

Darstellung und chemisches Verhalten von *S*-(Trifluormethyl)-*S,N*-dihalogensulfimiden, (Trifluormethylthio)-(thiosulfinyl)amin und Bis(trifluormethyldithio)schwefeldiimid

Alois Haas* und Rüdiger Walz

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 19. September 1984

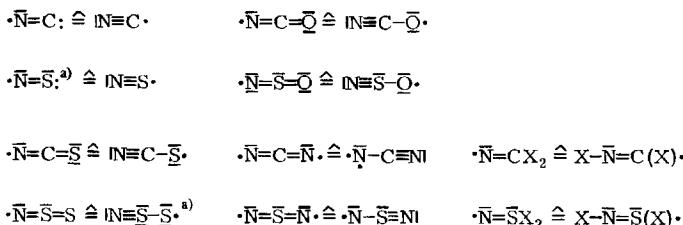
Die oxidative Halogenierung von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) mit F_2 bzw. Cl_2 führt zu $\text{CF}_3\text{S}(\text{X})=\text{NX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) (**2a, b**). Bei der Chlorierung kann die Zwischenstufe $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ (**3a**) isoliert und charakterisiert werden. Sie reagiert mit CF_3Cl zu $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSCF}_3$ (**3b**), das auch aus $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und Cl_2 bei -60°C zugänglich ist. Analog wird $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSCF}_3$ (**3c**) aus $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und F_2 bzw. aus CF_3SF_3 und CF_3SNH_2 synthetisiert. **3a–c** zerfallen schon unterhalb 20°C zu $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ und Me_3SiCl bzw. CF_3SX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). In Abwesenheit von Chinolin oder Acridin kondensiert CF_3SNH_2 mit S_2Cl_2 zu $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ (**4a**), dessen Konstitution durch Folgereaktionen und eine 1,3-dipolare Cycloaddition an Cyclopentadien (\rightarrow **5a, b**) nachgewiesen wurde. Analog setzt sich $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ (**4b**) mit Cyclopentadien zu **5c** um. Unter Ringöffnung reagiert $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (**6**) mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ zu $\text{CF}_3\text{SSN}=\text{S}=\text{NSSCF}_3$ (**7**), das sich auch aus $(\text{CF}_3\text{SS})_2\text{NH}$ und $(\text{CISN})_3$ in Anwesenheit von Pyridin bildet. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen werden angegeben.

Preparation and Chemical Properties of *S*-(Trifluoromethyl)-*S,N*-dihalogensulfimides, (Trifluoromethylthio)(thiosulfinyl)amine, and Bis(trifluoromethyldithio)sulfur Diimide

Oxidative halogenation of $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ with F_2 or Cl_2 leads to $\text{CF}_3\text{S}(\text{X})=\text{NX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) (**2a, b**). During the chlorination process $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSiMe}_3$ (**3a**) was isolated and characterized as an intermediate. It reacts with CF_3Cl to give $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSCF}_3$ (**3b**) which was also obtained from $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ and Cl_2 at -60°C . Similarly, $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSCF}_3$ (**3c**) was synthesized from $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ and F_2 or from CF_3SF_3 and CF_3SNH_2 . **3a–c** decompose already at temperatures $<20^\circ\text{C}$ to form $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ and Me_3SiCl or CF_3SX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), respectively. In the presence of quinoline or acridine CF_3SNH_2 condenses with S_2Cl_2 to $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{S}$ (**4a**). Its constitution was ascertained by chemical reactions and an 1,3-dipolar cycloaddition to cyclopentadiene (\rightarrow **5a, b**). Analogously, $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ (**4b**) reacts with cyclopentadiene to give **5c**. Ringopening takes place during the reaction of $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (**6**) with $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ with formation of $\text{CF}_3\text{SSN}=\text{S}=\text{NSSCF}_3$ (**7**) which was also obtained from $(\text{CF}_3\text{SS})_2\text{NH}$ and $(\text{CISN})_3$ in the presence of pyridine. Physical and spectroscopic data of the compounds are reported.

Eine interessante Beziehung läßt sich zwischen Kohlenstoff und dem s^2p^3d -hybridisierten Schwefel aufzeigen. Es gibt eine Reihe von funktionellen Gruppen, in denen C durch S^{IV} ausgetauscht werden kann, ohne daß sich das chemische Verhalten dieser Paraelemente¹⁾ wesentlich ändert. In ihnen nimmt der Schwefel

die Funktion eines „elektronenreichen Kohlenstoffs“ an, wobei das zusätzliche freie Elektronenpaar unterschiedliche Strukturen bewirkt. Während die C-haltigen Paraelemente linear bzw. planar sind, weisen die S-Analoga gewinkelte bzw. nicht planare Strukturen auf. Nachfolgende Beispiele mögen dies veranschaulichen.

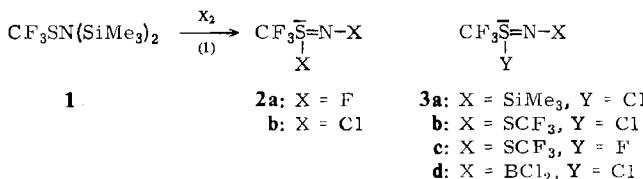


^{a)} Verbindungen mit diesen Resten sind bisher noch nicht synthetisiert worden.

Diese Vergleichbarkeit ist bei ungesättigten Systemen besonders ausgeprägt¹⁾. Zur Isocyaniddihalogenid-Gruppe (' $\bar{\text{N}}=\text{CX}_2$ ') ist die des *N*-Halogen-1-halogen-methanimins ($\text{X}\bar{\text{N}}=\text{C}(\text{X})$ ') isomer, und in gleicher Beziehung stehen die Schwefelanaloga, wobei (Halogenimino)schwefelmonohalogenide ($\text{X}\bar{\text{N}}=\text{S}(\text{X})$ '), die am Schwefel R₁-substituiert sind, unbekannt waren. Ziel dieser Arbeit ist es, $\text{CF}_3\bar{\text{S}}(\text{X})=\text{NX}$ -Verbindungen zu synthetisieren und Beispiele für die angegebene Vergleichbarkeit zu präsentieren.

