

Alois Haas und Peter Schott

Zur Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, III\*)

## Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ , $\text{CF}_3\text{SN}=\text{S}=\text{NSCF}_3$ , $\text{CF}_3\text{S}-\text{NSF}_2$ und $\text{CF}_3\text{S}-\text{NSO}$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Mai 1968)

Tris(trifluormethylsulenyl)-amin (**1**) konnte erstmals aus  $(\text{CF}_3\text{S})_n\text{NH}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) und stöchiometrischen Mengen  $\text{CF}_3\text{SCl}$  in Anwesenheit von Trimethylamin hergestellt werden. Das Amin besitzt keine Donoreigenschaften und zersetzt sich beim Bestrahlen über  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{SCF}_3$  schließlich zu Stickstoff und  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ . Aus  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NH}_2$  und  $\text{SF}_4$  bzw.  $\text{SOF}_2$  entsteht im Beisein von Natriumfluorid  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NSF}_2$  (**2**) bzw.  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NSO}$  (**3**). Letzteres bildet sich auch aus **2** und dem  $\text{SiO}_2$  des Glases.  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NH}_2$  und **2** kondensieren in Anwesenheit von NaF zu  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SCF}_3$  (**4**), das auch bei der Synthese von **2** als Nebenprodukt gebildet wird. IR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, Massenspektren und teilweise auch UV-Spektren werden angegeben.

Schwefel-Stickstoff-Halogenverbindungen, in denen der Schwefel die Oxydationsstufe  $+2$  aufweist, sind bisher unbekannt. Lediglich die in ihrer Elektronegativität dem Chlor ähnliche  $\text{CF}_3$ -Gruppe vermag den Schwefel in dieser Oxydationsstufe zu stabilisieren.

So kennt man nur sehr wenige  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NX}_2$ -Derivate ( $\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$ ):  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NF}_2$ <sup>1)</sup> war beim Bestrahlen eines Gemisches von  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und  $\text{N}_2\text{F}_4$  erhalten worden, während  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$ <sup>2)</sup> aus  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$  und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  oder durch Bestrahlen eines Gemisches von  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$  entstand. Ferner sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{S}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, -\text{N}(\text{CF}_3)_2$  und  $-\text{SN}(\text{CF}_3)_2$ ) bekannt. Das Sulfenylchlorid wurde aus  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$  und  $\text{SCl}_2$  synthetisiert. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist das Bestrahlen eines Gemisches von  $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ <sup>3)</sup> oder das Erhitzen von  $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$  und Schwefel<sup>4)</sup>. Das Mono- und Disulfan<sup>5)</sup> entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$  und Schwefel. Beschränkt man X nicht auf ein Halogen bzw. auf eine Perfluormethylgruppe, so sind bisher eine Reihe von Verbindungen bekannt geworden, die aber

\*) I. Mitteil.: A. Haas, M. E. Peach und P. Schott, *Angew. Chem.* **77**, 458 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 440 (1965); II. Mitteil.: A. Haas und P. Schott, *Angew. Chem.* **79**, 380 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 370 (1967).

1) E. C. Stump jr. und C. D. Padgett, *Inorg. Chem.* **3**, 610 (1964).

2) H. J. Emeléus und B. W. Tattershall, *J. inorg. nuclear. Chem.* **28**, 1823 (1966).

3) H. J. Emeléus und B. W. Tattershall, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 5892.

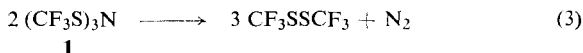
4) E. J. du Pont Nemours & Co (Erf. C. W. Tullock), *Amer. Pat.* 3121112 (1964), *C. A.* **60**, 13143 (1964).

5) J. A. Dresdener, S. N. Tsoukalas und R. D. Dresdener, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 396 (1960).

nur im weiteren Sinne zu diesen beiden Substanzklassen gerechnet werden können. Erwähnenswert sind  $(\text{CF}_3\text{S})_n\text{NH}_{3-n}$ <sup>6)</sup> ( $n = 1, 2$ ), das aus  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und Ammoniak entsteht, und das  $\text{CF}_3\text{SNCO}$ <sup>7)</sup>, hergestellt aus  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $\text{AgOCN}$ , weil sie Schlüsselverbindungen zur Synthese weiterer  $\text{CF}_3\text{SN}$ -Derivate geworden sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Perfluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen darzustellen und deren chemische Eigenschaften zu untersuchen. Es sollte vor allem geprüft werden, ob die  $\text{CF}_3$ -Gruppe in der Lage ist, Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit den Gerüsten  $\text{N}(\text{S}-)_3$ ,  $-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-$ ,  $-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{S}$  und  $-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}-$  zu stabilisieren.

