

Received: March 30, 1989; accepted: July 7, 1989

SYNTHESE PARTIELL FLUORIRTER DITHIAARSOLANE UND PHOSPHETANE
MIT 1,1,2,2,-TETRAFLUORETHAN-1,2-BISSULFENYLCHLORID
UND 1,2-BIS(TRIMETHYLSILYLTHIO)-1,1,2,2-TETRAFLUORETHAN

HERBERT W. ROESKY und UWE OTTEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (BRD)

SUMMARY

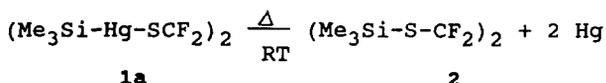
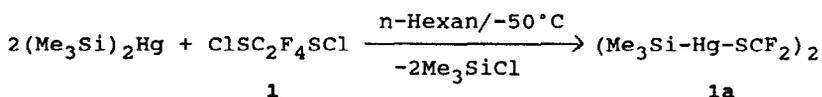
The synthesis of 1,2-bis(trimethylsilylthio)1,1,2,2-tetrafluoroethane **2** from 1,1,2,2-tetrafluoroethane-1,2-bissulfonylchloride **1** is described. The partly fluorinated phosphetanes and dithiaarsolanes are prepared from **2** and **1**. ^{19}F , ^{13}C -nmr and mass spectroscopic data of the new compounds are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilylthio)-1,1,2,2-tetrafluorethan **2** aus 1,1,2,2-Tetrafluorethan-1,2-bissulfonylchlorid **1** wird beschrieben. Aus **2** und **1** werden die partiell fluorierten Phosphetane und Dithiaarsolane dargestellt. Die ^{19}F , ^{13}C -NMR und Massenspektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

EINLEITUNG

1,1,2,2-Tetrafluorethan-1,2-bissulfenylchlorid **1** konnte bislang erfolgreich für die Synthese von partiell fluorierten Heterocyclen eingesetzt werden [1-3]. Die elektronenziehenden CF_2 -Gruppen in **1** erhöhen die Elektrophilie der Schwefelatome und schwächen die Bindungsstärke der S-Cl-Bindungen. Es sollte nun versucht werden, durch eine Umpolung an **1** das Synthesepotential der bifunktionellen $-\text{SC}_2\text{F}_4\text{S}-$ Einheit zu erweitern. Dies ist möglich durch Substitution der Chloratome durch Trimethylsilylreste. Dazu wird Bistrimethylsilylquecksilber eingesetzt. Diese Verbindung ist bisher in der präparativen Chemie für Additions- und Substitutionsreaktionen erfolgreich verwendet worden [4-6]. Verbindung **1** reagiert mit Bistrimethylsilylquecksilber reduktiv unter Abscheiden von elementarem Quecksilber zu $(\text{Me}_3\text{SiSCF}_2)_2$ **2**.

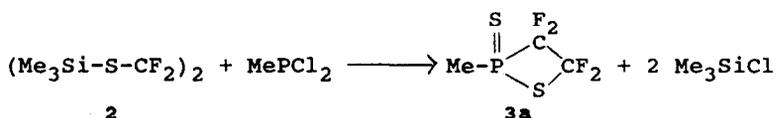


Die Reaktion beginnt sichtbar bereits bei -55°C unter Entfärben der gelbgrünen Lösung. Die intermediär gebildete Schwefel-Quecksilber-Verbindung **1a** reagiert teilweise weiter zu $(-\text{SCF}_2-)_n$ -Polymeren. Die besten Ausbeuten werden mit der angegebenen Vorschrift erzielt und liegen bei ca. 40 %.

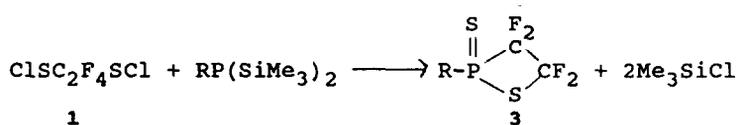
Verbindung **2** ist eine rote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sie ist wenig stabil, zersetzt sich sehr schnell an der Luft und ist thermisch nicht stabil. Deshalb darf bei der Destillation eine Badtemperatur von 100°C nicht überschritten werden, da sonst eine spontane Zersetzung eintreten kann. Bei Lagerung unter Inert-