Die für die Herstellung von *N*,1-Dihalogen-1-ethenimin zu Verfügung stehenden Verfahren, wie z.B. Fluorierung von $(\text{CF}_3\text{CN})_3$ bei 240°C zu $\text{CF}_3\text{C}(\text{F})=\text{NF}$ ²⁾ bzw. Halogenierung von CF_3CN zu $\text{CF}_3\text{C}(\text{X})=\text{NX}$ ($\text{X} = \text{F}$ ³⁾, Cl ⁴⁾ lassen sich nicht auf die Schwefelanaloga übertragen, da die entsprechenden Ausgangsverbindungen $\text{CF}_3\text{S}\equiv\text{N}$ und $(\text{CF}_3\text{SN})_3$ nicht zur Verfügung stehen.

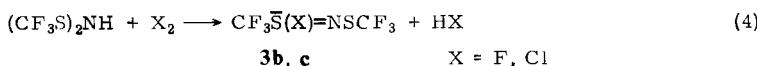
$(\text{CF}_3\text{SN})_4$ ⁵⁾ ist viel zu unbeständig und kann nicht gezielt halogeniert werden. Als Ausgangsverbindung der Wahl erwies sich (Trifluormethylthio)bis(trimethylsilyl)amin (**1**), das mit Fluor bzw. Chlor zu **2a,b** reagiert.



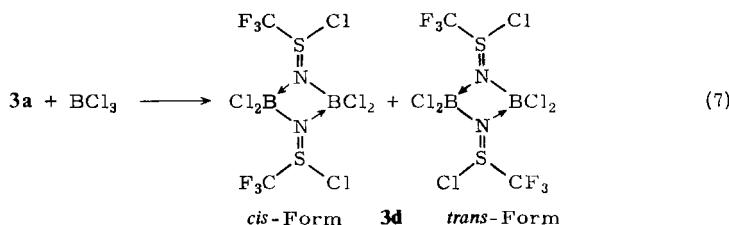
Die bei -80°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (10:1) durchgeführte Fluorierung liefert direkt **2a**, ohne daß eine Zwischenstufe isoliert werden konnte. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet man aber bei -80 ppm ein breites Signal, das nach weiterem Einleiten von Fluor verschwindet. Dies läßt vermuten, daß die Umsetzung über $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NSiMe}_3$ abläuft. Die bei -50°C mit einem Mol Chlor vorgenommene Umsetzung von **1** führt in guten Ausbeuten zu der Zwischenstufe **3a**, die isoliert und charakterisiert werden konnte. Erst durch Zugabe von überschüssigem Chlor bei -40°C bildet sich **2b** nach Gl. (2). Diese Reaktionsfolge zeigt eindeutig, daß

primär eine oxidative Halogenierung des Schwefels unter Abspaltung von Me_3SiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) erfolgt und daß erst anschließend **2** entsteht. Zwischenstufen, wie CF_3SNX_2 , die sich zu **2** umlagern könnten, müssen ausgeschlossen werden, zumal das aus CF_3SSCF_3 und N_2F_4 synthetisierte CF_3SNF_2 ⁶⁾ sich nicht zu **2a** umlagert. Die ab -40°C langsam beginnende Zersetzung von **3a** ist bei -10°C vollständig, wobei als einzige Produkte $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ ⁵⁾ und Me_3SiCl isoliert werden.

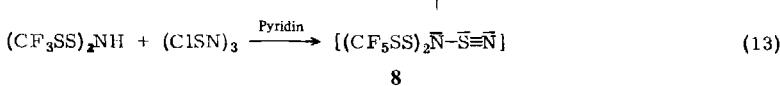
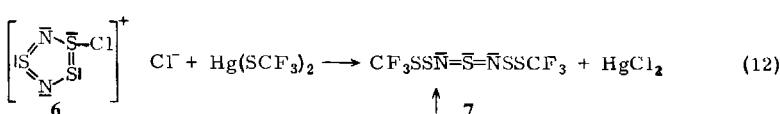
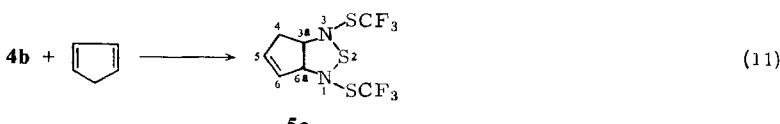
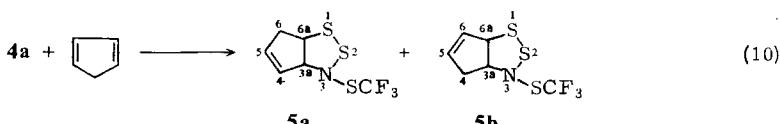
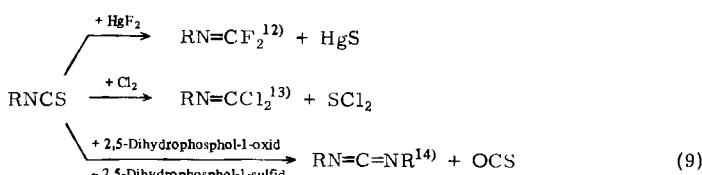
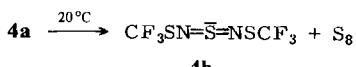
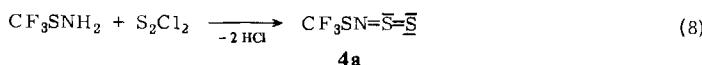
Mit Brom reagiert **1** bei 20°C zu $(CF_3SN)_4$ ⁵⁾ und Me₃SiBr. Vermutlich bildet sich auch hier primär CF₃S(Br)=NSiMe₃, das sich aber nicht weiter bromieren lässt und wie **3a** gemäß Gl. (3) zerfällt. Mit Iod reagiert **1** nicht. Während sich CF₃SCl mit **1** nicht umsetzt, reagiert es mit **3a** zu **3b**. Besser lässt sich **3b** durch oxidative Chlorierung von (CF₃S)₂NH in Gegenwart von 1,2,4-Triazol bei -50°C darstellen. Analog erhält man **3c** aus (CF₃S)₂NH und Fluor bei -80°C in Anwesenheit von wasserfreiem KF in schlechten Ausbeuten. Höhere Ausbeuten werden bei der Reaktion von CF₃SNH₂ und CF₃SF₃ erzielt, Gl. (5). Auch **3b** und **c** sind thermisch labil und zerfallen gemäß Gl. (6) zu (CF₃SN)₄ und CF₃SCl bzw. CF₃SF. Letzteres disproportioniert zu CF₃SSCF₃ und CF₃SF₃ bzw. CF₃S(O)F infolge Reaktion mit Glas.



