

Umsetzungen von CF_3SCI mit Silbersalzen von Sauerstoffsäuren bzw. $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ mit Thionyl-, Sulfurylchlorid und Bromcyan

VON A. HAAS UND M. E. PEACH

Inhaltsübersicht

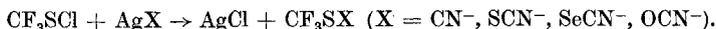
CF_3SCI reagiert mit Silberoxid über die Zwischenstufe $\text{CF}_3\text{SOSCF}_3$ zu einem stöchiometrischen Gemisch aus CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$. In ebenfalls guter Ausbeute entstehen dieselben Produkte und CO_2 aus CF_3SCI und Silbercarbonat. Silbersulfat reagiert nicht mit CF_3SCI ; Ag_3PO_4 bzw. AgNO_3 nur in geringer Ausbeute. Silbernitrit liefert vermutlich CF_3SNO_2 , das aber oberhalb -60° in CF_3SSCF_3 und NO_2 zerfällt. Thionyl- bzw. Sulfurylchlorid ergeben, mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ umgesetzt, quantitativ CF_3SSCF_3 , SO_2 und Schwefel bzw. CF_3SSCF_3 und SO_2 . Aus Bromcyan und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ entsteht ein äquimolekulares Gemisch aus CF_3SSCF_3 und CF_3SCN .

Summary

CF_3SCI reacts with silver(I) oxide forming a stoichiometric mixture of CF_3SSCF_3 and $\text{CF}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$. $\text{CF}_3\text{SOSCF}_3$ is an unstable intermediate product. Good yields of the same products together with CO_2 are obtained from CF_3SCI and silver carbonate. CF_3SCI does not react with silver sulphate and only in small amounts with silver phosphate and nitrate. With silver nitrite it is postulated that CF_3SNO_2 is formed but this decomposes to CF_3SSCF_3 and NO_2 above -60°C . Thionyl or sulphuryl chlorides react quantitatively with $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ to CF_3SSCF_3 , SO_2 , S and CF_3SSCF_3 and SO_2 , respectively. A stoichiometric mixture of CF_3SSCF_3 and CF_3SCN is produced from $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ and BrCN .

—————

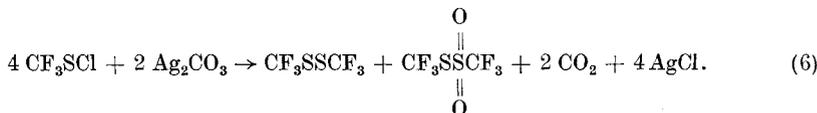
Durch Umsetzung von CF_3SCI mit Silberpseudohalogeniden gelang es, Trifluormethylsulfenylpseudohalogenide herzustellen¹⁾.



Es wurde nun versucht, diese Reaktion auf Silberoxid und Silbersalze von Sauerstoffsäuren auszudehnen. Mit Ag_2O reagierte CF_3SCI schon bei Raumtemperatur zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die jedoch ein Gemisch aus CF_3SSCF_3 (I) und $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$ (II) war. Zur Bildung dieser Produkte muß zunächst ein Halogen-Sauerstoffaustausch angenommen werden, der

¹⁾ H. J. EMELÉUS u. A. HAAS, J. chem. Soc. [London] 1962, 1272.

CF_3 isoliert werden. Es entsteht ein äquimolekulares Gemisch von I und II sowie Kohlendioxid.



Die Reaktionen (2) und (6) zeigen, daß weder $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO} \cdot \text{CF}_3$ noch das isomere $\text{CF}_3\text{SOSCF}_3$ bei 20°C beständig sind. Silbersulfat reagierte nicht mit CF_3SCl , Ag_3PO_4 bzw. Silbernitrat liefern nur geringe Mengen I und II.

Ein 50proz. Umsatz wird erzielt, wenn man CF_3SCl mit AgNO_2 bei -60°C umsetzt. Durch fraktionierte Destillation erhält man eine wasserklare Flüssigkeit, die oberhalb von -60°C in CF_3SSCF_3 und NO_2 zerfällt, ohne daß CF_3SNO_2 als Primärprodukt nachgewiesen werden konnte.

Zur Einführung von CF_3S -Gruppen in chemische Verbindungen wurde neben CF_3SCl auch $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ⁶⁾ mit Erfolg verwendet. Die nachfolgend beschriebenen Versuche sollten zeigen, ob perfluorierte Dithioschwefelig- bzw. Dithioschwefelsäureester beständiger sind als die entsprechenden organischen Verbindungen.

