b, c** nicht nachgewiesen werden konnte.

Mit der Lösung von **1c** in HF/SbF_5 lassen sich jedoch Reaktionen mit substituierten Benzolen durchführen, wobei die $\text{F}_3\text{CSC(S)}$ -Gruppe übertragen wird und somit formal das Thioacylium-Ion **5c** die reagierende Spezies ist. Auf diese Weise konnten aus den Benzolderivaten **6a–d** in einer Friedel-Crafts-Thioacylierung die bisher unbekanntenen Dithiobenzoesäure-trifluormethylester (**7a–d**) nach (6) dargestellt werden.



Daß die in dieser Arbeit beobachteten Fluorid-Abspaltungen in protischen Supersäuren nicht nur auf die untersuchten Verbindungsklassen beschränkt bleiben, zeigt eine interessante Nebenreaktion bei der Thioacylierung von **6c**. Hierbei findet man neben **7c** in nahezu gleicher Ausbeute **8**, was sich zwanglos mit der konkurrierenden Bildung des Difluorphenylmethyl-Kations¹² erklären läßt. Ein Blindversuch, bei dem (Trifluormethyl)benzol (**6c**) allein in HF/SbF_5 unter gleichen Bedingungen umgesetzt wurde, lieferte **8** mit 76% Ausbeute gemäß (7).



Die Ergebnisse zeigen, daß das Fluorid-Ion in protischen Supersäuren als Abgangsgruppe auftritt, wenn sich bei der Reaktion Carbenium-Ionen bilden, die durch Substituenteneffekte stabilisiert werden. Denkbar ist, daß solche Ionisierungen im protischen Solvenssystem vor allem eine präparative Alternative zu Umsetzungen mit reinen Lewis-Säuren in SO_2 oder SO_2ClF darstellen können. Im protischen Solvenssystem wird sowohl die oxidierende Wirkung von SbF_5 oder AsF_5 als auch die Neigung zur Adduktbildung durch Absättigung der Lewis-Säure zum Anion unterdrückt. Die Fluorid-Abspaltung aus dem Edukt wird daher im protischen System durch Ausbildung von H-F-Bindungen

herbeigeführt, wodurch sich Unterschiede in Reaktivität und Selektivität gegenüber den reinen Lewis-Säuren erklären lassen.

Herrn Prof. Dr. N. Welcman, Technion Haifa, danken wir für die Unterstützung beim Aufbau der Metall-Hochvakuumapparatur und Herrn Dr. M. F. A. Dove für wertvolle Anregungen sowie einen dreiwöchigen Forschungsaufenthalt von W. W. in seinem Laboratorium.

Experimenteller Teil

Die Handhabung und Reinigung von Fluorwasserstoff erfolgte in einer Metall-Vakuumapparatur (Nickel/Monel), an die Reaktionsgefäße aus Kel-F-Kunststoff mit Teflon-PFA-Ventilen angeschlossen werden.

Massenspektren: Varian MAT CH 5 oder CH 7, 70 eV, Emission 100 μA . — NMR-Spektren: Bruker WP 80, WM 250 oder AM 400. Für NMR-Messungen in HF wurden Kel-F-NMR-Röhrchen ($1/4''$) mit Druckverschlußkappen aus PFA verwendet, zentriert in einem 10-mm-Glasröhrchen. Bei den Kernresonanzmessungen in HF bzw. FSO_3H diente $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ als externe Locksubstanz. ^{19}F : ext. Standard CFCl_3 . ^{13}C : Verschiebungen werden mit CD_3 ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$) = 28.8 ppm auf TMS umgerechnet. Die Substanzen **3, 7** und **8** wurden jeweils in CDCl_3 -Lösung mit CFCl_3 oder TMS als internem Standard vermessen.

Die Ausgangsverbindungen **1a**¹³, **1b**¹⁴, **1c**¹⁵, FCICO ¹⁶ und **4**¹⁷ wurden nach Literaturverfahren dargestellt.