gasatmosphäre bei -40°C tritt auch nach Wochen keine Veränderung ein. Eindeutig charakterisiert wurde **2** durch Massen-, IR-, ^{13}C -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren. Letzteres zeigt mit Hilfe der Gauß-Multiplikation [7] die Fernkopplung der Trimethylsilylprotonen mit den Fluorkernen. Das Signal ist zu einem Multiplett aufgespalten, wobei die Kopplungskonstante $^5J_{\text{FH}}$ mit 0.4 Hz bestimmt wird. Im protonenentkoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint bei -74.5 ppm ein Singulett. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Triplett für die CF_2 -Gruppe und ein Triplett für die Trimethylsilyl-C-Atome zu sehen mit den charakteristischen Kopplungskonstanten ($J_{\text{CF}} = 295$, $^2J_{\text{CF}} = 28$, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz).

Wird **2** mit Dichlormethylphosphan zur Reaktion gebracht, erhält man nicht das zunächst erwartete Phospholan, sondern überraschend das 1-Methyl-1-thiono-2-thia-3,3,4,4-tetrafluorphosphetan **3a**.



Die 1-Alkyl(Aryl)-1-thionophosphetane **3** werden ebenso erhalten durch Umsetzung von **1** mit den entsprechenden bissilylierten Phosphanen. Alkyl- und Arylphosphane reagieren zwar mit **1** unter HCl-Entwicklung, doch können aus dem Reaktionsgemisch keine phosphorheterocyclischen Verbindungen isoliert werden.



3a: R = Me

3b: R = t-Bu

3c: R = Ph

3d: R = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl

Verbindungen **3a** bis **3c** sind unzersetzt destillierbare, gelbe Flüssigkeiten. Die Existenz von **3d** ist spektroskopisch nachgewiesen.

In den ^1H -NMR-Spektren ist deutlich die Kopplung des Phosphorkerns mit den Methylprotonen von **3a** (**3b**) aufgrund der Dublettierung sichtbar. Weiterhin erkennt man durch die Quintett-Aufspaltung zwei verschiedene Kopplungen der Fluorkerne mit den Protonen. Bei **3b** ist nur die Fernkopplung $^5J_{\text{FH}} = 0.4 \text{ Hz}$ in der Gauß-Multiplikation sichtbar. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett höherer Ordnung bei -83.6 bis -87.2 ppm für die jeweiligen Verbindungen **3a** bis **3d**.

Messungen der ^{19}F -Resonanzen bei Temperaturen bis 110°C ergaben keine Veränderung des Signalmusters. Eine Koaleszenz war nicht zu beobachten. Dies kann u.a. als Hinweis für das Vorliegen von Phosphor(V)-Verbindungen gewertet werden, da die Inversionsgeschwindigkeit der pyramidalen Inversion am Phosphor(III) in Phosphorheterocyclen, auch wenn sie verhältnismäßig langsam abläuft, mit Phenyl- oder Butylgruppen meßbar ist [8].

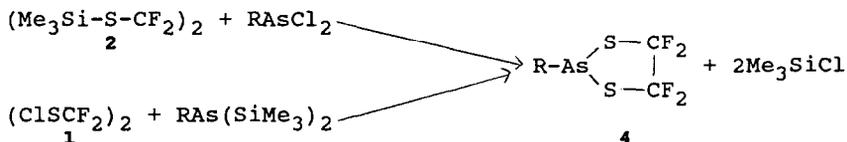
In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man jeweils zwei Resonanzsignale für die CF_2 -Gruppen mit der typischen Aufspaltung in ein Tripletts von Tripletts und der jeweils zusätzlichen Dublettierung durch die Kopplung mit dem Phosphorkern. Verglichen mit Literaturwerten ($J_{\text{PC}} \approx 6$ und $^2J_{\text{PC}} \approx 41 \text{ Hz}$ [9]) liegen die entsprechenden ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen in Phosphor(V)-phosphetanen in der erwarteten Größenordnung.

Die Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen ebenfalls ein Tripletts von Tripletts mit unterschiedlichen $^{19}\text{F}^{31}\text{P}$ -Kopplungen. Verbindungen **3** mit Ausnahme von **3d** ergeben im EI-Massenspektrum den

Molekülpeak mit relativ hoher Intensität. Der Abbau im Massenspektrometer erfolgt unter bevorzugter Abspaltung von PS- und R-Fragmenten.

In den IR-Spektren findet man Absorptionen mittlerer bis starker Intensität um 860 cm^{-1} , die als P=S-Valenzschwingungen interpretiert werden können. Vergleicht man diese Werte mit denen in Thiophosphorylverbindungen, so stellt man fest, daß die Absorptionsbande zu höheren Frequenzen verschoben ist. Dies läßt sich durch den induktiven Effekt der CF_2 -Gruppen erklären [10].

