

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page II)

	Seite		Seite
1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Verbindungen	1	Chemisches Verhalten	67
1-1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel(II)-Verbindungen	1	Reaktionen des Tetrafluorthiiran ...	67
1-1.1 Fluorthiocarbonylhalogenide und -pseudohalogenide	1	Reaktionen weiterer Ringe	79
Thiocarbonyldifluorid	1	Umsetzungen zu Metallkomplexen ..	81
Darstellung	1	Perfluorierte, kondensierte, aromatische schwefelhaltige Ringsysteme	85
Struktur und Spektren	2	Darstellung	85
Physikalische Eigenschaften	3	Physikalische Eigenschaften	86
Chemisches Verhalten	4	Chemisches Verhalten	87
Fluorthiocarbonylchlorid	8	Perfluorhalogenheterocyclosulfane und -disulfane	89
Darstellung	8	Darstellung	89
Struktur und Spektren	8	Physikalische Eigenschaften	91
Physikalische Eigenschaften	9	Chemisches Verhalten	92
Chemisches Verhalten	9	1-1.6 Lineare Perfluorhalogenorgano-Schwefel(II)-Verbindungen	94
Fluorthiocarbonylisothiocyanat	9	Charakteristische Größen der $CF_nCl_{3-n}S-$, $CF_3S(O)-$, CF_3SO_2- und C_6F_5S- Gruppen	94
Fluorthiocarbonylcyanid	10	IR-Gruppenfrequenzen	94
Fluorthiocarbonylbromid	10	^{19}F -NMR-Absorptionsbereiche	94
1-1.2 Perfluorhalogenalkylthiocarbonyl-Verbindungen	10	Elektronegativität der CF_3S- Gruppe ..	94
Darstellung	10	Reaktivitätsparameter	95
Struktur und physikalische Eigenschaften	12	Massenspektren von C_6F_5S -Verbindungen	97
Chemisches Verhalten	13	Perfluorhalogenorganothiole	97
Polymerisationsreaktionen	15	Darstellung	97
Reaktionen des Hexafluorthioacetons ..	15	Physikalische Eigenschaften	100
Reaktionen weiterer Thioketone	25	Chemisches Verhalten	106
1-1.3 Trifluormethylmercaptothiocabonyl-Verbindungen	27	Reaktionen von Trifluormethanthiol ..	106
Darstellung	27	Reaktionen von Perfluoralkylthiocarbonsäuren	108
Physikalische Eigenschaften	28	Reaktionen von Perfluorarylthiolen ..	108
Chemisches Verhalten	29	Perfluorhalogenalkansulfensäure und Derivate	116
1-1.4 Bis(trifluormethyl)thioketen	29	Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	118
Darstellung	30	Bis(trifluormethyl)cyclodischwefel-dinitrid	118
Physikalische Eigenschaften	30	Perfluorhalogenmethyl- und -phenylmercaptoamine	118
Chemisches Verhalten	30	Darstellung	118
1-1.5 Cyclische Perfluorhalogenorgano-Schwefel(II)-Verbindungen	48	Physikalische Eigenschaften	120
Substituierte 1,3-Dithietane	48	Chemisches Verhalten	129
Darstellung	48	Weitere Perfluorhalogenalkyl- und -aryl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	132
Physikalische Eigenschaften	53	Darstellung	132
Chemisches Verhalten	55	Physikalische Eigenschaften	136
Perfluorierte cyclische Sulfane und Polysulfane	57	Chemisches Verhalten	145
Darstellung	57		
Physikalische Eigenschaften	67		

	Seite		Seite
Perfluorhalogenorganosulfensäure-		Reaktionen mit Alkinen und	
halogenide	155	Aromaten	178
Perfluorchloralkansulfensäurefluoride	155	Additionen an Olefine und	
Darstellung	155	Mehrfachbindungen	180
Physikalische Eigenschaften	155	Reaktionen mit Heterocyclen	186
Chemisches Verhalten	156	Reaktionen mit Metallcarbonylen	190
Perfluorchlororganosulfensäurechloride	157	Perfluorhalogenalkansulfensäure-	
Giftigkeit	157	bromide	193
Darstellung	157	Darstellung	193
Physikalische Eigenschaften	159	Physikalische Eigenschaften	194
Chemisches Verhalten	165	Chemisches Verhalten	194
Allgemeines	165	Bis(perfluorhalogenorgano)disulfane	
Kondensationsreaktionen		und -polysulfane	195
mit Arsenen, Thioalkoholen,		Darstellung	195
Alkoholen, Sulfinaten,		Physikalische Eigenschaften	200
Kohlenwasserstoffen und		Chemisches Verhalten	212
Formylsiggester	168	Allgemeine Literatur	IV
Umsetzungen mit Aminen, Amiden			
und Imiden	171		

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
1 Perfluorhalogenoorganosulfur		Chemical Reactions	13
Compounds	1	Polymerization Reactions	15
1-1 Perfluorhalogenoorganosulfur(II) Compounds	1	Reactions of Hexafluorothioacetone	15
1-1.1 Fluorothiocabonyl Halides and		Reactions of Other Thioketones	25
Pseudohalides	1	1-1.3 Trifluoromethylmercapto-	
Thiocabonyl Difluoride	1	thiocabonyl Compounds	27
Preparation	1	Preparation	27
Structure and Spectra	2	Physical Properties	28
Physical Properties	3	Chemical Reactions	29
Chemical Reactions	4	1-1.4 Bis(trifluoromethyl)thioketene	29
Fluorothiocabonyl Chloride	8	Preparation	30
Preparation	8	Physical Properties	30
Structure and Spectra	8	Chemical Reactions	30
Physical Properties	9	1-1.5 Cyclic Perfluorhalogenoorgano-	
Chemical Reactions	9	sulfur(II) Compounds	48
Fluorothiocabonyl Isothiocyanate	9	Substituted 1,3-Dithietanes	48
Fluorothiocabonyl Cyanide	10	Preparation	48
Fluorothiocabonyl Bromide	10	Physical Properties	53
1-1.2 Perfluorhalogenoalkylthiocabonyl		Chemical Reactions	55
Compounds	10	Perfluorinated Cyclic Sulfanes	
Preparation	10	and Polysulfanes	57
Structure and Physical Properties	12	Preparation	57
		Physical Properties	67

	Page		Page
Chemical Reactions	67	Chemical Reactions	129
Reactions of Tetrafluorothiirane	67	Other Perfluorohalogenoalkyl-	
Reactions of Other Rings	79	(and -aryl)-sulfurnitrogen	
Reactions Leading to		Compounds	132
Metal Complexes	81	Preparation	132
Perfluorinated Condensed Aromatic Ring		Physical Properties	136
Systems Containing Sulfur	85	Chemical Reactions	145
Preparation	85	Perfluorohalogenoorganosulfenyl	
Physical Properties	86	Halides	155
Chemical Reactions	87	Perfluorochloroalkanesulfenyl Fluorides	155
Perfluorohalogenoheterocyclosulfanes		Preparation	155
and Disulfanes	89	Physical Properties	155
Preparation	89	Chemical Reactions	156
Physical Properties	91	Perfluorochloroorganosulfenyl	
Chemical Reactions	92	Chlorides	157
1-1.6 Linear Perfluorohalogeno-		Toxicity	157
organosulfur(II) Compounds	94	Preparation	157
Characteristic Values of the $CF_nCl_{3-n}S$,		Physical Properties	159
$CF_3S(O)$, CF_3SO_2 , and		Chemical Reactions	165
C_6F_5S Groups	94	General	165
Group Frequencies	94	Condensation Reactions with	
^{19}F -NMR Absorption Regions	94	Arsines, Thioalcohols, Alcohols,	
Electronegativity of the CF_3S Group	94	Sulfonates, Hydrocarbons, and	
Reactivity Parameters	95	Formyl Acetic Ester	168
Mass Spectra of C_6F_5S Compounds	97	Reactions with Amines, Amides,	
Perfluorohalogenothiols	97	and Imides	171
Preparation	97	Reactions with Alkynes and	
Physical Properties	100	Aromates	178
Chemical Reactions	106	Additions to Olefins and	
Reactions of Trifluoromethanethiol	106	Multiple Bonds	180
Reactions of Perfluoroalkylthio-		Reactions with Heterocycles	186
carboxylic Acids	108	Reactions with Metal Carbonyls	190
Reactions of Perfluoroarylthioles	108	Perfluorohalogenoalkanesulfenyl	
Perfluorohalogenoalkanesulfenic Acids		Bromides	193
and Derivatives	116	Preparation	193
Perfluorohalogenosulfurnitrogen		Physical Properties	194
Compounds	118	Chemical Reactions	194
Bis(trifluoromethyl)cyclodisulfur		Bis(perfluorohalogenoorgano)-	
Nitride	118	disulfanes and -polysulfanes	195
Perfluorohalogenomethyl-		Preparation	195
(and phenyl)-mercaptoamines	118	Physical Properties	200
Preparation	118	Chemical Reactions	212
Physical Properties	120	General Literature	IV

Allgemeine Literatur:

