

Ergebnisse aus Versuchen zur Darstellung von Bis(trifluormethylsulphanyl)thioketen $(CF_3S)_2C=C=S^\dagger$

Alois Haas* and Hans-Walter Praas

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 10 21 48, W-4630 Bochum (Germany)

(Eingegangen den 16. Dezember 1991; akzeptiert den 4. Mai 1992)

Abstract

The attempted preparation of bis(trifluoromethylsulphanyl)thioketene is described. Mono- and di-(trifluoromethylsulphanyl)-substituted orthothioesters may be prepared from $CH_3C(SC_2H_5)_3$ and CF_3SCl in the presence of anhydrous $ZnCl_2$. The unstable compounds have been isolated and characterized. The corresponding CF_3Se and CF_3SO_2 derivatives are only formed as intermediates which decompose to ketene diethylmercaptal. Such mono- and di-substituted products are obtained in good yield from $H_2C=C(SC_2H_5)_2$ and CF_3ECl ($E=S, Se$). The reaction of $H_2C=C(SC_2H_5)_2$ with CF_3SO_2F gave only poor yields of $(CF_3SO_2)_nCH_2-n=C(SC_2H_5)_2$ ($n=1, 2$) which were only capable of characterization in ethereal solution by spectral means. Attempts to prepare $(CF_3S)_2C=C=S$ by refluxing $(CF_3S)_2CHC(O)Cl$, $(CF_3S)_2CHC(O)OH$ or $(CF_3S)_2C=C=O$ with P_4S_{10} in toluene yielded only the cyclic dimer and the corresponding 1,3,4-trithiolan.

Zusammenfassung

Mono- und di(trifluormethylsulfanyl)-substituierte Orthoessigsäuretrithioethylester werden durch umsetzen von $CH_3C(SC_2H_5)_3$ mit CF_3SCl in Gegenwart von wasserfreiem $ZnCl_2$ in guten Ausbeuten erhalten. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen können die korrespondierenden CF_3Se - und CF_3SO_2 -substituierten Orthoessigsäuretrithioethylester synthetisiert werden, die sich jedoch bei Reinigung unter Ethan-thiol Abspaltung zu den Ketendiethylmercaptalen $CH_2-n-(ECF_3)_n=C(SC_2H_5)_2$ ($E=S, Se, SO_2$) umlagern. Mono- und disubstituierte Ketenmercaptale werden in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von $CH_2=C(SC_2H_5)_2$ mit CF_3ECl ($E=S, Se$) isoliert und vollständig charakterisiert. Bedeutend schlechter verläuft dagegen die Reaktion mit CF_3SO_2F unter der Bildung von $CH_2-n(SO_2CF_3)_n=C(SC_2H_5)_2$ ($n=1, 2$), dessen spektroskopische Charakterisierung nur aus einer Etherlösung gelingt. Versuche, das entsprechende $(CF_3S)_2C=C=S$ -Keten durch Umsetzen von $CH(SCF_3)_2C(O)Cl$, $CH(SCF_3)_2C(O)OH$ und $(CF_3S)_2C=C=O$ mit P_4S_{10} in Toluol unter Rückfluss zu erhalten, führte nur zur Bildung seines Dimeren und des 1,3,4-Trithiolans.

Einleitung

Halogenthioketene entziehen sich, wie ihre homologen Vertreter, die Halogenketene, aufgrund ihrer grossen Instabilität einer Reindarstellung, so

[†]Dedicated to Prof. Nobuatsu Watanabe on the occasion of his 70th birthday.

*Author to whom correspondence should be addressed.

dass sie bestenfalls nur als Intermediate in der organischen Synthese [1] Verwendung finden. Offensichtlich stabiler sind Perfluororganothioketen, denn das von Raasch [2] durch Pyrolyse von 2,3-Bis(hexafluorpropyliden)-1,3-dithian hergestellte Bis(trifluormethyl)thioketen ist bei 25 °C mehrere Monate beständig. Substituiert man eine CF₃-Gruppe durch einen C₆H₅-Rest, so nimmt die Stabilität signifikant ab und Phenyl(trifluormethyl)thioketen [3] ist bei 20 °C in Lösung nur kurzfristig haltbar.

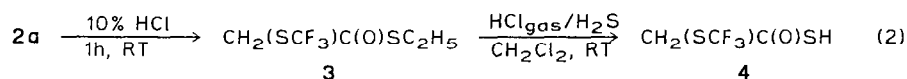
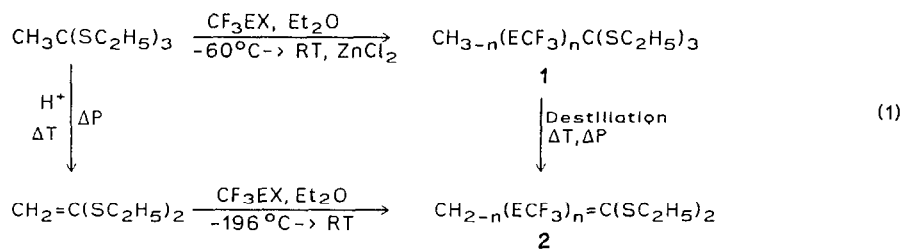
Nachdem gezeigt werden konnte, dass Bis(trifluormethylchalkogenyl)ketene [4] stabil sind, ist der Versuch unternommen worden, entsprechende Thioketene zu synthetisieren, zu charakterisieren und im Erfolgsfall deren chemischen Verhalten zu studieren.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese CF₃S-substituierter Vorstufen

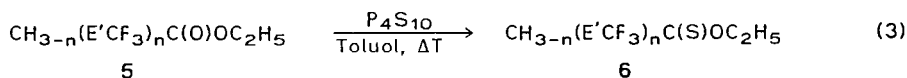
Zwei Verfahren erschienen hierfür erfolgversprechend: Substitutionsreaktionen am Orthoessigsäuretrithioethylester mit CF₃EX (E=S, SO₂, Se; X=Cl, F) [5, 6] in Analogie zu entsprechenden Umsetzungen der Orthoessigsäuretriethylesters gemäss Schema 1, sowie ein Sauerstoff-Schwefel-Austausch CF₃E'-substituierter Essigsäureethylester CH₃-_n(E'CF₃)_nC(O)OC₂H₅ (E'=S, Se; n=1, 2) mit gängigen Standardagenzien [7] nach Schema 2.