Aus  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  bzw.  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  konnte in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Trimethylamin erstmals das Tris(trifluormethylsulfonyl)amin (**1**) synthetisiert werden.



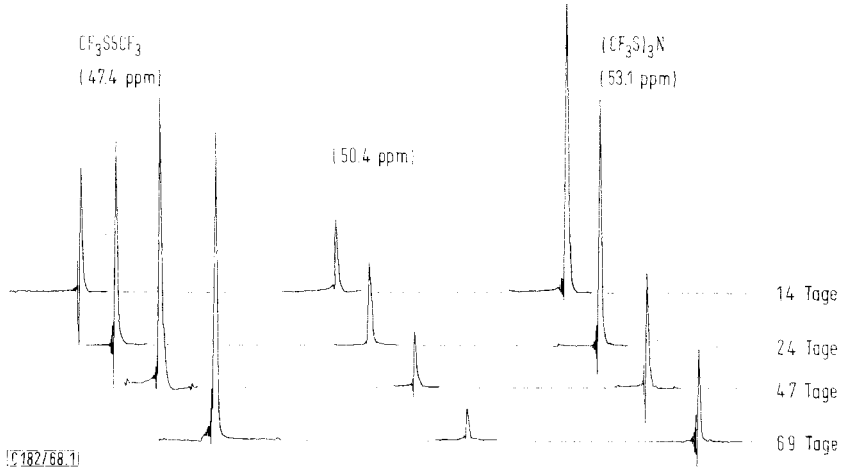
Die wasserklare, etwas ölige Verbindung ist gegen Feuchtigkeit beständig, zersetzt sich aber thermisch schon wenig oberhalb des Siedepunktes nach (3), wobei jedesmal eine Gelbfärbung erscheint, wenn die Substanz bei Normaldruck destilliert oder bei Sonnenlicht aufbewahrt wird. Die Farbe verschwindet wieder, wenn **1** mit wenig Wasser geschüttelt oder feuchte Luft durchgeblasen wird. Der Stoff, der diese gelbe Farbe verursacht, konnte bisher noch nicht isoliert werden. Zu dessen Charakterisierung wurde eine wasserklare Probe von **1** in ein NMR-Röhrchen gefüllt, mit UV-Licht bestrahlt und der Reaktionsablauf durch die Aufnahme von <sup>19</sup>F-NMR-Spektren verfolgt. Die unbestrahlte Probe zeigte nur eine Absorption bei 53.0 ppm. Bestrahlt man die Probe etwa 15 Min., so treten zwei weitere NMR-Absorptionen bei 47.4 und 50.4 ppm auf (gegen  $\text{Cl}_3\text{CF}$  als äußeren Standard), von denen die Bande bei 47.4 ppm auch auf Grund des IR-Spektrums dem  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  zugeordnet werden konnte. Die Integration der Flächen der beiden Absorptionen ergab ein Verhältnis  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  : gelber Verbindung wie 2 : 1.

Registriert man die NMR-Spektren nach 25, 35, 45 und 55 Min. Bestrahlung, so nimmt die Intensität beider Absorptionen zu, das Verhältnis 2 : 1 bleibt jedoch erhalten. Die Konzentration der Ausgangsverbindung nimmt ständig ab. Bestrahlt man die Probe weiter, so steigt die Konzentration an  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  unverhältnismäßig stärker an und erreicht nach 265 Min. ein Verhältnis von 10.5 : 1. Während dieser weiteren Bestrahlungsperiode nimmt die Konzentration der unbekanntes gelben Substanz kontinuierlich ab. Infolge eines starken Druckanstiegs im NMR-Röhrchen erfolgt sehr bald Explosion. Übereinstimmende Ergebnisse erzielt man auch, wenn eine Probe dem Sonnenlicht ausgesetzt und der Reaktionsablauf <sup>19</sup>F-NMR-spektro-

<sup>6)</sup> H. J. Emeléus und S. N. Nabi, J. chem. Soc. [London] 1960, 1103.

