

Received: September 20, 1975

BILDUNGSWEISEN DES METHYLTRIFLUORSULFURANS, METHYLSULFINYL-  
FLUORIDS UND METHYL (TRIFLUORMETHYL) DISULFANS

W. GOMBLER und R. BUDENZ

Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie der  
Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken (West Germany)

To Professor George H. Cady on his 70th birthday

ZUSAMMENFASSUNG

Methyltrifluorsulfuran,  $\text{CH}_3\text{SF}_3$ , entsteht bei der Umsetzung von Methylchlorosulfan-Dampf mit Silberfluorid und durch Reaktion von  $\text{CF}_3\text{SF}$  mit  $\text{CH}_3\text{SCl}$  oder  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ . Die äußerst hydrolyseempfindliche Verbindung reagiert schon mit Feuchtigkeitsspuren und mit Glasoberflächen zu Methylsulfinylfluorid.  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  konnte durch seine  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren,  $\text{CH}_3\text{SOF}$  durch Codestillation und Massenspektren sowie  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Auch  $\text{CF}_3\text{SCl}$  setzt sich mit  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  zu  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  um, dessen NMR-Daten erstmals angegeben werden.

SUMMARY

Methyltrifluorosulfurane is formed when gaseous methylchlorosulfane reacts with silverfluoride and by reaction of  $\text{CF}_3\text{SF}$  with  $\text{CH}_3\text{SCl}$  or  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ . The compound is extremely sensitive to hydrolysis and reacts with traces of moisture and attacks glass yielding methylsulfinylfluoride.  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  could be characterised by  $^{19}\text{F}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectra,  $\text{CH}_3\text{SOF}$  by codistillation and  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  NMR and mass spectra.  $\text{CF}_3\text{SCl}$  is also able to cleave  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  resulting in the formation of  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$ . Previously unreported NMR data of  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  are given.

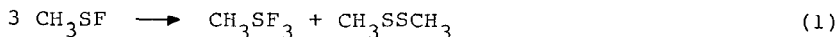
## EINLEITUNG

Obwohl Perfluoralkyldi- und trifluorsulfurane,  $(R_f)_2SF_2$ ,  $R_fSF_3$ , inzwischen gut bekannte Verbindungen sind, ist nur sehr wenig über einfache aliphatische Sulfurane mit  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen bekannt. Bisher wurde in der Literatur nur von einem einzigen Alkyltrifluorsulfuran (Alkylschwefeltrifluorid) berichtet, welches jedoch in  $\alpha$ -Stellung noch ein Fluoratom enthält:  $CH_3CH_2CH_2CHFSF_3$  [1]. Kürzlich konnten NMR-spektroskopisch auch cyclische Dialkyldifluorsulfurane nachgewiesen werden [2]. Die von SHEPPARD [1] eingeführte Methode der oxidativen Fluorierung von Fluorbutyl- und Aryldisulfiden mittels  $AgF_2$  zur Darstellung der entsprechenden Trifluorsulfurane führte bei einfachen aliphatischen Disulfiden nicht zum Erfolg. Cyclische Dialkyldifluorsulfurane sind durch Einwirkung von  $CF_3OF$  auf die entsprechenden Dialkylsulfide dargestellt worden [2]. Durch Beschreiten neuer Synthesewege ist es uns nun gelungen, das einfachste Alkyltrifluorsulfuran,  $CH_3SF_3$ , darzustellen und insbesondere NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

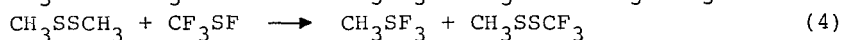
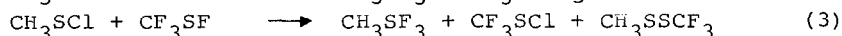
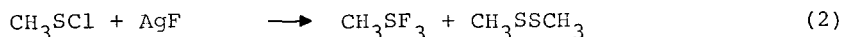
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Methyltrifluorsulfuran

