

Received: May 2, 1989; accepted: July 7, 1989

**ZUR SYNTHESE PERHALOGENIERTER 1,3-DITHIETAN-S-OXIDE UND THIIRANE**

K. RALL UND W. SUNDERMEYER

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

**SUMMARY**

2,2-Dichloro-3,3-bis(trifluoromethyl) thiirane 4 and 2-chloro-2-fluoro-3,3-bis(trifluoromethyl) thiirane 5 were synthesized by the reaction of bis(trifluoromethyl)diazomethane 1 with thiophosgene 2 or chlorofluorothiocarbonyl 3. Starting from the 1,3-dithietanes 6 and 10 the 1,3-dithietane-S-oxides 7, 8, 11 and 13 could be obtained by use of various oxidation agents. 2,3-Dichloro-2,3-bis(trifluoromethyl) thiirane 9 and 2,2,3-trichloro-3-fluoro thiirane 12 were isolated by thermolysis (FVP) of the two 1,3-dithietane-1,1-dioxides 7 and 11 under SO<sub>2</sub> extrusion.

**ZUSAMMENFASSUNG**

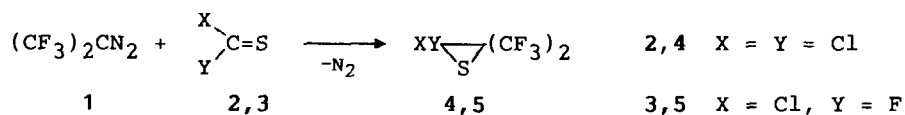
2,2-Dichlor-3,3-bis(trifluormethyl)thiiran 4 und 2-Chlor-2-fluor-3,3-bis(trifluormethyl)thiiran 5 wurden durch Reaktion von Bis(trifluormethyl)diazomethan 1 mit Thiophosgen 2 beziehungsweise Chlorfluorthiocarbonyl 3 synthetisiert. Ausgehend von den 1,3-Dithietanen 6 und 10 konnten mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln die 1,3-Dithietan-S-oxide 7, 8, 11 und 13 erhalten werden. 2,3-Dichlor-2,3-bis(trifluormethyl)thiiran 9 und 2,2,3-Trichlor-3-fluorthiiran 12 wurden durch Thermolyse (FVP) der beiden 1,3-Dithietan-1,1-dioxide 7 und 11 unter SO<sub>2</sub>-Abspaltung isoliert.

## EINLEITUNG

Perhalogenierte und perfluoralkylsubstituierte 1,3-Dithietan-S-oxide, die durch Oxidationsmittel unterschiedlicher Stärke erhalten werden können, haben sich als besonders geeignet erwiesen zur Darstellung von entsprechend substituierten Sulfinen ( $X_2C=SO$ ), Sulfenen ( $X_2C=SO_2$ ) und Thiiranen ( $X_2C-S-CX_2$ ), welche ihrerseits als Synthesebausteine für halogen- bzw. perfluoralkylsubstituierte Heterocyclen bedeutsam sind [1]. Thiirane lassen sich insbesondere durch Thermolyse von 1,3-Dithietan-1,1-dioxiden [1,2] und auch durch Reaktion von Diazoverbindungen bzw. Carbenen mit Thiocarbonylverbindungen darstellen [3,4]. Als reaktionsfreudige Spezies finden sie Anwendung bei der Synthese physiologisch aktiver Substanzen, Detergentien bis hin zu Polymeren [5].