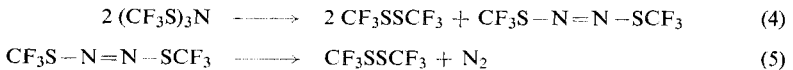
<sup>7)</sup> H. J. Emeléus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] 1963, 1272.

metrisch verfolgt wird. Allerdings sind hierbei wesentlich längere Bestrahlungszeiten nötig. Abbild. 1 zeigt die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren einer Probe nach 14-, 24-, 47- und 69-tägiger Bestrahlung. Das 2:1-Verhältnis bleibt noch nach 24 Tagen erhalten. Auch hier erfolgt bei weiterer Bestrahlung Explosion.



Abbild. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopische Verfolgung der Photolyse von  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  (**1**): Bestrahlung einer Probe von **1** mit Sonnenlicht

Diese Ergebnisse können nur so gedeutet werden, daß sich **1** zunächst zu  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und einer unbekanntem Verbindung zersetzt, die bei weiterem Bestrahlen ebenfalls zerfällt. Bis zu einer bestimmten Konzentration entsteht doppelt so viel  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  wie unbekanntem Substanz. Diesem Befund wird die Gleichung (4) gerecht:



Der Zersetzungsmechanismus nach (5) wird durch die erhebliche Intensitätszunahme der  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ -Linie bei 47.4 ppm und den Druckanstieg des freiwerdenden Stickstoffs, der schließlich zur Explosion des NMR-Röhrchens führt, gestützt. Im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen stehen auch die UV-spektroskopischen Untersuchungen:

Wie aus Abbild. 2 hervorgeht, absorbiert das reine  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  bei 233.5  $\text{m}\mu$ . Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 Min. erscheint eine zusätzliche Bande bei 304  $\text{m}\mu$ , die zunächst an Intensität zunimmt und nach 25–30 Min. Bestrahlungszeit ihr Maximum erreicht. Bestrahlt man weiter, so nimmt die Intensität wieder ab, so daß die UV-absorptionsspektroskopischen Untersuchungen ebenfalls durch die Gleichungen (4) und (5) interpretiert werden können.

Obwohl **1** ein freies Elektronenpaar am Stickstoff besitzt, verhält es sich nicht wie eine Lewis-Base: Selbst bei  $-80^\circ$  erfolgt mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  keine Adduktbildung. Messungen in n-Hexan ergaben ein Dipolmoment von 0.02 Debye. Dieser niedrige

Wert erklärt das Verhalten von **1**. Es ist dem des pyramidal gebauten  $\text{NF}_3$  ähnlich, das ein Dipolmoment von 0.2 Debye aufweist und ebenfalls mit Lewis-Säuren nicht reagiert.

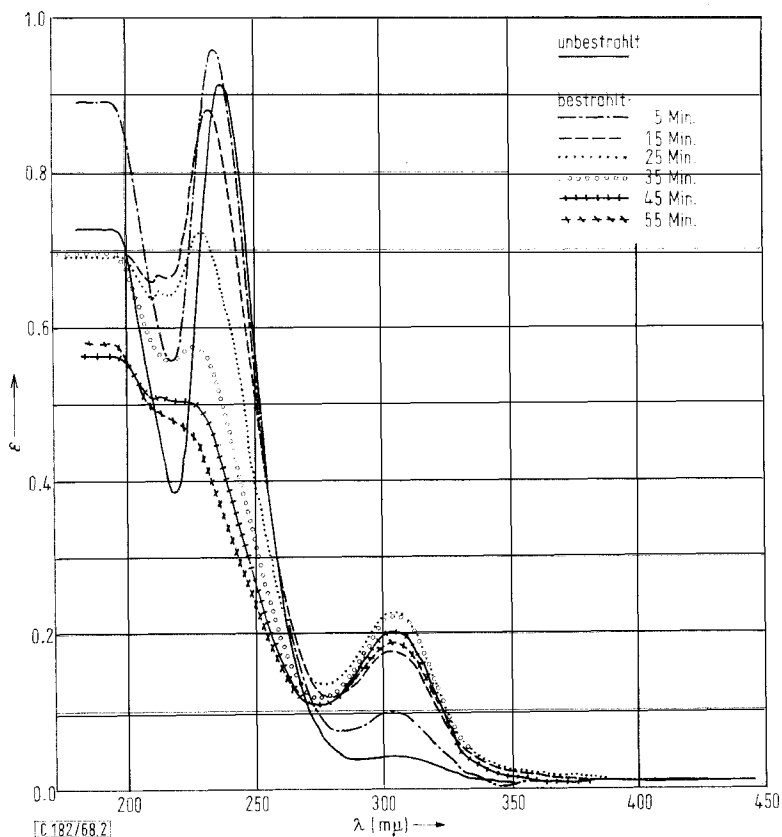
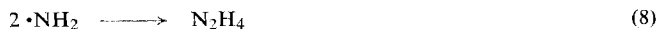