Das gegenüber 1 wesentlich reaktivere **3a** kann mit BCl_3 zu **3d** umgesetzt werden, das nur als Dimeres beständig ist. Es erwies sich als identisch mit dem durch Chlorierung von $\text{CF}_3\text{SN}(\text{H})\text{BCl}_2$ erhaltenen Produkt. Die damals vorgeschlagene Struktur⁷⁾ ist nicht korrekt und muß durch die von **3d** ersetzt werden, siehe Gl. (7). Das entsprechende Kohlenstoffanalogon $[\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ wird durch Addition von BCl_3 an CF_3CN ⁸⁾ erhalten und kommt wie **3d** in einer *cis*- und *trans*-Form vor.



Eine weitere Kohlenstoff-Schwefel(IV)-Analogie beobachtet man auch für Isothiocyanate und Thiosulfinylamine. Beide Substanzklassen werden aus primären Aminen und Thiophosgen⁹⁾ bzw. Dischweifeldichlorid¹⁰⁾ synthetisiert. In Gegenwart von Chinolin oder Acridin kondensiert CF_3SNH_2 mit S_2Cl_2 zu (Trifluormethylthio)(thiosulfinyl)amin (**4a**), das wie alle Thiosulfinylamine¹⁰⁾ in Schwefel und $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ (**4b**) zerfällt. Mit Quecksilberdifluorid reagiert **4a** zu $\text{CF}_3\text{SN}=\text{SF}_2$ ¹¹⁾ und HgS . Ähnlich verläuft auch die Chlorierung zu SCl_2 und dem unbeständigen $\text{CF}_3\text{SN}=\text{SCl}_2$, das zu den Endprodukten $(\text{CISN})_3$ und CF_3SCl zerfällt. Analog verhalten sich die Isothiocyanate gegenüber HgF_2 ¹²⁾ und Cl_2 ¹³⁾. Der Zerfall zu Carbodiimid erfolgt nur in Gegenwart des Katalysators 2,5-Dihydroporphol-1-oxid¹⁴⁾, der in das entsprechende Sulfid umgewandelt wird. Anstelle des zu erwartenden CS_2 bildet sich gemäß Gl. (9) durch die Gegenwart des Katalysators COS.



Das reaktive **4a** geht mit Cyclopentadien eine 1,3-dipolare Cycloaddition ein und liefert zwei isomere Addukte (**5a, b**). Analog setzt sich **4b** mit Cyclopentadien zu **5c** um. Die Umsetzung von $[S_3N_2Cl]Cl$ (**6**)¹⁵⁾ mit $Hg(SCF_3)_2$ führt zu einer vollständigen Chlorsubstitution, wobei unter Ringöffnung die Bildung von Bis-(trifluormethyldithio)schwefeldiimid (**7**) erfolgt [Gl. (12)]. Der Konstitutionsbeweis für **7** konnte durch Umsetzung von $(CF_3SS)_2NH$ ¹⁶⁾ mit $(CISN)_3$ erbracht werden. In Analogie zu $(C_6F_5S)_2NH$ ¹⁷⁾ reagiert $(CF_3SS)_2NH$ mit $(CISN)_3$ dabei in Gegenwart von Pyridin vermutlich über die instabile Zwischenstufe **8**.

NMR-Spektren

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von CF_3SN -Verbindungen¹⁸⁾ liegt $\delta(CF_3)$ im Bereich –50 bis –55 ppm und wird mit Ausnahme von **4a** auch bei den hier erhaltenen Verbindungen beobachtet. Die ungewöhnliche Tieffeldverschiebung in **4a** kann auf eine geringere Abschirmung der Fluoratome, verursacht durch die Nachbarschaft des N=S=S-Systems, zurückgeführt werden. Bei der 1,3-Cycloaddition von Cyclopentadien an **4a** wird das N=S=S-Doppelbindungssystem aufgehoben, und die ^{19}F -NMR-Signale für **5a** und **b** erscheinen dann bei –52.09 bzw. –53.30 ppm. Dies zeigt die starke elektronische Wechselwirkung zwischen der CF_3 - und der –N=S=S-Gruppe, die auch bei organisch substituierten S–N=S=S-Verbindungen¹⁹⁾ beobachtet wird.

