

Received: October 30, 1987; accepted: April 27, 1988

ZUR SYNTHESE DES 2-CHLOR-2,4,4-TRIFLUOR-1,3-DITHIETANS UND SEINER S-OXIDE

R. HENN UND W. SUNDERMEYER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (F.R.G.)

SUMMARY

The series of 2-chloro-2,4,4,-trifluoro-1,3-dithietane-S-oxides could be synthesized, e.g. the 1-oxide 3, 1,1-dioxide 4, 1,3-dioxide 6, 1,1,3-trioxide 7 and 1,1,3,3-tetroxide 5. From 7 the sulfone  $\text{HF}_2\text{C-SO}_2\text{-CClFH}$  (8) could be obtained by hydrolysis in methanol. All compounds were identified by MS-, NMR-, IR-spectra and elementary analyses. The sulfoxines  $\text{F}_2\text{C=SO}$  and  $\text{ClFC=SO}$  were detected in an argon matrix after vacuum pyrolysis of 6.

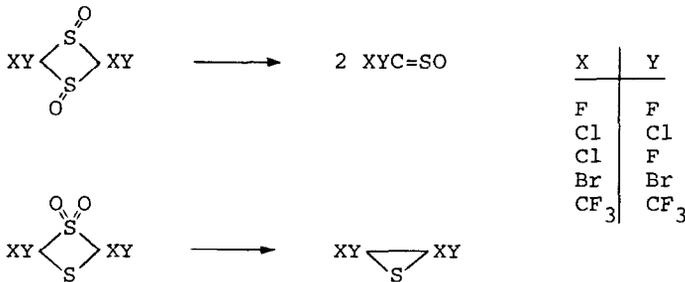
ZUSAMMENFASSUNG

Die Reihe der 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan-S-oxide konnte synthetisiert werden, z.B. das 1-Oxid 3, 1,1-Dioxid 4, 1,3-Dioxid 6, 1,1,3-Trioxid 7 und das 1,1,3,3-Tetraoxid 5. Durch Hydrolyse in Methanol konnte aus 7 das Sulfon  $\text{HF}_2\text{C-SO}_2\text{-CClFH}$  (8) erhalten werden. Nach Vakuumpyrolyse von 6 konnten die Sulfoxine  $\text{F}_2\text{C=SO}$  und  $\text{ClFC=SO}$  in einer Argonmatrix nachgewiesen werden.

EINLEITUNG

Die S-oxidierten perhalogenierten 1,3-Dithietane erwiesen sich als ausgezeichnete Vorstufen zur Synthese neuer Heterocumulene, da sie einer symmetrischen Spaltung durch Pyrolyse unterworfen werden können. Besonders interessant sind dabei die 1,3-

und die 1,1-Dioxide, die bei ca. 400-600<sup>o</sup> beispielsweise zu perhalogenierten Sulfinen bzw. Thiirananen thermolysiert wurden [1,2,3].



