

ALOIS HAAS und DONG YOUNG OH

## Darstellung und Eigenschaften von Tris-trichlormethylsulfenyl-isocyanurat

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 26. April 1965)

Die Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit  $\text{AgOCN}$  bzw. mit  $\text{Pb(OCN)}_2$  in Benzol oder Acetonitril liefert  $(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$ . Die Hydrolyse dieses Trimeren führt nahezu quantitativ zu Cyanursäure, Schwefel, Kohlendioxid und Chlorwasserstoff. Die hieraus erschlossene Struktur eines Tris-trichlormethylsulfenylisocyanurats steht im Einklang mit dem IR-Spektrum. — Mit Kaliumselocyanat reagiert Perchlormethylmercaptan in Benzol zu  $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$ ,  $\text{Se(SeCN)}_2$  und  $\text{Se(CN)}_2$ .

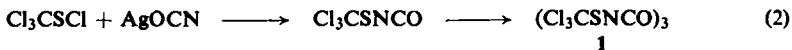
Trifluormethylsulfenylchlorid reagiert mit Silberpseudohalogeniden<sup>1)</sup> gemäß (1):



Es erschien wünschenswert, auch Perchlormethylmercaptan in diese Untersuchungen einzubeziehen, da vor allem  $\text{Cl}_3\text{CSNCO}$  als Ausgangsmaterial zur Synthese von  $\text{Cl}_3\text{CS}$ -Derivaten geeignet erschien.

Die Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{CSCN}$  war durch Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  mit Kaliumcyanid in Chloroform<sup>2)</sup>, Äther<sup>3)</sup> und Essigsäure<sup>4)</sup> gelungen. Fluorsubstituierte Perchlormethylthiocyanate hatten *Yarovenko*, *Motorny* und *Kirenskaya*<sup>5)</sup> aus  $\text{FCl}_2\text{CSCl}$  bzw.  $\text{F}_2\text{ClCSCl}$  und Kaliumcyanid in einem Wasser/Äther-Gemisch erhalten. *Sennig*<sup>6)</sup> stellte aus  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  und Kaliumthiocyanat in Benzol  $\text{Cl}_3\text{CSSCN}$  dar.

Setzt man Perchlormethylmercaptan mit Silbercyanat in siedendem Benzol um, so führt die Reaktion nicht zu dem gewünschten  $\text{Cl}_3\text{CSNCO}$ , sondern es erfolgt sofort Trimerisierung des primär entstandenen Monomeren zu Tris-trichlormethylsulfenylisocyanurat (1):



Versuche, durch Anwendung anderer Lösungsmittel bzw. Cyanate die Umsetzung bei niedrigerer Reaktionstemperatur auszuführen und damit die Trimerenbildung zu vermeiden, zeigen, daß die Reaktion in Acetonitril bei 20° innerhalb von 5 Stdn. zwar

<sup>1)</sup> H. J. Emeléus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] 1963, 1272.

<sup>2)</sup> H. Brinzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K. E. Kling, Chem. Ber. 83, 87 (1950).

<sup>3)</sup> K. A. Petrov und A. A. Neimysheva, Zhur. Obshchei Khim. 29, 2165 (1959), C. A. 54, 10912.

<sup>4)</sup> J. F. Olin, Amer. Pat. 2650240, C. A. 48, 8819.

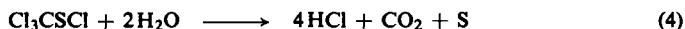
<sup>5)</sup> N. N. Jarovenko, S. P. Motorny und L. I. Kirenskaya, Zhur. Obshchei Khim. 29, 3789 (1959), C. A. 54, 19479.

<sup>6)</sup> A. Sennig, Acta chem. scand. 17, 272 (1963).

quantitativ abläuft, doch konnte auch dann nur das Trimere **1** isoliert werden. Die Hydrolyse von **1** bei 100° im Bombenrohr mit Wasser liefert Cyanursäure, Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Schwefel gemäß (3)



und beweist, daß **1** die Struktur eines Tris-trichlormethylsulfenyl-isocyanurats hat. In Analogie zu der Hydrolyse der  $\text{Cl}_3\text{CS}$ -Gruppe von **1** reagiert auch Perchlormethylmercaptan<sup>7)</sup> mit Wasser nach (4).



