Journal of the Pharmaceutical Society of Korea
16, 108-112(1972)

S-Trifluoroacetoxy-trihalomethyl Mercaptan의 형성에 關한 硏究

吳 東 英* · 金 鍾 浩**

(Received April 20, 1972)

Dong Young Oh and Jong Ho Kim: Studies on the Synthesis of S-Trifluoroacetoxy-trihalomethyl Mercaptans.

S-Trifluoroacetoxy-trihalomethyl mercaptans were prepared by reacting metal salt of trihaloacetic acid with perhalomethyl mercaptans in the closed vessel. And besides, certain decomposed states of these products by heat and U.V. were studied by Infra red, N.M.R., molecular weight determination and chemical analysis methods. The results showed that the more fluorine substituted compounds were more stable than the less fluorine substituted ones.

본 연구에서는 X_3CSCl(X=F, Cl)과 trihalomethylacetic acid의 重金屬鹽과의 反應에서 지금까지 不安定하다고 알려진-COO-群을 含有하는 S-trifluoroacetoxy-trihalomethyl mercaptan을 密閉容器內에서 合成하였다. 또한 이들 化合物의 熱 및 uv에 依한 分解狀況을 ir, nmr, 分子量測定 및 元素分析値測定 等의 方法으로 究明하였기에 報告하는 바이다.

實 驗

사용기기—液狀 物質은 KBr plate사이에, 氣體 物質은 10 cm길이의 gas cell에 넣어 Perkin-Elmer Gitter spectrophotometer 125로서 測定하였으며 19F-nmr spectra는 Varian

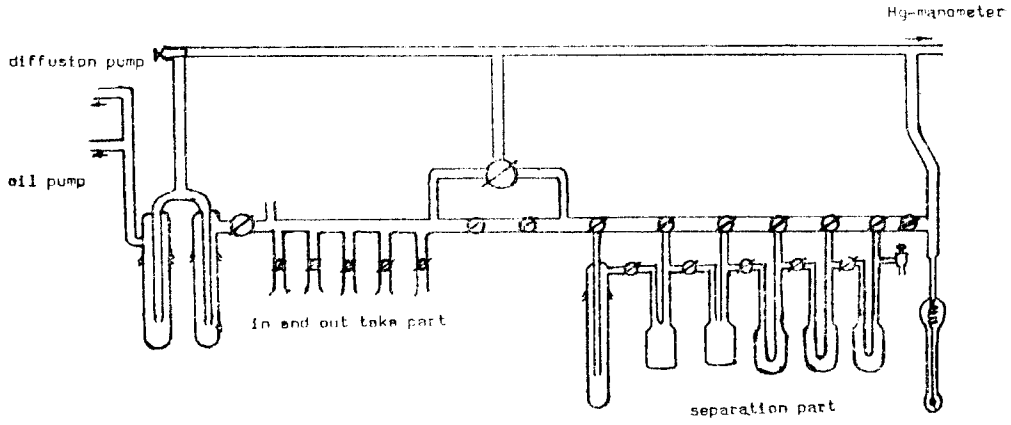

Fig. 1 Stock's vacuum apparatus

* Agriculture Chemistry Synthesis Laboratory, Korean Institute of Science and Technology
** Dapartment of Chemistry, Kyung Hee University

A16 spectrometer를 사용하였다. nmr 測定은 30°C에서 trichlorofluoromethane의 含有가 50%되는 것을 사용하였다. trichlorofluoromethane은 기준을 세우기 위한 inner standard의 역할을 한다. 沸點이 낮은 化合物의 蒸溜와 이의 分子量測定에는 Stock의 vacuum apparatus (Fig. 1)을 사용하였다.

試藥의 製造

Trifluoromethylsulfenyl chloride[1,2]—乾燥狀態에 있는 trichloromethylsulfenyl chloride[3]를 A 反應器에 NaF와 1：3程度의 當量比率로 混合한 후 tetramethylenesulfone을 溶媒로서

