

Herbert W. Roesky und Alfred Hoff

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, II¹⁾

Darstellung und Untersuchung von Fluorsulfurylverbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

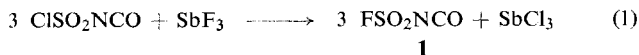
(Eingegangen am 26. Juni 1967)

Fluorsulfurylisocyanat (**1**) reagiert mit Verbindungen, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten. Auf diese Weise wurden hergestellt:



Diese bilden mit Alkali-, Erdalkali- und quartären organischen Kationen gut kristallisierbare Salze. Die Reaktion von Fluorsulfurylisocyanat mit SF_4 führt zu $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ zu $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$. Hexamethyldisilazan reagiert unter Bildung von Trimethylsilylisocyanat, während Fluorsulfurylisocyanat mit *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid ein 1:1-Addukt bildet. $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N})_2\text{SO}_2$ reagiert mit FSO_3H zu $\text{FSO}_2\text{NHSO}_2\text{NHSO}_2\text{F}$ und $\text{FSO}_2\text{NHSO}_2\text{F}$. Ersteres konnte als $2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+] 2^-(\text{FSO}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ isoliert werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die IR- und NMR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben und vergleichend diskutiert.

Fluorsulfurylisocyanat (**1**) kann aus Chlorsulfurylisocyanat durch Fluorierung mit Fluorwasserstoff²⁾ oder Natriumfluorid³⁾ hergestellt werden. Wir haben uns im wesentlichen an die Arbeitsvorschrift von Voigt gehalten, aber anstelle von NaF Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel verwendet. Die Reaktion verläuft bei 100–110° quantitativ gemäß Gl. (1):



Nach Appel und Rittersbacher⁴⁾ kann **1** auch aus Sulfuryldiisocyanat und Fluorsulfonsäure gewonnen werden.

Für Fluorsulfurylisocyanat erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks die Dampfdruckgleichung $\log p = (-1620/T) + 7.65$, einen extrapolierten Siedepunkt von 62.6°, eine Verdampfungswärme von 7.37 kcal/Mol und eine Trouton-Konstante von 22.0 cal/Grad.

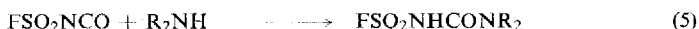
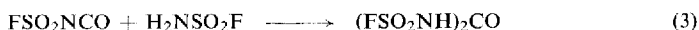
1) I. Mittel.: H. W. Roesky und A. Hoff, Chem. Ber. **98**, 2429 (1965).

2) H. Hahn, Dtsch. Bundes-Pat. 1 083 791, C. A. **55**, 17 509 (1961).

3) D. Voigt, Dtsch. Bundes-Pat. 1 043 293, C. A. **55**, 7298 (1961).

4) R. Appel und H. Rittersbacher, Chem. Ber. **97**, 849 (1964).

Die Isocyanat-Gruppe reagiert mit Verbindungen, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, gemäß:



Nach *Jonas* und *Voigt*⁵⁾ verläuft die schonende Hydrolyse von Fluorsulfurylisocyanat unter Decarboxylierung zum Fluorsulfurylamid. Zu dem gleichen Ergebnis kam *Graf*⁶⁾ beim Chlorsulfurylisocyanat. Daraus schließt *Ulrich*⁷⁾, daß Sulfurylisocyanate im Gegensatz zu den Alkyl- oder Arylisocyanaten keine *N.N'*-substituierten Harnstoffe bilden, weil das zuerst bei der Hydrolyse entstehende Sulfurylamid nicht mit dem Isocyanat in Reaktion tritt. Wir konnten zeigen, daß sowohl Fluorsulfurylisocyanat mit Wasser als auch mit Fluorsulfurylamid zum *N.N'*-Bis-fluorsulfurylharnstoff führt.

N.N'-Bis-fluorsulfurylharnstoff ist gegenüber kaltem Wasser weitgehend hydrolysebeständig. In heißem Wasser entstehen nach einiger Zeit Kohlendioxid, Amidosulfonsäure und Fluoridionen, entsprechend Gl. (7):



Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein unter Bildung von Imido-bis-schwefelsäurefluorid, Thionylfluorid und Spuren von Kohlendioxid.

Mit Alkoholen, primären und sekundären Aminen reagiert Fluorsulfurylisocyanat zu den gewünschten Produkten nach den allgemeinen Gleichungen (4)–(6). Im einzelnen wurden folgende Verbindungen erhalten:



Vergleicht man die entsprechenden Chlor- mit den Fluorsulfuryl-Derivaten, so sollte man im Falle des Fluors eine Zunahme der Elektronendichte am Schwefel erwarten⁸⁾. Es wird eine größere Zunahme des π -Bindungscharakters in den Fluorrelativ zu den Chlorverbindungen erreicht. Weiterhin wird infolge induktiver Effekte die Schwefel-Sauerstoff- π -Bindung anwachsen. Dies kann man aus der Verkürzung des S—O-Abstandes entnehmen, wenn man Sulfurylchlorid mit Sulfurylfluorid vergleicht. Ein Maß für den π -Bindungscharakter zwischen Schwefel und Fluor kann man aus ¹⁹F-NMR-Messungen erhalten. Nimmt der π -Bindungscharakter zwischen Schwefel und Fluor zu, so sollte die Abschirmung am Fluorkern abnehmen. Dies bedeutet eine Verschiebung der Resonanzlinie zu niederen Feldstärken. Geht man vom Fluorsulfurylchlorid zum Sulfurylfluorid, so ist die Verschiebung außerordentlich groß.

5) *H. Jonas* und *D. Voigt*, *Angew. Chem.* **70**, 572 (1958).

6) *R. Graf*, *Chem. Ber.* **92**, 509 (1959).

7) *H. Ulrich*, *Chem. Reviews* **65**, 375 (1965).

8) *J. K. Ruff*, *Inorg. Chem.* **4**, 567 (1965).

