

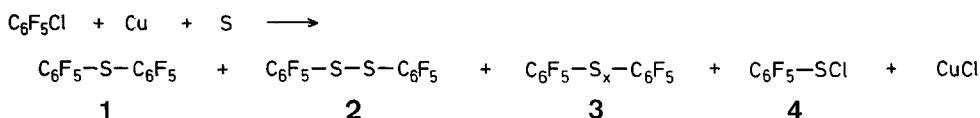
Eine einfache Herstellungsmethode für Perfluorodiphenylsulfid und Bis-[pentafluorophenyl]-disulfid

Alfred GOLLOCH und Peter SARTORI

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-51 Aachen

Für die Synthese von Pentafluorothiophenol und Bis-[pentafluorophenyl]-disulfid (**2**) sind mehrere Methoden verfügbar¹⁻⁵. Bei allen Verfahren ist von Nachteil, daß die erforderlichen Ausgangsverbindungen Hexafluorobenzol und Pentafluorobromobenzol nur mit beträchtlichem Aufwand im Labormaßstab erhältlich sind. Dagegen ist die Synthese größerer Mengen Pentafluorochlorobenzol ohne Schwierigkeiten durchführbar⁶. Es schien deshalb lohnend, nach einem Herstellungsverfahren für Pentafluorothiophenol oder Bis-[pentafluorophenyl]-disulfid (**2**) auf der Basis von Pentafluorochlorobenzol zu suchen. Diese Substanzen sind zusammen mit dem aus ihnen gewinnbaren Pentafluorobenzolsulfonylchlorid (**4**) die wichtigsten Reagenzien zur Einführung der C₆F₅S-Gruppe.

Aus diesem Grunde wurde Pentafluorochlorobenzol mit Kupferpulver und Schwefel umgesetzt, in der Annahme, daß die in einer Ullmann-Reaktion



erzeugten Radikale in Gegenwart von Schwefel nicht zu Perfluorobiphenyl reagieren, sondern den Schwefel einbauen würden. Die Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen im Bombenrohr untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei 350° und einem molaren Verhältnis von C₆F₅Cl:Cu:S=1:2.6:9.6 erhalten. Die in Äther löslichen Reaktionsprodukte wurden durch analytische und präparative Gaschromatographie getrennt und untersucht, und es zeigte sich, daß die Reaktion überwiegend **1** und **2**, daneben etwas **3**, lieferte.

Chlorierung des Produktgemisches mit elementarem Chlor in Tetrachloromethan ergab Pentafluorobenzolsulfonylchlorid (**4**) in 41%iger Ausbeute (bezogen auf Pentafluorochlorobenzol).

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Gerät F6 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen, Säulenmaterial Silikonfett DC 32. Für die präparative Gaschromatographie stand ein Gerät APG 402 der Fa. Dr. Hupe, Karlsruhe, zur Verfügung.

Umsetzung von Pentafluorochlorobenzol mit Kupfer und Schwefel:

110 g (0.543 mol) Pentafluorochlorobenzol wurden in mehreren Einzelansätzen zur Reaktion gebracht. In einem typischen Ansatz wurde Pentafluorochlorobenzol (30 g, 0.148 mol) mit einem Gemisch von Kupferpulver (24 g, 0.378 g-atom) und Schwefel (45 g, 1.4 g-atom) 6 Stunden im Bombenrohr auf 350° erwärmt. Der Inhalt mehrerer Bombenrohre wurde mehrfach mit Äther unter Rückfluß erwärmt, die vereinigten Filtrate eingengt, vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und der Äther völlig abdestilliert. Anschließend wurde der Rückstand 30 min auf 70° im Wasserstrahlvakuum erwärmt; Rückstand: 100 g.

Chlorierung des Gemisches:

Das Gemisch wurde in trockenem Tetrachloromethan (250 ml) gelöst, und in die auf 0° gehaltene Lösung wurde 6 Stunden Chlor eingeleitet. Anschließend wurde nach Entfernung des Tetrachloromethans im Wasserstrahlvakuum der Rückstand fraktioniert.

Erhalten wurden 52 g Pentafluorobenzolsulfonylchlorid; Ausbeute: 41%, bezogen auf Pentafluorochlorobenzol; K_{p0.6}: 36–37°; n_D²⁰: 1.4998 (Lit.⁷, K_{p1}: 48°; n_D²⁰: 1.4991). Das I.R.-Spektrum war identisch mit dem einer authentischen Probe. Als Destillationsrückstand verblieben 32 g eines zwar kristallinen aber mit Flüssigkeit behafteten Rückstandes, der sich nach Abpressen auf 23 g verminderte. Ein Gaschromatogramm wies den Rückstand als hauptsächlich aus Bis-[pentafluorophenyl]-sulfid bestehend aus, das aber durch Umkristallisieren nur schwer von geringen Mengen an Verunreinigung (1–2%) zu trennen war.

Eingang: 7. September 1972

¹ P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4754.

² G. M. Brooke, B. S. Furniss, W. K. R. Musgrave, M. A. Quasem, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2991.

³ G. M. Brooke, M. A. Quasem, *J. Chem. Soc. [C]* **1967**, 865.

⁴ S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **11**, 563 (1968).

⁵ S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *Chem. Commun.* **1967**, 451.

⁶ G. Fuller, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6264.

⁷ P. Satori, A. Golloch, *Chem. Ber.* **103**, 3936 (1970).