Unsere Erfahrungen mit  $SF_2$  und  $CF_3SF$ , die über die Zwischenstufen  $F_3SSF$  [3] bzw.  $CF_3SF_2SCF_3$  [4] in  $SF_4$  und  $FSSF$  bzw.  $CF_3SF_3$  und  $CF_3SSCF_3$  disproportionieren, haben uns veranlaßt, die Synthese von  $CH_3SF$  zu versuchen, um über dessen Disproportionierung  $CH_3SF_3$  zu erhalten. Die auf drei verschiedenen Wegen versuchte Darstellung von  $CH_3SF$  gelang jedoch nicht. Vielmehr erhielten wir bei allen Versuchen unmittelbar  $CH_3SF_3$ . Offensichtlich ist das von uns erwartete Primärprodukt  $CH_3SF$  hinsichtlich seiner Disproportionierungsprodukte sehr instabil (auch das dimere Zwischenprodukt konnte nicht wie im Falle von  $SF_2$  und  $CF_3SF$  nachgewiesen werden) und zerfällt spontan nach der Gleichung



Methyltrifluorsulfuran konnte durch folgende Reaktionen dargestellt werden:



Während  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  nach Gleichung (2) beim Durchleiten von  $\text{CH}_3\text{SCl}$ -Dampf durch eine auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzte Säule aus grobkörnigem  $\text{AgF}$  entsteht, verlaufen die Reaktionen (3) und (4) bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  in den Gemischen der verflüssigten Ausgangsstoffe. Die Reaktionsprodukte ergeben im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts mit den relativen Intensitäten 2 : 1 und den für axiale und äquatoriale Fluoratome charakteristischen chemischen Verschiebungen (Tab. 1 und Abb. 1). Das Protonenresonanzspektrum zeigt das zu erwartende Multiplett, welches durch Kopplung der Methylprotonen mit dem äquatorialen und den axialen Fluoratomen zustandekommt und Kopplungskonstanten aufweist, die auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die NMR-Daten

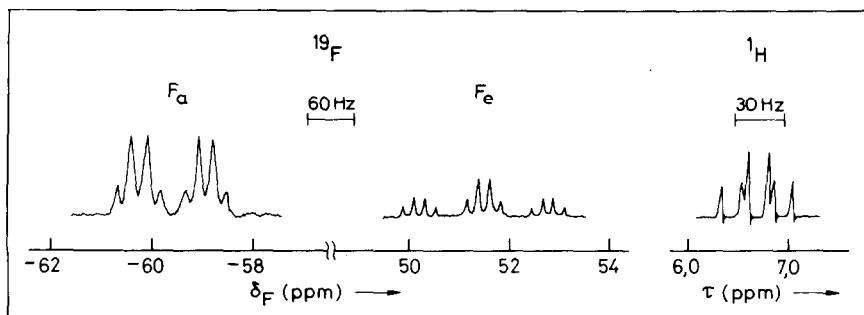


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{SF}_3$

stehen - wie auch im Falle von  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  - mit der Struktur einer trigonalen Bipyramide, welche die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in äquatorialer Position enthält, im Einklang [5]. Außer der großen Ähnlichkeit der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  zeigen beide Verbindungen die gleiche starke Temperaturabhängigkeit der  $\delta_{\text{F}}$ -Werte insbesondere der axialen F-Atome (Tab. 1). Dieses ungewöhnliche Verhalten ist außerdem noch bei  $\text{SF}_4$  und  $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{S})\text{SF}_2$  beobachtet worden [6].