- H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, Organometallic and Organometalloidal Compounds Containing Fluoroalkyl Groups, *Science* [2] **117** [1953] 311/5.
- H. J. Emeléus, Metallic Compounds Containing Fluorocarbon Radicals and Organometallic Compounds Containing Fluorine, in: J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Bd. 2, New York 1954, S. 321/32.
- R. N. Haszeldine, Neuere Chemie des Fluors: Organometall- und Organometalloid-Verbindungen des Fluors, *Angew. Chem.* **66** [1954] 693/701.
- R. N. Haszeldine, Fluorcarbonderivatives, *Roy. Inst. Chem. Monograph* Nr. 1 [1956].
- A. M. Lovelace, D. A. Rausch, W. Postelnek, Aliphatic Fluorine Compounds, *Am. Chem. Soc. Monograph* Nr. 138 [1958].
- J. J. Lagowski, Perfluoroalkyl Derivatives of Metals and Non-Metals, *Quart. Rev. [London]* **13** [1959] 233/64.
- R. E. Banks, R. N. Haszeldine, Polyfluoroalkyl Derivatives of Metalloids and Nonmetals, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **3** [1961] 337/433.
- H. L. Roberts, The Chemistry of Compounds Containing Sulphur-Fluorine Bonds, *Quart. Rev. [London]* **15** [1961] 30/55.
- H. J. Emeléus, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Fluoroalkyl- und verwandter Verbindungen, *Angew. Chem.* **74** [1962] 189/93.
- H. C. Clarc, Perfluoroalkyl Derivatives of the Elements, *Advan. Fluorine Chem.* **3** [1963] 19/62.
- F. W. Stacey, J. F. Harris, Formation of Carbon-Hetero Atom Bonds by Free Radical Chain Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds, *Org. Reactions* **13** [1963] 150/376.
- E. Kühle, E. Klauke, F. Grewe, Fluordichlormethylthio-Verbindungen und ihre Verwendung im Pflanzenschutz, *Angew. Chem.* **76** [1964] 807/16.
- J. K. Brown, K. J. Morgan, The Vibrational Spectra of Organic Fluorine Compounds, *Advan. Fluorine Chem.* **4** [1965] 253/314.
- A. Senning, N-, O-, and S-Trihalomethyl Compounds, *Chem. Rev.* **65** [1965] 385/412.
- A. Haas, Perfluoropseudohalides and the Chemistry of Chlorofluoromethylsulfenyl Compounds, *New Pathway Inorg. Chem.* **1968** 87/113.
- C. G. Krespan, Fluorinated Polysulfides, *Chem. Sulfides Conf., Princeton, N.J., 1966* [1968], S. 211/9.
- W. H. Sharkey, Polymerization of Fluorothiocarbonyl Compounds, *Chem. Sulfides Conf., Princeton, N.J., 1966* [1968], S. 205/10.
- W. H. Sharkey, Elastomers by Miscellaneous or Unknown Mechanisms. C. Poly(thiocarbonyl Fluoride) and Related Elastomers, *High Polym.* **23** Pt. 2 [1968] 893/903.
- W. R. Cullen, Fluoroalicyclic Derivatives of Metals and Metalloids, *Fluorine Chem. Rev.* **3** [1969] 73/128.
- R. D. Dresdner, T. R. Hooper, Polyhaloalkyl Derivatives of Sulfur, *Fluorine Chem. Rev.* **4** [1969] 1/78.
- B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, Reaction of Fluoroolefins with Electrophilic Reagents, *Fluorine Chem. Rev.* **3** [1969] 45/71.
- H. J. Emeléus, The Chemistry of Fluorine and Its Compounds, New York – London 1969, S. 45/72.
- S. C. Cohen, A. G. Massey, Polyfluoroaromatic Derivatives of Metals and Metalloids, *Advan. Fluorine Chem.* **6** [1970] 83/286.
- B. Cohen, R. D. Peacock, Fluorine Compounds of Selenium and Tellurium, *Advan. Fluorine Chem.* **6** [1970] 343/85.
- R. E. Banks, Fluorocarbons and their Derivatives, 2. Aufl., London 1970, S. 147/87.
- H.-G. Horn, Perfluorkohlenstoffverbindungen und Perfluoroalkyl-derivate des Schwefels — Eigenschaften und Möglichkeiten ihrer Synthese, *Chemiker-Ztg.* **95** [1971] 675/83.
- A. Haas, W. Hinsch, Fluoroalkylsulfenylchloride und -pseudohalogenide: Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer fluorierter Substanzen, *Chemiker-Ztg.* **96** [1972] 75/83.
- I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski, Fluorhaltige β -Sultone, *Angew. Chem.* **84** [1972] 623/35; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **11** [1972] 583.
- C. G. Krespan, W. R. Brasen, H. N. Cripps, Fluorinated Sulfide Polymers, *Advan. Chem. Ser.* **110** [1972] 179/89.

1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel-Verbindungen

Alois Haas
Ruhr-Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Bochum, Bundesrepublik Deutschland

*Perfluoro-
halogeno-
organo-
sulfur
Compounds*

1-1 Perfluorhalogenorgano-Schwefel(II)-Verbindungen

*Perfluoro-
halogeno-
organo-
sulfur (II)
Compounds*

1-1.1 Fluorthiocarbonylhalogenide und -pseudohalogenide

FC(S)X (X = F, Cl, Br, NCS, CN)

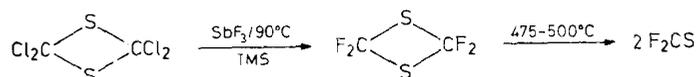
*Fluorothio-
carbonyl
Halides and
Pseudo-
halides
Thiocarbonyl
Difluoride
Preparation*

1-1.1.1 Thiocarbonyldifluorid F₂CS

1-1.1.1.1 Darstellung

Die ersten Versuche, F₂CS herzustellen, gehen auf Ruff [1] zurück, der bei der Umsetzung von CS₂ mit JF₅ Thiocarbonylfluorid isoliert zu haben glaubte [1]. Eine Wiederholung dieser Arbeiten hat ergeben, daß die für F₂CS gehaltene Verbindung Thionylfluorid war [2]. In einer Vielzahl von Experimenten ist F₂CS als Zwischenverbindung nachgewiesen worden. So zersetzt sich z. B. Trifluormethanthiol (CF₃SH) in ionisierenden Lösungsmitteln oder in Gegenwart von HF-Fängern zu F₂CS gemäß CF₃SH → F₂CS + HF. Vor allem in Gegenwart von wasserfreiem NH₃ zerfällt CF₃SH zu den flüchtigen Produkten COS, SiF₄ und geringen Mengen F₂CS, das mit Glas zu COS und SiF₄ weiterreagieren kann. Hauptprodukte dieser Reaktion sind CF₃SC(S)F und (CF₃S)₂CS, die als ein lineares Dimeres bzw. Trimeres des F₂CS aufgefaßt werden können. Ein mit F₂CS stark angereichertes Gemisch erhält man aus CF₃SH und wasserfreiem NaF. Die Verunreinigungen COS und SiF₄ konnten aber nicht entfernt werden und verhinderten die Reindarstellung von F₂CS. Die thermische Zersetzung des Hg(SCF₃)₂ bzw. CF₃SSCF₃ liefert ebenfalls F₂CS in unterschiedlicher Ausbeute und Reinheit [3].

Reines F₂CS entsteht in 47,5%iger Ausbeute durch Reduktion des ClF₂CSCl mit Zinn und 28%iger Salzsäure [4]. Außerdem entsteht es durch thermische Zersetzung von H₃SiSCF₃ gemäß H₃SiSCF₃ → H₃SiF + F₂CS [5]. Versuche, F₂CS durch direkte Fluorierung von Thiophosgen zu erhalten, gelang lediglich in einer Schmelze, bestehend aus 45 Mol-% LiF, 10 Mol-% NaF und K bei 580°C [6]. In quantitativer Ausbeute entsteht F₂CS durch Pyrolyse seines cyclischen Dimeren 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan bei 475 bis 500°C. Das Dimere bildet sich bei der Fluorierung des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietans mit SbF₃ in Tetramethylsulfon (TMS) [7 bis 14]:



Schwefel reagiert mit CF₂=CF₂ bei 500 bis 600°C zu einem Gemisch, bestehend aus F₂CS, CF₃CF(S) und CF₃SSCF₃. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab [8]. Leitet man z. B. C₂F₄ und Schwefeldampf über Aktivkohle, so erhält man CF₃C(S)F als Hauptprodukt [15]. F₂CS entsteht auch bei der milden Fluorierung von CS₂ mit F₂ [16], doch gelang es nicht, die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch rein zu isolieren.

Mit F-haltigen Verbindungen, wie z. B. CF₄, C₂F₄, SF₄, NF₃, PF₅ und SiF₄, reagiert CS₂ oberhalb 1500°C und liefert in 16%iger Ausbeute F₂CS [17]. Leitet man Chlordifluormethan durch geschmolzenen Schwefel (360°C) und das entstandene Schwefel-CHF₂Cl-Gemisch durch einen Reaktor (Eingangstemperatur 700°C, Ausgangstemperatur 750°C), so erhält man 96 Mol-% F₂CS [18]. Beim Erhitzen von Metallfluoriden (z. B. CaF₂, Na₃AlF₆, 3 Ca₃(PO₄)₂ · CaF₂, Na₂SiF₆, NaF, KF) mit schwefelhaltigen anorganischen Verbindungen oder Salzen in Anwesenheit von inerten Substanzen (z. B.

TiO₂, ZrO₂, SiO₂, K₂B₂O₄, B₂O₃, Na₂B₂O₇, Al₂O₃, FeAl₂O₄, FeTiO₃) auf 1500 bis 3000°C in einer inerten Atmosphäre entstehen S-F-haltige Verbindungen: 39 g CaF₂, 14 g CaSO₄ und 60 g SiO₂ werden in einen Graphittiegel, der als Anode dient, gefüllt und mit Hilfe eines elektrischen Flammboogens (25 V, 150 bis 200 A) in einer Ar-Atmosphäre 13 Stunden lang auf 1500 bis 2000°C erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden durch vier Kühlfallen geleitet, wobei die beiden letzten mit Aceton/Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Hier werden F₂CS sowie SF₄, SF₆, S₂F₁₀, CF₃SF, SOF₂ usw. kondensiert. Über die Auftrennung des Gemisches werden keine Angaben gemacht [19]. CF₃J reagiert mit Schwefel bei 265°C innerhalb von 24 Stunden quantitativ zu einem Gemisch, in dem F₂CS nachgewiesen, aber nicht rein isoliert werden konnte [15].

Beim Erhitzen von Schwefel mit einer fluororganischen Verbindung wie z. B. CF₃CF₂COONa auf 600 bis 700°C entsteht F₂CS [21].