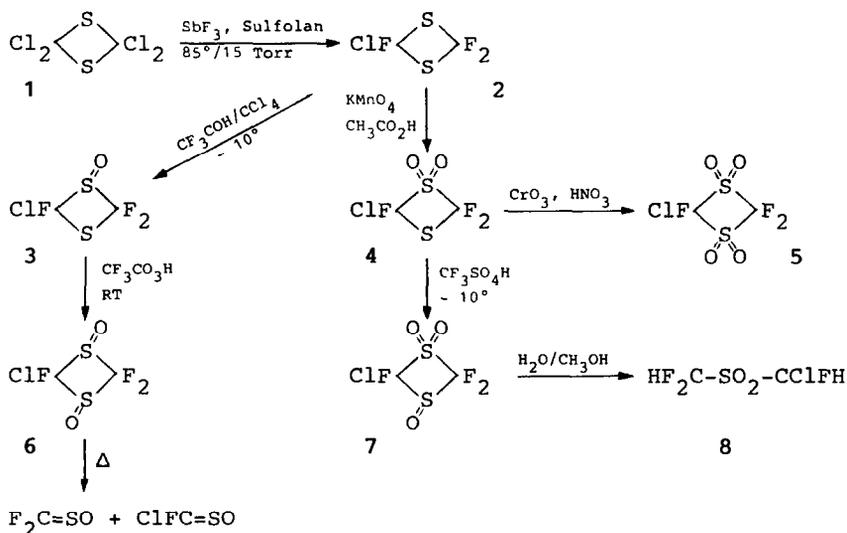
Dabei zeigten sich Vorteile bei der Pyrolyse, wenn die 2- und 4-Positionen unterschiedlich substituiert waren, insbesondere, wenn eine der beiden Ringhälften ihrerseits eine bessere (stabilere) Abgangsgruppe war. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan-S-oxide 3 - 7 zu sehen, über die hier berichtet wird.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (2) entsteht als Nebenprodukt bei der Fluorierung von Tetrachlor-1,3-dithietan 1 zur entsprechenden Tetrafluor-Verbindung mit SbF<sub>3</sub> in Gegenwart von SbCl<sub>5</sub> [4]. In Tetramethylensulfon bei 80-90<sup>o</sup> durchgeführt, erhielten wir 2 gezielt mit 65 % Ausbeute, indem wir die Reaktion bei einem Druck von 15 Torr durchführten. Das gebildete 2 wurde dadurch neben nur wenig Tetrafluor-1,3-dithietan laufend in eine Falle abgezogen und nicht weitergehend fluoriert. 1,3-Dithietane geringeren Fluorierungsgrades wurden durch einen Intensivkühler in den Reaktionskolben rückgeführt.

Durch Oxidation von 2 mit Trifluorperessigsäure bei -10 bis -5<sup>o</sup> in CCl<sub>4</sub> erhält man das S-Oxid 3 mit 82 % Ausbeute als farblose Flüssigkeit. Das entstandene Gemisch von zwei Isomeren, die jeweils aus einem Enantiomerenpaar bestehen, ließ sich durch präparative Gaschromatographie trennen, und die unterschiedlichen Spektren beider Isomere wurden ermittelt.

Führt man die Oxidation von 2 mit zwei Mol Trifluorperesigsäure und bei Raumtemperatur durch, so erhält man mit



geringer Ausbeute das 1,3-Dioxid 6. Auch die Weiteroxidation von 3 ergibt keine besseren Ergebnisse, da gleichzeitig sowohl das 1,1-Dioxid 4, als auch das 1,1,3-Trioxid 7 in erheblichen Mengen mitgebildet werden. 6 konnte jedoch rein erhalten werden. Auch an diesem Beispiel bestätigte sich, daß von den möglichen Isomeren von 6 vornehmlich diejenigen mit zueinander transständigen Sauerstoffatomen entstehen, was mit dem sterisch bevorzugten Angriff an der der bereits gebildeten Sulfoxidgruppe abgewandten Seite zu erklären sein dürfte [5]. Über einen weiteren Zugang zu 6 mittels der Flüssigphasen-Tieftemperatur-Fluorierung von 2 zum 1,1,3,3-Tetrafluorid und dessen Hydrolyse an Silicagel wird in anderem Zusammenhang berichtet [6]. Bei der Vakuumpyrolyse spaltet 6 bei ca.  $480^\circ$  zu den Sulfinen  $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}$  und  $\text{ClFC}=\text{SO}$ , die wir durch ihr Matrix-Infrarot- sowie Massenspektrum identifizieren konnten [3].

Das 1,1-Dioxid 4 ist wesentlich einfacher in reiner Form mit 55 % Ausbeute zu erhalten. Im Zweiphasen-System wird in

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstes 2 bei  $0^\circ$  mittels einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in Eisessig/Wasser aufoxidiert. Die bereits in der Literatur [7] erwähnte Substanz wurde von uns näher charakterisiert und der Pyrolyse unterworfen [8].

Für die Synthese des 1,1,3-Trioxids 7 geht man bevorzugt von 4 aus und oxidiert bei  $-10^\circ$  mit Trifluormethanpersulfonsäure (Ausb. 23 %). Die zwei Isomeren des festen, leicht sublimierenden 7 konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und einzeln identifiziert werden. Eine wesentlich selektivere Synthese gelang uns durch Fluorierung von 4 zum entsprechenden 1,1-Difluor-3,3-dioxo-1,3-dithietan und dessen Hydrolyse zu 7 an Silicagel [6]. Bei der Hydrolyse in Methanol erhält man aus diesem S,S-Difluorid bzw. aus 7 das noch unbekannte Chlorfluormethyl-difluormethyl-sulfon (8) mit 42 bzw. 60 % Ausbeute.