Die Reinigung des Fluorwasserstoffs erfolgte durch Destillation in ein Kel-F-Vorratsgefäß mit SbF_5 ¹⁸ und spätere Kondensation in das Reaktionsgefäß bei -40°C .

Solvolyse von 1 in HF/SbF_5 , Präparation der NMR-Proben: An einer Vakuumapparatur mit Young-Hähnen und Hg-Diffusionspumpe wird SbF_5 (0.2–0.6 g) in ein Kel-F-NMR-Röhrchen kondensiert, das über einem Metallschliff mit Verschraubung mit dieser verbunden ist. Das Probenrohr wird unter Argon an die Metall-Vakuumapparatur angeschlossen und darin 1.0 g HF kondensiert. In dem mit einer PFA-Kappe verschlossenen Röhrchen (unter Argon) wird die HF/SbF_5 -Mischung bei Raumtemp. homogenisiert. Anschließend wird die berechnete Menge **1** bei -196°C dazukondensiert. Man erwärmt die Probe auf -50 bis -30°C und schüttelt. Innerhalb von wenigen Minuten erhält man eine homogene Lösung, die bis zur Kernresonanzmessung bei -196°C aufbewahrt wird.

Solvolyse von 1 in $\text{FSO}_3\text{H/SbF}_5$, Präparation der NMR-Proben: Für die Reaktionen in Fluorsulfonsäure werden abschmelzbare 8-mm-Glasrohre verwendet, die nach der Probenpräparation in ein dünnwandiges 10-mm-NMR-Rohr eingesetzt werden. An der Glasvakuumapparatur kondensiert man die benötigte Einwaage SbF_5 in das mit einem Schliff versehene Probenrohr. Unter Argon pipettiert man frisch destilliertes FSO_3H dazu und verschließt mit einer Schliffkappe. Die Säurelösung wird homogenisiert, bevor man bei -196°C die berechnete Menge **1** einkondensiert. Die Probe wird abgeschmolzen, bei -50 bis -30°C zur Reaktion gebracht und bei -196°C bis zur Messung aufbewahrt.

2,4-Dichlor-4-fluor-1,3-dithietan-2-ylum-Ion (2b): Wie angegeben setzen sich 0.2 g (2.0 mmol) **1b** und 0.43 g (2.0 mmol) SbF_5 in 1.0 g (50 mmol) HF zu **2b** um. — ^{19}F -NMR (-60°C): $\delta = -45.8$ (s, CF).

Analog werden 0.27 g (2.7 mmol) **1b** und 0.59 g (2.7 mmol) SbF_5 in 3.0 g (30 mmol) FSO_3H zu **2b** umgesetzt. — ^{19}F -NMR (-60°C): $\delta = -45.8$ (s, CF). — ^{13}C -NMR (-60°C): $\delta = 112.5$ (d, CF), 218.7 (s, C[⊕]), $^1J(\text{C}-\text{F}) = 349$ Hz.

Proben mit **1b** und SbF_5 im Verhältnis 1:1.5 bzw. 1:2 zeigen ein zusätzliches ^{13}C -Signal bei $\delta = 163.4$ (vermutlich **5b**).

4-Fluor-2,4-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan-2-ylum-Ion (2c): In einem NMR-Röhrchen reagieren 0.17 g (1.0 mmol) **1c** und 0.22 g (1.0 mmol) SbF_5 in 1.0 g (50 mmol) HF zu **2c**. — ^{19}F -NMR (-60°C): $\delta = -35.2$ (s, SCF_3), -35.8 (d, SCF_3), -81.5 (q, CF), $^4J(\text{SCF}_3\text{-CF}) = 6$ Hz.

Analog erhält man aus 0.3 g (1.8 mmol) **1c** und 0.39 g (1.8 mmol) SbF_5 in 3.0 g (30 mmol) FSO_3H ebenfalls **2c**. — ^{19}F -NMR (-60°C): siehe oben. — ^{13}C -NMR: $\delta = 99.1$ (d, CF), $^1J(\text{C-F}) = 355$ Hz, 124.2 (q, SCF_3), $^1J(\text{C-F}_3) = 322$ Hz, 126.6 (q, SCF_3), $^1J(\text{C-F}_3) = 314$ Hz, 232.3 (s, C^\oplus).