TABELLE 1

NMR-Daten der Verbindungen  $\text{RSF}_3$  und  $\text{RSOF}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ )

	$T(^{\circ}\text{C})$	$\text{CH}_3\text{SF}_3$	$\text{CF}_3\text{SF}_3$	$\text{CH}_3\text{SOF}$	$\text{CF}_3\text{SOF}$
$\delta(\text{F}_a)$	-100	-58,0	-45,8		
	- 50	-59,6	-49,1		
	0	-60,1	-51,2		
$\delta(\text{F}_e)$ bzw.	-100	51,8	47,7	11,5	24,4
	- 50	51,5	47,9	10,1	22,5
	0	51,0	47,8	8,9	20,8
$\tau(\text{CH}_3)$	- 50	6,71		7,38	
$\text{J}(\text{F}_a-\text{F}_e)$	- 50	72,0	62,7		5,1
$\text{J}(\text{F}_a-\text{H})$	- 50	15,5			
$\text{J}(\text{F}_e-\text{H})$	- 50	12,2		17,3	

$\text{F}_a$  = axiale,  $\text{F}_e$  = äquatoriale Fluoratome,  $\delta$ -Werte in ppm bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS intern, J-Werte in Hz.

Zu den Daten von  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{CF}_3\text{SOF}$  vgl. [6]

## 2. Methylsulfinylfluorid

$\text{CH}_3\text{SF}_3$  enthaltende Proben zeigen meistens noch ein Quartett im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{F}} = 10$  ppm,  $\text{J} = 17,3$  Hz) sowie ein Dublett mit gleicher Kopplungskonstante im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Beide Signale nehmen bei kurzzeitigem Erwärmen der Probe auf  $0^{\circ}\text{C}$  auf Kosten der Signale des  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  rasch zu. Dies läßt sich durch die große Hydrolyseempfindlichkeit des Methyltrifluorsulfurans erklären, das mit Spuren von Feuchtigkeit und mit Glasoberflächen zu  $\text{CH}_3\text{SOF}$  reagiert. Alle Versuche,  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  aus den Reaktionsgemischen durch Codestillation [7] abzutrennen und nach dem Austritt aus der Codestillationsapparatur unmittelbar in ein Massenspektrometer einzulassen, um dessen Massenspektrum aufzunehmen, schlugen fehl. Es konnte jedoch im Codestillationsdiagramm eine neue Verbindung festgestellt werden, die massenspektrometrisch als Methylsulfinylfluorid,  $\text{CH}_3\text{SOF}$ , identifiziert wurde (Tab. 2) und deren Flüchtigkeit sich in die Reihe  $\text{CF}_3\text{SOF} > \text{CF}_3\text{SSCF}_3 > \text{CH}_3\text{SSCF}_3 > \text{CH}_3\text{SOF} > \text{CH}_3\text{SSCH}_3$  einordnen läßt. Ebenso konnte  $\text{SiF}_4$  nachgewiesen werden.

TABELLE 2

70eV-Massenspektrum von  $\text{CH}_3\text{SOF}$ 

$\text{CH}_3\text{SOF}^+$	95	$\text{CHSF}^+$	10	$\text{SF}^+$	4	$\text{CH}_2\text{S}^+$	7
$\text{SOF}^+$	100	$\text{CH}_3\text{SO}^+$	11	$\text{SO}^+$	43	$\text{CHS}^+$	16
$\text{CH}_2\text{SF}^+$	8	$\text{CSO}^+$	5	$\text{CH}_3\text{S}^+$	3	$\text{S}^+$	42

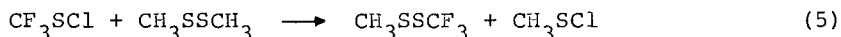
Die Zahlenwerte geben die relativen Häufigkeiten der Teilchen bezogen auf  $\text{SOF}^+ = 100$  an.

Die Hydrolyseempfindlichkeit von  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  ist offensichtlich größer als die von  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{SF}_4$ , denn letztere lassen sich unzersetzt durch dieselbe Codestillationsapparatur (U-Rohr aus Reinnickel mit einer Füllung von Ni-Spänen) transportieren. Bei der Umwandlung von  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  in  $\text{CH}_3\text{SOF}$  in der Codestillationsapparatur spielen außer Feuchtigkeitsspuren sicherlich auch geringe Mengen Metalloxid eine Rolle.