Außer den bereits genannten Produkten entstehen noch geringe Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (<5%), die vermuten lassen, daß neben (3) noch eine Nebenreaktion abläuft.

Die aus der Hydrolyse folgende Struktur von **1** wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Man kann die Schwingungen des Trimeren **1** formal aufteilen in die des  $(-\text{N}-\text{C}=\text{O})_3$ -Ringsystems und die der angegliederten  $-\text{S}-\text{CCl}_3$ -Gruppen. Eine Zuordnung der intensivsten Banden kann durch Vergleich mit der für Cyanursäure angegebenen Totalzuordnung und mit den Banden des strukturgleichen  $(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$ <sup>11)</sup> vorgenommen werden. Die IR-Absorptionsbanden der  $\text{F}_3\text{CS}$ -Gruppe sind von *Nabi* und *Sheppard*<sup>8)</sup> ermittelt und zugeordnet worden, sie liegen für  $(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$  bei 1199, 1159, 1130, 1098 ( $\nu\text{C}-\text{F}$ ), 744 ( $\delta\text{F}_3\text{CS}$ ), 568 ( $\delta_{\text{asym. C}-\text{F}_3$ ) und 468, 477/cm ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ).

Analog lassen sich die Absorptionen des Trimeren **1** bei 822, 783, 765 ( $\nu\text{C}-\text{Cl}$ ) und 460, 445/cm ( $\delta\text{Cl}_3\text{CS}$ ) nach *Ketelaar* und *Vedder*<sup>9)</sup> dem  $\text{Cl}_3\text{CS}$ -Rest zuordnen. Die aus beiden Spektren verbleibenden, starken Absorptionen sind Cyanursäureskelettschwingungen zuzuschreiben, da Kopplungen mit den Seitengruppen über die Brückenatome infolge der relativ hohen Masse des Schwefels unwahrscheinlich sind. Die nachfolgende Tabelle gibt die beobachteten Banden im Vergleich mit den für das  $(-\text{N}-\text{C}=\text{O})_3$ -Skelett der Cyanursäure getroffenen Zuordnungen von *Newman* und *Badger*<sup>10)</sup> wieder.

IR-Banden von  $(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$  und **1** im Vergleich mit den für das  $(-\text{N}-\text{C}=\text{O})_3$ -Skelett der Cyanursäure getroffenen Zuordnungen von *Newman* und *Badger*<sup>10)</sup>

$(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$	$(\text{Cl}_3\text{CSNCO})_3$	$(\text{HNCO})_3$	
n. b.	1793 (m)	1800 (mst)	$\nu_{\text{sym. C}=\text{O}}$
1744 (st)	1741 (st)	1710 (sst)	$\nu\text{C}=\text{O}$ entartet
1334 } (st)	1298 (st)	1470 (st)	} $\nu\text{Ring}$
1323 }			
n. b.	n. b.	1065 (mst)	
737 (s)	730 (st)	765 (s)	$\delta\text{C}=\text{O}$ nicht eben
400 (st)?	408 (st)?	540 (sst)	$\delta\text{C}=\text{O}$ eben

Die in der Cyanursäure bei 1470/cm auftretende Ringvalenzschwingung erscheint in den Spektren von  $(\text{F}_3\text{CSNCO})_3$  und **1** bei 1334, 1323 bzw. 1298/cm. Die Verschie-

<sup>7)</sup> H. Böhme und E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 483 (1943).

<sup>8)</sup> S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

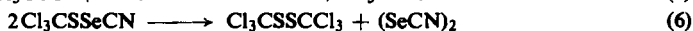
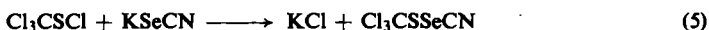
<sup>9)</sup> J. A. A. Ketelaar und W. Vedder, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1482 (1955).