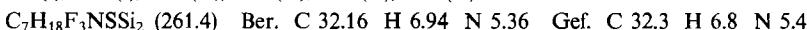
Fluor-Fluor-Kopplungen sind nur bei **2a** beobachtet worden. Schon bei 20°C erscheinen die Signale der CF_3 -Gruppe als Dublett von Dubletts, wobei $J(CF_3SF) = 4.5$ und $J(CF_3NF) = 31$ Hz beträgt. Zusätzlich ist bei 20°C nur noch $J(SF,NF) = 158$ Hz meßbar. Die Signale für $\geqslant S-F$ und $=N-F$ sind aufgrund der Inversion am Schwefel stark verbreitet und zeigen erst bei –60°C Feinstruktur. Hierbei treten beide Signalgruppen $\delta(SF) = -16.4$ und $\delta(NF) = -33.6$ als Dubletts von Quartetts auf mit $^3J(SF,CF_3) = 4.5$, $^4J(NF,CF_3) = 31$ und $^3J(NF,SF) = 158$ Hz. Für **3c** werden selbst bei –120°C keine Aufspaltungen der Signale beobachtet. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5a** und **b** konnten erst durch Vergleich mit den Spektren von **5c** interpretiert und die Signalgruppen zugeordnet werden (s. Exp. Teil).

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung von Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

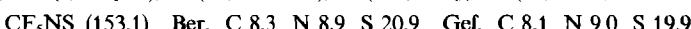
Experimenteller Teil

IR-Spektren: Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten; Gase in einer 10-cm-Gasküvette mit KBr-Platten. Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 457 bzw. Bruker IFS 85 FT-Gerät. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. — **NMR-Spektren:** Bruker WM 250 FT- und Bruker HX 60/5-Spektrometer (^{19}F), interne Locksubstanzen C_6D_6 oder $CDCl_3$. 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: Interner Standard $Si(CH_3)_4$; ^{19}F -NMR: Interner Standard $CFCI_3$; ^{11}B -NMR: Äußerer Standard $BF_3 \cdot C_2H_5OC_2H_5$; ^{14}N -NMR: Äußerer Standard 5proz. NH_4NO_3 -Lösung in Wasser. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. — **Massenspektren:** Varian MAT CH 4 oder 7, 70 eV, Emission 100 μA . — Es wurde stets in einem wasserfreien Reaktionsmedium gearbeitet.

(Trifluormethylthio)bis(trimethylsilyl)amin (**1**)²⁰: Innerhalb von 0.5 h werden unter Röhren bei -5°C 130 g (0.80 mol) Hexamethyldisilazan zu 27.3 g (0.20 mol) CF_3SCl kondensiert (auf -30°C gekühlter Rückflußkühler mit Trockenrohr). Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Hexamethyldisilazans bei Normaldruck destilliert **1** bei $108^{\circ}\text{C}/100$ Torr als wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 27.9 g (53%). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -52.5$ (s; CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.8$ (q, $J_{\text{C},\text{H}} = 119 \pm 2$ Hz; SiCH_3), 130.9 (q, $J_{\text{C},\text{F}} = 315 \pm 2$ Hz; SCF_3). — $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -364$ (s). — IR (gasf., 5 Torr): 2955 (m), 1260 (s), 1163 (s), 1120 (s), 890 (s), 845 (s), 832 (m), 761 (m), 750 (m), 690 (m).



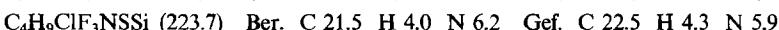
S,N-Difluor-*S*-(trifluormethyl)sulfimid (**2a**): Durch eine Lösung von 10.0 g (40 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 und 5 ml CHCl_3 werden bei -80°C innerhalb von 3 h 3.0 g (80.0 mmol) F_2 (1:10 mit N_2 verdünnt) geleitet. Das entstandene Produkt wird zusammen mit gebildetem Me_3SiF bei -55°C in eine mit fl. N_2 gekühlte Falle kondensiert. Das Kondensat wird gaschromatographisch getrennt (20% DC 550 auf Chromosorb PAW, 45–60 mesh, 4.5 m, bei 20°C). Ausb. 1.0 g (16%). — $^{19}\text{F-NMR}$ (-100°C , $\text{CF}_3\text{S}(\text{F}^{\text{b}})=\text{NF}^{\text{c}}$): $\delta = -57.1$ (dd, $^3J(\text{F}^{\text{a}},\text{F}^{\text{b}}) = 4.5$ Hz, 3 F), -33.5 (dq, $^4J(\text{F}^{\text{a}},\text{F}^{\text{c}}) = 31$ Hz), -16.4 (dq, $^3J(\text{F}^{\text{b}},\text{F}^{\text{c}}) = 158$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 122.1$ (ddq, $^1J(\text{C},\text{F}^{\text{a}}) = 335 \pm 2$, $^2J(\text{C},\text{F}^{\text{b}}) = 46 \pm 2$, $^3J(\text{C},\text{F}^{\text{c}}) = 45 \pm 2$ Hz; CF_3). — IR (gasf., 8 Torr): 1255 (s), 1220 (s), 1130 (s), 810 (s), 740 (m), 655 (m), 485 (m), 445 (m) cm^{-1} . — MS: $m/e = 153$ (4%, M^+), 134 (4, CF_3SN^+), 120 (15, CF_3SF^+), 115 (3, CF_3SN^+), 101 (2, CF_3S^+), 77 (13, CFSN^+), 69 (100, CF_3^{b}), 46 (34, SN^+).