Structure and Spectra

1-1.1.1.2 Struktur und Spektren

Im Elektronengrundzustand ¹A₁ ist das Molekül eben und besitzt C_{2v}-Symmetrie. Die Struktur F₂C=S wird (außer aus dem Spektrum s. unten) aus dem Fehlen von SF-Bruchstücken im Massenspektrum bestätigt, Sundermeyer, Meise [6]. Im Photoelektron-Spektrum werden von Wittel u. a. [45] folgende vertikale Ionisierungsenergien E_i gemessen und anhand von Schwingungsfeinstrukturen der Banden und CNDO/2-Rechnungen in einem Korrelationsdiagramm (zusammen mit Werten für ClFCS und Cl₂CS) folgenden Molekülorbitalen zugeordnet:

E _i in eV	10.64	11.71	15.04	16.30	17.85
MO	4b ₂	2b ₁	5a ₁	3b ₂	1a ₂

Die erste Bande (16.04) entspricht der Ionisierung aus dem Schwefel-Elektronenpaar. Die Bande 11.71 wird der Ionisierung aus dem π_{C=S}-Orbital zugeordnet. Auf ein nur schwach bindendes oberstes π-Orbital (2b₁) läßt die Gleichheit der Valenzschwingungsfrequenz ν(C=S) = 1400 cm⁻¹ für F₂CS⁺ (Ionisierung aus dem 4b₂-MO) und 1368 für das neutrale Molekül schließen. Hiermit übereinstimmend führt die Berechnung der Ladungsdichten mit der CNDO/2-Methode zu einer stark polarisierten Bindung >C[⊕]-S[⊖] [45]. Ein Vergleich der C-S-Kraftkonstanten für F₂CS, Cl₂CS und ClFCS ergibt, daß ionische Formen nicht zur Struktur beitragen, da hierfür eine positive Ladung am F-Atom erforderlich wäre, Moule, Subramaniam [23]. Aus den Daten für Carbonylfluorid [24] mit r_{CF} = 1.32 Å, α_{FCF} = 112°30' sowie r_{CS} = 1.56 Å ergeben sich als Hauptträgheitsmomente (in 10⁻⁴⁰ g·cm²) I_A = 76.5 (C₂-Achse), I_B = 153 (senkrecht zur C₂-Achse in der Molekülebene) und I_C = 229 [16].

Das Molekül besitzt sechs nicht entartete Fundamentalschwingungen ν_i (Wellenzahlen in cm⁻¹). Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte sind experimentell aus dem IR-Spektrum erhalten oder berechnet. Ferner werden gemessene Bandenintensitäten I' (in cm²/mol) sowie die Ableitungen des Dipolmomentes μ nach den Normalkoordinaten ∂μ/∂Q (in D/Å · (at. Masseneinheiten)^{1/2}) angeführt:

	gemessen		berechnet		I'	∂μ/∂Q
ν ₁ ^{''} (a ₁)	787	788	786.5	782	1134 ± 55	0.4593 ± 0.0111
ν ₂ ^{''} (a ₁)	1368	1365	1367.9	1379.0	28534 ± 202	3.0377 ± 0.0107
ν ₃ ^{''} (a ₁)	526	526	526.9	522.0	1277 ± 42	0.3985 ± 0.0065
ν ₄ ^{''} (b ₁)	1189	1187	1189.3	1203.0	16950 ± 398	2.1827 ± 0.0254
ν ₅ ^{''} (b ₁)	417	423	416.8	412	59 ± 12	0.0762 ± 0.0074
ν ₆ ^{''} (b ₂)	622	623	—	622.0	214 ± 20	0.1774 ± 0.0081
Lit.	[22, 26]	[6]	[23]	[25]	[26]	[26]

Die zusätzlich beobachteten, zum Teil sehr intensiven Banden können als Kombinations- bzw. Oberschwingungen den 6 Grundschwingungen zugeordnet werden. Der Abstand des P- und R-Zweiges beträgt für den Bandentyp A 19 cm⁻¹, B 15 cm⁻¹ und C 24 ± 4 cm⁻¹ [22]. In [6] wird der Abstand für die aufgeführten Banden mit 18 bis 22 cm⁻¹ angegeben. Beziehungen zwischen Rotationskonstanten und der Aufspaltung zwischen den P- und R-Zweigen in den Rotationschwingungsspektren sind von Paul, Dijkstra [27] berechnet worden. Die in der Tabelle angegebenen, berechneten Wellenzahlen [23] sind mit nachfolgendem Satz von Urey-Bradley-Kraftkonstanten (aus einer Normalkoordinatenanalyse) erhalten worden; K_{CS} = 6.27, K_{CF} = 4.483, H_{FF} = 0.425, H_{SF} = 0.158, F_{FF} = 1.143, F_{SF} = 0.97 (mdyn/Å) [23]. Die von Pillai, Ramaswamy [25] durchgeführte Normalkoordinaten-

Literatur s. S. 7

analyse unter Verwendung eines empirischen Valenzkraftfeldes ergibt abweichende Wellenzahlen (s. vorstehende Tabelle). — Die Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden u ergibt u (S–C) = 0.0385 Å, u (C–F) = 0.0457 Å, u (F–F) = 0.056 Å, ferner werden Symmetriekraftkonstanten nach dem Kopplungsstufenverfahren von Fadini sowie Coriolis-Kopplungskonstanten berechnet, Müller u. a. [28].

Aus dem UV-Spektrum, das aus einer Bande mit Schwingungsfineinstruktur bei $\lambda_{\max} = 352$ nm, $\epsilon = 4.5 \pm 0.2$, ferner aus einer Bande mit $\lambda_{\max} = 204$ nm, $\epsilon = 7800 \pm 100$, besteht, Downs [5], wird entsprechend einem $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$, der angeregte Zustand 1A_2 23 000 bis 24 000 cm^{-1} über den Grundzustand gefunden. Die (analog zum 1A_1 -Term bezeichneten) Molekülschwingungen sind: $\nu_2 = 1100.6$, $\nu_1 = 736.5$, $\nu_3 = 385.8$, $\nu_6 = 557.9$ cm^{-1} . Das Molekül im 1A_2 -Zustand ist nicht eben (Punktgruppe C_2), der Knickwinkel im Gleichgewicht beträgt 30.5° bis 34.1° . Aus der ν_4 -Progression errechnet sich eine Potentialschwelle von 3100 bis 3400 cm^{-1} , Moule, Mehra [29]. Die Analyse des 4500 Å-Bandensystems, das dem Übergang ${}^3A_2 \leftarrow {}^1A_1$ zugeordnet wird, ergibt $\nu_2 = 1186$, $\nu_1 = 729$, $\nu_3 = 391$, $\nu_4 = 565.9$ cm^{-1} . Die Schwingungsniveaus der ν_6 -Schwingung (aus der Molekülebene) sind stark anharmonisch, die beobachtete Inversionsverdopplung deutet auf ein Maximum in der Potentialfunktion hin, das größer als 3100 cm^{-1} ist, Moule [30].

Das Massenspektrum zeigt nachfolgende Bruchstücke (A = relative Häufigkeit, X = Bruchstücke) [6]:

m/e	12	13	22	31	31.5	32	32.5	33	34	44	45
A	1.11	0.01	0.12	3.08	13.8	16.9	0.05	0.16	0.80	10.3	0.17
X	C ⁻	¹³ C ⁺	CS ⁺⁺	CF ⁺	CSF ⁺⁺	S ⁺	CSF ⁺⁺	³³ S ⁻	³⁴ S ⁺	CS ⁺	C ³³ S ⁺
m/e	46	50	51	63	64	65	66	82	83	84	85
A	0.21	4.70	0.55	30.2	1.11	1.40	0.69	100	1.93	4.48	0.14
X	CS ⁺	CF ₂ ⁺	¹³ CF ₂ ⁺	CSF ⁺	CSF ⁺	CSF ⁺	CSF ⁺	CSF ₂ ⁺	CSF ₂ ⁺	CSF ₂ ⁺	CSF ₂ ⁺

¹⁹F-NMR-Spektrum des F₂CS (20%ige Lösung in CFCl₃, das gleichzeitig als innerer Standard diente): $\delta_{\text{CF}} = 40.74 \pm 0.01$ ppm; $J_{\text{13CF}} = 366.0 \pm 0.3$ Hz; Isotopenverschiebung $\sigma_{\text{13C12C}} = 0.143 \pm 0.004$ ppm. Der Wert der chemischen Verschiebung ist nur geringfügig konzentrationsabhängig [5]; er wird von anderen Autoren [8] bestätigt.

1-1.1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Physical
Properties

Farbloses Gas, das zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert und phosgenartig riecht. Schmelzpunkt $-163.5 \pm 1^\circ\text{C}$ [5], -160°C [6]. Die zuverlässigsten Siedepunkte betragen: $-62.1 \pm 0.5^\circ\text{C}$ [5], -62.5°C ; -62.7°C (extrapoliert) [6]. Ferner sind Werte von -54°C [8] und -57 bis -54°C [4] angegeben.

Die Dampfdrucke p (in Torr) betragen:

T in °K	133.7	135.7	141	142.2	154.2	159	161.2	170.2	171.4	172.7
p	1.4	1.9	3.5	4.0	14	22	27.5	56.5	62.5	70
T in °K	174.7	183.2	185.2	187.2	188.2	190.2	199.2	202.2	204	211
p	81	154	170	200.5	210	236.5	408	486	515	765

Die hieraus ermittelte Dampfdruckkurve lautet $\lg p = 7.64 - 1002/T$ [6]. Verdampfungsenthalpie $\Delta H_v = 4.58 \pm 0.01$ kcal/mol; Trouton-Konstante 21.8 cal · mol⁻¹ · °K⁻¹ [6]. Obige Werte zeigen Abweichungen von der von Downs [5] ermittelten Dampfdruckkurve $\lg p = 7.182 - 908/T$. Für den Bereich -95 bis -62°C ergibt sich $\Delta H_v = 4150 \pm 50$ cal/mol, die Trouton-Konstante beträgt 19.7 cal · mol⁻¹ · °K⁻¹ [5]. F₂CS ist in Äther, Chloroform und Benzol gut löslich [4].