Setzt man Orthoessigsäuretrithioethylester mit CF₃EX (E=S, Se, SO₂; X=F, Cl) in Ether in Gegenwart von ZnCl₂ um, so lassen sich nur Trifluormethylsulphanyl- (**1a**) und Bis(trifluormethylsulphanyl)essigsäuretrithioethylester (**1b**) in Ausbeuten zwischen 10–30% isolieren. Während der Des-



1/2	a	b	c	d	e	f
E	S	S	Se	Se	SO ₂	SO ₂
n	1	2	1	2	1	2
X	Cl	Cl	Cl	Cl	F	F

Schema 1.



5/6	a	b	c	d
E'	S	S	Se	Se
n	1	2	1	2

Schema 2.

tillation, wie auch an Luft, zersetzten sie sich unter Ethanthiol-Abspaltung zu den Trifluormethylsulphonyl- (**2a**) und Bis(trifluormethylsulphonyl)ketendiethylmercaptal (**2b**).

Die Umsetzungen von CF_3SeCl bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ führten zwar über die Stufen **1c–f** die nicht isoliert werden konnten, direkt zu Trifluormethylselanyl- (**2c**), Bis(trifluormethylselanyl)- (**2d**), Trifluormethylsulphonyl- (**2e**) und Bis(trifluormethylsulphonyl)ketendiethylmercaptal (**2f**).

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit dem Verhalten von $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, das sich in Gegenwart von Säuren [7] bzw. Basen [8] oder während der Vakuumthermolyse zum Ketenmercaptal $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ umlagert.

Mittels Reaktion von $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{CF}_3\text{E}'\text{Cl}$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) lassen sich die Ketenmercaptale **2a** bis **2d** als stabile, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen in Ausbeuten zwischen 65% und 81% isolieren. Bedeutend schlechter verlaufen dagegen Umsetzungen mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$. Während man **2e** immerhin noch in 10 proz. Ausbeute isolieren kann, gelingt eine Charakterisierung des in geringen Mengen entstandenen **2f** nur in Lösung durch ^{19}F -, ^{13}C -NMR und GC-MS-Spektroskopie.

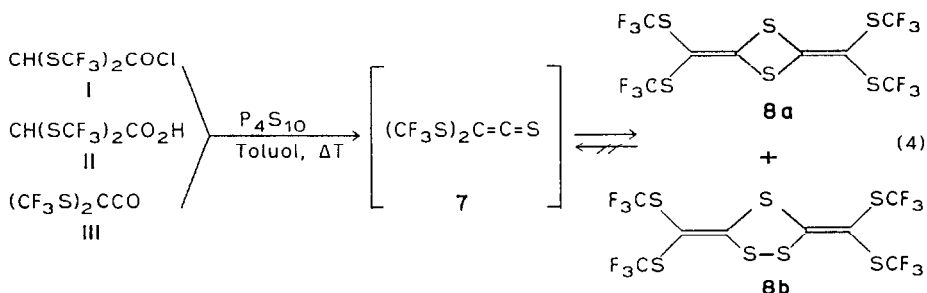
Die Acidolyse [Gl. 2] liefert über die Stufe des Trifluormethylsulphonylthioessigsäure-S-ethylesters (**3**), die -thioessigsäure (**4**). Die Bildung der für die weitere Thioketensynthese wichtigen Dithioessigsäuren konnten dabei nicht beobachtet werden.

Nachdem Umsetzungen von Trifluormethylchalkogenylessigsäureethylester (**5**) mit dem Lawesson'schen Reagenz zu keinen nennenswerten Sauerstoff-Schwefel-Austausch für $\text{E}' = \text{S}$ bzw. Se führten, wurde auf die klassische Umsetzung von Trifluormethylchalkogenyl-substituierter Essigsäureethylester mit P_4S_{10} in Toluol zurückgegriffen.

Setzt man **5** mit P_4S_{10} in siedendem Toluol um, so isoliert man nach gaschromatographischer Reinigung Trifluormethylchalkogenylthioessigsäure-O-ethylester (**6**) in guten Ausbeuten. Für $\text{E} = \text{Se}$ und $n = 2$ liess sich eine Verbesserung der 35 proz. Ausbeute durch Temperatursteigerung nicht erreichen.

Bis(trifluormethylchalkogenyl)thioketen

Obwohl Thermolyse von Thioessigsäureethylester [9] bzw. Ketenmercaptale [10, 11] zu entsprechenden Thioketene führt, entstanden bei der Pyrolyse von **2d** bzw. **6b, d** i. Vak. bei 420 °C keine Bis(trifluor-



Schema 3.

methylchalkogenyl)thioketene. Im Falle von **2b**, **d** konnten lediglich Zersetzungsprodukte wie z. B. COS, CSF₂ und (CF₃S)₂C=S IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

In Anlehnung an Arbeiten von Elam *et al.* [12], die zum Erhalt des Bu^t₂CCS geführt hatten, wurde ein Sauerstoff-Schwefel-Austausch an (CF₃S)₂CHC(O)Cl, (CF₃S)₂CHC(O)OH bzw. (CF₃S)₂C=C=O mit P₄S₁₀, jedoch ohne Zugabe von Pyridin oder Triethylamin (diese reagierten mit den Edukten), in Toluol gemäss Schema 3 durchgeführt.

Innerhalb von 2–3 d bei 145 °C bildet sich ein Gemisch aus dem 2,4-Bis[bis(trifluormethylsulphonyl)methylen]-1,3-dithietan (**8a**) und 2,5-Bis[bis(trifluormethylsulphonyl)methylen]-1,3,4-trithiolan (**8b**). Das bei dieser Reaktion intermediär gebildete Bis(trifluormethylsulphonyl)thioketen (**7**) entzog sich einer Reinisolierung unter sofortiger Dimerisation zu **8a**, während **8b** durch eine weitere Schwefel-insertion entstanden sein muss.

Die Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 80 °C führte zum Ausbleiben der Reaktion, während Temperaturerhöhung auf 200 °C die Gesamtgemischsausbeute an **8a**, **b** sinken liess. Die Trennung und Bestimmung der Produktzusammensetzung von **8a**:**8b** erfolgte durch 'Reverse-Phase HPLC'.

Versuche, **7** durch Thermolyse aus dem gereinigten Substanzengemisch an **8a** oder **8b** zu synthetisieren, führten nur zur vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindungen. Obwohl es unter diesen Bedingungen nicht gelang, **7** zu isolieren und zu charakterisieren, muss auf sein intermediäres Auftreten geschlossen werden. Es ist jedoch sehr unbeständig und dimerisiert sofort.

