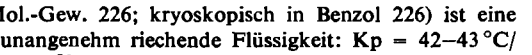
Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefel und Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid[1]

Von *H. W. Roesky* und *D. P. Babb*[*]

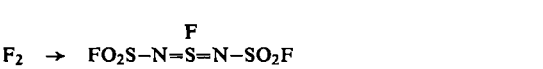
N-(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid[2] *(1)* geht bei UV-Bestrahlung in Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefel *(2)* über.



$$\underset{(1)}{2\,FSO_2{-}N{=}S{=}O} \rightarrow \underset{(2)}{FO_2S{-}N{=}S{=}N{-}SO_2F} + SO_2$$

(2) (Mol.-Gew. 226; kryoskopisch in Benzol 226) ist eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit: Kp = 42–43 °C/0.01 Torr, d_4^{20} = 1.9104, n_D^{20} = 1.4802. Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich Absorptionen bei 1450 sst, 1390 sst, 1220 sst, 1180 sst, 1090 sst, 1020 sst, 770 bis 850 sst, 680 m cm^{-1}. Im ^{19}F-NMR-Spektrum (in Substanz) erscheint ein Singulett bei −58.5 ppm gegen CCl_3F als äußerer Standard.

Mit Fluor reagiert *(2)* bei UV-Bestrahlung zum Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid *(3)*.



$$(2) + F_2 \rightarrow \underset{(3)}{FO_2S{-}N{=}\overset{F}{\underset{F}{S}}{=}N{-}SO_2F}$$

(3) (Mol.-Gew. 264; kryoskopisch in Benzol 259) ist eine wasserklare Flüssigkeit: Kp = 53 °C/12–14 Torr; es ist erwartungsgemäß flüchtiger als *(2)*. Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich Absorptionen bei 1460 sst, 1330 sst, 1220 sst, 1120 s, 1030 s, 930 s, 780–900 sst, 740 m, 675 m cm^{-1}. Das ^{19}F-NMR-Spektrum (in Substanz) besteht aus zwei Tripletts gleicher Fläche bei −45.3 und −62.0 ppm gegen CCl_3F als äußerer Standard. Das Signal bei −45.3 ppm wird versuchsweise den Fluoratomen des SF_2-Teils, das bei −62.0 ppm den Fluoratomen in den FSO_2-Gruppen zugeordnet. J_{FF} = 6.9 Hz.

Bis(N-fluorsulfonylimido)schwefel (2)

50 g *(1)* werden in einem Quarzgefäß 48 Std. mit einer UV-Lampe[3] bestrahlt. Das entstehende SO_2 wird in einer Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) aufgefangen. Nach Abziehen von unverändertem *(1)* im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 26 g (65 %).

Bis(N-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid (3)

Durch ein Quarzgefäß mit 50 g *(2)* wird bei UV-Bestrahlung Fluor geleitet (60 Blasen/min). In einer nachgeschalteten Kondensationsfalle (Aceton/Trockeneis) scheiden sich gasförmige Reaktionsprodukte ab (Vorsicht! Das Gasgemisch ist explosiv; während des Versuchs fand eine heftige Explosion in der Gasphase statt). Nach 36 Std. wird die im Reaktionsgefäß zurückgebliebene Flüssigkeit im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute: 9 g (15 %).

Eingegangen am 26. März 1969, ergänzt am 28. Mai 1969 [Z 984]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dr. D. P. Babb
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] 18. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – 17. Mitteilung: *H. W. Roesky* u. *D. P. Babb*, Inorg. Chem., im Druck.

[2] *H. W. Roesky*, Angew. Chem. *79*, 724 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. *6*, 711 (1967).

[3] Philips, 500 W, Typ 57300 ZB.

Geometrische Isomerie bei cyclischen fünf- und sechsgliedrigen Monothiophosphorsäure-Derivaten[**]

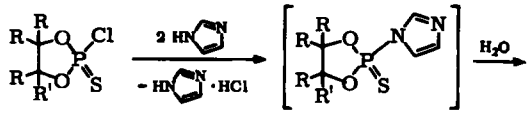
Von *M. Mikołajczyk* und *H. M. Schiebel*[*]

Monothiophosphorsäuren (*A*) sind chirale Verbindungen mit dem Phosphoratom als Asymmetriezentrum[1]. Wegen ihrer

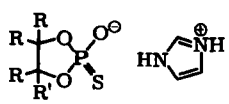
(A)

großen Reaktionsfähigkeit eignen sie sich besonders für die Synthese anderer optisch aktiver Phosphorverbindungen mit P=O- oder P=S-Gruppierungen[1,2].

Wir berichten hier über die geometrische Isomerie cyclischer Monothiophosphorsäure-Derivate[3], die auftritt, wenn das Molekül noch mindestens ein Asymmetriezentrum an einem Kohlenstoffatom des Ringes enthält. Wir haben aus den Thiophosphorylchloriden *(1)*[4] mit Imidazol in Tetrahydrofuran die Imidazolide hergestellt, die ohne Isolierung mit Wasser in die Imidazoliumsalze der Thiophosphorsäuren *(2)*



(1)

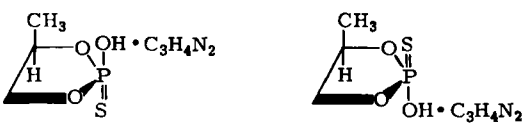


(2)

	R	R'	*(2)* Fp (°C) [a]	Ausb. (%)	$\delta_{^{31}P}$ (ppm) [b]
(a)	H	H	119–123.5	72	−154.3
(b) [c]	H	CH_3	74–99	88	−160 [d]
(c)	CH_3	CH_3	177–180	68	−144.3

[a] Aus n-Propanol/Äther. [c] Gemisch aus *cis*- und *trans*-Form.
[b] Gemessen in H_2O. [d] Zwei Signale.

überführt wurden. Erwartungsgemäß ist Imidazoliumpropylen-thionophosphat *(2b)* ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren[5].



trans-*(2b)* *cis*-*(2b)*

Das ^1H–NMR-Spektrum zeigt bei 100 MHz für die Protonen der Methylgruppe zwei Dubletts gleicher Intensität bei 1.40 und 1.41 ppm (J_{H-CH_3} = 6.1 Hz) (gemessen in D_2O mit Natrium-2-trimethylsilylpropansulfonat (DSS) als internem Standard). Im ^{31}P–NMR-Spektrum (gemessen in H_2O mit 80-proz. Phosphorsäure als externem Standard) treten bei −160.0 ppm zwei Signale auf, die um ca. 22 Hz getrennt sind. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Gemisches aus n-Propanol/Äther konnte ein Isomeres rein erhalten werden [Fp = 122–125 °C, δ = 1.41 ppm (CH_3)]. Aus der Mutterlauge ließ sich das andere Isomere vom Fp = 78.5–83 °C in ungefähr 90-proz. Reinheit gewinnen. Die Zuordnung zur *cis*- und *trans*-Form gelang nicht.

Das Natriumsalz des 2-Hydroxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphor^V-inan-2-thions *(3)* (Natrium-1-methyltrimethylen-thionophosphat) wurde nach *Edmundson*[6] durch alkalische