Thermodynamische Funktionen. Aus Schwingungs- und Strukturdaten berechnen Müller, Nagarajan [31] mit dem Modell „starrer Rotator-harmonischer Oszillator“ für den idealen Gaszustand folgende Werte für die molare Wärmekapazität C_p (in cal · mol⁻¹ · °K⁻¹), sowie für die Entropie S und für die Funktionen $(H^\circ - U_0^\circ)/T$, $-(G^\circ - U_0^\circ)/T$ in cal · mol⁻¹ · °K⁻¹, wobei U die innere Energie und H bzw. G die Enthalpie bzw. freie Enthalpie sind:

Literatur s. S. 7

1*

T in °K	200	273.16	298.16	300	400	500	600	700
C _p	10.608	12.019	12.545	12.585	14.371	15.641	16.582	17.266
(H°-U ₀ °)/T	8.697	9.271	9.524	9.546	10.543	11.436	12.219	12.891
-(G°-U ₀ °)/T	51.724	54.449	55.269	55.331	58.215	60.667	62.822	64.748
S°	60.421	63.720	64.793	64.877	68.758	72.103	75.041	77.639
T in °K	800	900	1000	1200	1400	1600	1800	2000
C _p	17.764	18.147	18.435	18.835	19.092	19.263	19.387	19.485
(H°-H ₀ °)/T	13.464	13.977	14.404	15.104	15.664	16.099	16.460	16.824
-(G°-U ₀ °)/T	66.501	68.142	69.620	71.895	74.698	76.804	78.709	80.868
S°	79.965	82.119	84.024	86.999	90.362	92.903	95.169	97.692

Chemical
Reactions

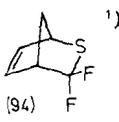
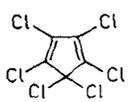
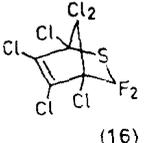
1-1.1.1.4 Chemisches Verhalten

Reines, trockenes F₂CS ist sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase bei 20°C gegenüber Glas beständig, und auch bei Temperaturen bis 300°C tritt keine merkliche Reaktion ein. Verunreinigtes F₂CS jedoch greift Glas gemäß 2F₂CS + SiO₂ → SiF₄ + 2COS an [3]. Mit trockener Luft [5, 6] bzw. O₂ [6] reagiert F₂CS im Gegensatz zu Cl₂CS nicht. Wasser hydrolysiert es in der Gasphase gemäß F₂CS + H₂O → COS + 2 HF [5, 6]. Doch geht die Hydrolyse beim Einleiten in kaltes Wasser langsam vor sich [5]. In verdünntem NaOH tritt unter Erwärmung und Ausscheidung eines gelben nicht identifizierten Feststoffes Zersetzung ein [5, 6]. HJ zersetzt F₂CS bei -78°C zu CS₂, J₂, HF und Folgeprodukten [5], und HBr wandelt es in SCBr₂ um [8]. Fluorierungsagenzien wie z. B. JF₅ bzw. SF₄ liefern CF₃SF₃ und CF₃S_nCF₃ [8]. Keine Reaktion tritt mit HCl, Jod, BF₃, SbF₃, HgCl₂ [5] ein. NaF dimerisiert flüssiges F₂CS nur sehr langsam [3, 5]. F₂CS setzt sich bis 200°C nicht mit SiH₄ um. Beim Bestrahlen eines F₂CS-SiH₄-Gemisches bei 20°C mit einer UV-Lampe trat eine geringfügige Polymerisation ein [5]. Reines F₂CS ist gegenüber UV-Licht nur bedingt beständig. In geringen Mengen entsteht hierbei in Gegenwart von Alkalihalogeniden die lineare dimere Verbindung. Ein Überschuß von NH₃ zerstört es gemäß F₂CS + 4NH₃ → NH₄SCN + 2NH₄F [5]. Im Gegensatz hierzu reagiert es mit molaren Mengen Trimethylamin zu einem Feststoff, der bei 20°C wahrscheinlich Glas angreift. Dies läßt vermuten, daß Umsetzungen von F₂CS mit NH₃, Aminen usw. primär zu Addukten führen, die dann HF abspalten. In Abwesenheit eines HF-Fängers reagiert F₂CS mit CF₃SH nicht [5]. In Anwesenheit von NaF bzw. einem Unterschuß an NH₃ jedoch tritt eine Kondensation ein, und es bildet sich CF₃SC(S)F als Hauptprodukt neben geringen Mengen von (CF₃S)₂CS [3, 5]. Mit nucleophilen Agenzien wie z. B. Alkoholen ROH, Thiolen RSH und Aminen R₂NH reagiert es zu Estern ROC(S)F, Thioestern RSC(S)F und Amiden R₂NC(S)F einer Fluorthiocarbonsäure [4]. In Tabelle 1 sind physikalische Daten der aus SCF₂ und SCFCl (s. S. 8) erhaltenen Verbindungen enthalten.

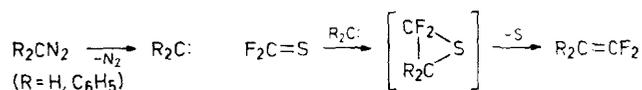
Tabelle 1: Wasserstoffhaltige Umsetzungsprodukte aus XFCS (X = F, Cl). Die mit * bezeichneten Verbindungen werden mit F₂CS, der Rest mit ClFCS umgesetzt. ¹) bedeutet: Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ist ein AB-Spektrum. — Siedepunkt (Sdp.) in °C/Druck in Torr, Schmelzpunkt (Schmp.) in °C, Brechungsindex n_D, Dichte D in g/cm³ und Banden (ν in cm⁻¹) des IR-Spektrums.

Reaktant	Reaktionsbedingungen ¹⁾	Produkt (Ausbeute in %)	Sdp./Torr (Schmp.) in °C	n _D , D, IR-Spektrum ν in cm ⁻¹	Lit.
(C ₆ H ₅) ₂ CN ₂ *	20°C Petroläther (30 bis 75°C)	(C ₆ H ₅) ₂ C=CF ₂ (45)	74 bis 76/0.55	n _D ²⁵ = 1.5618	[8]
CH ₂ N ₂ *	-30°C Äther	H ₂ C=CF ₂ (56)	—	—	[8]
(p-ClH ₄ C ₆) ₂ CN ₂ *	0°C Petroläther	(p-ClC ₆ H ₄) ₂ C=CF ₂ (34)	143 bis 145/0.3	n _D ²⁵ = 1.5730 ν(C=CF ₂) = 1715	[8]
HBr*	150°C/4 h	SCBr ₂	142 bis 144	n _D ²⁵ = 1.6015	[8]

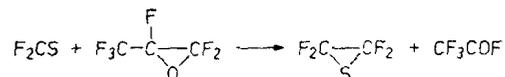
Literatur s. S. 7

Reaktant	Reaktionsbedingungen	Produkt (Ausbeute in %)	Sdp./Torr (Schmp.) in °C	n _D , D IR-Spektrum ν in cm ⁻¹	Lit.
	-20°C	 (94)	(47.5 bis 48.5)	ν = 3077, 2985, 2941, 1527	[7]
	160°C/4 h	 (16)	(111 bis 115)	—	[34]
CH ₃ OH	0°C/mehrere Stunden	FC(S)OCH ₃ (38.3)	66/755	n _D ¹⁷ = 1.4170 D ₄ ¹⁷ = 1.1900	[4]
C ₂ H ₅ OH	0°C/mehrere Stunden	FC(S)OC ₂ H ₅ (43)	84/755	n _D ¹⁷ = 1.4200 D ₄ ¹⁷ = 1.1020	[4]
(CH ₃) ₂ CHOH	0°C/mehrere Stunden	FC(S)OCH(CH ₃) ₂ (47.4)	78/750	n _D ¹⁷ = 1.4110 D ₄ ¹⁷ = 0.9990	[4]
C ₆ H ₅ OH	-50°C Wasser	FC(S)OC ₆ H ₅ (36)	87/40	n _D ¹⁹ = 1.5260 D ₄ ¹⁹ = 1.2048	[4]
CH ₃ SH	20°C/mehrere Stunden	FC(S)SCH ₃	78/240	n _D ¹⁸ = 1.5645 D ₄ ¹⁸ = 1.200	[4]
C ₂ H ₅ SH	20°C/mehrere Stunden	FC(S)SC ₂ H ₅ (89.5)	73/93	n _D ¹⁵ = 1.5041 D ₄ ¹⁵ = 1.1736	[4]
(C ₂ H ₅) ₂ NH	20°C Äther	FC(S)N(C ₂ H ₅) ₂ (45)	100/21	n _D ¹⁵ = 1.4790 D ₄ ¹⁵ = 1.0580	[4]

Obwohl F₂CS nicht zur cyclischen Dimerisierung neigt, reagiert es wie ein Dienophil und addiert z. B. Carbene. So reagiert es mit Diazomethan bzw. Diphenyldiazomethan gemäß



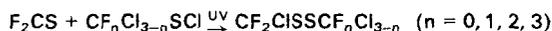
zu Thiiränen, welche unbeständig sind und sofort Schwefel abspalten [8]. F₂CS setzt sich mit 2,3,3-Trifluor-2-trifluormethyl-oxiran bei etwa 200°C zum Tetrafluorothiiran um [3, 33]:



Cyclopentadien, in einem Molverhältnis von 1:1 mit F₂CS bei -20°C umgesetzt, liefert ein Produkt (Struktur s. Tabelle 1, Schmelzpunkt 48°C) [7], das bei Raumtemperatur langsam dissoziiert [5, 34]. Führt man die Umsetzung bei 20°C durch, so bildet sich ein polymerer Feststoff, der nicht schmilzt und sich bei 100°C zersetzt. Mit Butadien tritt bei -20°C keine Reaktion ein. Bei 20°C entsteht in geringen Mengen eine tiefrote, nichtflüchtige Flüssigkeit, die inhomogen ist und nicht näher charakterisiert wird [5]. Ein stabiles Addukt (s. Tabelle 1) entsteht mit Hexachlorcyclopentadien [34].

Literatur s. S. 7

An die C=S-Doppelbindung vermag F_2CS eine Vielzahl von Verbindungen zu addieren. So reagiert es selbst bei $-78^\circ C$ glatt mit HgF_2 zu $Hg(SCF_3)_2$ bzw. mit AgF zu $AgSCF_3$ [5]. Chlor [5] und Brom [4] liefern ClF_2CSCl bzw. BrF_2CSBr . Perhalogenmethylsulfensäurehalogenide werden nur bei UV-Strahlung addiert:



Die Bestrahlungsdauer nimmt mit steigendem Fluorierungsgrad der Reaktionspartner ab, die Ausbeute zu [35].