<sup>10)</sup> R. Newman und R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3545 (1952).

bung nach niedrigerer Wellenzahl bei 1 wird wohl durch die hohe Masse der Seiten-  
gruppe gegenüber dem Wasserstoff der Cyanursäure verursacht.

Die zweite Absorptionsbande des Ringes, die bei  $(\text{HNCO})_3$  bei 1065 und 1050/cm auftritt, wurde in den hier untersuchten Substanzen nicht beobachtet. Im Bereich 1100–900/cm traten keine Absorptionen auf, die einer solchen Schwingung hätten zugeordnet werden können. Die beobachteten Carbonylfrequenzen stehen in enger Analogie zu denen der Cyanursäure.

Setzt man Perchlormethylmercaptan mit  $\text{AgSeCN}$  ohne Lösungsmittel um, so reagieren beide Stoffe spontan unter starker Wärmeentwicklung. Auch in benzolischer Lösung verläuft die Reaktion stark exotherm. Unter milden Reaktionsbedingungen setzt sich dagegen innerhalb von zwei Tagen bei 20° Kaliumselenocyanat mit  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  in absol. Benzol quantitativ um. Aus dem Reaktionsgemisch war jedoch kein  $\text{Cl}_3\text{CSSeCN}$  zu isolieren, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte  $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$ ,  $\text{Se}(\text{SeCN})_2$  und  $\text{Se}(\text{CN})_2$ . Demnach dürfte das nach (5) gebildete Trichlormethylsulfenylselenocyanat bei Raumtemperatur unbeständig sein und gemäß (6) zunächst in  $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$  und  $(\text{SeCN})_2$  zerfallen. Das primär entstandene Diselenorhodan<sup>11)</sup> disproportioniert weiter nach (7).



Die Umsetzungen von Perchlormethylmercaptan mit  $\text{AgOCN}$  bzw.  $\text{AgSeCN}$  haben gezeigt, daß die Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{CSNCO}$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{CSSeCN}$  zum Unterschied zu den entsprechenden  $\text{F}_3\text{CS}$ -Derivaten<sup>1)</sup> wesentlich unbeständiger sind. Nur im Falle des  $\text{Cl}_3\text{CSNCO}$  konnte das Trimere isoliert werden.

Herrn Prof. Dr. O. Glemser möchten wir für seine Unterstützung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung, den Farbfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien. Herrn Prof. W. Lüttke danken wir für wertvolle Diskussionen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das IR-Spektrum der festen Substanz 1 wurde als Nujol- bzw. Hostaflonölpaste mit einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrophotometer 125 im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen<sup>12)</sup>.

Tris-trichlormethylsulfenyl-isocyanurat (1):  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$  wird mit  $\text{AgOCN}$  im Molverhältnis 1 : 1 in absol. Benzol bei 80° unter ständigem Rühren innerhalb von 8–10 Stdn. umgesetzt. Das entstandene  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert und das bräunlichrote Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß eingeeengt. Es flockt zunächst eine geringe Menge einer amorph aussehenden, gelben Substanz aus, die abfiltriert und verworfen wird. (Eine in diesem Filtrat gelegentlich auftretende Trübung kann durch Zugabe einiger Tropfen absol. Äthers behoben werden.) Während des Erkaltes kristallisiert 1 in langen, farblosen Nadeln. Ausb. 90.0%. Schmp. 185° (aus Benzol). 1 läßt sich bei 160° i. Vak. unzersetzt sublimieren und ist an der Luft beständig.

$\text{C}_6\text{Cl}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$  (577.4) Ber. C 12.48 Cl 55.32 N 7.26 S 16.66

Gef. C 12.28 Cl 54.50 N 7.22 S 16.70

Mol.-Gew. 640 (osmometr. in  $\text{CCl}_4$ )

<sup>11)</sup> K. K. Järvinen, Z. analyt. Chem. 63, 377 (1923); 72, 98 (1927).

<sup>12)</sup> Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Fräulein W. Heymer vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen sehr herzlich.

