

Darstellung und Reaktionen von S-Perfluoralkyl-Schwefelmonofluoridimiden

Preparation and Reactions of S-Perfluoroalkyl Sulphurmonofluoride Imides

Cornelia Lensch* und Oskar Glemser

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 306–309 (1982); eingegangen am 30. Oktober 1981

Sulphur-chloride-imides, N-Pentafluorosulphanyl, S-Perfluoroalkyl, Sulphur-imide

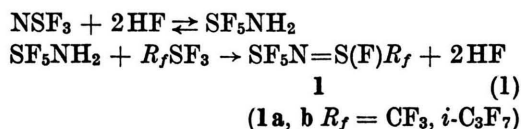
S-Perfluoroalkyl-N-pentafluorosulphanyl sulphurmonofluoride imides $\text{SF}_5\text{-N}=\text{S} \begin{smallmatrix} \text{R}_f \\ \text{F} \end{smallmatrix}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$ (**1a**), $i\text{-C}_3\text{F}_7$ (**1b**)) are prepared by the reaction of NSF_3 with appropriate sulphurtrifluoride derivatives. The fluorine bonded to sulphur(IV) in **1a** and **1b** is substituted by PCl_5 to give sulphurmonochloride imides $\text{SF}_5\text{NS} \begin{smallmatrix} \text{R}_f \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$ (**2a**), $i\text{-C}_3\text{F}_7$ (**2b**)). The chlorine in **2a** and **2b** can be exchanged by reaction with suitable silver(I) and mercury(II) salts.

Vor einiger Zeit wurde über die Darstellung von S-Trifluormethyl-Schwefelmonofluoridimiden [1] berichtet. Die allgemeine Darstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von Stickstoffverbindungen mit Perfluormethylschwefeltrifluorid unter HF- bzw. R_3SiF -Abspaltung. Um Nitrile dieser Umsetzung zugänglich zu machen, benützt man CsF als Katalysator. Weitere Hinweise für derartige Reaktionen liegen vereinzelt in der Literatur vor [2–5].

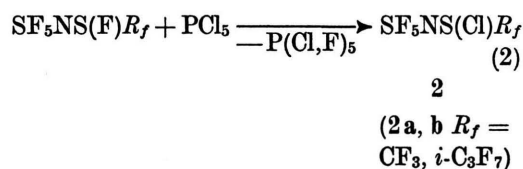
Verwendet man als Stickstoffverbindung NSF_3 und setzt dieses mit R_fSF_3 um, so sollten sich auf gleichem Wege entsprechende S-Perfluoralkyl-N-pentafluorsulphanyl-Schwefelmonofluoridimide darstellen lassen.

Ergebnisse und Diskussion

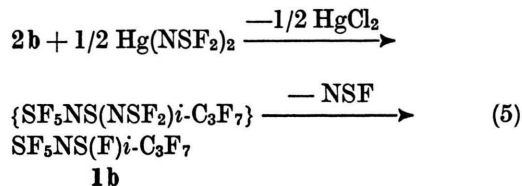
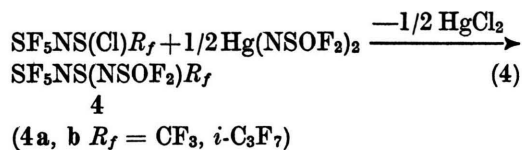
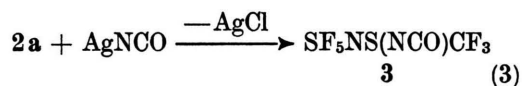
Durch Reaktion von NSF_3 mit R_fSF_3 erhält man S-Perfluoralkyl-N-pentafluorsulphanyl-Schwefelmonofluoridimide. Hydrogenfluorid wird als Katalysator verwendet. In einem vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich aus HF und NSF_3 das Amin SF_5NH_2 [6], das im folgenden Schritt dann mit R_fSF_3 reagieren kann:



Mit PCl_5 als Chlorierungsmittel kann das Schwefel(IV)-gebundene Fluor leicht durch Chlor substituiert werden:



Mit Silber- bzw. Quecksilbersalzen läßt sich das Chlor am Schwefel ersetzen:

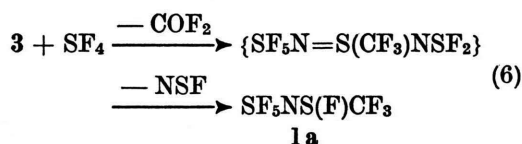


Die Umsetzung von $\text{SF}_5\text{NS}(\text{Cl})i\text{-C}_3\text{F}_7$ mit $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ ergibt ein Gemisch aus $\text{SF}_5\text{NS}(\text{F})i\text{-C}_3\text{F}_7$ und nicht umgesetztem $\text{SF}_5\text{NS}(\text{Cl})i\text{-C}_3\text{F}_7$. Dieses

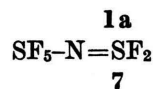
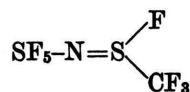
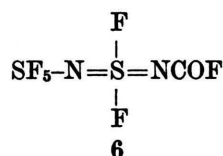
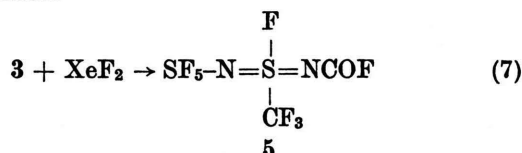
* Sonderdruckanforderungen an C. Lensch.
0340-5087/82/0300-0306/\$ 01.00/0

Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die entsprechende Verbindung $\text{SF}_5\text{NS}(\text{NSF}_2)_2\text{-C}_3\text{F}_7$ nicht stabil ist und unter Abspaltung von NSF in das fluoriierte Derivat übergeht. Die Beobachtung wurde auch bei anderen Reaktionen mit $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ gemacht [7].

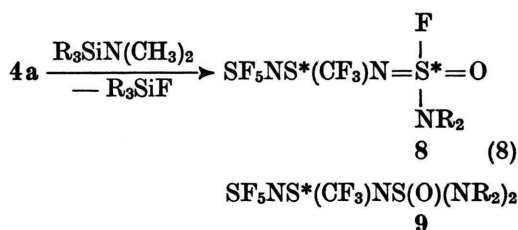
Die Reaktion von **3** mit SF_4 ergibt $\text{SF}_5\text{NS}(\text{F})\text{CF}_3$. Auch hier scheint eine NSF-Abspaltung aus dem möglicherweise intermediär entstandenen $\text{SF}_5\text{NS}(\text{CF}_3)\text{NSF}_2$ stattgefunden zu haben. Die IR-Spektren der leichtflüchtigen Produkte bestätigen diese Annahme.



Die Fluorierung von $\text{SF}_5\text{NS}(\text{CF}_3)\text{NCO}$ mit XeF_2 verläuft dagegen so heftig und unkontrolliert, daß neben dem erwarteten Produkt noch einige andere entstehen:



Da eine aufwendige Trennung sich nicht lohnte, wurden die Substanzen im Gemisch durch KMR-Analyse charakterisiert. Über die Umsetzung von S-Perfluoralkyl-Schwefelmonofluoridimiden mit N-silylierten Aminen wurde bereits berichtet [1]. Setzt man nun das Molekül **4** mit $(\text{CH}_3)_2\text{NSiR}_3$ um, so sollte der Ersatz zumindest eines Fluoratoms der NSOF_2 -Gruppe durch NR_2 - möglich sein.



Interessant bei der Verbindung **8** ist, daß wir hier ein Molekül mit 2 asymmetrischen S*-Atomen vorliegen haben. Im KMR-Spektrum tritt daher eine Verdopplung der Linien auf, die durch das Diastereomerenpaar hervorgerufen wird.