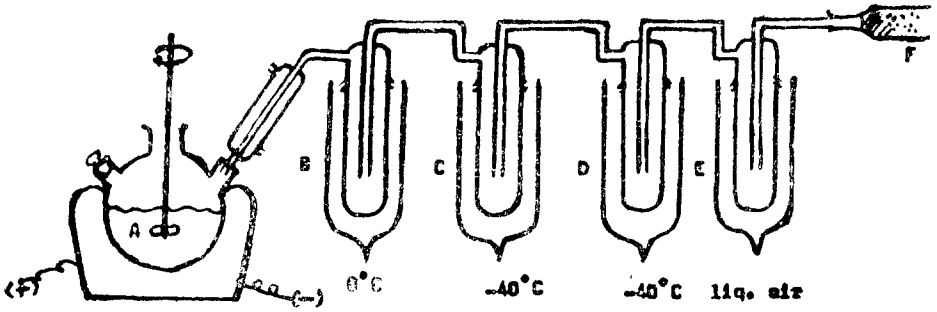

Fig. 2 Reaction apparatus

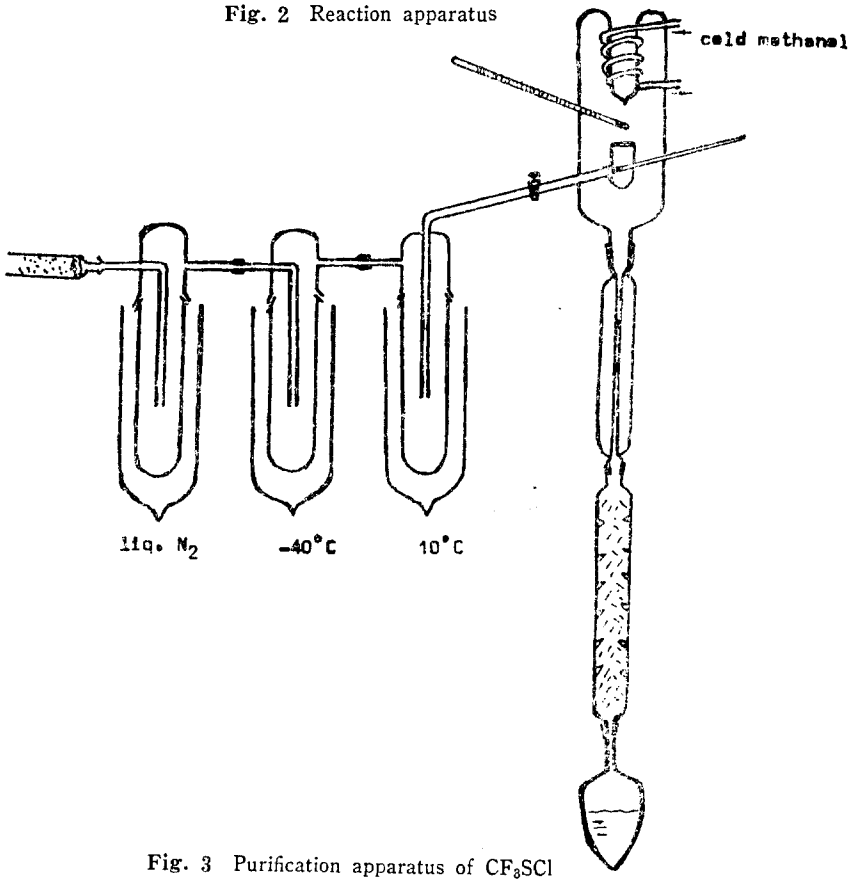

Fig. 3 Purification apparatus of CF_3SCl

加하고 Fig.2와 같은 反應裝置에서 2~3時間동안 120~130°C로 加溫하면 CF_3SSCF_3와 약간의 CCl_3SCl은 trap B에 모이며 −40°C로 유리된 trap C와 D에는 CF_3SCl이 응집된다. Trap E와 $CaCl_2$管 E는 反應時 외부로 부터의 水分방지용으로 사용하였다. 약간의 不純物을 含有하고 있기때문에 Fig. 3과 같은 cold columm을 이용할 低溫蒸溜裝置에 의하여 정류(bp 0°~0.5°C)되었다. 여기에서 注意할 것은 사용된 溶媒 및 NaF 等이 水分을 含有하여서는 안되며 水分이 있을때는 HF의 發生으로 인하여 反應硝子器具가 파손될뿐만아니라 SiF_4等이 많이 생성되며 따라서 정류과정을 數次 반복하여야 되므로 결국 CF_3SCl의 收率이 低下된다.

Cl_2FCSCl[4]과 ClF_2CSCl[5]—上記한 化合物들은 CCl_3SCl의 적절한 불화반응으로 얻었으며 ClF_2CSCl의 경우에는 fluorothiophosgene과 鹽素를 密閉反應容器내에서 부가반응시키므로서 매우 순수히 얻을수가 있었다.

S-Trifluoroacetoxy-trifloromethyl mercaptan (I)의 製造—12g(88.2 mmole)의 CF_3SCl와 22.0g(99.5 mmole)의 CF_3COOAg를 眞空狀態에서 混合하여 密閉된 유리용기에 넣은 후 약 30分間 −30°C에서 反應시키고 徐徐히 20°C까지 反應溫度를 높인 다음 10分間 더 放置하고 난후 反應된 物質을 정류하였을때 49°C/760mmHg에서 비등하였으며 mp는 −85~−90°C였다. 收得量은 18.3g이었으며 이것은 理論値에 비하여 97%에 해당되었다. Regnault法에 의하여 分子量을 測定하여 본 결과 212였으며 元素分析결과와 ir 및 19F nmr은 다음과 같았다.