Abbildung 2. UV-Spektroskopische Verfolgung der Photolyse von  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  (**1**). Probe in der Küvette bestrahlt mit UV-Lampe PL 368,  $\lambda_{\text{max}}$  253.7  $\mu\text{m}$ , Abstand 5 cm. 7.343 mg **1** in 50 ccm Cyclohexan bei 22°

Auch  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  ist gegen UV-Licht unbeständig. Bestrahlt man eine Probe, so können danach  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und Hydrazoniumfluorid nachgewiesen werden. Vermutlich ist der Primärschritt dieser Photolyse die homolytische Spaltung gemäß (6).

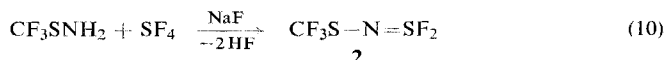


Aus  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und Ammoniak, das vermutlich durch Hydrazinzerfall gebildet wird, entstehen dann nach (9) Ammoniumthiocyanat und -fluorid.

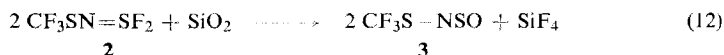
<sup>8)</sup> A. Haas, M. E. Peach und P. Schott, *Angew. Chem.* 77, 458 (1965); M. E. Peach, *Canad. J. Chem.* 45, 429 (1967).

Bei einem  $\text{NH}_3$ -Mangel, wie er in dieser Reaktion auftritt, entsteht anstelle von Ammoniumfluorid Fluorwasserstoff, der mit  $\text{N}_2\text{H}_4$  zu Hydrazoniumfluorid weiterreagiert. Vermutlich zersetzt  $\text{N}_2\text{H}_4$  das  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  auch direkt unter Bildung der genannten Stoffe.

Trifluormethansulfenamid ist ein gutes Ausgangsprodukt zur Herstellung weiterer perfluorierter  $\text{CF}_3\text{SN}$ -Verbindungen, da Amine mit  $\text{SF}_4$  zu Iminoschwefeldifluoriden<sup>9)</sup> kondensieren. So entsteht Trifluormethylsulfenyl-iminoschwefeldifluorid (**2**) aus  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $\text{SF}_4$  in Anwesenheit von Alkalimetallfluorid als HF-Fänger gemäß (10). Da Isocyanate und Cyanide<sup>10)</sup>, mit  $\text{SF}_4$  umgesetzt, ebenfalls Iminoschwefeldifluoride liefern, kann **2** auch aus  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  und  $\text{SF}_4$  erhalten werden (11).



Da aber Reaktion (11) nur bei Temperaturen oberhalb etwa  $130^\circ$  abläuft, sind die Ausbeuten von **2** hiernach geringer, so daß die Kondensation nach (10) die beste Methode zur Herstellung von **2** bleibt. Die hellgelbe Flüssigkeit **2** ist außerordentlich empfindlich und beginnt sich schon oberhalb  $0^\circ$ , unter Ausscheidung einer gelben Festsubstanz, in unübersichtlicher Reaktion zu zersetzen. Eine Identifizierung des festen Zersetzungsproduktes war ebenfalls nicht möglich. Schmilzt man **2** in ein Bombenrohr aus Glas ein, so reagiert es bei  $20^\circ$  langsam mit dem  $\text{SiO}_2$  des Glases zu  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NSO}$  und  $\text{SiF}_4$  nach (12):



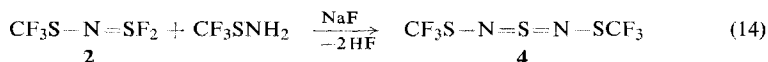
Diese Methode eignet sich nicht zur präparativen Herstellung von **3**, da die Reaktion nur unvollständig abläuft und da die in Nebenreaktionen entstehenden Produkte **3** stark verunreinigen.