S,N-Dichlor-*S*-(trifluormethyl)sulfimid (**2b**): In eine mit Kühlmantel und Magnetrührer ausgestattete 100-ml-Falle werden bei -65°C 19.2 g (270.0 mmol) Chlor gegeben. Unter Röhren werden 33.93 g (130.0 mmol) **1** innerhalb von 0.5 h zugetropft. Bei -60°C werden entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und überschüssiges Chlor i. Vak. abdestilliert und das verbleibende Produkt bei 20°C in eine auf -60°C gekühlte Falle i. Vak. kondensiert. Ausb. 8.0 g (33%), Sdp. $\approx 60^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^{19}\text{F-NMR}$ (-50°C): $\delta = -60.2$ (s; CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 122.9$ (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 343 \pm 2$ Hz; CF_3). — IR (gasf., 5 Torr): 1250 (s), 1240 (s), 1215 (s), 1110 (s), 1045 (m), 620 (m), 435 (s) cm^{-1} . — MS: $m/e = 185$ (2%, M^+), 150 (28, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 136 (3, CF_3SCI^+), 116 (63, ClSNCl^+), 115 (7, CF_3SN^+), 101 (2, CF_3S^+), 81 (12, SNCl^+), 69 (99, CF_3^{b}), 46 (100, SN^+).

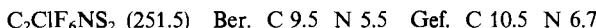


S-Chlor-S-(trifluormethyl)-*N*-(trimethylsilyl)sulfimid (**3a**): In eine mit Kühlmantel und Magnetrührer verschene 100-ml-Falle werden 5.0 g (20.0 mmol) **1** gegeben. Unter Röhren werden bei -60°C langsam 1.46 g (20.0 mmol) Chlor zukondensiert, dann wird weitere 15 min gerührt. Bei -40°C wird das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Die zurückbleibende, gelbe, wasserempfindliche Flüssigkeit ist analysenrein und zersetzt sich oberhalb -10°C . Ausb. 3.1 g (68%). — $^1\text{H-NMR}$ (-50°C): $\delta = 0.2$ (s; CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -72.7$ (s; CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 123.7$ (q, $J(\text{C},\text{F}) = 349 \pm 2$ Hz; CF_3), -0.07 (q, $J(\text{C},\text{H}) = 119 \pm 2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$: 12.8 (dec., $J(\text{Si},\text{H}) = 7 \pm 1$ Hz; SiMe_3). — MS: $m/e = 158$ (1%, $\text{CF}_3\text{SNSiCH}_3^{\text{b}}$), 144 (100, CF_3SNSi^+), 115 (1, CF_3SN^+), 96 (5, F_2CSN^+), 77 (1, CSN^+), 73 (10, Me_3Si^+), 69 (3, CF_3^{b}), 46 (3, SN^+).



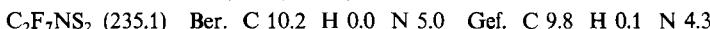
S-Chlor-S-(trifluormethyl)-*N*-(trifluormethylthio)sulfimid (**3b**): Zu einer Suspension von 2.5 g (11.5 mmol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ und 1.0 g (14.5 mmol) 1,2,4-Triazol in 40 ml CCl_3F werden

bei -50°C unter Rühren portionsweise 0.81 g (11.5 mmol) Chlor kondensiert. Man röhrt noch weitere 0.5 h und fraktioniert die Reaktionsmischung in auf -20 , -80 und -196°C gekühlte Fallen. Bei -80°C sammelt sich **3b** und etwas CCl_3F . Durch eine zweite Umkondensation wird **3b** rein erhalten. Es ist stark temperaturempfindlich und sollte nicht über -40°C erwärmt werden. Ausb. 0.85 g (30%). — $^{19}\text{F-NMR}$ (-60°C): $\delta = -65.4$ (s; 3 F, $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$), -51.1 (s; 3 F, $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$). — IR (gasf., 5 Torr): 1228 (s), 1200 (s), 1160 (m), 1112 (s), 843 (m), 762 (m), 637 (m), 411 (m) cm^{-1} (teilweise Zers.). — MS: $m/e = 251$ ($\ll 1\%$, M^+), 216 (2, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 202 (20, $\text{CF}_3\text{SSCF}_2^{\frac{1}{2}}$), 182 (7, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$), 136 (18, CF_3SCI^+), 133 (6, $\text{CF}_3\text{S}_2^{\frac{1}{2}}$), 115 (7, CF_3SN^+), 101 (13, CF_3S^+), 82 (7, F_2CS^+), 69 (100, CF_3^+), 64 (10, $\text{S}_2^{\frac{1}{2}}$).



*Darstellung von **3b** aus **3a** und CF_3SCI :* In einem mit Teflonventil verschlossenen Cariusrohr werden 2.15 g (9.6 mmol) **3a** mit 2.0 g (1.47 mmol) CF_3SCI bei 20°C umgesetzt. An Hand von $^{19}\text{F-NMR}$ -Messungen konnte festgestellt werden, daß die Reaktion bei 0°C einsetzt und nach 10 min abgeschlossen ist. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. in auf -20 , -80 und -196°C gekühlte Fallen fraktioniert kondensiert. Bei -80°C werden 0.2 g (ca. 9%) **3b**, verunreinigt mit etwas CF_3SCI , angesammelt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den oben angegebenen überein.