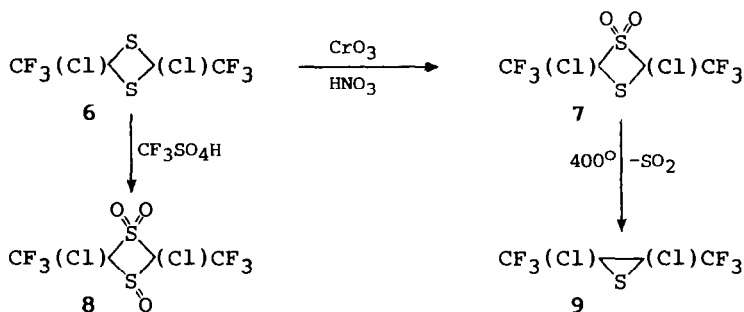
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nachdem es uns gelang, die bekannte Synthese für Hexafluoraceton aus Hexafluorpropen über das Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan [6,7] in nur zwei Reaktionsstufen durchzuführen und auf 67 % Ausbeute zu optimieren [8], ist dadurch auch das Bis(trifluormethyl)diazomethan **1** leichter zugänglich geworden [9,10]. Setzt man **1** mit Thiophosgen **2** bei Raumtemperatur um, wobei nicht sofort abreagiertes **1** durch einen Rückflußkühler ( $-10^\circ$ ) im Reaktionsgefäß gehalten wird, so erhält man das 2,2-Dichlor-3,3-bis(trifluormethyl)thiiran **4**. Führt man die gleiche Reaktion bei erhöhter Temperatur im Autoklaven durch, so verschlechtert sich die Ausbeute an **4**. Als eines der Nebenprodukte wurde dabei das Bis(hexafluorisopropyliden)-1,2,4,5-tetrathian [11] nachgewiesen.



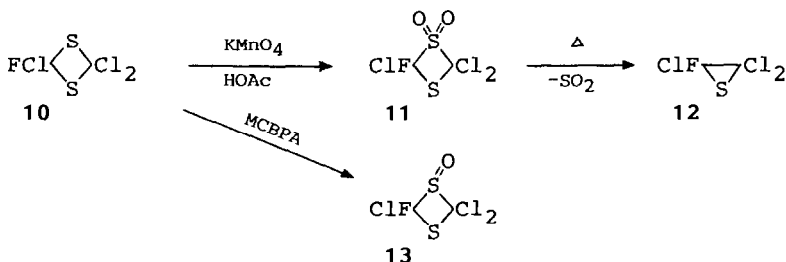
Da bei einer Reaktionstemperatur unter  $0^\circ$  keine Umsetzung zu beobachten war, müssen 1 und Chlorfluorthiocarbonyl 3 im Autoklaven zur Reaktion gebracht werden [12]. Bei  $60^\circ$  wurde das 3-Chlor-3-fluor-2,2-bis(trifluormethyl)thiiran 5 mit 60 % Ausbeute erhalten. Ein eventuell zu erwartendes Thiadiazolin [4] konnte bei beiden Synthesen nicht beobachtet werden.

Das zu 4 formelisierte 2,3-Dichlor-2,3-bis(trifluormethyl)thiiran 9 wurde über den Weg der  $\text{SO}_2$ -Eliminierung aus 1,3-Dithietan-1,1-dioxiden dargestellt. Nachdem uns das 2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan 6 [13] über besonders günstige Synthesen sowohl des 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluoethansulfenylchlorids [14. vgl. dazu 15] sowie dessen Dechlorierung in Gegenwart von Anthracen, anschließende Retro-Diels-Alder-Reaktion und Dimerisierung des Trifluorthioacetylchlorids [16] zur Verfügung steht, konnten wir daraus durch mehrstündige Reaktion mit  $\text{CrO}_3$  in rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur das 2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1-dioxid 7 synthetisieren. Das Thiiran 9 wurde schließlich durch Vakuumthermolyse bei  $400^\circ$  erzeugt und durch einfache trap-to-trap-Trennung als schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit rein erhalten. 6, 7 und 9 liegen als cis/trans-Isomergemische vor, die nicht getrennt wurden.



Bei weitergehender Oxidation von 6 mit Trifluormethanpersulfonsäure entsteht das 2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid 8. Trotz der extremen Oxidationskraft konnte im Gegensatz zu früheren Erfahrungen [17] bisher

nicht auch das Tetraoxid nachgewiesen werden. Anhand von nur einem im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auftretenden Singulett muß geschlossen werden, daß nur eines der drei denkbaren Isomeren von 8 gebildet wurde.



Zur Darstellung des 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan-1,1-dioxids 11 oxidiert man 10 [18] mit  $\text{KMnO}_4$  in Eisessig bei maximal  $40^\circ$ , da andernfalls das Lösungsmittel ebenfalls oxidiert wird. Das farblose Öl 11 wurde zunächst auch der Vakuumthermolyse unterworfen. Es zeigte sich jedoch, daß nicht nur das erwartete 2,2,3-Trichlor-3-fluor-thiiran 12, sondern auch zum Teil sein Strukturisomeres, das Trichlormethylthiocarbonylfluorid entstand. Reines 12 wurde durch schonendes Erhitzen von 11 in Sulfolan auf  $110^\circ$  und stetiges Abziehen des Produktes im Vakuum rein erhalten.