Eleganter erhält man das *N*-Sulfinyl-trifluormethansulfenamid in Analogie zur Darstellung von **2** aus  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $\text{SOF}_2$  gemäß (13).



Das erstmals hergestellte **3** ist eine niedrigsiedende, farblose Flüssigkeit, die sich schon bei  $20^\circ$  recht schnell unter Abscheidung einer gelben Festsubstanz, die nicht näher untersucht wurde, zersetzt. Unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten läßt sich mit Sicherheit nur  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  nachweisen.

Bei der Reaktion (10) entsteht stets eine zweite, schwerer flüchtige Verbindung, die als  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SCF}_3$  (**4**) identifiziert werden konnte. Sie läßt sich gezielt aus stöchiometrischen Mengen **2** und  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  herstellen.



<sup>9)</sup> R. Cramer, J. org. Chemistry **26**, 3476 (1961); B. Cohen und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. **75**, 207 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 151 (1963); J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1780.

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

**4** ist die erste wohldefinierte perfluorierte Verbindung mit einer Schwefel-Stickstoff-Kette dieser Länge. Es ist eine hellrote Flüssigkeit, die thermisch sehr stabil ist und sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren läßt. Mit Wasser, in dem sie unlöslich ist, läßt sie sich lange Zeit ohne Hydrolyse erhitzen. Chlorwasserstoff zersetzt **4** nach (15). Die Zersetzungsprodukte ließen sich IR-spektroskopisch nachweisen.

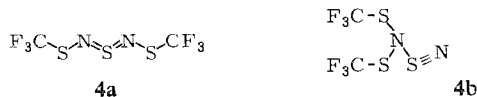
### Diskussion der IR- und $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren

IR-, Raman- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **1** werden im Hinblick auf die Konstitution ausführlich in einer späteren Arbeit diskutiert.

Iminoschwefeldifluoride sind bereits recht weitgehend spektroskopisch untersucht worden. Als charakteristische Schwingungen dieser Gruppe treten  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ <sup>10)</sup>,  $\nu_{\text{as}}\text{SF}_2$  und  $\nu_{\text{s}}\text{SF}_2$ <sup>11)</sup> in den Bereichen 1411–1204, 858–717 und 737–655/cm auf. **2** zeigt  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  bei 1287/cm zwar in der gleichen Größenordnung, doch niedriger als bei den meisten Iminoschwefeldifluoriden. Für diese starke Verschiebung zu niedrigerer Wellenzahl ist vermutlich eine Erhöhung der Masse des dem Stickstoff benachbarten Atoms und eine Kopplung von  $\text{S}=\text{N}$  im System  $\text{S}-\text{N}=\text{S}$  verantwortlich. Noch stärker ausgeprägt scheint dieser Effekt beim  $\text{ClN}=\text{SF}_2$ <sup>12)</sup> mit  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  bei 1204/cm. Die starken Banden bei 736 und 665/cm können mit Sicherheit der asymmetrischen und der symmetrischen  $\text{S}-\text{F}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden.

Die *N*-Sulfinylamino-Gruppe<sup>13)</sup> zeigt charakteristische Schwingungen für  $\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{S}=\text{O}$  im Bereich 1238–1300 bzw. für  $\nu_{\text{s}}\text{N}=\text{S}=\text{O}$  im Bereich 1120–1179/cm. Für **3** treten diese Banden bei 1129 bzw. 1025/cm auf, die Bande bei 1095/cm muß nach den vorliegenden Erfahrungen einer  $\text{C}-\text{F}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden<sup>14)</sup>.

Für das Bis(trifluormethylsulfonylimino)-sulfan (**4**) können die Strukturen **4a** und **b** diskutiert werden.