Die hier beschriebenen Verbindungen des Typs $\text{SF}_5\text{NS}(\text{X})\text{Y}$ liefern ^{19}F -KMR-Spektren höherer Ordnung für den SF_5 -Teil. Es handelt sich hierbei um den Spektrentyp AB_4 bzw. A_4B . Selbst bei einem Verhältnis von $J/\gamma_0\sigma = 0,1$ handelt es sich noch eindeutig um ein Spektrum höherer Ordnung, d. h. die 12 Linien des B_4 -Teiles und die 9 Linien des A-Teiles sind noch einwandfrei zu erkennen. Die SF_5 -Teile konnten nach dem Computerprogramm „Laocoon mit chemischer Äquivalenz und X-Faktorisierung“ simuliert werden.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen NSF_3 [8], CF_3SF_3 [9], $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{SF}_3$ [10], $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ [11], $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ [12] und $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ [13] wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt.

Die Aufnahme der ^{19}F - und ^1H -KMR-Spektren (CFCl_3 bzw. TMS int. Stand.) erfolgte mit einem Bruker E-60, der Massenspektren mit einem Atlas CH₅-, der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 320-bzw. 180-Gerät. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

$\text{SF}_5\text{NS}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1a**)

In einem 150 ml Monelzylinder werden zu 18,6 g (0,18 mol) NSF_3 und 64 g eines nicht weiter gereinigten Produktgemisches (50% CF_3SF_3 (28,6 g = 0,18 mol) und 50% CF_3SF_5 (35,4 g = 0,18 mol)) 5 g HF kondensiert und 36 h bei R.T. belassen. Die fraktionierte Kondensation ($-80/-196^\circ\text{C}$) im Ölpumpenvakuum und anschließende Destillation des Inhaltes aus der -80°C -Falle ergeben 25 g **1a** (53% Ausbeute); Sdp. $69^\circ\text{C}/760$ Torr.

CF_3NS_2 (261,13)

Ber.	C 4,59	F 65,48	N 5,36	S 24,56,
Gef.	C 4,78	F 63,7	N 5,44	S 25,08.

IR (Gas): 1315 s, 1260 sst, 1244 sst, 1210 m (Sch), 1194 m, 1162 st, 1134 sst, 1105 m, 1030 ss, 897 sst,

863 sst, 766 m, 738 s, 705 st (Sch), 700 st, 668 m, 600 st, 545 ss, 520 ss, 478 ss, 465 s (Sch).

MS (E.I.): Bruchstücke höchster Masse; Basispeak): 242 (M-F)⁺ (13,5), 192 (M-CF₃)⁺ (81,7), 127 SF₅⁺ (100).

KMR: δ_{CF_3} —70,7, δ_{SF} —19,9, δ_{SF_2} +76,7, δ_{SF_4} +79,5 ppm, $^2J_{SF_4-SF_2}$ 153,6, $^4J_{SF_4-SF}$ 9,6, $^4J_{SF_2-SF}$ <1 Hz.

SF₅NS(F)i-C₃F₇ (1b)

25,1 g (0,097 mol) *i*-C₃F₇SF₃, 11 g (0,11 mol) NSF₃ und 4 g HF werden 36 h bei 70 °C belassen. Die fraktionierte Kondensation bei 10⁻² Torr ergibt in der —50 °C-Falle 12,4 g **1b** (Ausb. 35%); Sdp. 95,6 °C/760 Torr.

C₃F₁₃NS₂ (361,15)

Ber. C 9,98 F 68,39 N 3,88 S 17,76,
Gef. C 11,13 F 68,0 N 3,91 S 16,92.

IR (Gas): 1300 st, 1263 sst, 1244 s (Sch), 1190 m (Sch), 1165 st, 1136 m (Sch), 1027 ss, 981 m, 949 sst, 880 m (Sch), 862 sst, 759 m, 728 m, 710 m, 696 m, 661 s, 602 sst, 540 ss, 520 ss, 479 s, 470 ss (Sch), 438 m.

