

REAKTIONEN DER HALOGENCARBONYLSULFENSÄURECHLORIDE XC(O)SCI

ALOIS HAAS, JÜRGEN HELMBRECHT, WALTER KLUG, BERND KOCH,
HARTMUT REINKE UND JÜRGEN SOMMERHOFF

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum (Bundesrepublik Deutschland)
(Eingegangen am 13. April 1973)

ZUSAMMENFASSUNG

Nucleophile Substitutionen am Carbonylkohlenstoff sind beim ClC(O)SCI leichter durchführbar als beim FC(O)SCI. Die Reaktivität der S–Cl-Bindung weist bei beiden Sulfensäurechloriden keinen nennenswerten Unterschied auf. Während Amine mit ClC(O)SCI am Carbonylkohlenstoff reagieren, erfolgt mit FC(O)SCI Substitution am S–Cl Rest. Durch Halogenaustausch mit BX₃ (X = Cl, Br) werden aus dem auf einfacherem Wege synthetisierten [FC(O)S]₂ die Chlor- und Bromcarbonyldisulfane gebildet. Halogencarbonylperhalogenmethyldisulfane der allgemeinen Formel XC(O)SSCX₃ (X = F, Cl) werden durch verschiedene, gezielte Synthesen hergestellt. Durch Umsetzung von FC(O)SCI mit CF₃COOAg bildet sich CF₃C(O)OSC(O)F, das bei Bestrahlung CO₂ unter Bildung von CF₃SC(O)F abspaltet. Der Fluor–Chloraustausch mit BCl₃ führt zum CF₃SC(O)Cl, das verestert werden kann. In Gegenwart von CsF reagiert CF₃SC(O)F zum Bis-(trifluormethyl)dithiocarbonat, das auch durch Umsetzung von (CF₃S)₂C=S mit HgO erhalten werden kann.

SUMMARY

Nucleophilic substitution at the carbonyl carbon in ClC(O)SCI is more rapid than at the carbon atom in FC(O)SCI. The S–Cl bond of both sulfenic acid chlorides shows no noticeable difference in reactivity. Whilst amines react with ClC(O)SCI at the carbonyl carbon atom, FC(O)SCI is attacked at the S–Cl bond. Halogen exchange takes place with BX₃ (X = Cl, Br) and [FC(O)S]₂ yielding chlorine- and bromine-carbonyl disulfanes *via* a smooth reaction. Halogeno-carbonyl perhalogenomethyldisulfanes of the general formula XC(O)SSCX₃ (X = F, Cl) have been synthesized by selected methods, while CF₃C(O)OSC(O)F formed by the reaction of FC(O)SCI and CF₃COOAg is decarboxylated on irradiation. Halogen exchange with BCl₃ leads to CF₃SC(O)Cl which reacts with

ethanol to yield the corresponding ester. In the presence of CsF, $\text{CF}_3\text{SC}(\text{O})\text{F}$ is converted to bis(trifluoromethyl)dithiocarbonate, which may also be obtained by the reaction of $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ with HgO .

EINLEITUNG

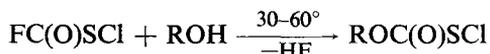
Das durch partielle Hydrolyse von CCl_3SCl darstellbare Chlorcarbonylsulfensäurechlorid¹ kann sowohl an der Chlorcarbonyl- als auch an der Chlor-sulfensäuregruppierung von nucleophilen Reagenzien angegriffen werden. Die Substitutionsreaktionen, die ausführlich untersucht worden sind², führen zu offenkettigen oder ringförmigen Produkten.

Im Gegensatz dazu sind mit dem Fluorcarbonylsulfensäurechlorid — zugänglich durch Fluorierung von $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ mit SbF_3 in Tetramethylsulfon³ — noch recht wenige Reaktionen durchgeführt worden. Umsetzungen beider Sulfensäurechloride mit Pseudohalogeniden und Quecksilber zeigen, daß die Substitution an der $\text{FC}(\text{O})$ -Gruppe im Vergleich zur $\text{ClC}(\text{O})$ -Gruppe erschwert ist⁴.

In der nachfolgenden Arbeit wird das reaktive Verhalten des $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ durch Umsetzung mit nucleophilen Reagenzien näher untersucht und mit dem des $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ verglichen.

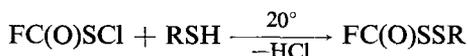
VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

Alkohole reagieren mit $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ ebenso wie mit $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ zu Alkoxy-carbonylsulfensäurechloriden, gemäß



mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 . Die Ausbeuten liegen aber beim $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ 30–40% niedriger als bei Verwendung von $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$.

