

Received: January 25, 1980

# INSERTION-REACTION OF FLUORINATED METHYLENES INTO THE S (II) — Cl BOND

H. STEINBEISSER and R. MEWS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,  
 D-3400 Göttingen (B.R.D.)

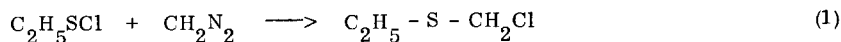
## SUMMARY

$(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  (1) and  $\text{CF}_3\text{CHN}_2$  (4) react with  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NSCl}$  (2) to give  
 $(\text{CF}_3)_2\text{CN}=\text{S}-\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$  (3) and  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SCHClCF}_3$  (5) respectively. From (4)  
 and  $(\text{NSCl})_3$   $\text{CF}_3\text{CH}=\text{N}-\text{S}-\text{CHClCF}_3$  (6) and  $\text{CF}_3-\text{C}(\text{N})_2-\text{C}(\text{N})_2-\text{CF}_3$  (8) are obtained.

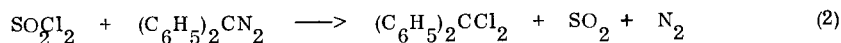
## INHALTSÜBERSICHT

$(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  (1) und  $\text{CF}_3\text{CHN}_2$  (4) reagieren mit  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NSCl}$  (2) unter  
 Bildung von  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}=\text{S}-\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$  (3) bzw.  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{SCHClCF}_3$  (5). Aus (4)  
 und  $(\text{NSCl})_3$  werden  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{N}-\text{S}-\text{CHClCF}_3$  (6) und  $\text{CF}_3-\text{C}(\text{N})_2-\text{C}(\text{N})_2-\text{CF}_3$  (8)  
 erhalten.

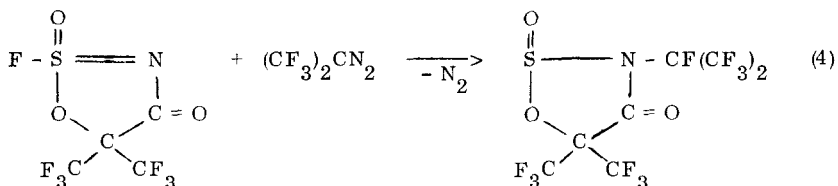
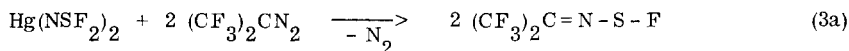
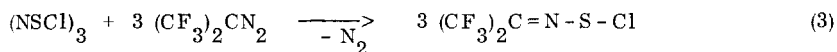
Einschubreaktionen von Carbenen in die S (II)-Cl-Bindung sind in der Literatur  
 mehrfach beschrieben, z. B. [1]



Analoge Reaktionen mit  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sind nur im Falle des Diazomethans  
 gelungen [2,1], mit anderen Diazoverbindungen tritt jedoch Zersetzung  
 unter Reduktion des Schwefels ein [3], z. B.:

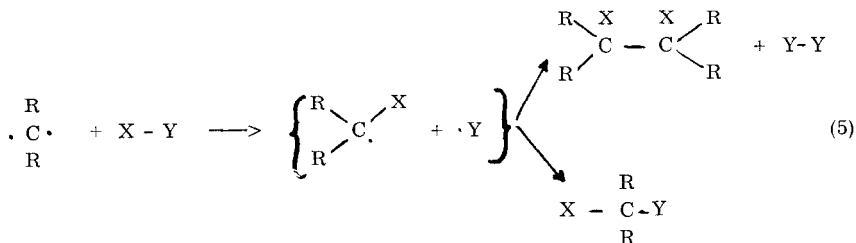


Versuche, mit Hilfe von Bis(trifluormethyl)diazomethan  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  das Bis(trifluormethyl)methylen  $(\text{CF}_3)_2\text{C}$  in Schwefel-Fluor- bzw. -Chlor-Bindungen einzuschieben, führten ebenfalls zur Reduktion des Schwefels [4, 5] :



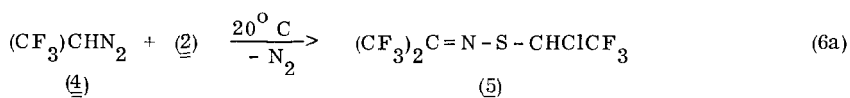
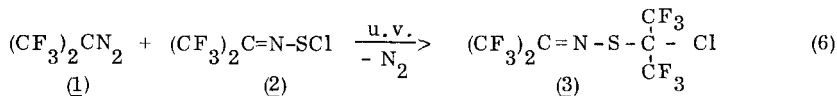
Die Reaktion (3) läuft unter Bedingungen ab, unter denen kein freies Carben entsteht.

