

Received: January 2, 1983; accepted: January 19, 1983

BIS (SULFUR (IV) AND (SULFUR (VI)) DERIVATIVES FROM CARBON-
DISULFIDE

A. WATERFELD and R. MEWS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Tammannstraße 4, D - 3400 Göttingen (F.R.G.)

SUMMARY

A simple procedure for a high yield preparation of $\text{CF}_2(\text{SF}_3)_2$ (1) from CS_2 and elemental fluorine is described. In the presence of CsF 1 is further oxidised by F_2 and ClF to give $\text{F}_2\text{C}(\text{SF}_5)_2$ (4) and $(\text{trans} - \text{ClSF}_4)_2\text{CF}_2$ (5), respectively.

INHALTSÜBERSICHT

Eine einfache Methode zur Darstellung von $\text{CF}_2(\text{SF}_3)_2$ (1) aus CS_2 und elementarem Fluor wird beschrieben. In Gegenwart von CsF wird 1 durch Fluor bzw. ClF zu $\text{F}_2\text{C}(\text{SF}_5)_2$ (4) bzw. $(\text{trans} - \text{ClSF}_4)_2\text{CF}_2$ (5) oxidiert.

EINLEITUNG

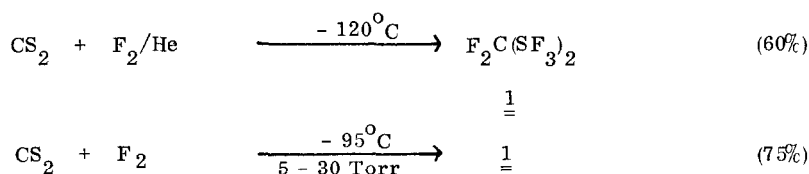
Fluorierungen organischer Moleküle mit elementarem Fluor verlaufen meist sehr heftig, dieses hat beträchtliche Bindungsspaltung zur Folge. Fragmentierungen lassen sich jedoch vermeiden, wenn die Fluorierungen unter kinetischer Kontrolle durchgeführt werden, wenn die freiwerdende Energie rasch abgeführt wird [1]. Aufbauend auf diesen Überlegungen hat die Direktfluorierung durch konsequente Fortentwicklung der bekannten experimentellen Techniken in jüngster Zeit einen so großen Aufschwung erfahren, daß sogar spezielle Bezeichnungen dafür geprägt worden sind ("La-Mar"-Methode [1]). Die kinetische Kontrolle wird erreicht (a) durch hohe Verdünnung des Fluors (mit He) und Erhöhung der

F_2 - Konzentration mit zunehmendem Fluorierungsgrad, die Fluorierung wird je nach physikalischen Eigenschaften der Edukte bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen im Temperaturgefälle eines "cryogenic reactors" [1,2] durchgeführt, (b) durch Fluorierung in inerte flüssiger Phase mit verdünntem Fluor bei tieferer Temperatur [3,4]. Besonders die Methode b) ist ausgezeichnet geeignet, in präparativem Maßstab oxidative Direktfluorierungen selbst an Elementorganica in hohen Ausbeuten durchzuführen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Direktfluorierung bei tiefer Temperatur unter vermindertem Druck, die im Labormaßstab mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden kann. In der nachfolgenden Arbeit wird diese "low-pressure-cold-surface" Fluorierung am Beispiel der CS_2 - Fluorierung näher erläutert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

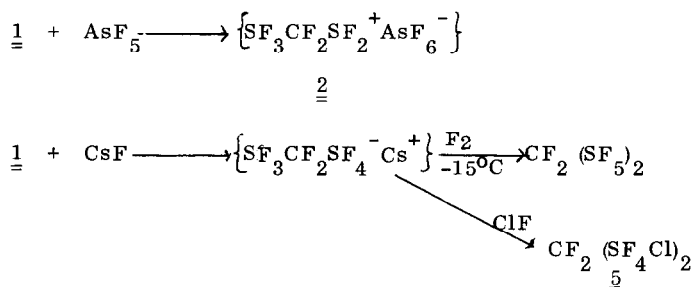
Die Umsetzung von CS_2 mit elementarem Fluor wurde erstmals von Tyczkowski und Bigelow beschrieben [5]. Sie erhielten bei dieser in einem konzentrischen Brenner unter N_2 - Verdünnung durchgeführten Reaktion neben einer Reihe von Spaltprodukten in jeweils etwa 3% iger Ausbeute $CF_2(SF_5)_2$ und $SF_3CF_2SF_5$. Aus der Elektrofluorierung von CS_2 konnten Emeléus, Haszeldine et al. [6] in 0,5% iger Ausbeute $F_2C(SF_5)_2$ und $F_2C(SF_3)_2$ neben CF_3SF_5 u.a. isolieren, auch die Fluorierung mit höheren Metallfluoriden führt hauptsächlich zu Fragmentierungen [7,8]. Ohne größere C-S-Bindungsspaltung verläuft dagegen die direkte Fluorierung bei $-120^\circ C$ und Heliumverdünnung ($F_2 : He 1:20$) [9]. Mit Hilfe eines Mehrzonenreaktors konnten in 60% iger Ausbeute innerhalb von drei Tagen 3,6 g $CF_2(SF_3)_2$ synthetisiert werden.