Ersetzt man jedoch das Chlor durch eine Gruppe mit annähernd gleicher Elektronegativität (z. B. in $\text{FSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), die fähig ist, π -Bindungen mit Schwefel einzugehen, so beobachtet man keine Verschiebung.

Einen Überblick der chemischen Verschiebungen gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Daten von Fluorsulfonylverbindungen

Substanz	δ ^{19}F (ppm)	Substanz	δ ^{19}F (ppm)
F_2SO_2	-34,5 ^{8a)}	$\text{FSO}_2\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-49,6
FSO_2Cl	-98,5 ^{8a)}	$\text{FSO}_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-52,4
FSO_2NCO	-61,0	$(\text{FSO}_2\text{NH})_2\text{CO}$	-50,2
$\text{FSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	-33,9 ^{8a)}	$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$	-59,0
$\text{FSO}_2\text{NHCOCH}_3$	-52,8		

Die hergestellten Verbindungen weisen pK_a -Werte auf, die größenordnungsmäßig starken Säuren entsprechen (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich der pK_a -Werte von Fluorsulfonylverbindungen mit einigen Säuren

Substanz	pK_a	Substanz	pK_a
$\text{FSO}_2\text{NHCO}_2\text{CH}_3$	1,5	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ⁹⁾	1,42
$\text{FSO}_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	2,0	HF ⁹⁾	3,14
$\text{FSO}_2\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,3	H_3PO_4 ⁹⁾	1,96 *)
$\text{FSO}_2\text{NHCONHSO}_2\text{F}$	3,54		

*) Wert für die erste Dissoziationsstufe.

Sie bilden sowohl mit Alkali-, Erdalkali- wie mit quartären organischen Kationen gut kristallisierbare Salze (Tab. 3).

Tab. 3. Salze einiger Fluorsulfonylverbindungen

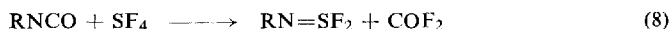
Substanz	Schmp. °	Substanz	Schmp.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONHSO}_2\text{F}$	139	$2 \text{ K}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONSO}_2\text{F}$	172 (Zers.)
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONHSO}_2\text{F}$	126	$\text{Ca}^{2+} \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONSO}_2\text{F} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	100 (Zers.)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONHSO}_2\text{F}$	142	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	155
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONHSO}_2\text{F}$	118	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	248 (Zers.)
$2 \text{ Na}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCONSO}_2\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100 (Zers.)		

Im Falle des $(\text{FSO}_2\text{NH})_2\text{CO}$ tritt mit organischen großen Kationen nur ein Proton zur Salzbildung in Reaktion. Sicherlich ist sterische Hinderung der Hauptgrund hierfür, während mit Alkali- oder Erdalkali-Ionen beide Protonen reagieren.

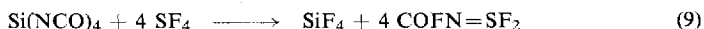
^{8a)} J. K. Ruff, Privatmitteil.

⁹⁾ F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955.

Schwefeltetrafluorid reagiert mit Isocyanatverbindungen, wenn R ein Alkyl- oder Arylrest ist, gemäß Gl. (8)¹⁰⁾:

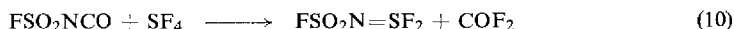


Ist dagegen die Isocyanatgruppe an Phosphor oder Silicium gebunden, so setzt sich SF_4 gemäß Gl. (9) um¹¹⁾:



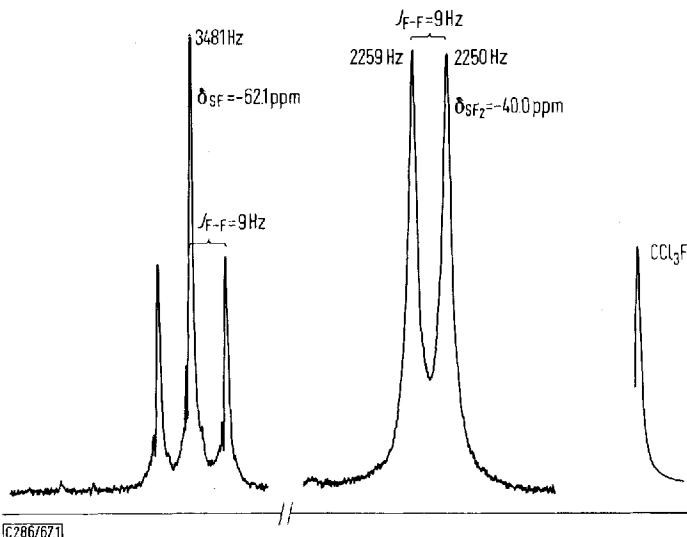
Die Reaktion nach Gl. (8) ist durch die starke Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und durch die hohe Bildungsenthalpie des Carbonyldifluorids begünstigt. Für den Ablauf der Reaktion nach Gl. (9) ist die hohe Bildungsenthalpie der Fluor-Phosphor- oder Fluor-Silicium-Bindung bestimmend.

Nach *Clifford* und *Kobayashi*¹¹⁾ reagiert Methylsulfurylisocyanat mit Schwefeltetrafluorid nach Gl. (9), während Fluorsulfurylisocyanat gemäß Gl. (10) reagiert:



Die Schwefel-Stickstoff-Einfachbindung wird im Falle des Fluorsulfurylisocyanats durch das stark elektronegative Fluor verstärkt. Es tritt eine zusätzliche starke d_{π} - p_{π} -Überlappung auf. Im Methylsulfurylisocyanat dagegen wird die zusätzliche d_{π} - p_{π} -Überlappung stark geschwächt oder sogar aufgehoben. Hieraus läßt sich der unterschiedliche Reaktionsablauf mit SF_4 erklären.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid¹²⁾ wird in der Abbildung wiedergegeben.



^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$ bei 30° (CCl_3F äußerer Standard)

10) *W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc.* **82**, 551 (1960).

11) *A. F. Clifford und C. S. Kobayashi, Inorg. Chem.* **4**, 571 (1965).