Die Verbindung **2** reagiert mit Alkyl(Aryl)-dichlor-arsanen zu den $\text{RAS}(\text{SCF}_2)_2$ Verbindungen **4**. Ähnlich wie oben beschrieben sind die Verbindungen **4** auch durch Reaktion von **1** mit den entsprechenden bissilylierten Arsanen zugänglich.



4a: R = Me

4b: R = Ph

Die neuen Dithiaarsolane könnten als potentielle Chemotherapeutika [11, 12] in Betracht kommen.

Mit Hilfe der Gauß-Multiplikation wird für die Methylprotonen von **4a** ein Triplett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar. Das Auftreten nur eines Singulets in beiden Fällen im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bedeutet äquivalente Fluorkerne. Eine temperaturabhängige $^{19}\text{F-NMR}$ -Messung bis -80°C zeigt keine Aufspaltung des Signals [13,14]. Es ist anzunehmen, daß die Verbindungen **4** einer raschen Pseudorotation unterliegen und die Temperatur von -80°C nicht ausreicht, um den

Austausch so zu verlangsamen, daß unterschiedliche Fluoratome auf der NMR-Zeitskala sichtbar werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Triplet von Triplets für die CF_2 -Gruppe zu sehen (für **4a** ein Triplet bei 12.1 ppm). Die Massenspektren belegen durch das Auftreten von Molekülpeaks mit relativ hoher Intensität die Stabilität der fluorierten Dithiaarsolane. Der Basispeak ist RAs. Hierin unterscheiden sie sich von den nicht fluorhaltigen Dithiaarsolanen, deren Massenspektren weisen als intensivsten Peak M-R auf [15]. Hier aber erfolgt ein Ringabbau über die Eliminierung von Tetrafluorethan.

EXPERIMENTELLER TEIL

^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP80SY (^1H : 80.13 MHz, ^{19}F : 75.39 MHz) TMS und CFCl_3 als interner Standard. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250.133 MHz), TMS als interner Standard. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B, Verreibungen in Nujol. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Die Synthese von Bistrimethylsilylquecksilber erfolgt nach einem von Rösch et al. publizierten Verfahren [16].

Darstellung von 2

Eine Lösung von 42.0 g (120 mmol) Bistrimethylsilylquecksilber in 250 ml n-Hexan wird auf ca. -60°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 14.0g (60 mmol) **1**, gelöst in 100 ml n-Hexan und auf -50°C gekühlt, innerhalb von 5 h zugetropft. Die anfänglich gelbgrüne Lösung färbt sich allmählich graubraun. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und nach dem Absetzen von Quecksilber hat sich eine

transparente orange bis rot gefärbte Lösung gebildet, die filtriert wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 13.3 g (43 %) 2 einer roten Flüssigkeit vom Siedepunkt 38-40°C bei 0.01 mbar.

2: Schmp. -26 bis -28°C. - M 310.5, ber. C 30.9, H 5.8; gef. C 31.2, H 6.1. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.4(s) ppm, $^5\text{J}_{\text{FH}} = 0.4$ Hz. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -74.5(s) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 128.3 (tt), 0.35 (t) ppm, $\text{J}_{\text{FC}} = 295$, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 28$, $^4\text{J}_{\text{FC}} = 1.1$ Hz. - MS/(EI):m/z 77 (Me_2SiF , 100 %), 310 (M, <1%). - IR: 1245 sst, 1090 sst, 855 sst, 790 st cm^{-1} .

Darstellung von 3

Variante a: 3.1 g (10 mmol) 2 werden in 100 ml Et_2O vorgelegt und auf -196°C gekühlt. Dazu werden über eine Vakuumapparatur die leichtsiedenden Dichlorphosphate (jeweils 10 mmol) einkondensiert. Man läßt die Lösung langsam innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand, ein dunkles, rotes Öl, destillativ unter vermindertem Druck aufgearbeitet.