Experimentelles

Allgemeines

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen werden entweder unter Argon (99.994%, über P₄O₁₀ bzw. Molekularsieb getrocknet) oder in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen gehandhabt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch i. Vak. ausgeheizt. IR: Bruker JFS 85 FT (4000–400 cm⁻¹); je nach Aggregatzustand werden Gase in einer 10 cm-Gasküvette mit KBr-Fenster, Flüssigkeiten als Film zwischen KBr-Platten und Feststoffe als

KBr-Pressling vermessen. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. HPLC: HPLC-Pumpe: Schimadzu LC 8, Detektor: Spectrophotometer-Dupont-220 nm, Einkapillar-System, Loop-Injector-Theodyne. NMR: ^1H - und ^{19}F -NMR: Bruker WP 80 [80 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\text{CHCl}_3=7.27$ ppm; 75.3 MHz, CFCl_3 , 25 °C, $\text{CFCl}_3=0$ ppm]; ^{77}Se -NMR: Bruker WM 250 [47.7 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, 25 °C, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}=0$ ppm, hochaufgelöste heteronukleare Spektren]; ^{13}C -NMR: Bruker AM 400 PFT [100.614 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $\text{CDCl}_3=77.0$ ppm, spezielle Relaxationsprobleme, quart. C-Atome]; chemische Verschiebung δ in ppm, Koppelungskonstanten J in Hz; Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: (s)=Singulett, (d)=Dublett, (t)=Triplett, (q)=Quartett, (m)=Multiplett. MS: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100 μA . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmustern wird nur der intensivste Peak aufgeführt. Elementaranalyse: Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel werden durch oxidative Aufschlussverfahren an einem Carlo Erba-Elementaranalyser, Modell 1106 bestimmt; teilweise wurden trotz V_2O_5 als Verbrennungshilfe bei Selenverbindungen keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten, da keine vollständige Verbrennung stattfindet bzw. schwerflüchtige Rückstände gebildet werden.

Die Ausgangsverbindungen CF_3SCl [13], CF_3SeCl [14], $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ [15], $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ [8], $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ [7], **5a**, **b** [6], **5c**, **d** [4], $\text{CH}(\text{SCF}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ [5], $\text{CH}(\text{SCF}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ [6] und $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [4, 6] werden nach bekannten, teils modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

Trifluormethylsulphanyl-substituierte Orthoessigsäuretrithioethylester (1)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 1a und 1b

In einen gut ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Intensivkühler (-60 °C Kryostat-Kühlung), aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr und Magnetrührstab, werden zu einer Lösung von 5.0 g (23.8 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, 10.0 g (73.4 mmol) wasserfreiem ZnCl_2 und 80 ml abs. Ether 3.5 g (23.8 mmol) CF_3SCl innerhalb von 10 min bei -50 °C eingeleitet. Die sich sofort tiefrot färbende Lösung wird 5 h bei dieser Temp. gerührt und über Nacht bis auf Raumtemp. aufgewärmt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs über eine trockene G3-Umkehrfritte sowie aller leichtflüchtigen Komponenten i. Vak. kann **1a**, **b** nur mittels ^1H ^{19}F -, ^{13}C -NMR und GC-MS-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen werden. Der Versuch, sie durch fraktionierte Destillation bzw. gaschromatographisch zu reinigen, lieferte nur die Eliminierungsprodukte **2a** und **2b**.

Trifluormethylsulphanyllessigsäuretrithioethylester (**1a**): Einw.: 3.0 g (22.0 mmol) CF_3SCl ; Aush.: 1.5 g (30%). ^1H -NMR δ : 1.20 (t, 9H, CH_3); 2.70 (q, 6H, CH_2); 3.13 (s, 2H, CH_2SCF_3) ppm. ^{19}F -NMR δ : -42.3 (s, 3F, CF_3) ppm. ^{13}C -NMR δ : 13.9 [q, $^1J(\text{C}-\text{H})=128.0$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}-\text{CH}_2)=3.5$ Hz, CH_3]; 26.4 [t, $^1J(\text{C}-\text{H})=141.1$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2-\text{CH}_3)=3.4$ Hz, CH_2]; 42.8 [t, $^1J(\text{C}-\text{H})=142.5$ Hz, CH_2SCF_3]; 67.9 (s, C); 130.2 [q, $^2J(\text{C}-\text{F})=7.6$ Hz, CF_3] ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 249 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{S}$]; 248 (35) [$\text{CHSCF}_3\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 220 (29) [$\text{CH}_2\text{SCF}_3\text{C}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$]; 195 (2) [$\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$];

192 (19) [CH₂SCF₃CS₂H]; 179 (4) [CH(S)C(SC₂H₅)₂]; 115 (30) [CH₂SCF₃], 105 (19) [CS₂C₂H₅]; 69 (24) [CF₃]; 62 (91) [C₂H₅SH]; 61 (100) [C₂H₅S]; 58 (41) [CH₂CS]; 45 (59) [CSH].

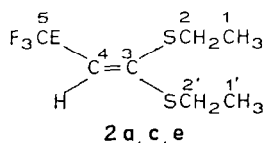
Bis(trifluormethylsulphonyl)essigsäuretrithioethylester (**1b**): Einw.: 9.0 g (66.0 mmol) CF₃SCl; Ausb.: 0.95 g (9.8%). ¹H-NMR δ: 1.24 (t, 9H, CH₃); 2.85 (q, 6H, CH₂); 4.91 [s, 1H, CH(SCF₃)₂] ppm. ¹⁹F-NMR δ: -41.7 (s, 6F, 2CF₃) ppm. ¹³C-NMR δ: 13.8 [q, ¹J(C-H) = 128.3 Hz, von t, ³J(CH₃-CH₂) = 3.4 Hz, CH₃]; 27.9 [t, ¹J(C-H) = 141.2 Hz, von q, ³J(CH₂-CH₃) = 3.5 Hz, CH₂]; 54.7 [d, ¹J(C-H) = 153.4 Hz, CH(SCF₃)₂]; 67.1 (s, C); 129.4 [q, ¹J(C-F) = 308.4 Hz, CF₃] ppm. MS [*m/z* (rel. Int.)]: 348 (44) [M⁺ - C₂H₅S]; 320 (7) [CH(SCF₃)₂CS₂C₂H₅]; 292 (9) [CH(SCF₃)₂CS₂H]; 279 (72) [C(S)SCF₃C(SC₂H₅)₂]; 219 (13) [CHSCF₃CS₂C₂H₅]; 215 (42) [CH(SCF₃)₂]; 195 (2) [C(SC₂H₅)₃]; 191 (4) [CHSCF₃CS₂H]; 178 (30) [(C₂H₅S)₂CCS]; 146 (59) [CC(SC₂H₅)₂]; 114 (28) [CH(SCF₃)]; 105 (12) [CS₂C₂H₅]; 88 (10) [SCCS]; 76 (17) [CS₂]; 69 (100) [CF₃]; 62 (94) [C₂H₅SH]; 45 (52) [CSH].