S-Fluor-S-(trifluormethyl)-N-(trifluormethylthio)sulfimid (3c): Zu 2.9 g (25.0 mmol) CF_3SNH_2 und 3.45 g (50.0 mmol) 1,2,4-Triazol in 20 ml CCl_3F wird bei -196°C ein Überschuß von 7.8 g (50.0 mmol) CF_3SF_3 kondensiert. Die Mischung wird unter Röhren auf -30 bis -20°C erwärmt und 15 min bei dieser Temp. gehalten. Dann wird durch mehrmaliges Umkondensieren über eine auf -30 , -80 und -196°C gekühlte Kühlfallenserie gereinigt. Nach der dritten Umkondensation sammelt sich **3c** in der auf -80°C gehaltenen Falle. Es ist noch mit 5% CCl_3F verunreinigt und konnte nicht weiter gereinigt werden. Ausb. 0.60 g (10%). — $^{19}\text{F-NMR}$ (-60°C): $\delta = -18.4$ (s, br; 1 F, FS), -51.3 (s; 3 F, $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$), -68.2 (s, br; 3 F, $\text{CF}_3\text{S}^{\text{IV}}$). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 122.9$ (qd, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 342 \pm 2$; $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 30 \pm 2$ Hz; $\text{F}_3\text{CS}^{\text{IV}}$), 128.6 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 307 \pm 2$ Hz; $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}$). — IR (gasf., 5 Torr): 1221 (s), 1185 (s), 1121 (s), 1030 (m), 845 (s), 761 (m), 734 (m), 643 (m), 626 (m), 479 (m), 411 (m) cm^{-1} . — MS: $m/e = 235$ ($< 1\%$, M^+), 216 (21, $\text{M}^+ - \text{F}$), 202 (39, $\text{CF}_3\text{SSCF}_2^{\frac{1}{2}}$), 183 (7, $\text{CF}_3\text{SSCF}_2^{\frac{1}{2}}$), 164 (2, $\text{F}_2\text{CSSCF}_2^{\frac{1}{2}}$), 147 (2, CF_3SNS^+), 145 (7, $\text{FCSSCF}_2^{\frac{1}{2}}$), 133 (11, CF_3SS^+), 114 (18, F_2CSS^+), 69 (100, CF_3^+), 64 (14, $\text{S}_2^{\frac{1}{2}}$).



Bis(S-chlor-N-(dichlorboryl)-S-(trifluormethyl)sulfimid) (3d): Zu dem nicht aufgearbeiteten Ansatz zur Darstellung von **3a** werden bei -60°C 2.35 g (20.0 mmol) BCl_3 kondensiert. Dann wird unter Schütteln auf 20°C erwärmt. Nach 10 min wird entstandenes Me_3SiCl i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 60°C i. Vak. sublimiert. Ausb. 4.5 g (96%), Schmp. 112–114°C (Zers.) [Lit.⁷ 112–114°C (Zers.)]. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 122.7$ (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 328 \pm 2$ Hz; CF_3). — Die $^{19}\text{F-NMR}$ -, $^{11}\text{B-NMR}$ -, IR- und Massenspektren stimmen mit Literaturangaben⁷ überein.

(Trifluormethylthio)(thiosulfinyl)amin (4a): Zu einer Lösung von 10.0 g (80.0 mmol) CF_3SNH_2 und 22.2 g (160.0 mmol) Chinolin in 50 ml CS_2 wird unter Röhren bei 20°C innerhalb 0.5 h die Lösung von 11.8 g (80.0 mmol) S_2Cl_2 in 50 ml CS_2 getropft. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat bei 20°C in -50 bzw. -196°C kühle Fallen i. Vak. fraktioniert. In der -50°C -Falle sammelt sich eine rote Flüssigkeit, die nochmals aus einer auf -40°C gekühlten Falle in eine -90°C kalte kondensiert wird. Das so gewonnene Produkt weist eine Reinheit von 98% auf. Ausb. 3.0 g (20%). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -48.2$ (s; CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 129.1$ (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 312 \pm$

2 Hz; CF₃). — IR (fl.): 1175 (s), 1125 (s), 715 (s), 640 (m), 505 (m) cm⁻¹. — MS: m/e = 179 (74%, M⁺), 110 (79, S₃N⁺), 101 (2, CF₃S⁺), 82 (4, SCF₂[‡]), 78 (34, S₂N⁺), 69 (36, CF₃[‡]), 64 (46, S₂[‡]), 46 (100, SN⁺).

CF₃NS₃ (179.1) Ber. C 6.7 N 7.8 S 53.6 Gef. C 6.75 N 7.9 S 52.8

3,3a,6,6a- und 3,3a,4,6a-Tetrahydro-3-(trifluormethylthio)cyclopenta-1,2,3-dithiazol (5a, b): Zu 1.73 g (10.0 mmol) CF₃SNSS, gelöst in 10 ml Chloroform, werden unter Eiskühlung und Röhren 0.64 g (10.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien getropft. Nach 45 min wird das Lösungsmittel bei -30 °C i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist analytisch rein. Ausb. 2.1 g (85%).

5a: ¹H-NMR: δ = 6.60 (m; 4-H), 5.61 (m; 5-H), 5.20 (m; 3a-H), 4.53 (m; 6a-H), 2.94 (m; 6-H), 2.25 (m; 6-H). — ¹³C-NMR: δ = 137.9 (ddd, ¹J(C,H) = 162, ²J(C,H) = 5 Hz; C-4), 130.3 (q, ¹J(C,F) = 309 Hz; CF₃), 127.4 (dddd, ¹J(C,H) = 160, ²J(C,H) = 5 Hz; C-5), 95.9 (ddd, ¹J(C,H) = 145 Hz; C-3a), 57.5 (dddd, ¹J(C,H) = 145 Hz; C-6a), 40.9 (dddd, ¹J(C,H) = 132, ²J(C,H) = 9 Hz; C-6).

5b: ¹H-NMR: δ = 5.79 (m; 6-H), 5.61 (m; 5-H), 5.01 (m; 6a-H), 4.91 (m; 3a-H), 3.02 (m; 4-H), 2.68 (m; 4-H). — ¹³C-NMR: δ = 131.3 (ddd, ¹J(C,H) = 162 Hz; C-6), 130.3 (ddd, ¹J(C,F) = 309 Hz; CF₃), 128.1 (dddd, ¹J(C,H) = 160 Hz; C-5), 86.5 (dddd, ¹J(C,H) = 145 Hz; C-3a), 68.0 (ddd, ¹J(C,H) = 145 Hz; C-6a), 42.7 (dddd, ¹J(C,H) = 132, ²J(C,H) = 9 Hz; C-4). Die Kopplungskonstanten wurden mit einer Auflösung von 2 Hz gemessen.

