

Die HgF_2 -assistierte Addition der CF_3S -Gruppe an die CN-Dreifachbindung

Martin Geisel^{*)} und Rüdiger Mews*

Fachbereich 2 (Biologie, Chemie) der Universität Bremen,
Leobenerstraße, D-2800 Bremen

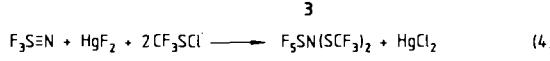
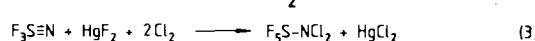
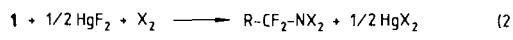
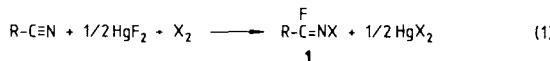
Eingegangen am 16. März 1987

CF_3SCl wird in Gegenwart von HgF_2 an die CN-Dreifachbindung von ClCN addiert unter Bildung von $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCF}_3$ (**9**). Aus CF_3SCl und CF_3CN bzw. CCl_3CN entstehen die Mono-Additionsprodukte $\text{CF}_3\text{CF}=\text{NSCF}_3$ (**6**) bzw. $\text{CCl}_3\text{CF}=\text{NSCF}_3$ (**12**) in hohen Ausbeuten. **6** und **12** werden unter milden Bedingungen durch HgF_2/X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu den Schwefel(IV)-Derivaten $\text{C}_2\text{F}_5\text{N}=\text{S}(\text{F})\text{CF}_3$ (**7**) bzw. $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{N}=\text{S}(\text{F})\text{CF}_3$ (**17**) oxidiert.

The HgF_2 -Assisted Addition of the CF_3S Group to the CN Triple Bond

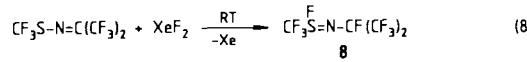
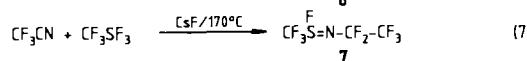
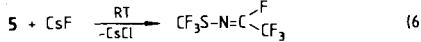
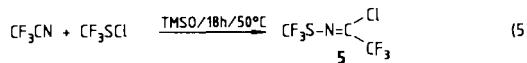
In the presence of HgF_2 the sulphenyl chloride CF_3SCl adds to the triple bond of ClCN to give $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCF}_3$ (**9**). From CF_3SCl and CF_3CN or CCl_3CN the mono-addition products $\text{CF}_3\text{CF}=\text{NSCF}_3$, (**6**) and $\text{CCl}_3\text{CF}=\text{NSCF}_3$ (**12**) are formed in high yield. **6** and **12** are readily oxidized by HgF_2/X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) to give the sulfur(IV) derivatives $\text{C}_2\text{F}_5\text{N}=\text{S}(\text{F})\text{CF}_3$ (**7**) and $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{N}=\text{S}(\text{F})\text{CF}_3$, (**17**), respectively.

Mit Hilfe des Systems HgF_2/X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) lassen sich formal Halogenmonofluoride XF unter schonenden Bedingungen an die CN- und SN-Dreifachbindung addieren^{1–4)}. Diese „ HgF_2 -assistierte“ Reaktion kann auch auf Halogenide wie z.B. CF_3SCl übertragen werden¹⁾:



Primärschritt dieser Umsetzungen ist die Bildung anionischer Zwischenstufen aus HgF_2 und ungesättigter Stickstoffverbindungen. Diese anionischen Zwischenstufen werden leicht oxidiert unter Bildung von **1** und **2** bzw. **3** (vgl. auch ähnlich verlaufende CsF -assistierte Additionen^{5–7)}, wie Gl. (1) – (3) zeigen. Sie können aber auch als Nucleophile reagieren, wie man aus (4) schließen kann: NSF_4^- bzw. $\text{CF}_3\text{SNSF}_5^-$ substituieren das schwefelgebundene Chlor in CF_3SCl .