Trifluormethylchalkogenyl-substituierte Ketendiethylmercaptale (**2a-f**)

Allgemeine Syntheseangaben

In einem ausgeheizten 40 ml Cariusrohr, versehen mit Young-Hahn und Magnetrührstab, werden in einer typischen Reaktion 20.0 mmol CH₂=C(SC₂H₅)₂ mit 20.0 mmol CF₃EX in 15 ml abs. Ether umgesetzt. Die anfangs auftretende tiefrote Farbe verschwindet nach *c.* 30 min. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile wird in einer Micro-Zinke-Apparatur (i. Vak./10⁻³ Torr) destilliert.

Trifluormethylsulphonylketen-diethylmercaptal (**2a**):



Einwaage: 3.0 g (20.3 mmol) CH₂=C(SC₂H₅)₂, 2.7 g (19.8 mmol) CF₃SCl; Reaktionsbedingung: -196 °C (5 min), anschliessend Erwärmung auf 20 °C; Ausb.: 3.7 g (73.4%), Sdp.: 48 °C/10⁻¹ Torr, farblose Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2975 (s); 2925 (s); 2868 (m); 1443 (m); 1417 (m); 1376 (m); 1263 (m); 1242 (m); 1226 (m); 1159 (vs); 1112 (vs); 1054 (m); 966 (m); 914 (s); 798 (s); 754 (s); 511 (w); 469 (m). ¹H-NMR δ: 1.22 (t, 6H, 1-H, 1'-H, CH₃); 2.76 (q, 2H, 2'-H, CH₂); 2.82 [q, 2H, 2-H, CH₂]; 6.51 [s, 1H, 4-H, CH(SCF₃)] ppm. ¹⁹F-NMR δ: -42.81 (s, 3F, CF₃) ppm. ¹³C-NMR δ: 14.05 [q, C-1', ¹J(C-H) = 127.8 Hz, von t, ³J(CH₃-CH₂) = 3.5 Hz, CH₃]; 14.80 [q, C-1, ¹J(C-H) = 129.7 Hz, von t, ³J(CH₃-CH₂) = 3.5 Hz, CH₃]; 27.87 [t, C-2/2', ¹J(C-H) = 141.2 Hz, von q, ³J(CH₂-CH₃) = 4.6 Hz, CH₂]; 119.1 [d, C-4, ¹J(C-H) = 181.9 Hz, von q, ³J(CH-SCF₃) = 3.5 Hz, CH(SCF₃)]; 132.0 [q, ¹J(C-F) = 309.0 Hz, von d, ³J(CF₃-SCH) = 3.5 Hz, CF₃]; 135.2 [s, C-3] ppm. MS [*m/z* (rel. Int.)]: 248 (100) [M⁺]; 179 (31) [CH(S)C(SC₂H₅)₂]; 158 (10) [CF₃SCHCS]; 119 (34) [CH₂C(S)C₂H₅]; 89 (33) [CH(S)CS]; 69 (17) [CF₃]; 59 (21) [CH₃CS]; 45 (61) [CSH].

$C_7H_{11}F_3S_3$ (248.4): Ber.: C, 33.85; H, 4.4; S, 38.7 %. Gef.: C, 34.1; H, 4.4; S, 38.5%.

Bis(trifluormethylsulphanyl)keten-diethylmercaptal (**2b**): Einw.: 2.95 g (19.9 mmol) $CH_2=C(SC_2H_5)_2$, 6.50 g (47.6 mmol) CF_3SCl ; Reaktionsbedingung: $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), anschliessend Erwärmen auf $30\text{ }^\circ\text{C}$; Ausb.: 4.5 g (65%), Smp.: $5\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $61\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm^{-1}): 2971 (m); 2928 (m); 1448 (m); 1430 (m); 1378 (m); 1261 (m); 1161 (vs); 1131 (vs); 1099 (vs); 1054 (m); 963 (m); 844 (m); 756 (s). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.28 (t, 6H, CH_3); 3.01 (q, 4H, CH_2) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -42.16 (s, 6F, $2CF_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 14.7 [q, $^1J(\text{C-H})=127.8$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2)=3.1$ Hz, CH_3]; 31.7 [t, $^1J(\text{C-H})=141.1$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3)=4.5$ Hz, CH_2]; 109.4 (s, C-4); 128.8 [q, $^1J(\text{C-F})=312.8$ Hz, CF_3]; 132.2 (s, C-3) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 348 (56) [M^+]; 279 (100) [$C(S)SCF_3C(SC_2H_5)_2$]; 220 (16) [$CH_2SCF_3CS_2C_2H_5$]; 178 (13) [$C(SC_2H_5)_2CS$]; 158 (21) [$CHSCF_3CS$]; 146 (71) [$CC(SC_2H_5)_2$]; 105 (33) [$CS_2C_2H_5$]; 89 (38) [$CHSCS$]; 76 (29) [CS_2]; 69 (68) [CF_3]; 61 (18) [SC_2H_5].

$C_8H_{10}F_6S_4$ (348.4): Ber.: C, 27.6; H, 2.9; S, 18.4%. Gef.: C, 28.0; H, 2.9; S, 18.7%.

