

Udo Biermann und Oskar Glemser

## Darstellung und Eigenschaften einiger Schwefeldifluoridimide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. Juni 1967)



- Die Umsetzung von Schwefeltetrafluorid mit Harnstoff (1) oder Difluorphosphorylisocyanat (4) bzw. mit Sulfurylamid (5), Amidoschwefelsäure (7) oder Chlorsulfurylisocyanat (8) bzw. mit Chlorsulfurylamid (10) führt zu  $\text{FCON}=\text{SF}_2$  (2) bzw.  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$  (6) bzw.  $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$  (11). — Als Nebenprodukt bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit Harnstoff bzw. Sulfurylamid  $\text{N}=\text{SF}$  (3).



Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen<sup>1)</sup> beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit der Klasse der Schwefeldifluoridimide  $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>2,3)</sup>. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften von *N*-Fluorformyl-schwefeldifluoridimid,  $\text{FCONSF}_2$ , *N*-Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid,  $\text{FSO}_2\text{NSF}_2$ , und *N*-Chlorsulfonyl-schwefeldifluoridimid,  $\text{ClSO}_2\text{NSF}_2$ . Diese Verbindungen sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur oder wenig oberhalb allmählich gelb färben. In Quarzgefäßen können sie längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

### 1. $\text{FCONSF}_2$

Erstmals erhielten Clifford und Kobayaski<sup>4)</sup>  $\text{FCONSF}_2$  bei der Reaktion von  $\text{SF}_4$  mit  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ . Das Fluorid entsteht, wie wir fanden, auch neben NSF bei der Umsetzung von Harnstoff mit  $\text{SF}_4$  im Temperaturbereich von 50–150° in Gegenwart von NaF als HF-Fänger, gemäß

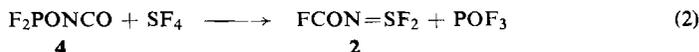


Die maximale Ausbeute (ca. 60%) wird bei 75° erzielt (vgl. Tab. 2). Oberhalb von 100° nimmt der Anteil an 2 und 3 stark ab, wobei sich in zunehmendem Maße  $\text{SF}_6$  und  $\text{COF}_2$  bilden, letzteres aus der thermischen Zersetzung von 2<sup>4)</sup> stammend.

In Gegenwart von CsF verläuft die Reaktion nicht nach Gl. (1); man beobachtet nur  $\text{COF}_2$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{SF}_6$  neben nicht umgesetztem  $\text{SF}_4$ .

- 1) O. Glemser, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physic. Kl., IIa math.-physik.-chem. Abt. 1967, im Druck; O. Glemser und M. Fild, in Halogen Chemistry, herausg. von V. Gutmann, Vol. 2, Academic Press, New York-London 1967; O. Glemser, Angew. Chem. 75, 697(1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 530 (1963).
- 2) O. Glemser, H. W. Roessky und P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).
- 3) O. Glemser und U. Biermann, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 223 (1967).
- 4) A. F. Clifford und C. S. Kobayaski, Inorg. Chem. [Washington] 4, 571 (1965).

FCONSF<sub>2</sub> kann auch aus F<sub>2</sub>PONCO mit SF<sub>4</sub> bei Raumtemperatur gewonnen werden. Dabei fällt das Fluorid neben POF<sub>3</sub> mit 65% Ausbeute an gemäß



Das Massenspektrum zeigt die der Formel entsprechenden Bruchstücke: 131 FCONSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (Molekülion) (80%), 112 CONSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (100%), 93 CONSF<sup>+</sup> (16%), 84 NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (24%), 77 CNSF<sup>+</sup> (55%), 72 <sup>34</sup>SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (2.3%), 70 <sup>32</sup>SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (64%), 67 <sup>34</sup>SNF<sup>+</sup> (2%), 65 <sup>32</sup>SNF<sup>+</sup> (60%), 51 SF<sup>+</sup> (15%), 50 CF<sub>2</sub><sup>+</sup> (22%)?, 47 COF<sup>+</sup> (98%), 46 SN<sup>+</sup> (89%), 44 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (77%)?, 42 CON<sup>+</sup> (10%), 34 <sup>34</sup>S<sup>+</sup> (1.6%), 32 <sup>32</sup>S<sup>+</sup> (55%), 31 CF<sup>+</sup> (7%), 28 CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> (47%).

Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums findet man folgende sechs Valenzschwingungen: ν<sub>(CO)</sub> 1840 (sst); ν<sub>(N=S)</sub> 1350 (sst); ν<sub>(CF)</sub> 1152 (sst); ν<sub>(CN)</sub> 856 (st); ν<sub>as(SF)</sub> 752 (sst); ν<sub>s(SF)</sub> 721/cm (sst). Die Bande bei 520/cm gehört zu einer Deformationsschwingung (sst = sehr stark, st = stark, m = mäßig).

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt bei 30° nur je ein Singulett für die SF<sub>2</sub>- und die FCO-Gruppe. Erst bei -80° tritt ein Multiplett durch die Spin-Spin-Kopplung der Fluoratome auf.

Tab. 1. NMR-Daten von FCONSF<sub>2</sub> \*)

Art der Resonanz	Multiplizität	Intensität	J <sub>F-F</sub> (Hz)	δ <sub>F</sub> ppm	Temp.
δ <sub>SF<sub>2</sub></sub>	Singulett	2		-42.5	+30°
δ <sub>COF</sub>	Singulett	1		-21.02	
δ <sub>SF<sub>2</sub></sub>	Dublett	2	4	-35.7	-80°
δ <sub>COF</sub>	Triplett	1		-19.5	

\*) Gegenüber CCl<sub>3</sub>F als äußerem Standard.

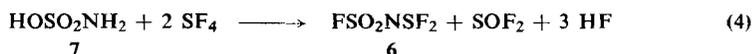
## 2. FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub>

Sulfonylamid reagiert mit überschüssigem SF<sub>4</sub> in Gegenwart von NaF bei 85–235° zu *N*-Fluorsulfonyl-schwefeldifluorimid<sup>2)</sup> (6) neben NSF gemäß



Die maximale Ausbeute (ca. 36%) wird zwischen 100 und 170° erreicht (vgl. Tab. 3). Oberhalb von 170° nimmt der Anteil an 6 und 3 allmählich ab; es bildet sich zunehmend SF<sub>6</sub>.

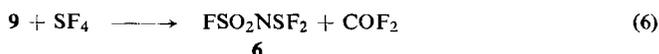
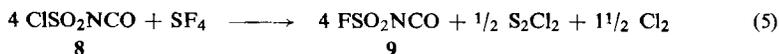
Aus Amidoschwefelsäure und SF<sub>4</sub> erhält man zwischen 130 und 230° in Gegenwart von NaF ebenfalls FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub> gemäß



Die höchste Ausbeute (24%) wird bei 180° erzielt.

Setzt man Chlorsulfonylisocyanat (8) mit Schwefeltetrafluorid (Verhältnis 1:1) bei 220° unter Druck um, dann finden sich unter den gasförmigen Reaktionsprodukten

COF<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NSF und unumgesetztes SF<sub>4</sub>. Als Hauptprodukt entsteht in 80proz. Ausbeute FSO<sub>2</sub>NCO neben ca. 10% FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>5)</sup> gemäß



Im Massenspektrum treten folgende charakteristische Bruchstücke auf: 167 FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (Molekülion) (13.5%), 148 SO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (60%), 129 SO<sub>2</sub>NSF<sup>+</sup> (20%), 84 NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (60%), 70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (80%), 67 SOF<sup>+</sup> (100%), 65 NSF<sup>+</sup> (90%), 65 SO<sub>2</sub><sup>+</sup> (75%), 51 SF<sup>+</sup> (30%), 48 SO<sup>+</sup> (87%), 46 SN<sup>+</sup> (85%), 34 <sup>34</sup>S<sup>+</sup> (1.5%), 32 <sup>32</sup>S<sup>+</sup> (46%), 28 N<sub>2</sub><sup>+</sup> (40%).

