

Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide. 11 [1]

UV/VIS-spektroskopische Untersuchung über die Existenz von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ und das Schwingungsspektrum von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$

R. MINKWITZ* und R. LEKIES

Dortmund, Abteilung Chemie, Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Sehr instabiles $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ wird durch Vergleich seiner UV/VIS-Absorptionen bei 245, 310, 340 nm innerhalb der Reihe der Trifluormethylsulfinylhalogenide und durch seine Zerfallsprodukte identifiziert. Es wird die Zuordnung der Schwingungen von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ angegeben.

Contribution to the Chemistry of Sulfur Halides. 11. UV/VIS Spectroscopic Investigations on the Existence of $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ and the Vibrational Spectrum of $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$

Abstract. The very instable compound $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ is identified by correlating its UV/VIS absorptions (245, 310, 340 nm) with those of the homologous trifluoromethylsulfinylhalides and by the decomposition products. The assigned vibrational spectrum of $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ is given.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen über Schwefel-Iod-Verbindungen gelang uns kürzlich die Darstellung von Trifluormethylsulfan CF_3SI [2]. Das Molekül ist instabil und zersetzt sich bereits oberhalb von -90°C in I_2 und CF_3SSCF_3 .

In Fortsetzung dieser Arbeiten waren wir bemüht, das innerhalb der homologen Reihe der Trifluormethylsulfinylhalogenide $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) noch unbekannte Iodid nachzuweisen, denn die einzige in der Literatur beschriebene S(IV)-Iod-Verbindung ist bisher OSI_2 , welches nur kurzzeitig bei Raumtemperatur in verdünnter Lösung auftritt [3]. Auch das von RATCLIFFE und SHREEVE 1968 nachgewiesene $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ ist bereits bei Raumtemperatur instabil [4] und hat sich bis heute einer Reindarstellung entzogen. Seine schwingungsspektroskopische Charakterisierung ist ebenfalls unvollständig [4] und wird im Rahmen dieser Arbeit komplettiert.

Nach diesen Betrachtungen war zu vermuten, daß $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$, ähnlich wie OSI_2 , äußerst instabil ist und sich nur UV-spektroskopisch und an Hand seiner Zersetzungsprodukte zu erkennen gibt.

Experimentelles

$\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ wird nach Vorschrift dargestellt [5] und an einer Stock-Apparatur gereinigt.

In Anlehnung an die Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ kann auch $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ aus CF_3SBr oxydativ mit 3-Chlorperoxybenzoesäure hergestellt werden.

Eine äquimolare Mischung beider Komponenten (20 mmol) wird in einem Young-Hahn-Gefäß nach 4tägigem Stehen im Dunkeln an einer Stock-Apparatur mehrmals von -65°C nach -100°C fraktioniert. Die Probe enthält dann nach NMR-Messungen noch 13% $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ und 0,8% CF_3SBr , die sich nicht mehr auf diese Weise entfernen lassen. Eine weitere Reinigung mittels Codestillation führt zur vollständigen Disproportionierung zu CF_3SBr und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$.

Die Darstellung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ erfolgt in n-Hexan durch Schütteln einer 10^{-4} molaren $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ -Lösung mit KI bei 0°C . Der Halogenaustausch an $\sim 0,2$ molaren $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ -Lösungen mit KI führt zu den ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifizierten Produkten CF_3SI ($\delta = -41,9$ ppm (s)), CF_3SSCF_3 ($\delta = -46,9$ ppm (s)), CF_3I ($\delta = -4,7$ ppm (s)), $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{SCF}_3$ ($\delta = -77,6$ ppm (q), $-36,9$ ppm (q); $J_{\text{F,F}} = 4,6$ Hz) und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ ($\delta = -88,6$ ppm (s)). Bei -80°C findet kein Halogenaustausch statt. Die Umsetzung von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ mit KI liefert CF_3SSCF_3 , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$, CF_3I , SO_2 und I_2 .

