

HERBERT W. ROESKY und ALFRED HOFF

Notiz über Umsetzungen von Sulfurylchlorfluorid mit Diäthylamin und n-Butylamin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 11. Februar 1965)

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 setzt sich mit Diäthylamin zu Diäthylamidoschwefelsäurechlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ um¹⁻³), während aus Disulfurylfluorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ mit Diäthylamin das entsprechende Fluorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{F}$ entsteht⁴). H. J. EMELÉUS und J. F. WOOD⁵) erhielten aus Diäthylamin und Sulfurylchlorfluorid SO_2FCl bei -70° nur Diäthylamidoschwefelsäurechlorid.

Bei der Umsetzung von primären Aminen mit Sulfurylchlorid bilden sich chloridfreie Verbindungen des Typs $(\text{RNH})_2\text{SO}_2$ ⁶).

Infolge der unterschiedlichen Elektronendichte am Chlor und Fluor im Sulfurylchlorfluorid sollte es möglich sein, bei der Reaktion mit Diäthylamin unter geeigneten Bedingungen die Chlor- und Fluorverbindung zu erhalten.

Wir brachten Diäthylamin und SO_2FCl bei -30 und -70° zur Reaktion. Bei -30° bildet sich hauptsächlich Diäthylamidoschwefelsäurefluorid, und als Nebenprodukt entsteht Bis(diäthylamido)-schwefelsäure $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$.

Um zu klären, woher das gebildete $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stammt, wurde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{F}$ in Äther mit Diäthylamin umgesetzt. Auch nach längerem Kochen unter Rückfluß trat keine Reaktion ein. Wir vermuten deshalb, daß sich $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in lösungsmittelfreiem Medium beim Destillieren aus Diäthylamin und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{F}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ bildet.

Bei -70° konnten wir die Angaben von H. J. EMELÉUS und J. F. WOOD⁵) bezüglich $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ bestätigen. Daneben fanden wir 2% Diäthylamidoschwefelsäurefluorid.

n-Butylamin gibt mit SO_2FCl Bis(butylamido)schwefelsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHSO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$.

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER, danken wir für Diskussion und Unterstützung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VOLKSWAGENSTIFTUNG danken wir für Sachbeihilfen.

1) R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **222**, 116 [1884].

2) K. W. WHEELER und ED. F. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1242 [1944].

3) W. W. BINKLEY und ED. F. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3250 [1939].

4) R. APPEL und G. EISENHAUER, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 90 [1961].

5) J. chem. Soc. [London] **1948**, 2184.

6) R. SOWADA, J. prakt. Chem. **20**, 310 [1963]; vgl. auch A. N. P. FRANCHIMONT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **3**, 417 [1884].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sulfurylchlorfluorid wurde nach H. S. BOOTH und G. V. HERMANN⁷⁾ durch Fluorierung von SO_2Cl_2 mit SbF_3 hergestellt. Als Verunreinigungen traten SO_2 , $SO_2F_2Cl_2$ und nicht umgesetztes SO_2Cl_2 auf. Das entstandene SO_2FCl wurde i. Hochvak. gereinigt und das IR-Spektrum*) der gasförmigen Substanz im NaCl- und KBr-Bereich bei 4, 7 und 16 Torr vermessen. IR-Banden: 1463 (sst), 1225 (sst), 824 (sst), 630 (st), 410/cm (schw).

Das UV-Spektrum von SO_2FCl zeigt im Bereich von 2800 bis 3200 Å eine starke Absorption.

Umsetzung von $(C_2H_5)_2NH$ mit SO_2FCl : In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr (durch Methanol auf -30° gekühlt) und Einleitungsrohr versehenen 0.5-l-Dreihalskolben wurden zu 23 g SO_2FCl in 200 ccm trockenem Äther bei -30° unter Rühren während $1\frac{1}{2}$ Stdn. langsam 32.8 g $(C_2H_5)_2NH$ (zweimal über KOH destillierte Handelsware, Merck) getropft. Man rührte weiter bis das Reaktionsgut Raumtemperatur erreicht hatte, trennte dann das ausgefallene Salz auf einer Fritte ab, destillierte den Äther, schüttelte die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit mit Wasser aus und trocknete die organische Phase über $CaCl_2$. Bei der anschließenden Destillation entstanden 2 Fraktionen.

1. Frakt.: Sdp.₉ 69° , Ausb. 9.0 g (32%, bez. auf SO_2FCl). IR-Spektrum: 2980 (schw), 1408 (sst), 1178 (st), 1021 (st), 953 (schw), 788 (st), 752 (sst), 697/cm (st).

$(C_2H_5)_2NSO_2F$ (155.2) Ber. C 30.90 H 6.46 F 12.25 N 9.03 S 20.60
Gef. C 31.26 H 6.38 F 12.2 N 8.88 S 21.25
Mol.-Gew. 159 (kryoskop. in Benzol)

2. Frakt.: Sdp.₁ 92° , Ausb. 5.8 g (16%, bez. auf SO_2FCl). IR-Spektrum: 3000 (st), 1468 (schw), 1320 (sst), 1198 (st), 1137 (sst), 1012 (st), 936 (st), 782 (st), 721/cm (st).

$[(C_2H_5)_2N]_2SO_2$ (208.3) Ber. C 46.20 H 9.62 N 13.49 S 15.39
Gef. C 46.30 H 9.71 N 13.44 S 15.82
Mol.-Gew. 206 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von Butylamin mit SO_2FCl : Zu einer Lösung von 5.9 g SO_2FCl in 200 ccm absol. Äther wurden unter starkem Rühren bei -30° langsam 20 g *n*-Butylamin getropft. Es bildete sich ein zähflüssiges Öl, aus welchem bei Zugabe von Wasser eine farblose kristalline Festsubstanz ausfiel. Ausb. 30.8%, bez. auf SO_2FCl . Schmp. unter eigenem Dampfdruck 131° . Die Substanz sublimiert.

$(C_4H_9NH)_2SO_2$ (208.3) Ber. C 46.20 H 9.62 N 13.49 S 15.39
Gef. C 46.25 H 9.6 N 13.27 S 15.51
Mol.-Gew. 211 (nach RAST)

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

7) J. Amer. chem. Soc. **58**, 63 [1936].