

Received: May 12, 1986; accepted: June 19, 1986

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SCHWEFELHALOGENIDE 15 [1]

DICHLOR-FLUOR-TRIFLUORMETHYLSULFURAN,  $CF_3SCl_2F$

Rolf MINKWITZ\* und Ulrike NASS

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Postfach 50 05 00,  
D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

The preparation of the sulfurane  $CF_3SCl_2F$  is reported. Upon sublimation of the sulfonium salt  $CF_3SCl_2^+AsF_6^-$  the compounds  $CF_3SCl_2F$  and  $AsF_5$  coexist in the gaseous phase. After trapping  $AsF_5$  as  $KAsF_6$  extremely instable  $CF_3SCl_2F$  is isolated and characterised by IR-, Raman- and  $^{19}F$ -NMR-spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung des Sulfurans  $CF_3SCl_2F$  berichtet. Bei der Sublimation des Sulfoniumsalzes  $CF_3SCl_2^+AsF_6^-$  liegen  $CF_3SCl_2F$  und  $AsF_5$  nebeneinander in der Gasphase vor. Nach Abfangen von  $AsF_5$  mit  $KF$  als  $KAsF_6$  kann extrem instabiles  $CF_3SCl_2F$  isoliert und durch IR-, Raman- und  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

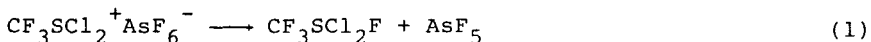
EINLEITUNG

Versuche zur Darstellung gemischter Chlor-fluor-sulfurane durch oxidative Addition von  $F_2$  oder  $ClF$  an  $SCl_2$  führen ausschließlich zu  $SF_4$ -Bildung unter  $Cl_2$ -Eliminierung [2]. Unter den experimentellen Bedingungen der Matrixisolationstechnik lassen sich jedoch diese Reaktionen in derart schonender Weise

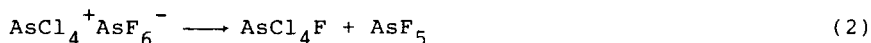
durchführen, daß wir kürzlich  $\text{SCl}_3\text{F}$ ,  $\text{SCl}_2\text{F}_2$  und  $\text{SClF}_3$  als extrem instabile Moleküle in einer Edelgasmatrix nachweisen konnten [1].

Es soll nun die Darstellung  $\text{CF}_3$ -substituierter Chlor-fluor-sulfurane versucht werden. Nach J. M. Shreeve bzw. A. H. Cowley führt die entsprechende Reaktion von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  mit  $\text{ClF}$  auch wieder durch vollständige Fluorierung zu  $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SF}_3$ , ohne daß Hinweise auf die Zwischenstufen  $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{Cl}$  und  $\text{CF}_3\text{SClF}_2$  beobachtet werden [2, 3]. Auch bei Matrix-Cokondensationsexperimenten von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  mit  $\text{ClF}$  erfolgt nach eigenen Untersuchungen je nach Verdünnung mit Matrixgas entweder überhaupt keine Reaktion oder die schon erwähnte  $\text{CF}_3\text{SF}_3$ -Bildung.

Nach L. C. Duncan thermolysiert  $\text{CF}_3\text{SF}_2^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{BF}_3$  [4], und es ist daher zu vermuten, daß das kürzlich hergestellte Sulfoniumsalz  $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$  sich analog verhält.



Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Isolierung von  $\text{AsCl}_4\text{F}$  gemäß

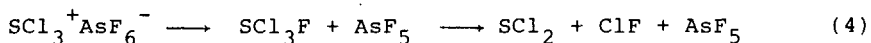


und auch zur Darstellung von  $\text{NH}_2\text{F}$



angewandt [5, 6].

Oft erfolgt jedoch eine weitere Fragmentierung der primär bei der Sublimation von Halogensulfoniumsalzen entstehenden Sulfurane, wie beim  $\text{SCl}_3^+\text{AsF}_6^-$  gezeigt werden konnte [7].



Bei sehr kurzer Flugstrecke der Moleküle rekombinieren  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{AsF}_5$  zu dem eingesetzten Sulfoniumsalz, während bei längerer Flugstrecke die stark fluorierenden Eigenschaften von  $\text{ClF}$  zum Tragen kommen, letztlich unter Bildung von  $\text{SF}_4$  und  $\text{Cl}_2$ .

## ERGEBNISSE

Mit Hilfe der IR-Matrixspektroskopie haben wir jetzt auch die Komponenten der Gasphase bei der Sublimation von  $\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$  untersucht und festgestellt, daß neben  $\text{AsF}_5$  erwartungsgemäß  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  entsteht.

