

Erzeugung von oligomerem und monomerem CF_3SN

Alois Haas* und Thomas Mischo

Abstract: Decomposition of $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ to $(\text{CF}_3\text{SN})_x$ occurs via intermolecular condensation without producing CF_3SN as an intermediate. Monomeric CF_3SN is formed from CF_3SN_3 and trapped by reaction with hexachlorocyclopentadiene forming $\text{CF}_3\text{SN}=\text{C}_5\text{Cl}_6$ (**1**). X-ray structure analysis and spectroscopic data prove a ketimine structure for the adduct **1**, showing that CF_3SN reacts like a nitrene.

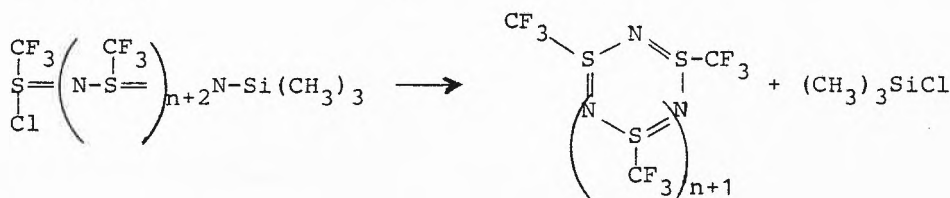
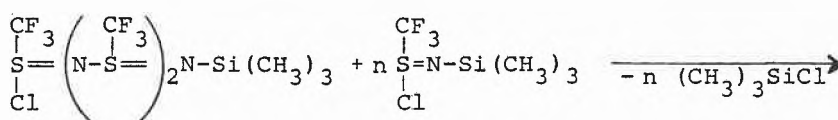
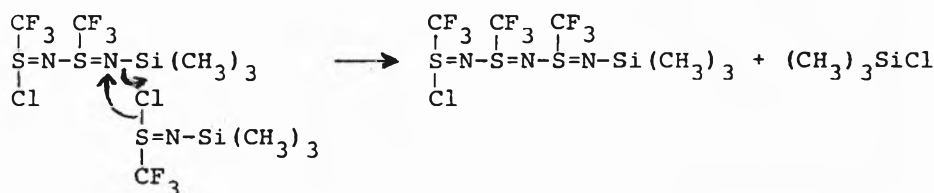
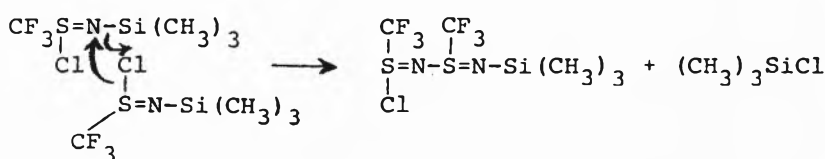
sich neben N_2 ein farbloses Produkt, das CF_3SN - und C_5Cl_6 -Einheiten enthält. Durch Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wird es vorgereinigt und durch dreimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 rein in 6.2% Ausbeute erhalten. Die bei 79°C schmelzende, farblose Verbindung haben wir durch IR-, ^{19}F -NMR, ^{13}C -NMR- und Massen-Spektrum sowie Elementaranalyse charakterisiert. Unerwartet tritt im ^{19}F -NMR-Spektrum $\delta(\text{CF}_3)$ bei -51.6 (interner Standard: CFCl_3) auf, also im Bereich, in dem die Trifluormethylthioamin-Einheit erscheint. Dieser Befund deutet darauf

Das bei 20°C instabile Schwefelimid $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ zerfällt zu $(\text{CF}_3\text{SN})_x$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ^[1]. Ungeklärt blieb die Frage, ob die Zersetzung intramolekular über die Stufe des monomeren CF_3SN oder aber intermolekular nach Schema 1 abläuft.

Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde das Imid $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ in Gegenwart von Dienen wie Butadien, Cyclopentadien, Hexachlorcyclopentadien und Tetraphenylcyclopentadienon zersetzt, ohne dass hierbei irgendwelche Additionsprodukte nachgewiesen oder gar isoliert werden konnten. Dies spricht dafür, dass die Zersetzung intermolekular abläuft unter Bildung von vermutlich uneinheitlichen ringförmigen Polymeren, da diese Produkte weder Chlor noch $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen enthalten (siehe Schema 1).

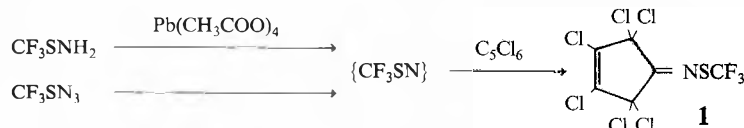
Für die Erzeugung von CF_3SN ^[2] kommt auch die Zersetzung des Azids CF_3SN_3 – hergestellt aus CF_3SCl und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in CFCl_3 – in Frage. Wird CF_3SN_3 in Gegenwart von Hexachlorcyclopentadien in siedendem Toluol thermolysiert, so bildet

Schema 1



* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

hin, dass bei der Umsetzung von CF_3SN mit C_5Cl_6 keine $[4 + 2]$ -Cycloaddition stattgefunden hat. Die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall zeigt, dass das Reaktionsprodukt ein Trifluormethylthioketimin (**1**) mit $d(\text{S-N}) = 1.66 \text{ \AA}$ ist. Daraus lässt sich eindeutig schließen, dass bei der Zersetzung von CF_3SN_3 als Zwischenstufe CF_3SN vorkommt, welches mit Hexachlorcyclopentadien aber nicht wie ein Thiazyl unter $[4 + 2]$ -Cycloaddition reagiert^[3], sondern als Nitren^[4,5]. Blindreaktionen zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und C_5Cl_6 bestätigen, dass die Azidgruppe unter den angegebenen Bedingungen nicht reagiert. Hingegen entsteht das Thioketimin **1** auch bei der Oxidation von CF_3SNH_2 mit $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ in Gegenwart von C_5Cl_6 nach



Analog verhält sich auch ClSN gegenüber C_5Cl_6 . Generiert man ClSN durch Zersetzung von $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ in siedendem Toluol und setzt es mit Hexachlorcyclopentadien bei 110°C (3 h) um, so entsteht ein farbloses Produkt, das bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man es in 22% Ausbeute.

Die aus C_5Cl_6 - und ClSN -Einheiten zusammengesetzte Verbindung ist eine blassgelbe, kristalline Substanz, die bei 68°C schmilzt. Sie ist an Luft handhabbar, muss aber zur Vermeidung von Zersetzung unter Inertgas aufbewahrt werden. Elementaranalyse, Massen-, IR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie eine Röntgen-Strukturanalyse zeigen, dass es sich um ein Hexachlor-3-cyclopentenylidenaminosul-

fensäurechlorid handelt mit einer **1** vergleichbaren Struktur [$d(\text{S-N}) = 1.56 \text{ \AA}$]. Beide Verbindungen sind in polaren und unpolaren organischen Solventien gut löslich.

Die beschriebenen Umsetzungen machen deutlich, dass sowohl CF_3SN als auch ClSN mit Hexachlorcyclopentadien nicht als Thiazyl-, sondern als Nitrenderivate reagieren.

Eingegangen am 20. Juli 1987 [FC 116]

- [1] A. Haas, R. Walz, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3248.
- [2] D. Bielefeld, A. Haas, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1257.
- [3] W. Bludssus, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 35.
- [4] W. Bludssus, R. Mews, O. Glemser, G. G. Alange, *Isr. J. Chem.* 17 (1978) 137.
- [5] W. Bludssus, R. Mews, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1539.