Andererseits lässt sich die S–Cl-Bindung in Sulphenylchloriden leicht homolytisch spalten. Additionen von CF_3SCl an Chloryan⁸⁾ oder Trifluoracetonitril^{9,10)} sind bekannt: Katalysatoren, höhere Temperaturen oder UV-Bestrahlung beschleunigen diese Reaktionen:



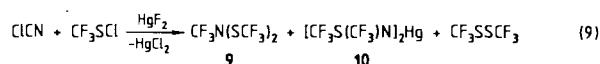
Isoliert werden in Umsetzungen wie (5) Sulphenyliminoverbindungen⁹⁾, eine Zweitaddition zu Bissulphenylaminen $\text{RN}(\text{SCF}_3)_2$ wird – im Gegensatz zu (4) – nicht beobachtet. Cl/F-Austausch ist gemäß (6) mit CsF möglich⁹⁾, aus **6** sollte das entsprechende Schwefel(IV)-Derivat **7** durch oxidative Addition von F_2 (z.B. mit Hilfe von XeF_2 analog (8)¹¹⁾ zugänglich sein. Bei dem in der Literatur angegebenen Weg (7) erfolgte zuerst die Oxidation der Schwefelkomponente zu CF_3SF_3 , die anschließende Knüpfung der SN-Bindung erfordert recht drastische Bedingungen¹²⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden HgF_2 -assistierte Additionen von CF_3SCl an ClCN , CF_3CN und CCl_3CN beschrieben. Die dabei entstehenden Sulphenyliminoderivate lassen sich unter milden Bedingungen durch HgF_2/X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Schwefel(IV)-Derivaten oxidieren.

Ergebnisse und Diskussion

I. Umsetzung von ClCN mit CF_3SCl in Gegenwart von HgF_2

Chloryan reagiert mit (Trifluormethyl)sulphenylchlorid und Quecksilberfluorid in relativ guter Ausbeute (39%) zu (Trifluormethyl)bis(trifluormethylsulphenyl)amin (**9**):



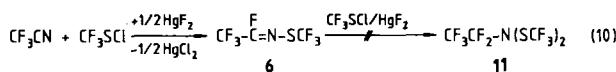
Bei dieser Umsetzung wird neben **9** auch das Quecksilberamid **10** isoliert. **10** tritt besonders bei tiefen Temperaturen auf ($0^\circ\text{C}/3\text{d}$), bei höheren Temperaturen setzt es sich vollständig um. Das Auftreten von **10** liefert den Beweis dafür, daß HgF_2 in den Reaktionsverlauf unter Bildung von Hg–N-Zwischenstufen eingreift. Als Alternative wäre zu diskutieren, daß primär durch Metathese sehr reaktives CF_3SF gebildet wird und dieses sich an die $\text{C}\equiv\text{N}$ - bzw. $\text{C}=\text{N}$ -Bindung addiert¹³⁾. Das in (9) beobachtete CF_3SSCF_3 lässt sich aus der Disproportionierung des Sulphenylfluorids erklären¹⁴⁾.

^{*)} Teil der Dissertation von M. Geisel; die Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt. Neue Adresse: Schill und Seilacher, GmbH, Moorfleetstraße 28, D-2000 Hamburg 74.

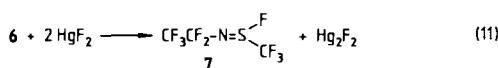
Bei der Umsetzung von ClCN mit CF_3SCl tritt **9** immer als Hauptprodukt auf. Das einfache Additionsprodukt, das Imin $\text{Hal}_2\text{C}=\text{N}-\text{SCF}_3$ ⁸⁾, ist unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen zu reaktiv, um abgefangen zu werden. **9** wurde bisher aus $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{CCl}_2$ und AgF_2 bei 130°C erhalten^{8,15,16)}.

II. Umsetzung von CF_3CN mit CF_3SCl in Gegenwart von HgF_2

Trifluoracetonitril und CF_3SCl bilden auch in Gegenwart von HgF_2 ausschließlich nur das einfache Additionsprodukt **6**:



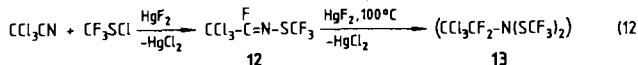
Je nach Reaktionsbedingungen liegen die Ausbeuten an **6** zwischen 60–80% (bezogen auf CF₃SCl). Nicht umgesetztes CF₃CN kann ohne Reinigung wieder eingesetzt werden, eventuell gebildetes CF₃SSCF₃ stört nicht. Hinweise auf die Quecksilberverbindung Hg[N(C₂F₅)SCF₃]₂ bzw. das Amin **11** wurden nicht gefunden. Unter drastischen Bedingungen (150°C/1d) bildet sich das Oxidationsprodukt **7** (s. auch Abschnitt IV):



In (10) sind die beiden vorher erwähnten Teilreaktionen (5) und (6) zu einem Schritt zusammengefaßt. Die Verwendung von HgF_2 an Stelle von CsF ist für Umsetzungen im präparativen Maßstab wesentlich günstiger, da HgF_2 mit elementarem Fluor nahezu quantitativ wiedergewonnen werden kann.