Verwendet man statt der starken Oxidationsmittel wie  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$ , wobei zumeist die 1,1-Dioxyde und höher oxidierte Produkte der halogenierten 1,3-Dithietane entstehen [17], nur m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zur Oxidation, so erhält man das 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan-1-oxid 13. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 13 zeigt das Vorhandensein beider Stellungsisomere (O cis oder trans zum F).

Auch die Thermolyse von Tetrachlor-[18] bzw. 2,4-Dichlor-2,4-difluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid [19] führte zu den entsprechenden Thiirananen, wogegen Tetrafluor- bzw. 2-Chlor-2,4,4-trifluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid unter analogen Bedingungen nur zu  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{F}_2\text{CS}$  bzw.  $\text{ClFCS}$  zerfallen [8].

**EXPERIMENTELLES**

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

**2,2-Dichlor-3,3-bis(trifluormethyl)-thiiran (4)**

25 g (140 mmol) Bis(trifluormethyl)diazomethan 1 und 16.1 g (140 mmol) Thiophosgen 2 werden bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt (Rückflußkühler  $-10^\circ$ ) und entstandenes 4 durch Destillation gereinigt. Ausb. 18 g (49 %); Sdp.  $29^\circ/22.5$  Torr. - IR (Gas):  $1287 \text{ cm}^{-1}$  vs, sh,  $1265 \text{ s}$ ,  $1212 \text{ vs}$ ,  $1155 \text{ w}$ ,  $961 \text{ w}$ ,  $870 \text{ w}$ ,  $830 \text{ w}$ ,  $785 \text{ w}$ ,  $740 \text{ w}$ ,  $702 \text{ w}$ . -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -62.6 \text{ (s)}$ . - MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $264 \text{ (M}^*, 59)$ ,  $69 \text{ (100)}$ .

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}$  (265.0)

Ber. C 18.13 Cl 26.76 F 43.0 S 12.10

Gef. C 18.29 Cl 26.54 F 43.2 S 12.30

**3-Chlor-3-fluor-2,2-bis(trifluormethyl)-thiiran (5)**

In einem 250 ml-Edelstahl-Autoklaven werden 18 g (100 mmol) Bis(trifluormethyl)diazomethan 1 und 10 g (100 mmol) Chlorfluorthiocarbonyl 3 einkondensiert und 18 Stunden bei  $60^\circ$  geschüttelt. Nach Abziehen entstandenen Stickstoffs wird das Rohprodukt (22 g) in einer Spaltrohrkolonne rektifiziert. Ausb. 15 g (60 %); Sdp.  $23^\circ/92$  Torr. - IR (Gas):  $1309 \text{ cm}^{-1}$  vs,  $1276 \text{ vs}$ ,  $1225 \text{ vs}$ , sh,  $1014 \text{ m}$ ,  $965 \text{ m}$ ,  $884 \text{ m}$ ,  $707 \text{ m}$ ,  $658 \text{ m}$ ,  $619 \text{ m}$ ,  $600 \text{ m}$ . -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 3 Signale bei  $\delta = -63.8 \text{ (m)}$ ,  $-64.7 \text{ (m)}$ ,  $-97.0 \text{ (m)}$ . - MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $248 \text{ (M}^+, 85)$ ,  $85 \text{ (100)}$ .

