

Received: July 27, 1978

## SHORT COMMUNICATION

### Zur Frage der Existenz des Phenylschwefelmonofluorids und seines chemischen Verhaltens

F. SEEL, R. BUDENZ, R.D. FLACCUS und R. STAAB

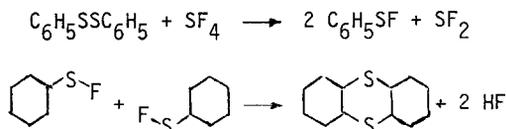
Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie der  
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

Über das offensichtliche Primärprodukt der Umsetzung von Diphenyl-  
disulfid (1) mit Silberdifluorid, Phenylschwefelmonofluorid,  $C_6H_5SF$  (2),  
findet man bisher keine Angaben in der Literatur, während über Phenyl-  
schwefeltrifluorid,  $C_6H_5SF_3$  (3) [1a,b], und -pentafluorid,  $C_6H_5SF_5$  [1c],  
berichtet worden ist. Man kann deshalb wohl annehmen, daß 2 im Gegensatz zu  
 $C_6H_5SCl$  und ebenso wie  $SF_2$  eine äußerst unbeständige Verbindung ist. In der  
Umsetzung von 1 mit flüssigem Schwefeltetrafluorid haben wir eine Reaktion  
gefunden, die sicher primär zu 2 führt und über das chemische Verhalten des  
Sulfensäurefluorids Aufschluß gibt.

In Apparaturen aus Edelstahl, Reinnickel oder Teflon resultiert ein  
nur teilweise in organischen Solventien lösliches Produkt, das sich im  
Gegensatz zu 1 bereits in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tief  
blauer Farbe löst. ESR-spektrometrisch läßt sich zeigen, daß die blaue Farbe  
auf das Radikalkation des Thianthrens (4) mit  $g = 2,008$  und  $a_H = 15$  Gauß  
zurückzuführen ist. Wenn man die Umsetzung in einer Glasapparatur durch-  
führt, ist bereits das Reaktionsprodukt tief blau und es läßt sich das  
Kation von 4 ohne Behandlung der Substanz mit  $H_2SO_4$  nachweisen. (Als Anion  
kann unter diesen Umständen das  $SiF_6^-$ -Ion wirken.) Schließlich ließ sich im  
Vakuum 4 mit einer Ausbeute von 20% aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung  
von 1 mit  $SF_4$  heraussublimieren, und es hinterblieb eine Schwefel enthal-  
tende polymere Substanz. Bei Einsatz eines Überschusses von  $SF_4$  konnte  
durch fraktionierende Verdampfung Schwefeldifluorid angereichert und erst-  
mals als gasförmiges Reaktionsprodukt IR-spektroskopisch nachgewiesen  
werden, dessen langwellige Valenzschwingung bei  $806\text{ cm}^{-1}$  zwischen den

charakteristischen Bandengruppen des Schwefeltetrafluorids liegt. (Die Kontur der  $SF_2$ -Bande unterscheidet sich deutlich von der  $\nu_2$ -Bande des Thionylfluorids bei  $806\text{ cm}^{-1}$ . Die kurzweilige IR-Bande des Schwefeldifluorids bei  $830\text{ cm}^{-1}$  wurde bereits früher gefunden [2].)

Die Reaktion von 1 mit  $SF_4$  verläuft offensichtlich in zwei Stufen entsprechend



Es ist leicht einzusehen, daß eine Kondensation in Para-Stellung zu polymeren Produkten führt.

Durch das Verhalten von 2 wird nun auch das Phänomen der blauen Farbe aufgeklärt, die bei der Zersetzung von 3 in Glasgefäßen auftritt [3]. Tatsächlich ließ sich als Bestandteil des entstehenden Gemisches von Zersetzungsprodukten ebenfalls ESR-spektrometrisch das Radikalkation von 4 nachweisen. Es ist bekannt, daß 3 bei der Hydrolyse Benzolsulfinylfluorid,  $C_6H_5SOF$  (5), ergibt [1b]. Eigene Versuche, 5 durch Umsetzung der Sulfinsäure  $C_6H_5SO_2H$  und ihres Natriumsalzes mit  $SF_4$  herzustellen, zeigten, daß 5 eine überraschend instabile Verbindung ist, die sich unter Bildung eines blauen, paramagnetischen Nebenproduktes mit  $g = 2,008$  in das Sulfonsäurefluorid  $C_6H_5SO_2F$  (6) umwandelt, das neben 5  $^{19}F$ -NMR-spektrometrisch gut nachzuweisen ist. ( $\delta(5) = -6\text{ ppm}$ ,  $\delta(6) = -65\text{ ppm}$ , Ref. ext.  $CFCl_3$ .) Offensichtlich disproportioniert 5 - in ähnlicher Weise wie Methansulfinylchlorid,  $MeSOCl$ , sich zu  $MeSCl$  und  $MeSO_2Cl$  zersetzt [2] - entsprechend  $5 \rightarrow 2 + 6$ . Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum des (hochvakuum-)flüchtigen Reaktionsproduktes von  $C_6H_5SO_2H$  zeigte ein sehr intensives Singulett bei  $150\text{ ppm}$ . Möglicherweise handelt es sich hierbei um das Signal der unbeständigen Verbindung 2, die sich nicht als Substanz isolieren läßt. Die blaue Färbung, die 3 in Glasgefäßen annimmt, ist also auf die Umsetzung  $3 \rightarrow 5 \rightarrow 2 + 6$ ,  $2 \rightarrow 4$  zurückzuführen.

## LITERATUR

- 1 W.A. Sheppard, J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960) 4751 (a), 84 (1962) 3058 (b), 3064 (c).
- 2 F. See1, Adv. Inorg.Chem. and Radiochem. 16 (1974) 297.
- 3 I.B. Douglass u. D.A. Koop, J.Amer.Chem.Soc. 86 (1964) 951.