

Short Communication

Bis(trifluormethylsulfanyl)carben (CF₃S)₂C:; Generierung und Nachweis

Michael Dorra und Alois Haas*

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

(Eingegangen den 16. November 1992; akzeptiert den
8. Februar 1993)

Abstract

Irradiation of bis(trifluoromethylsulfanyl)ketene (**2**) with UV light in an Ar matrix at 10 K produces CO, CS₂ and C₂F₆, which have been identified by infrared spectroscopy and interpreted as the decomposition products of bis(trifluoromethylsulfanyl)carbene (**1**). Irradiation of **2** in n-hexane at 283 K provides the bis(trifluoromethylsulfanyl)methyl radical (**3**) as an unstable intermediate by ESR spectroscopy. If **2** is irradiated neat or in C₆F₆ solution, small yields of (CF₃S)₂C=C(SCF₃)₂ (**5**) are obtained. The formation of **3** from **1** is discussed.

Zusammenfassung

Bestrahlung von Bis(trifluormethylsulfanyl)keten (**2**) mit UV-Licht in einer Argon-Matrix bei 10 K ergibt CO, CS₂ und C₂F₆, die durch Infrarotspektroskopie identifiziert und als Zersetzungsprodukte des Bis(trifluormethylsulfanyl)carben (**1**) interpretiert werden. Bei Bestrahlung von (**2**) in n-Hexan bei 283 K wird ESR spektroskopisch das Bis(trifluormethylsulfanyl)methyl-Radikal als instabiles Zwischenprodukt nachgewiesen. Wird **2** unverdünnt oder in C₆F₆ bestrahlt, so werden geringe Mengen von (CF₃S)₂C=C(SCF₃)₂ (**5**) erhalten. Die Bildung von **3** aus **1** wird diskutiert.

Einleitung

Im Gegensatz zu den seit längerer Zeit bekannten Organosulfanyl- und Bis(organosulfanyl)carbenen [1] sind Trifluormethylsulfanylcarbene bis heute nicht literaturbekannt. Die Generierung dieser neuen Spezies erscheint in mehrfacher Hinsicht wünschenswert. Einerseits sollte das Bis(trifluormethylsulfanyl)carben (**1**) ein brauchbares Synton zur Darstellung trifluormethylsulfanylsubstituierter Verbindungen, insbesondere Cyclopropane, sein, zum anderen lassen Untersuchungen an diesem Grundkörper aufschlußreiche Erkennt-

nisse über den Charakter der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften des Carbenzentrums erwarten. Die CF₃S-Gruppe besitzt eine beinahe gleich große Elektronegativität (2, 8 [2]) wie Chlor. Die Bereitschaft der Schwefelatome zur Einbringung von Elektronendichte in das leere p-Orbital des Carben-Zentrums sollte zur Stabilisierung von **1** beitragen.

Die Möglichkeit des Vergleichs mit Dichlorcarben und Bis(methylsulfanyl)carben läßt die Generierung von **1** bedeutungsvoll erscheinen. Dabei ist auch zu beachten, daß die formalen Dimere der Bis(alkylthio)carbene in den letzten Jahren bei der Synthese von 'organischen Metallen' Verwendung fanden [3].

Im folgenden berichten wir über die Erzeugung und den spektroskopischen Nachweis von Bis(trifluormethylsulfanyl)carben **1**.

Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Photolyse von **2** in einer Argon-Matrix durchgeführt und die Entstehung der Folgeprodukte IR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden auch Abfangversuche mit Olefinen durchgeführt.

Wie das UV-Vis-Absorptionsspektrum von **2** zeigt, besitzt es ein intensives, aufgespaltenes Absorptionsmaximum bei 222,4 bzw. 219,4 nm ($\epsilon = 16\,600$ bzw. $16\,570 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), was dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Ketens entspricht. Auch der verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang erzeugt eine schwache Absorptionsbande, die bei 324,6 nm liegt ($\epsilon = 730 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde bei den Photolysen ein UV-Filter benutzt (Transmissionsmaximum: 230 nm). In einem typischen Experiment wurde eine Mischung von **2** und spektralreinem Argon im Verhältnis von 1:500 auf ein Cäsiumiodidfenster einer Matrix-Anlage aufgedampft. Abbildung 1 zeigt das erhaltene Matrix-IR-Spektrum bei 10 K. Unmittelbar nach der Aufnahme des Spektrums wurde die Matrix 20 Minuten mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (UV-Filter) bestrahlt.

Das IR-Spektrum der dabei entstandenen Verbindungen zeigt Abb. 2.

Wie aus der Tabelle die Abb. 1 ersichtlich ist, bilden sich bei der Bestrahlung von **2** unter den angegebenen Bedingungen Kohlenmonoxid, Kohlenstoffdisulfid und Hexafluorethan. Dieses Ergebnis ist in hohem Maße reproduzierbar und wird durch Zumischung von Carben-

*Autor für Korrespondenz.