Variante b: Die bissilylierten Phosphate werden nach Literaturvorschriften hergestellt [17]. Es werden 10 mmol bissilyliertes Phosphan in 60 ml Et_2O vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 2.3 g 1 (10 mmol), gelöst in 20 ml Et_2O , und läßt nach 3 h auf Raumtemperatur erwärmen. Es erfolgt ein Farbwechsel von gelb nach tiefrot. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Variante a beschrieben. Im Falle von 3d wird der hochviskose Rückstand mit n-Pentan extrahiert. Nach dem Abziehen von n-Pentan erhält man ein rotes Öl, das in Chloroform gelöst in der Kälte als

amorphes Pulver ausfällt, bei Raumtemperatur aber wieder zu einem Öl zerfließt.

3a: Ausb. 1.4 g (68 %). - Sdp. 38°C/18 mbar. - M 210.1, ber. C 17.1, H 1.4, P 14.7; gef. C 17.5, H 1.7, P 14.1. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.95 (dq) ppm, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.7$, $^4\text{J}_{\text{FH}} = 1.3$, $^5\text{J}_{\text{FH}} = 0.4$ Hz. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -83.2(m) ppm, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 22$, $^2\text{J}_{\text{FF}} = 202$ Hz. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 132.0 (tt), 123.1 (dtt), 24.0 (dq) ppm, $\text{J}_{\text{FC}} = 398$, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 22$, $^3\text{J}_{\text{FC}} = 8$, $^4\text{J}_{\text{FC}} = 1.9$, $\text{J}_{\text{PC}} = 47$, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 5.3$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 32.2 (tt) ppm, $^3\text{J}_{\text{PF}} = 15$, $^2\text{J}_{\text{PF}} = 96$ Hz. - MS/(EI): m/z 110 ($\text{M-C}_2\text{F}_4$, 96 %), 210 (M, 52 %). - IR: 1225 sst, 1120 sst, 1085 sst, 1010 sst cm^{-1} .

3b: Ausb. 1.0 g (43 %). - Sdp. 43°C/0.1 mbar. - M 252.2, ber. C 28.6, H 3.6, P 12.3; gef. C 29.3, H 4.1, P 11.7. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.2 (dq) ppm, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.7$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 10.1$, $^5\text{J}_{\text{FH}} = 0.4$ Hz. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -83.6 (m) ppm, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 22$, $^2\text{J}_{\text{FF}} = 200$ Hz. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 22.1 (dq), 33.2 (dq), 123.2 (tt), 131.8 (tt) ppm, $\text{J}_{\text{FC}} = 387$, $^3\text{J}_{\text{FC}} = 7.5$, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 21$, $^4\text{J}_{\text{FC}} = 1.9$, $^5\text{J}_{\text{FC}} = 0.5$, $\text{J}_{\text{PC}} = 49$, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6.5$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 29.6 (tt) ppm, $^2\text{J}_{\text{PF}} = 89$, $^3\text{J}_{\text{PF}} = 18$ Hz. - MS/(EI): m/z 63 (PS, 100 %), 252 (M, 37 %). - IR: 1210 sst, 1125 sst, 1075 sst, 1000 sst cm^{-1} .

3c: Ausb. 1.5 g (56 %). - Sdp. 65°C/0.1 mbar. - M 272.2, ber. C 35.3, H 1.8, P 11.4; gef. C 35.9, H 2.9, P 10.4. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.4 (m) ppm. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -84.6 (m) ppm, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 195$, $^2\text{J}_{\text{FF}} = 23$ Hz. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 141.7, 129.8, 128.1, 127.4, 128.7 (tt), 121.1 (dtt) ppm, $\text{J}_{\text{FC}} = 354$, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 27$, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8.1$, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 11.1$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 25.4 (tt) ppm, $^2\text{J}_{\text{PF}} = 89$, $^3\text{J}_{\text{PF}} = 17$ Hz. - MS/(EI): m/z 63 (PS, 100 %), 272 (M, 45 %). - IR: 1115 sst, 1105 sst, 870 sst cm^{-1} .

3d: Ausb. (Rohprodukt) 1.7 g (39 %). - M 440.6. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.35 (d), 1.6 (d), 7.4 (d) ppm, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 3$, $^5\text{J}_{\text{PH}} = 1.8$ Hz. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -87.2 (m) ppm, $^3\text{J}_{\text{FF}} = 21$, $^2\text{J}_{\text{FF}} = 195$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 55.2 (tt) ppm, $^2\text{J}_{\text{PF}} = 93$, $^3\text{J}_{\text{PF}} = 17$. Hz. - MS/(EI): m/z 57 (C_4H_9 , 100 %), 440 (M, 1.6 %). - IR: 2900 sst, 1225 sst, 1115 sst, 1100 sst, 1010 sst cm^{-1} .

