

Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. X\*)

## Reaktionen des $(\text{CF}_3\text{S})_{3-n}\text{NH}_n$

Von A. HAAS, J. HELMBRECHT und E. WITTKÉ

Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität

*Frau Professor Margot Becke-Goehring zum 60. Geburtstag gewidmet*

Inhaltsübersicht.  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  reagiert mit  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zum  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{S}$  bzw.  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NS}]_2$ . Durch Umsetzung der Mercaptosulfensäurechloride  $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{SSCl}$  ( $n = 0, 1, 3$ ) mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  erhält man Perhalogenmethylthiomercaptoamine. Im Molverhältnis 1:1 bilden  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  mit  $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$   $\text{CF}_3\text{SNHSC}(\text{O})\text{F}$  bzw.  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{F}$ . Das Fluoratom der  $\text{FC}(\text{O})$ -Gruppe kann im  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{F}$  mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) ausgetauscht werden.  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{Cl}$  liefert mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  die erwarteten Kondensationsprodukte.  $(\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S})_3\text{N}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Durch Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen mit  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  sind  $\text{CF}_3\text{S}$ -substituierte C–H-Verbindungen zugänglich. Nach der Pyrolyse des  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  wird neben anderen Produkten  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NCF}_3$  isoliert. Überraschend reagiert  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  zum  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSCF}_3$ .

Chemistry of Trifluoromethyl-Sulphur-Nitrogen Compounds. X. Reactions of  $(\text{CF}_3\text{S})_{3-n}\text{NH}_n$

Abstract.  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  reacts with  $\text{SCl}_2$  and  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  to yield  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{S}$  and  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NS}]_2$ , respectively. In the reaction of Mercaptosulphenic acid chlorides,  $\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{SSCl}$  ( $n = 0, 1, 3$ ) with  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$ , and  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ , Perhalomethylthiomercaptoamines are obtained.  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  and  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  form with  $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$  in 1:1 Mole  $\text{CF}_3\text{SNHSC}(\text{O})\text{F}$  and  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{F}$ , respectively. The fluorine of the  $\text{FC}(\text{O})$ -group in  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{F}$  can be substituted with bromine or chlorine in the reaction with  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ).  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSC}(\text{O})\text{Cl}$  gives with  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  the expected condensation products. The compounds  $(\text{CCl}_n\text{F}_{3-n}\text{S})_3\text{N}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) were investigated by means of ESR spectroscopy. It is possible to obtain  $\text{CF}_3\text{S}$ -substituted C–H compounds by irradiation of hydrocarbons in presence of  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ . On pyrolysing  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  the compound  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NCF}_3$  was isolated among other products. Surprisingly  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  reacts with  $\text{Ph}_3\text{P}$  to give  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSCF}_3$ .

Perfluorhalogenmethylmercaptoamine — geeignete Substanzen zur Synthese neuer –S–N-Verbindungen — werden durch Umsetzung von

\*) IX. Mitteilung: E. BEHREND u. A. HAAS, J. Fluorine Chem., im Druck.

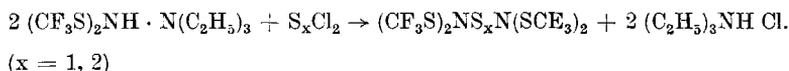
<sup>1)</sup> A. HAAS u. R. LORENZ, Chem. Ber. **105**, 3161 (1972).

$\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SCL}$  mit  $\text{NH}_3$  bei tiefen Temperaturen hergestellt<sup>2-5</sup>). Hierbei entstehen die primären Amine ohne Zugabe einer LEWIS-Base, die sekundären und tertiären jedoch nur in Gegenwart eines HCl-Acceptors wie z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  bzw. Pyridin.

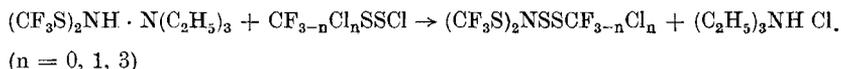
Während die primären Amine  $\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SNH}_2$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) einen deutlich basischen Charakter aufweisen, reagieren die sekundären — wie potentiometrische Titrations des  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  in Dioxan/Wasser gezeigt haben — schwach sauer und bilden mit starken LEWIS-Basen (Pyridin,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) stabile 1:1-Addukte. Die Stabilität dieser Addukte nimmt mit abnehmendem Fluorierungsgrad ab<sup>1</sup>).  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  zeigt sich gegenüber LEWIS-Säuren wie  $\text{BX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br, J}$ ) völlig inert.

Die Chemie dieser Mercaptoamine ist dadurch gekennzeichnet, daß der Basencharakter des Stickstoffs durch den stark elektronenziehenden Effekt der  $\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n\text{S}$ -Gruppen mit steigendem Substitutions- und Fluorierungsgrad abnimmt. Kondensationsreaktionen mit  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  gelingen daher nur in Gegenwart einer starken LEWIS-Base, da die primär entstehenden 1:1-Addukte den Bismercaptoamin-Stickstoff für elektrophile Substitutionen besser zugänglich machen.

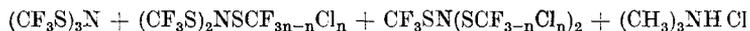
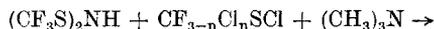
Tropft man zu einem auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten, in n-Pentan gelöstem  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Addukt  $\text{S}_x\text{Cl}_2$  ( $x = 1, 2$ ), so erfolgt Kondensation gemäß



Analog verlaufen Umsetzungen zwischen dem Addukt und  $\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SSCl}$  ( $n = 0^6$ , 1<sup>7</sup>), 3<sup>8</sup>)



Die bei der Reaktion mit  $\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SCL}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) neben der normalen Kondensation auftretende, konkurrierende Verdrängungsreaktion, die mit abnehmendem Fluorierungsgrad überwiegt<sup>3</sup>), ist bei den Mercaptosulfensäurechloriden nicht beobachtet worden.



(Ausbeuten an  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  für  $n = 1$  28%; für  $n = 2$  41% und für  $n = 3$  81%.)

Unter obigen Bedingungen erzielt man keine Substitution mit  $\text{FC}(\text{O})\text{SCL}$ . Löst man dagegen  $\text{FC}(\text{O})\text{SCL}$  in n-Pentan und tropft hierzu bei  $-60^\circ\text{C}$  das

<sup>2</sup>) H. J. EMELEUS u. S. N. NABI, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1103.

<sup>3</sup>) A. HAAS u. P. SCHOTT, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

<sup>4</sup>) A. HAAS u. R. LORENZ, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 33 (1971).

<sup>5</sup>) A. HAAS u. R. LORENZ, Chem. Ber. **105**, 273 (1972).

<sup>6</sup>) W. FRIEDRICH, H. J. DIETZ, D. NUSCH u. H. J. HAASE, J. prakt. Chem. **35**, 177 (1967).

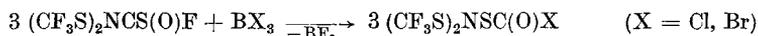
<sup>7</sup>) P. GIELOW u. A. HAAS, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 53 (1972).