Aliphatische Thiole dagegen setzen sich selbst im Überschuß mit beiden Sulfensäurechloriden ausschließlich zu Alkylhalogencarbonyldisulfanen um



mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und C_6H_5 . Die glatt verlaufende Kondensation von $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ mit Thiolen einschließlich Thiophenol steht im Widerspruch zu den von Zumach und Kühle gemachten Beobachtungen, daß $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ mit aromatischen Thiolen nicht kondensiert. Sie beobachteten eine vollständige Oxydation des Thiophenols zum Disulfan²:

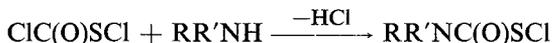


Dieses Ergebnis konnte nicht bestätigt werden, da eine Wiederholung der Umsetzung $\text{ClC(O)SCI} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ in 78%-iger Ausbeute zum Phenylchlorcarbonyldisulfan führte.

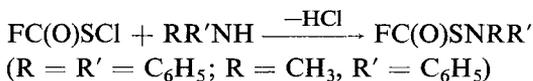
Unterschiedlich verlaufen Reaktionen der beiden Halogencarbonylsulfensäurechloride mit Aminen. Im Verhältnis 1:2 reagieren sie mit primären und sekundären, aliphatischen wie aromatischen Aminen zu den thermisch stabilen Carbamoylsulfensäureamiden.



Im Verhältnis 1:1 dagegen setzt sich ClC(O)SCI mit sekundären Aminen zunächst an der ClC(O) -Gruppe zu den instabilen Carbamoylsulfensäurechloriden um, die, wie bei Kühle und Zumach angegeben², Folgereaktionen eingehen.



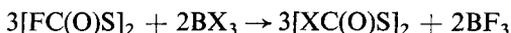
FC(O)SCI dagegen reagiert mit Aminen im Verhältnis 1:1 zunächst am Chlorsulfensäurerest zu Fluorcarbonylsulfensäureamiden.



Die Stabilität dieser Sulfensäureamide steigt mit abnehmender Basizität vom C₆H₅CH₃NH ($pK_B = 9,60$) zum (C₆H₅)₂NH ($pK_B = 13,2$) an. Während $\text{FC(O)SN(C}_6\text{H}_5)_2$ bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar ist, zersetzt sich das andere Amid bei 20° schon nach kurzer Zeit. Produkte mit aliphatischen Resten, wie z.B. (C₂H₅)₂NH ($pK_B = 3,07$) konnten nicht mehr isoliert werden.

Halogencarbonyldisulfan und -sulfan

Bis(fluorcarbonyl)disulfan, bisher durch längeres Schütteln von FC(O)SCI mit Hg⁴ dargestellt, kann auf einfacherem Weg durch Bestrahlung von FC(O)SCI mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff als Chlorfänger erhalten werden. Die radikalisch ablaufende Reaktion⁵ führt zu einem Gemisch von Substanzen, aus dem nur $[\text{FC(O)S}]_2$ analysenrein abgetrennt werden kann. Weiter können FC(O)SSCCl_3 und S_2Cl_2 spektroskopisch nachgewiesen werden. Verbindungen mit einer ClC(S)-S -Gruppierung, die durch Addition eines Chlorradikals an CS_2 entstehen könnten, sind nicht isoliert worden. $[\text{ClC(O)S}]_2$ kann weder durch Schütteln von ClC(O)SCI mit Quecksilber noch durch Bestrahlung des Sulfensäurechlorids mit CS_2 synthetisiert werden. Eine gezielte Synthese von $[\text{XC(O)S}]_2$ gelingt durch Halogenaustausch mit BX_3 (X = Cl, Br) aus $[\text{FC(O)S}]_2$ nach

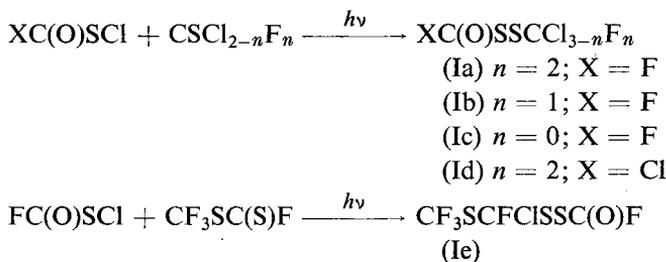


mit X = Cl und Br. Mit Borhalogeniden werden hierbei bessere Ausbeuten erzielt als mit AlCl_3 oder SiCl_4 .

Die Substitution von X in den Bis(halogencarbonyl)disulfanen durch die Pseudohalogenide CN^- , OCN^- und SCF_3^- mit AgCN , AgOCN und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)$, ist unter Normalbedingungen nicht möglich. Mit AgSCN reagieren sie wahrscheinlich zu $[\text{NCSC}(\text{O})\text{S}]_2$, das sich jedoch sofort zu COS und $(\text{SCN})_x$ zersetzt. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der $[\text{XC}(\text{O})\text{S}]_2$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gegenüber H_2O . Obwohl Säurechloride und -bromide im allgemeinen leicht hydrolysieren, sind die angegebenen Disulfane selbst unter der katalytischen Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure beständig.