Das  $\text{AsF}_5$  wird in einem mit aktiviertem KF gefüllten Absorber als  $\text{K}^+\text{AsF}_6^-$  quantitativ entfernt. Neben den in Tabelle 1 wiedergegebenen Schwingungen des neuen Sulfurans sind mit unterschiedlicher Intensität auch die Banden von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  zu erkennen, welches als Zersetzungsprodukt aus  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  durch ClF-Eliminierung entsteht.

In der Matrix wird kein ClF nachgewiesen, da es ebenfalls von KF absorbiert wird. Durch Variation des Gefäßmaterials (KELF, FEP) und der Verdünnung mit Matrixgas kann diese Zersetzung nicht unterdrückt werden.

Wird dagegen die nicht mit Matrixgas verdünnte Gasphase nach Passieren des KF-Absorbers in einem NMR-Röhrchen bei  $-196^\circ\text{C}$  ausgefroren, läßt sich  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  im Milligrammaßstab gewinnen und zusätzlich Raman- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Die Zersetzung des Sulfurans erfolgt schon oberhalb von  $-100^\circ\text{C}$  in kondensierter Phase und in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$ , so daß das Molekül nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs unzersetzt haltbar ist. Als Zersetzungsprodukte in kondensierter Phase können neben  $\text{CF}_3\text{SCl}$  in größerer Menge noch  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und  $\text{CF}_4$  nachgewiesen werden.

In der Substanzklasse der Sulfurane nimmt  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  eine gewisse Sonderstellung ein. Es ist das erste bekannte Sulfuran, in dem neben einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe zwei unterschiedliche Halogene (F, Cl) an dem zentralen Schwefel gebunden sind. In Analogie zum  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$  [9] ist eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur anzunehmen, in der die  $\text{CF}_3$ -Gruppe und das Fluoratom die axialen Positionen besetzen. Demzufolge sind die weniger apicophilen Cl-Atome äquatorial angeordnet [10]. Hieraus resultiert die Punktgruppe  $\text{C}_s$  mit 18 IR- und Raman-aktiven Schwingungen, die sich wie folgt auf die Rassen A' und A'' verteilen.  $\nu_{\text{vib}} = 12 \text{ A}' + 6 \text{ A}''$ . Besonders deutlich wird die angenommene Ligandenanordnung in den Schwingungsspektren. Die signifikant tiefe Lage von  $\nu_{\text{SC}} = 421 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  (482

TABELLE 1

IR- und Ramanfrequenzen von  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  [8] und  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  [9] ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$		$\text{CF}_3\text{SF}_3$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
$\text{N}_2$ -Matrix fest		Gas	flüssig	
			171(4)	Gerüstdeformation
	200(7)		215(4)	Gerüstdeformation
	245(15)		255(9, sh)	$\delta\text{CF}_3$
	263(35)		288(40)	$\delta\text{CF}_3$
	315(26)		335(18)	Gerüstdeformation
	370(15)	390 vw	390(42)	Gerüstdeformation
	400(15)		414(12)	Gerüstdeformation
	421(37)		482(4, sh)	$\nu\text{S-C}$
490 vw	490(15)	515 m	519(12)	$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$
		556 vw	547(75)	$\nu\text{S-F}_{\text{ax}}$
528 vw	535(63)			$\nu_{\text{S-Cl}}\text{eq}$
552 w	553(sh)			$\nu_{\text{as}}\text{S-Cl}_{\text{eq}}$
586 vw	580(26)	602 m	587(11)	$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$
614 m	615(13)	703 s	690(3)	$\nu\text{S-F}_{\text{ax}}$
763 m	763(100)	769 w	768(100)	$\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$
		838 m	846(35)	$\nu\text{S-F}_{\text{eq}}$
1144 m		1139 s	1122(6)	$\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$
1258 vs		1241 s	1223(1, sh)	$\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$
1272 vs		1267 s	1252(4)	$\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$

$\text{cm}^{-1}$ ) unterstreicht die axiale Position der  $\text{CF}_3$ -Gruppe [11]. Mit  $421 \text{ cm}^{-1}$  ist  $\nu\text{SC}$  eine der niedrigsten bisher beobachteten S-C-Valenzschwingungen.

Sowohl  $\nu\text{SF}$  als auch  $\nu_{\text{s}}\text{SCl}$  und  $\nu_{\text{as}}\text{SCl}$  des  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  liegen im Erwartungsbereich für S-F<sub>ax</sub> bzw. S-Cl-Valenzschwingungen. (Tabelle 2). Im Bereich der  $\text{CF}_3$ -Valenz- und Deformationsschwingungen sowie der Gerüstdeformationen des  $\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  sind gute Übereinstimmungen mit  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  festzustellen (Tabelle 1).