Die Ramanspektren werden bei -78°C mit $\lambda = 647,1$ nm eines Kr^+ -Lasers (Spectra Physics) und dem Spektrometer Coderg T 800 registriert und die UV/VIS-Spektren mit dem Spektrometer ACTA MVII der Firma Beckman.

Schwingungsspektrum von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$

An einer nur Spuren CF_3SBr und wenig $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ enthaltenden Probe gelang es, die Schwingungen von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ aus dem bei -78°C registrierten Raman-spektrum zuzuordnen.

Tabelle 1 Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} der Sulfinylhalogenide $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

| $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$ [7] Ra (flüssig, $T = -80^\circ\text{C}$) | $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ [6] Ra, flüssig | $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$ [6] Ra, flüssig | Zuordnung |
|--|---|--|---------------------------|
| 1200 | 1205–1260 | 1257 | $\nu(\text{S}=\text{O})$ |
| 1168 | 1190 | 1242 | } |
| 1110 | 1120 | 1227 | |
| | 1100 | 1217 | |
| 748 | 752 | 757 | $\delta_s(\text{CF}_3)$ |
| | | 745–710 | $\nu(\text{S}-\text{F})$ |
| 568 | 574 | 587 | } |
| n.g. | 553 | 550 | |
| | 489 | | $\nu(\text{S}-\text{Cl})$ |
| 456 | 463 | 480 | $\nu(\text{C}-\text{S})$ |
| 433 | | | $\nu(\text{S}-\text{Br})$ |
| 336 | 346 | 413 | } |
| 238 | 267 | 342 | |
| 261 | 301 | 289 | } |
| 210 | 211 | 220 | |
| 133 | 163 | 192 | $\delta(\text{CSX})$ |
| n.g. | n.g. | n.g. | $\tau(\text{CF}_3)$ |

n.g.: nicht gemessen

$\text{CF}_3\text{S(O)Br}$ hat die Symmetrie C_1 , und alle gemessenen Schwingungen sind Ra-aktiv und polarisiert, wie Abb. 1 bestätigt. Ihre Zuordnung erfolgt durch Frequenzvergleich einerseits mit $\text{CF}_3\text{S(O)F}$ [6] und $\text{CF}_3\text{S(O)Cl}$ [6] in Tab. 1 und andererseits mit CF_3SCl [8] und CF_3SBr [9].

Es ist deutlich in Tab. 1 die durch induktive Effekte bedingte Abnahme von $\nu(\text{C}-\text{S})$ beim Übergang vom Sulfinylfluorid zum -bromid zu erkennen, während $\nu(\text{S}-\text{X})$ jeweils im mittleren Erwartungsbereich beobachtet werden.

Charakteristisch ist die Lagekonstanz der $\delta_s(\text{CF}_3)$ in den Sulfinylhalogeniden $\text{CF}_3\text{S(O)X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bei $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, in den Sulfurylhalogeniden $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bei $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ und in der homologen Reihe der Sulfane CF_3SX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bei $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$.