Die Synthese unsymmetrisch substituierter Perhalogendimethyldisulfane gelingt durch die photolytische Umsetzung von Thiocarbonylhalogeniden mit Halogenmethylsulfensäurechloriden⁵.

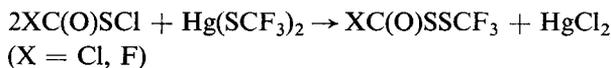
Diese Reaktion ist auch auf $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) anwendbar und führt zu Halogencarbonylperhalogenmethyldisulfanen der allgemeinen Formel $\text{XC}(\text{O})\text{SSCX}_3$.



Die gaschromatographisch gereinigten Verbindungen sind wasserklare, leicht bewegliche, unter Feuchtigkeitsausschluß beständige Flüssigkeiten. Die Bestrahlungsdauer (15–40 Std.) hängt vom Fluorierungsgrad der Reaktanden ab.

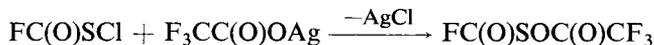
Die Verbindung $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCl}_3$ wurde aus $\text{FC}(\text{O})\text{SSCCl}_3$ durch Fluor-Chloraustausch mit BCl_3 erhalten. In der homologen Reihe $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCCl}_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) fehlt die Verbindung $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCCl}_2\text{F}$, die einerseits nicht direkt aus $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ und CSFCl synthetisiert werden konnte und andererseits auch nicht durch Halogenaustausch aus $\text{FC}(\text{O})\text{SSCCl}_2\text{F}$ erhältlich ist, da auch das Fluoratom der SCCl_2F -Gruppe sich am Halogenaustausch beteiligt.

Die Verbindungen $\text{ClC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ und $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ bilden sich aus $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ bzw. $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}$ und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$.

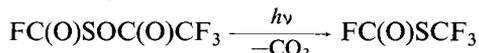


Auffällig ist hierbei, daß das Chlorcarbonylsulfensäurechlorid nur monofunktionell reagiert. Versuche, auch das Cl-Atom der Chlorcarbonylgruppe zu substituieren, schlugen fehl. Dies stimmt mit den von Zumach und Kühle gemachten Erfahrungen überein, wonach $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ von Thiolen auch im Überschuß nur am S-gebundenen Cl-Atom angegriffen wird².

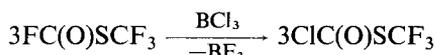
FC(O)SCL reagiert mit Silbertrifluoacetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei -10° nahezu quantitativ, gemäß



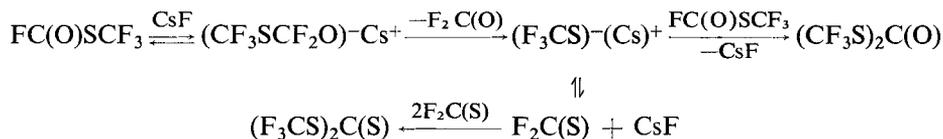
Fluorcarbonylsulfenyltrifluoacetat ist eine unter völligem Feuchtigkeitsausschluß stabile, wasserhelle Flüssigkeit, die beim Bestrahlen mit UV-Licht in CO_2 und Fluorcarbonyltrifluormethylsulfan zerfällt, nach



Durch Fluor-Chloraustausch mit BCl_3 läßt sich das Sulfan in ClC(O)SCF_3 überführen,

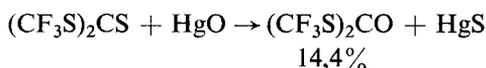


das bisher nur beim Bestrahlen von CF_3SCL mit CO auftrat und massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte⁶. Als Säurechlorid läßt sich ClC(O)SCF_3 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ verestern. Jedoch mißlingt, ebenso wie beim $[\text{ClC(O)S}]_2$, die Hydrolyse zur freien Säure $\text{CF}_3\text{SC(O)OH}$. Durch Umsetzung von FC(O)SCF_3 mit CsF erhält man unter Abspaltung von COF_2 Bis(trifluormethyl)dithiocarbonat, $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C(O)}$, das aus C(O)Cl_2 und $\text{Hg(SCF}_3)_2$ nicht hergestellt werden konnte. Als Nebenprodukt entsteht hierbei $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C=S}$. Nachfolgender Reaktionsmechanismus erklärt das Entstehen der isolierten Verbindungen

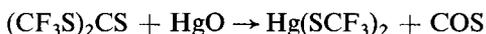
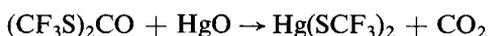


Die Addition von Alkalifluoriden an C=O -Doppelbindungen — Primärschritt in obigem Schema — ist erstmals von Redwood und Willis bei Perfluorcarbonylfluoriden und Hexafluoracetone beobachtet worden⁷.