Alkalimetallfluoride reagieren mit F_2CS (Molverhältnis 1:60) bei $-80^\circ C$ und bilden zunächst ein farbloses, voluminöses Pulver, das beim Erwärmen auf $20^\circ C$ allmählich in eine orangerote Masse übergeht, die aus $(F_2CS)_x$, $CF_3SC(S)F$ und $(CF_3S)_2CS$ besteht. Ein Überschuß an F_2CS erhöht die Ausbeute an Polymeren; Temperaturerhöhung begünstigt die Bildung der beiden letztgenannten Verbindungen. Umsetzungen mit den Fluoriden KF , NH_4F , RbF und CsF lassen folgende Zusammenhänge erkennen [36]:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von KF zum CsF hin zu.
2. Die Temperatur, bei welcher gerade noch Reaktion einsetzt, ist beim KF am höchsten, bei CsF am niedrigsten.
3. CsF zeigt die größte katalytische Wirksamkeit. Während bei einem Verhältnis $CsF:F_2CS = 1:60$ noch Reaktion festgestellt wird, kann beim KF höchstens ein Verhältnis 1:8 erreicht werden.
4. Bei Temperaturen um $0^\circ C$ läßt KF bevorzugt $CF_3SC(S)F$, CsF dagegen $(CF_3S)_2CS$ entstehen. $AlCl_3$ trimerisiert F_2CS bei $20^\circ C$ innerhalb von 7 Tagen hauptsächlich zu $(CF_3S)_2CS$ [33].

F_2CS vermag auch ohne Katalysatoren zu polymerisieren. Beim Aufbewahren von 95.5%igem F_2CS in einem V_2A -Autoklaven bei $20^\circ C$ wandelt es sich innerhalb von 6 Wochen zu einer klaren, sirupartigen Flüssigkeit um, die, nachdem sie 2 Tage im Exsikkator im Vakuum aufbewahrt wurde, ein weißes Wachs (Schmelzpunkt 30 bis $35^\circ C$) ergibt. Dieses Wachs ist gegenüber siedendem konzentriertem HNO_3 bzw. 10%igem $NaOH$ beständig und hat ein Molekulargewicht von 2150 [37], s. hierzu auch [10].

Eine anionische Polymerisation des F_2CS erhält man bei tiefen Temperaturen in wasserfreiem, aprotischem Lösungsmittel (z. B. Äther) nach $nF_2C=S \rightarrow (CF_2S)_n$. Das Molgewicht hängt stark von der Temperatur und dem Initiator ab. Niedrige Temperaturen begünstigen hohe Molgewichte. Als Polymerisationsstarter dienen z. B. Tetraisopropyltitanat, Dimethylformamid, N-Nitrosodimethylamin, Diisopropylamin, Triäthylamin, $Al(i-OC_3H_7)_3$ [38]. In inertem Lösungsmittel kann F_2CS in Anwesenheit von Systemen aus $Al(C_4H_9)_3$ oder $Al(C_4H_9)_2H$ und Titan- bzw. Vanadiumbutylalkoholaten polymerisiert werden [39]. Einfacher, und um reines Polymer zu erhalten, wird F_2CS mit γ -Strahlen (^{60}Co) polymerisiert [40]. Die Polymerisierung kann erfolgen ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur (75 bis $85^\circ C$) oder erhöhtem Druck (3000 atm) oder aber tiefer Temperatur ($-80^\circ C$) und Zugabe einer gesättigten Lösung von $NaCN$ in Dimethylformamid [10, 12].

Neben der anionischen Polymerisation spielt auch die radikalische, die mit einem Trialkylbor-Sauerstoff-Gemisch gestartet wird, eine gewisse Rolle. Solche Systeme sind vor allem für die Herstellung von Copolymeren von Bedeutung. Radikalisch läßt sich F_2CS mit Alkenen, wie z. B. Propylen, i-Butylen, 2-Butan, Cyclohexen, mit Halogenkohlenwasserstoffen, wie z. B. Vinylchlorid, -fluorid, 2-Chlorpropen, mit Estern wie z. B. Vinylacetat, Äthylacrylat und Alkylacetat, mit Äthern wie z. B. Äthylvinyläther, Dialkyläther, Alkylvinyläther sowie mit Alkyltrichlorsilan und Vinyltrichlorsilan copolymerisieren. Diese Reaktionen werden mit einem Tri-n-butylboran- bzw. Triäthylboran-Sauerstoff-Gemisch gestartet [41].

In anionisch initiierten Systemen copolymerisiert F_2CS mit Chlorfluorothioacetylfluorid, Trifluorothioacetylfluorid und Hexafluorocyclobutanon. Polymeres F_2CS wird durch SbF_5 nach $(CF_2S)_x$ $\xrightarrow{SbF_5} CF_3S(CF_2S)_xCF_3$, $x > 25$, depolymerisiert [38, 42]. Die Fluorierung von $(F_2CS)_x$ mit F_2 bei -80 bis $120^\circ C$ führt zu Polymeren der Formel $(CF_2SF_2)_x$ und $(CF_2SF_4)_y$, [43]. Mahlt man 1 Teil Dicumylperoxid, 10 Teile Tricyclohexahydro-s-triazin mit $(F_2CS)_x$ 1 Stunde bei $100^\circ C$ unter einem Druck von 830 bar (12000 psi), so erhält man ein Polymer mit besseren elastomeren Eigenschaften, das nicht mehr in C_2Cl_4 löslich ist [44].

Literatur:

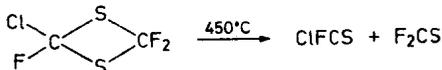
- [1] O. Ruff (Brit. Intelligence Objectives Sub-Committee Final Rept. Nr. 1595; Nr. 22 Fiat Final Rept. Nr. 1114, S. 26). — [2] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd (J. Chem. Soc. **1953** 3219/25). — [3] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd (J. Chem. Soc. **1955** 3871/80). — [4] N. N. Yarovenko, A. S. Vasil'eva (Zh. Obshch. Khim. **29** [1959] 3792/6; J. Gen. Chem. USSR **29** [1959] 3754/7). — [5] A. J. Downs (J. Chem. Soc. **1962** 4361/6), A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth (J. Chem. Soc. **1960** 3516/20).
- [6] W. Sundermeyer, W. Meise (Z. Anorg. Allgem. Chem. **317** [1962] 334/42). — [7] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey (J. Am. Chem. Soc. **83** [1961] 2589/90). — [8] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey (J. Org. Chem. **30** [1965] 1375/84). — [9] E. I. Du Pont de Nemours & Co., D. M. Marquis (U.S.P. 3097236 [1963/63]; C.A. **59** [1963] 13825). — [10] E. I. Du Pont de Nemours & Co., W. J. Middleton (U.S.P. 3240765 [1959/61]; C.A. **64** [1966] 19826).
- [11] E. I. Du Pont de Nemours & Co., W. J. Middleton (B.P. 857650 [1961]; C.A. **1961** 11919). — [12] E. I. Du Pont de Nemours & Co., W. J. Middleton (U.S.P. 2980695 [1961]; C.A. **1961** 11918, 11919). — [13] E. I. Du Pont de Nemours & Co., W. J. Middleton (B.P. 857651 [1961]; C.A. **1961** 11919). — [14] A. Schönberg, A. Stephenson (Ber. Deut. Chem. Ges. B **66** [1933] 567/71). — [15] E. I. Du Pont de Nemours & Co., K. V. Martin (U.S.P. 3048629 [1959/62]; C.A. **58** [1963] 454).
- [16] E. A. Tyczkowski, L. A. Bigelow (J. Am. Chem. Soc. **75** [1953] 3523/6). — [17] E. I. Du Pont de Nemours & Co., R. de Wald Lipscomb (U.S.P. 2952706 [1960]; C.A. **1961** 3442). — [18] E. I. Du Pont de Nemours & Co., D. M. Marquis (U.S.P. 2962529 [1960]; C.A. **1961** 7285). — [19] Dow Chemical Co., H. H. Langer (U.S.P. 3393977 [1964/68]; C.A. **69** [1968] Nr. 86366). — [20] G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine (J. Chem. Soc. **1952** 2198/205), F. W. Bennett, G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine (Nature **166** [1950] 225).
- [21] V. A. Gubanov, A. V. Tumarova, I. M. Dolgopol'skii, B. B. Brettske, S. V. Lebedev (UdSSR P. 245770 [1967/69]; C.A. **71** [1969] Nr. 112437). — [22] A. J. Downs (Spectrochim. Acta **19** [1963] 1165/71). — [23] D. C. Moule, C. R. Subramaniam (Can. J. Chem. **47** [1969] 1011/7). — [24] S. Overend, J. R. Scherer (J. Chem. Phys. **32** [1960] 1296/303). — [25] M. G. K. Pillai, A. Ramaswamy (J. Annamalai Univ. B **25** [1964] 115; C.A. **62** [1965] 12462).
- [26] M. J. Hopper, J. W. Russell, J. Overend (Spectrochim. Acta A **28** [1972] 1215/24). — [27] W. A. S. Paul, G. Dijkstra (Spectrochim. Acta A **23** [1967] 2861/70). — [28] A. Müller, B. Krebs, A. Fadini, O. Glemser, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen, B. Vizi (Z. Naturforsch. **23a** [1968] 1656/60). — [29] D. C. Moule, A. K. Mehra (J. Mol. Spectry. **35** [1970] 137/48). — [30] D. C. Moule (Can. J. Chem. **48** [1970] 2623/5).
- [31] A. Müller, G. Nagarajan (Z. Physik. Chem. [Leipzig] **235** [1962] 113/26). — [32] F. C. McGrew (U.S.P. 3136744 [1961/64]; C.A. **61** [1964] 4312; B.P. 943373 [1962/63]; C.A. **60** [1964] 5460). — [33] W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, C. G. Krespan (J. Org. Chem. **30** [1965] 4188/93). — [34] W. J. Middleton (J. Org. Chem. **30** [1965] 1390/4). — [35] A. Haas, W. Klug (Chem. Ber. **101** [1968] 2617/21).
- [36] A. Haas, W. Klug (Chem. Ber. **101** [1968] 2609/16). — [37] E. I. Du Pont de Nemours & Co. (B.P. 857649 [1961]; C.A. **1961** 11918). — [38] W. J. Middleton, H. W. Jacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, D. G. Pye, W. H. Sharkey (J. Polymer Sci. A **3** [1965] 4115/29), E. I. Du Pont de Nemours & Co., H. C. Walter (U.S.P. 3032537 [1959/62]; C.A. **57** [1962] 7441). — [39] V. A. Gubanov, J. D. Afanas'ev, I. M. Dolgopol'skii, A. V. Tumanova, E. B. Brettske (UdSSR P. 246846 [1968/69]; C.A. **71** [1969] Nr. 125234). — [40] I. Ya. Poddubnyi, I. M. Dolgopol'skii, V. F. Evdokimov, V. A. Gubanov, A. V. Tumanova, E. B. Brettske (UdSSR P. 241010 [1968/69] nach C.A. **72** [1970] Nr. 44348).
- [41] A. L. Barney, J. M. Bruce, J. N. Coker, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey (J. Polymer Sci. A-1 **4** [1966] 2617/36), E. I. Du Pont de Nemours & Co., D. S. Acker, A. L. Barney (U.S.P. 3378604 [1961/68]; C.A. **68** [1968] Nr. 115548), E. I. Du Pont de Nemours & Co., A. L. Barney (U.S.P. 3255156 [1961/66]; C.A. **65** [1966] 10781). — [42] E. I. Du Pont de Nemours & Co. (B.P. 877834 [1959]; C.A. **56** [1962] 4960). — [43] Wilkinson Sword Ltd. (Belg.P. 648765 [1964]; C.A. **63** [1965] 13513). — [44] E. I. Du Pont de Nemours & Co., D. S. Acker (U.S.P. 3297790 [1961/67]; C.A. **67** [1967] Nr. 12372). — [45] K. Wittel, A. Haas, H. Bock (Chem. Ber. **105** [1972] 3865/77).