MS (E.I.): 361 M⁺ (0,9), 342 (M-F)⁺ (4,0), 69 CF₃⁺ (100).

KMR: δ_{CF_3} —70,0, δ_{CF_3} —69,4, δ_{CF} —167,0, δ_{SF_4} 79,2, δ_{SF_2} 75,8, δ_{SF} —12,4 ppm, $^3J_{CF-SF}$ 7, $^3J_{CF-CF_3}$ 7, $^4J_{CF_3-CF_3}$ 7,6, $^2J_{SF_2-SF_4}$ 153,9, $^4J_{SF-SF_4}$ 10,1, $^4J_{SF_2-SF}$ <1 Hz.

SF₅NS(Cl)CF₃ (2a)

20 g PCl₅ und 16 g (0,06 mol) **1a** werden in einer 150 ml Steckfalle mehrere Tage bei R.T. gerührt. Bei der fraktionierten Kondensation bei 10⁻² Torr bleiben in der —50 °C-Falle 15,9 g **2a** (Ausb. 93%).

CClF₈NS₂ (277,59)

Ber. C 4,32 F 54,75 N 5,04 S 23,10 Cl 12,77,
Gef. C 4,17 F 53,7 N 4,87 S 22,32 Cl 14,17.

IR (Gas): 1458 ss, 1426 ss, 1400 ss, 1353 ss, 1309 ss (Sch), 1299 s, 1257 sst, 1236 sst, 1214 st, 1187 st, 1140 st (Sch), 1120 sst, 1100 sst, 1035 ss (Sch), 1030 s, 895 sst, 855 sst, 796 ss, 764 m, 696 ss, 655 s, 630 m, 602 st, 552 s, 488 s (Sch), 475 m, 462 s, 454 m, 438 m.

MS (E.I.): 277 M⁺ (0,8), 258 (M-F)⁺ (7,8), 242 (M-Cl)⁺ (74,2), 223 (M-ClF)⁺ (3,9), 208 (M-CF₃)⁺ (60,5), 69 CF₃⁺ (100).

KMR: δ_{CF} —66,9, δ_{SF_4} 78,7, δ_{SF} 77,3 ppm, $^2J_{SF_4-SF}$ 151,4, $^5J_{SF_4-CF_3}$ 1,8, $^5J_{SF-CF_3}$ <1 Hz.

SF₅NS(Cl)i-C₃F₇ (2b)

5 g PCl₅ und 7 g (0,019 mol) **1b** werden in einer 150 ml Steckfalle mehrere Tage bei R.T. gerührt. Die fraktionierte Kondensation bei 10⁻² Torr ergibt in der —15 °C Falle 4 g **2b** (Ausb. 54%); Sdp. 116 °C/760 Torr.

C₃ClF₁₂NS₂ (377,60)

Ber. C 9,54 F 60,37 S 16,98 N 3,71 Cl 9,38,
Gef. C 9,58 F 60,4 S 15,84 N 3,76 Cl 9,03.

IR (Gas): 1329 s, 1300 s, 1255 m (Sch), 1232 st, 1056 ss, 906 sst, 858 sst, 800 sst, 783 st, 778 st, 773 st, 739 s, 704 ss, 630 m, 603 st, 469 m, 419 m.

MS (E.I.): 342 (M-Cl)⁺ (92,8), 215 (C₃F₇SN)⁺ (100).

KMR: δ_{CF_3} —74,4, δ_{CF} —116,3, δ_{SF_4} 65,8, δ_{SF} 74,7 ppm, $^3J_{CF-CF_3}$ 10, $^6J_{CF_3-SF_4}$ 1,2, $^5J_{CF-SF_4}$ 9,0, $^2J_{SF_4-SF}$ 155,9, $^5J_{SF-CF}$ <1 Hz.

SF₅NS(CF₃)NCO (3)

8 g AgNCO in CH₂Cl₂ und 7 g (0,025 mol) **2a** werden in einer 150 ml Steckfalle 30 h bei 60 °C gerührt. Die fraktionierte Kondensation bei 10⁻² Torr ergibt in der —30 °C Falle 2 g **3** (Ausb. 28%).