Sowohl durch Oxidation von 4 mit  $\text{CrO}_3$  in wasserfreier Salpetersäure, als auch durch weitere Oxidation von 4, 6 oder 7 mit Trifluormethanpersulfonsäure erhält man das 1,1,3,3-Tetraoxid 5 als kristalline Verbindung (Smp.  $116^\circ$ ), die ungewöhnlich leicht sublimiert und bei der gaschromatographischen Untersuchung eine wesentlich kürzere Retentionszeit aufweist als 4 oder 7.

## EXPERIMENTELLES

Infrarotspektren: Perkin-Elmer 457; Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, sh = Schulter. Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^{19}\text{F}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: FX 90-Q Jeol, interner Standard  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS,  $\delta$ -Werte (in ppm) mit negativem Vorzeichen bei hohem Feld, Kopplungskonstanten in Hz. - Massenspektren: CH7 Varian MAT und MM 7070 VG. - Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. - Schmelz- und Siedepunkte unkorrigiert.

### 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan (2):

Die Herstellung von 2 erfolgte bis auf die erhöhte Reaktionstemperatur ( $80-90^\circ$ ) wie bei R. Schork [2].

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1-oxo-1,3-dithietan (3):

In einen 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter werden 19.4 g (107 mmol) 2 in 15 ml  $\text{CCl}_4$  vorgelegt. Dazu wird unter Eis-Kochsalzkühlung eine aus 0.25 mol Trifluoracetanhydrid und 6 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  85 % (150 mmol) hergestellte Trifluorperessigsäure so getropft, daß die Temp. unter  $-5^\circ$  bleibt. Das Gemisch wird noch für 12 h bei etwa  $-10^\circ$  gehalten, anschließend auf Eis gegossen und mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Nach Waschen, Entsäuern ( $\text{NaHCO}_3$ ) und Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) der organischen Phase wird das Lösungsmittel abdestilliert und der flüssige Rückstand i.Vak. über eine Drehbandkolonne mittels Destillation gereinigt. Ausb. 17.3 g (82%); Sdp.  $40.5 - 43.5^\circ/15$  Torr.

Gaschromatographische Trennung von 3 in die Isomeren:

Glassäule 450 x 0.6 cm, Füllung Fluorsiliconöl FS 1265 25 % auf Volaspher A2, 80/100 mesh. Trägergas  $\text{N}_2$  100 ml  $\text{min}^{-1}$ , Trenntemperatur 125 -  $135^\circ$ .

Eines der Isomeren ist bei Raumtemp. fest, Schmp.  $28-30^\circ$ . Die genauen Siedepunkte der Isomeren konnten nicht bestimmt werden.

Isomeres 1: IR (Film): 1185  $\text{cm}^{-1}$  vs, 1145 vs, 1125 vs, sh, 1075 vs, 903 s, sh, 890 s, 880 s, sh, 855 s, 656 w, 565 w, 535 m, 505 w, 428 m. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -85.5(\text{dd}, J = 151, 28)$ ,  $-67.9(\text{dd}, J = 28, 11.6)$ ,  $-65.9(\text{dd}, J = 151, 11.6)$ . - MS(70 eV): m/z(%) = 196( $\text{M}^+$ , 2.4), 63 (100).

$\text{C}_2\text{ClF}_3\text{OS}_2$  (196.6)

Ber. C 12.22 Cl 18.03 F 28.99 S 32.6

Gef. C 12.37 Cl 18.7 F 28.1 S 32.48

Isomeres 2: IR (Film): 1185  $\text{cm}^{-1}$  vs, 1152 vs, 1121 vs, 1060 s, 905 s, 860 m, 568 m, 494 m. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -82.8(\text{dd}, J = 16, 1.5)$ ,  $-80(\text{dd}, J = 141, 1.5)$ ,  $-63.7(\text{dd}, J = 141, 16)$ .