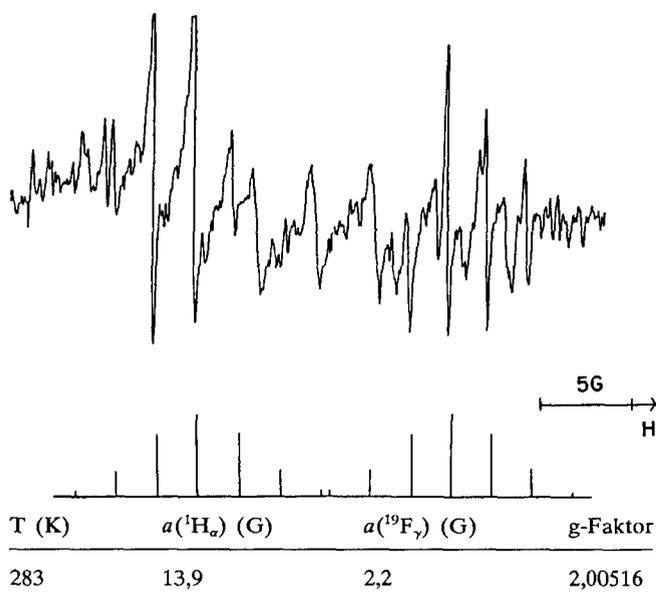


Abb. 3.

n-Hexan abstrahiert. Der Nachweis von **3** bestätigt die intermediäre Bildung von **1**. Die intermediäre Bildung von **1** bei der Photolyse von **2** kann sowohl in Lösung als auch in einer Argon-Matrix als gesichert angesehen werden. Die Photolyse von **2** in reiner Form oder in einem aprotischen Lösungsmittel wie z.B. C_6F_6 , führt in geringer Ausbeute zu **5**, das durch Dimerisierung von **1** entsteht.

Aufgrund der großen Instabilität von **1** gelang es uns bisher nicht, seine Addition an Olefine zu erreichen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Glasgeräte wurden bei c. 300 °C i. Vak. von oberflächlich anhaftenden Wasserpuren befreit und die Reaktionen i. Vak. oder unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente hierbei Argon (99,994%, über P_4O_{10} getrocknet).

Die verwendete Matrix-Apparatur ist bei Willner [5] beschrieben. Als FT-IR-Spektrophotometer diente ein Bruker IFS 66; Lichtquelle: Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Quarzlampengesellschaft Hanau; UV-Filter: Schott W 230 und W 280. UV-Vis: Perkin-Elmer Lambda 9 UV-Vis-NIR Spectrophotometer. ESR: Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Strahlenforschung in Mülheim/Ruhr mit Hilfe eines nichtkommerziellen ESR-Spektrometers mit Durchflußmeßzelle durchgeführt. Der Durchfluß der mit Argon begasten Probe betrug weniger als 1 ml min^{-1} .

Als Strahlenquelle für die Photolyse diente eine Cermex-Lampe (300 W). Meßfrequenz: 9,5 GHz, 100

kHz; Modulation, X-Band; Modulationsamplitude: 0,2 G; Receiver gain: 2×10^5 V.

Ausgangsverbindungen

Trifluormethylsulfanylchlorid (CF_3SCl) wurde nach Tullock und Coffman [6] aus Trichlormethylsulfanylchlorid und Natriumfluorid in Tetramethylsulfon hergestellt. Die Darstellung von Bis(trifluormethylsulfanyl)essigsäure aus CF_3SCl und Triethylorthoacetat bei anschließender Spaltung des substituierten Orthoesters mit 62%iger HBr wurde nach Mendelson *et al.* [7] ausgeführt. Bis(trifluormethylsulfanyl)keten (**2**) ist nach Haas, Lieb und Praas [8] aus Bis(trifluormethylsulfanyl)essigsäure und P_4O_{10} erhältlich.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Photolyse von **2** in einer Argon-Matrix

In einer Stock'schen Vakuumapparatur wurde zu Beginn des Versuchs eine stark verdünnte Mischung aus **2** und je nach Aufgabenstellung, einem Carben-Abfangreagenz und Argon hergestellt. In einem Zeitraum von 20 bis 30 Minuten wurde die Gasmischung auf das mit flüssigem Helium gekühlte Cäsiumiodidfenster der Meßzelle kondensiert. Anschließend folgte entweder eine IR-spektroskopische Untersuchung der Matrix oder eine Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150). Die Photolyseprodukte wurden ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht.

Allgemeine Beschreibung der ESR-spektroskopischen Untersuchungen

Eine mit trockenem Argon begaste Lösung von 2 g ($8,26 \times 10^{-3}$ mol) **2** in 200 ml n-Hexan wurde in der Durchfluß-Meßzelle des ESR-Spektrometers bestrahlt, wobei gleichzeitig das Spektrum aufgenommen wurde. Die Temperatur der Meßzelle betrug 283 K.

Dank

Wir danken dem Max-Planck-Institut für Strahlenforschung in Mülheim/Ruhr, insbesondere den Herren Dr S. Steenken, Dr K. Hildenbrand und H. Niehaus für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Literatur

- 1 Y. Hayashi, M. Takaku und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3179.
- 2 W. Gombler, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 535.
- 3 D.O. Cowan und F.M. Wiygul, *Chem. Eng. News*, 64 (1986) 28.
- 4 K. Schlosser, *J. Mol. Struct.*, 95 (1982) 221.

- 5 H. Willner, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 1980.
- 6 C.W. Tullock und D.D. Coffman, *J. Org. Chem.*, **25** (1960) 2016.
- 7 W.L. Mendelson, J.-H. Liu, L.B. Killmer, Jr. und S.H. Levinson, *J. Org. Chem.*, **48** (1983) 298.
- 8 A. Haas, M. Lieb und H.-W. Praas, *J. Fluorine Chem.*, **44** (1989) 329.
- 9 D.E. Milligan und M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 2265.
- 10 F.T. Prochaska und L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2102.