C₂F₈N₂OS₂ (284,15)

Ber. C 8,45 F 53,52 N 9,86 S 22,53 O 5,63,
Gef. C 8,64 F 53,3 N 9,87 S 22,77.

IR (Gas): 2330 ss (Sch), 2270 m (Sch), 2240 st (Sch), 2230 sst (ν_{as} NCO), 2180 s, 1427 ss, 1400 ss, 1384 s, 1359 ss, 1329 s, 1334 m (Sch), 1241 st, 1216 m, 1171 s, 1131 st, 1092 st, 1062 s (Sch), 1028 s, 911 m, 885 sst, 852 sst, 764 s, 748 s, 720 ss, 702 s (Sch), 688 s, 668 ss, 661 ss, 600 m, 590 m (Sch), 565 m, 550 m (Sch), 508 ss, 479 s, 460 s (Sch).

MS (E.I.): 284 M⁺ (0,8), 265 (M-F)⁺ (15,9), 242 (M-NCO)⁺ (21,4), 215 (M-CF₃)⁺ (100).

KMR: δ_{SF} 82,6, δ_{SF_4} 81,6, δ_{CF_3} —70,8 ppm, $^2J_{SF-SF_4}$ 135,6, $^5J_{SF_4-CF_3}$ 2,9, $^5J_{SF-CF_3}$ <0,1 Hz.

SF₅-N=S(CF₃)NSOF₂ (4a)

8 g Hg(NSOF₂)₂ und 8 g (0,029 mol) **2a** werden in einer Steckfalle 24 h bei R.T. gerührt. Die fraktionierte Kondensation bei 10⁻² Torr ergibt in der —35 °C Falle 5,5 g **4a** (Ausb. 55,8%).

CF₁₀N₂OS₃ (342,20)

Ber. C 3,51 F 55,56 N 8,19 S 28,07 O 4,68,
Gef. C 3,50 F 54,4 N 8,20 S 27,72.

IR (Gas): 1426 m, 1400 s, 1380 s (Sch), 1298 s (Sch), 1256 m, 1235 m, 1215 m, 1184 m, 1157 m (Sch), 1127 st, 1094 m, 1063 m (Sch), 1032 s (Sch), 927 s (Sch), 902 m (Sch), 894 st (Sch), 884 sst, 846 st, 764 ss, 737 ss (Sch), 700 ss, 656 ss, 600 s, 561 ss, 500 ss, 475 s (Sch), 457 s.

MS (E.I.): 342 M⁺ (0,4), 323 (M-F)⁺ (18,3), 273 (M-CF₃)⁺ (100).

KMR: δ_{SF_4} 81,6, δ_{SF} 83,1, δ_{CF_3} —70,6, δ_{NSOF_2} 52,8 ppm, $^2J_{SF_4-SF}$ 160,3, $^5J_{SF_4-CF_3}$ 2,5, $^5J_{SF-CF_3}$ <0,1 Hz.

SF₅NS(i-C₃F₇)NSOF₂ (4b)

2 g Hg(NS(O)F₂)₂ und 3 g (0,008 mol) **2b** werden mehrere Tage in einer Steckfalle bei R.T. gerührt.

Die fraktionierte Kondensation bei 10^{-2} Torr und anschließende GC-Reinigung (SE 30,60 °C) ergeben 1,15 g **4b** (Ausb. 32,7%).

$C_3F_{14}N_2OS_3$ (442,22)

Ber. C8,14 F60,18 N6,33 S21,72 O3,62,
Gef. C8,22 F59,8 N6,46 S21,47.

IR (Gas): 1455 ss (Sch), 1445 s, 1428 m, 1401 m, 1377 s, 1359 ss, 1299 sst, 1256 sst, 1245 st (Sch), 1187 m (Sch), 1176 st, 1145 m, 1092 st, 1022 ss, 976 m, 937 m, 907 sst, 883 sst, 857 st (Sch), 845 sst, 816 ss, 759 s, 728 s, 702 ss, 655 s, 609 s, 598 m, 561 ss, 545 ss, 482 ss, 454 s, 428 ss.