TASKER und JONES⁷⁾ konnten $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{SO}_2$ bei tiefen Temperaturen in Lösung erhalten, das bei 20°C zerfiel. Setzten sie Thiophenol oder Bleithiophenolat bei Raumtemperatur in Äther mit SO_2Cl_2 um, so zersetzte sich der Ester sofort zu SO_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$



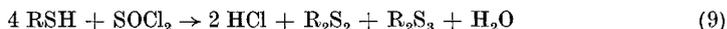
Analog verläuft die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ mit SO_2Cl_2



Wesentlich unübersichtlicher waren die Ergebnisse, die bei Reaktionen zwischen Mercaptanen bzw. Thiophenol und Thionylchlorid erzielt werden. Obige Autoren⁷⁾ vermuteten einen Reaktionsablauf nach



konnten jedoch keinen Schwefel isolieren. HOLMBERG⁸⁾, der Thionylchlorid mit Mercaptanen umsetzte, erhielt neben Disulfid auch noch ein Trisulfid



und fand weder Schwefel noch SO_2 .

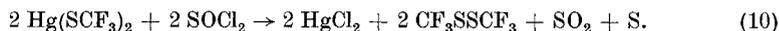
Diese unterschiedlichen Ergebnisse wurden dahingehend gedeutet, daß beide Reaktionen nebeneinander ablaufen⁷⁾. Vermutlich entsteht intermediär SO , das infolge seines labilen chemischen Charakters für die verschiedenen Reaktionen verantwortlich ist.

⁶⁾ E. H. MAN, D. D. COFFMANN u. E. L. MUELLERTIES, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3575 (1959).

⁷⁾ H. S. TASKER u. H. O. JONES, J. chem. Soc. [London] **95**, 1910 (1909); E. COURANT u. V. VON RICHTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3178 (1885).

⁸⁾ B. HOLMBERG, Liebigs Ann. Chem. **359**, 81 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 226 (1910).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von TASKER und JONES⁷⁾ erhält man aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und Thionylchlorid CF_3SSCF_3 , HgCl_2 , SO_2 und Schwefel.



Werden SO_2Cl_2 und SOCl_2 mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in CCl_4 umgesetzt, so scheidet sich schon oberhalb -20°C HgCl_2 aus, ohne daß andere Reaktionsprodukte isoliert werden konnten.

Aus Bromcyan und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ entsteht ein Gemisch aus $\text{CF}_3\text{SCN}^1)$ und CF_3SSCF_3 , das nicht aufgetrennt werden konnte.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in einer Stockschen Vakuumapparatur durchgeführt, deren Glashähne mit Kel-F 90 gefettet wurden. Die einzelnen Reaktionen wurden in Bombenrohren studiert. IR-Spektren wurden mit einem LERTZ-Gitterspektrophotometer oder mit Perkin-Elmer-Infracord₃ im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen. CF_3SCl wurde aus CCl_3SCl und NaF in Tetramethylensulfon nach TULLOCK¹¹⁾ hergestellt.

A. Umsetzungen von Trifluormethylsulfenylchlorid

1. Mit Silberoxid: 6,0 g (=44,0 mMol) CF_3SCl wurden mit 5,5 g (=23,7 mMol) Ag_2O in einem etwa 25 ml fassenden Bombenrohr bei Raumtemperatur umgesetzt. Unter schwacher Erwärmung trat Reaktion ein. Die entstandenen flüchtigen Produkte wurden unter Luftausschluß in eine Stocksche Vakuumapparatur überführt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei -78°C (Aceton-Trockeneis) destillierten geringe Mengen COS , SOF_2 , SiF_4 und etwas unumgesetztes CF_3SCl ab. Der Rückstand wurde zur weiteren Reinigung in eine auf -78°C gekühlten Falle kondensiert. Das so erhaltene Produkt hatte analytisch die Zusammensetzung $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO} \cdot \text{CF}_3$, wurde aber auf Grund von IR-spektroskopischen Untersuchungen als ein Gemisch von CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$ identifiziert. Eine Auftrennung beider Stoffe erfolgte bei -50°C im Vakuum. Hierbei wurde $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$ angereichert, während CF_3SSCF_3 in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensierte. Eine mehrmalige Wiederholung führte zu IR-spektroskopisch reinen Stoffen, die genauer charakterisiert wurden.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (234,1) ber.: F 48,72; S 27,35%; gef.: F 48,6; S 28,0%;
M. G. 228,1 (REGNAULT-Methode).