<sup>8</sup>) F. BUR-BUR, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1973.

auf die gleiche Temperatur gekühlte, in n-Pentan gelöste Addukt, so erzwingt man die Kondensation zum  $(CF_3S)_2NSC(O)F$ .

Die Chlorcarbonylverbindung konnte aus  $ClC(O)SCl$  und dem Addukt nicht hergestellt werden, da sekundäre Amine das Chlorcarbonylsulfensäurechlorid nucleophil an der  $ClC(O)$ -Gruppe angreifen und zu instabilen Carbamoylsulfensäurechloriden führen<sup>9)</sup>.

Durch Fluor-Halogen austausch mit  $BX_3$  konnten jedoch  $(CF_3S)_2NSC(O)X$  synthetisiert werden nach



Die teilweise hydrolyseempfindlichen Verbindungen reagieren mit Alkoholen wie die Methanolyse des  $(CF_3S)_2NSC(O)Cl$  gezeigt hat zu  $(CF_3S)_2NSC(O)OCH_3$ , das auch aus  $(CF_3S)_2NH$  und  $CH_3OC(O)SCl$  in Gegenwart von  $(C_2H_5)_3N$  zugänglich ist. Mit Diäthylamin entsteht  $(CF_3S)_2NSC(O)N(C_2H_5)_2$ . Zusätzlich wird hierbei auch  $(C_2H_5)_2NC(O)SN(C_2H_5)_2$  isoliert, das sich vermutlich durch die Abspaltung der  $(CF_3S)_2N$ -Gruppe bildet.

Zu neuen Mercaptoaminen gelangt man durch Ammonolyse von  $CF_{3-n}Cl_nSSCl$ . Je nach eingesetztem Molverhältnis kondensiert  $CCl_3SSCl$  mit  $NH_3$  in n-Pentan bei  $-80^\circ C$  bis  $-60^\circ C$  zu  $Cl_3CSSNH_2$  bzw.  $(Cl_3CSS)_2NH$ . Analog reagiert  $CF_3SSCl$  zu  $(CF_3SS)_nNH_{3-n}$ <sup>10)</sup> ( $n = 1, 2$ ). Hierbei beobachtet man, daß im Gegensatz zu den Perhalogenmethylmercaptoaminen die Stabilität der Thiomercaptoamine mit steigendem Fluorierungsgrad abnimmt. Die Kondensation von  $CF_3SNH_2$  mit  $FC(O)SCl$  führt zum  $CF_3SN(H)SC(O)F$ , das instabiler als  $(CF_3S)_2NSC(O)F$  ist.

Das keine LEWIS-Base-Eigenschaften aufweisende  $(CF_3S)_3N$  färbt sich beim Bestrahlen mit UV-Licht gelb. ESR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Gelbfärbung vom  $(CF_3S)_2N$ -Radikal<sup>11)</sup> herrührt. Das ESR-Spektrum weist ein Triplett mit einer Aufspaltung von 12,4 Gauß auf. Schüttelt man die bestrahlte Probe mit einigen Tropfen Wasser, so verschwindet sowohl die gelbe Farbe als auch das ESR-Spektrum. Die evakuierte bestrahlte Probe zeigt eine weitere Aufspaltung in ein Triplett von Quintetts. Die Kopplungskonstante beträgt hierfür 1,85 Gauß.

Diese zusätzliche Aufspaltung kann nur durch magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Kernmomenten der sechs Fluoratome hervorgerufen werden. Das zu erwartende Heptett kann nicht beobachtet werden, da die beiden äußeren Linien infolge geringer

<sup>9)</sup> G. ZUMACH u. E. KÜHLE, *Angew. Chem.* **82**, 63 (1970); Sharples Chem. Inc., E. J. RITTER, U.S.P. 2466276 1946; C. A. **43**, 5038 (1949).

<sup>10)</sup> Die unbeständigen und in geringer Ausbeute anfallenden Verbindungen  $(CF_3SS)_nNH_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) sind lediglich durch IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren charakterisiert worden. Sie werden im präparativen Teil nicht aufgeführt.

<sup>11)</sup> E. BENSELER u. A. HAAS, *Chemiker-Ztg.* **95**, 757 (1971).

Intensität im Rauschpegel verschwinden. Bestrahltes  $(\text{CF}_2\text{ClS})_3\text{N}$  bzw.  $(\text{CFCl}_2\text{S})_3\text{N}$  zeigen ein Triplett von Quintetts bzw. ein Triplett von Triplets und bestätigen die angenommene Kopplung. Die Stickstoffkopplung beträgt auch in diesen beiden Fällen 12,4 Gauß und die Feinaufspaltung 1,85 Gauß. Eine Hyperfeinstruktur, hervorgerufen durch Kopplung mit  $^{35}\text{Cl}$  bzw.  $^{37}\text{Cl}$ , wird nicht beobachtet. Die Signale sind lediglich abgerundet und verbreitert.

Die  $g$ -Faktorbestimmung ergab für  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}\cdot$  einen Wert von 2,0039. Somit kann die Bildung von  $\text{R}_2\text{NO}\cdot$  bzw.  $\text{R}_2\text{NS}\cdot$  Radikalen, für die man  $g$ -Faktoren von 2,005–2,006<sup>12)</sup> bzw. 2,017<sup>13)</sup> beobachtet, ausgeschlossen werden.

Eine Addition des  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -Radikals an olefinische Doppelbindungen ist, wie Umsetzungen mit Cyclohexen und 1-Penten gezeigt haben, nicht möglich. Bestrahlt man Cyclohexen bzw.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  mit  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  so erhält man die Produkte 1,2- $(\text{CF}_3\text{S})_2$ -cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{10}$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Cyclohexan liefert unter denselben Bedingungen  $\text{CF}_3\text{SC}_6\text{H}_{11}$ <sup>14)</sup>, und Aromaten werden wie Bestrahlungen von  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  und Toluol gezeigt haben, nur in der Seitenkette substituiert, wobei  $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>15)</sup> entsteht.

Die Pyrolyse des über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrockneten, gaschromatographisch gereinigten  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  bei 320–340°C in einer evakuierten Strömungsapparatur aus Quarz liefert in geringer Ausbeute neben den bereits bekannten Verbindungen  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSSCF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SSSSCF}_3$ <sup>16)</sup> und  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ <sup>17)</sup> eine unbekannte Substanz der Summenformel  $(\text{CF}_3\text{SN})_2$ . Spektroskopische Untersuchungen, vor allem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren, zeigen, daß die Verbindung die Konstitution  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NCF}_3$  aufweist. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet man zwei eng beieinander liegende Singulets bei 49,4 und 50,6 ppm. Das Signal bei 49,4 ppm war gegenüber dem bei 50,6 ppm verbreitert. Diese Verbreiterung ist temperaturabhängig, denn bei 170°K hatten beide Peaks annähernd die gleiche Linienbreite. Temperaturerhöhung führte zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Absorption bei 49,4 ppm. Im Temperaturbereich 170–370°K betrug das Flächenverhältnis beider Signale 1:1. Diese Ergebnisse ließen vermuten, daß die Verbreiterung

<sup>12)</sup> K. SCHEFFLER u. H. B. STEGMANN, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

<sup>13)</sup> J. E. BENNET, H. SIEPER u. P. TAVS, Tetrahedron, **23**, 1697 (1967).