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,1-dioxo-1,3-dithietan (4):

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer werden 20 g (110 mmol) **2** zusammen mit 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 600 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 ml Eisessig vorgelegt. Unter Eiskühlung werden dazu langsam 20 g (130 mmol)  $\text{KMnO}_4$  gegeben. Nach beendeter  $\text{KMnO}_4$ -Zugabe wird noch 3 h bei  $0^\circ$  gerührt, anschließend bei  $0-5^\circ$  langsam  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung bis zur Entfärbung zugetropft.- Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch fünfmal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden entsäuert, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird vakuumdestilliert. Ausb. 13 g (55 %), Sdp.  $55-56^\circ/27$  Torr.-IR (Film):  $1395\text{ cm}^{-1}$  vs,  $1225\text{ m}$ ,  $1212\text{ vs}$ ,  $1160-1135\text{ br}$ , s,  $1080\text{ s}$ ,  $920\text{ m}$ ,  $870\text{ s}$ ,  $770\text{ s}$ ,  $578\text{ m}$ ,  $560\text{ m}$ ,  $491\text{ m}$ .-  $^{19}\text{F-NMR}$ : 3 Signale bei  $-63.1$  (dd,  $J = 136.4$ ,  $2.75$ ),  $-64.4$  (dd,  $11.9$ ,  $2.75$ ),  $-67.9$  (dd,  $136.4$ ,  $11.9$ ).- MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $193$  (M-F,  $3.9$ ),  $63$  (CFS,  $100$ ).

$\text{C}_2\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}_2$  (212.6)

Ber. C 11.30 Cl 16.67 F 26.81 S 30.16

Gef. C 11.69 Cl 16.52 F 26.7 S 30.32

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,1,3,3-tetraoxo-1,3-dithietan (5):

Zu 11 g (52 mmol) **4** und 50 g  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  werden langsam 5.2 g (120 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  80 % getropft. Die Temp. steigt dabei auf  $45^\circ$ . Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei  $35^\circ$ , danach über Nacht bei Raumtemp. gerührt, und das Gemisch anschließend auf Eis gegossen. Die sich dabei abscheidenden Kristalle werden abgenutscht, dreimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zweimal sublimiert. Ausb. 7.5 g (59 %), Schmp.  $115-116^\circ$ . - IR (Nujol):  $1410\text{ cm}^{-1}$  vs,  $1245\text{ vs}$ ,  $1205\text{ m}$ ,  $1165\text{ vs}$ ,  $1135\text{ m}$ ,  $965\text{ m}$ ,  $833\text{ m}$ ,  $700\text{ vs}$ ,  $590\text{ s}$ ,  $575\text{ m}$ ,  $490\text{ vs}$ ,  $452\text{ m}$ . -  $^{19}\text{F-NMR}$ : 3 Signale bei  $\delta = -95.3$  (dd,  $J = 5.44$ ,  $0.44$ ),  $-86.1$  (d,  $J = 5.44$ ),  $-85.6$  (d,  $J = 0.44$ ). - MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $244$  ( $\text{M}^+$ ,  $2.4$ ),  $66$  ( $100$ ).

$C_2ClF_3O_4S_2$  (244.6)

Ber. C 9.82 Cl 14.49 F 23.30 S 26.21

Gef. C 9.88 Cl 14.40 F 23.3 S 26.02

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dioxo-1,3-dithiethan (6):

Ein Gemisch aus 15 g (83 mmol) 2, 17 ml (120 mmol) Trifluoracetanhydrid und 100 ml  $CCl_4$  wird bei Raumtemp. langsam mit 3.35 g  $H_2O_2$  85 % (83 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird auf Eis gegossen und wie bei 3 aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt werden die leichtflüchtigen Bestandteile (3 sowie 5) i.Vak. abdestilliert und der kristalline Rückstand zum Abtrennen von mitentstandenen 7 mehrmals aus Petrolether umkristallisiert. Die Endreinigung erfolgt durch Sublimation. Ausb. 1.8 g (10 %), Schmp. 84-86°. - IR (Nujol): 1210  $cm^{-1}$  vs, br, 1185 s, sh, 1125 vs, br, 1095 vs, br, 898 m, sh, 876 s, 825 m, 724 m, 530 s, 503 m. -  $^{19}F$ -NMR: 2 Signale bei  $\delta = -114.9$  (m),  $-100.1$  (m). - MS (70 eV): m/z (%) = 212 ( $M^+$ , 18.3), 48 (100).