### 3. Methyl(trifluormethyl)disulfan

Die primären Schritte der Halogenaustauschreaktion (3) und der SS-Bindungsspaltung (4) lassen sich verstehen als elektrophile Reaktionen des stark positivierten Sulfenylschwefels von  $\text{CF}_3\text{SF}$  an den freien Elektronenpaaren des Schwefels von  $\text{CH}_3\text{SCl}$  und  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ , wie auch von  $\text{CH}_3\text{SCl}$  seinerseits elektrophile Reaktionen an freien Elektronenpaaren von weniger positivierten Schwefelatomen bekannt sind [8].

Ebenso wie  $\text{CF}_3\text{SF}$  vermag auch  $\text{CF}_3\text{SCl}$  die SS-Bindung von  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  zu spalten:



Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion ergab, daß eine Mischung von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  im Molverhältnis 2 : 1 nach wenigen Minuten bei  $-50^\circ\text{C}$  bereits weitgehend nach Gleichung (5) reagiert hatte. Nach kurzem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur war die Reaktion quantitativ abgelaufen. Durch Signalintegration wurde nachgewiesen, daß  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  und  $\text{CH}_3\text{SCl}$  im Verhältnis 1 : 1 entstanden waren. Interessant ist, daß sowohl das  $^{19}\text{F}$ - als auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  durch "long range"-Spinkopplung in ein Quartett ( $^5J(\text{H-F}) = 0,6 \text{ Hz}$ ) aufgespalten ist (vgl. Tab. 3). Eine F-H-Kopplung über 5 Bin-

dungen in Disulfanen ist bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Der Nachweis des obigen Reaktionsablaufes (5) stützt die Annahme der Entstehung von  $\text{CH}_3\text{SF}_3$  über  $\text{CH}_3\text{SF}$  nach Gleichung (1). Auch der Befund, daß die Reaktion (2)  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ , (3)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  und (4)  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  liefert, steht mit dieser Hypothese im Einklang. Alle diese Verbindungen wurden NMR- und massenspektroskopisch sowie durch Codestillation nachgewiesen. Das Massenspektrum von  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$  zeigt qualitative Übereinstimmung mit anderen Messungen [9] [10].

TABELLE 3

NMR-Daten von  $\text{CH}_3\text{SSCF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SCl}$  und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  bei  $33^\circ\text{C}$

	$\text{CH}_3\text{SSCF}_3$	$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SCl}$	$\text{CF}_3\text{SCl}$
$\delta$ (F)	47,4			49,9
$\tau$ (H)	7,46	7,65	7,17	
J (H-F)	0,6			

Chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS intern; J in Hz.

#### EXPERIMENTELLES

##### Ausgangssubstanzen

$\text{CH}_3\text{SCl}$  wurde durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  mit Chlor [11],  $\text{CF}_3\text{SF}$  durch Reaktion von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  mit  $\text{HgF}_2$  [4] und  $\text{AgF}$  aus  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und Fluorwasserstoffsäure [12] dargestellt.  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  stand als handelsübliche Chemikalie der Firma Schuchard, München, B.R.D.,  $\text{CF}_3\text{SCl}$  in einer Druckflasche aus rostfreiem Stahl mit 50 ml Inhalt zur Verfügung.

##### Durchführung der Reaktionen

Die Reaktionen wurden in einer üblichen Hochvakuumapparatur aus Geräteglas durchgeführt. Für die Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{SCl}$ -Dampf mit  $\text{AgF}$  wurde ein besonders für Gas/Festkörper-Reaktionen geeignetes Reaktionsgefäß verwendet, das bereits von SEEL et al. beschrieben worden ist [13]. Dieses enthielt etwa 100 g grobkörniges  $\text{AgF}$ , das durch 24-stündiges Ausheizen auf