<sup>14)</sup> J. F. HARRIS Jr., J. org. Chemistry **31**, 931 (1966).

<sup>15)</sup> E. H. MAN, D. D. COFFMAN u. E. L. MUETTERTIES, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3575 (1959); K. PILGRAM u. D. D. PHILLIPS, J. org. Chemistry **30**, 2388 (1965).

<sup>16)</sup> R. N. HASZELDINE, u. I. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3219; W. J. MIDDLETON, E. G. HOWARD u. W. H. SHARKEY, J. org. Chemistry **30**, 1375 (1965).

<sup>17)</sup> A. HAAS u. P. SCHOTT, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

durch eine N–F-Kopplung bewirkt wurde. Durch Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Stickstoffs konnte bei 25°C eine Entkopplung und Ausbildung zweier annähernd gleicher Singulets erreicht werden. Diese Ergebnisse können nur mit der Konstitution  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NCF}_3$  in Einklang gebracht werden. Diese Verbindung ist mit der bereits früher beschriebenen

$\text{CF}_3\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{SCF}_3$  isomer<sup>11)</sup>. Überraschend reagiert  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

in n-Pentan bei 20°C unter Abspaltung von  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  zu  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  nach



### Beschreibung der Versuche

IR-Spektren fester Substanzen werden als KBr-Preßlinge, die der Flüssigkeiten als dünner kapillarer Film zwischen KBr-Platten und die der leichtflüchtigen Substanzen gasförmig in einer 10 cm langen Gasküvette mit einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrophotometer 125 aufgenommen. Sehr schwache Banden werden nicht aufgeführt.

<sup>19</sup>F-, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren werden mit einem Bruker HX-60 Spektrometer durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgen die <sup>19</sup>F-Messungen bei Raumtemperatur an den reinen Substanzen mit etwa 10%  $\text{C}_6\text{F}_6$  als innerem Standard. Die Werte der chemischen Verschiebung werden in ppm mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als Bezugssubstanz angegeben. Für <sup>1</sup>H-Untersuchungen dient  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (TMS) als innerer Standard.

<sup>31</sup>P-Messungen werden mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als Referenzsubstanz durchgeführt. Die chemische Verschiebung in ppm wurde auf den Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  umgerechnet.

Massenspektren sind mit einem Varian-MAT-CH7-Massenspektrometer aufgenommen worden. Die Messungen erfolgen bei einer Energie von 72 eV und einer Emission von 100  $\mu\text{A}$ . Unspezifische Bruchstücke wie  $\text{CF}_3^+$  (69),  $\text{SN}^+$  (46),  $\text{S}^+$  (32) werden nicht angegeben.

ESR-spektroskopische Untersuchungen werden mit einem Bruker-ESR-4185-Spektrometer mit einer Mikrowellenfrequenz von 9,5902 GHz und einer Leistung von 0 d.B. 100 mW durchgeführt. Für die Messungen ist der Resonator TE 102 verwendet worden. Die flüssigen Proben werden als kapillarer Film in einer abgeplatteten, evakuierbaren Quarzküvette gemessen.

Die gaschromatographischen Trennungen sind mit den Geräten F21 und F20H der Firma Perkin Elmer durchgeführt worden. Wärmeleitfähigkeitszellen dienen als Detektor. Als Träger wird Helium verwendet.

Tetrakis(trifluormethylmercapto)diaminosulfan. In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden bei –40°C zu dem Addukt  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  – hergestellt aus 13,5 g (62,5 mMol)  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und 6,4 g (64,5 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  – gelöst in 20 ml n-Pentan – innerhalb von 15 Min. 3,3 g (32 mMol) frisch über  $\text{PCl}_3$  destilliertes  $\text{SCl}_2$  getropft. Eine längere Zugabezeit erhöht den Anteil an Zersetzungsprodukten. Während der Reaktion verfärbt sich das Gemisch dunkelrot. Sofort nach Beendigung der Umsetzung wird das Gemisch mit Eiswasser ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und rasch destilliert. Das rote Rohprodukt wird zweimal über eine 10 cm lange Vigreuxkolonne fraktioniert. Das hochsiedende, gelbe  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NSN}(\text{SCF}_3)_2$  ist bei Raumtemperatur nur einige Zeit stabil. Ausbeute an Rohprodukt: 10,6 g (72% d. Th.). Sdp.<sub>0,2</sub>:

33–34°C,  $C_4F_{12}N_2S_5$  (464,36), ber. C 10,35 (gef. 10,18); F 49,10 (49,37); N 6,03 (6,30); S 34,53 (34,15)%.

IR (flüssig): 1291 (w), 1148 (vs), 1111 (vs), 828 (m), 775 (s), 754 (s), 561 (w), 513 (w), 474 (s)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = 52,3$ .

Massenspektrum:

m/e	464	266	248	234	216	147
Bruchstück	$M^+$	$CF_3S_4CF_3^+$	$(CF_3S)_2NS^+$	$CF_3S_3CF_3^+$	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SNS^+$
rel. Intensität	%	11,6	0,6	4,2	1,5	2,4
m/e	133	82	78			
Bruchstück	$CF_3SS^+$	$CF_2S^+$	$SnS^+$			
rel. Intensität	2,0	13,0	25,8			

Tetrakis(trifluormethylmercapto)diaminodisulfan. Zu dem aus 12,8 g (59 mMol)  $(CF_3S)_2NH$  und 6,0 g (59 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  hergestellten Addukt — gelöst in 25 ml n-Pentan — werden bei  $-60^\circ C$  unter Rühren 4,2 g (31 mMol)  $S_2Cl_2$  — gelöst in 30 ml n-Pentan — innerhalb von 15 Min. zugetropft. Das ausgefallene Hydrochlorid wird durch dreimaliges Ausschütteln mit  $H_2O$  entfernt. Die über  $Na_2SO_4$  getrocknete, organische Phase muß rasch aufgearbeitet werden, da sonst innerhalb kurzer Zeit Zersetzung der orange-farbenen Lösung unter Dunkelrotfärbung eintritt. Das durch mehrfache Destillation gereinigte Produkt ist nicht analysenrein und dunkelrot gefärbt. Nach Zugabe weniger Tropfen  $SO_2Cl_2$  hellt die Farbe unter Wärmeentwicklung auf. Eine erneute Destillation des so behandelten Rohproduktes führt zu einer analysenreinen, gelben Substanz, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Rotfärbung zersetzt. Ausbeute an Rohprodukt: 5,5 g (38% d. Th.). Sdp<sub>0,03</sub>: 46–47°C.

$C_4F_{12}N_2S_6$  (496,42), ber. C 9,68 (gef. 9,48); N 5,64 (5,90); S 38,75 (36,96).

IR (flüssig): 1172 (vs), 1150 (vs), 1109 (vs), 844 (m), 790 (s, br), 752 (s), 468 (s)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = 51,9$ .