III. Umsetzung von CCl_3CN mit CF_3SCl in Gegenwart von HgF_2

Trichloracetonitril und CF_3SCl reagieren ebenfalls nahezu ausschließlich nur zu der einfachen Additionsverbindung 12:

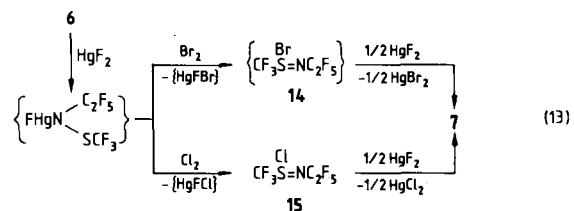


Lediglich bei Reaktionstemperaturen von über 100°C wurden Hinweise auf eine Zweitaddition gefunden. 13 ließ sich massenspektroskopisch nachweisen, nicht jedoch präparativ isolieren. Oxidationsprodukte, wie z.B. in Gl. (11), wurden nicht beobachtet.

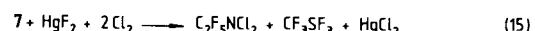
IV. Umsetzung der Imine $\text{RCF}=\text{NSCF}_3$ mit Halogenen in Gegenwart von HgF_2

Setzt man das Imin **6** mit Chlor oder Brom in Gegenwart von HgF_2 um, so bildet sich in beiden Fällen das Schwefelmonofluoridimid **7**.

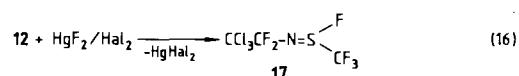
Überschüssiges HgF_2/Br_2 liefert bei 0°C 7 in 90proz. Ausbeute. Das als Primärprodukt erwartete Schwefelbromimidimid 14 wurde nicht beobachtet. Aus der Umsetzung mit



Cl_2 bei Raumtemperatur wird 7 in 60proz. Ausbeute isoliert; hier lässt sich **15** durch das charakteristische NMR-Spektrum nachweisen (ABX₃-Aufspaltungsmuster für die an den chiralen Schwefel gebundene C₂F₅-Gruppe). Unter diesen Bedingungen wird das Zersetzungsprodukt C₂F₅NCl₂ (**16**) ebenfalls gebildet (16%). Ähnlich verläuft die bekannte Spaltung der SN-Bindung in Schwefeldifluoridimiden mit ClF^{17,18)} zu *N,N*-Dichloraminen:



Die Umsetzungen des Trichlorderivates **12** ergeben glatt das *S*-(Trifluormethyl)schwefelmonofluoridimid **17** (71%):



Als Nebenprodukt wird das Diazen ($\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{N}=\text{N}$)³⁾ isoliert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen CF_3SCl ¹⁹⁾ und CF_3CN ²⁰⁾ wurden nach Literaturmethoden, HgF_2 durch Fluorierung von HgCl_2 erhalten. Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Glasapparaturen durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, hochsiedende Flüssigkeiten als Kapillarfilm, flüchtige als Gas in 10-cm-Küvetten (NaCl- bzw. KBr-Fenster). — ¹⁹F-NMR: Bruker E 60, 10–30proz. Lösungen in CFCl_3 (gleichzeitig Standard). — ¹³C-NMR: Bruker WP 80 SY, 10–30proz. Lösungen in CDCl_3 (gleichzeitig Standard), die chemischen Verschiebungen sind auf TMS umgerechnet. — MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Finnigan MAT 8230 System, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

(Trifluormethyl)bis(trifluormethylsulfonyl)amin (**9**) und Bis[(trifluormethyl)(trifluormethylsulfonyl)amido]quecksilber (**10**): 3.51 g (57 mmol) ClCN werden mit 9.42 g (69 mmol) CF₃SCl auf 21.47 g (90 mmol) HgF₂ kondensiert und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Durch fraktionierende Kondensation (-30, -70, -196 °C) i. Vak. werden in der -30 °C-Falle 2.05 g **10** (10.5%) und in der -70 °C-Falle 3.84 g **9** (39%) isoliert. Als Zersetzungsprodukte konnten CF₃SSCF₃, CF₃SF₃, CF₃SOF und (FCN)₃ identifiziert werden (IR, NMR).

9.: $^{19}\text{F-NMR}$: $\text{CF}_3\text{S} \delta = -52.4$ (q), $\text{CF}_3 = 59.9$ (sept, $^5J = 3.9$ Hz). Das Spektrum (ebenso wie IR und MS) stimmte gut mit den Literaturangaben überein^{8,15,16}. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\text{CF}_3\text{S} \delta = 127.8$ (qq, $^1J = 314.9$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz), $\text{CF}_3\text{N} 128.8$ (q sept, $^1J = 314.5$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz).