ESR-Untersuchungen haben gezeigt, daß fluoriierte Carbene wie  $(\text{CF}_3)_2\text{C}:$  und  $\text{CF}_3\text{CH}:$  einen Triplett-Grundzustand besitzen [6]. Triplettcarbene reagieren im Primärschritt unter Abstraktion, danach erfolgt Rekombination der gebildeten Radikale :



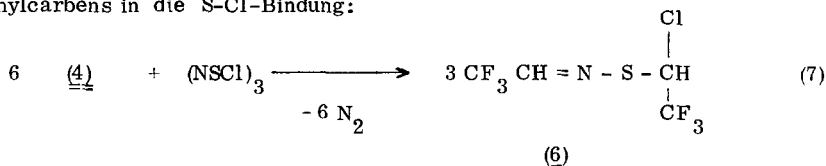
Für Reaktionen mit Sulfonylchloriden bedeutet das, daß entweder Einschub in die RS-Cl-Bindung erfolgt oder die Bildung von Disulfiden beobachtet wird.

Die Reaktionen sowohl von  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  als auch von  $\text{CF}_3\text{CHN}_2$  zeigen, daß sich die Carbene in guten Ausbeuten in die S-Cl-Bindung einschieben lassen :

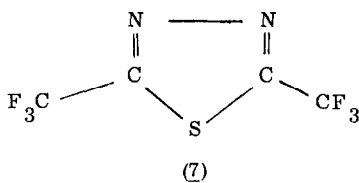


Bei der Reaktion (6a) beobachtet man schon bei Raumtemperatur Stickstoffentwicklung. Nach 72 Stunden hat sich (5) in ~ 30 %iger Ausbeute gebildet. Daneben besteht das verbleibende Produktgemisch aus nicht umgesetztem (2) sowie  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$  und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ .

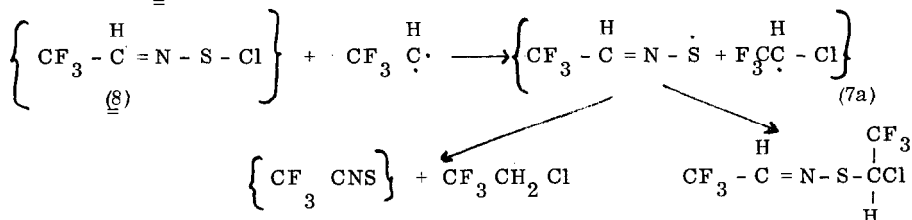
Führt man die Reaktion (3c) statt mit Bis(trifluormethyl)diazomethan mit dem wesentlich reaktiven  $\text{CF}_3\text{CHN}_2$  durch, so läßt sich das entsprechende Sulfenylchlorid nicht isolieren. Es reagiert sofort weiter unter Einschub eines Trifluoräthylcarbens in die S-Cl-Bindung:



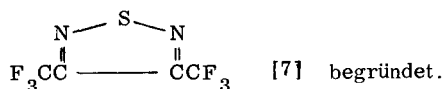
Die Ausbeute an (6) ist sehr gering, man beobachtet außerdem die Bildung des 2,2 - Bis(trifluormethyl)-1,3,4 Thiadiazols



neben größeren Mengen  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . Über den Mechanismus der Reaktion lassen sich nur wenige Aussagen machen.  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  kann aus dem primär gebildeten Sulfenylchlorid (8) entstehen:



Der Strukturvorschlag für das Thiadiazol (7) ist auf spektroskopische Daten (das Massenspektrum zeigt das Brückstück  $\text{CF}_3\text{CS}$  mit hoher Intensität) und auf Vergleich mit den Isomeren 1,2,5 Thiadiazol



## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangsverbindungen  $\text{CF}_3\text{CHN}_2$  [8],  $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$  [9],  $(\text{CF}_3)_2\text{CNSCl}$  (4,10) und  $(\text{NSCl})_3$  [11] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker E-60 (Raumtemp.,  $\text{CFCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{F}_6$  und TMS int. Stand, chem. shift - Angaben bez. auf  $\text{CFCl}_3$  und TMS), die Massenspektren (70 eV) mit einem CH 5-Gerät der Atlas-Werke und die IR-Spektren (Gas, NaCl-Platten) mit einem Perkin-Elmer 325 vermessen. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

1,1,1,3,3,3 Hexafluor - 3 Chlor - Isopropyl - (Hexafluorisopropylidenimino)-  
Schwefel (II)  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$  (3) -

12.3 g (0.053 mol) (2) und 9.5 g (0.053 mol) (1) werden in eine Quarzbombe kondensiert, danach 70 h bei RT bestrahlt. (Philips 500 W Hg-Hochdrucklampe). Es werden 13.7 g (3) als farblose Flüssigkeit isoliert, Kp.  $115^\circ\text{C}$  (Ausbeute 68 %).