Massenspektrum:

m/e	496	248	234	216	202	147
Bruchstück	$M^+$	$(CF_3S)_2NS^+$	$CF_3S_3CF_3^+$	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SSCF_3^+$	$CF_3SNS^+$
rel. Intensität	1,0	0,5	10,6	1,4	1,9	41,8
m/e	133	101	82	78		
Bruchstück	$CF_3SS^+$	$CF_3S^+$	$CF_2S^+$	$SNS^+$		
rel. Intensität	2,6	2,2	100	53,5		

Bis(trifluormethylmercapto)trifluormethylthiomercaptoamin. In einem 100 ml Zweihalskolben werden zu 15,4 g (48,5 mMol) auf  $-30^\circ C$  gekühltem, in 20 ml wasserfreien n-Pentan gelösten Addukt  $(CF_3S)_2NH \cdot N(C_2H_5)_3$  innerhalb von 2 Stunden 9,5 g (56,5 mMol) 95proz.  $CF_3SSCl$  — gelöst in 10 ml n-Pentan — hinzugegeben. Unter Ausscheidung von Triäthylammoniumchlorid tritt sofortige Reaktion ein, und die Suspension färbt sich mit zunehmender Reaktionsdauer gelb. Die entstandene Suspension wird nach beendeter Reaktion mit 30 ml  $H_2O$  ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert und das Destillat gaschromatographisch gereinigt. (20% DC-550 auf

Chromosorb A NAW 60/80 mesh, Säulentemperatur linear von 60–100°C mit 7,5°C/Min. ansteigend). Ausbeute an Rohprodukt: 9,2 g (53% d. Th.).

$C_3F_3NS_4$  (349,29) ber. C 10,32 (gef. 11,03); N 4,01 (4,33); S 36,72 (37,35)%.

IR (flüssig): 1301 (w), 1268 (m), 1173 (vs), 1148 (vs), 1112 (vs), 1092 (sh), 850 (s), 805 (s), 758 (s), 563 (w), 518 (m), 475 (s), 452 (m)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3SS) = 44,1$ ;  $\delta(CF_3SN) = 52,1$ .

Massenspektrum:

m/e	349	248	234	216	179	147	133
Bruchstück	$M^+$	$(CF_3S)_2NS^+$	$CF_3S_3CF_3^+$	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SSNS^+$	$CF_3SSN^+$	$CF_3SS_3^+$
rel. Intensität	—	13,2	8,4	100	1,0	33,6	6,1
m/e	101	82	78				
Bruchstück	$CF_3S^+$	$CF_2S^+$	$NSS^+$				
rel. Intensität	6,7	11,4	94,4				

Bis(trifluormethylmercapto)chlordifluormethylthiomercaptoamin.

Unter den bei der Darstellung von  $(CF_3S)_2NSSCF_3$  angegebenen Bedingungen werden zu dem Addukt, bestehend aus 2,7 g (12,5 mMol)  $(CF_3S)_2NH$  und 1,3 g (12,9 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  — gelöst in 20 ml n-Pentan —, 2,3 g (12,4 mMol) gaschromatographisch gereinigtes  $CF_2ClSSCl$  — gelöst in 20 ml n-Pentan — gegeben. Nach Abtrennung des  $(C_2H_5)_3NHCl$  wird das destillierte Rohprodukt gaschromatographisch auf Säulen mit DC-550 als stationäre Phase bei einem linearen Säulentemperaturanstieg von 80 auf 135°C (7,5°C/Min.) aufgetrennt.

Die reine Verbindung ist gelb gefärbt und bei Raumtemperatur stabil. Ausbeute: 2,60 g (57,5% d. Th.) Sdp.<sub>25</sub>: 78–79°C.

$C_3ClF_3NS_4$  (365,54): ber. C 9,86 (gef. 9,54); N 3,83 (3,62); S 35,02 (36,18)%.

IR (flüssig): 1300 (w), 1172 (vs), 1150 (vs), 1113 (vs), 1090 (sh), 892 (sh), 886 (vs), 870 (s), 855 (s), 800 (s), 758 (s), 663 (w), 641 (w), 568 (w), 520 (m), 477 (m), 452 (w)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = 51,8$ ,  $\delta(CF_2) = 30,2$ .

Massenspektrum:

m/e	365	266	264	252	250	248
Bruchstück	$M^+$	$M^+ - SCF_3$	$M^+ - SCF_3$	$CF_3SSSCF_2Cl^+$	$CF_3SSSCF_2Cl^+$	$(CF_3S)_2NS^+$
	$^{35}Cl$	$^{37}Cl$	$^{35}Cl$	$^{37}Cl$	$^{35}Cl$	
rel. Intensität	—	0,2	0,8	0,4	1,3	2,3
m/e	216	202	151	149	147	119
Bruchstück	$(CF_3S)_2N^+$	$(CF_3S)_2^+$	$CF_2ClS_2^+$	$CF_2ClS_2^+$	$CF_3SNS^+$	$CF_2ClS^+$
				$^{35}Cl$		$^{37}Cl$
						$^{35}Cl$
rel. Intensität	42,1	1,9	1,9	2,9	12,8	0,4
						1,5
m/e	101	82				
Bruchstück	$CF_3S^+$	$CF_2S^+$				
rel. Intensität	3,2	100				

Bis(trifluormethylmercapto)trichlormethylthiomercaptoamin. Dem Addukt aus 15,6 g (72 mMol)  $(CF_3S)_2NH$  und 7,6 g (75 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  — gelöst in 100 ml n-Pentan — werden bei –50°C 15,5 g (71 mMol)  $CCl_3SSCl$  in 50 ml n-Pentan hinzugefügt. Durch Behandlung mit Eiswasser wird das Hydrochlorid abgetrennt. Das lösungsmittelfreie Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Spaltrohrkolonne fraktioniert. Eine zusätzliche präparative gaschromatographische Reinigung ist wegen

des hohen Siedepunktes auch auf Säulenmaterialien, die sich für hochsiedende Substanzen eignen, nicht möglich. Ein analytisches GC (1% SE 52 auf Chromosorb G) des fraktionierten Produktes zeigt nur Spuren von Verunreinigungen.

Die reine Substanz ist eine dunkelgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei Zimmertemperatur stabil ist. Ausbeute an Rohprodukt: 15,2 g (54% d. Th.) Sdp.<sub>0,2</sub>: 38–40°C.

$C_3Cl_3F_6NS_4$  (398,65) ber. C 9,04 (gef. 8,55); Cl 26,68 (27,31); N 3,51 (3,21); S 32,17 (30,76)%.

IR (flüssig): 1170 (vs), 1147 (vs), 1105 (sh), 1106 (vs), 1090 (sh), 841 (m), 797 (s), 778 (s), 763 (s), 750 (s), 734 (s), 512 (w), 465 (m), 435 (w)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 51,9.