250°C im Vakuum entwässert worden war. Eine Seite des Reaktionsgefäßes war über ein etwa 50 ml fassendes Kondensationsgefäß mit angeschmolzenem NMR-Röhrchen an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, die andere Seite war mit einem Vorratsgefäß mit Schiffschem Hahn (Kel-F Fett) verbunden, das  $\text{CH}_3\text{SCl}$  enthielt. Nach dem Evakuieren der Verbindungsleitungen und Öffnen der Vakuummähne konnte der  $\text{CH}_3\text{SCl}$ -Dampf aus dem auf -20°C (Methanol/Trockeneis-Bad) gekühlten Vorratsgefäß in das auf 140°C (Silikonöl-Bad) erhitzte Reaktionsgefäß gelangen und das Reaktionsprodukt im Kondensationsgefäß mittels flüssigen Stickstoffs ausgefroren werden. Nach dem Umsatz von etwa 10 mmol  $\text{CH}_3\text{SCl}$  wurde durch Schließen des Vorratsgefäßes die Reaktion unterbrochen, das Kondensationsgefäß mittels eines Kältebades auf -78°C erwärmt, so daß das geschmolzene Reaktionsprodukt in das NMR-Röhrchen floß und das Röhrchen nach dem nochmaligen Ausfrieren der Substanz abgeschmolzen.

Für die Reaktionen von  $\text{CF}_3\text{SF}$  mit  $\text{CH}_3\text{SCl}$  und  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  wurden jeweils beide Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 in der Hochvakuumapparatur aus Vorratsgefäßen in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses abgeschmolzen. Nach langsamem Erwärmen bis zur Verflüssigung der Ausgangsstoffe wurden diese durch Schütteln vermischt.

#### Geräte und Meßtechnik

Kernresonanzspektrometer: Perkin-Elmer-Gerät, Modell R10, 60 bzw. 56,45 MHz, ausgestattet mit einer Meßeinrichtung für variable Temperaturen, Probenröhrchen aus Geräteglas, Außen-Ø 4,5 mm. Zur genauen Vermessung der chemischen Verschiebungen wurden  $\text{CFCl}_3$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  mit in die Probenröhrchen einkondensiert. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Proben zunächst nur bis -50°C aufgewärmt. Es stellte sich heraus, daß die Reaktionen (3) und (4) bei dieser Temperatur bereits vollends abgelaufen waren.

Codestillationsapparatur: Eigenbau, Material Reinnickel. Nach den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Probenröhrchen in einer Vakuumapparatur mit einer geeigneten Vorrichtung geöffnet und der Dampf der auf -50°C gekühlten Probe

der angeschlossenen Codestillationsapparatur zugeführt (pro Versuch etwa 0,3 mMol).

Massenspektrometer Atlas Cii4/UF. Ein Einlaßsystem des Gerätes war mit der Codestillationsapparatur verbunden. Die einzelnen, von Stickstoff unter Normaldruck transportierten Fraktionen konnten nach Austritt aus der Codestillationsapparatur unmittelbar in das Massenspektrometer gelangen und die Spektren mit Hilfe eines Lichtpunktschreibers innerhalb von etwa 4 Sekunden registriert werden.

DANK

Herrn Prof. Dr. F. Seel danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

#### LITERATUR

- 1 W.A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 3058.
- 2 D.B. Denney, D.Z. Denney und Y.F. Hsu, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4064.
- 3 F. Seel, R. Budenz und W. Gombler, Chem. Ber., 103 (1970) 1701.
- 4 F. Seel und W. Gombler, Angew. Chem., 81 (1969) 789.
- 5 E.L. Muettterties, W. Mahler, K.J. Packer und R. Schmutzler, Inorg. Chem., 3 (1964) 1298.
- 6 W. Gombler und F. Seel, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 333.
- 7 Zu diesem Verfahren vgl.: H.G. Cady und D.P. Siegwarth, Anal. Chem., 31 (1959) 619.
- 8 C.R. Russ und I.B. Douglass, in A. Senning (Editor), Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 1, Dekker, New York, 1971, S. 248.
- 9 R.W. Cullen, D.C. Frost und M.T. Pun, Inorg. Chem., 9 (1970) 1976.
- 10 N.R. Zack und J.M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 5 (1975) 153
- 11 I.B. Douglass, J. Org. Chem., 4 (1959) 2004.
- 12 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1960, S. 224.
- 13 F. Seel, K. Rudolph und R. Budenz, Z. anorg. allg. Chem., 341 (1965) 196.