Proben mit **1c** und SbF_5 im Verhältnis 1:1.5 bzw. 1:2 liefern zusätzliche Signale für **5c**: ^{19}F -NMR (-60°C , HF oder FSO_3H): $\delta = -24.4$ (s, SCF_3). — ^{13}C -NMR (-60°C , FSO_3H): $\delta = 123.4$ (q, δCF_3), 184.7 (s, C^\oplus), $^1J(\text{C-F}_3) = 330$ Hz.

Umsetzungen von **1b** bzw. **1c** mit HF/NbF_5 werden analog zu denen in HF/SbF_5 durchgeführt. Es treten jeweils die ^{19}F -NMR-Signale für **2b** bzw. **2c** auf. Zusätzlich findet man im Fall der Solvolyse von **1b** noch Signale für CF_3Cl (-33.0 ppm s) und CF_3SH (-32.3 ppm, d).

Umsetzung von Thiocarbonyldifluorid (**1a**) mit HF/F^\ominus : 2.0 g (24.4 mmol) **1a** werden zusammen mit 2.0 g (100 mmol) HF an der Metall-Vakuumapparatur in einen 50-ml-Nickel-Autoklav kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 20 h unter Eigendruck bei 20°C geschüttelt. Anschließend werden die bei -85°C flüchtigen Bestandteile in ein mit fl. N_2 gekühltes Kel-F-Gefäß destilliert (1.04 g). IR-Spektroskopisch können in der Gasphase nicht umgesetztes F_2CS und CF_3SH nachgewiesen werden. Die Ausbeuteverteilung wird NMR-spektroskopisch bestimmt. Vom Rückstand wird HF bei -50°C an der Vakuumapparatur in eine Kel-F-Falle gepumpt. Die im Autoklav zurückgebliebenen schwerer flüchtigen Produkte werden bei 20°C in ein NMR-Röhrchen kondensiert (0.82 g) und anhand der ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert. Man findet F_2CS (12%), CF_3SH (40%), **1c** (15%) und $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ (26%).

Umsetzung von **1b** mit HF/F^\ominus : 2.0 g (20.3 mmol) **1b** und 2.0 g (100 mmol) HF werden wie bei **1a** beschrieben umgesetzt. Unter den bei -85°C gasförmigen Produkten (26 mmol) läßt sich als Hauptbestandteil IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch CF_3Cl nachweisen. Daneben findet man HCl , CF_2Cl_2 , F_2CS , H_2S und CF_3SH . Nach dem Abpumpen von HF bei -50°C bleibt im Reaktionsgefäß nur eine geringe Menge eines braunen Öls zurück.

trans-2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (3b): In ein 50-ml-Kel-F-Reaktionsgefäß, das innen mit einem Gaseinleitungsrohr aus Teflon versehen ist, werden 6.5 g (30 mmol) SbF_5 und 10 g (0.5 mol) HF kondensiert. An der Vakuumapparatur werden unter leichtem Überdruck 2.9 g (30 mmol) **1b** in die homogenisierte und auf -50°C gekühlte Supersäure eingeleitet. Unter Argon wird das Gefäß geöffnet, und es werden vorsichtig 20 ml Ether in die noch kalte, gerührte Lösung getropft. Das Ether/Säure-Gemisch wird in einen PFA-Scheidetrichter übergeführt, wo noch weitere 30 ml Ether zugegeben werden. Die Etherphase wird zuerst nur mit Wasser, anschließend mit Natriumcarbonat-Lösung säurefrei gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. An der Vakuumapparatur wird der Ether bei -50°C abkondensiert. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der beim Erwärmen auf 20°C in eine farblose Flüssigkeit (1.9 g, 66%) übergeht. IR- und ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit den für **3b** in Lit.⁹⁾ angegebenen Werten überein.