$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CO}$ läßt sich auch durch Umsetzung von rotem Quecksilberoxid mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$ gewinnen:

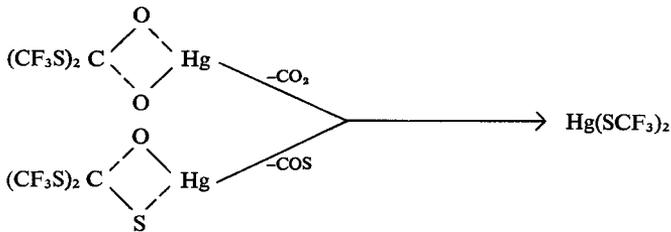


Die geringe Ausbeute ist auf nachfolgende Nebenreaktionen zurückzuführen:



Diese beiden Reaktionen sind an der Gesamtumsetzung zu etwa 56% beteiligt.

Vermutlich entsteht das $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ zunächst über einen instabilen Komplex des HgO mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CO}$ bzw. $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CS}$, der dann unter CO_2 - bzw. COS -Abspaltung zerfällt, gemäß:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Kapillarschicht mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

NMR-Spektren sind mit einem Bruker HX-60/5 Spektrometer angefertigt worden. Die ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an 90 proz. Lösungen der reinen Substanzen in C_6F_6 als innerem Standard bei 30° . Die chem. Verschiebungen in ppm sind auf CCl_3F umgerechnet. ^1H -NMR-Messungen erfolgten an den reinen Substanzen mit 20% TMS als innerem Standard (ppm-Werte).

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer CH-5-Varian-MAT, Bremen, ausgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 A mit Einlaßsystem HTE 150° .

Methoxy- und Äthoxycarbonylsulfensäurechlorid

Zu 11,45 g (100 mMol) vorgelegtem $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ werden 3,2 g (100 mMol) CH_3OH bzw. 4,6 g (100 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei 35° hinzugegeben. Das Gemisch wird 4 Std. unter Rückfluß gekocht und anschließend im Vakuum destilliert. Physikalische Daten (IR, Sdp.) der beiden Substanzen waren mit denen in der Literatur angegebenen Werten identisch: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCl}$: K_{p60} , $61\text{--}63^\circ$, (Lit², $73\text{--}74^\circ/180$ Torr), Ausbeute, 2,5 g (20%). $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{SCl}$: K_{p32} , $77\text{--}79^\circ$, (Lit², $63\text{--}65^\circ/15$ Torr), Ausbeute, 3,5 g (25%).

Äthylfluorcarbonyldisulfan

Zu 11,45 g (100 mMol) $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$, gelöst in 70 ml n-Pentan, werden innerhalb von 45 Min. unter Eiskühlung 6,82 g (100 mMol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die verbleibende Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Klare unangenehm riechende Flüssigkeit, K_{p18} , $37\text{--}39^\circ$, Ausbeute, 11,9 g (85%). Analyse: $\text{C}_3\text{H}_5\text{FOS}_2$ (Mol.-Gew., 140,2): Ber.: C 25,70; H 3,59; F 13,55; S 22,82%. Gef.: C 25,48; H 3,78; F 13,87; S 22,59%. IR: 2965 (m), 2932 (m), 2870 (w), 1813 (vs), 1782 (s), 1448 (m), 1378 (m), 1255 (m), 1021 (vs),

985 (s), 760 (w), 733 (s), 632 (m), 492 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta[\text{FC}(\text{O})] = -42,4$ ppm. ^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3) = 1,42$ ppm (tr), $\delta(\text{CH}_2) = 2,64$ ppm (qu), $J(\text{H}-\text{H}) = 6$ Hz.

Phenylchlorcarbonyldisulfan und -fluorcarbonyldisulfan

Man legt 13,1 g (100 mMol) $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ bzw. 11,45 g (100 mMol) $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ in 60 ml n-Pentan vor und erwärmt auf 35° . Um die Luftoxydation des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ zu verhindern, wird ein Stickstoffstrom durch die Mischung geleitet. 11,0 g (100 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ gelöst in 60 ml n-Pentan werden so schnell zugegeben, wie es die unter Aufschäumen heftig einsetzende HCl -Entwicklung erlaubt. Nach etwa 15 Min. Reaktionszeit wird das Lösungsmittel in Vakuum abgedampft und der Rückstand im Feinvakuum destilliert.

$\text{ClC}(\text{O})\text{SSC}_6\text{H}_5$ (Mol.-Gew., 204,7): Gelbe unangenehm riechende Flüssigkeit, $\text{Kp}_{0,2}$, 90° , Ausbeute, 16 g (78%). Analyse: Ber.: C 41,07; H 2,46; Cl 17,32; S 31,33%. Gef.: C 42,27; H 2,48; Cl 17,19; S 30,93%. IR: 3060 (w), 1778 (s), 1576 (w), 1477 (m), 1440 (s), 1066 (w), 1022 (m), 998 (w), 791 (s), 745 (s), 697 (m), 685 (s), 569 (m), 481 (m), 418 (m) cm^{-1} .