Trifluormethylselanylketen-diethylmercaptal (**2c**): Einw.: 2.0 g (13.5 mmol) $CH_2=C(SC_2H_5)_2$, 2.45 g (13.4 mmol) CF_3SeCl ; Reaktionsbedingung: $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (30 min), anschliessend Erwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ausb.: 3.23 g (81%), Sdp.: $81\text{ }^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm^{-1}): 2976 (m); 2928 (m); 1448 (m); 1419 (m); 1263 (m); 1213 (m); 1134 (s); 1098 (vs); 967 (m); 902 (m); 757 (m); 738 (s); 703 (m). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.23 (t, 1'-H, 3H, CH_3); 1.24 (t, 1-H, 3H, CH_3); 2.74 (q, 2'-H, 2H, CH_2); 2.82 (q, 2-H, 2H, CH_2); 6.85 (s, 4-H, 1H, CH) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -35.9 (s, 3F, CF_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 14.2 [q, C-1', $^1J(\text{C-H})=128.1$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2)=3.0$ Hz, CH_3]; 14.9 [q, C-1, $^1J(\text{C-H})=128.1$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2)=3.0$ Hz, CH_3]; 28.0 [t, C-2', $^1J(\text{C-H})=140.4$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3)=3.5$ Hz, CH_2]; 28.1 [t, C-2, $^1J(\text{C-H})=140.4$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3)=3.5$ Hz, CH_2]; 120.4 [d, C-4, $^1J(\text{C-H})=182.1$ Hz, von q, $^4J(\text{CH-SeCF}_3)=2.8$ Hz, $CHSeCF_3$]; 123.1 [q, C-5, $^1J(\text{C-F})=330.0$ Hz, von d, $^4J(\text{CF}_3\text{-SeCH})=3.0$ Hz, CF_3]; 133.1 (s, C-3) ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ δ : 553.4 (s, Se) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 296 (100) [M^+]; 227 (23) [$CH(\text{Se})C(SC_2H_5)_2$]; 199 (9) [$CH(\text{Se})CSH(SC_2H_5)$]; 167 (43) [$CHSeC(\text{SH})_2$]; 147 (20) [$CHC(SC_2H_5)_2$]; 137 (39) [$CHSeCCS$]; 118 (63) [$CC(S)SC_2H_5$]; 87 (52) [$CHC(\text{SH})SC_2H_5$]; 69 (30) [CF_3]; 59 (38) [$CH_2\text{CHS}$]; 58 (58) [$CH_2\text{CS}$]; 45 (60) [CSH].

$C_7H_{11}F_3S_2Se$ (295.3): Ber.: C, 28.5; H, 3.7; S, 21.7%. Gef.: C, 29.0; H, 3.3; S, 21.7%.

Bis(trifluormethylselanyl)keten-diethylmercaptal (**2d**): Einw.: 2.0 g (13.5 mmol) $CH_2=C(SC_2H_5)_2$, 5.5 g (30.0 mmol) CF_3SeCl ; Reaktionsbedingung: $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (2.5 h), anschl. Erwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ausb.: 4.55 g (76%), Sdp.: $112\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, tief gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm^{-1}): 2973 (m); 2930 (m); 1449 (m); 1378 (m); 1260 (m); 1132 (vs); 1093 (vs); 968 (m); 786 (m); 754 (m); 736 (s). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.28 (t, 6H, CH_3); 2.94 (q, 4H, CH_2) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -35.5 (s, 6F, $2CF_3$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 14.7 [q,

$^1J(\text{C-H}) = 128.2$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 2.8$ Hz, CH_3]; 31.3 [t, $^1J(\text{C-H}) = 141.2$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 4.5$ Hz, CH_2]; 108.6 (s, C-4); 122.7 [q, $^1J(\text{C-F}) = 336.0$ Hz, CF_3]; 126.3 (s, C-3) ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ δ : 657.9 (s, 2Se) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 444 (16) [M^+]; 375 (10) [$\text{M}^+ - 69$]; 296 (8) [$\text{C}(\text{SeCF}_3)\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 234 (10) [$\text{CF}_3\text{SeCCSC}_2\text{H}_5$]; 206 (8) [CF_3SeCCS]; 197 (8) [$\text{C}(\text{Se})\text{C}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$]; 165 (13) [$\text{C}(\text{Se})\text{CSC}_2\text{H}_5$]; 146 (100) [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CC}$]; 136 (15) [SeCCS]; 118 (20) [$\text{CC}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$]; 89 (16) [CCS_2]; 80 (2) [Se]; 69 (16) [CF_3]; 59 (9) [CH_2CHS]; 45 (18) [CSH].

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}_2$ (442.2): Ber.: C, 21.6; H, 2.3; S, 14.5%. Gef.: C, 24.3*; H, 2.3; S, 15.1%.

Trifluormethylsulphonylketen-diethylmercaptopal (**2e**): Einw.: 2.56 g (17.3 mmol) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, 3.05 g (20.1 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$; Reaktionsbedingung: -196°C (6 h), anschliessend Erwärmen auf 20°C . Ausb.: 0.5 g (10%), nur in Lösung charakterisierbar. $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.30 (t, 1-H u. 1'-H, 6H, CH_3); 2.82 (q, 2'-H, 2H, CH_2); 2.88 (q, 2-H, 2H, CH_2); 6.97 (s, 4-H, 1H, CH) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -84.2 (s, 3F, CF_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 14.0 [q, C-1', $^1J(\text{C-H}) = 127.8$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 3.8$ Hz, CH_3]; 14.1 [q, C-1, $^1J(\text{C-H}) = 127.7$ Hz, von t, $^3J(\text{CH}_3\text{-CH}_2) = 3.8$ Hz, CH_3]; 27.2 [t, C-2', $^1J(\text{C-H}) = 139.2$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 3.8$ Hz, CH_2]; 33.5 [t, C-2, $^1J(\text{C-H}) = 141.1$ Hz, von q, $^3J(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 3.8$ Hz, CH_2]; 134.1 [q, C-5, $^1J(\text{C-F}) = 328.4$ Hz, CF_3]; 138.0 (s, C-3) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 280 (2) [M^+]; 211 (44) [$\text{CHSO}_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 194 (8) [$\text{OSCC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 162 (98) [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CCO}$]; 147 (19) [$\text{CHC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 133 (11) [CF_3SO_2]; 78 (14) [H_2CS_2]; 69 (17) [CF_3]; 61 (100) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$]; 45 (60) [CSH].

Bis(trifluormethylsulphonyl)keten-diethylmercaptopal (**2f**): Einw.: 1.0 g (6.8 mmol) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, 3.6 g (23.7 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$; Reaktionsbedingung: -196°C (24 h), anschliessend Erwärmen auf 20°C . Substanz **2f** ist nur in sehr geringen Ausbeuten entstanden, so dass eine Charakterisierung nur mittels ^{19}F -, ^{13}C -NMR und GC-MS durchgeführt werden konnte. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -79.2 (s, 6F, 2CF_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 14.95 [q, C-1, $^1J(\text{C-H}) = 128.3$ Hz, CH_3]; 35.6 [t, C-2, $^1J(\text{C-H}) = 146.4$ Hz, CH_2]; 117.6 [s, C-4, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$]; 132.4 [q, C-5, $^1J(\text{C-F}) = 328.4$ Hz, CF_3]; 137.6 (s, C-3) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 412 (4) [M^+]; 279 (6) [$\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 210 (31) [$\text{CSO}_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 178 (100) [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CCS}$]; 146 (20) [$\text{CC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$]; 133 (51) [CF_3SO_2]; 69 (42) [CF_3]; 61 (91) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$]; 45 (40) [CSH].