5a + 5b: ¹⁹F-NMR: δ = -52.09 (s; CF₃), -52.3 (s; CF₃). — IR (fl.): 1433 (m), 1345 (m), 1138 (s), 973 (m), 755 (m), 719 (m) cm⁻¹. — MS: m/e = 245 (21% M⁺), 179 (27, CF₃SNSS⁺), 145 (10, CF₃SNS⁺), 97 (10, C₅H₅S⁺), 80 (29, C₅H₅N⁺), 69 (13, CF₃[‡]), 66 (100, C₅H₅[‡]), 53 (13, C₄H₅[‡]), 39 (19, C₃H₅[‡]).

C₆H₆F₃NS₃ (245.2) Ber. C 29.4 H 2.4 N 5.7 S 39.2
Gef. C 28.8 H 2.5 N 5.6 S 38.8

3,3a,4,6a-Tetrahydro-1,3-bis(trifluormethylthio)-1H-cyclopenta[1,2,5]thiadiazol (5c): Wie vorstehend angegeben werden 1.5 g (5.7 mmol) **4b** mit 0.38 g (5.7 mmol) Cyclopentadien umgesetzt. Ausb. 1.7 g (90%). — ¹H-NMR: δ = 5.96 (m; 6-H), 5.66 (m; 5-H), 5.02 (m; 6a-H), 4.72 (m; 3a-H), 2.88 (m; 4-H), 2.44 (m; 4-H). — ¹³C-NMR: δ = 135.9 (ddd, ¹J(C,H) = 166 Hz; C-6), 129.8 (q, ¹J(C,F) = 311 Hz; CF₃), 126.0 (d von m, ¹J(C,H) = 174 Hz; C-5), 90.4 (d von m, ¹J(C,H) = 147 Hz; C-6a), 81.9 (dddd, ¹J(C,H) = 151, ²J(C,H) = 6 Hz; C-3a), 40.0 (dddd, ¹J(C,H) = 132, ²J(C,H) = 8 Hz; C-4). Die Kopplungskonstanten wurden mit einer Auflösung von 2 Hz gemessen. — ¹⁹F-NMR: δ = -53.2 (s; CF₃), -53.47 (s; CF₃). — IR (fl.): 1295 (s), 1135 (s), 973 (m), 911 (m), 806 (m), 760 (m), 738 (m) cm⁻¹. — MS: m/e = 328 (17%, M⁺), 296 (5, M⁺ - S), 227 (80, M⁺ - SCF₃), 202 (12, CF₃SSCF₃[‡]), 181 (36, C₅H₆NSCF₃[‡]), 101 (9, CF₃S⁺), 80 (69, C₅H₆N⁺), 69 (58, CF₃[‡]), 66 (68, C₅H₅[‡]), 53 (41, C₄H₅[‡]), 46 (39, SN⁺), 39 (100, C₃H₅[‡]).

C₇H₆F₆N₂S₃ (328.1) Ber. C 25.6 H 1.8 N 8.5 Gef. C 26.7 H 2.5 N 8.7

Bis(trifluormethylthio)schwefeldiimid (7)

a) **Aus S₃N₂Cl₂ und Hg(SCF₃)₂:** Die Suspension von 9.4 g (50.0 mmol) S₃N₂Cl₂¹⁵ in ca. 50 ml CCl₄ (wasserfrei) wird langsam tropfenweise mit einer Lösung von 20.0 g (50.0 mmol) Hg(SCF₃)₂ in 100 ml CCl₄ versetzt. Nach erfolgter Zugabe färbt sich die Lösung dunkelrot. Das CCl₄ wird zusammen mit entstandenen Nebenprodukten langsam unter Druckverminde rung bis auf 100 Torr abdestilliert. Die zurückbleibende tiefrote Flüssigkeit wird in einer kleinen Zincke-Apparatur schnell bei ca. 0.1 Torr destilliert. Ausb. 8.4 g (53%), Schmp. -32 °C.

b) Aus $(CF_3SS)_2NH$ und $(CISN)_3$: Zu 0.20 g (0.80 mmol) $(CISN)_3$, gelöst in 10 ml CCl_4 , wird bei $50^\circ C$ unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 5 min eine Mischung aus 0.50 g (1.7 mmol) $(CF_3SS)_2NH$ ¹⁶⁾ und 0.13 g (1.7 mmol) Pyridin in 5 ml CCl_4 getropft. Die Reaktionsmischung wird in einem Eisbad abgekühlt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der größte Teil des Lösungsmittels wird vom Filtrat i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Rest bei 0.1 Torr in einer kleinen Zincke-Apparatur schnell destilliert. Ausb. 0.20 g (36%). — ^{19}F -NMR: $\delta = -45.4$ (s; CF_3). — ^{13}C -NMR: $\delta = 128.1$ (q, $^1J(C,F) = 316 \pm 2$ Hz; CF_3). — ^{14}N -NMR: $\delta = -80.9$ (br). — IR (fl.): 1309 (s), 1296 (s), 754 (m) cm^{-1} . — MS: $m/e = 326$ (20%, M^+), 280 (20, $M^+ - SN$), 225 (10, $M^+ - SCF_3$), 179 (16, CF_3SSNS^+), 133 (6, CF_3SS^+), 124 (10, $S_3N_2^+$), 110 (2, S_3N^+), 101 (3, CF_3S^+), 82 (21, CF_2S^+), 78 (100, N_2S^+), 69 (34, CF_3^+), 64 (14, S_2^+), 46 (74, SN^+).