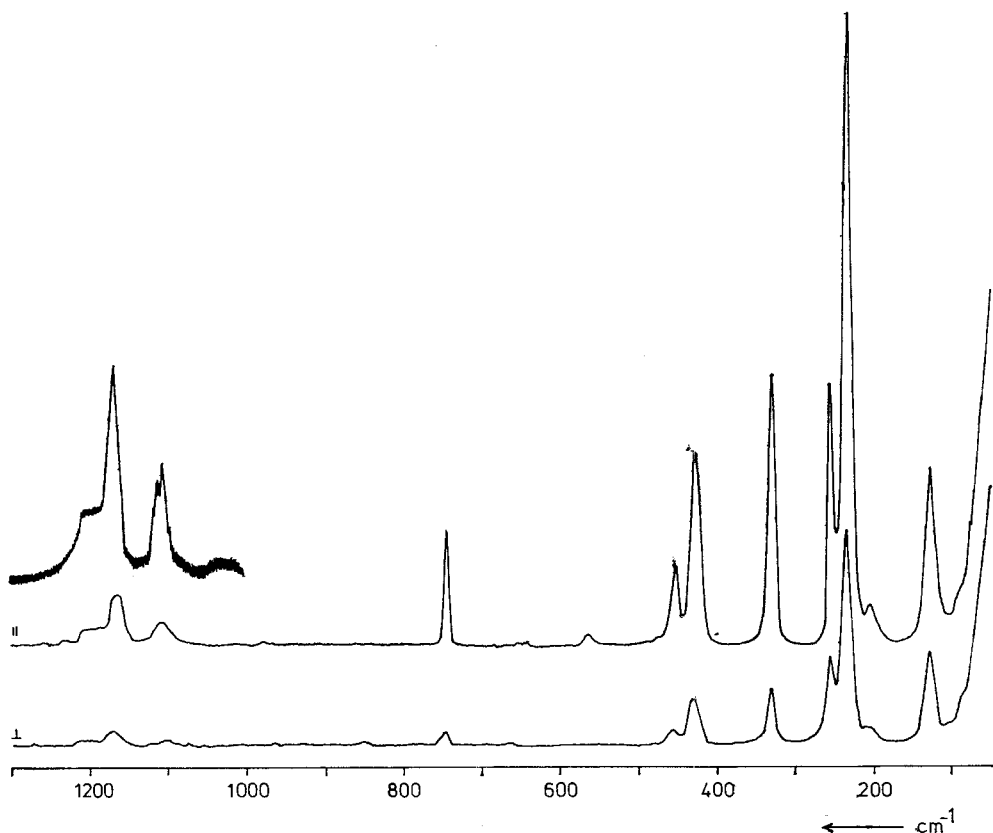


Abb. 1 Ramanspektrum des $\text{CF}_3\text{S(O)Br}$ bei -78°C

|| = parallel polarisiert, \perp = senkrecht polarisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Banden des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ nicht mit aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion zur Existenz von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$

In Abb. 2 sind die UV-Spektren der Trifluormethylsufinylhalogenide $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) abgebildet, und in Tab. 2 sind die entsprechenden Daten denen der Trifluormethylsulfane CF_3SX gegenübergestellt. In beiden ist wie bei den OSX_2 - und S_2X_2 -Verbindungen beim Übergang zu den schweren Halogenen eine systematische Rotverschiebung der Absorptionen festzustellen. Das neue $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ hat seine λ_{max} -Werte bei 245 und 310 nm mit einer vorgelegerten Schulter bei 340 nm.