Massenspektrum:

m/e	216	147	123	121	119	117	116
Bruchstück	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SNS^+$	$CCl_3^+$	$CCl_3^+$	$CCl_3^+$	$CCl_3^+$	$CCl_2S^+$
			$3 \times ^{37}Cl$	$2 \times ^{37}Cl$	$1 \times ^{37}Cl$		$1 \times ^{37}Cl$
rel. Intensität	100	20,1	0,9	9,1	27,0	30,2	10,2
m/e	114	101	82	81	79	78	
Bruchstück	$CCl_2S^+$	$CF_3S^+$	$CF_2S^+$	$CClS^+$	$CClS^+$	$SNS^+$	
				$1 \times ^{37}Cl$			
rel. Intensität	10,5	5,2	21,5	16,9	49,4	65,0	

Bis(trifluormethylmercapto)fluorcarbonylmercaptoamin. In einem 250-ml-Zweihalskolben wird bei  $-60^\circ C$  zu einer Lösung von 5,2 g (45,5 mMol)  $FC(O)SCl$  — gelöst in 100 ml absolutem n-Pentan — das ebenfalls gekühlte Addukt aus 9,5 g (43,7 mMol)  $(CF_3S)_2NH$  und 4,45 g (44 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  — gelöst in 50 ml n-Pentan — vorsichtig hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt derart, daß keine Verfärbung der reinweißen Suspension eintritt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgenutscht, mit n-Pentan gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz gaschromatographisch aufgetrennt (20% DC-550 auf Chromosorb A NAW, 60–80 mesh; Säulentemperatur linear von 70 bis  $80^\circ C$  ( $5^\circ/Min.$ ) ansteigend).  $(CF_3S)_2NSC(O)F$  fällt als wasserklare, leicht bewegliche Substanz an, die sich bis  $100^\circ C$  nicht zersetzt. Ausbeute an Rohprodukt: 5,8 g (45% d. Th.) Sdp.<sub>0,2</sub>: 55–56°C.

$C_3F_7NOS_3$  (295,22) ber. C 12,21 (gef. 12,22); N 4,74 (4,59); S 32,58 (32,80)%.

IR (flüssig): 1818 (vs), 1391 (w), 1172 (vs), 1150 (vs), 1122 (sh), 1107 (vs), 1064 (vs) 1040 (vs), 850 (s), 752 (s), 741 (m), 629 (m), 560 (w), 532 (w), 500 (m), 468 (m)/cm.

$^{18}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 52,0 (d);  $J_{CF_3-CF(O)}$  = 0,9 Hz.

$\delta [FC(O)] = -23,9$  (nicht aufgelöstes Heptett, das als breites Singulett erscheint).

Massenspektrum:

m/e	295	216	194	147	125	101	82
Bruchstück	$M^+$	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SNSC(O)F^+$	$CF_3SNS^+$	$FC(O)SNS^+$	$CF_3S^+$	$CF_2S^+$
rel. Intensität	22,1	53,2	28,2	24,9	8,2	4,2	14,0
m/e	79	78					
Bruchstück	$FC(O)^+$	$SNS^+$					
rel. Intensität	2,7	100					

Bis(trifluormethylmercapto)chlorcarbonylmercaptoamin. In ein 50 ml fassendes Bombenrohr werden 3 g (10,2 mMol)  $(CF_3S)_2NSC(O)F$  und 0,45 g (3,84 mMol)  $BCl_3$  zusammen einkondensiert. Die abgeschmolzene Bombe erwärmt man über Nacht auf Raumtemperatur. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert sind,

bleibt ein Rückstand von 2,95 g. Das Rohprodukt wird an einer 15 cm langen Spaltrohrkolonne fraktioniert, wobei  $(CF_3S)_2NSC(O)Cl$  als eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Zersetzung gelb färbt, erhalten wird. Ausbeute: 2,95 g (95% d. Th.) Sdp.<sub>22</sub>: 61–62°C.

$C_3ClF_6NOS_3$  (311,68) ber. C 11,56 (gef. 11,73); N 4,49 (4,69); S 30,86 (30,52); Cl 11,37 (11,36)%.

IR (flüssig): 1778 (vs), 1392 (w), 1170 (vs), 1149 (vs), 1120 (vs), 1106 (vs), 847 (vs), 816 (vs), 752 (s), 592 (m), 469 (s)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 52,6.

Massenspektrum:

m/e	216	147	101	78
Bruchstück	$(CF_3S)_2N^+$	$CF_3SNS^+$	$CF_3S^+$	$SNS^+$
rel. Intensität	18,4	8,7	3,8	84,7

Bis(trifluormethylmercapto)bromcarbonylmercaptoamin. Analog zur Darstellung von  $(CF_3S)_2NSC(O)Cl$  werden 3 g (10,2 mMol)  $(CF_3S)_2NSC(O)Br$  und 0,95 g (3,8 mMol)  $BBr_3$  zusammenkondensiert. Nach der Abtrennung von  $BF_3$  verbleiben 3,65 g, die destillativ in unumgesetztes  $BBr_3$  und 3,0 g  $(CF_3S)_2NSC(O)Br$  aufgetrennt werden können. Die Substanz ist thermisch relativ instabil und zersetzt sich teilweise unter Bildung flüchtiger Produkte während der Destillation sowie bei längerem Stehenlassen unter Braunfärbung. Außerdem ist sie hydrolyseempfindlich. Ausbeute: 3,0 g (82% d. Th.) Sdp.<sub>3</sub>: 49–50°C.

$C_3BrF_6NOS_3$  (356,13) ber. C 10,12 (gef. 10,21); N 3,93 (3,87); S 26,89 (26,35)%.

IR (flüssig): 3210 (m), 2280 (w), 1761 (vs), 1169 (w), 1168 (vs), 1164 (vs), 1115 (vs), 898 (m), 840 (vs), 825 (sh), 775 (vs), 753 (s), 580 (m), 569 (m), 540 (m), 516 (m), 472 (s)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 52,4.

Bis(trifluormethylmercapto)methoxycarbonylmercaptoamin. a) durch Umsetzung von  $(CF_3S)_2NSC(O)Cl$  mit  $CH_3OH$ . Bei Raumtemperatur tropft man zu 2 g (6,4 mMol)  $(CF_3S)_2NSC(O)Cl$  – gelöst in 20 ml n-Pentan – unter intensivem Rühren 0,2 g (6,2 mMol)  $CH_3OH$  und 10 ml n-Pentan hinzu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rückfluß, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel ab und fraktioniert  $(CF_3S)_2NSC(O)OCH_3$  über eine 10 cm lange Vigreuxkolonne. Die bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbare Verbindung fällt als hochsiedende, farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch an. Ausbeute: 1,2g (63% d. Th.) Sdp.<sub>2</sub>: 34–35°C.

b) durch Umsetzung von  $CH_3OC(O)SCL$  mit  $HN(SCF_3)_2$ . Zu einer auf  $-20^\circ C$  gekühlte Lösung von 8 g (37 mMol)  $(CF_3S)_2NH$  und 3,6 g (35 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  – gelöst in 40 ml n-Pentan – gibt man unter Rühren 1,2 g (37 mMol)  $CH_3OC(O)SCL$  – gelöst in 20 ml n-Pentan – innerhalb von 30 Min. zu. Nach Abfiltration des Feststoffes und anschließender Fraktionierung erhält man  $(CF_3S)_2NSC(O)OCH_3$  in 79% Ausbeute. Die nach beiden Methoden hergestellten Substanzen sind in ihren spektroskopischen und analytischen Daten identisch.