MS (E.I.): 423 (M-F)⁺ (7,4), 342 (M-NSOF₂)⁺ (8,4), 46 NS⁺ (100).

KMR: δ_{CF_3} —70,2, δ_{CF_3} —68,4, δ_{CF} —163,1, δ_{SF_4} 81,2, δ_{SF} 83,2, δ_{SOF_2} 52,1 ppm (AB-Teil), $^4J_{CF-CF_3}$ 7,5, $^3J_{CF_3-CF_3}$ 7,5, $^2J_{SF_4-SF}$ 155,4 Hz.

$SF_5NS(CF_3)NS(O)(F)NR_2$ (**8**) und
 $SF_5NS(CF_3)NS(O)(NR_2)_2$ (**9**)

2 g (0,017 mol) $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$ und 2,5 g (0,007 mol) **4a** werden bei R.T. in einer Steckfalle zwei Tage gerührt. Nach der Fraktionierung bei

10^{-2} Torr verbleiben in der Steckfalle 3 g eines Gemisches aus **8** und **9** im Verhältnis 1:2. Eine Trennung im GC (Apiezon, 150 °C → 220 °C) liefert drei Substanzen, wobei es sich um die disubstituierte Verbindung **9** handelt und um ein Diastereomerenpaar von **8**. Da sich die Substanzen allmählich im GC zersetzen, konnten nur geringste Mengen isoliert werden. Die Charakterisierung beschränkt sich daher auf die KMR-Spektren. Ein Massenspektrum wurde vom Gemisch aufgenommen.

$C_3F_9H_6N_3OS_3$ (367,28) **8**

$C_5F_8H_{12}N_4OS_3$ (392,36) **9**

KMR vom Diastereomerenpaar: δ_{SOF} 53,0 (54,0), δ_{CF_3} —71,4 (—71,1), δ_{SF_4} 84,6 (84,5), δ_{SF} 90,7 (90,4) ppm, $^5J_{CF_3-SF_4}$ 2,4 (2,4), $^2J_{SF_4-SF}$ 154,8 (153,8), $^5J_{SF-CF_3}$ < 1 Hz.

KMR von **9**: δ_{CF_3} —72,2, δ_{SF_4} 86,2, δ_{SF} 96,2 ppm, $^5J_{SF_4-CF_3}$ 2,1, $^2J_{SF-SF_4}$ 154,3, $^5J_{SF-CF_3}$ < 1 Hz.

MS (E.I.) für das Gemisch: 373 (9-F)⁺, 348 (8-F)⁺, 323 (9-CF₃)⁺, 298 (8-CF₃)⁺.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, Z. Naturforsch. **33b**, 1417 (1978).
- [2] L. C. Duncan, Inorg. Chem. **9**, 987 (1970).
- [3] R. Mews, G. G. Alange und O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 627 (1971).
- [4] R. F. Swindell und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5713 (1972).
- [5] J. Varwig und R. Mews, J. Chem. Res. (M) **1**, 2744 (1977); (S) **1**, 245 (1977).
- [6] A. F. Clifford und L. C. Duncan, Inorg. Chem. **5**, 692 (1966).
- [7] I. Stahl, in Vorbereitung.

- [8] O. Glemser, H. Meyer und A. Haas, Chem. Ber. **97**, 1704 (1964).
- [9] E. W. Lawless und L. D. Harman, Inorg. Chem. **7**, 391 (1968).
- [10] R. M. Rosenberg und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **1**, 756 (1962).
- [11] O. Glemser, H. Saran und R. Mews, Chem. Ber. **104**, 696 (1971).
- [12] O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Ber. **102**, 1523 (1969).
- [13] O. Mjörne, Sven. Kem. Tidskr. **62**, 120 (1950).