Nach dem IR-Spektrum ist **4a** die wahrscheinlichere Anordnung, da keine  $\text{S}=\text{N}$ -Schwingung auftritt. Struktur **4a** wird auch durch die Vermessung der  $^{13}\text{C}-\text{F}$ -Satelliten bestätigt. Man beobachtet nämlich neben dem Hauptpeak nur zwei  $^{13}\text{C}-\text{F}$ -Satelliten in Form eines Dubletts. Struktur **4b** müßte aber, wie Untersuchungen am  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -System \*) zeigten, infolge  $\text{F}-\text{F}$ -Kopplung zwei Quadrupletts aufweisen.

Für die versuchsweise Zuordnung der beobachteten IR-Absorptionen ist es zweckmäßig, zunächst die bekannten Gruppenfrequenzen des  $\text{CF}_3\text{S}$ -Restes von der Gesamtzahl der Banden abzuziehen. Die verbleibenden Schwingungen sollten sich dann unter Zuhilfenahme der Zuordnungen für das  $\text{SO}_2$  für das verbleibende Skelett besser klassifizieren lassen. Schreibt man die Absorptionen bei 1100–1200  $\nu_{\text{C}-\text{F}}$ , 760  $\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$ ,

\*) Siehe  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren, S. 3413.

11) A. F. Clifford und C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. **4**, 517 (1965).

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

13) A. J. Banister, L. F. Moore und J. S. Padley, Spectrochim. Acta **23A**, 2705 (1967).

14) S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

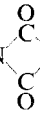
550  $\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$  und 455–465/cm  $\nu\text{C}=\text{S}$  zu<sup>14,15)</sup>, dann bleiben für das  $-\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Skelett nur noch die Banden bei 940, 651 und 503/cm übrig. Diese sind dann  $\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{S}=\text{N}$ ,  $\nu_s\text{N}=\text{S}=\text{N}$  und  $\delta\text{N}=\text{S}=\text{N}$  zuzuordnen. Im  $\text{SO}_2$  liegen die entsprechenden Banden bei 1362, 1151 und 518/cm<sup>16)</sup>.

Die Banden des  $\text{SN}_2$ -Systems sind gegenüber denen von  $\text{CH}_3\text{N}=\text{S}=\text{NCH}_3$ <sup>9)</sup> und  $\text{SO}_2$  sehr stark zu niedriger Wellenzahl verschoben. Vermutlich handelt es sich im Spektrum von **4** um keine reinen Schwingungen einer  $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung, sondern um Pulsationen des gesamten  $\text{S}=\text{N}=\text{S}=\text{N}=\text{S}$ -Systems, in dem infolge des hohen Massenunterschiedes zwischen Schwefel und Stickstoff hauptsächlich der Stickstoff schwingt. Ferner ist anzunehmen, daß das die Doppelbindungen hervorruhende  $\pi$ -Elektronensystem sich auf das gesamte Skelett verteilt und eine Erniedrigung der Bindungsordnung von 2 auf 1.5 bewirkt. Die bei 940/cm beobachtete asymm.  $\text{S}-\text{N}$ -Valenzschwingung liegt in **4** höher als die für  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$  gefundene entartete  $\nu\text{S}-\text{N}$  und niedriger als  $\nu\text{S}=\text{N}$  im  $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}=\text{SF}_2$  (**2**).

### <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

Das Fluoresonanzspektrum der Amine  $(\text{CF}_3)_n\text{NH}_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) besteht aus einem scharfen Peak, der bei  $55 \pm 3$  ppm (bezogen auf  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) erscheint. Zusätzlich werden, infolge der Anwesenheit von  $^{13}\text{CF}_3$ -Gruppen, schwache Satelliten beobachtet, die für  $n \neq 1$  infolge F-F-Kopplung aufgespalten sind. Für  $n = 1$  erhält man für  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  zwei  $^{13}\text{CF}_3$ -Satelliten in Form eines Dubletts, das durch den Kernspin von  $^{13}\text{C}$  verursacht wird. Für  $n = 2$  bzw. 3 treten im  $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$  bzw.  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$  neben der Hauptbande ebenfalls zwei  $^{13}\text{CF}_3$ -Satelliten auf, die aber infolge F-F-Kopplung der benachbarten  $\text{CF}_3\text{S}$ -Reste erwartungsgemäß zu einem Quadruplett bzw. Septett aufgespalten sind. Diese Aufspaltung ist nicht auf das sek. und tert. Amin beschränkt, sondern tritt auch in allen anderen Verbindungen mit zwei oder mehreren  $\text{CF}_3\text{S}$ -Resten an einem Atom auf, wie Untersuchungen an  $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{NCO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{CClS}$  ergeben haben.

