

BIS-TRIFLUORMETHYL-SULFIN, $(CF_3)_2C=SO$

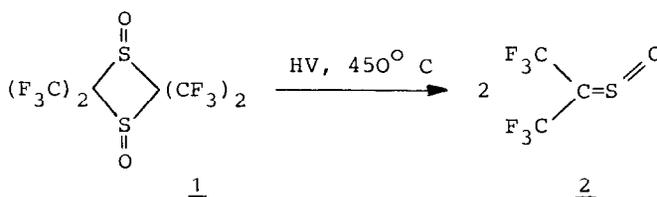
Andreas Elsäßer und Wolfgang Sundermeyer *
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

ABSTRACT

Synthesis and properties of bis-trifluoromethyl-sulfine, the first perfluoroalkylsulfine.

Unter den erst im letzten Jahrzehnt verstärkt bearbeiteten Sulfinen, $XYC=SO$, zeigten sich vor allem jene als hinreichend stabil, deren Substituenten sterisch anspruchsvoll, aromatische Systeme oder Heteroatome (S, P, N etc.) sind^{1,2)}. Gelegentlich isolierte Alkylsulfine zersetzen sich jedoch bereits bei tieferen Temperaturen zu Ketonen und Schwefel.

Kürzlich konnten wir die Existenz des dem $H_2C=SO$ ³⁾ ähnlichen Difluorsulfins, $F_2C=SO$ (Difluormethylsulfoxid), nachweisen⁴⁾, das sich nach der Kondensation bzw. photolytisch -offenbar über die Zwischenstufe des Difluoroxathirans- ebenfalls rasch zu F_2CO und S zersetzt. Im Rahmen unserer Untersuchungen über S-oxidierte 1,3-Dithietane⁵⁾ stellten wir durch zweistufige Oxidation des "dimeren Hexafluorthioacetons" das Tetrakis-trifluormethyl-1,3-dithietan-1,3-dioxid 1 dar, das als cis-trans-Isomerengemisch anfällt⁶⁾. Durch Pyrolyse von 1 bei $450^\circ C$ im Hochvakuum (15 cm Quarzrohr, 0.5 cm innerer Durchmesser) erhielten wir nun mit nahezu quantitativer Ausbeute das Bis-trifluormethylsulfon 2 als wasserhelle, bei $58^\circ C$ siedende Flüssigkeit.



Neben der Elementaranalyse und der Molgewichtsbestimmung nach Dumas (198) beweist das Massenspektrum (70 eV) die Existenz von 2: $m/e = 198$ Molekülion (rel. Int. 100 %), 182 $(CF_3)_2CS$ (3.8), 179 M-19 (38.1), 131 C_3F_5 (45.6), 113 CF_3CS (28.3), 112 C_3F_4 (17.9, 100 C_2F_4 (15.4), 94 CF_2CS (8.3), 93 C_3F_3 (28), 69 CF_3 (75.6), 67 FSO (70), 63 CFS (17.6), 48 SO (52.3), 32 S (27.8), 31 CF (22.1). - Im IR-Spektrum findet man Banden bei 1316 vs, 1295 sh, 1194 vs, 1097 s, 979 m, 710 w und 449 cm^{-1} w. - Das ^{19}F -NMR-Spektrum belegt mit zwei Quartetts bei + 61.4 und + 62.7 ppm ($J_{F-F} = 5.5$ Hz, $CFCl_3$ ext. Standard) die Nichtäquivalenz der beiden Trifluormethylgruppen und damit die erwartete gewinkelte Struktur von 2 mit einer vermutlich planaren Anordnung aller Gerüstatome.

2 zeigt als erster Vertreter der Perfluoralkylsulfine eine unerwartete Stabilität bei gleichzeitig hoher Reaktivität der C=S-Doppelbindung und kann daher zur Synthese von Heterocyclen mit fluorhaltigen Substituenten dienen.

DANK

Herrn Dr. M. Eschwey danken wir für seine Unterstützung bei der Durchführung der Pyrolysen.

LITERATUR

- 1) E. Block in R.K. Freidlina u. A.E. Skorova, Organic Sulfur Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 15.
- 2) B. Zwanenburg, Recl.: J.R. Neth. Chem. Soc. 101 (1982) 1.
- 3) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki, Angew. Chem. 88 (1976) 380; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15 (1976) 383.
- 4) M. Eschwey, W. Sundermeyer, Chem. Ber. 116 (1983), im Druck.
- 5) R. Seelinger, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 92 (1980) 223; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19 (1980) 203.
- 6) A. Elsässer, W. Sundermeyer, Chem. Ber., in Vorbereitung.

(Received in Germany 18 February 1983)