Führt man obige Reaktion bei Raumtemperatur durch, so erhält man nach 50 Tagen nur 50-proz. Umsetzung. In Acetonitril dagegen ist die Reaktion schon nach 5 Stdn. beendet, 1 ist jedoch das einzige isolierbare Produkt. Anstelle von  $\text{AgOCN}$  kann auch  $\text{Pb(OCN)}_2$  erfolgreich verwendet werden.

IR-Spektrum von 1<sup>\*)</sup>: 3020 (s), 2915 (sbr), 2850 (s), 1793 (m), 1754 (sh), 1741 (sst), 1473 (m), 1466 (s), 1445 (s), 1351 (s), 1298 (sst), 1019 (s), 1010 (s), 822 (mst), 783 (mst), 765 (mst), 746 (mst), 730 (st), 723 (mst), 694 (st), 673 (m), 651 (s), 600 (sbr), 460 (m), 445 (m), 408/cm (st).

Umsetzung von 1 mit Wasser: 872.0 mg (1.51 mMol) 1 wurden mit 10 ccm Wasser in ein etwa 50 ccm fassendes Bombenrohr eingeschmolzen, 3 Stdn. im Wasserbad auf 100° erhitzt und über Nacht stehengelassen. Nach beendeter Reaktion wurden 126.3 mg (87%) Cyanursäure ausgewogen und 465.6 mg Chlorid (96.5%) durch Titration mit  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  ermittelt. Kohlendioxid und Schwefel konnten qualitativ nachgewiesen werden. In einem getrennt durchgeführten Hydrolyseversuch wurden 171.3 mg 1 unter obigen Bedingungen umgesetzt und ergaben 24.8 mg (86%) Schwefel. Diese wurden nach Järvinen<sup>11)</sup> zu Sulfat oxydiert und nochmals als  $\text{BaSO}_4$  (180 mg = 100%) bestimmt. Die Berechnungen erfolgten nach (3). Ferner entstand in Mengen von <5% Sulfat.

Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit Kaliumselenocyanat: 40.2 g (216 mMol)  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$ , gelöst in 300 ccm absol. Benzol, werden mit 31.2 g (216 mMol)  $\text{KSeCN}$  bei 20° innerhalb von zwei Tagen unter ständigem Rühren umgesetzt. Das ausgefallene Kaliumchlorid wird abfiltriert, mit Benzol und Äther gewaschen und getrocknet: 16.2 g (217 mMol). Das dunkelrote Filtrat wird i. Vak. eingengt. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Kristalle von  $\text{Se(CN)}_2$  aus, die aus Benzol umkristallisiert werden können. Ausb. 6.1 g (85.9%). Schmp. 133–134° (Lit.<sup>13)</sup>: 134°).

$\text{C}_2\text{N}_2\text{Se}$  (131.0) Ber. C 18.34 N 21.39 Se 60.27 Gef. C 18.08 N 20.43 Se 59.0

Bei der weiteren Destillation des Filtrates im Ölpumpenvak. gehen zunächst geringe Mengen Benzol über. Zwischen 70–75°/0.1 Torr destilliert dann eine rötliche Flüssigkeit über, aus der gelbe Kristalle ausfallen. Sie werden aus Benzol umkristallisiert und als  $\text{Se(SeCN)}_2$  identifiziert. Ausb. 12.4 g (79.1%). Schmp. 133–134° (Lit.<sup>13)</sup>: 133–134°).

$\text{C}_2\text{N}_2\text{Se}_3$  (288.9) Ber. Se 81.99 Gef. Se 80.22

Der Destillationsrückstand besteht ebenfalls aus  $\text{Se(SeCN)}_2$ . Die IR-Spektren beider Selenocyanide sind identisch mit denen von Aynsley, Greenwood und Sprague<sup>13)</sup>. Das bei 70–75° anfallende Destillat wird nochmals destilliert und IR-spektroskopisch als  $\text{Cl}_3\text{CSSCCl}_3$  identifiziert<sup>14)</sup>.

\*) sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, s = schwach, sbr = schwach breit, sh = Schulter.

<sup>13)</sup> E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und M. J. Sprague, J. chem. Soc. [London] 1964, 704.

<sup>14)</sup> F. Fehér, Chem. Ber. 88, 1634 (1955).