$\text{FC}(\text{O})\text{SSC}_6\text{H}_5$: (Mol.-Gew., 188,2); Hellgelbe Flüssigkeit, $\text{Kp}_{0,4}$, $56-57^\circ$, Ausbeute, 15,1 g (80%). Analyse: Ber.: C 44,66; H 2,68; F 10,09; S 34,07%. Gef.: C 44,31; H 3,47; F 9,03; S 34,63%. IR: 3075 (w), 3060 (w), 1812 (s), 1781 (s), 1576 (w), 1478 (m), 1440 (s), 1304 (w), 1066 (s), 1021 (vs), 999 (s), 745 (s), 736 (s), 697 (m), 686 (s), 634 (m), 493 (m), 482 (m) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta[\text{FC}(\text{O})] = -41,6$ ppm.

Tetraäthyl- und N,N'-Diphenylcarbamoylsulfensäureamid

Zu einer Lösung von 5,75 g (50 mMol) $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ in 50 ml CCl_4 werden 7,3 g (100 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ bzw. 9,3 g (100 mMol) frisch destilliertes $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und 7,9 g (100 mMol) Pyridin, gelöst in 70 ml CCl_4 , während 90 Min. unter Rühren zugetropft. Das ausgefallene Hydrohalogenid wird abfiltriert, und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert.

Bei der Tetraäthyl-Verbindung erfolgt eine weitere Reinigung durch zweimalige Destillation; $\text{Kp}_{0,4}$, $84-85^\circ$, Ausbeute, 3,4 g (35%).

Im Falle der Diphenylverbindung wird der zur Trockne eingedampfte Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert. Die physikalischen Daten (IR, Fp.) waren mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch; Ausbeute 4,3 g (35%).

Fluorcarbonylsulfensäure-N,N-diphenylamid

16,9 g (100 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, gelöst in 100 ml THF, werden zu 11,45 g (100 mMol) $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ bei Zimmertemperatur während 60 Min. hinzugetropft. Das entstehende Chlorwasserstoffgas wird durch einen in die Lösung geleiteten N_2 -Strom aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert; $\text{Kp}_{0,3}$, $96-98^\circ$, Ausbeute,

13,4 g (55%). Analyse: $C_{13}H_{10}FNOS$ (Mol.-Gew., 247,25): Ber.: C 63,21; H 4,05; F 7,68; N 5,66%. Gef.: C 61,80; H 4,57; F 7,21; N 6,20%. IR: 3062 (w), 3039 (w), 1809 (vs), 1785 (s), 1590 (vs), 1492 (vs), 1455 (m), 1450 (m), 1390 (m), 1280 (m), 1260 (vs), 1194 (s), 1179 (s), 1155 (m), 1080 (s), 1028 (vs), 959 (s), 888 (m), 750 (vs), 735 (s), 691 (s), 628 (s), 540 (s), 500 (s), 474 (s) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta[FC(O)] = -26,7$ ppm.

Fluorcarbonylsulfensäure-N-methyl-N-phenylamid

Zu 11,45 g (100 mMol) $FC(O)SCl$ in 60 ml n-Pentan wird eine Mischung aus 10,7 g (100 mMol) $C_6H_5CH_3NH$ und 7,9 g (100 mMol) Pyridin bei einer Temperatur von 10° innerhalb von 60 Min. hinzugefügt. Nach Abtrennung des Hydrochlorids und des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert; $Kp_{0,15}$, $57-59^\circ$, Ausbeute, 5,1 g (55%). Analyse: C_8H_8FNSO (Mol.-Gew., 185,23): Ber.: C 51,82; H 4,37; F 10,30; N 7,55%. Gef.: C 51,86; H 4,36; F 10,18; N 7,62%. IR: 3060 (w), 3040 (w), 2960 (w), 1806 (vs), 1600 (s), 1585 (m), 1470 (m), 1452 (m), 1270 (s), 1172 (w), 1089 (m), 1070 (m), 1025 (vs), 885 (m), 752 (s), 690 (m), 629 (w), 515 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta[FC(O)] = -29,6$ ppm.

Bis(fluorcarbonyl)disulfan

28,6 g (250 mMol) $FC(O)SCl$ und 15,5 g (210 mMol) CS_2 werden in einem Quarzkolben unter Rühren 8 Std. mit einer UV-Lampe (Typ Philips HPK 57203 B/00, 125 W) im Abstand von 10 cm bestrahlt. Unumgesetztes $FC(O)SCl$ und CS_2 werden bei Normaldruck abdestilliert. Das gelbgefärbte Rohprodukt wird durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt; Ausbeute, 10,4 g (53%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten⁴ überein.