Anal. Calcd: C, 16.90; F, 53.05 Found: C, 17.04; F, 52.6

ir: 1879(s); 1874(s); 1417(w); 1327(m); 1246(s); 1198(s); 1125(s); 1095(s); 1049(s); 870(w); 757(s); 665(m); 616(w); 519(w)/cm.

19F-nmr : 47.3 ppm(CF_3S); 76.5 ppm(CF_3COO).

(I)의 uv에 의한 分解—약 5g의 $CF_3SOOCCF_3$를 眞空密閉된 유리管에 넣은 후 2時間동안 10 cm의 거리에서 uv lamp(Philips HPK Type 57203 B/100, 125 W)로 照射시켰다. 이 照射된 物質을 0.1mmHg 壓力下에서 분류하여 본즉 −50°C에서 CF_3SSCF_3가 먼저 液體空氣로 冷却된 trap에 응결되었으며 나머지 bp가 높은 物質인 $CF_3SO_2SCF_3$는 microdistillation에 의하여 精製되었다. $CF_3SO_2SCF_3$중에 含有되어 있는 微量의 $(CF_3CO)_2O$는 증류되기 전에 HgO를 加하므로서 除去되었다. 이와 같이 얻은 CF_3SSCF_3와 $CF_3SO_2SCF_3$를 ir 및 19F-nmr 測定에 의하여 解明하였으며 이 결과는 또한 R.E. Putnam and W. Sharkey[6]와 R.N. Haszeldine and J.M. Kidd[7]가 發表한 것과 一致하였다. 微量 生成된 $(CF_3CO)_2O$ 역시 CF_3COOH를 P_2O_5로 脫水시킨것과 同一함을 알수있었다.

19F-nmr: CF_3SSCF_3=48.6 ppm; CF_3SO_2-q;76.8 ppm; CF_3S-q; 36.2ppm; J_{F-F}=5cps; (10% in $CFCl_3$); $(CF_3CO)_2O$; 75.9 ppm.

(I)의 熱分解—약 2g의 (I)을 眞空下에서 유리管에 密閉시킨후 2日間 170°C로 加熱한후 分析한결과 CO_2와 CF_3SCF_3로 分解되었음을 알수가 있었다. CO_2는 묽은 NaOH溶液에 吸收시켰으며 나머지 CF_3SCF_3는 精製한후 ir[8] 및 19F-nmr(38.6 ppm)에 의하여 판별하였다.

S-Trifluoroacetoxydifluoromethyl mercaptan (II)의 製造—6.2g(40.5 mmole)의 CF_2ClSCl와 11.1g(50.2 mmole)의 CF_3COOAg를 眞空狀態에서 유리管에 密閉시킨후 약 3時間 −20°C

에서 反應시키고 계속 1時間동안 20°C에서 反應종결시킨 후 정류하여본 결과 9.3g(理論値의 98%)의 化合物(II)를 얻었다. 化合物(II)의 mp와 bp는 각각 −75°C 및 82°C/760 mmHg이었고 分子量은 Regnault 法으로 測定하여 본 결과 227(理論値 230.6)였으며 元素分析결과는 다음과 같다.

Anal. Calcd.: C, 15.65; F, 41.30; S, 13.48 Found: C, 15.88; F, 41.20; S, 13.78.

ir: 1876(s); 1830(m); 1812(s); 1425(w); 1322(m); 1244(vs); 1196(vs); 1122(s); 1047(s); 918(w); 895(s); 756(m); 660(s); 586(m); 550(w); 516(w)/cm.

19F-nmr: 73.5 ppm(CF_3COO-); 39.5 ppm (CF_2ClS-).

nmr 흡수강도에는 3 : 2였다.

S-Trifluoroacetoxyfluorodichloromethyl mercaptan(III)의 製造—7.2g(42.5 mmole)의 $CFCl_2SCl$을 上記한 方法으로 11.0g(49.9 mmole)의 CF_3COOAg와 함께 6時間동안 20°C에서 反應시켰다. 反應終了후 정류하여본 결과 9.7g(理論値의 93%)의 無色 液狀인 化合物(III)을 얻었다. 이것의 mp와 bp는 각각 −55°C와 114°C 였으며 分子量測定결과 244(理論値 247)였다. 元素分析결과는 다음과 같다.

Anal. Calcd.: C, 14.17; Cl, 27.91 Found: C, 14.31; Cl, 28.12.

ir: 1880(s); 1830(s); 1321(wt); 1245(s); 1195(s); 1124(s); 1081(s); 1856(s); 933(w); 862(s); 840(s); 821(s); 761(wt); 633(wt); 590(w); 570(w); 537(w); 518(w)/cm.