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}_2$ (197.0) Ber. C 12.19 S 32.54 Gef. C 12.0 S 32.5

cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (3c): In einem 50-ml-Kel-F-Reaktionsgefäß werden bei -50°C 2.5 g

(15 mmol) **1c** zu einer Mischung aus 3.3 g (15 mmol) SbF_5 und 5.0 g (0.25 mol) HF getropft. Es wird gerührt, bis sich eine homogene Lösung gebildet hat. Anschließend wird, wie bei **5b** beschrieben, Ether zugegeben und aufgearbeitet. Man erhält 1.2 g (48%) einer farblosen Flüssigkeit, die sich als **3c** erweist. — ^{19}F -NMR (*cis*): $\delta = -41.3$ (m, SCF_3), -54.0 (m, CF). — ^{13}C -NMR (*cis*): $\delta = 93.5$ (d, CF), 127.7 (q, SCF_3). — ^{19}F -NMR (*trans*): $\delta = -40.7$ (m, SCF_3), -71.3 (m, CF). — ^{13}C -NMR (*trans*): $\delta = 95.7$ (d, CF), 127.6 (q, SCF_3).

Das *cis/trans*-Verhältnis wurde aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum zu 68:32 ermittelt.

$\text{C}_4\text{F}_8\text{S}_4$ (328.3) Ber. C 14.63 S 39.07 Gef. C 14.5 S 39.3

Solvolyse von (Trifluormethylthio)carbonylfluorid (**4**) in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$: 0.44 g (3.0 mmol) **4** werden wie beschrieben mit 1.3 g (6.0 mmol) SbF_5 in 3.0 g (30 mmol) FSO_3H umgesetzt. Beim Erwärmen auf -50°C schäumt der Inhalt des abgeschmolzenen Probenröhrchens, und man erhält eine klare Lösung von $\text{F}_3\text{COSO}_2\text{F}$. — ^{19}F -NMR: $\delta = -57.2$ (d, CF_3), 45.5 (q, SF), $^4J(\text{F-F}) = 6$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta = 117.5$ (q, CF_3), $^1J(\text{C-F}) = 274$ Hz.

Die gemessenen Werte weichen nur geringfügig von den Literaturwerten¹⁹⁾ für $\text{F}_3\text{COSO}_2\text{F}$ ab.

Solvolyse von:

Difluorthiocarbonyl (**1a**): In einem NMR-Rohr werden 0.1 g (1.2 mmol) **1a** mit 0.26 g (1.2 mmol) SbF_5 in 1.0 g (50 mmol) HF umgesetzt. Beim Aufwärmen von -196 auf 0°C fällt bei -60°C augenblicklich ein farbloser Feststoff aus, der sich bei 0°C fast vollständig wieder auflöst. Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man 11 Singulett im Bereich von -24 bis -46 ppm, die nicht zugeordnet werden konnten.

Die analog durchgeführte Umsetzung von **1a** mit SbF_5 in FSO_3H führte zu einem farblosen Feststoff, der unlöslich war und infolge hoher Empfindlichkeit nicht charakterisiert werden konnte.

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan (3a): 0.33 g (2.0 mmol) **3a** werden wie angegeben mit 0.43 g (2.0 mmol) SbF_5 in 1.0 g (50 mmol) HF umgesetzt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (-60°C) findet man kein Signal, das auf die Bildung von **2a** hinweist. Man beobachtet statt dessen mehrere Singulett im Bereich von -40 bis -70 ppm, die nicht zugeordnet werden konnten.

2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan (3b): 0.2 g (1.0 mmol) **3b** (*trans*) werden analog zu **3a** mit 0.43 g (2.0 mmol) SbF_5 in 1.0 g (50 mmol) HF zur Reaktion gebracht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -45.8 ppm, daß **2b** quantitativ entsteht.

2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylthio)-1,3-dithietan (3c): Eine NMR-Probe mit 0.33 g (1.0 mmol) **3c** (*cis/trans*-Gemisch), 0.43 g (2.0 mmol) SbF_5 und 1.0 g (50 mmol) HF wird wie beschrieben präpariert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (-60°C) belegt die quantitative Bildung des Kations **2c**.