Die im NaCl-Bereich des IR-Spektrums auftretenden Banden werden versuchsweise wie folgt zugeordnet: ν<sub>as(SO<sub>2</sub>)</sub> 1465 (sst); ν<sub>(S=N)</sub> 1275 (sst); ν<sub>s(SO<sub>2</sub>)</sub> 1237 (sst); ν<sub>(SF)</sub> 848 (sst); ν<sub>as(SF)</sub> 800 (sst); ν<sub>s(SF)</sub> 736 (sst); ν<sub>(SN)</sub> 670/cm (sst). Bei 587 (m), 550 (st) und 472/cm (sst) liegen Deformationsschwingungen.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt bei -30° für die SF<sub>2</sub>-Gruppe ein Dublett und für die SO<sub>2</sub>F-Gruppe ein Triplett der Intensität 2:1, wie es aus der Spin-Spin-Kopplung der Fluoratome zu erwarten ist. Die chemische Verschiebung gegenüber CCl<sub>3</sub>F als äußerem Standard beträgt δ<sub>SF<sub>2</sub></sub> = -37.4 ppm und δ<sub>SO<sub>2</sub>F</sub> = -61.5 ppm, die Kopplungskonstante J<sub>F-F</sub> = 9 Hz.

Verdünnte Natronlauge hydrolysiert FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub> unter starker Erwärmung gemäß



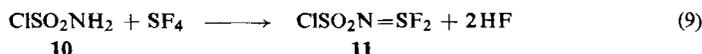
Wird FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub> in einem Stahlautoklaven auf 180° erhitzt, dann bilden sich SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und NSF neben SO<sub>2</sub> gemäß



Bei 400° erhält man als gasförmiges Zersetzungsprodukt nur SO<sub>2</sub>. Arbeitet man mit FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub> in Glasgefäßen, dann beobachtet man unter den Reaktionsprodukten stets SO<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub>.

### 3. ClSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub>

Chlorsulfurylamid (10) reagiert mit SF<sub>4</sub> bei 50–60° in Gegenwart von NaF mit 85% Ausbeute zu *N*-Chlorsulfuryl-schwefeldifluorimid(11) gemäß



Das Massenspektrum zeigt folgende der Formel entsprechende Bruchstücke: 183 <sup>35</sup>ClSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (Molekülion) (5%), 148 SO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (90%), 110 SO<sub>2</sub>N<sup>+</sup> (1%), 101 <sup>37</sup>ClSO<sub>2</sub><sup>+</sup> (4%), 99 <sup>35</sup>ClSO<sub>2</sub><sup>+</sup> (12%), 84 NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (33%), 85 <sup>37</sup>ClSO<sup>+</sup> (2%), 83 <sup>35</sup>ClSO<sup>+</sup> (6%), 70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (18%), 64 SO<sub>2</sub><sup>+</sup> (100%), 51 SF<sup>+</sup> (3%), 48 SO<sup>+</sup> (93%), 46 SN<sup>+</sup> (70%), 32 S<sup>+</sup> (92%).

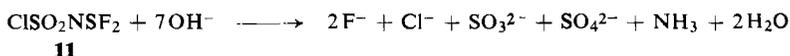
<sup>5)</sup> H. W. Roesky und A. Hoff, Chem. Ber., im Druck.

Die Banden des IR-Spektrums werden vorläufig wie folgt zugeordnet:  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  1397 (sst);  $\nu_{(\text{S}=\text{N})}$  1220 (sst);  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  1179 (sst);  $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$  805 (sst);  $\nu_{\text{s}}(\text{SF})$  728 (sst);  $\nu_{(\text{SN})}$  656 (sst);  $\nu_{(\text{SCl})}$  597/cm (sst). Bei 445/cm liegt eine Deformationsbande. (Die Substanz wurde als kapillarer Film vermessen.)

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum findet man erwartungsgemäß bei  $30^\circ$  ein Singulett. Die chemische Verschiebung beträgt gegenüber  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerem Standard  $\delta_{\text{F}} = -37.7$  ppm.