12) *O. Glemser, H. W. Roessky und P. Heinze, Angew. Chem.* **79**, 153 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 179 (1967).

Erwartungsgemäß treten zwei Resonanzsignale auf, die infolge von F-F-Kopplung für die $=\text{SF}_2$ -Gruppe in ein Dublett und für die F-S-Gruppe in ein Triplet aufgespalten sind. Die Intensitäten verhalten sich entsprechend 2:1. Eine N-F-Kopplung wurde nicht beobachtet. Der Stickstoff bewirkt lediglich eine Verbreiterung der Resonanzlinien.

Das IR-Spektrum von Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid, als kapillarer Film im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommen, zeigt starke Banden, die folgenden Schwingungen versuchsweise zugeordnet werden:

1440 st $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)?$, 1258 st $\nu(\text{N}=\text{S})?$, 1225 sst $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)?$, 848 sst $\nu(\text{S}-\text{F})$, 795 sst $\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{F})$, 735 st $\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{F})$, 680 $\nu(\text{S}-\text{N})?$ und 552, 473, 408, 305/cm Deformationsschwingungen.

Zum Vergleich werden in Tab. 4 und 5 die Valenzschwingungen der asymm. und symm. SO_2 - und $=\text{SF}_2$ -Gruppe und die Schwefel-Stickstoff-Valenzschwingungen einiger bekannter Substanzen herangezogen.

Tab. 4. S=N- und S-F-Valenzschwingungen

Substanz	$\nu(\text{S}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{F})$	$\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{F})$
$\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2$ ¹³⁾	1387	760	714
$\text{C}_2\text{F}_5\text{N}=\text{SF}_2$ ¹³⁾	1411	758	714
$\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_2$ ¹⁴⁾	1350	858	708
$\text{CF}_3\text{SN}=\text{SF}_2$ ¹⁵⁾	1287	736	685
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$	1258?	795	735
$\text{ClN}=\text{SF}_2$ ¹⁶⁾	1204	744	687
$\text{F}_4\text{S}=\text{NCF}_3$ ¹⁷⁾	1343		
$\text{FOCN}=\text{SF}_2$ ^{17, 11)}	1350	764	727

Tab. 5. S-O-Valenzschwingungen

Substanz	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_2$	1443	1222
F_2SO_2^* , ¹⁷⁾	1502	1269
FSO_2NCO	1385 st	1218 st
ClSO_2NCO	1365	1205
$\text{FSO}_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1400?	1205?
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$	1360?	1200?
$\text{FSO}_2\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1450?	1210?
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ \text{ } ^-\text{FSO}_2\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1420?	1225?

*): Gasaufnahme.

Die $\nu(\text{S}=\text{N})$ -Schwingung liegt im Bereich von 1200–1400/cm. Das Maß der $d_{\pi-\pi}$ -Überlappung hängt einmal sehr stark von den Gruppen am Stickstoff ab und zum andern von der mechanischen Kopplung zwischen den einzelnen Schwingungen. Dies

¹³⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, Inorg. Chem. **4**, 1444 (1965).

¹⁴⁾ B. Cohen und A. G. MacDiamid, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1780.

¹⁵⁾ A. Haas und P. Schott, Angew. Chem. **79**, 322 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 370 (1967).

¹⁶⁾ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **5**, 1787 (1966).

¹⁷⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag 1966.

könnte das weitgestreute Auftreten der S=N-Valenzschwingung erklären. Wegen der Ähnlichkeit der $\nu(\text{S}=\text{O})$ - und der $\nu(\text{S}=\text{N})$ -Bande kann man im Fluorsulfurylimino-schwefeldifluorid und im Dimethylschwefel-fluorsulfurylimid eine eindeutige Zuordnung nicht treffen. Die S-F-Valenzschwingungen fallen in den Erwartungsbereich. Erfahrungsgemäß ergibt sich für Sulfurylfluorid die höchste $\nu(\text{SO})$ -Valenzschwingung, während sie für die substituierten Fluorsulfurylderivate nach niederen Wellenzahlen verschoben sind.

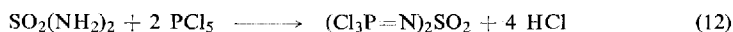
Nach King¹⁸⁾ reagiert *p*-Toluolsulfurylisocyanat mit Dimethylsulfoxid unter CO₂-Abspaltung zum entsprechenden Schwefelimid. Mit Fluorsulfurylisocyanat reagiert Dimethylsulfoxid gemäß Gl. (11). Das entstehende Dimethylschwefel-fluorsulfurylimid ist zunächst ein hellgelbes Öl, das beim Behandeln mit Benzol als Festkörper anfällt.



Interessant ist die Reaktion von Fluorsulfurylisocyanat mit Hexamethyldisilazan zu Trimethylsilylisocyanat in 68proz. Ausbeute. Trimethylsilylfluorid tritt als Nebenprodukt auf.

Mit *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid bildet Fluorsulfurylisocyanat ein 1:1-Addukt.

Nach Kirsanov¹⁹⁾ reagiert Sulfamid mit Phosphorpentachlorid gemäß Gl. (12). Das so dargestellte (Cl₃P=N)₂SO₂ wurde mit Fluorsulfonsäure entsprechend (13) im Molverhältnis 1: 2 umgesetzt. Das Hauptprodukt bei dieser Reaktion ist das Imino-disulfurylfluorid. (FSO₂NH)₂SO₂ konnte in Form seines Tetraphenylphosphoniumsalzes isoliert werden.



Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danken wir für seine stete Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet. Fluorsulfonsäure und Trimethylchlorsilan wurden uns dankenswerterweise von den Farbenfabriken Bayer zur Verfügung gestellt. Den Farbwerken Hoechst danken wir für die Überlassung von Chlorsulfurylisocyanat und Chlorsulfurylamid.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren sorgfältig vorgetrocknet. Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät 072 vermessen. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke zwischen Kaliumbromidplatten, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 56/60-Spektrometer vermessen.