Dies allgemein zu beobachtende Kriterium kann für Strukturuntersuchungen und Identifizierungen von Verbindungen mit herangezogen werden, zumal, wie bereits von Harris<sup>17)</sup> gezeigt wurde, die  $^{13}\text{C}$ -F-Kopplungskonstante für ein gegebenes Nachbaratom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe nahezu konstant ist. Mit Hilfe der Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten lassen sich z.B. die Strukturen für die beiden Dimeren von  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  und für die isomeren  $\text{CF}_3\text{S}$ -disubstituierten Harnstoffe bestimmen.  $(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{NCO}$  und

$(\text{CF}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$  weisen je zwei Quadrupletts auf, während  $\text{CF}_3\text{SN}$    $\text{N}-\text{SCF}_3$

und  $\text{CF}_3\text{S}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SCF}_3$  nur unaufgespaltene Dubletts zeigen.

In Tab. 1 sind die gemessenen Werte aufgeführt. Ferner sind auch noch F-H-Kopplungskonstanten und die Protonenresonanz des prim. und sek.amins in Tab. 2


<sup>15)</sup> A. Haas, Chem. Ber. **97**, 2189 (1964).

<sup>16)</sup> H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 48, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1966.

<sup>17)</sup> R. K. Harris, J. physic. Chem. **66**, 768 (1962).

angegeben. Im  $(\text{CF}_3\text{S})_3^{15}\text{N}$  sind alle beobachteten Banden infolge des Kernspins  $1/2$  von  $^{15}\text{N}$  nochmals aufgespalten. Die Kopplungskonstante  $J^{15}\text{N-F}$  konnte zu 0,7 Hz ermittelt werden.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebungen für  $\text{CF}_3\text{S}$ -Verbindungen (Innerer Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

Verbindung	Konz. [%]	$\delta$ [ppm]	$\text{C}^{13}$ -Satelliten	$J^{13}\text{C-F}$ [Hz]	$J_{\text{F-F}}$ [Hz]	$\delta(^{13}\text{C-F})$ [ppm]
$\text{CF}_3\text{SNH}_2$ *)	50 10	57,7 <sup>a)</sup> 58,0	Dublett —	315 —	— —	0,135 —
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ *)	80–90 10–20	55,8 <sup>a)</sup> 55,7	2 Quadrupletts —	316 —	1 —	0,143 —
$(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ (1) *)	80–90 10–20	53,0 52,8	2 Septetts —	319 —	3,4 —	0,138 —
$(\text{CF}_3\text{S})_3^{15}\text{N}$	90	53,0 <sup>b)</sup>	2 Septetts	307	3,3	0,237
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}-\text{CO}-\text{NCO}$	100	52,7 <sup>c)</sup>	2 Quadrupletts	307	1,5	0,06
	100	51,4 <sup>c, d)</sup>	Dublett	314	—	0,13
$\text{CF}_3\text{S}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SCF}_3$	gesätt. i. $\text{CH}_3\text{OH}$	54,43 <sup>c)</sup>	Dublett	307	—	0,21
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	100	52,8 <sup>c)</sup>	2 Quadrupletts	308	1,7	0

\*) Siehe Tab. 2.

<sup>a)</sup> In Wirklichkeit unaufgelöste Multipletts, verursacht durch H-F-Kopplung.  $J_{\text{H-F}}$  wurde mit Hilfe der „wigglebeat“-Methode ermittelt.  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$ -Quadruplett  $J_{\text{H-F}}=0,32$  Hz,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ -Dublett  $J_{\text{H-F}}=0,60$  Hz.

<sup>b)</sup> Alle beobachteten Signale sind infolge des Kernspins  $1/2$  von  $^{15}\text{N}$  aufgespalten;  $J^{15}\text{N-F} = 0,7$  Hz.