Bei allen hier beschriebenen Schwefeldifluorimidinen konnte im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum keine N–F-Kopplung beobachtet werden. Der Stickstoff bewirkt bei Normaltemperatur nur eine Verbreiterung der Linien.

$\text{ClSO}_2\text{NSF}_2$  wird in verdünnter Natronlauge hydrolysiert gemäß



Wird die Verbindung auf  $280^\circ$  erhitzt, dann bildet sich  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle und apparative Hilfe.

## Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden im Stahlautoklaven<sup>6)</sup> unter Druck ausgeführt.  $\text{SF}_4$ <sup>7)</sup> und  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ <sup>8)</sup> waren handelsübliche Präparate.

Zur Charakterisierung der bei den Reaktionen auftretenden gasförmigen Substanzen diente das IR-Spektrum und die Bestimmung des Molekulargewichtes.

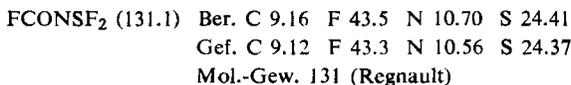
Die thermischen Zersetzungsreaktionen von  $\text{FSO}_2\text{NSF}_2$  und  $\text{ClSO}_2\text{NSF}_2$ , in einem Stahlautoklaven (0.2l Inhalt) vorgenommen, dauerten 12 Stunden. Als Zersetzungsprodukte konnten  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und NSF nebeneinander IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die IR-Spektren stimmten mit auf anderen Wegen hergestellten Proben überein.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

### 1. N-Fluorformyl-schwefeldifluorimid (2)

a) 0.1 Mol  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$  und ein Überschuß von  $\text{SF}_4$ <sup>7)</sup> werden in einem Autoklaven (100 ccm Inhalt) in Gegenwart von ca. 20 g völlig trockenem NaF stufenweise auf die Reaktionstemperatur gebracht. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt ist, kondensiert man die gasförmigen Produkte in mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen aus.  $\text{FCONSF}_2$  wird i. Hochvak. abgesaugt und durch Tieftemperaturdestillation gereinigt. Schmp.  $-95 \pm 1^\circ$  (Lit.<sup>4)</sup>:  $-94.7^\circ$ ). Sdp.  $54 \pm 1^\circ$  (Lit.<sup>4)</sup>:  $48.8^\circ$ ).

b)  $\text{F}_2\text{PONCO}$  wird mit Schwefeltetrafluorid in einer Quarzbombe (150 ccm Inhalt) unter Schütteln bei Raumtemperatur umgesetzt. Versuchsbedingungen und Ergebnisse gibt Tab. 2.  $\text{F}_2\text{PONCO}$  wurde aus  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  und  $\text{NaOCN}$ <sup>9)</sup> gewonnen.



<sup>6)</sup> Beschreibung bei O. Glemser, H. W. Roesky, K.-H. Hellberg und H. U. Werther, Chem. Ber. **99**, 2652 (1966).

<sup>7)</sup> Air Products and Chemicals, USA.

<sup>8)</sup> Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.-Höchst.

<sup>9)</sup> H. W. Roesky, Angew. Chem. **79**, 61 (1967).