Umsetzungen von **1** mit SbF_5 in SO_2

1a: In einem 8-mm-NMR-Röhrchen werden äquimolare Mengen (2.0 mmol) **1a** und SbF_5 in 3.0 g (47 mmol) SO_2 beim Aufwärmen von -196 auf 20°C umgesetzt. Unter schwacher Gelbfärbung tritt schlagartig auch eine Trübung ein. Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man neben den Signalen von SbF_6^\ominus und $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^\ominus$ noch die Bildung von CF_3S -Derivaten, die ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.

1b: Analog zur vorstehenden Umsetzung werden äquimolare Mengen (2.0 mmol) **1b** und SbF_5 in 3.0 g (47 mmol) SO_2 zur Reaktion gebracht. Das ^{19}F -NMR-Spektrum belegt einen unspezifischen Reaktionsverlauf. Das Kation **2b** entsteht neben mehreren anderen Produkten, die nicht zugeordnet werden konnten.

1c: Wie vorstehend angegeben, werden 0.26 g (1.2 mmol) SbF₅ und 3.0 g (47 mmol) SO₂ sowie 0.2 g (1.2 mmol) **1c** einkondensiert. Das Glasrohr wird abgeschmolzen und erwärmt, bis sich eine homogene, gelbliche Lösung gebildet hat. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (–60°C) beobachtet man die Signale des Kations **2c**, das als einziges Produkt auftritt.

Darstellung der Dithiobenzoessäure-trifluormethylester 7

Allgemeine Vorschrift: In einem Kel-F-Reaktionsgefäß (100 ml) mit Magnetrührstab stellt man eine Lösung von 5–10 mol-% SbF₅ in HF her, indem man die berechneten Mengen an der Glas- bzw. Metall-Vakuumpumpe einkondensiert. In die homogenisierte und gekühlte Lösung (–50°C) tropft man unter Argon mit einer Polyethylenpipette die entsprechende Menge an **1c**, das sich rasch unter Entfärbung löst. Man entfernt das Kältebad und tropft langsam das entsprechende Benzolderivat **6** zu. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei intensiv gelb bis orangerot. Man kühlt erneut und gibt vorsichtig 20 ml Ether zu. Die Farbe wechselt dabei nach Dunkelrot bis Violett. Die gesamte Flüssigkeit wird in einem PFA-Scheidetrichter übergeführt, und es werden weitere 50 ml Ether zugegeben. Nachdem die organische Phase mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung säurefrei gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet wurde, wird destilliert.

Dithiobenzoessäure-trifluormethylester (7a): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 3.0 g (18 mmol) **1c** und 1.4 g (18 mmol) **6a** in 10 g (0.5 mol) HF mit 7.8 g (36 mmol) SbF₅ umgesetzt. Kurzwegdestillation liefert 2.59 g (65%) einer violetten Flüssigkeit vom Sdp. 53°C/0.1 Torr. – MS: *m/z* (%) = 222 (M⁺; 11), 121 (M⁺ – SCF₃; 100), 82 (3), 77 (40), 69 (14), 51 (20), 50 (7), 39 (5). – ¹⁹F-NMR: δ = –44.2 (s, SCF₃). – ¹³C-NMR: δ = 215.8 (s, C=S), 127.4 (q, SCF₃), ¹J(C-F₃) = 310.7 Hz, 143.7 (C-1), 126.7 (C-2/-6), 128.7 (C-3/-5), 133.7 (C-4).