Bis(chlorcarbonyl)disulfan

7,9 g (50 mMol) $[FC(O)S]_2$ und 7 g (60 mMol) BCl_3 werden in ein Bombenrohr kondensiert und innerhalb von ca. 12 Std. von -78° auf Raumtemperatur aufgetaut. Die flüchtigen Bestandteile (BF_3 und überschüssiges BCl_3) werden abgetrennt, und der verbleibende Bombeninhalt wird im Vakuum fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Kp_{760} , $151,5^\circ$ (extrapoliert), Ausbeute, 9 g (95%). Analyse: $C_2Cl_2O_2S_2$ (Mol.-Gew., 191,06): Ber.: C 12,57; S 33,57; Cl 37,11%. Gef.: C 12,74; S 33,24; Cl 38,06%. IR: 1789 (vs), 1000 (w), 814 (m), 798 (vs), 577 (m), 547 (m), 432 (m) cm^{-1} . Massenspektrum: m/e 190 (M^+), 127 ($ClC(O)SS^+$), 95 ($ClC(O)S^+$), 64 (SS^+), 63 ($ClC(O)^+$).

Bis(bromcarbonyl)disulfan

Analog zur Synthese von $[ClC(O)S]_2$ werden 7,9 g (50 mMol) $(FCOS)_2$ und 15 g (60 mMol) BBr_3 in einem Bombenrohr umgesetzt. Nach Abtrennung der flüchtigen Bestandteile wird die rotgefärbte, verbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert; Fp., 1° , Ausbeute, 11,8 g (84%). Analyse: $C_2Br_2O_2S_2$ (Mol.-Gew.,

279,97): Ber.: C 8,58; S 22,91%. Gef.: C 8,86; S 23,23%. IR: 1800 (s), 1792 (vs), 900 (w), 810 (m), 752 (vs), 550 (m), 517 (w) cm^{-1} .

Photochemische Darstellung der Halogencarbonylperhalogenmethylidisulfan (Ia-e)

Eine typische Umsetzung sei am Beispiel der Reaktion von C(S)FCl mit FC(O)SCl beschrieben¹⁰.

37 g (262 mMol) FC(O)SCl und 44 g (462 mMol) CSFCl werden in eine Glasbombe kondensiert und das Reaktionsgefäß im Vakuum abgeschmolzen. Die Reaktionsmischung wird 15 Std. mit einer UV-Lampe (Typ Philips HPK 57203 B/00, 125 W) im Abstand von 25 cm bestrahlt. Anschließend wird die Bombe geöffnet und überschüssiges C(S)FCl (7,4 g) in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Die verbleibende hellgelbe Flüssigkeit wird an einer Drehbandkolonne bei vermindertem Druck fraktioniert. Das gaschromatographisch gereinigte FC(O)SSCCl₂F (20% Phenylsilikonöl auf Firebrick C22) ist eine wasserklare, stechend riechende Flüssigkeit (Ib).

Aus der Tabelle 1 sind die eingesetzten Mengen, Siedepunkte, Analysenwerte, IR- und ¹⁹F-NMR-Daten der photochemisch neudargestellten Disulfane zu entnehmen.

Chlorcarbonyltrichlormethylidisulfan

6 g (26 mMol) FC(O)SSCCl₃ und 3 g (25,5 mMol) BCl₃ werden in ein Bombenrohr einkondensiert. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird überschüssiges BCl₃ sowie BF₃ abdestilliert und die wasserklare Flüssigkeit fraktioniert; Kp_{0,01}, 40°, Ausbeute, 5,3 g (83,6%). Analyse: C₂Cl₄OS₂ (Mol.-Gew., 245,96): Ber. C 9,77; S 26,07; Cl 57,66%. Gef.: C 10,44; S 26,44; Cl 58,37%. IR: 1788 (vs), 990 (w), 791 (vs), 763 (vs), 745 (vs), 567 (m), 553 (m), 521 (w), 439 (m), 414 (m) cm^{-1} . Massenspektrum: *m/e* 244 (M⁺), 149 (CCl₃S⁺), 117 (CCl₃⁺), 114 (CCl₂S⁺), 95 (ClC(O)S⁺), 63 (ClC(O)⁺).

Chlorcarbonyltrifluormethylidisulfan

6,5 g (49 mMol) ClC(O)SCl werden in einem Bombenrohr auf 10 g (25 mMol) Hg(SCF₃)₂ kondensiert. Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur in 30 Min. Anschließend destilliert man die flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Die wasserklare Flüssigkeit wird durch fraktionierte Destillation gereinigt; Kp₇₆₀, 105°, Ausbeute, 7,8 g (81%). Analyse: C₂ClF₃OS₂ (Mol.-Gew., 196,5): Ber.: C 12,22; Cl 18,07; F 28,70%. Gef.: C 12,32; Cl 17,96; F 28,90%. IR: 1800 (s), 1167 (s), 1103 (vs), 800 (vs), 758 (s), 575 (w), 560 (w), 515 (w), 470 (w) cm^{-1} . ¹⁹F-NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 46,2$ ppm.