19F-nmr: 73.7 ppm (CF_3COO-); 28.0 ppm (CCl_2FS-).

nmr 흡수강도비는 3 : 1이였다.

(III)의 uv에 의한 分解—3g의 化合物 (III)인 $CF_3COOSCFCl_2$를 眞空狀態에서 유리管에 密閉시킨후 2日間 uv로 照射시켰다. 反應終了후 照射하여본 결과 CO_2가 分離되어 나온 것을 알수 있었으며 나머지를 정류하여 본 결과 Cl_2FCSCF_3로 판별되었다. 이것은 無色의 液體로서 bp는 52°C/760 mmHg였으며 分子量은 207(理論値 203)였다. 元素分析결과는 다음과 같다.

Anal. Calcd. :C, 11.83; Cl, 34.93 Found: C, 11.68;Cl, 34.73.

ir: 1235(w); 1186(s); 1127(s); 1062(m); 848(s); 848(s); 827(s); 762(m); 575(v); 525(w); 477(m)/cm.

19F-nmr: δCF_3d 40.9 ppm; δCF_q 21.6 ppm.

J_{F-F}=9 cps J_{F-F}=9 cps

Silver difluorochloroacetate 및 silver trifluoroacetate의 thionyl chloride와의 反應—2.4g(20.2 mmole)의 $SOCl_2$는 9.8g(43.6 mmole)의 $F_2ClCCOOAg$와 常溫에서 SO_2와 $(F_2ClCCO)_2O$로 分解됨을 ir 및 19F-nmr로 確認하였다. 또한 $SOCl_2$와 CF_3COOAg의 反應에 있어서도 上述한 바와 同一하였다. 上記 反應에서 分解전의 中間體는 포착할수가 없었으며 이런 事實로 보아 中間體의 分解가 순간적으로 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Silver perfluorobutyrate 및 silver difluoruchloroacetate와 trifluoromethylsulfenyl chloride와의 反應—9.7g(70.9 mmole)의 F_3CSCl은 23.3g(72.3 mmole)의 F_7C_3COOAg와 1時間동안 常溫에서 反應시켰을때 定量的으로 F_3CSSCF_3, $F_3CSO_2SCF_3$ 및 $(F_7C_3CO)_2O$로 分解됨을 알수 있었다. 이와 같은 確認은 ir과 19F-nmr로 究明하였다. 또한 이와 비슷하게 8.5g(62.3 mmole)의 F_3CSCl은 17g(71.6 mmole)의 $F_2ClCCOOAg$와 發熱反應을 일으켜

F_3CSSCF_3, $F_3CSO_2SCF_3$ 및 $(F_2ClCCO)_2O$로 分解되었음을 알수가 있었다. 이들 또한 i.r. 및 19F-nmr로 究明하였으나 反應자체의 성격상 분해직전의 中間體는 얻을수가 없었다.

Trichloromethylsulfenyl chloride와 Silver trifluoroacetate와의 反應—7.8g(42.0 mmole)의 Cl_3CSCl은 18.5g(84.0 mmole)의 CF_3COOAg와 常温에서 3時間 反應시킨후 정류하였다. 眞空狀態에서 分溜하여본 결과 8.2g의 $(CF_3CO)_2O$, 5.6g의 chlorocarbonylsulfenyl chloride 및 殘溜物로서 AgCl 12.8g을 얻었다.

結 論

본 實驗을 통하여 처음으로 X_3CSCl(X=F, Cl)와 trihalomethylacetic acid의 重金屬鹽과의 反應에서 지금까지 不安定하다고 알려진 carboxyl群을 지니고 있는 化合物을 製造하였고 大部分이 極端的인 條件이 아닌 常温에서는 安定하다는 것을 確認하였으며 一部 이들 化合物의 熱 및 uv에 의한 分解狀況을 ir 및 nmr로서 究明하였다.

文 獻

1. J.W. Dale, H.J. Emeleus and R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (London), 2939(1958)
2. C.W. Tullock and D.D. Coffmann, *J. Org. Chem.*, **25**, 2016(1960)
3. B. Rathke, *Ann.* 167, 195(1873)
4. A. William, W.A. Sheppard and J.F. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5106(1960)
5. N.N. Yarovenke, S.P. Motornyi and L.L. Kireuskaya, *Zhur Obskchei Khim*, **29**, 3789(1959), C.A. 54, 19479.
6. R.E. Putnam and W. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6526(1957)
7. R.N. Haszeldine and J.M. Kidd, *J. Chem. Soc.* (London), 2901 (1955)
8. G.R. Brandt, H.J. Emeleus and R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (London), 2549(1952),