$C_4F_6H_3NO_2S_3$  (307,26) ber. C 15,64 (gef. 16,36); H 0,98 (1,07); N 4,56 (4,94); S 31,31 (30,62)%.

IR (flüssig): 2958 (m), 1738 (vs), 1455 (w), 1445 (sh), 1429 (s), 1335 (w), 1330 (sh), 1161 (vs), 1145 (sh), 1118 (vs), 1105 (vs), 950 (w), 850 (m), 838 (sh), 812 (m), 753 (s), 665 (m), 557 (w), 526 (w), 499 (w), 469 (m)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 52,7.

$^1H$ -NMR:  $\delta$  ( $CH_3$ ) = 3,7.

## Massenspektrum:

m/e	307	216	206	147	82	78	59
Bruchstück	M <sup>+</sup>	(CF <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> OC(O)SNSCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SNS <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	SNS <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> OC(O) <sup>+</sup>
rel. Intensität	4,3	4,6	2,1	14,2	13,9	69,8	100

Bis(trifluormethylmercapto)diäthylamincarbonylmercaptoamin. Zu einer Lösung von 4,5 g (14,5 mMol) (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NSC(O)Cl in 30 ml n-Pentan werden bei 0°C unter Rühren 2,1 g (28,8 mMol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH — gelöst in 20 ml n-Pentan — getropft. Das ausfallende Hydrochlorid wird nach Beendigung der Reaktion abfiltriert. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Flüssigkeit besteht aus zwei hochsiedenden Komponenten, die erst durch mehrfache Fraktionierung über eine 15 cm lange Spaltrohrkolonne getrennt werden können. Neben (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NSC(O)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Fraktion (II)) erhält man noch geringe Mengen einer ebenfalls farblosen Substanz, deren IR-Spektrum und Siedepunkt eindeutig mit den in der Literatur angegebenen Werten für das (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC(O).SN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> übereinstimmen<sup>9</sup>). Die Substanz ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar ist. Ausbeute (nach Fraktionierung): 1,7 g (34% d. Th.) Sdp<sub>0,01</sub>: 86–88°C.

C<sub>7</sub>F<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub> (348,47) ber. C 24,19 (gef. 25,36); H 2,87 (3,34); N 4,02 (4,22)%.  
 IR (flüssig): 2979 (s), 2940 (m), 2876 (m), 1679 (vs), 1651 (vs), 1465 (s), 1448 (sh), 1415 (s), 1387 (s), 1368 (s), 1350 (m), 1312 (s), 1253 (s), 1221 (s), 1164 (vs), 1136 (vs), 1108 (vs), 1074 (sh), 1033 (m), 942 (w), 912 (w), 857 (s), 843 (sh), 785 (m), 758 (m), 667 (s), 660 (s), 535 (w), 500 (w), 471 (m)/cm.

<sup>19</sup>F-NMR: δ (CF<sub>3</sub>) = 51,8.

Trichlormethylthiomercaptoamin. Zu 4,36 g (20 mMol) CCl<sub>3</sub>SSCl — gelöst in 15 ml n-Pentan — werden 0,68 g (40 mMol) NH<sub>3</sub> bei –196°C kondensiert. Man schüttelt das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei –80 bis –60°C und entfernt überschüssiges NH<sub>3</sub> und Lösungsmittel im Vakuum bei –30°C. Der Rückstand wird mit n-Pentan extrahiert, wobei CCl<sub>3</sub>SSNH<sub>2</sub> in Lösung geht und NH<sub>4</sub>Cl ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat kristallisiert bei –80°C das Produkt aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man einen Feststoff, der bei 0°C zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, bei Raumtemperatur noch ziemlich viskos ist und sich an offener Luft schon bald unter Abscheidung von ölig-harzigen Produkten zersetzt.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NS<sub>2</sub> (198,52) ber. C 6,05 (gef. 6,34); H 1,02 (1,26); Cl 53,58 (53,71); N 7,06 (6,94); S 32,30 (32,66)%.  
 IR (flüssig): 3405 (m), 3310 (m), 3113 (w, br), 3035 (w), 1550 (m), 1535 (sh), 1398 (m), 815 (sh), 777 (vs), 740 (vs), 565 (m, br), 470 (m), 455 (sh), 435 (sh)/cm.

<sup>1</sup>H-NMR: δ (NH) = 3,6 (br).

## Massenspektrum:

m/e	199	197	166	164	162	121	119	117	
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> –Cl	M <sup>+</sup> –Cl	M <sup>+</sup> –Cl	CCl <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
	1 × <sup>37</sup> Cl		2 × <sup>37</sup> Cl	1 × <sup>37</sup> Cl		2 × <sup>37</sup> Cl	1 × <sup>37</sup> Cl		
rel. Intensität	1,6	1,7	0,9	2,7	3,9	2,5	7,9	9,0	
m/e	116	114	82	81	80	79	76	48	47
Bruchstück	CCl <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>37</sup> ClS <sup>+</sup>	S–S	S–S	CSS <sup>+</sup>	SNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	SNH <sup>+</sup>
	1 × <sup>37</sup> Cl				NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>			
					+	+			
rel. Intensität	18,0	25,0	10,9	34,9	68,0	100,0	11,7	23,9	14,5

Bis(trichlormethylthiomercapto)amin. Wie bereits angegeben werden 4,36 g (20 mMol)  $CCl_3SSCl$  mit 0,51 g (30 mMol)  $NH_3$  umgesetzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Pentan bei tiefer Temperatur erhält man  $(CCl_3SS)_2NH$  als einen Feststoff, der beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, die innerhalb einer Minute zu einer zitronengelben kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von  $35^\circ C$  erstarrt.

$C_2HCl_6NS_4$  (380,01) ber. C 6,32 (gef. 6,40); H 0,27 (0,31); Cl 55,98 (56,19); N 3,69 (3,51); S 33,75 (33,68)%.  
 IR (KBr-Preßling): 3325 (m), 2330 (w, br), 810 (s), 777 (vs), 744 (vs), 737 (sh), 693 (sh), 486 (w, br), 432 (w)/cm.

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (NH): 5,6 (br, 30 Hz).