TABELLE 2

S-Halogen-Valenzschwingungsfrequenzen ausgewählter Schwefelhalogenide ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{SCl}_2\text{F}_2$ [12]	$\text{SClF}_3$ [12]	$(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ [9]	$\text{CF}_3\text{SF}_3$ [9]	$\text{SCl}_2$ [13]	Zuordnung
533				524	$\nu_{\text{as}}\text{S-Cl}$
	506				$\nu_{\text{S-Cl}}\text{eq}$
527				520	$\nu_{\text{s}}\text{S-Cl}$
770	668	672	703		$\nu_{\text{as}}\text{S-F}_{\text{ax}}$
592	606	550	556		$\nu_{\text{s}}\text{S-F}_{\text{ax}}$
	841		838		$\nu_{\text{S-F}}\text{eq}$

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden neben den Signalen der Zeretzungsprodukte  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$  zwei Signale bei  $-34,6$  und  $-75,6$  ppm bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  als externem Standard gefunden. Das Signal bei  $-75,6$  ppm liegt im Bereich der  $\text{CF}_3$ -Signale bekannter S(IV)-Verbindungen [14], während das bei  $-34,6$  ppm dem axialen F-Atom zugeordnet werden kann.

#### EXPERIMENTELLES

$\text{CF}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$  wird aus  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{AsF}_5$  in  $\text{SO}_2$  bei  $-30$  °C [15] in einem Edelstahlzylinder mit Hoke-Ventil hergestellt.

Nach Abpumpen des Lösungsmittels, nicht umgesetzter Edukte und  $\text{AsF}_3$  bei  $-20$  °C erfolgt die Thermolyse des Salzes durch Erwärmen auf Zimmertemperatur an einer Ganzmetall-Hochvakuumapparatur bei möglichst kurzer Flugstrecke des Sulfurans durch die Gasphase.  $\text{AsF}_5$  wird in einem Absorber entfernt, in dem sich zwischen Edelstahldrahtnetzen aktiviertes KF [16] befindet, und der unmittelbar an den Edelstahlzylinder angeflanscht ist.

$\text{CF}_3\text{SCl}_2\text{F}$  wird in einem Glasröhrchen ( $\varnothing = 4$  mm) bei  $-196$  °C ausgefroren, abgeschmolzen und bei gleicher Temperatur raman-spektroskopisch ( $\lambda = 514,5$  nm,  $\text{Ar}^+$ -Laser von Spectra Physics und Spektrometer Coderg PHO) vermessen.

Für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen (Bruker AM 300) wird zu der festen Probe  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel kondensiert und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen.

Für die IR-Spektren (Spektrometer 580 B von Perkin-Elmer) wird das Probengefäß einschließlich Absorber möglichst nahe an den Helium-Verdampfer-Kryostaten mit CsI-Fenstern angeflanscht. Um Banden mit geringer Halbwertsbreite zu erhalten, wird das Sulfuran mit  $\text{N}_2$  als Matrixgas auf ca. 1 : 200 verdünnt und bei 10 K ausgefroren und gemessen.

#### DANK

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 14. Mitteilung: R. Minkwitz und R. Lekies, Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- 2 T. Abe und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 3 (1973/74) 187
- 3 G. M. Sprenger und A. M. Cowley, J. Fluorine Chem., 7 (1976) 333
- 4 M. Kramar und L. C. Duncan, Inorg. Chem., 10 (1971) 647
- 5 R. Minkwitz und H. Prenzel, Z. anorg. allg. Chem., 534 (1986) 150.
- 6 R. Minkwitz und R. Naß, Publikation in Vorbereitung
- 7 F. Claus und R. Minkwitz, J. Fluorine Chem., 19 (1982) 243
- 8 diese Arbeit
- 9 D. A. Coe und J. M. Shreeve, Spectrochim. Acta 33a (1971) 965
- 10 E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem., 2 (1963) 613
- 11 R. E. Rundle, Survey Progr. Chem., 1 (1963) 81
- 12 R. Minkwitz, U. Naß, J. Sawatzki, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 175
- 13 D. Bielefeldt und H. Willner, Spectrochim. Acta, 36a (1980) 989
- 14 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk 9 und 12, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 15 R. Minkwitz, U. Naß, A. Radünz und H. Preut, Z. Naturforsch., 40b (1985) 53
- 16 F. Seel und H. D. Göllitz, Z. anorg. allg. Chem., 327 (1964) 32