Das IR-Spektrum zeigte starke Banden bei 1421, 1233, 1099 und 765 cm^{-1} und war identisch mit dem aus $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Zn}$ und CF_3SCl dargestellten Präparat⁹⁾.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (202,1) M. G. 203,3 (REGNAULT-Methode).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und CF_3SCl dargestelltem Präparat überein und zeigte starke Banden¹⁰⁾ bei 1205, 1190, 1133, 1095 und 755 cm^{-1} .

Analysen: Zur Fluor- und Sulfatbestimmung wurden Einwaagen von $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$ mit etwa 50 ml einer 15proz. Natronlauge in einem 100 ml fassenden Rundkolben einge-

⁹⁾ R. N. HASZELDINE u. J. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2901.

¹⁰⁾ S. N. NABI u. N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

¹¹⁾ C. W. TULLOCK u. D. D. COFFMANN, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

schmolzen und bei etwa 75° unter mehrmaligem Umschütteln innerhalb von 12 Stunden hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit H_2O_2 erhitzt, bis der als S und S^{--} vorliegende Gesamtschwefel zu Sulfat oxydiert wurde. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde zur Sulfatbestimmung dreimal mit konz. HCl zur Trockenheit eingedampft, wobei F^- als HF entfernt wurde. In der F^- -freien Lösung wurde SO_4^{--} mit BaCl_2 gravimetrisch bestimmt. Das F^- wurde mit PbCl_2 als PbClF gefällt, filtriert und das Chlorid des PbClF nach VOLHARD titriert.

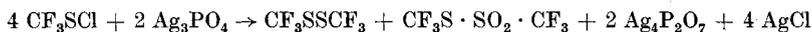
2. Mit Silbercarbonat: 5,67 g (= 41,5 mMol) CF_3SCl und 5 g (= 18,1 mMol) Ag_2CO_3 wurden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und unter öfterem Schütteln sechs Tage aufbewahrt. Unter Luftausschluß wurden die flüchtigen Produkte in eine Vakuumapparatur überführt und fraktioniert destilliert. Bei -80° war ein Teil des Kondensates flüchtig; zurück blieb eine wasserklare Flüssigkeit, die noch geringe Mengen CO_2 enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde der Rückstand bei 20°C in eine auf -80° gekühlten Falle kondensiert. Das Destillat bestand aus einem stöchiometrischen Gemisch von $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$ und CF_3SSCF_3 ¹²⁾ (identifiziert durch IR-Spektrum und Mol.-Gew.-Bestimmung).



Die bei -80°C flüchtigen Bestandteile enthielten neben unumgesetztem CF_3SCl noch CO_2 und SiF_4 . Eine Chloridbestimmung im Rückstand ergab, daß Umsetzung zu 55% stattgefunden hatte

3. Mit Silberphosphat: 4,41 g (= 32,3 mMol) CF_3SCl und 5,0 g (= 12,0 mMol) Ag_3PO_4 wurden unter obigen Bedingungen umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug bei Raumtemperatur zwei Wochen. Die Auftrennung der Reaktionsprodukte ergab 4,12 g unumgesetztes CF_3SCl und 112 mg $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3 + \text{CF}_3\text{SSCF}_3$ (IR-Spektrum, Mol.-Gew.). Vermutlich entsteht auch Silberpyrophosphat ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$), das jedoch neben dem großen Überschuß von Ag_3PO_4 nicht nachgewiesen werden konnte.

Die nach



ermittelte Ausbeute betrug nur 3% bezogen auf CF_3SCl .

4. Mit Silbersulfat: 5,0 g (= 36,6 mMol) CF_3SCl und 6,6 g (= 21,2 mMol) Ag_2SO_4 reagierten bei 60°C innerhalb von acht Tagen nicht. Das unumgesetzte CF_3SCl konnte quantitativ zurückgewonnen werden.



5. Mit Silbernitrat: 5,44 g (= 39,8 mMol) CF_3SCl und 7,0 g (= 41,2 mMol) AgNO_3 reagierten innerhalb einer Woche bei 20°C nur zu etwa 15–20%, wie Chloridbestimmungen im Rückstand ergaben. Der Hauptbestandteil der flüchtigen Substanzen bestand aus unumgesetztem CF_3SCl . Eine bei -50° nichtflüchtige Verbindung war $\text{CF}_3\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CF}_3$. Die bei -80° flüchtigen Anteile enthielten neben COS , CO_2 , SOF_2 , SiF_4 und Stickoxide als Hauptbestandteil CF_3SSCF_3 (IR-Spektrum, Mol.-Gew.).