IR: 1638 w, 1364 s, 1308 m, 1260 vs, 1230 vs, 1198 vs, 1108 w, 981 s, 956 m, 932 m, 892 m, 818 w, 739 m, 716 m, 701 m.

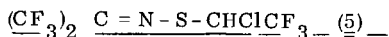
NMR: 
$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \text{ (A)} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{CF}_3 \text{ (B)} \end{array}$$

$\delta(\text{CF}_3 \text{ (A)}) - 66.3 \text{ (qu)}$   
 $\delta(\text{CF}_3 \text{ (B)}) - 68.1 \text{ (qu)}$   
 $J \text{ 6.4 Hz}$   
 $\delta((\text{CF}_3)_2) - 69.0 \text{ (s)}$

Massenspektrum ( $m/e$ , rel. Intensitäten, Angabe nur für das  $^{35}\text{Cl}$ -Isotop):  
 $381 \text{ M}^+$  (18.8),  $362 \text{ M-F}^+$  (6.5),  $346 \text{ M-Cl}^+$  (4.3),  $196 (\text{CF}_3)_2\text{CNS}^+$  (100) sowie weitere Bruckstücke.

Analyse : Gef. C 18.8, Cl 8.64, F 60.4, N 3.76, S 8.81; Ber. für  $\text{C}_6\text{ClF}_{12}\text{NS}$  (381.50) C 18.87, Cl 9.30, F 59.76, N 3.66, S 8.38

2,2,2 - Trifluor - 1 - Chlor - Äthyl - (Hexafluorisopropylidenimino) Schwefel (II)

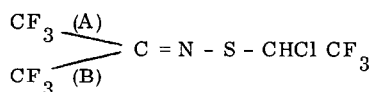


2.92 g (0.026 mol) (4) und 5.9 g (0.025 mol) (2) werden 3 Tage bei RT in einer Glasbombe gerührt. Anschließend wird bei  $10^{-1}$  Torr fraktioniert kondensiert ( $-40^\circ$ ,  $-80^\circ$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). In der  $-196^\circ$  Falle werden 1.2 g  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$  aufgefangen. Die Produkte aus den beiden anderen Fällen werden gaschromatographisch getrennt (SE 30 Kolonne,  $100^\circ\text{C}$ ). Es werden 0.99g (5) (11,5 %) als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert, Kp.  $118^\circ\text{C}$ .

Daneben erhält man 2.6 g nicht umgesetztes  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{Cl}$  zurück.

IR : (ab  $2000\text{ cm}^{-1}$ ): 1638 w, 1364 s, 1308 m, 1260 vs, 1230 vs, 1198 vs, 1108 w, 981 s, 956 m, 932 m, 892 m, 818 w, 739 m, 716 m, 701 m.

$^{19}\text{F}$  - NMR :



$$\delta(\text{CF}_{3\text{A}}) - 69.0 \text{ (qu)} \quad \delta(\text{CF}_{3\text{B}}) - 67.6 \text{ J (FF) } 6.0 \text{ Hz}$$

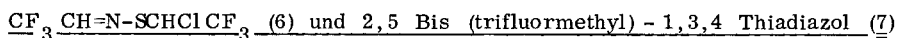
$$\delta(\text{CF}_3) - 73.6 \text{ (d)} \quad \text{J (H - F) } 6.5 \text{ Hz}$$

$^1\text{H}$  - NMR :  $\delta(\text{CH}) + 3.4 \text{ (qu)}$ .

MS :  $313 \text{ M}^+$  (30.9),  $294 \text{ M} - \text{F}^+$  (8.3),  $278 \text{ M} - \text{Cl}^+$  (10.7),  
 $244 \text{ M} - \text{CF}_3^+$  (5.9),  $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{NS}^+$  (100).

Analyse : Gef. C 19.3, Cl 11.1, H 0.46, F 54.7, N 4.68, S 10.43;  
 Ber. für  $\text{C}_5\text{ClHF}_9\text{NS}$  (313.57) C 19.15, Cl 11.30, H 0.32, F 54.52, N 4.46,  
 S 10.22 .