Tab. 2. Versuchsdaten zur Darstellung des FCONSF<sub>2</sub>

Vers. Nr.	Ausgangssubstanz je 0.1 Mol	Verhältnis Ausgangssubstanz/SF <sub>4</sub>	HF-Fänger (g)	Reaktionstemperatur	unumgesetztes SF <sub>4</sub> + SOF <sub>2</sub>	Reaktionsprodukte	Ausb. *) g	%)
1	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1: 2.5	NaF (40)	48 Std. 25° **) 12 Std. 50° 12 Std. 60° 48 Std. 75°	10	FCONSF <sub>2</sub> NSF SF <sub>6</sub> Sp. COF <sub>2</sub>	8 4 4	61 61.5
2	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1: 3	NaF (40)	12 Std. 50° 20 Std. 60° 80 Std. 85°	9	FCONSF <sub>2</sub> NSF SF <sub>6</sub> + COF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Sp. CNSF <sub>2</sub>	6.5 3 7	50 46
3	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1: 2.7	NaF (21)	3 Std. 80° 14 Std. 105°	5	FCONSF <sub>2</sub> NSF SF <sub>6</sub> + COF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Sp. CNSF <sub>2</sub>	4 1 12	30 15
4	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1: 2.8	NaF (19)	5 Std. 85° 3 Std. 120° 12 Std. 150°	3	FCONSF <sub>2</sub> Sp. NSF SF <sub>6</sub> + COF <sub>2</sub> F <sub>3</sub> CNSF <sub>2</sub>	1 16	8
5	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1: 2	CsF (20)	16 Std. 85°	7	COF <sub>2</sub> SF <sub>6</sub>	3.9	
6	F <sub>2</sub> PONCO	1:1		48 Std. Raumtemp.	2	FCONSF <sub>2</sub> POF <sub>3</sub> + SiF <sub>4</sub> + SOF <sub>2</sub>	8.5	65
7	F <sub>2</sub> PONCO	1:1		48 Std. Raumtemp.	3	FCONSF <sub>2</sub> POF <sub>3</sub> + SiF <sub>4</sub> + SOF <sub>2</sub>	7.8	60

\*) Bezogen auf eingesetzte Ausgangssubstanz.

\*\*) Die in dieser Spalte angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich stets nur auf einen Versuch. Der Autoklav wird in Temperaturintervallen auf die eigentliche Reaktionstemperatur gebracht.

Tab. 3. Versuchsdaten zur Darstellung von FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub>

Vers. Nr.	Ausgangssubstanz je 0.1 Mol	Verhältnis Ausgangssubstanz/SF <sub>4</sub>	HF-Fänger (g)	Reaktionstemperatur	unumgesetztes SF <sub>4</sub> + SOF <sub>2</sub>	Reaktionsprodukte	Ausb. *) g	%)
1	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 3	NaF (20)	12 Std. 50° **) 48 Std. 85°	18	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> NSF	1 0.4	6 6
2	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.5	NaF (23)	3 Std. 85° 12 Std. 100°	14.5	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> NSF	6.1 2	36 30
3	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 3	NaF (19)	12 Std. 80° 15 Std. 130° 5 Std. 170°	13	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> NSF Sp. SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + SF <sub>6</sub>	6 2	36 30
4	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 3	NaF (20)	2 Std. 80° 2 Std. 110° 12 Std. 170° 6 Std. 235°	12	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> NSF SF <sub>6</sub> Sp. SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5 1.5 5	30 23
5	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.8	NaF (22)	12 Std. 230° 7 Std. 275°	4	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> NSF SF <sub>6</sub> SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2 0.8 14	12 12
6	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.4	NaF (18)	12 Std. 75° 2 Std. 130°	20	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub>	1.8	11
7	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.4	NaF (20)	5 Std. 50° 12 Std. 90° 12 Std. 120° 36 Std. 135°	17	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub>	2.5	15
8	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.8	NaF (19)	3 Std. 85° 3 Std. 135° 12 Std. 180°	15	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> SF <sub>6</sub> Sp. SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , NSF	4 3	24
9	HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1: 2.4	NaF (21)	2 Std. 100° 3 Std. 180° 12 Std. 220°	12	FSO <sub>2</sub> NSF <sub>2</sub> SF <sub>6</sub> Sp. SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , NSF, dazu S	1 5	6

\*) Bezogen auf eingesetzte Ausgangssubstanz.

\*\*) Die in dieser Spalte angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich stets nur auf einen Versuch. Der Autoklav wird in Temperaturintervallen auf die eigentliche Reaktionstemperatur gebracht.