¹⁸⁾ C. King, J. org. Chemistry **25**, 352 (1960). Vgl. l. c.⁴⁾: $\text{SO}_2(\text{NCO})_2 + 2 (\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + [(\text{CH}_3)_2\text{SN}]_2\text{SO}_2$.

¹⁹⁾ A. V. Kirsanov, J. gen. Chem. USSR **22**, 1346 (1950); T. Moeller und A. Vani, J. org. Chemistry **27**, 3511 (1962); vgl. Inorg. Syntheses, Vol. VIII, S. 119, MacGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

Fluorsulfurylisocyanat (1): In einen Zweihals-Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und 40 cm langer Füllkörperkolonne gibt man *Antimontrifluorid* und läßt aus dem Tropftrichter *Chlorsulfurylisocyanat* zutropfen. Das Molverhältnis $\text{SbF}_3 : \text{ClSO}_2\text{NCO}$ war 1 : 2.5. Den Kolben erwärmt man im Ölbad auf 100–110°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Sdp. 62° (Lit. 3,4): 62°).

Für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes erhält man:

T [°K]	294.2	301.2	309.4	312.2	319.7	331.4	335.2
$1/T \cdot 10^3$	3.40	3.32	3.23	3.20	3.12	3.02	2.98
p [Torr]	120	172	252	287	395	647	747

Umsetzung von 1 mit Äthanol: 12.5 g **1** (0.1 Mol) werden in einem Zweihals-Rundkolben unter Stickstoff mit Aceton/Trockeneis auf –60° abgekühlt. Ein Stickstoffstrom wird durch ein T-Stück dauernd aufrechterhalten. Unter Rühren gibt man tropfenweise 4.7 g (0.1 Mol) *Äthanol* zu. Zwischendurch wird mehrmals auf Raumtemp. erwärmt und anschließend erneut auf –60° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig *Äthanol* gewaschen und i. Vak getrocknet. Ausb. 12 g (70%), Schmp. 58°.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{FNO}_4\text{S}$ (171.0) Ber. C 21.0 H 3.50 F 11.10 N 8.20 S 18.70
Gef. C 21.2 H 3.6 F 10.8 N 8.1 S 18.6
Mol.-Gew. 171 (potentiometr. Titration)

NMR: $\delta_{\text{F}} = -52.4$ ppm (s), $\delta_{\text{CH}_3} = 1.1$ (t), $\delta_{\text{CH}_2} = 4.2$ (q), $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7$ Hz (bei 60° in der Schmelze aufgenommen), $\delta_{\text{NH}} = 8.9$ (s).

IR: 3150 st, 3000 m, 2950 m, 1755 sst, 1490 sst, 1430 st, 1400 st, 1310 st, 1270 st, 1208 st, 1100 s, 1080 s, 1000 st, 945 st, 845 st, 795 st, 770 m, 593 sst, 530 st, 476/cm st.

Der entsprechende Versuch mit *Methanol* ergibt einen farblosen Festkörper, Schmp. 63°. Ausb. 5 g (76%). Nicht ausreichende Kühlung führt zu Nebenprodukten.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{FNO}_4\text{S}$ (157.0) Ber. C 15.30 H 2.50 F 12.10 N 8.90 S 20.40
Gef. C 15.6 H 2.5 F 11.5 N 8.9 S 19.3
Mol.-Gew. 159 (potentiometr. Titration)

NMR: $\delta_{\text{F}} = -52.1$ ppm (in CH_3OH bei 80°) (s), $\delta_{\text{F}} = -52.8$ (in der Schmelze), $\delta_{\text{CH}_3} = 3.77$ (s), $\delta_{\text{NH}} = 8.62$ (s).

IR: 3150 sst, 3000 st, 2900 m, 1750 sst, 1505 sst, 1450 st, 1415 st, 1320 m, 1270 st, 1210 sst, 1190 sst, 1090 m, 980 s, 960 s, 910 sst, 798 sst, 770 m, 740 s, 565 sst, 530 st, 480/cm st.

0.2 g $\text{FSO}_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ werden in 50 ccm Wasser gelöst, eine 2proz. *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung werden in solange zugegeben, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Ausb. quantit., Schmp. 155°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{C}_3\text{H}_5\text{FNO}_4\text{S}$ (509.0) Ber. C 63.70 H 4.90 F 3.70 N 2.70 S 6.30
Gef. C 63.6 H 5.0 F 3.6 N 2.7 S 6.2

IR: 3100 m, 1595 m, 1490 m, 1445 sst, 1345 s, 1320 s, 1295 st, 1240 sst, 1168 m, 1110 sst, 1070 s, 1060 s, 1020 sst, 1000 st, 840 s, 760 st, 725 st, 690 st, 618 st, 593 m, 570 st, 525/cm sst.

Reaktion von 1 mit Diäthylamin: Zu 12.5 g (0.1 Mol) **1** in 100 ccm Benzol läßt man 7.3 g (0.1 Mol) *Diäthylamin* in 50 ccm Benzol langsam unter Eiskühlung zutropfen. Anschließend wird langsam unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. I. Vak. werden bei Raumtemp. Benzol und andere flüchtige Produkte abgezogen. Der feste Rückstand hat einen Schmp. von 86°. Ausb. 19 g (96%).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}$ (198.0) Ber. C 30.30 H 5.60 F 9.60 N 14.10 S 16.10
Gef. C 30.1 H 5.7 F 9.6 N 13.6 S 15.7
Mol.-Gew. 198 (potentiometr. Titration)

NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.13$ ppm, $\delta_{\text{CH}_2} = 3.24$, $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 8$ Hz, $\delta_{\text{NH}} = 9.3$, $\delta_{\text{F}} = -52.6$ (bei 90° in der Schmelze aufgenommen; teilweise tritt Zersetzung ein).

IR: 3100 st, 3000 st, 2850 st, 2800 m, 1675 sst, 1500 sst, 1485 sst, 1450 st, 1400 m, 1390 m, 1370 m, 1355 s, 1315 s, 1290 m, 1210 sst, 1155 st, 1100 m, 1080 m, 1045 m, 980 st, 958 m, 915 m, 825 m, 785 sst, 745 m, 583 sst, 525 s, 505 s, 470/cm m.