10: **10** ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert langsam mit Glas. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bei Raumtemp. unter Gelbfärbung nicht identifizierte Feststoffe ab. IR-Platten werden rasch angegriffen. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\text{CF}_3\text{N} \delta = -51.66$ (q), $\text{CF}_3\text{S} -55.8$ (q, $^5J = 4.8$ Hz). Das Signal der CF_3N -Gruppe zeigt eine ^{19}Hg - ^{19}F -Kopplung von 39.6 Hz. — Im MS werden nur Hg , CF_3SNCF_3 ($m/z = 165$) und CF_3S (101) gefunden.

1,2,2,2-Tetrafluor-N-(trifluormethylsulfenyl)-1-ethanimin (6): 4.75 g (50 mmol) CF_3CN werden mit 13.65 g (100 mmol) CF_3SCl zu 33.4 g (140 mmol) HgF_2 kondensiert, die Reaktionsmischung 3d bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend fraktionierend kondensiert (-40 , -80 , -196°C). **6** verbleibt zusammen mit CF_3SSCF_3 in der -80°C -Falle, die beiden Komponenten werden gaschromatographisch getrennt (Gerät: Perkin-Elmer F 21, Säule: SE 30, 3 m; Durchflussgeschwindigkeit: 60 ml He/min; Detektor: WLD), Ausb. 9.03 g **6** (84%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben⁹⁾ überein. Bei dieser Reaktion lassen sich bis zu 10% **7** nachweisen.

N-(Pentafluorethyl)-S-(trifluormethyl)schwefelmonofluoridimid (7): 7.95 g (37 mmol) **6**, 2.84 g (80 mmol) Cl_2 und 22.4 g (94 mmol) HgF_2 werden 3d bei Raumtemp. in einem 150-ml-Monelzylinder gerührt. Die fraktionierende Kondensation (-40 , -90 , -196°C) i. Feinvak. ergibt 7.49 g **7** (80%). **15**¹²⁾ wird in Spuren beobachtet.

Bei Verwendung von Br_2 an Stelle von Cl_2 wird **7** ebenfalls in sehr guten Ausbeuten erhalten, Hinweise auf **14** werden nicht gefunden. Spektroskopische Daten s. Lit.¹²⁾.

2,2,2-Trichlor-1-fluor-N-(trifluormethylsulfenyl)-1-ethanimin (12): 9.67 g (67 mmol) CCl_3CN werden mit 22.65 g (166 mmol) CF_3SCl und 35.8 g (150 mmol) HgF_2 sowie 30 g CFCl_3 (als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel) 3d bei Raumtemp. gerührt. Die fraktionierende Kondensation (-20 , -80 , -196°C) ergibt 14.0 g **12** (79%) (laut MS ist **13** in Spuren vorhanden). Sdp. (Ber.) 132.0°C , molare Verdampfungsenthalpie 42.0 kJ/mol, Trouton-Konstante 103.7 J/Grad·mol. — IR (Film): 1710 cm^{-1} m, 1695 s, 1416 w, 1221 m, 1176 vs, 1125 vs, 960 m, 869 s, 784 s, 769 m, 748 m, 705 s, 644 s, 472 m. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\text{CF} \delta = -34.1$ (br.), $\text{CF}_3\text{S} -50.9$ (d, $^5J = 0.5$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\text{CF} \delta = 144.1$ (dq, $^1J(\text{CF}) = 341.9$ Hz, $^4J(\text{CF}) = 1.7$ Hz), CCl_3 86.3 (d, $^2J(\text{CF}) = 52.4$ Hz), CF_3S 127.9 (q, d, $^1J(\text{CF}) = 308.9$ Hz, $^4J(\text{CF}) = 3.7$ Hz). — MS: m/z (%) = 269, 267, 265, 263 (56, M^+), 232, 230, 228 (100, $\text{M} - \text{Cl}^+$), 198, 196, 194 (8, $\text{M} - \text{CF}_3^+$), 166, 164, 162 (41, $\text{M} - \text{SCF}_3^+$).

$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_4\text{NS}$ (264.5) Ber. C 13.62 N 5.30 S 12.12
Gef. C 13.84 N 5.38 S 11.99

Bei der Darstellung von **12** konnte $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**13**) massenspektroskopisch nachgewiesen werden: m/z (%) = 387, 385, 383 (5, M^+), 266 (34, $\text{M} - \text{CCl}_3^+$), 166 (100, CF_4NS_2^+).