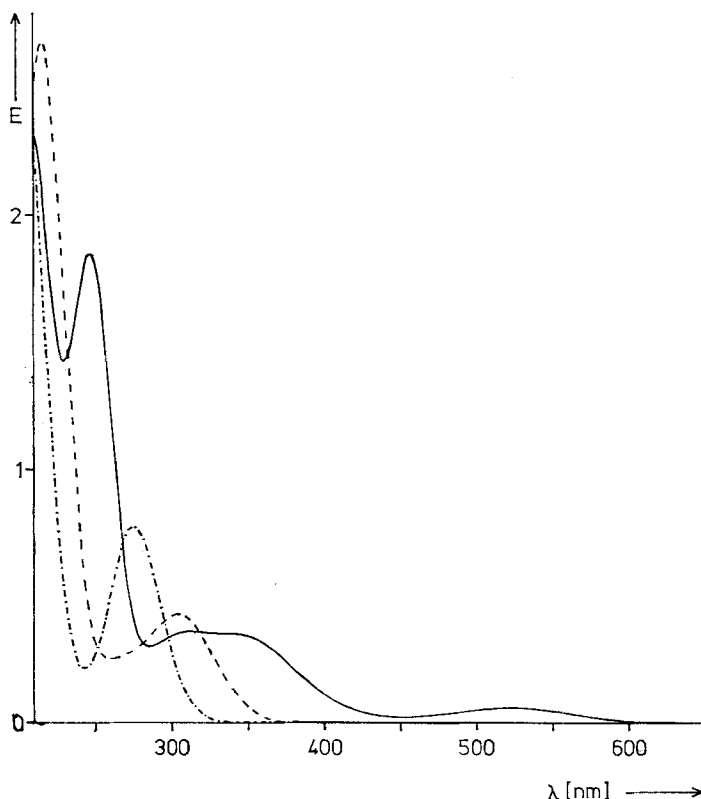
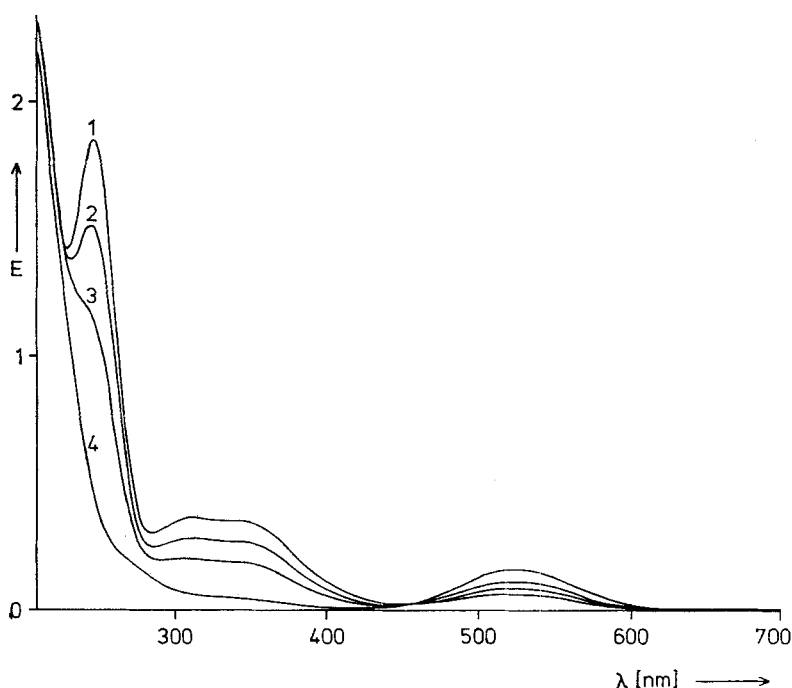


Abb. 2 UV/VIS-Spektren der Trifluormethylsufinylhalogenide in n-Hexan bei 20°C.
Spektrum —·—: $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$; Spektrum —·—: $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Br}$; Spektrum —: $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$

Während $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ in Lösung bei Raumtemperatur völlig stabil ist, haben sich von der verdünnten Bromverbindung ($\sim 10^{-4}$ m) nach 24 Stunden bereits 20% zersetzt. Unvergleichlich instabiler ist dagegen noch $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$. Schon während seiner Darstellung durch Schütteln einer etwa 10^{-4} molaren $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ -Lösung mit KI ist die Bildung von I_2 zu beobachten, und nach 24 Stunden hat seine Konzentration um 85% abgenommen, wie der in Abb. 3 über diesen Zeitraum verfolgte Zerfall zeigt. Aufgrund der Instabilität von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{I}$ ist es nicht möglich

Tabelle 2 Gegenüberstellung der UV/VIS-spektroskopischen Daten in nm für die spektrochemischen Reihen $\text{CF}_3\text{S(O)X}$ und CF_3SX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), gemessen in n-Hexan bei 20°C

| X | CF_3SX [2] | $\text{CF}_3\text{S(O)X}$ [7] |
|----|--|---|
| Cl | $\lambda_{\text{max}} = 214$ $\lambda_{\text{max}} = 333$ | $\lambda_{\text{max}} = 275$ |
| Br | $\lambda_{\text{max}} = 255$ $\lambda_{\text{max}} = 372$ | $\lambda_{\text{max}} = 215$ $\lambda_{\text{max}} = 303$ |
| I | $\lambda_{\text{max}} = 270$ $\lambda_{\text{sh}} = 330$ $\lambda_{\text{sh}} = 425$ | $\lambda_{\text{max}} = 245$ $\lambda_{\text{max}} = 310$ $\lambda_{\text{sh}} = 340$ |