**Fluorothio-
carbonyl
Chloride
Preparation**

1-1.1.2 Fluorothiocarbonylchlorid FC(S)Cl

1-1.1.2.1 Darstellung

Die beste Methode zur Herstellung von ClFCS ist die Reduktion von Cl₂FCSCl mit Sn und HCl. Die Ausbeute beträgt hierbei 87% [1]. Ferner bildet es sich bei der thermischen Zersetzung des Dithietans gemäß:



Aus dem Gemisch läßt sich ClFCS durch Destillation rein abtrennen [2, 10].

Die direkte Fluorierung des Cl₂CS gelingt mit SbF₃ in Tetramethylsulfon innerhalb von 48 h bei 78 bis 80°C. Das Rohprodukt wird zunächst durch Falle-zu-Falle-Kondensation vorgereinigt und anschließend durch Tieftemperaturdestillation fraktioniert. Das hierbei aufgefangene Produkt enthält noch geringe Mengen COS, CCl₃F und CS₂, die sich gaschromatographisch abtrennen lassen [3].

**Structure and
Spectra**

1-1.1.2.2 Struktur und Spektren

Das Molekül ist im Elektronengrundzustand (¹A') eben, Punktgruppe C_s, wie Moule, Subramaniam [3] durch Analyse des IR-Spektrums der Gasphase und des Ramanspektrums der Flüssigphase zeigen. Es werden auf Grund der Änderung der C=S-Valenzkraftkonstanten (s. unten), in der Reihe Cl₂CS, ClFCS, F₂CS Beiträge ionischer Formen zur Grundstruktur angenommen. Im Photoelektronenspektrum werden von Wittel u. a. [11] folgende vertikalen Ionisierungsenergien E_i gemessen und anhand von Schwingungsfineinstrukturen der Banden und CNDO/2-Rechnungen in einem Korrelationsdiagramm (zusammen mit F₂CS und Cl₂CS) folgenden Molekülorbitalen zugeordnet:

E _i in eV	10.20	11.20	12.85	13.58	14.18	16.60	18.00
MO	4b ₂	2b ₁	5a ₁	3b ₂	1a ₂	4a ₁	2b ₂

Siehe hierzu auch S. 2. — Aus den Strukturparametern von Cl₂CS und F₂CO, r_{CS} = 1.63 Å, r_{CF} = 1.32 Å, r_{CCl} = 1.746 Å, α_{ClCF} = 111°54', α_{S_{CCl}} = 124°18' berechnen sich die Hauptträgheitsmomente I_A = 149.81, I_B = 268.1, I_C = 417.8 (in 10⁻⁴⁰ g·cm²). Die folgende Tabelle gibt die den 5 Molekülschwingungen in der Ebene (C=S-Valenzschwingung ν₁, C-F-Valenzschwingung ν₂, C-Cl-Valenzschwingung ν₃, Deformationsschwingung ν₄, ν₅) zugeordneten IR- und Ramanbanden (Wellenzahlen in cm⁻¹, in Klammern relative Intensitäten) sowie die aus der Schwingungsfinestruktur von UV-Banden [5] ermittelte Schwingung ν₆ (aus der Molekülebene) wieder die Bande ν₆ konnte infolge intensiver Banden von Verunreinigungen weder im IR- noch im Ramanspektrum erhalten werden:

	ν ₁ (a')	ν ₂ (a')	ν ₃ (a')	ν ₄ (a')	ν ₅ (a')	ν ₆ (a'')
IR	1257(100)	1014(75)	612(28)	427(4)	323(2)	UV: 540
Raman	1242(32,P)	992(8,P)	608(100,P)	426(10,P)	326(50,P)	

Die Normalkoordinatenanalyse unter Verwendung eines Urey-Bradley-Kraftfeldes führt zu den Kraftkonstanten K_{CS} = 5.739, K_{CF} = 3.936, K_{CCl} = 2.632, H_{SF} = 0.158, H_{S_{Cl}} = 0.101, H_{F_{CCl}} = 0.321, F_{SF} = 0.97, F_{S_{Cl}} = 0.681, F_{F_{Cl}} = 0.761 [3].

Im Absorptionsspektrum der Gasphase zwischen 3500 und 5000 Å beobachten Moule, Subramaniam [5] bei hoher Auflösung Banden, die zwei Typen von Rotationsfeinstruktur zeigen. Eine Reihe scharfer Banden bei kürzeren Wellenlängen wird dem ¹A'' ← ¹A'-Übergang, ein breites Maximum dem ³A'' ← ¹A'-Übergang zugeordnet. Aus einem Vergleich mit Cl₂CS und F₂CS werden die Termenergien von 21096 (¹A'') bzw. 19841 cm⁻¹ (³A'') abgeschätzt. Die Schwingungsanalyse des Systems ¹A'' ← ¹A' ergibt für ¹A'' die Molekülschwingungen ν₃(a') = 582.6, ν₄(a') = 351.7, ν₅(a') = 223.4, ν₆(a'') = 408.4. Die Abnahme der Wellenzahl der C-Cl-Streckschwingung von ν₂' = 612 cm⁻¹ im Grundzustand ¹A' auf ν₂ = 586.2 cm⁻¹ im angeregten Zustand ¹A'' wird auf die Änderung der Hybridisation am Kohlenstoff zurückgeführt. Für die Schwingung aus der Ebene (ν₆) wird eine Potentialfunktion berechnet, die zu einer Potentialschwelle von 1915 cm⁻¹ (für Cl₂Cl: 582 cm⁻¹, F₂CS: 3100 cm⁻¹, s. S. 3) führt [5].

Kernresonanzspektrum: Das ¹⁹F-NMR-Spektrum besteht aus einem Signal bei -161.8 ppm, bezogen auf 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetrachloräthan als äußeren Standard [2]. Bezogen auf CCl₃F als inneren Standard beträgt die chemische Verschiebung -99.3 ppm [4].

1-1.1.2.3 Physikalische Eigenschaften

Physical
Properties

Gelbes, stechend riechendes Gas, das zu einer gelben Flüssigkeit kondensiert. Der Siedepunkt wird unterschiedlich angegeben und schwankt zwischen 9°C [1], 6 bis 7°C [2] und 8 bis 10°C [7]. Ein Siedepunkt von 9°C, der am gesichertsten erscheint, wird auch von Klug [4] angegeben. ClFCS ist gut löslich in Äther, Chloroform und Benzol [1].

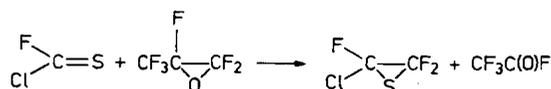
1-1.1.2.4 Chemisches Verhalten

Chemical
Reactions

Chlor und Brom werden von ClFCS addiert und es entsteht das entsprechende Sulfensäurechlorid Cl_2FCSCl [5] bzw. -bromid BrClFCSBr [1]. Unter dem Einfluß von UV-Licht werden Sulfensäurehalogenide von ClFCS zu Disulfanen addiert [6] nach: $\text{ClFCS} + \text{CF}_3\text{SCI} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}_2\text{FCSSCF}_3$, $\text{ClFCS} + \text{BrClFCSBr} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}_2\text{FCSSCFIBr}$.

Ähnlich wie F_2CS kondensiert ClFCS mit Alkoholen (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), Thiolen (CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) und Aminen wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ zu den entsprechenden Derivaten einer Fluorothiocarbonsäure [1] (s. Tabelle 1, S. 4). Mit Wasser reagiert es bei 0°C nur langsam, bei 20°C geht die Hydrolyse wesentlich rascher vor sich. Aus KJ setzt es Jod in Freiheit [1].

ClFCS liefert im radikalisch gestarteten System Additionspolymere. Als Starter dienen Benzoylperoxid und Benzoinmethyläther, die unter dem Einfluß von UV-Licht die Polymerisationsreaktion auslösen. Analog verhalten sich Elektronen hoher Energie. Wegen der großen Polymerisationsgeschwindigkeit copolymerisiert man es am besten mit sehr aktiven Monomeren wie z. B. 2,3-Dichlor-1,3-butadien, aber auch andere ungesättigte Verbindungen wie Vinyl- und Vinyliden-Monomere können mit ClFCS copolymerisiert werden [7]. Gaschromatographisch gereinigtes ClFCS ist unter Stickstoff, in Glasampullen abgeschmolzen, bei -78°C mehrere Wochen haltbar [7]. ClFCS reagiert mit Hexafluorpropen-1,2-epoxid [8] nach:



Literatur:

- [1] N. N. Yarovenko, A. S. Vasil'eva (Zh. Obshch. Khim. **29** [1959] 3792/6; J. Gen. Chem. USSR **29** [1959] 3754/7). — [2] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey (J. Org. Chem. **30** [1965] 1375/84). — [3] D. C. Moule, C. R. Subramaniam (Can. J. Chem. **47** [1969] 1011/7). — [4] W. Klug (Diss. Göttingen 1967). — [5] D. C. Moule, C. R. Subramaniam (Chem. Commun. **1970** 943/4).
[6] E. Kühle, E. Klauke, F. Grewa (Angew. Chem. **76** [1964] 807/16). — [7] A. Haas, W. Klug (Chem. Ber. **101** [1968] 2617/9). — [8] A. L. Barney, J. M. Bruce, J. N. Coker, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey (J. Polymer Sci. A-1 **4** [1966] 2617/36). — [9] E. I. Du Pont de Nemours & Co., F. C. McGrew (U.S.P. 3136744 [1964]; C.A. **61** [1964] 4312; B.P. 943373 [1963]; C.A. **60** [1964] 5460). — [10] E. I. Du Pont de Nemours & Co., W. J. Middleton (U.S.P. 3240765 [1959/66]; C.A. **64** [1966] 19826; U.S.P. 2980695 [1961]; C.A. **1961** 11918, 11919).
[11] K. Wittel, A. Haas, H. Bock (Chem. Ber. **105** [1972] 3865/77).