N-(2,2,2-Trichlor-1,1-difluorethyl)-S-(trifluormethyl)schwefelmonofluoridimid (17): 19.57 g (74 mmol) **12**, 17.72 g (250 mmol) Cl_2

und 38 g CFCl_3 werden in einem 150-ml-Monelzylinder zu 40.6 g (170 mmol) HgF_2 kondensiert und 3d bei Raumtemp. gerührt. Die Fraktionierung (0, -30 , -90 , -196°C) ergibt 15.89 g **17** (71%). Sdp. (Ber.) 136.4°C , molare Verdampfungsenthalpie 42.0 kJ/mol, Trouton-Konstante 102.9 J/Grad·mol. — IR (Film): 1310 cm^{-1} sh, 1276 vs, 1245 vs, 1169 s, 1128 vs, 1073 m, 868 s, 843 s, 827 sh, 768 m, 723 w, 677 s, 604 w, 552 w, 513 w, 466 m. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\text{CF}_A \delta = -80.82$, $\text{CF}_B -81.38$, $\text{SF} -16.06$, $\text{CF}_3 -72.30$; $^2J(\text{CF}_A/\text{CF}_B) = 173.9$ Hz; $^4J(\text{CF}_A/\text{SF}) = 17.4$ Hz; $^5J(\text{CF}_A/\text{CF}_3) = 1.4$ Hz; $^4J(\text{CF}_B/\text{SF}) = 2.9$ Hz; $^5J(\text{CF}_B/\text{CF}_3) = 20.8$ Hz, $^3J(\text{SF}/\text{CF}_3) = 2.6$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\text{CF}_2 \delta = 120.1$ (t d q), $^1J(\text{CF}) = 267.9$ Hz; $^3J(\text{CF}) = 7.8$ Hz; $^4J(\text{CF}) = 1.6$ Hz; CCl_3 96.0 (t d q), $^2J(\text{CF}) = 44.2$ Hz; $^4J(\text{CF}) = 11.6$ Hz; $^5J(\text{CF}) = 0.5$ Hz; CF_3S 119.6 (q d d); $^1J(\text{CF}) = 325.5$ Hz; $^2J(\text{CF}) = 27.0$ Hz; $^4J(\text{CF}) = 1.4$ Hz.

$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_4\text{NS}$ (302.5) Ber. C 11.91 F 37.69 N 4.63 S 10.60
Gef. C 12.09 F 34.7 N 4.93 S 10.21

CAS-Registry-Nummern

6: 62067-06-5 / **7:** 69306-93-0 / **9:** 34764-16-4 / **10:** 108895-23-4 / **12:** 108869-82-5 / **13:** 108895-24-5 / **17:** 108869-83-6 / ClCN : 506-77-4 / CF_3SCl : 421-17-0 / HgF_2 : 7783-39-3 / CF_3CN : 353-85-5 / CCl_3CN : 545-06-2

- ¹⁾ A. Waterfeld, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 839.
- ²⁾ A. Waterfeld, W. Isenberg, R. Mews, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 724.
- ³⁾ M. Geisel, A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4459.
- ⁴⁾ M. Geisel, R. Mews, *Chem. Ber.* **119** (1986) 107.
- ⁵⁾ S. C. Chang, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 805.
- ⁶⁾ Y. Y. Zheng, Q.-C. Mir, B. A. O'Brian, D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 518.
- ⁷⁾ Y. Y. Zheng, C. W. Bauknight, D. D. Des Marteau, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3590.
- ⁸⁾ P. Gielow, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394** (1972) 53.
- ⁹⁾ C. A. Burton, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1408.
- ¹⁰⁾ H.-U. Höfs, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. Schmidt, G. Henkel, B. Krebs, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 454.
- ¹¹⁾ J. Varwig, R. Mews, *J. Chem. Res. (M)* **1** (1977) 2744; (*S*) **1** (1977) 245.
- ¹²⁾ I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1417.
- ¹³⁾ Bezuglich Additionen von CF_3SF an die C=C-Doppelbindung: W. Gombler, G. Böllmann, *J. Fluorine Chem.* **34** (1987) 475.
- ¹⁴⁾ W. Gombler, A. Haas, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469** (1985) 135.
- ¹⁵⁾ P. Gielow, A. Haas, *Chem.-Ztg.* **95** (1971) 423.
- ¹⁶⁾ P. Gielow, A. Haas, *Chem.-Ztg.* **95** (1971) 1010.
- ¹⁷⁾ R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc., D*, **1971**, 788.
- ¹⁸⁾ R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971/72) 269.
- ¹⁹⁾ C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2016.
- ²⁰⁾ H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1458.

[91/87]