**C<sub>4</sub>ClF<sub>7</sub>S (248.5)**

Ber. C 19.32 Cl 14.29 F 53.5 S 12.88

Gef. C 19.36 Cl 14.22 F 53.6 S 12.96

**2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1-dioxid**  
**(7)**

In einem 250 ml-Kolben mit Intensivkühler und Trockenrohr werden 30 ml rauchende Salpetersäure und 12.5 g (125 mmol) CrO<sub>3</sub> vorgelegt und bei Raumtemperatur 15 g (50 mmol) 6 so zugegeben, daß die Temperatur sich nicht erhöht und sich keine nitrosen Gase bilden. Nach fünfstündigem Rühren werden die flüchtigen Bestandteile unter Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf 50° im Vakuum in eine Kühlfalle (-196°) gezogen. Das aufgetaute Produkt wird auf Eis gegossen, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, filtriert und die organische Phase mehrmals mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Umkondensieren gereinigt. Ausb. 7.8 g (47 %); Sdp. 140°. - IR (Film): 1410 cm<sup>-1</sup> vs, 1260 s, 1240 vs, 1200 vs,br, 905 m, 890 m, 800 s, 720 m, 570 s, 560 s, 525 s. - Isomeres 1: <sup>19</sup>F-NMR: 1 Signal bei δ = -69.8 (s), Isomeres 2: <sup>19</sup>F-NMR: 1 Signal bei δ = -70.3 (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 328 (M<sup>+</sup>, 0.3), 113 (100).

**C<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (329.1)**

Ber. C 14.60 Cl 21.55 F 34.6 S 19.49

Gef. C 14.53 Cl 21.72 F 34.9 S 19.23

**2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3-trioxid**  
**(8)**

Zu 43 g (152 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid werden bei 38° vorsichtig 3 g 75 %ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (77 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gegebenenfalls unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur nicht steigt. Nach Zusetzen von 3 g (10 mmol) 6 wird die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf Eis gegos-

sen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeengt. In der Kälte ( $5^\circ$ ) kristallisiert **8** aus, wird abfiltriert und sublimiert. - Ausb. 1.3 g (38 %); Smp.  $79^\circ$  (Zers.). - IR (KBr):  $1420\text{ cm}^{-1}$  s, 1205 vs, 965 m, 740 m, 575 m, 540 m, sh, 495 m. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -64.9$  (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 344 ( $\text{M}^+$ , 0.2), 69 (100).

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_3\text{S}_2$  (345.1)

Ber. C 13.92 Cl 20.55 F 33.0 S 18.58

Gef. C 13.72 Cl 20.17 F 33.2 S 18.21

### 2,3-Dichlor-2,3-bis(trifluormethyl)-thiiran (9)

Aus einem Kölbchen mit Teflon-Regulierventil werden im Laufe von einer Stunde 1 g (3 mmol) **7** im Ölpumpenvakuum durch ein auf  $400^\circ$  geheiztes Quarzrohr (Durchmesser 0.6 cm, Heizzone 16 cm) geleitet. Das in einer Kühlfalle ( $-196^\circ$ ) gesammelte Produkt wird im Vakuum von entstandenem  $\text{SO}_2$  befreit und umkondensiert. Ausb. 0.6 g (75 %); Sdp.  $105^\circ$ . - IR (Film):  $1295\text{ cm}^{-1}$  s, 1280 s, 1245 vs, sh, 1195 vs, sh, 1140 m, 880 m, 850 m, 835 m, 755 m, 720 m, 680 m. - Isomeres 1:  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -65.3$  (s); Isomeres 2:  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -68.2$  (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 264 ( $\text{M}^+$ , 33), 113 (100).

$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}$  (265.0)

Ber. C 18.13 Cl 26.76 F 43.0 S 12.10

Gef. C 18.02 Cl 26.95 F 43.2 S 12.10

### 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (11)

Zu einer Lösung von 15.7 g (74 mmol) **10** in 100 ml Eisessig werden bei  $30^\circ$  mit einer Feststoffdosierschnecke 22.1 g (140 mmol)  $\text{KMnO}_4$  so zudosiert, daß die Temperatur  $40^\circ$  nicht übersteigt. Anschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Gemisch auf 500 ml gestoßenes Eis geschüttet

und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung bis zur Entfärbung behandelt. Das Produkt wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. 11 wird im Vakuum umkondensiert ( $10^{-3}$  Torr). - Ausb. 6 g (33 %); Sdp.  $> 200^\circ$ . - IR (Film):  $1387\text{ cm}^{-1}$  s, 1185 vs, 1065 s,br, 925 m,sh, 855 s, 815 s,sh, 710 s, 570 s, 550 s, 480 s. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -57.5$  (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 209 (M- Cl, 3), 79 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{FO}_2\text{S}_2$  (245.5)