$C_2ClF_3O_2S_2$  (212.6)

Ber. C 11.30 Cl 16.67 F 26.81 S 30.16

Gef. C 11.12 Cl 16.47 F 26.5 S 30.11

2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,1,3-trioxo-1,3-dithietan (7):

Trifluormethanpersulfonsäure (60 mmol, hergestellt aus 2.6 g  $H_2O_2$  80 % (60 mmol) und 25 g  $(CF_3SO_2)_2O$  (89 mmol)) wird zu 10 g (47 mmol) 4 getropft, so daß die Temp. nicht über 20° steigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1/2 h gerührt, auf Eis gegossen und wie bei 3 aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird i.Vak. ( $10^{-2}$  Torr) sublimiert und anschließend zweimal aus PE 60/70 umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (23 %), Schmp. 39-40°. - IR (Film): 1405  $cm^{-1}$  vs, 1246 vs, 1225 s, sh, 1150 vs, br, 1115 m, sh, 580 s, 568 s, 510 s. -

Isomeres 1:  $^{19}F$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -113.4$  (dd, J = 8.3, 5.4),  $-98.1$  (dd, J = 171, 5.4),  $-88.4$  (dd, J = 171, 8.3).

Isomeres 2:  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -104.9$  (d,  $J = 4.4$ ),  
 $-92.2$  (d,  $J = 4.4$ ),  $-91.5$  (d,  $J = 0.9$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 116 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ , -SO, 37.1), 48 (100).

$\text{C}_2\text{ClF}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (228.6)

Ber. C 10.51 Cl 15.51 F 24.93 S 28.05

Gef. C 10.69 Cl 15.37 F 24.5 S 27.81

### Chlorfluormethyl-difluormethylsulfon (8):

5 g (22 mmol) **7** werden in einer Mischung aus 30 ml Methanol und 2 ml Wasser am Rückfluß gekocht, bis die Entwicklung von  $\text{SO}_2$  beendet ist. Anschließend wird mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt. Ausb. 2.4 g (60,1 %), Sdp.  $62^\circ/15$  Torr. - IR (Film):  $3003\text{ cm}^{-1}$  w, 1380 vs, 1170 vs, 1130 vs, sh, 1112 vs, 1080 s, 843 m, 802 m, 535 m, 521 m, 490 m. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -139.0$  (ddd,  $J = 7.2, 4.2; 47.7$ ),  $-125.6$  (ddd,  $J = 280, 7.2; 51$ ),  $-118.1$  (ddd,  $J = 280, 4.2; 52$ ). -  $^1\text{H}$ -NMR: 2 Signale bei  $\delta = 6.56$  (t,  $J = 52$ ),  $6.90$  (d,  $J = 49$ ). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (rauschentkoppelt): 2 Signale bei  $\delta = 103.1$  (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 286$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 201$ ),  $114.3$  (dd,  $^1J_{\text{C-F}} = 288$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 212$ ). Die C-H-Kopplungen wurden mittels NOE-Aufnahmetechnik ermittelt. - MS (70eV):  $m/z$  (%) = 131 ( $\text{M}^+ - \text{CHF}_2$ , 2.1), 67 (100).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$  (182.5)

Ber. C 13.16 Cl 19.42 F 31.22 H 1.10 S 17.56

Gef. C 13.33 Cl 19.27 F 31.1 H 1.14 S 17.69

### DANKSAGUNG

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung sowie der BASF AG und der Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien.

## LITERATUR

- 1 A. Elsässer, W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 24 (1983) 2141.
- 2 R. Schork, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 118 (1985) 1415.
- 3 W. Sander, R. Henn, W. Sundermeyer, Spectrochimica Acta 42a (1986) 1281.
- 4 W.J. Middleton, E.G. Howard, W.H. Sharkey, J. Org. Chem. 30 (1965) 1375.
- 5 R. Henn, Dissertation Universität Heidelberg 1986.
- 6 R. Henn, W. Sundermeyer, M. Witz, J. Fluorine Chem., in Vorbereitung.
- 7 R.A. Carboni, J.C. Kauer, E.I. du Pont de Nemours Comp., US-Pat. 3058993, 1960/2; C.A.58 (1963) 569.
- 8 K. Rall, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1987.