Darstellung von 4

Variante a: 3.1 g (10 mmol) **2** werden in 100 ml Et_2O vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man eine Lösung von dem jeweiligen Dichlorarsan (10 mmol) in 30-40 ml Et_2O innerhalb von 3 h. Danach läßt man die Reaktionslösung im Laufe von 6 h auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den dunklen Rückstand im Vakuum. Man erhält dunkelgelb bis hellorange gefärbte Flüssigkeiten.

Variante b: Die bissilylierten Arsane werden nach Literaturvorschriften hergestellt [18]. 10 mmol des bissilylierten Arsans werden in 50 ml Et_2O gelöst und auf -30°C gekühlt. 2.3 g (10 mmol) von **1** werden in 20-30 ml Et_2O gelöst und zu der obigen Lösung innerhalb von 3 h zugetropft. Man läßt noch 2 h rühren und erwärmt auf Raumtemperatur. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante a beschrieben.

4a: Ausb. 1.3 g (51 %). - Sdp. $58^\circ\text{C}/18$ mbar. - M 254.1, ber. C 14.2, H 1.2, As 29.5; gef. C 15.8, H 1.5, As 31.1. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.1 (s) ppm, $^5\text{J}_{\text{FH}} = 0.4$ Hz. - $^{19}\text{F-NMR}$: δ -79.4 (s) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 12.1 (t), 124.2 (tt) ppm, $\text{J}_{\text{FC}} = 301$ Hz, $^2\text{J}_{\text{FC}} = 28$, $^4\text{J}_{\text{FC}} = 2.1$ Hz. - MS/(EI): m/z 90 (MeAs,

100%), 254 (M, 34%). - IR: 1200 sst, 1110 sst, 1080 sst, 1010 sst cm^{-1} .

4b: Ausb. 2.2 g (69 %). - Sdp. 72°C/1 mbar. - Schmp. 3°C. - M 316.2, ber. C 30.4, H 1.6, As 23.7; gef. C 31.6, H 1.7, As 25.0. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.6(m) ppm. - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ -81.9(s) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 122.1(s), 127.3(s), 128.1(s), 131.4(s), 123.8(tt) ppm. - MS/(EI): m/z 152 (PhAs, 100 %), 316 (M, 95 %). - IR: 1210 sst, 1105 sst, 1080 sst, 1005 sst cm^{-1} .

Die Verbindungen sind schwierig völlig rein zu erhalten, dies zeigt sich in den abweichenden Analysendaten.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATUR

- 1 H.W. Roesky, N. Benmohamed; Chem. Ztg., 11 (1986) 417.
- 2 H.W. Roesky, N. Benmohamed, K. Keller, N. Keweloh, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick; Z. Naturforsch., 42b (1987) 1249.
- 3 H.W. Roesky, A. Thiel, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick; Chem. Ber., 118 (1985) 2811.
- 4 E. Hengge, N. Holtschmidt; J. Organometall. Chem., 12 (1968) P5.
- 5 H.P. Becker, W.P. Neumann; J. Organometall. Chem., 37 (1972) 57.

- 6 E. Wiberg, O. Stecher, H.J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, E. Staude; *Angew. Chem.*, 75 (1963) 516.
- 7 A.G. Ferrige, J.C. Lindon, *J. Magn. Resonance*, 31 (1978) 337.
- 8 S.E. Cremer, R.J. Chorvat, C.H. Chang, D.W. Davis; *Tetrahedron Lett.*, 55 (1968) 5799.
- 9 G.A. Gray, S.E. Cremer; *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3470.
- 10 R.A. Zingaro; *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 192.
- 11 B. Christau, M. Placidi, P. Audibert; *Med. Trop. (Marseilles)*, 32 (1972) 275; *Chem. Abstr.*, 78 (1973) 37846.
- 12 B. Christau, M. Placidi; *Med. Trop. (Marseilles)*, 32 (1972) 477; *Chem. Abstr.*, 78 (1973) 105880.
- 13 D.W. Aksnes, O. Vikane; *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1337.
- 14 D.W. Aksnes, T.A. Holak; *Org. Magn. Resonance*, 17 (1981) 285.
- 15 R.H. Anderson, R.H. Cragg; *Chem. Commun.*, (1971) 1414
- 16 L. Rösch, G. Altnau, E. Hahn, H. Havemann; *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 1234.
- 17 G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 42.
- 18 G. Becker, G. Gutekunst, H.J. Wessely; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 113.