Massenspektrum:

m/e	377	342	260	228	196		
Bruchstück	$M^+$	$M^+ - Cl$	$SS^+$	$S^+$	$CCl_3SSNH^+$		
		$CCl_3SSNH$	$CCl_3SSNH$				
rel. Intensität	5,2	3,3	23,0	11,1	7,4		
m/e	181	146	121	119	117	116	114
Bruchstück	$CCl_3SS^+$	$CCl_2SS^+$	$CCl_2^+$	$CCl_2^+$	$CCl_3^+$	$CCl_2S^+$	$CCl_2S^+$
	1,4	73,7	$2 \times ^{37}Cl$	$1 \times ^{37}Cl$		$1 \times ^{37}Cl$	
rel. Intensität	20,5	67,6	71,1	32,2	53,9		
m/e	82	81	79	78	76		
Bruchstück	$CCl_2^+$	$C^{37}ClS$	S-S, $CClS^+$	S-S	$CSS^+$		
		$CCl^{34}S$	NH	N			
		+	+	+			
rel. Intensität	11,3	33,5	100,0	19,4	9,4		

Trifluormethylmercaptotrichlormethylthiomercaptoamin. Zu dem Gemisch aus 1,17 g (10 mMol)  $CF_3SNH_2$  und 0,79 g (10 mMol) Pyridin — gelöst in 30 ml n-Pentan — werden bei  $-30^\circ C$  2,18 g (10 mMol)  $CCl_3SSCl$  getropft. Das ausfallende Hydrochlorid wird abgesaugt. Nach Entfernung des Lösungsmittel wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält  $CF_3S(CCl_3SS)NH$  als gelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sdp.  $45^\circ C$ . Die bei der Rohdestillation des  $CF_3S(CCl_3SS)NH$  anfallende, höher-siedende Fraktion wird aus n-Pentan bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Chemische Analyse, Massenspektrum, IR-Spektrum und Schmelzpunkt des gelben Feststoffs stimmen mit den Literaturdaten für das  $CCl_3SSSSCCl_3$  überein<sup>6)</sup>. Die Rohausbeute beträgt 13%. Bei Verwendung von Triäthylamin als HCl-Fänger entstehen zusätzlich mehrere Produkte, die destillativ nicht zu trennen sind.

$C_2HCl_5F_3NS_3$  (298,58) ber. C 8,05 (gef. 8,14), H 0,34 (0,42), Cl 35,62 (35,91), N 4,69 (4,46), S 32,22 (32,68)%.  
 IR (flüssig): 3355 (s), 1308 (w), 1290 (sh), 1215 (sh), 1168 (vs), 1146 (vs), 1115 (vs), 1090 (sh), 848 (s), 786 (vs), 750 (vs), 558 (w), 542 (w), 496 (m), 470 (m, br)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3SN$ ) = 53,2 (d);  $J_{H-F}$  = 0,66 Hz.

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (NH) = 5,1 (br, 70 Hz).

Massenspektrum:							
m/e	301	299	297	266	264	262	182 H
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -Cl	M <sup>+</sup> -Cl	M <sup>+</sup> -Cl	CF <sub>3</sub> SNSS <sup>+</sup>
	2 × <sup>37</sup> Cl	1 × <sup>37</sup> Cl		2 × <sup>37</sup> Cl	1 × <sup>37</sup> Cl		1 × <sup>34</sup> S
rel. Intensität	2,3	5,5	6,3	0,9	5,1	7,0	10,4
m/e	180 H	148 H	123	121	119	117	116 H
Bruchstück	CF <sub>3</sub> SN-SS <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SN-S <sup>+</sup>	CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SN <sup>+</sup>
			3 × <sup>37</sup> Cl	2 × <sup>37</sup> Cl	1 × <sup>37</sup> Cl		
rel. Intensität	78,9	28,3	2,4	25,6	73,6	88,9	29,9
m/e	96	82	81	79	78	63	
Bruchstück	CF <sub>2</sub> SN <sup>+</sup>	CF <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	C <sup>37</sup> ClS <sup>+</sup>	S-S, CClS	SNS <sup>+</sup>	FCS <sup>+</sup>	
			CCl <sup>34</sup> S <sup>+</sup>	NH <sup>+</sup>			
rel. Intensität	5,6	16,4	31,8	91,3	9,2	6,1	

Trifluormethylmercapto-trifluormethylthiomercaptoamin. Unter den bereits angegebenen Bedingungen werden 1,17 g (10 mMol) CF<sub>3</sub>SNH<sub>2</sub>, 0,79 g (10 mMol) Pyridin und 1,69 g (10 mMol) CF<sub>3</sub>SSCl umgesetzt. Nach der Destillation erhält man 0,36 g CF<sub>3</sub>S(CF<sub>3</sub>SS)NH (14,5%). Die gelbe Flüssigkeit ist stark tränenreizend. Sdp.<sub>25</sub>: 41°C.

C<sub>2</sub>HF<sub>6</sub>NS<sub>3</sub> (249,22) ber. H 0,40 (gef. 0,66); N 5,62 (5,02); S 38,60 (37,32)%.

IR (flüssig): 3380 (m), 1310 (w), 1290 (w), 1168 (vs), 1148 (vs), 1116 (vs), 1102 (vs), 846 (m), 749 (s), 492 (w), 450 (w), 420 (sh), 415 (sh)/cm.

<sup>19</sup>F-NMR: δ (CF<sub>3</sub>SN) = 52,9; δ (CF<sub>3</sub>SS) = 45,0.

<sup>1</sup>H-NMR: δ (NH) = 4,85 (br, 70 Hz).

Massenspektrum:							
m/e	251	250	249	180	148	133	116
				SS <sup>+</sup>	S <sup>+</sup>		
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SNH	CF <sub>3</sub> SNHCF <sub>3</sub> SS <sup>+</sup>		CF <sub>3</sub> SNH <sup>+</sup>
	1 × <sup>34</sup> S	1 × <sup>33</sup> S					
rel. Intensität	13,4	4,7	98,5	11,7	23,9	9,3	100,0
m/e	96	82	79	78			
Bruchstück	CF <sub>2</sub> SN <sup>+</sup>	CF <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	S-S	S-S			
			NH <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>			
rel. Intensität	7,3	82,7	2,8	5,7			

Trifluormethylmercaptofluorcarbonylmercaptoamin. Eine auf -40°C abgekühlte Lösung aus 5 g (42,5 mMol) CF<sub>3</sub>SNH<sub>2</sub> und 3,3 g (42 mMol) Pyridin in 50 ml n-Pentan wird bei -70°C zu 4,7 g (41 mMol) vorgelegtem FC(O)SCL - gelöst in 50 ml n-Pentan - getropft. Trotz äußerst vorsichtigen Zutropfens bei -60°C kann eine Dunkel-färbung des Reaktionsgemisches nicht verhindert werden. Nach Beendigung der Zugabe werden das ausgefallene Hydrochlorid (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · HCl) sowie entstandene Zersetzungsprodukte abfiltriert. Aus dem dunkel gefärbten Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch anschließende fraktionierte Destillation des Rückstands kann CF<sub>3</sub>SNHSC(O)F als wasserklare Flüssigkeit isoliert werden. Sie ist bei Raumtemperatur

nicht unbegrenzt haltbar. Ausbeute: 1,68 g (21% d. Th.), Sdp.<sub>40</sub>: 45–46°C (leichte Zersetzung).

$C_2F_4HNOS_2$  (195,16) ber. C 12,31 (gef. 12,99); H 0,52 (0,34); N 7,18 (6,44); S 32,86 (33,80)%.