Abb. 3 Zerfall einer 10^{-4} molaren $\text{CF}_3\text{S(O)I}$ -Lösung bei 20°C

Spektrum 1: Durch Halogenaustausch dargestellte Lösung; Spektrum 2: nach 2 h; Spektrum 3: nach 6 h; Spektrum 4: nach 24 h

gewesen, durch Halogenaustausch an konzentrierten $\text{CF}_3\text{S(O)Cl}$ -Lösungen bei 0°C das Iodid ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Stattdessen werden die Signale von CF_3SI , CF_3I , CF_3SSCF_3 und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{SCF}_3$ registriert, und im KI/KCl -Feststoff ist noch $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ enthalten.

Die Reaktion von $\text{CF}_3\text{S(O)Cl}$ ohne Lösungsmittel mit KI liefert die Hauptzersetzungsprodukte CF_3SSCF_3 , I_2 und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ neben geringen Mengen von CF_3I und SO_2 .

Der komplexe Zerfall des $\text{CF}_3\text{S(O)I}$ wird wie beim $\text{CF}_3\text{S(O)Br}$ durch eine Disproportionierung in CF_3SI und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{I}$ eingeleitet.



Das CF_3SI zersetzt sich weiter in CF_3SSCF_3 und I_2 , während für das intermediär auftretende $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{I}$ offensichtlich zwei Zerfallsmöglichkeiten bestehen. Zum einen kann es in Gegenwart von Iodid-Ionen unter I_2 -Abspaltung zum Sulfinat abreagieren



und zum anderen thermisch in CF_3I und SO_2 zerfallen. Auch Alkylsulfonyliodide reagieren in gleicher Weise schon bei ihrer Darstellung unter Abgabe von SO_2 [10], und das bei der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit KI intermediär anzunehmende SO_2I_2 zerfällt so schnell in SO_2 und I_2 , daß es nicht UV-spektroskopisch nachzuweisen ist [3].

Die Bildung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{SCF}_3$ läßt sich aus der Reaktion der primär entstehenden Disproportionierungsprodukte $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{I}$ und CF_3SI unter I_2 -Abspaltung und Knüpfung einer S—S-Bindung verstehen.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die vom SOI_2 bekannte Instabilität auch auf das $\text{CF}_3\text{S(O)I}$ zutrifft.

Wir danken dem Land Nordrhein-Westfalen für materielle Unterstützung.

Literatur

- [1] 10. Mitteilung: MINKWITZ, R.; NASS, U.: J. Fluorine **31** (1986) 175.
- [2] MINKWITZ, R.; LEKIES, R.: Z. anorg. allg. Chem. **527** (1985) 161.
- [3] MANZEL, K.; MINKWITZ, R.: Z. anorg. allg. Chem. **441** (1978) 165.
- [4] RATCLIFFE, C. T.; SHREEVE, J. M.: J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 5403.
- [5] BURTON, C. A.; SHREEVE, J. M.: Inorg. Chem. **16** (1977) 1039.
- [6] KIRCHMEIER, R. L.; SHREEVE, J. M.: Inorg. Chem. **14** (1975) 2431.
- [7] diese Arbeit.
- [8] BIELEFELDT, D.; WILLNER, H.: Spectrochim. Acta **A36** (1980) 989.
- [9] MINKWITZ, R.; LEKIES, R.; RADÜNZ, A.; OBERHAMMER, H.: Z. anorg. allg. Chem. **531** (1985) 31.
- [10] TRUCE, W. E.; WOLF, G. C.: J. Org. Chem. **36** (1971) 1727.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1985.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. ROLF MINKWITZ und Dipl.-Chem. REINHARD LEKIES, Abt. Anorg. Chemie d. Univ., Otto-Hahn-Str. 6, D-4600 Dortmund 50