$\text{FSO}_2\text{NHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ergibt mit *Tetraphenylphosphoniumchlorid* in Wasser in quantitat. Ausb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+/\text{FSO}_2\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Schmp. 248° (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}]$ (536.0) Ber. C 65.00 H 5.60 F 3.50 N 5.20 P 5.80 S 6.00
Gef. C 64.2 H 5.6 F 3.5 N 5.0 P 5.1 S 6.0

NMR: $\delta_{\text{F}} = -49.6$ ppm (in Methanol bei 60°).

IR: 3075 s, 3000 m, 2950 m, 1610 sst, 1595 st, 1490 m, 1460 st, 1445 sst, 1420 st, 1380 m, 1320 sst, 1295 sst, 1222 sst, 1190 m, 1180 st, 1160 sst, 1110 sst, 1090 st, 1030 s, 1000 m, 890 m, 820 m, 770 st, 752 m, 720 sst, 675 sst, 600 sst, 527 sst, 505/cm s.

Mit *Anilin* anstelle von Diäthylamin entsteht ein farbloser Festkörper. Schmp. 128° (aus Aceton). Zersetzt sich in warmem Wasser. Ausb. 19 g (87%).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}$ (218.0) Ber. C 38.50 H 3.20 F 8.70 N 12.90 S 14.70
Gef. C 38.8 H 3.6 F 8.5 N 12.4 S 14.8

IR: 3375 sst, 3300 st, 3220 st, 2995 m, 2880 m, 1700 sst, 1685 sst, 1615 st, 1570 st, 1560 sst, 1475 st, 1460 st, 1425 st, 1325 s, 1305 s, 1260 s, 1236 st, 1195 sst, 1115 s, 1085 s, 1045 st, 1031 st, 958 st, 920 s, 910 s, 840 st, 798 st, 760 st, 695 m, 645 m, 625 sst, 535 sst, 500 m, 475/cm m.

Reaktion von 1 mit Fluorsulfurylamid: 3.8 g **1** werden mit 3.1 g FSO_2NH_2 ²⁰⁾ unter Stickstoff 12 Stdn. lang bei 65° (Rückflußkühler) gerührt. Im Verlaufe der Reaktion scheiden sich farblose Nadeln ab. Das Reaktionsgut wird mit trockenem Benzol auf eine Fritte gespült, abgenutscht, mehrmals mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.6 g (97%). Zers.-P. 134°.

IR: 3610 st, 3550 m, 3005 m, 2920 m, 2830 m, 2760 m, 2700 s, 1680 sst, 1640 st, 1488 st, 1412 st, 1347 sst, 1295 st, 1209 sst, 1180 sst, 1080 st, 950 s, 888 st, 802 st, 781 st, 745 m, 626 m, 553 st, 539 m, 499/cm s.

NMR: $\delta_{\text{F}} = -50.2$ ppm (in H_2O gelöst), $\delta_{\text{H}} = 9.2$ (in CD_3CN gelöst).

Das Massenspektrum ergibt neben dem Molekülion $m/e = 224$ (20%) folgende Bruchstücke: 223 $\text{FSO}_2\text{NCONHSO}_2\text{F}$ (30%), 226 FSO_2NHCO (85%), 106 SO_2NCO (30%), 99 FSO_2NH_2 (70%), 83 FSO_2 (95%), 80 SO_2NH_2 (50%), 67 SOF (70%), 64 SO_2 (50%), 48 SO (70%), 46 NS (50%), 43 HNCO (65%), 42 NCO (40%), 32 S (40%), 28 CO (25%), 27 HNC (10%).

$\text{CH}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (224.2) Ber. C 5.35 H 0.89 F 16.97 N 12.50 S 28.58
Gef. C 5.5 H 0.9 F 16.9 N 12.7 S 28.8
Mol.-Gew. 223 (potentiometr. Titration)

Reaktion von 1 mit Wasser: Zu 1.8 g *Wasser*, in 30 cm Dioxan gelöst, werden unter Eiskühlung und starkem Rühren langsam 25 g **1** getropft. Anschließend erhitzt man 1 Stde. lang auf 65°. Der gebildete Niederschlag wird mit trockenem Benzol auf eine Fritte gespült, abgenutscht und am Hochvak. getrocknet. Ausb. 21 g (94%).

Zers.-P., IR-, NMR- und Massenspektrum der Substanz sind völlig identisch mit dem Produkt der Reaktion von **1** mit Fluorsulfurylamid.

²⁰⁾ R. Appel und W. Senkpiel, *Angew. Chem.* **70**, 572 (1958).

Hydrolyse des N.N'-Bis-fluorsulfuryl-harnstoffs: 2 g $(FSO_2NH)_2CO$ in 20 ccm Wasser werden 3 Stdn. lang in einem Zweihalskolben auf 80° erwärmt. Über die Lösung leitet man einen CO_2 -freien Stickstoffstrom (durch feuchtes KOH und $Ba(OH)_2$ -Lösung geleitet), welcher die gasförmigen Reaktionsprodukte durch zwei hintereinandergeschaltete, mit $Ba(OH)_2$ -Lösung beschickte Waschflaschen spült. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich in der ersten Waschflasche ein Niederschlag von $BaCO_3$ ab. In der wäßrigen Lösung werden nach Abschluß der Reaktion Fluoridionen als CaF_2 nachgewiesen. Ein Teil der Lösung wird am Hochvak. zur Trockne eingedampft und im farblosen Rückstand *Amidosulfonsäure* IR-spektroskopisch identifiziert.