Trifluormethylsulphanylthioessigsäure-S-ethylester (**3**)

Rührt man 2.0 g (8.1 mmol) **2a** eine Std. bei Raumtemp. mit 10 ml 10 proz. HCl, erhält man nach anschliessender viermaliger Extraktion mit je 5 ml CH_2Cl_2 , Trocknung der gesammelten Lösungen über MgSO_4 und Destillation des Filtrats, **3** als farblose Flüssigkeit.

Ausb.: 1.24 g (75%), Sdp.: $36^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. IR (cm^{-1}): 2993 (m); 2957 (m); 1748 (vs); 1392 (m); 1374 (s); 1314 (s); 1121 (vs); 1085 (vs); 758 (m). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.28 (t, 3H, CH_3); 2.95 (q, 2H, CH_2); 3.63 (s, 2H, CH_2SCF_3)

*Aufgrund des sich bildenden SeO_2 , fällt der Analysewert höher aus.

ppm. ^{19}F -NMR δ : -42.3 (s, 3F, CF_3) ppm. ^{13}C -NMR δ : 14.9 [q, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 129.3$ Hz, CH_3]; 30.1 [t, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 141.2$ Hz, CH_2]; 41.4 [t, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 143.2$ Hz, CH_2SCF_3]; 129.8 [q, $^1\text{J}(\text{C}-\text{F}) = 307.1$ Hz, CF_3]; 181.4 (s, $\text{C}=\text{O}$) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 205 (5) [$\text{M}^+ + 1$]; 115 (100) [CH_2SCF_3]; 89 (40) [$\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)$]; 75 (7) [CSCF]; 69 (61) [CF_3]; 63 (13) [CSF]; 59 (32) [CH_2CHS].

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{OS}_2$ (204.2): Ber.: C, 29.4; H, 3.4; S, 15.7%. Gef.: C, 29.3; H, 3.3; S, 16.1%.

Trifluormethylsulphanylthioessigsäure (4)

Leitet man in eine Lösung von 2.0 g (8.1 mmol) **2a**, 10 ml 10 proz. HCl und 10 ml CH_2Cl_2 , innerhalb von 15 min unter Rühren bei Raumtemp. H_2S ein, so kann neben dem Hauptprodukt $\text{CH}_2\text{SCF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (^{19}F -NMR- und Massenspektrum identisch mit denen einer authentischen Probe) noch **4** in geringen Ausbeuten spektroskopisch nachgewiesen werden.

Ausb.: 0.15 g (10.5%) in Lösung. ^1H -NMR δ : 3.89 (s, 2H , CH_2SCF_3); 8.9 (br, 1H , OH) ppm. ^{19}F -NMR δ : -42.1 (s, 3F , CF_3) ppm. ^{13}C -NMR δ : 39.4 [t, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 141.6$ Hz, CH_2SCF_3]; 194.3 (s, $\text{C}=\text{S}$) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 176 (15) [M^+]; 115 (100) [CH_2SCF_3]; 89 (84) [$\text{CH}(\text{S})\text{CS}$]; 69 (77) [CF_3]; 63 (12) [CSF]; 45 (49) [CSH].

Trifluormethylchalkogenyl-thioessigsäureethylester (6)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einer typischen Reaktion werden 10 mmol des entsprechenden Trifluormethylchalkogenyl-substituierten Esters **5** mit 10 mmol P_4S_{10} in 10 ml abs. Toluol am Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Gemisch über eine G3-Umkehrfritte vom anhaftenden Feststoff getrennt, i. Vak. über einer Zinke-Apparatur vorfraktioniert und schlusslich gaschromatographisch aufgearbeitet.

Trifluormethylsulphanylthioessigsäureethylester (**6a**): Einw.: 1.9 g (10.1 mmol) **5a**, 4.45 g (10.0 mmol) P_4S_{10} ; Reaktionsbedingung: 3 d, 125 °C; Trennparameter: 3 m (i.D. = 6 mm) Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW, 45 – 60 mesh, 105 °C, He-Strom: 80 ml min^{-1} . Ausb.: 1.57 g (76.2%), Sdp.: 73 °C/ 18 Torr, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm^{-1}): 2989 (m); 1446 (m); 1405 (m); 1392 (m); 1370 (s); 1308 (vs); 1244 (vs); 1193 (vs); 1140 (vs); 1021 (s); 757 (m). ^1H -NMR δ : 1.40 (t, 3H , CH_3); 4.03 (s, 2H , CH_2SCF_3); 4.57 (q, 2H , CH_2) ppm. ^{19}F -NMR δ : -42.14 (s, 3F , CF_3) ppm. ^{13}C -NMR δ : 13.35 [q, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 127.8$ Hz, CH_3]; 42.8 [t, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 145.0$ Hz, CH_2SCF_3]; 69.7 [t, $^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 148.9$ Hz, von q, $^3\text{J}(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 4.4$ Hz, CH_2]; 130.2 [q, $^1\text{J}(\text{C}-\text{F}) = 307.1$ Hz, von t, $^4\text{J}(\text{CF}_3\text{S}-\text{CH}_2) = 4.8$ Hz, CH_2]; 213.0 (s, $\text{C}=\text{S}$) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 204 (72) [M^+]; 176 (5) [$\text{CH}_2\text{SCF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$]; 159 (16) [$\text{CH}_2\text{SCF}_3\text{CS}$]; 115 (100) [CH_2SCF_3]; 103 (9) [$\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$]; 89 (18) [CSOC_2H_5]; 76 (69) [CS_2]; 69 (48) [CF_3]; 58 (45) [CHSO]; 47 (64) [COF]; 45 (72) [OC_2H_5].

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{OS}_2$ (204.2): Ber.: C, 29.4; H, 3.4; S, 31.4%. Gef.: C, 29.7; H, 3.4; S, 31.0%.