Fluorcarbonyltrifluormethylidisulfan

Innerhalb von 2 Std. bei Raumtemperatur reagieren 10 g (24,8 mMol) Hg(SCF₃)₂ mit 5,8 g (50,6 mMol) FC(O)SCl zu einer wasserhellen farblosen

Flüssigkeit, die durch fraktionierte Kondensation gereinigt wird; Kp_{760} , 65° (extrapoliert), Ausbeute, 8,1 g (91%). Analyse: $C_2F_4OS_2$ (Mol.-Gew., 180,13): Ber.: C 13,33; F 42,15%. Gef.: C 13,24; F 41,3%, Molekulargewicht, 178,2 (Regnault's Methode). IR: 3690 (w), 1855 (vs), 1822 (s), 1780 (m), 1300 (w), 1190 (vs), 1120 (vs), 1090 (s), 1052 (vs), 981 (m), 760 (s), 736 (s), 635 (m), 490 (w), 453 (m) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = +46,5$ ppm (du); $\delta[FC(O)] = -41,5$ ppm (qu).

Fluorcarbonylsulfonyltrifluoracetat

Man kondensiert in ein Bombenrohr auf 25 g (114 mMol) CF_3COOAg 11,5 g (100 mMol) $FC(O)SCl$ und schmilzt es ab. Nachdem die Bestandteile bei -80° aufgetaut und gut durchmischt sind, läßt man das Reaktionsgefäß 12 Std. in einem Kühlbad von -10° stehen. Danach zieht man eine farblose Flüssigkeit ab, die durch fraktionierte Destillation im Vakuum vorfraktioniert und anschließend an einer 60 cm Drehbandkolonne unter Normaldruck destilliert wird; Kp_{756} , 74° , Ausbeute, 15,1 g (78%). Analyse: $C_3F_4O_3S$ (Mol.-Gew., 192,1): Ber.: C 18,76; F 39,55; S 16,65%. Gef.: C 19,45; F 38,4; S 16,45%, Molekulargewicht, 190 (Regnault's Methode). IR: 3680 (w), 2110 (w), 1860 (s), 1838 (s), 1320 (m), 1247 (s), 1205 (s), 1125 (m), 1085 (m), 1060 (vs), 840 (m), 785 (m), 750 (m), 668 (w), 630 (w), 523 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta[F_3C(O)O] = +75,0$ ppm; $\delta[FC(O)] = -20,0$ ppm (breites Signal), im Verhältnis 3:1.

Fluorcarbonyltrifluormethylsulfan

5,66 g (29,5 mMol) $F_3C(O)OSC(O)F$ werden in einem Glasbombenrohr mit einer UV-Lampe (Typ Philips HPK 57203 B/00, 125 W) 2 Std. aus einem Abstand von 20 cm bestrahlt. Bei -105° lassen sich im Vakuum flüchtige Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensieren, die IR-spektroskopisch als CO_2 , COS und COF_2 identifiziert werden. Der Rückstand wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt, wobei eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit erhalten wird; Kp_{760} , 8° (extrapoliert), Ausbeute, 3,88 g (89%). Analyse: C_2F_4OS (Mol.-Gew., 148,09): Ber.: C 16,21; F 51,31%. Gef.: C 15,25; F 50,9%, Molekulargewicht, 146,3 (Regnault's Methode). IR: 3685 (w), 2100 (w), 1860 (s), 1850 (s), 1313 (w), 1250 (m), 1196 (vs), 1135 (s), 1050 (vs), 990 (m), 755 (s), 635 (m), 575 (w), 505 (w), 492 (w), 480 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = +42,0$ ppm (du); $\delta[FC(O)] = -53,3$ ppm (qu); $J(F-F) = 19,9$ Hz.

Chlorcarbonyltrifluormethylsulfan

3 g (25,5 mMol) BCl_3 werden mit 10 g (67,5 mMol) $F_3CSC(O)F$ in ein mindestens 30 cm langes Glasbombenrohr einkondensiert und abgeschmolzen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur verläuft die Reaktion innerhalb von 48 Std. quantitativ. Durch fraktionierte Kondensation beseitigt man das entstandene BF_3 . Die vollständige Reinigung des $F_3CSC(O)Cl$ von überschüssigem BCl_3

gelingt nur gaschromatographisch (20% Fluorolube auf Firebrick C22); K_{p760} , 46,86 (extrapoliert), Ausbeute, 10,7 g (96%). Analyse: C_2F_3ClOS (Mol.-Gew., 164,50): Ber.: Cl 21,55; S 19,49%. Gef.: Cl 21,20; S 19,31%, Molekulargewicht, 162,6 (Regnault's Methode). IR: 3600 (w), 2300 (w), 1960 (w), 1812 (s), 1808 (s), (Gas) 1645 (w), 1310 (w), 1240 (w), 1195 (vs), 1125 (vs), 1040 (w), 1003 (w), 832 (vs), 765 (m, triplett), 612 (w), 570 (w), 535 (m), 478 (m) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = +43,1$ ppm.