Pyrolyse des N.N'-Bis-fluorsulfuryl-harnstoffs: In einem mit einem trockenen und CO_2 -freien Stickstoffstrom bespülten Kolben wurden 2 g $(FSO_2NH)_2CO$ 12 Stdn. lang auf 150° erhitzt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden von einer mit flüss. Luft gekühlten Glasfalle aufgefangen. Eine nachgeschaltete Glasfalle verhinderte das Eindringen von Wasser und CO_2 aus der Luft; SOF_2 neben Spuren CO_2 und SiF_4 konnten IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Reaktionskolben verblieb als flüssiges Reaktionsprodukt *Imido-bis-schwefelsäurefluorid*. Dieses wurde in Wasser gelöst, mit *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung als $(C_6H_5)_4P^+j^-N(SO_2F)_2$ gefällt und als Salz durch IR-Spektrum und Schmp. identifiziert (s. u.).

Tetraphenylphosphonium-, Tetrapropylammonium-, Tetraphenylarsonium- und Methyltriphenylphosphonium-hydrogen-N.N'-bis-fluorsulfuryl-harnstoff: Aus einer wäßr. Lösung von $(FSO_2NH)_2CO$ wird durch tropfenweises Versetzen mit einer 10proz. wäßr. Lösung des jeweiligen *Kations* ein farbloser, kristalliner Niederschlag gefällt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert man anschließend aus Methanol/Wasser (10 : 1) um.

Kalium-, Natrium- und Calcium-N.N'-bis-fluorsulfuryl-harnstoff: Stöchiometrische Mengen (s. Tab. 6) des jeweiligen *Alkali-* bzw. *Erdalkalicarbonates* und von $(FSO_2NH)_2CO$ werden vorsichtig in ca. 10 ccm Wasser gelöst, wobei sich CO_2 entwickelt. Von der klaren Lösung wird i. Vak. das Wasser abgedampft und der farblose Rückstand scharf getrocknet.

Tab. 6. Darstellung der Alkali- und Erdalkalisalze des *N.N'-Bis-fluorsulfuryl-harnstoffs*

Kation	Einwaage g Carbonat	Einwaage g $(FSO_2NH)_2CO$	Auswaage g	Ausb. %
Na^+	1.06	2.24	2.8 $Na_2[(FSO_2N)_2CO] \cdot H_2O$	100
K^+	1.38	2.24	3.0 $K_2[(FSO_2N)_2CO]$	100
Ca^{2+}	1.00	2.24	3.0 $Ca[(FSO_2N)_2CO] \cdot 2H_2O$	100

IR-Spektren der *N.N'-Bis-fluorsulfuryl-harnstoff-Salze:*

$(C_6H_5)_4P/FSO_2NCONHSO_2F$: 3100 s, 3030 s, 2930 s, 2250 s, 1700 sst, 1600 s, 1492 st, 1478 st, 1450 st, 1410 ms, 1378 st, 1282 ms, 1200 sst, 1169 ms, 1112 st, 1072 ms, 1002 s, 940 s, 885 st, 763 st, 725 st, 691 st, 605 s, 540 st, 525/cm st.

$(C_3H_7)_4N/FSO_2NCONHSO_2F$: 2970 st, 2620 s, 1688 st, 1661 st, 1490 st, 1469 st, 1448 st, 1361 st, 1330 st, 1261 ms, 1190 sst, 1102 s, 1068 st, 1007 s, 971 ms, 950 ms, 870 st, 860 ms, 785 st, 760 ms, 722 st, 619 ms, 607 ms, 570 s, 540 st, 488 s, 457/cm s.

$(C_6H_5)_4As/FSO_2NCONHSO_2F$: 3070 s, 3000 s, 2870 s, 2730 s, 2670 s, 1693 sst, 1585 s, 1482 st, 1471 st, 1445 st, 1405 ms, 1370 st, 1275 ms, 1190 sst, 1163 ms, 1082 ms, 1070 ms, 1025 s, 1000 ms, 940 s, 880 st, 770 st, 740 st, 685 ms, 603 s, 567 s, 540 st, 490 s, 475 ms, 462/cm ms.

$CH_3(C_6H_5)_3PjFSO_2NCONHSO_2F$: 3020 ms, 2930 s, 2770 s, 1692 ms, 1660 st, 1595 s, 1488 ms, 1447 st, 1399 ms, 1350 sst, 1338 sst, 1200 sst, 1190 sst, 1119 ms, 1088 ms, 1000 s, 980 ms, 910 ms, 848 ms, 790 st, 750 st, 722 st, 690 ms, 608 ms, 542 ms, 503 ms, 488 s, 461/cm s.

$Na_2jFSO_2NCONSO_2F \cdot H_2O$: 3600 ms, 3530 s, 3290 s, 1661 s, 1610 ms, 1320 s, 1160 st, 922 ms, 795 s, 765 ms, 750 ms, 730 ms, 645 s, 557 ms, 540/cm s.

$K_2jFSO_2NCONSO_2F$: 1605 ms, 1585 st, 1330 sst, 1305 st, 1245 ms, 1170 sst, 1135 st, 925 st, 900 ms, 798 ms, 776 ms, 730 st, 690 st, 627 s, 555 st, 503/cm s.

$Ca_2jFSO_2NCONSO_2F \cdot 2H_2O$: 3500 st, 1670 st, 1640 st, 1472 st, 1350 st, 1200 st, 1170 ms, 1010 ms, 880 ms, 780 ms, 640 s, 620 s, 530/cm ms.