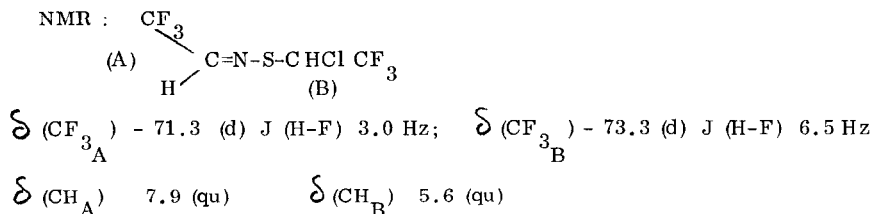
2,2,2 - Trifluor-1-Chlor-Äthyl-(2,2,2 - Trifluoräthylimino)-Schwefel (II)



Zu 9.6 g (0.039 mol)  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  werden in einem 100 ml Zweihalskolben 27.7 g (0.27 mol) (4) kondensiert und bei RT (Kühlertemperatur  $-30^\circ\text{C}$ ) 8 Std. gerührt. Die fraktionierte Kondensation im Vakuum und anschließende gaschromatographische Trennung ergibt 2.3 g (6) (8.0 %) und 2.0 g (7) (15.4 %, bez. auf  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ )

(6) : schwach gelbe Flüssigkeit, Kp.  $103^\circ$

IR : (ab  $2000\text{ cm}^{-1}$ ): 1625 w, 1353 s, 1308 vs, 1258 vs, 1200 vs, 1180 vs, 1165 vs, 1129 vs, 876 w, 831 m, 780 w, 668 m.



Massenspektrum : 245  $\text{M}^+$  (78.5), 226  $\text{M-F}^+$  (10.7), 222 (10.1), 210  $\text{M-Cl}^+$  (35.7), 128  $\text{CF}_3\text{CHNS}^+$  (100) und weitere Bruchstücke.

Analyse : Gef. C 19.7, Cl 14.2, H 0.77, F 46.1, N 5.6, S 13.2;  
Ber. für  $\text{C}_4\text{ClH}_2\text{F}_6\text{NS}$  (245.54), C 19.56, Cl 14.43, H 0.81, F 46.42,  
N 5.70, S 13.05.

(7) : schwach gelbe Flüssigkeit, Kp.  $105^\circ\text{C}$ .

IR : 1480 w, 1350 w, 1329 m, 1290 vs, 1250 m, 1195 vs, 1103 m, 1038 vs, 1000 w, 750 m.

NMR :  $\delta(\text{CF}_3) - 59.6$  (s).

Massenspektrum : 222  $\text{M}^+$  (100), 203  $\text{M-F}^+$  (30.0), 153  $\text{M-CF}_3^+$  (2.6), 127  $\text{CF}_3\text{CNS}^+$  (80.2), 125  $\text{CF}_3\text{CSC}^+$  (7.9), 113  $\text{CF}_3\text{CS}^+$  (64.4) und weitere Bruchstücke

Analyse : Gef. C 21.7, F 51.0, N 12.6, S 14.3  
Ber. für  $\text{C}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$  (222.09) C 21.63, F 51.33, N 12.61, S 14.44.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1 K.A. Petrov, G.A. Sokolsky und A.A. Neimysheva,  
J. Gen. Chem. USSR 27, 855 (1957)
- 2 B.C. Saunders, G.J. Stacey, F. Wild und I.G.E. Wilding,  
J. Chem. Soc. 699 (1948)
- 3 H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger,  
Chem. Ber. 49, 1928 (1916)
- 4 J. Varwig, H. Steinbeißer, R. Mews und O. Glemser,  
Z. Naturforsch. 29b, 813 (1974)
- 5 H. Steinbeißer und R. Mews, Z. Naturforsch. 31b, 1480 (1976)
- 6 E. Wasserman, L. Barash und W.A. Yager,  
J. Amer. Chem. Soc. 87, 4974 (1965)
- 7 W. Bludßus und R. Mews, noch unveröffentlicht
- 8 H. Gilman und R.G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1459 (1943)  
R. Fields und R.G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1458 (1943)
- 9 D.M. Gale, W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Amer. Chem. Soc.  
87, 657 (1965)
- 10 S.G. Metcalf und J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 11, 1631 (1972)
- 11 E. Demarcay, C.R. Acad. Sci. Paris 91, 854, 1066 (1880)  
H. Schröder und O. Glemser, Z. anorg. Chem. 298, 78 (1959)