2. *N-Fluorsulfuryl-schwefeldifluorimid* (6)

a) 0.1 Mol  $H_2NSO_2NH_2$  oder 0.1 Mol  $HOSO_2NH_2$  werden mit überschüss.  $SF_4$ , wie unter 1. beschrieben, zur Reaktion gebracht.

b) In einem Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) werden 28 g  $ClSO_2NCO$ <sup>8)</sup> und 24 g  $SF_4$  12 Std. auf 180° und anschließend 6 Std. auf 220° erhitzt. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden die gasförmigen Reaktionsprodukte  $COF_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2F_2$ , NSF und unumgesetztes  $SF_4$  bei Normaldruck abgelassen und die flüssigen i. Vak. abgesaugt. Diese trennt man durch Vakuum-Tiefemperaturdestillation: 20 g  $FSO_2NCO$  (80%) und 3.5 g  $FSO_2NSF_2$  (10%).

$FSO_2NSF_2$ : Schmp.  $-61 \pm 1^\circ$ . Die Dampfdrucke ( $+11^\circ/6.5$  Torr,  $+31^\circ/18$  Torr,  $+49^\circ/64$  Torr,  $+77^\circ/252$  Torr) gehorchen der Gleichung  $\log p = -\frac{2285}{T} + 6.04$ . Die Verdampfungswärme ergibt sich zu  $\Delta H = 10350$  cal/Mol und die Troutonsche Konstante zu  $\Delta S = 27.3$  cal/Mol·Grad. Aus der Dampfdruckkurve wird der Siedepunkt zu 106° extrapoliert, der direkt bestimmte liegt bei  $106.5 \pm 1^\circ$  (unter teilweiser Zersetzung) (Lit.<sup>2)</sup>: 105.5°).

$FSO_2NSF_2$  (167.1) Ber. F 34.15 N 8.34 S 38.35  
Gef. F 33.9 N 8.64 S 38.55 Mol.-Gew. 166, 167 (kryoskop. in Benzol)

3. *N-Chlorsulfuryl-schwefeldifluorimid* (11): Im Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) werden unter Schütteln 40 g  $ClSO_2NH_2$  mit 37.4 g  $SF_4$  in Gegenwart von 30 g völlig trockenem  $NaF$  3 Std. auf 50° und anschließend 2 Std. auf 60° erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch i. Vak. abgesaugt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Man erhält pro Ansatz zwischen 51 und 54 g  $ClSO_2NSF_2$  (80%). Schmp.  $-25 \pm 1^\circ$ . Der Dampfdruck, zwischen  $-1$  und  $+119^\circ$  aufgenommen ( $+24^\circ/4.6$  Torr,  $+60^\circ/34$  Torr,  $+78^\circ/73$  Torr,  $+91^\circ/126$  Torr), gehorcht der Gleichung  $\log p = -\frac{2117}{T} + 5.02$ . Die Verdampfungswärme beträgt  $\Delta H = 9590$  cal/Mol und die Troutonsche Konstante  $\Delta S = 22.8$  cal/Mol·Grad. Aus der Dampfdruckkurve wird der Siedepunkt zu  $+148^\circ$  bestimmt, während sich direkt  $146.5 \pm 1^\circ$  (unter teilweiser Zersetzung) ergibt.

$ClSO_2NH_2$  wird aus  $ClSO_2NCO$  und wasserfreier Ameisensäure dargestellt<sup>10)</sup>.

$ClSO_2NSF_2$  (183.5) Ber. Cl 19.34 F 20.7 N 7.63 S 34.86  
Gef. Cl 18.7 F 21.0 N 7.33 S 34.2  
Mol.-Gew. 181, 182 (kryoskop. in Benzol)

Bei der *Hydrolyse* von  $FSO_2NSF_2$  und  $ClSO_2NSF_2$  werden die Proben zu überschüssiger verd. Natronlauge gegeben und anschließend ca.  $1/2$  Stde. gekocht. Ammoniak wurde qualitativ als Ammoniumchlorid bestimmt, Sulfit durch Ansäuern einer Probe des Hydrolysats mit HCl qualitativ als Schwefeldioxid und Sulfat mittels Bariumchlorid.

<sup>10)</sup> R. Appel und G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958).