Bis(trifluormethylsulphanyl)thioessigsäureethylester (**6b**): Einw.: 2.9 g (10.1 mmol) **5b**, 4.45 g (10.0 mmol) P_4S_{10} ; Reaktionsbedingung: 14 d, 180

°C; Trennparameter: 3 m (i.D. = 6 mm) Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW, 60–80 mesh, 160 °C, He-Strom: 80 ml min⁻¹. Ausb.: 1.95 g (64.1%), Sdp.: 46 °C/10⁻² Torr, gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2991 (m); 1515 (m); 1466 (m); 1395 (s); 1375 (s); 1311 (vs); 1100 (vs); 1015 (s); 904 (m); 811 (m); 757 (s); 668 (m); 458 (m); 406 (m). ¹H-NMR δ: 1.42 (t, 3H, CH₃); 4.54 (q, 2H, CH₂); 5.53 [s, 1H, CH(SCF₃)₂] ppm. ¹⁹F-NMR δ: -41.62 (s, 6F, 2CF₃) ppm. ¹³C-NMR δ: 12.8 [q, ¹J(C-H) = 127.8 Hz, CH₃]; 55.9 [d, ¹J(C-H) = 162.1 Hz, CH(SCF₃)₂]; 70.1 [t, ¹J(C-H) = 156.7 Hz, von q, ³J(CH₂-CH₃) = 3.8 Hz, CH₂]; 128.8 [q, ¹J(C-F) = 310.9 Hz, CF₃]; 209.9 (s, C=S) ppm. MS [*m/z* (rel. Int.)]: 304 (8) [M⁺]; 215 (14) [CH(SCF₃)₂]; 203 (2) [CH(SCF₃)C(S)OC₂H₅]; 175 (9) [CH(SCF₃)C(S)OH]; 147 (4) [CH₂SCF₃(S)]; 89 (16) [C(S)OC₂H₅]; 69 (38) [CF₃]; 45 (100) [CSH/C₂H₅O].

C₆H₆F₆OS₃ (304.3): Ber.: C, 23.7; H, 1.9; S, 31.6%. Gef.: C, 23.7; H, 1.5; S, 31.0%.

Trifluormethylselanylthioessigsäureethylester (**6c**): Einw.: 2.35 g (10.0 mmol) **5c**, 4.45 g (10.0 mmol) P₄S₁₀; Reaktionsbedingung: 4 d, 115 °C; Trennparameter: 3 m (i.D. = 6 mm) Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW, 45–60 mesh, 150 °C, He-Strom: 80 ml min⁻¹. Ausb.: 1.1 g (44.1%), Sdp.: 91 °C/5 Torr, dunkel gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2988 (m); 1445 (m); 1405 (m); 1368 (s); 1300 (vs); 1224 (s); 1180 (s); 1096 (vs); 1020 (s); 739 (s). ¹H-NMR δ: 1.28 (t, 3H, CH₃); 3.96 (s, 2H, CH₂SeCF₃); 4.38 (q, 2H, CH₂) ppm. ¹⁹F-NMR δ: -35.1 (s, 3F, CF₃) ppm. ¹³C-NMR δ: 13.1 [q, ¹J(C-H) = 127.8 Hz, CH₃]; 36.8 [t, ¹J(C-H) = 146.7 Hz, CH₂SeCF₃]; 69.4 [t, ¹J(C-H) = 148.8 Hz, von q, ³J(CH₂-CH₃) = 3.8 Hz, CH₂]; 122.2 [q, ¹J(C-F) = 330.0 Hz, CF₃]; 214.3 (s, C=S) ppm. ⁷⁷Se-NMR δ: 491.0 (s, Se) ppm. MS [*m/z* (rel. Int.)]: 252 (26) [M⁺]; 224 (1) [CH₂SeCF₃C(S)OC₂H₅]; 207 (7) [CH₂SeCF₃CS]; 191 (3) [CH₂SeCF₃CO]; 183 (61) [CH₂SeC(S)OC₂H₅]; 163 (23) [CH₂SeCF₃]; 155 (39) [CH₂SeCSO]; 103 (8) [CH₂C(S)OC₂H₅]; 94 (11) [CH₂Se]; 80 (5) [Se]; 75 (51) [CH₂CSO]; 69 (24) [CF₃]; 59 (38) [CH₂CSH]; 58 (47) [CH₂CS]; 45 (36) [CSH/C₂H₅O]; 43 (31) [CH₂CO]; 29 (100) [C₂H₅].

C₅H₇F₃OSSe (251.1): Ber.: C, 23.9; H, 2.8; S, 12.75%. Gef.: C, 23.9; H, 2.7; S, 12.65%.

Bis(trifluormethylselanyl)thioessigsäureethylester (**6d**): Einw.: 3.85 (10.0 mmol) **5d**, 4.45 g (10.0 mmol) P₄S₁₀; Reaktionsbedingung: 8 d, 145 °C; Trennparameter: 3 m (i.D. = 6 mm) Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW, 60–80 mesh, 170 °C, He-Strom: 80 ml min⁻¹. Ausb.: 1.4 g (35%), Sdp.: 84 °C/5 × 10⁻² Torr, tief gelb gefärbte Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 2987 (m); 1451 (m); 1415 (m); 1369 (s); 1303 (vs); 1225 (s); 1180 (vs); 1139 (s); 1100 (s); 1070 (vs); 1023 (m); 738 (s). ¹H-NMR δ: 1.28 (t, 3H, CH₃); 4.42 (q, 2H, CH₂); 5.48 [s, 1H, CH(SeCF₃)₂] ppm. ¹⁹F-NMR δ: -35.0 (s, 6F, 2CF₃) ppm. ¹³C-NMR δ: 13.6 [q, ¹J(C-H) = 125.2 Hz, CH₃]; 53.7 [d, ¹J(C-H) = 144.5 Hz, CH(SCF₃)₂]; 71.4 [t, ¹J(C-H) = 149.6 Hz, von q, ³J(CH₂-CH₃) = 4.3 Hz, CH₂]; 125.8 [q, ¹J(C-F) = 311.0 Hz, von d, ⁴J(CF₃-SeCH) = 3.9 Hz, CF₃]; 212.3 (s, C=S) ppm. ⁷⁷Se-NMR δ: 597 (s, 2Se) ppm. MS [*m/z* (rel. Int.)]: 400 (31) [M⁺]; 372 (2) [CH(SeCF₃)₂C(S)OH];

355 (13) [CH(SeCF₃)₂CS]; 331 (43) [CHSeCF₃(Se)C(S)OC₂H₅]; 311 (20) [CH(SeCF₃)₂]; 251 (48) [CH(SeCF₃)C(S)OC₂H₅]; 223 (19) [CH(SeCF₃)C(S)OH]; 206 (16) [CH(SeCF₃)CS]; 163 (60) [CH₂SeCF₃]; 149 (5) [CF₃Se]; 93 (100) [CHSe]; 89 (5) [CSOC₂H₅]; 80 (4) [Se]; 69 (85) [CF₃]; 50 (3) [CF₂]; 45 (31) [CSH/C₂H₅O].