C₈H₃F₃S₂ (222.2) Ber. C 43.23 H 2.27 S 28.85
Gef. C 42.9 H 2.1 S 29.0

4-Methoxydithiobenzoessäure-trifluormethylester (7b): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2.0 g (12 mmol) **1c** und 1.3 g (12 mmol) **6b** in 7.0 g (0.35 mol) HF mit 5.3 g (24 mmol) SbF₅ umgesetzt. Man erhält 1.64 g (54%) **7b** als tiefrote Flüssigkeit vom Sdp. 95°C/10^{–3} Torr. – MS: *m/z* (%) = 252 (M⁺; 9), 151 (M⁺ – SCF₃; 100), 136 (22), 107 (9), 92 (20), 82 (8), 77 (21), 69 (19), 63 (18), 50 (10), 39 (4). – ¹⁹F-NMR: δ = –43.3 (s, SCF₃). – ¹H-NMR: δ = 3.85 (s, OCH₃), 6.87/7.94 (AA'BB', 2-/6-H und 3-/5-H). – ¹³C-NMR: δ = 212.6 (s, C=S), 127.6 (q, SCF₃), ¹J(C-F₃) = 307.3 Hz, 55.6 (q, OCH₃), 137.2 (C-1), 129.2 (C-2/-6), 113.9 (C-3/-5), 164.7 (C-4).

C₉H₇F₃OS₂ (252.3) Ber. C 42.85 H 2.80 S 25.42
Gef. C 42.7 H 2.8 S 24.8

3-(Trifluormethyl)dithiobenzoessäure-trifluormethylester (7c): 3.0 g (18 mmol) **1c** und 2.7 g (18 mmol) **6c** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit 7.8 g (36 mmol) SbF₅ in 10 g (0.5 mol) HF umgesetzt. Destillation mit einer 10-cm-Vigreux-Kolonnen liefert **7c** als violette Flüssigkeit, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 1.43 g (27%). Als Nebenprodukt entsteht **8**, das bei der Destillation zurückbleibt. – MS: *m/z* (%) = 290 (M⁺; 12), 271 (M⁺ – F; 4), 189 (M⁺ – SCF₃; 100), 145 (42), 125 (8), 95 (8), 82 (5), 75 (7), 69 (14), 50 (6). – ¹⁹F-NMR: δ = –44.1 (s, SCF₃), –63.2 (s, CF₃). – ¹³C-NMR: δ = 214.1 (s, C=S), 127.2 (s, SCF₃), 123.3 (s, CF₃), 143.9 (C-1), 123.6 (C-2), 131.5 (C-3), 129.6 (C-4), 129.3 (C-5), 129.6 (C-6), ¹J(SC-F₃) = 311.9 Hz, ¹J(C-F₃) = 272.7 Hz, ²J(C3-F₃) = 33.2 Hz, ³J(C2-F₃) = 3.5 Hz. C₉H₄F₆S₂ (290.3) Ber. C 37.24 H 1.39 S 22.09
Gef. C 37.0 H 1.3 S 22.4

2,5-Difluordithiobenzoessäure-trifluormethylester (7d): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 3.0 g (18 mmol) **1c**, 2.05 g (18 mmol)

6d und 7.8 g (36 mmol) SbF₅ in 10 g (0.5 mol) HF umgesetzt. Destilliert wird mit einer 10-cm-Vigreux-Kolonnen. **7d** ist eine violette Flüssigkeit vom Sdp. 41°C/0.1 Torr. Ausb. 1.63 g (35%). – MS: *m/z* (%) = 258 (M⁺; 11), 189 (M⁺ – CF₃; 3), 157 (M⁺ – SCF₃; 100), 145 (7), 137 (5), 113 (20), 93 (4), 69 (11), 63 (13). – ¹⁹F-NMR: δ = –44.5 (s, SCF₃), –117.8 (m, CF). – ¹³C-NMR: δ = 210.6 (s, C=S), 127.1 (q, SCF₃), 133.5 (C-1), 158.2 (C-2), 117.9 (C-3), 119.9 (C-4), 153.5 (C-5), 116.1 (C-6), ¹J(C2-F) = ¹J(C5-F) = 248.5 Hz, ²J(C3-F) = ²J(C4-F) = 25.1 Hz, ²J(C6-F) = 26.2 Hz, ³J(C4-F) = ³J(C3-F) = 9.1 Hz, ⁵J(CF₃-F) = 5.0 Hz.