Tab. 7. Analysen der *N,N'*-Bis-fluorsulfuryl-harnstoff-Salze

- <i>N,N'</i> -bis-fluor-sulfuryl-harnstoff	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse										
		C	H	F	N	P	S	As	Ca	K	Na	
$(C_6H_5)_4P^+$	$C_{24}H_{20}PjCHF_2N_2O_5S_2$ (562.6)	Ber.	53.37	3.76	6.44	4.99	5.52	11.75	--	--	--	--
		Gef.	53.5	3.8	6.2	5.1	5.6	11.7	--	--	--	--
$(C_3H_7)_4N^+$	$C_{12}H_{28}NjCHF_2N_2O_5S_2$ (409.6)	Ber.	38.10	7.14	9.28	10.72	--	15.65	--	--	--	--
		Gef.	37.4	7.4	9.6	10.3	--	15.2	--	--	--	--
$(C_6H_5)_4As^+$	$C_{24}H_{20}AsjCHF_2N_2O_5S_2$ (606.5)	Ber.	49.51	3.49	6.27	4.65	--	10.57	12.35	--	--	--
		Gef.	49.7	3.8	6.3	4.7	--	10.9	13.1	--	--	--
$CH_3(C_6H_5)_3P^+$	$C_{19}H_{13}PjCHF_2N_2O_5S_2$ (500.5)	Ber.	47.99	3.83	7.59	5.59	6.19	12.81	--	--	--	--
		Gef.	47.7	3.9	7.8	5.6	6.3	12.9	--	--	--	--
2 $Na^+ \cdot H_2O$	$Na_2jCF_2N_2O_5S_2 \cdot H_2O$ (286.2)	Ber.	4.20	0.73	13.28	9.79	--	22.41	--	--	--	16.07
		Gef.	4.4	0.9	12.9	10.0	--	22.5	--	--	--	16.1
2 K^+	$K_2jCF_2N_2O_5S_2$ (300.4)	Ber.	3.99	--	12.65	9.33	--	21.35	--	--	26.03	--
		Gef.	4.0	--	12.6	9.4	--	21.3	--	--	26.2	--
$Ca^{2+} \cdot 2H_2O$	$Ca_2jCF_2N_2O_5S_2 \cdot 2H_2O$ (298.3)	Ber.	4.03	1.35	12.74	9.31	--	21.49	--	13.44	--	--
		Gef.	4.3	1.1	12.4	9.5	--	21.0	--	13.5	--	--

Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid: In einen evakuierten Nickelautoklaven²¹⁾ mit Membranventil werden 12.5 g **1** (0.1 Mol) und 16.2 g SF_4 (0.15 Mol) unter Kühlung mit flüss. Stickstoff einkondensiert. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und heizt 6 Stdn. auf 100° und 12 Stdn. auf 230°, läßt dann auf Raumtemp. abkühlen und kondensiert i. Vak. die flüchtigen Produkte unter Kühlung mit flüss. Stickstoff aus dem Autoklaven ab. Man belüftet mit trockenem Stickstoff auf Normaldruck und erwärmt die Kondensationsfalle auf Raumtemp. Die flüchtigen Produkte werden in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen. Der Rückstand zeigt Sdp. 106° unter leichter Zers., Ausb. 2.5 g (15%).

Die gasförmigen Produkte werden IR-spektroskopisch als SOF_2 und nicht umgesetztes SF_4 , neben SO_2F_2 und NSF (aus der teilweisen Zersetzung von FSO_2NSF_2) identifiziert.

$F_3NO_2S_2$ (167.0) Ber. F 34.10 N 8.40 Gef. F 34.4 N 8.6

Mol.-Gew. 165 (kryoskop. in Benzol, geschloss. Beckmann-Apparatur)

Dimethylschwefel-fluorsulfurylimid: 12.5 g **1** (0.1 Mol) in 50 ccm CCl_4 werden in einen Rundkolben mit aufgesetztem Kühler und Tropftrichter gegeben. Hinter den Kühler ist eine Kondensationsfalle geschaltet, die in flüss. Luft gekühlt wird. Am Ende der Falle befindet sich ein T-Stück, durch das dauernd Stickstoff gespült wird, um das Eindringen von Feuchtigkeit und CO_2 aus der Luft zu vermeiden. Nun läßt man aus dem Tropftrichter eine Lösung von 7.8 g (0.1 Mol) *Dimethylsulfoxid* in 20 ccm CCl_4 langsam unter starkem Rühren in den Kolben tropfen, wobei unter leichter Erwärmung die Reaktion abläuft. Anschließend erwärmt man noch 3 Stdn. auf 60°. Von den entstandenen 2 Phasen wird die obere klare Phase (CCl_4) verworfen, die untere i. Vak. getrocknet. Ausb. 15 g (94%). Aus Benzol umkristall-

²¹⁾ O. Glemser, H. W. Roesky, K. H. Hellberg und H. U. Werther, Chem. Ber. **99**, 2652 (1966).

sirt, entsteht eine halbkristalline Masse, Schmp. $\sim 50^\circ$. Das abgespaltene CO_2 wird IR-spektroskopisch untersucht. Auswaage an CO_2 4.6 g, theoret. 4.2 g (Mehrgewicht durch Feuchtigkeit an der Falle).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{FNO}_2\text{S}_2$ (159.0) Ber. C 15.10 H 3.80 F 11.90 S 40.30

Gef. C 15.2 H 3.8 F 11.5 S 40.0

Mol.-Gew. 159 (massenspektrometr.)

NMR: $\delta_{\text{H}} = 2.98$ ppm (s), $\delta_{\text{F}} = -59.0$ (s).

IR: 3250 sst, 3050 sst, 2950 st, 1445 br st, 1570 m, 1470 st, 1420 sst, 1360 sst, 1280 sst, 1200 br sst, 1050 sst, 980 sst, 850 m, 768 sst, 710 sst, 590 sst, 570 st, 555 m, 530 st, 515 s, 486/cm st.

Umsetzung von 1 mit Hexamethyldisilazan: 25 g (0.2 Mol) **1** gibt man in einen Rundkolben und läßt unter trockenem Stickstoff 37.2 g (0.2 Mol) Hexamethyldisilazan unter Eiskühlung und Rühren zutropfen. Anschließend wird noch 1 Stde. bei Raumtemp. nachgerührt. Die flüchtigen Produkte werden in eine Falle unter Kühlung mit flüss. Stickstoff bei 2 Torr abkondensiert. Der Rückstand wird anschließend im Kolben langsam auf 95° erhitzt und entweichende Verbindungen ebenfalls aufgefangen. (Vorsicht, starkes Schäumen im Kolben!). Ausb. 30 g leichtflüchtige Bestandteile, davon 5 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, Sdp. 18° , und 13 g (68%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, Sdp. $90-91^\circ$ (Lit.²²); Sdp. 91.0°). Die Trennung erfolgt mit einer Drehbandkolonne von 40 cm Länge.