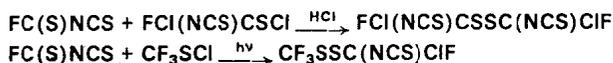
1-1.1.3 Fluorothiocarbonylisothiocyanat FC(S)NCS

Fluorothio-
carbonyl
isothio-
cyanate

Darstellung: Setzt man ClFCS mit Metallthiocyanaten um, so läuft die Reaktion mit AgSCN schon bei -25°C, bei Verwendung von KSCN bzw. NH_4SCN jedoch erst zwischen 20 und 40°C ab. In allen Fällen entsteht in etwa 30%iger Ausbeute FC(S)NCS gemäß $\text{FC(S)Cl} + \text{MSCN} \longrightarrow \text{FC(S)NCS} + \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Ag, K, NH}_4$).

Physikalische Eigenschaften: Orangefarbene, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 35°C bei 40 Torr. Das IR-Spektrum zeigt Banden (Wellenzahlen in cm^{-1}) bei 1966 (vs, b), 1938 (vs, br), 1294 (vs), 1181 (vs), 950 (s), 920 (ms), 800 (w), 653 (w), 596 (w), 510 (ms). — Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist ein Signal bei -55.1 ppm (-60°C, mit CFCl_3 als innerem Standard) auf. — Neben dem Molekül-Ion treten im Massenspektrum noch folgende charakteristische Bruchstücke auf: SCNCS^+ ($m/e = 102$), CNCS^+ (70), SCF^+ (63), CS^+ (44) und CF^+ (31). Löslich in inerten organischen Lösungsmitteln.

Chemisches Verhalten: Die im reinen Zustand orangefarbene Flüssigkeit färbt sich bei 20°C allmählich rot. Beim Erhitzen tritt Zersetzung zu festen dunkelgefärbten Produkten unbekannter Zusammensetzung ein. Glatt verläuft die Addition von Cl₂ bei -78°C gemäß FC(S)NCS + Cl₂ → ClF(NCS)CSCI. In Gegenwart von Spuren HCl reagiert FC(S)NCS mit dem oben erwähnten Sulfensäurechlorid zu Disulfan, CF₃SCI dagegen wird bei Bestrahlung mit UV-Licht addiert:



Literatur:

[1] A. Haas, W. Klug (Angew. Chem. **79** [1967] 978/9; Angew. Chem. Intern. Ed. **6** [1967] 940/1). — [2] G. Dahms, A. Haas, W. Klug (Chem. Ber. **104** [1971] 2732/42).

*Fluorothio-
carbonyl
Cyanide*

1-1.1.4 Fluorothiocarbonylcyanid FC(S)CN

Das FC(S)CN entsteht aus ClFCHCN und Schwefel oder P₂S₅ bei 350 bis 900°C. Es wird bei -78°C kondensiert. Bei dieser Temperatur polymerisiert es langsam mit und ohne Initiator zu einem zähen und flexiblen Film. E. I. Du Pont de Nemours & Co., S. Prokow (U.S.P. 3026304 [1959/62]; C.A. **57** [1962] 11 032).

*Fluorothio-
carbonyl
Bromide*

1-1.1.5 Fluorothiocarbonylbromid BrFCS

Diese Verbindung wird lediglich als eine Zwischenstufe während der Umwandlung von F₂CS zu Br₂CS mit Hilfe von HBr gemäß:



Keine der in Klammern gesetzten Verbindungen konnten jedoch isoliert werden, W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey (J. Org. Chem. **30** [1965] 1375/84, 1378).

*Perfluoro-
halogeno-
alkylthio-
carbonyl
Compounds
Preparation*

1-1.2 Perfluorhalogenalkylthiocarbonylverbindungen

Zu CF₃SC(S)X, X = F, Cl, CF₃, SCF₃) s. auch S. 27.

1-1.2.1 Darstellung

Trifluormethylthiocarbonylfluorid CF₃C(S)F, Pentafluoräthylthiocarbonylfluorid C₂F₅C(S)F

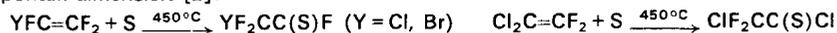
Beim Erhitzen von Hg(CF₃CFCl)₂ [1, 2] bzw. Hg(CF₂CF₃)₂ [2] bzw. Hg(CF₃CHF)₂ [3] mit Schwefel auf 450°C entsteht in 67 bis 80%iger Ausbeute CF₃C(S)F, das auch durch Pyrolyse von cis- und trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan (s. S. 49) hergestellt werden kann. Ebenso bildet es sich während der Reaktion von CF₂=CF₂ mit Schwefeldampf [2]. Es wird in Anwesenheit von Aktivkohle zum Hauptprodukt. Die besten Ausbeuten (20%) erzielt man hierbei bei 500°C und einem Schwefel/C₂F₄-Verhältnis von 5:1 [4, 5]. Die Umsetzung von C₂F₅J [1] bzw. Hg(CF₃CHF)₂ [3] mit P₂S₅ bei 550 bzw. 520°C und die HF-Abspaltung von Pentafluoräthanthiol mittels NaF führen ebenfalls zu CF₃C(S)F. Analog wird aus Heptafluorpropanthiol CF₃CF₂C(S)F synthetisiert [3]; die Synthese wasserstoffhaltiger Thioalkylcarbonylfluoride aus α-Fluorthiolen durch HF-Abspaltung wird in [6, 3] und [7] beschrieben.

Trifluormethylthiocarbonylchlorid CF₃C(S)Cl

Diese Verbindung ist analog dem Fluorid durch Erhitzen von Hg(CF₃CCl₂)₂ mit Schwefel in 37%iger Ausbeute erhalten worden [2, 8]. Sie bildet sich auch aus CF₃CHCl₂ und Schwefel [8].

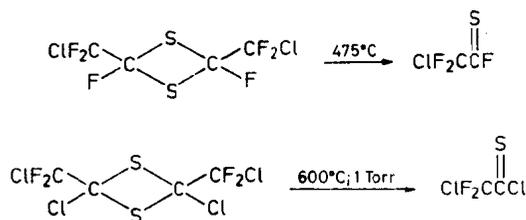
Chlordifluormethylthiocarbonylfluorid CF₂ClC(S)F, Bromdifluormethylthiocarbonylfluorid CF₂BrC(S)F, Chlordifluormethylthiocarbonylchlorid CF₂ClC(S)Cl

Die drei Verbindungen können durch Umsetzung von Chlor- bzw. Bromtrifluoräthylen bzw. 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen und Schwefel synthetisiert werden, wobei das CF₂ClC(S)Cl oberhalb 20°C spontan dimerisiert [2]:



Das CF₂BrC(S)Cl ist auch aus CF₂BrCCl₂Br und Schwefeldampf erhalten worden [8].

Sowohl $\text{CF}_2\text{CIC(S)F}$ als auch vor allem $\text{CF}_2\text{CIC(S)Cl}$ sind durch Pyrolyse der entsprechenden Dithietane zugänglich [2] nach:



Durch Reduktion von $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ mit Zinn/Salzsäure ist $\text{CF}_2\text{CIC(S)F}$ ebenfalls hergestellt worden [9]. Ebenso bildet es sich bei der HF-Abspaltung von $\text{CF}_2\text{CICF}_2\text{SH}$ [2, 3].

2-Chlortetrafluoräthylthiocarbonylchlorid $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{C(S)Cl}$, **4-Chloroctafluorbutylthiocarbonylchlorid** $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(S)Cl}$

Beide Substanzen entstehen bei der Umsetzung von $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ bzw. $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{CCl}_3$ mit Schwefel bei 450°C . Nach diesem Verfahren ist auch $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C(S)Cl}$ aus $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ hergestellt worden [8].

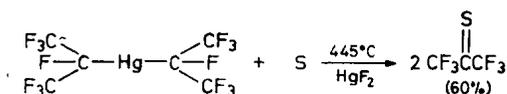
Perfluorathio-3-butenoylfluorid $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C(S)F}$

Die Verbindung ist synthetisierbar [2] nach $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CFJ}_2 + \text{S} \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C(S)F}$.

Hexafluorathioacetone $\text{CF}_3\text{C(S)CF}_3$, **Perfluormethyläthylthioketon** $\text{C}_2\text{F}_5\text{C(S)CF}_3$, **Perfluordipropylthioketon** $\text{C}_3\text{F}_7\text{C(S)C}_3\text{F}_7$, **4-Chlorheptafluor-2-butanthion** $\text{CF}_3\text{C(S)CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$

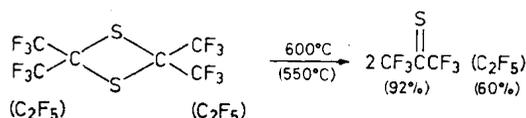
Perfluorierte Thioketone lassen sich nach folgenden Methoden herstellen:

1. Erhitzen von Perfluoralkylquecksilberverbindungen mit Schwefel, z. B.



Nach diesen Verfahren ist auch 4H-Perfluorbutan-2-thion präpariert worden [2, 7, 10]. In [6] ist 1H-Pentafluor-2-propanthion beschrieben.