IR (flüssig): 3365 (m), 1818 (vs), 1305 (w), 1184 (vs), 1167 (vs), 1135 (vs), 1089 (vs), 1051 (vs), 868 (s), 759 (s), 752 (s), 712 (w), 635 (s), 520 (m), 470 (m), 420 (m)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  (FCO) = -24,8 (br);  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 53,8 (br).

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (NH) = 5,02 (br, 35 Hz).

Massenspektrum:

m/e	195	116	101	94	79
Bruchstück	$M^+$	$CF_3SNH^+$	$CF_3S^+$	$FCOSNH^+$	$S_2NH^+$
rel. Intensität	—	0,4	12,4	1,2	8,0

UV-Bestrahlung von  $(CF_3S)_3N$  in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen. Jeweils 5 g (15,8 mMol)  $(CF_3S)_3N$  werden mit 80 mMol (6,55 g Cyclohexen, 5,69 g 1-Penten, 6,75 g Cyclohexan, 7,35 g Toluol) 24 Stunden lang in einem Quarzgefäß bestrahlt. Die präparative, gaschromatographische Auftrennung liefert im Falle der Alkene erstmals die disubstituierten Derivate.

a) 0,16 g 1,2-Bis(trifluormethylmercapto)cyclohexan

$C_8F_6H_{10}S_2$  (284,27) ber. C 33,80 (gef. 33,64); H 3,52 (3,46); S 22,82 (23,47).

IR (flüssig): 2950 (m), 2912 (m), 1492 (m), 1169 (vs), 1124 (vs), 1110 (sh), 1068 (m), 1040 (w), 1008 (m), 988 (w), 909 (w), 833 (w), 758 (m), 727 (w), 715 (w), 620 (w), 480 (w), 456 (w)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 40,6.

Massenspektrum:

m/e	284	215	183	113	82	81
Bruchstück	$M^+$	$M^+ - CF_3$	$M^+ - SCF_3$	$C_6H_9S^+$	$CF_2S^+$	$C_6H_9^+$
rel. Intensität	10,8	2,7	14,1	3,6	9,5	100

b) 0,15 g 1,2-Bis(trifluormethylmercapto)pentan

$C_7F_6H_{10}S_2$  (272,26) ber. C 31,62 (gef. 31,80); H 3,68 (3,90); S 23,47 (22,98)%.

IR (flüssig): 2970 (s), 2941 (s), 2880 (m), 1472 (s), 1445 (sh), 1428 (m), 1390 (m), 1315 (m), 1302 (sh), 1255 (m), 1176 (vs), 1133 (vs), 1112 (vs), 988 (w), 965 (w), 912 (w), 886 (w), 818 (w), 810 (sh), 758 (s), 725 (m), 675 (w), 543 (w), 495 (w), 463 (w)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3$ ) = 40,0; 41,5.

Mit Cyclohexan und Toluol erhält man monosubstituierte Produkte in geringen Mengen, die auch schon nach anderen Methoden in besseren Ausbeuten gewonnen wurden<sup>13)14)</sup>.

Pyrolyse von  $(CF_3S)_3N$  im beheizten Rohr. 9,5 g (30 mMol) über  $P_4O_{10}$  getrocknetes  $(CF_3S)_3N$  werden durch ein evakuiertes, 80 cm langes Quarzrohr, das auf 340°C erwärmt wird, geleitet. Man fängt die entstehenden Produkte in zwei auf -196°C gekühlten Fallen auf. Als neue Verbindung kann  $CF_3SN=S=NCF_3$  (0,14 g) gaschromatographisch isoliert werden.

$C_2F_6N_2S_2$  (230,16) ber. C 10,44 (gef. 10,49); N 12,17 (12,10); S 27,86 (28,19)%.

IR (gasförmig, 13 Torr): 2082 (w), 1365 (w), 1269 (vs), 1193 (vs), 1165 (sh), 1152 (sh), 1129 (vs), 1109 (vs), 1021 (s), 879 (w), 812 (s), 762 (vs), 702 (vs), 567 (m), 495 (m), 478 (m)/cm.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $NCF_3$ ) = 49,4 (br);  $\delta$  ( $NSCF_3$ ) = 50,6.

## Massenspektrum:

m/e	230	211	161	147	115	101	96	82	78
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -F	CF <sub>3</sub> SNSN <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SNS <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SN <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	CF <sub>2</sub> SN <sup>+</sup>	CF <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	SNS <sup>+</sup>
rel. Intensität	50,15	7,61	79,63	1,01	27,37	4,44	11,4	6,66	42,25

Triphenylphosphin-trifluormethylmercaptoimin. In einem 100 ml Zweihalskolben werden 5 g (13,4 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P in 30 ml n-Hexan gelöst. Unter kräftigem Rühren werden innerhalb von 30 Min. 4,5 g (14,2 mMol) (CF<sub>3</sub>S)<sub>3</sub>N — gelöst in 20 ml n-Hexan — hinzugegropft. Das Amin wird in geringem Überschuß zugegeben, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Es fällt ein weißer kristalliner Feststoff aus, der auf einer Glasfritte abgesaugt, mit n-Hexan gewaschen und anschließend bei 90°C getrocknet wird. Schmp. 134,5°C, Ausbeute 4,5 g (88,5% d. Th.).

C<sub>19</sub>F<sub>3</sub>H<sub>15</sub>NPS (377,28) ber. C 61,16 (gef. 61,01); H 3,99 (4,03); N 3,73 (3,84)%.

IR (KBr-Preßl.); 3057 (w), 1581 (w), 1476 (m), 1434 (s), 1428 (s), 1308 (m), 1210 (w), 1185 (m), 1178 (m), 1159 (m), 1133 (vs), 1122 (vs), 1109 (vs), 1097 (vs), 1086 (vs), 1069 (sh), 1033 (vs), 1019 (vs), 992 (s), 978 (m), 965 (m), 926 (w), 918 (w), 844 (w), 858 (s), 745 (s), 718 (vs), 695 (s), 689 (s), 660 (m), 711 (w), 550 (m), 540 (vs), 520 (vs), 500 (s), 467 (m), 450 (m), 440 (w)/cm.

<sup>31</sup>P-NMR: δ (P) = -27,6.

<sup>19</sup>F-NMR: δ (CF<sub>3</sub>) = 53,9 (d) (J<sub>F-P</sub> = 2,6 Hz).

## Massenspektrum:

m/e	377	358	308	276	262
Bruchstück	M <sup>+</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNSCF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNS <sup>+</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PN <sup>+</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup>
rel. Intensität	14,6	2,8	5,2	3,4	100

m/e	183	101	82	77
Bruchstück	CF <sub>3</sub> SSCF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	CF <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
rel. Intensität	7,4	12,6	9,8	6,8

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. MARSMANN, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhruniversität Bochum, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. Herrn Dr. D. MÜLLER, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum, danken wir für die Durchführung der Massenspektren. Den Herren Dr. SCHMALBEIN und Dr. A. WITTE danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1973.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Dr. A. HAAS, Dr. J. HELMBRECHT und E. WITKE, Lehrstuhl f., Anorg. Chemie II d. Univ. Bochum, BRD-463 Bochum-Querenburg, Postfach 2148