$C_2F_6S_5N_2$ (326.1) Ber. C 7.3 N 8.59 S 49.07 Gef. C 7.6 N 8.6 S 48.7

Thermische Zersetzung

a) von 3c: 0.60 g (2.5 mmol) 3c werden in einem 10-ml-Cariusrohr, verschlossen mit Teflonventil, bei $20^\circ C$ (2 h) aufbewahrt. Die hierbei entstandenen flüchtigen Produkte (0.35 g) werden bei $20^\circ C$ in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Falle kondensiert. Im Reaktionsgefäß verbleiben 0.25 g (0.54 mmol) $(CF_3SN)_4$, Schmp. $42^\circ C$ (Zers.) (Lit.⁵⁾ $42^\circ C$, Zers.). Die flüchtigen Bestandteile bestanden aus CF_3SSCF_3 , CF_3SF_3 und $CF_3S(O)F$. Letzteres entsteht aus CF_3SF_3 und SiO_2 *). Alle Produkte wurden auch NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Die Spektren stimmen mit Literaturangaben¹⁸⁾ überein.

b) 3b: Wie oben angegeben werden 0.85 g (3.4 mmol) 3b bei $20^\circ C$ zersetzt. Es werden 0.45 g (3.3 mmol) CF_3SCl ¹²⁾ und 0.4 g (0.85 mmol) $(CF_3SN)_4$ ⁵⁾ erhalten.

c) 3a: Wie ausgeführt werden 3.1 g (13.8 mmol) 3a bei $20^\circ C$ innerhalb von 24 h zersetzt. Es entstehen hierbei 1.6 g (3.45 mmol) $(CF_3SN)_4$ ⁵⁾ und 1.5 g (13.8 mmol) Me_3SiCl .

d) 4a: 1.0 g (5.6 mmol) 4a werden wie angegeben bei $60^\circ C$ (Erwärmten im Wasserbad) innerhalb von 4 h pyrolysiert. Es werden 0.27 g (1.05 mmol) S_8 und 0.72 g (2.7 mmol) 4b¹¹⁾ erhalten.

Halogenierung von 4a

a) Mit HgF_2 : Zu 0.50 g (2.1 mmol) HgF_2 , aufgeschlämmt in 2 ml CCl_4 , werden in einem 10-ml-Cariusrohr mit Teflonventil 0.10 g (0.56 mmol) 4a bei $-196^\circ C$ kondensiert. Das Gemisch wird unter Schütteln innerhalb von 0.5 h auf $-30^\circ C$ erwärmt. Das flüchtige Produkt besteht aus $CF_3SN = SF_2$, das IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert¹¹⁾ wurde.

b) Mit Chlor: Wie angegeben wird eine Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) 4a in 5 ml CCl_4 mit 0.86 g (12.0 mmol) Chlor bei $-30^\circ C$ (0.5 h) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei $20^\circ C$ in Fallen, die auf -30 , -50 und $-196^\circ C$ gekühlt sind, fraktioniert. Die $-30^\circ C$ -Falle enthält 0.40 g (2.9 mmol) S_2Cl_2 , in der $-50^\circ C$ -Falle befinden sich 0.70 g (5.1 mmol) CF_3SCl ¹⁸⁾ und im Reaktionsgefäß verbleiben 0.50 g (2.0 mmol) $Cl_3S_3N_3$.

* Die Mengen an $(CF_3SN)_4$ und der flüchtigen Produkte werden durch Rückwágungen erhalten. Die Abweichungen werden durch CF_3SF_3 (entstanden durch Disproportionierung von CF_3SF), das mit Glas zu SiF_4 und $CF_3S(O)F$ reagiert, verursacht.

¹⁾ A. Haas in Advances in Inorganic and Radiochemistry (Emeléus-Sharpe), Vol. 28, S. 167, Academic Press Inc. 1984.

²⁾ J. B. Hynes, B. C. Bishop, P. Bandyopadhyay und L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **85**, 83 (1963).

³⁾ B. C. Bishop, J. B. Hynes und L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1827 (1964); W. J. Chambers, C. W. Tullock und D. D. Coffman, ebenda **84**, 2337 (1962).

⁴⁾ E. I. du Pont de Nemours (Erf. C. W. Tullock), US-Pat. 3057849 [Chem. Abstr. **58**, P 3315d (1963)].

- 5) *D. Bielefeld und A. Haas*, Chem. Ber. **116**, 1257 (1983).
- 6) *E. C. Stumpf und C. D. Padgett*, Inorg. Chem. **3**, 610 (1964).
- 7) *A. Haas und M. Häberlein*, J. Fluorine Chem. **7**, 123 (1976).
- 8) *J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman*, J. Chem. Soc. A **1968**, 126.
- 9) *M. Bögemann, S. Petersen, O. E. Schulz und H. Söll* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 790, Thieme Stuttgart 1955.
- 10) *D. H. R. Barton und M. J. Robson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 **1** 1245 (1974).
- 11) *A. Haas und P. Schott*, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).
- 12) *W. A. Sheppard*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4338 (1965).
- 13) *G. Dahms, A. Haas und W. Klug*, Chem. Ber. **104**, 2732 (1973).
- 14) *T. W. Campbell, J. J. Monagle und V. S. Foldi*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3673 (1962).
- 15) *W. J. Jolly, K. D. Maguire und D. Rabinovich*, Inorg. Chem. **2**, 1304 (1963).
- 16) *A. Haas, J. Helmbrecht und E. Wittke*, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 185 (1974).
- 17) *A. Golloch und M. Kuss*, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1280 (1972).
- 18) *A. Haas* in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 9, Ergänzungswerk, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 19) *A. W. Cordes, H. König, M. C. Noble und R. T. Oakley*, Inorg. Chem. **22**, 3375 (1983).
- 20) *D. Kortmann*, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976.

[280/84]