C₈H₃F₅S₂ (258.2) Ber. C 37.21 H 1.17 S 24.83
Gef. C 36.5 H 1.2 S 24.2

1-(Difluorphenylmethyl)-3-(trifluormethyl)benzol (8): 6.0 g (41 mmol) **6c** werden in 10 g (0.5 mol) HF mit 7.0 g (32 mmol) SbF₅ nach dem gleichen Verfahren umgesetzt, wie es für **7** beschrieben ist. Nach einer Kurzwegdestillation erhält man **8** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 50°C/10^{–3} Torr. Ausb. 4.25 g (76%). – MS: *m/z* (%) = 272 (M⁺; 86), 253 (M⁺ – F; 14), 203 (M⁺ – CF₃; 23), 195 (M⁺ – C₆H₅; 29), 183 (10), 145 (7), 127 (100), 108 (7), 77 (9), 69 (3), 51 (7). – ¹⁹F-NMR: δ = –63.4 (s, CF₃), –89.6 (s, CF₂). – ¹³C-NMR: δ = 136.9 (C-1), 122.7 (C-2), 131.1 (C-3), 126.7 (C-4), 130.3 (C-5), 129.4 (C-6), 120.1 (C-7), 138.9 (C-8), 125.7 (C-9/-13), 128.6 (C-10/-12), 129.2 (C-11), 123.8 (C-14), ¹J(C14-F) = 271.7 Hz, ¹J(C7-F) = 243.5 Hz, ²J(C1-F) = 28.2 Hz, ²J(C3-F) = 33.2 Hz, ²J(C8-F) = 29.2 Hz, ³J(C6-F) = 5.0 Hz, ³J(C9/13F) = 6.0 Hz.

C₁₄H₉F₅ (272.2) Ber. C 61.77 H 3.33 Gef. C 61.4 H 3.3

CAS-Registry-Nummern

1a: 420-32-6 / **1b**: 1495-18-7 / **1c**: 371-73-3 / **2b**: 105501-56-2 / **2c**: 105501-58-4 / **3a**: 1717-50-6 / **3b**: 62982-87-0 / **3c** (*cis*-Isomeres): 105501-61-9 / **3c** (*trans*-Isomeres): 105501-62-0 / **4**: 27961-71-3 / **5c**: 105501-60-8 / **6a**: 71-43-2 / **6b**: 100-66-3 / **6c**: 98-08-0 / **6d**: 540-36-3 / **7a**: 105501-63-1 / **7b**: 105501-64-2 / **7c**: 105501-65-3 / **7a**: 105501-67-5 / **8**: 105501-66-4 / HF: 7664-39-3 / CF₃SH: 1493-15-8 / (CF₃)₂CS: 461-08-5 / CF₃Cl: 75-72-9 / F₃COSO₂F: 926-08-9

- G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York 1985.
- G. A. Olah, P. v. R. Schleyer (Hrsg.): *Carbonium Ions*, Vol. 5, S. 2049ff., Wiley, New York 1976.
- G. A. Olah, T. Nakajima, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **92** (1980) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 811.
- G. A. Olah, A. T. Ku, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 331.
- A. Haas, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 239.
- T. A. O'Donnell, *J. Fluorine Chem.* **25** (1984) 75.
- A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4997.
- NMR-Simulationsprogramm „PANIC“ der Fa. Bruker, Karlsruhe* 1983.
- G. Diderich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* **110** (1977) 916.
- A. Commeyras, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2929.
- G. A. Olah, P. Schilling, J. M. Bollinger, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2221.
- G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 362.
- W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1375.
- N. N. Yarovenko, A. S. Vasil'eva, *Zh. Obshch. Khim.* **29** (1959) 3792; *J. Gen. Chem. USSR* **29** (1959) 3754.
- A. Haas, W. Klug, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2609.
- G. Siegemund, *Angew. Chem.* **85** (1973) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 918.
- A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **3** (1973) 383.
- K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2224.
- L. A. Harmon, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2675.

[256/86]