2. Einleiten von sekundären Perfluoralkyljodiden in am Rückfluß siedendem P_2S_5 [2, 7, 31] nach $\text{C}_2\text{F}_5\text{CFJCF}_3 + \text{P}_2\text{S}_5 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{F}_5\text{C(S)CF}_3$ (90% Ausbeute).
3. Pyrolyse entsprechender Dithietane [2] nach:



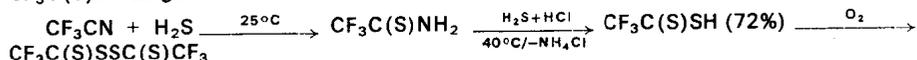
4. Die Mercaptane $\text{CF}_3\text{C(SH)CF}_3$ und $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(SH)CF}_3$ lassen sich durch HF-Abspaltung mittels NaF quantitativ in die Thioketone $(\text{CF}_3)_2\text{CS}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{C(S)CF}_3$ überführen [7].
5. Leitet man Hexafluorpropen und Schwefel bei 432 bis 625°C durch ein Pt-Rohr, so entsteht Hexafluorathioacetone [7]. Führt man beide Produkte gasförmig über Aktivkohle bei 425°C , so entsteht ein Gemisch, bestehend aus 74% $(\text{CF}_3)_2\text{CS}$ und 26% des Dimeren [4].
6. Zur Synthese des $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CS}$ erhitzt man das entsprechende Keton $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CO}$ zunächst 8 Stunden mit P_2S_5 auf 250°C und anschließend 2 Stunden auf 300°C [7].

Perfluoralkylthiocarbonylamid $\text{R}_f\text{C(S)NH}_2$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$), **Trifluordithioessigsäure** $\text{CF}_3\text{C(S)SH}$, **Bis(trifluormethylthiocarbonyl)disulfan** $\text{CF}_3\text{C(S)SSC(S)CF}_3$

Literatur s. S. 26

Perfluoralkylacetonitrile reagieren mit H_2S zwischen 0 und $20^\circ C$ im Bombenrohr zu den entsprechenden Thiocarbonylamiden [11] gemäß $R_fCN + H_2S \longrightarrow R_fC(S)NH_2$ ($R_f=CF_3$ [12], C_2F_5 , C_3F_7 [11]), die auch aus Amidinen und H_2S in ätherischer Lösung nach $R_fC(NH)NH_2 + 2 H_2S \xrightarrow{-NH_4HS} R_fC(S)NH_2$ erhalten werden können [11]. Nach diesem Verfahren ist auch Perfluorglutarthioimid aus Perfluorglutarimidin synthetisiert worden [13].

In Anwesenheit einiger Milliliter HCl setzt sich Trifluoracetonitril mit dem vierfachen Volumen an H_2S bei $25^\circ C$ unter Druck zunächst zu $CF_3C(S)NH_2$ um, das beim weiteren Erwärmen auf $40^\circ C$ zu $CF_3C(S)SH$ umgewandelt wird. Die Dithiosäure oxydiert an Luft zum entsprechenden Disulfan [14]:



Structure and Physical Properties

1-1.2.2 Struktur und physikalische Eigenschaften

In Tabelle 2 (S. 14) (alle Angaben aus [2], wenn nicht anders vermerkt) sind physikalische Daten der Perfluorhalogenthioacetylverbindungen zusammengefaßt (zur Darstellung von $CF_3C(S)SCF_3$ s. S. 28). Es werden angegeben der Siedepunkt (Sdp.) in $^\circ C$ /Druck in Torr, der Schmelzpunkt (Schmp.) in $^\circ C$, Farbe und Brechungsindex n_D bei 25 bzw. $22^\circ C$, das ^{19}F - und 1H -NMR-Spektrum (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstante J in Hz, d: Dublett, qu: Quadruplett) und die UV-Absorptionsmaxima (λ_{max} in nm) mit den molaren Absorptionskoeffizienten ϵ (in Klammern).

Spektroskopische Untersuchungen sind an den in diesem Kapitel behandelten Verbindungen in unzureichendem Maße vorgenommen worden.

Für $CF_3C(S)CF_3$ und für $CF_3C(S)F$ sind einige Banden angegeben, sie sind jedoch unvollständig, und für letztere Substanz fehlen Intensitätsangaben. IR-Spektrum von $CF_3C(S)F$: 2070, 2053, 1351, 1242, 1183, 1055, 1049, 336, 325 und 296 cm^{-1} , von $CF_3C(S)CF_3$: starke Banden zwischen 1333 und 1111 sowie scharfe Banden zwischen 935 und 318 cm^{-1} [2].

Lediglich $CF_3C(S)NH_2$, $CF_3C(S)SH$ sowie das Silber- und Bleisalz sind IR- und Raman-spektroskopisch vermessen und der Versuch einer Zuordnung der Banden der ersten Substanz durchgeführt worden [12]. Da dem $CF_3C(S)NH_2$ -Molekül in günstigstem Fall C_s -Symmetrie zukommen dürfte, wurde zunächst eine Aufhebung der Entartung der CF_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen angenommen. In folgender Tabelle sind die theoretisch zu erwartenden 21 Grundschwingungen angegeben, die nicht isoliert angesehen wurden, da sie meist untereinander koppeln dürften (die Bezeichnung Thioamid I, II und III für die Banden ν_{C-S} , ν_{CN} und ρ_{NH_2} berücksichtigt die gemachte Einschränkung).

Valenzschwingungen	Deformationsschwingungen
$\nu_s(NH_2)$, $\nu_{as}(NH_2)$	$\delta(NH_2)$, $\rho(NH_2)$ (Thioamid III), $\gamma(NH_2)$, $\tau(NH_2)$ $\delta_s(CF_3)$, $\delta_s(FCF_2)$, $\delta_{as}(FCF_2)$, $\rho_s(CF_3)$, $\rho_{as}(CF_3)$, $\tau(CF_3)$ Δ_1 , Δ_2 , Γ (Gerüstdeformationsschwingungen)
$\nu_s(CF_3)$, $\nu_s(FCF_2)$, $\nu_{as}(FCF_2)$	
$\nu(C-C)$	
$\nu_1(NCS)$ (Thioamid I) $\nu_2(NCS)$ (Thioamid II)	

Folgende Tabelle [12] gibt das zugeordnete IR-Spektrum von $CF_3C(S)NH_2$ (fest/KBr und Lösung in CH_3CN , CS_2 und CCl_4) im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} wieder:

KBr	CH_3CN	CS_2	CCl_4	Zuordnung
3400 m		3500 m	3515 m-s 3470 m	} $\nu_{as}(NH_2)$
		3383 m-s	3397 s	
3200 m	3330 w		3325 m	} $\nu_s(NH_2)$
	3205 m	3200 w	3210 m	
1640 s	1640 m	1603 vs	1606 vs	} $\delta(NH_2)$
			1430 sh	
1465 s		1397 s	1403 vs	} $\nu_1(NCS)$ (Thioamid I)

Literatur s. S. 26

KBr	CH ₃ CN	CS ₂	CCl ₄	Zuordnung
1348 m		1346 m	1348 m	ν_2 (NCS)(Thioamid II)
1212 s	1210 m	1215 s	1222 s	ν_s (CF ₃)
1165 vs	1155 s	1146 s	1157 vs	ν_{as} (CF ₃)
935 s		925 m-w	927 m	ρ (NH ₂)(Thioamid III)
765 m	750 s	763 vw		γ (NH ₂)
591 w	590 m	586 m	589 s	δ_s (CF ₃)
546 w	543 s	537 m	538 s	δ_{as} (CF ₃)
		445 m	450 s	} $\Gamma, \Delta_1, \Delta_2$
405 m	405 m		402 w	
			350 vw	

Es ist festgestellt worden, daß die Entartung von ν_{as} (CF₃) gemäß dem Übergang C_{3v} → C_s nicht aufgehoben ist.

Die theoretisch zu erwartenden 18 Grundschnwingungen der CF₃C(S)SH-Molekel gibt folgende Tabelle wieder:

Valenzschwingungen	Deformationsschwingungen
ν (S-H)	δ (SH), γ (SH)
ν_s (CF ₃), ν_s (FCF ₂), ν_{as} (FCF ₂)	δ_s (CF ₃), δ_s (FCF ₂), δ_{as} (FCF ₂), ρ_s (CF ₃), ρ_{as} (CF ₂), τ (CF ₃)
ν_s (CS ₂), ν_{as} (CS ₂)	δ (CS ₂), ρ (CS ₂), γ (CS ₂)
ν (C-C)	

Im IR- und Ramanspektrum von CF₃C(S)SH in CCl₄ und CS₂ werden zwischen 670 und 4000 cm⁻¹ folgende zugeordnete Banden (Wellenzahlen in cm⁻¹) beobachtet [12].

In CCl ₄		In CS ₂		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
2975 w	2955 w		2950 w	} ν (C-H)
	2937 w	2930 w	2926 w	
2577 w	2573 vs	2580 w	2563 vs	ν (S-H)
1298 s	1300 m	1298 s	1297 m	ν_s (CF ₃)
1253 vs	1253 w	1253 vs	1251 w	ν_{as} (CS ₂)
1177 s	1180 m	1177 vs	1177 m	ν_s (FCF ₂)
1116 s	1109 m	1108 vs	1107 m	ν_{as} (FCF ₂)
933 w	950 s	945 w	952 s	δ (SH)?
867 s	864 w	861 m	864 w	} δ_s (CF ₃) + ν (C-C)
	792 vs	800 w	797 vs	
691 m	694 m	690 m	691 s	

Einige charakteristische IR- und Raman-Banden (Festkörperspektrum) von CF₃C(S)SAg und [CF₃C(S)S]₂Pb (Wellenzahlen in cm⁻¹) enthält folgende Tabelle [12]:

CF ₃ CSSAg		(CF ₃ CSS) ₂ Pb		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
1297 s	1306 s	1293 s	—	ν_s (CF ₃)
1242 vs	1241 w	1243 vs	1244 s	ν_{as} (CS ₂)
1172 s	1141 m	1170 s	1126 s	ν_s (FCF ₂)
1090 vs	1090 w	1093 vs	1097 s	ν_{as} (FCF ₂)
670 m	647 s	662 m	649 m	ν_s (CS ₂)

1-1.2.3 Chemisches Verhalten

Die chemischen Eigenschaften der Fluorhalogenalkylthiocarbonylhalogenide werden durch die C=S-Doppelbindung, die Additions- und Polymerisationsreaktionen eingehen kann, und das am sp²-hybridisierten Kohlenstoff gebundene Halogen bestimmt, das Substitutionsreaktionen zuläßt.

Literatur s. S. 26

Chemical
Reactions