

CHLOR-TRIFLUORMETHYL-SULFIN, $\text{CF}_3\text{ClC}=\text{SO}$

Helmut Fritz und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

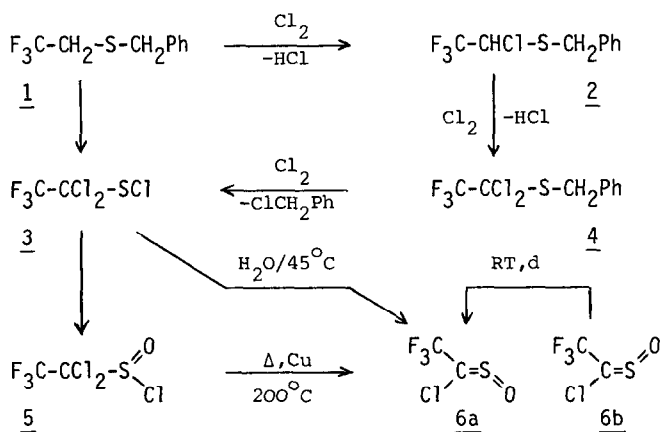
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

ABSTRACT Chloro-trifluoromethylsulfine (**6**) could be synthesized by two independent methods. The two isomers observed are of unexpected different stability at room temperature.

Kürzlich konnten wir über die Synthese des Perfluoralkylsulfins $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ berichten^{1,2}). Dessen im Gegensatz zu Alkylsulfinen hohe Stabilität ist ebenso wie die des Dichlorsulfins, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{SO}$ ^{3,4}), mit jener der aromatisch substituierten Sulfine vergleichbar^{5,6}).

Als weiteres, auch wegen des möglichen Auftretens von Isomeren interessantes Perfluoralkylsulfid konnten wir nun das Chlor-trifluormethylsulfid (**6**) auf zwei verschiedenen Wegen erhalten: a) über die Hydrolyse von 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfonylchlorid (**3**) in Dichlormethan und b) durch Dechlorierung von 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfonylchlorid (**5**) über Kupfer in der Gasphase.

Das Sulfonylchlorid **3**⁷) konnte von uns jetzt durch oxidative Chlorierung von leicht zugänglichem Benzyl-(2,2,2-trifluorethyl)-sulfid (**1**)⁸) mit elementarem Chlor in 1,2-Dichlorethan mit guter Ausbeute synthetisiert werden. Die Chlorierung läuft stufenweise über Benzyl-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-sulfid (**2**) (¹⁹F-NMR: $\delta = -72.3$, d; ¹H-NMR: $\delta = 4.93$, q, $J_{\text{FH}} = 6.5$ Hz,



neben Benzylprotonen) und Benzyl-(1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethyl)-sulfid (4) ($^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -77.8$, s), welche wir einzeln isolieren und über Analyse, IR- und Massenspektren identifizieren konnten. Die Hydrolyse von 3 in Dichlormethan bei 45°C liefert nach 48 h mit 26 % Ausbeute eine wasserklare, leicht bewegliche, zwiebelartig riechende und tränenreizende Flüssigkeit, die bei 79°C siedet [(CF_3)₂CSO Sdp. 58°C ; Cl_2CSO Sdp. $120\text{--}130^\circ\text{C}$, extrapoliert]. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum beweisen die Existenz von 6. IR (Gas): 1323 m, 1290 vs, 1212 s, 1185 vs, 1095 s, 988 m, 730 w, 520 cm^{-1} , w. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -65.9$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$ (TMS): $\delta = 168.2$ (q, $J_{\text{CF}} = 35.8$ Hz), $\delta = 122.1$ (q, 274.6 Hz).

Durch Oxidation von 3 mit Trifluorperessigsäure bei -5 bis 0°C erhält man 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfinylchlorid (5), das durch Analyse, Massen- und andere Spektren charakterisiert wurde. IR (Gas): 1249 vs, 1232 s, 1208 s, 930 sh, w, 915 sh, m, 900 m, 790 w, 710 w, 498 m, 455 cm^{-1} , m. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -71.5$ (s). Die Dechlorierung von 5 in der Gasphase bei 200°C an Kupferspänen lieferte im Gegensatz zur Hydrolysereaktion von 3 ein Gemisch der Isomeren 6a und 6b im Verhältnis 1.7 : 1 (zusammen 62 % Ausbeute). Das Produkt wurde über GC-MS-Kopplung getrennt und 6a und 6b an den gleichen Molekülonen und Fragmenten als Isomere erkannt. Das zweite Isomere zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei -63.6 ppm. Die Verschiebung zu tieferem Feld ist auf die Anisotropie der CSO-Gruppe und die Abschirmung der Fluoratome zurückzuführen (vgl. Lit.^{5,6}), so daß wir für dieses Isomere die E-Konfiguration 6b und somit für das aus der Hydrolyse stammende Produkt die Z-Konfiguration 6a annehmen dürfen. Endgültigen Beweis soll eine Röntgen-Strukturanalyse erbringen. - 6b wandelt sich am Licht bei Raumtemperatur binnen Stunden in 6a um. Auch 6a verfärbt sich unter diesen Bedingungen langsam gelb durch Zersetzung in Trifluoressigsäurechlorid und Schwefel.

LITERATUR

- 1) A. Elsäßer u. W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2141 (1983).
- 2) A. Elsäßer u. W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118**, 115 (1985); *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **33**, 286 (1985).
- 3) J. Silhànek u. M. Zbirovský, *Chem. Comm.* **1969**, 878.
- 4) B. Zwanenburg, L. Thijs u. J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4461.
- 5) E. Block in R.K. Freidlina u. A.E. Skorova, *Organic Sulfur Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 15.
- 6) B. Zwanenburg, *Recl.: J.R. Neth. Chem. Soc.* **101**, 1 (1982).
- 7) R.L. Kirchmeyer, G.H. Sprenger u. J.M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 699 (1975).
- 8) C. Bunyagidj, H. Piotrowska u. M.H. Aldridge, *J. Org. Chem.* **46**, 3335 (1981).

(Received in Germany 26 July 1985)