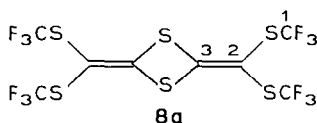
C₆H₆F₆OSSe₂ (398.1): Ber.: C, 18.0; H, 1.5; S, 8.0%. Gef.: C, 17.7; H, 1.4; S, 8.4%.

Reaktionen zur Darstellung von 7

Darstellung des Dithietan **8a** und Trithiolans **8b**

In einem ausgeheizten 50 ml Kolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, aufgesetztem CaCl₂/KOH-Trockenrohr sowie Magnetrührstab wird eine Suspension aus P₄S₁₀ in 25 ml abs. Toluol und den in Tabelle 1 angegebenen Mengen (CF₃S)₂CHC(O)Cl, (CF₃S)₂CHC(O)OH bzw. (CF₃S)₂C=C=O auf 145 °C erhitzt. Nach 2 bis 3 Tagen wird die jetzt rötliche Lösung über eine trockene G3-Umkehrfritte vom anhaftenden Feststoff getrennt, das Lösungsmittel i. Vak. (10⁻³ Torr) entfernt, sowie der Rückstand i. Vak. destillativ vorfraktioniert. Das rötlich gefärbte Produktengemisch wird mittels 'Reverse-Phase HPLC' in seiner prozentuellen Zusammensetzung bestimmt und präparativ im Milligrammasstab getrennt. Trennparameter: 50 mm (i.D. = 20 mm) Säule, Spherisorb ODS II-5μ Phase-separations; CH₃OH/H₂O = 85:15; Flussgeschwindigkeit: 18 l min⁻¹. Sdp. (Gemisch): 99 °C/10⁻³ Torr.

2,4-Bis[bis(trifluormethylsulphanyl)methylen]-1,3-dithietan (**8a**):



Sdp.: 121 °C/10⁻³ Torr, gelb gefärbte ölige Flüssigkeit. IR (cm⁻¹): 1511 (s); 1454 (m); 1149 (vs); 1107 (vs); 982 (s); 964 (s); 935 (s); 909 (m);

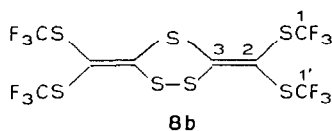
TABELLE 1

Einwaagen, Ausb. und Produktverhältnisse

Edukt	Einwaage [g (mmol)]	P ₄ S ₁₀ [g (mmol)]	Ausb. [g (%)]	Produktzusammen- setzungsverhältnis (%)	
				8a	8b
I	4.75 (17.1)	3.6 (8.1)	1.40 (31)	63	37
II	2.5 (9.6)	2 (4.5)	1.35 (54)	87	13
II	2.5 (9.6)	4.2 (9.5)	1.21 (48)	65	35
II	2.5 (9.6)	6.5 (14.6)	0.85 (33)	55	45
III	1.4 (5.8)	0.75 (1.7)	0.38 (25)	61	39

858 (m); 798 (m); 758 (vs); 731 (vs); 672 (m); 597 (m); 567 (m); 531 (s); 476 (s). $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -42.0 (s, 12F, 4CF₃) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 100.6 [s, C-2, C(SCF₃)₂]; 128.1 [q, C-1, $^1J(\text{C-F})=316.6$ Hz, CF₃]; 151.6 (s, C-3) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 516 (51) [M⁺]; 447 (26) [M⁺-CF₃]; 378 (8) [M⁺-2(CF₃)]; 346 (7) [447-SCF₃]; 277 (5) [346-CF₃]; 189 (28) [CF₃SC(S)CS]; 145 (47) [CF₃SCS]; 88 (58) [C₂S₂]; 76 (16) [CS₂]; 69 (100) [CF₃]; 44 (13) [CS].

2,5-Bis[bis(trifluoromethylsulphonyl)methylen]-1,3,4-trithiolan (**8b**):



Smp.: 17 °C, roter Feststoff. $^{19}\text{F-NMR}$ δ : -41.3 (s, F-1', 6F, 2CF₃); -41.5 (s, F-1, 6F, 2CF₃) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 102.1 [s, C-2, C(SCF₃)₂]; 127.9 [q, C-1, $^1J(\text{C-F})=314.5$ Hz, CF₃]; 128.2 [q, C-1', $^1J(\text{C-F})=314.7$ Hz, CF₃]; 176.2 (s, C-3) ppm. MS [m/z (rel. Int.)]: 548 (44) [M⁺]; 477 (8) [M⁺-CF₃]; 410 (8) [M⁺-2(CF₃)]; 258 (6) [(CF₃S)CCS]; 221 (8) [CF₃SC(S)CS₂]; 189 (22) [CF₃SC(S)CS]; 145 (81) [CF₃SCS]; 88 (95) [C₂S₂]; 76 (9) [CS₂]; 69 (100) [CF₃]; 44 (8) [CS].

Dank

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

Literatur

- 1 F. Pedersen, R. Gronbæk Hazell and A. Senning, *Chem. Ztg.*, 113 (1989) 255; G. Adiwidjaja, C. Kirsch, F. Pederson, E. Schaumann, G. C. Schmerse and A. Senning, *Chem. Ber.*, 124 (1989) 1485.
- 2 M. S. Raasch, *Chem. Commun.*, (1966) 577; *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3570.
- 3 C. Haase, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1985.
- 4 A. Haas and H.-W. Praas, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 571.
- 5 W. C. Mendelson, Jih Hua Lin, L. B. Killner Jr. and S. H. Levison, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 298.
- 6 A. Haas, M. Lieb and H.-W. Praas, *J. Fluorine Chem.*, 44 (1989) 329; H.-W. Praas, *Dissertation*, Ruhr-Universität, Bochum, 1991.
- 7 H. Staudinger, G. Rathsam and F. Kjelsberg, *Helv. Chim. Acta*, 3 (1920) 853; H. C. Vogler and J. F. Avens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 76 (1957) 847; E. Campaigne, *Chem. Rev.* 46 (1946) 39; S. Scheibye, B. S. Pederson and S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87 (1978) 229.
- 8 L. C. Rinzema, J. Stoffelsma and J. F. Avens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78 (1959) 357.
- 9 M. Book, B. Solouki, G. Bert and P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1663.
- 10 A. Schönberg, W. Knöfel, E. Fese and K. Praetcke, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 949.
- 11 H. Kohn and Y. Gopichard, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3093.
- 12 E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Doodlett and K. C. Brannock, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2738.
- 13 C. W. Tullock and D. D. Coffman, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 2016.
- 14 J. W. Dale, H. J. Emeléus and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2939.
- 15 J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 567.