6. Mit Silbernitrit: 2,22 g (= 15,6 mMol) CF_3SCl wurden mit 10 g (= 64,9 mMol) AgNO_2 innerhalb fünf Stunden bei -60° im Bombenrohr umgesetzt. Die Aufarbeitung der flüchtigen Produkte ergab eine schwach grünlich gefärbte bei -60° flüchtige Flüssigkeit. Sie konnte durch vorsichtiges Erwärmen und rasches Abpumpen eines gefärbten Gases gereinigt werden. Versuche, die farblose Flüssigkeit zu identifizieren, scheiterten, da schon bei der Füllung eines Mol.-Gew.-Kolbens Zersetzung in braune Stickoxide und CF_3SSCF_3 , wie IR-Untersuchungen zeigten, erfolgte. Aus der Chloridbestimmung im Rückstand wurde eine 50proz. Umsetzung errechnet.

¹²⁾ Infolge Disproportionierung des primär entstandenen $\text{CF}_3\text{SOS} \cdot \text{CF}_3$.

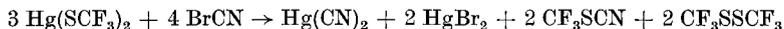
B. Umsetzung von Bis(trifluormethylsulfonyl)quecksilber

1. Mit Thionyl- bzw. Sulfurylchlorid: 6,3 g (=15,7 mMol) frisch sublimiertes $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und 1,6 g (=13,45 mMol) frisch destilliertes SOCl_2 wurden 60 Stunden bei 75° im Bombenrohr umgesetzt. Das gesamte SOCl_2 wurde verbraucht, und es konnten SO_2 , CF_3SSCF_3 , geringe Mengen SiF_4 , SOF_2 und Schwefel IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. 2,09 g (=15,5 mMol) SO_2Cl_2 reagierten mit 6,5 g (=16,1 mMol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bei 64° und 18 Stunden fast quantitativ zu CF_3SSCF_3 und SO_2 , daneben entstanden geringe COS und SiF_4 . Der feste Rückstand bestand aus HgCl_2 .

2. Mit Bromcyan: 4,517 g (=11,2 mMol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ wurden mit 4,870 g (=46,0 mMol) in einem 20 ml fassenden Bombenrohr bei 100° während einer Stunde umgesetzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte der Überschuß BrCN in langen Nadeln aus. Kühle man das Reaktionsrohr auf -40°, so kondensierte eine farblose Flüssigkeit aus, die bei Raumtemperatur wieder verdampfte. Vorversuche hatten gezeigt, daß die flüchtigen Produkte ein Gemisch aus CF_3SSCF_3 (nachgewiesen durch IR-Spektrum) und CF_3SCN (identifiziert im Hydrolysat der flüchtigen Bestandteile durch die Anwesenheit von NCO^- bzw. NH_3^+) waren. Der Rückstand bestand aus HgBr_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Zur quantitativen Erfassung der festen und flüchtigen Reaktionsprodukte wurde obiger Ansatz quantitativ aufgearbeitet. Die flüchtigen Produkte (5,694 g) (einschließlich überschüssiges BrCN) wurden bei 20° abdestilliert. Der Rückstand betrug 3,686 g HgBr_2 + $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 1,836 g CF_3SCN und CF_3SSCF_3 wurden bei -80° im Vakuum vom BrCN getrennt. Mol.-Gew. 176.

Für den Reaktionsablauf



wurden bei einer Einwaage von 4,517 g $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ folgende Mengen errechnet.

$$0,945 \text{ g } \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2,70 \text{ g } \text{HgBr}_2 = 3,65 \text{ g.}$$

$$0,95 \text{ g } \text{CF}_3\text{SCN} + 1,539 \text{ g } \text{CF}_3\text{SSCF}_3 = 2,48 \text{ g.}$$

Mol.-Gew. 173,3 (errechnet).

Es konnten nur 74% des zu erwartenden $\text{CF}_3\text{SCN} + \text{CF}_3\text{SSCF}_3$ isoliert werden. (Der fehlende Betrag ist wahrscheinlich während der Destillation verlorengegangen.) Einen besseren Wert hier für erhält man aus

$$\begin{array}{rcl} (\text{Gesamtflüchtige}) - (\text{errechneter Überschuß BrCN}) & = & (\text{Menge } \text{CF}_3\text{SCN} + \text{CF}_3\text{SSCF}_3) \\ 5,694 & - & 3,290 & = & 2,409 \text{ g.} \end{array}$$

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER möchten wir für seine großzügige Unterstützung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer AG, Werk Leverkusen, für die Bereitstellung von Chemikalien. M. E. P. ist dem DSIR London für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1965.