Ber. C 9.78 Cl 43.32 F 7.7 S 26.12

Gef. C 9.93 Cl 43.42 F 7.8 S 26.07

### 2,2,3-Trichlor-3-fluor-thiiran (12)

Eine Lösung von 5 g (20 mmol) 11 in 25 ml Sulfolan werden 24 Stunden bei  $110^\circ$  und Ölpumpenvakuum gerührt. Das Lösungsmittel wird durch einen Rückflußkühler ( $5^\circ$ ) zurückgehalten. Das in einer Kühlfalle ( $-78^\circ$ ) gesammelte Rohprodukt wird im Vakuum durch ein Kühlfallensystem  $-40/-78/-196^\circ$  gezogen, wobei Edukt/Produkt/ $\text{SO}_2$  fraktioniert werden. - Ausb. 1 g (28 %); Sdp.  $160^\circ$ . - IR (Gas):  $1240\text{ cm}^{-1}$  m, 1140 vs,sh, 1062 m, 872 m, 800 s,sh, 710 m. -  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -92.8$  (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 180 ( $\text{M}^+$ , 1), 79 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{FS}$  (181.5)

Ber. C 13.24 Cl 58.62 F 10.5 S 17.67

Gef. C 12.86 Cl 57.78 F 10.1 S 18.03

### 2,2,4-Trichlor-4-fluor-1,3-dithietan-1-oxid (13)

10 g (47 mmol) 10 und 16.2 g (94 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) werden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Waschen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen wird die organische Phase abgetrennt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgepumpt. Der Rückstand wird am Ölpumpenvakuum



(ca.  $10^{-3}$  Torr) destilliert. - Ausb. 5 g (46 %); Sdp.  $> 200^{\circ}$ . - IR (Film): 1390  $\text{cm}^{-1}$  m, 1170 vs,sh, 1060 s,sh, 920 s, 887 s,sh, 795-835 s,br, 550 s, 480 s, 470 s, 430 s. - Isomeres 1:  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -56.6$  (s), Isomeres 2:  $^{19}\text{F}$ -NMR: 1 Signal bei  $\delta = -87.0$  (s). - MS (70 eV): m/z (%) = 228 ( $\text{M}^+$ , 0.4), 130 (100).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{FOS}_2$  (229.5)

Ber. C 10.46 Cl 46.34 F 8.3 S 27.94

Gef. C 10.59 Cl 46.29 F 8.6 S 27.75

## 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 die Unterstützung sowie den Firmen BASF AG, Bayer AG und der Hoechst AG für die Überlassung der Chemikalien.

## LITERATUR

- 1 W. Sundermeyer, *Synthesis*, (1988) 349.
- 2 E.I. du Pont de Nemours Comp. (W.J. Middleton, Erf.), US Pat. 3 136 781 (9. Juni 1964), *Chem. Abstr.*, 61 (1964) 5612g
- 3 H. Staudinger, J. Siegwart, *Helv. Chim. Acta*, 3 (1920) 833.
- 4 W.J. Middleton, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3201.
- 5 H. Meier in Houben-Weyl-Müller, 'Methoden der organischen Chemie', Band 11 E, Georg Thieme, Stuttgart 1985, S. 1482.
- 6 D.C. England, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 153.
- 7 L. G. Anello, M. van der Puy, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 377.
- 8 K. Rall, Diplomarbeit Universität Heidelberg 1987.
- 9 M.D. Gale, W.J. Middleton, G.G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3617.
- 10 D. Sohn, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3334.

- 11 M.S. Raasch, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3470.
- 12 J. Schreiber, *Diplomarbeit Universität Heidelberg*, 1980.
- 13 W.J. Middleton, E.G. Howard, W.H. Sharkey, *J. Org. Chem* 30 (1965) 1375.
- 14 H. Fritz, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, 122 (1989), im Druck.
- 15 R.L. Kirchmeyer, G.H. Sprenger, J.M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1975) 699.
- 16 H. Fritz, *Dissertation Universität Heidelberg*, 1988.
- 17 M. Eschwey, W. Sundermeyer, D.S. Stephenson, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1623.
- 18 R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1415.
- 19 R. Henn, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1499.