Kondensiert man 4,8 g CS_2 in einen kugelförmigen 11 - Monelkolben, so verläuft die direkte Fluorierung sehr schonend und fast ohne Bildung von Zersetzungsprodukten, wenn man F_2 in das auf $-95^\circ C$ gekühlte Reaktionsgefäß so expandieren läßt, daß der Druck in dem System zwischen 5 - 30 Torr bleibt. Innerhalb von 10h lassen sich auf diese Weise 4,8 g 1 gewinnen (75% bezogen auf eingesetztes Fluor).

Unter diesen Bedingungen wird fast ausschließlich 1 gebildet, nicht umgesetztes CS_2 wird zurückgewonnen, Zwischenprodukte wie SCFSF_3 etc. konnten nicht nachgewiesen werden.

Neben dem relativ geringen präparativen Aufwand besitzt diese Arbeitsweise den Vorteil, daß die eingesetzte Fluormenge genau kontrolliert und dosiert werden kann. In Bis(trifluorsulfinyl)difluormethan 1 besitzt der Schwefel, wie in SF_4 selbst, sowohl Fluorid-donor- als auch -akzeptoreigenschaften. 1 bildet mit Fluor-Lewis-Säuren 1:1 Salze (z.T. wird hierbei jedoch auch C-S-Bindungsspaltung beobachtet.)



Die Oxidation von 1 durch Fluor zu dem Bis(pentafluorsulfanyl)methan 4 wird durch CsF katalysiert, als (sehr unbeständiges) Zwischenprodukt ist z.B. das Salz 3 denkbar. Aus der Fluorierung unter vermindertem Druck (max. 200 Torr) bei -15°C läßt sich 4 in 56%iger Ausbeute in reiner Form erhalten. In der unkatalysierten Reaktion ist 4 nur schlecht zugänglich [9]. Die Umsetzung zu 5 mit ClF verläuft auch unter den hier gewählten Bedingungen nur in schlechten Ausbeuten, 5 wurde durch NMR-Spektroskopie (s. Tab.) eindeutig nachgewiesen, im Massenspektrum wurde als Bruchstück höchster Masse $263/265 (\text{M}-\text{F}_2\text{Cl})^+$ gefunden.

NMR-Spektren

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 1 ist in recht guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben ($\delta(\text{CF}_2) -85.5$ (s) $\delta(\text{SF}_3) +8.4$ ppm (s, breit), das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta(\text{CF}_2) 129.8$ ppm ($J=361.5$ Hz).

Wegen der Austauschvorgänge am Schwefel wird in beiden Fällen keine Kopplung mit den schwefelgebundenen Fluorliganden beobachtet.

TABELLE

 ^{19}F - und ^{13}C - NMR Daten der Bis - λ^6 -sulfanyl - methane $\underline{4}$ und $\underline{5}$

	^{19}F					^{13}C			
	$\delta(\text{CF}_2)$	$\delta(\text{SF}_4)$	$\delta(\text{SF})$	$^3\text{J}(\text{CF}_2-\text{SF}_4)$	$^3\text{J}(\text{CF}_2-\text{SF})$	$\delta(\text{CF}_2)$	$^1\text{J}(\text{F}-\text{C})$	$^2\text{J}(\text{SF}_4-\text{C})$	$^2\text{J}(\text{SF}-\text{C})$
$\underline{4}$	-68.4	47.2	62.5	20.4	5.9	130.6	357.7	31.8	n. beob.
$\underline{5}$	-66.7	113.6	-	21,25	-	-	-	-	-

Das ^{19}F -Spektrum von $\underline{4}$ ($\text{AA}'\text{B}_4\text{B}_4'\text{X}_2$ - spin - System) ist im SF-Bereich sehr komplex, da die beiden SF_5 - Gruppen miteinander koppeln; die CF_2 - Gruppe und das ^{13}C -Spektrum zeigen die erwarteten einfachen Aufspaltungsmuster. Die Spektren des $(\text{trans-Cl-SF}_4)_2\text{CF}_2$ $\underline{5}$ sind erster Ordnung; die Tieffeldverschiebung der SF_4 - Gruppe in $\underline{5}$ verglichen mit $\underline{4}$ ist charakteristisch bei einem Austausch eines schwefelgebundenen Fluors gegen Chlor ($\delta(\text{SF}_4)$ in CF_3SF_5 : 37.0 ppm [10], in $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$: 102.6 [10], 102.1 ppm [11]).

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren (Gas) wurden mit einem Perkin-Elmer 325, die ^{19}F -NMR-Spektren (CFCl_3 int. Stand) mit einem Bruker E 60, die ^{13}C -Spektren mit einem Bruker WP 80SY (TMS int. Stand), die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 5 Gerät (70 eV) vermessen.