Trifluormethylthiokohlensäureäthylester

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler gibt man langsam 2,7 g (16,4 mMol) $F_3CSC(O)Cl$ zu 3,78 g (82 mMol) C_2H_5OH und erhitzt am Rückfluß, bis kein HCl mehr entweicht (*ca.* 5–8 Std.). Gaschromatographische Trennung des Gemisches ergibt (20% Fluorolube auf Firebrick C22) 1,5 g $F_3CSC(O)OC_2H_5$. Der Thiokohlensäureäthylester ist eine angenehm fruchtig riechende, wasserhelle Flüssigkeit von großer Beständigkeit; K_{p760} , 113,8° (extrapoliert), Ausbeute, 1,5 g (52,4%). Analyse: $C_4H_5F_3O_2S$ (Mol.-Gew., 174,09): Ber.: C 27,57; H 2,89; S 18,40%. Gef.: C 26,99; H 3,59; S 16,59%. IR: 3650 (w), 2980 (m), 2910 (m), 2060 (w), 2050 (w), 1768 (s), 1761 (s), 1745 (sh), 1448 (w), 1390 (w), 1220 (m), 1192 (w), 1180 (vs), 1099 (vs), 1050 (m), 1025 (s), 842 (w), 790 (m), 760 (w). 665 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = +41,38$. 1H -NMR: $\delta(CH_3) = 1,55$ (tr); $\delta(CH_2) = 4,47$ (qu); $J(H-H) = 6,8$ Hz.

Bis(trifluormethyl)dithiocarbonat

Methode A

5 g (33,7 mMol) $F_3CSC(O)F$ werden in ein Bombenrohr einkondensiert, in das man zuvor eine kleine Spatelspitze (*ca.* 0,5 g) CsF gegeben hat, und dann abgeschmolzen. Man erwärmt 12 Std. auf 45°. Fraktionierte Kondensation ergab eine bei -90° noch flüchtige Fraktion, die bei -196° aufgefangen wurde und als COF_2 IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Bei -80° fängt man eine kirschrote Fraktion, die gaschromatographisch (20% Fluorolube auf Firebrick C22) in eine farblose und eine dunkelrote Verbindung aufgetrennt werden kann. Letztere wurde IR- und NMR-spektroskopisch als $(CF_3S)_2C(S)$ identifiziert. Die farblose Substanz ist eine wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, die im abgeschmolzenen Röhrchen unbegrenzt haltbar ist; Ausbeute, 3,48 g (45%, schwankend).

Methode B

In einem Bombenrohr (Inhalt 20 ml) werden 10,21 g (41,5 mMol) $(CF_3S)_2CS$ mit 9,99 g (46,1 mMol) rotem HgO auf 60° (18 Std.) erwärmt. Die bei 0° i. Vak. flüchtigen Reaktionsprodukte werden durch fraktionierte Kondensation an der Stock'schen Vakuumapparatur in zwei Fraktionen zerlegt: Fraktion 1: 1,36 g, COS und CO_2 ; Fraktion 2: 3,01 g, $(CF_3S)_2CO$ und $(CF_3S)_2CS$. Gaschromatische Trennung dieser Fraktion (Fluorolube 20% auf Firebrick C22) ergibt 1,15 g

(14,3% d. Th.). Aus dem dunkel gefärbten Rückstand lassen sich durch Vakuumsublimation 9,33 g (23,2 mMol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ gewinnen; Kp_{760} , $86,2^\circ$ (extrapoliert). Analyse: $\text{C}_3\text{F}_9\text{OS}_2$ (Mol.-Gew., 230,09): Ber.: C 15,66; F 49,53; S 27,86%. Gef.: C 15,77; F 48,70; S 26,12%, Molekulargewicht 227,3 (Regnault's Methode). IR: 1877 (vs), 1640 (w), 1310 (w), 1198 (vs), 1108 (vs), (Gas) 1045 (w), 948 (w), 937 (w), 895 (w), 860 (w, ss), 832 (s), 762 (s), 561 (w), 481 (w), 477 (w) cm^{-1} . ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = +38$ ppm.

Der Dampfdruck gehorcht im Bereich 0 – 72° näherungsweise der Beziehung $\log p = 7,263 - 1574,4/T$. Daraus ergibt sich die Verdampfungsenthalpie beim extrapolierten Siedepunkt von $86,2^\circ$ bei 760 Torr zu 7200 (cal Mol^{-1}) und die Trouton-Konstante zu 20,0 ($\text{cal Grad}^{-1} \text{Mol}^{-1}$).

LITERATUR

- 1 W. WEISS, *D. P.*, 1,224,720 (11. November 1964).
- 2 G. ZUMACH UND E. KÜHLE, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 66.
- 3 A. HAAS UND H. REINKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 687.
- 4 A. HAAS UND H. REINKE, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2718.
- 5 A. HAAS UND W. KLUG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2617.
- 6 B. H. TATTERSHALL UND G. H. CADY, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 29 (1967) 2819.
- 7 M. E. REDWOOD UND C. J. WILLIS, *Canad. J. Chem.*, 45 (1967) 389.