Läßt man **1** im Molverhältnis 1:1 mit *N,N*-Bis-trimethylsilyl-carbodimid unter Kühlung reagieren, so bildet sich ein 1:1-Addukt.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3\text{SSi}_2$ (311.0) Ber. C 30.90 H 5.80 F 6.10 N 13.50

Gef. C 31.1 H 5.8 F 6.9 N 15.5

IR: 3150 m, 2250 sst, 1760 m, 1715 m, 1670 m, 1520 st, 1460 st, 1420 m, 1380 st, 1320 m, 1255 st, 1190 sst, 1060 s, 960 s, 855 sst, 800 st, 768 st, 737 st, 638 m, 620 m, 595 s, 565 s, 530 m, 475/cm s.

Die Pyrolyse des Adduktes gibt Trimethylsilylfluorid: IR-spektroskopisch nachgewiesen und mit einer Probe verglichen.

Bis-trichlorphosphoranyliden-sulfamid wird nach A. V. Kirsanov¹⁹) hergestellt. Schmp. 33° (Lit.¹⁹): 33°).

$\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (366.8) Ber. C 157.99 N 7.64 P 16.89 S 8.77

Gef. C 157.7 N 7.7 P 16.2 S 9.1

Umsetzung von Bis-trichlorphosphoranyliden-sulfamid mit Fluorsulfonsäure

a) In einem 250-ccm-Zweihalskolben werden zu 36.4 g (0.1 Mol) nicht kristallisiertem öligem $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N})_2\text{SO}_2$ unter starkem Rühren sehr langsam 20 g (0.2 Mol) frisch dest. Fluorsulfonsäure zutropft. Es wird darauf geachtet, daß das Reaktionsgemisch sich nicht über 40° erwärmt. Anschließend wird noch 1 Stde. lang bei Raumtemp. nachgerührt, wobei das Reaktionsgemisch zu einer zähen Schmiere erstarrt. Das gebildete Phosphorylchlorid saugt man i. Vak. ab. Ausb. 24 g (80%).

b) Ein Teil des Reaktionsgutes wird in Wasser gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und durch tropfenweises Versetzen der klaren Lösung mit einer 10proz. Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung ein farbloser Niederschlag ausgefällt. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol erhält man:

Als schwerer lösliche Fraktion $2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^{+}{}^{2-}(\text{FSO}_2\text{N})_2\text{SO}_2$ in farblosen Nadeln mit sehr geringer Ausb., Schmp. 184° .

²²) G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 70, 1222 (1948).

IR: 1592 s, 1489 ms, 1443 st, 1357 sst, 1304 st, 1200 st, 1147 sst, 1110 st, 1096 st, 1072 ms, 1028 s, 999 ms, 805 ms, 755 ms, 721 st, 689 ms, 589 ms, 558 st, 525/cm st.

$C_{48}H_{40}P_2]F_2N_2O_6S_3$ (937.0) Ber. C 61.52 H 4.30 F 4.06 N 2.99 P 6.61 S 10.27
Gef. C 61.5 H 4.1 F 4.1 N 2.7 P 6.4 S 10.5

Als leichter lösliche Fraktion $(C_6H_5)_4P^{+]}-FSO_2NSO_2F$ in farblosen Kristallen vom Schmp. 167°.

IR: 1595 s, 1490 ms, 1448 st, 1390 sst, 1372 st, 1345 ms, 1320 s, 1223 ms, 1182 sst, 1165 ms, 1110 st, 1029 s, 1000 ms, 823 st, 750 st, 722 st, 688 st, 567 st, 525/cm st.

$C_{24}H_{20}P]F_2NO_4S_2$ (519.5) Ber. C 55.48 H 3.89 F 7.31 N 2.66 P 5.96 S 12.31
Gef. C 55.2 H 3.8 F 7.2 N 2.8 P 5.8 S 12.1

c) Ein anderer Teil des Reaktionsgutes der Reaktion a) wird in Wasser gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und tropfenweise mit einer 10proz. *Tetraphenylarsoniumchlorid*-Lösung versetzt. Der gebildete farblose Niederschlag wird aus Methanol/Wasser (10:1) kristallisiert und als $(C_6H_5)_4As^{+]}-FSO_2NSO_2F$ identifiziert.

IR: 1490 ms, 1447 st, 1390 sst, 1371 st, 1341 ms, 1325 s, 1225 st, 1180 sst, 1165 st, 1110 st, 1082 st, 1022 s, 1000 st, 850 s, 825 st, 740 sst, 685 st, 567 st, 475 ms, 460/cm ms.

$C_{24}H_{20}As]F_2NO_4S_2$ (563.5) Ber. C 51.15 H 3.58 As 13.29 F 6.74 N 2.48 S 11.38
Gef. C 50.2 H 3.4 As 13.9 F 7.1 N 2.6 S 11.7

Ein $2(C_6H_5)_4As^{+]}^2 (FSO_2N)_2SO_2$ konnte nicht rein isoliert werden.

d) Zur Isolierung des *Imido-bis-schwefelsäurefluorids* wird ein Teil des Reaktionsgutes der Reaktion a) mit trockenem Benzol extrahiert. Die klare Benzollösung wird dann fraktioniert destilliert, wobei die hochsiedenden Fraktionen noch einmal über eine Drehbandkolonne von 40 cm Länge destilliert werden. Man erhält so einige Milliliter einer Fraktion vom Sdp. 168°. Sdp., IR- und NMR-Spektrum stimmen mit den von *Appel* und *Eisenhauer*²³⁾ sowie *Lustig* et al.²⁴⁾ angegebenen Werten für das Imido-bis-schwefelsäurefluorid voll überein.

²³⁾ R. Appel und G. Eisenhauer, Chem. Ber. 95, 246 (1962).

²⁴⁾ M. Lustig, C. L. Baumgardner, F. A. Johnson und J. K. Ruff, Inorg. Chem. 3, 1165 (1964).
[286/67]