Bis (trifluorsulfinyl)difluormethan $\underline{1}$

In ein kugelförmiges Monel-Gefäß (1 l Volumen) werden 4,8 g CS_2 (63.05 mmol) bei -196°C einkondensiert. Dazu wurden bei -95°C (CH_2Cl_2 -Bad) 4.7 g F_2 (123.7 mmol) innerhalb von 10 h kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von ~ 0.4 g/h hinzugegeben, so daß der Druck innerhalb des Systems nahezu konstant bleibt (Verbrauch des Fluors durch Reaktion, Bildung von Produkten mit niedrigem Dampfdruck). Der Druckanstieg von 5 auf 30 Torr innerhalb von 10 h ist zum Teil auch auf geringe Mengen an Zersetzungsprodukten zurückzuführen.

Die fraktionierte Kondensation (-20 , -78 , -196°C) ergab als Inhalt der -78°C Falle $4,8\text{ g } \underline{1}$ ($21,05\text{ mmol} \triangleq 68\%$ bez. auf F_2), $0,7\text{ g}$ schwerer flüchtige nicht identifizierte Produkte bleiben in der -20°C Falle, während bei -196°C Zersetzungsprodukte (SF_6 , SF_4 , OSF_2 , CF_3SF_5 , CF_3SF_3 , CF_4) und nicht umgesetztes CS_2 aufgefangen wurden. Das IR-Spektrum stimmt mit den Literaturangaben überein [9], NMR-Daten s. Text.

Bis (pentafluorsulfanyl) difluormethan $\underline{4}$

Zu $\sim 10\text{ g}$ CsF werden in einen Monelzylinder $2,8\text{ g } \underline{1}$ ($12,3\text{ mmol}$) kondensiert. Bei -15°C werden $1,0\text{ g } \text{F}_2$ ($26,3\text{ mmol}$) in kleinen Portionen hinzugegeben, der Druck in dem System übersteigt nicht 200 Torr . Die anschließend fraktionierte Kondensation (-70 , -100 , -196°C) ergibt als Inhalt der -100°C Falle $2,1\text{ g } \underline{4}$ (56% Ausbeute), schwerer flüchtige Produkte sind nicht vorhanden, die N_2 -Falle enthält Spaltprodukte. Die Banden des IR-Spektrums (1232 m , 1181 m , 923 vs , 882 m , 800 s , 690 w ; $590\text{ cm}^{-1}\text{ m}$) stimmen sehr gut mit den Literaturangaben überein [6], zusätzliche Banden in [6] beruhen z. T. auf Oberschwingungen. Im Massenspektrum von $\underline{4}$ dominieren die Bruchstücke 177 (CF_2SF_5^+) und 127 (SF_5^+), das Molekölion wurde nicht gefunden (vergl. [9]).

Bis (trans-chlor-tetrafluorsulfanyl) difluormethan $\underline{5}$

In Gegenwart von 10 g CsF wurden zu $2,0\text{ g } \underline{1}$ ($8,77\text{ mmol}$) bei -78°C $1,0\text{ g ClF}$ ($18,36\text{ mmol}$) gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Fraktionierung im Ölpumpenvakuum ergab als Inhalt der -78°C Falle $0,3\text{ g } \underline{5}$ (Ausb. $\sim 10\%$) Schmp. $\sim -45^{\circ}\text{C}$. Wegen der geringen Ausbeute konnte $\underline{5}$ nicht in völlig reiner Form erhalten werden.

IR (Gas): 1237 s , 1180 s , 910 vs , 860 vs , 695 vs , 640 s , $600\text{ cm}^{-1}\text{ s}$. NMR s.

Tabelle.

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 R. J. Lagow und J. L. Margrave, *Progr. Inorg. Chem.* Vol. 26, 161 (1979).
- 2 N. J. Maraschin und R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8601 (1972), *Inorg. Chem.* 12, 1459 (1973); J. L. Adcock und R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* 38, 3717 (1973).
- 3 e.g. I. Ruppert und U. Bastian, *Angew. Chem.* 89, 763 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 718 (1977); I. Ruppert, *Angew. Chem.* 20, 226 (1978), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 214 (1978); *Z. anorg. allg. Chem.* 477, 59 (1981)
- 4 I. Ruppert, Invited lecture, 10th Int. Symp. Fluor Chem., Vancouver/B. C. 1. - 6.08.1982.
- 5 E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3823 (1953)
- 6 A. F. Clifford, H. K. El Shamy, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1953, 2372.
- 7 G. A. Silvey und G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3624 (1950).
- 8 W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3058 (1962).
- 9 L. A. Shimp und R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* 16, 2974 (1977).
- 10 T. Abe und J. M. Shreeve, *J. Fluor. Chem.* 3, 187 (1973/74).
- 11 J. I. Darragh und D. W. A. Sharp, *Chem. Comm.* 1969, 864.