<sup>c)</sup> Gegen äußeren Standard ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) gemessen.

<sup>d)</sup> Bei ca. 70° aufgenommen.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebung für  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  (Innerer Standard:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )

Verbindung	Chem. Verschiebung [ppm]	Linienbreite [Hz]
$\text{CF}_3\text{SNH}_2$ *)	5,47	26
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ *)	7,05	58

\*) Für die Aufnahmen der Spektren danken wir Herrn Dr. A. J. Downs von der Universität Oxford/England. Sie sind mit einem AEL RS 2-Spektrometer (60 MHz) unter Verwendung der „sample spinning technique“ aufgenommen worden.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{CF}_3\text{SNSO}$  (3) und  $\text{CF}_3\text{SNSF}_2$  (2) weisen nur eine einzige Absorptionslinie für die  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppe bei 51,5 bzw. 51,9 ppm auf. Die chemische Verschiebung der  $\text{SF}_2$ -Gruppe von 2 liegt bei  $-59,8$  ppm und stimmt recht gut mit anderen in der Literatur<sup>9,10</sup>) für diesen Rest gefundenen Werten überein. Eine N-F-Kopplung ist nicht festgestellt worden, der Stickstoff bewirkt lediglich eine Verbreiterung des  $\text{SF}_2$ -Singulett.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. O. Glemser danken wir herzlich für seine Unterstützung, Herrn Prof. Dr. W. Zeil, Karlsruhe, für die Messung des Dipolmoments.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Förderung, den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien sehr zu Dank verpflichtet.



## Beschreibung der Versuche

Infrarotspektren der flüssigen Substanzen wurden als Kapillarschichten zwischen KBr-Platten oder gasförmig in einer 10 cm langen Gasküvette mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind mit Hilfe eines Varian A 60 Spektrometers registriert worden. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen bei  $30^\circ$  an etwa 50proz. Lösungen der reinen Substanzen in Trichlorfluormethan. Die chemischen Verschiebungen, angegeben in ppm ( $\text{Cl}_3\text{CF}$  als innerer Standard), werden in Tab. 1 aufgeführt.

UV-Spektren wurden mit einem Cary 14<sup>\*)</sup>, Massenspektren mit einem Atlas-Massenspektrometer Modell CH4 aufgenommen.

*Trifluormethansulfenamid (Trifluormethylsulfenylamin),  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$* : Die von *Emeléus* und *Nabi*<sup>6)</sup> angegebene Reaktion wird zur Synthese präparativer Mengen a) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-80^\circ$ , b) im Autoklaven bei Raumtemp. durchgeführt.

a) In einen mit ca. 50 ccm flüssigem *Ammoniak* gefüllten 100-ccm-Drehhalskolben, versehen mit Rührer und Rückflußkühler, werden unter Rühren im Laufe von 20 Min. bei  $-80^\circ$  12.3 g (90.4 mMol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  aus einem Bombenrohr, das mit einem Metall-Teflonventil verschlossen ist, so langsam eingeleitet, daß nur mäßiges Sieden eintritt. Ausfallendes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zeigt den spontanen Reaktionsverlauf an. Nachdem alles  $\text{CF}_3\text{SCl}$  eingeleitet ist, rührt man den breiigen Kolbeninhalt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. ohne Kühlung weiter. Durch das langsame Erwärmen destilliert das überschüss.  $\text{NH}_3$  ab und wird in einer mit fl. Luft gekühlten Falle aufgefangen. Das zurückbleibende flüchtige  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  wird vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i. Vak. getrennt und in eine auf  $-180^\circ$  gekühlte Falle destilliert.

Das Rohprodukt wird in einer Stockschen Apparatur durch fraktionierte Kondensation gereinigt, wobei  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  sich in der auf  $-78^\circ$  gekühlten Falle sammelt. Zur Entfernung des restlichen Ammoniaks wird es bei  $20^\circ$  über getrocknetem  $\text{CaCl}_2$  im Dunkeln stehen gelassen und anschließend wieder abdestilliert. Ausb. 50–60%, Sdp.<sub>760</sub>  $46.5^\circ$  (Lit.<sup>6)</sup>:  $46.5^\circ$ . Diese Arbeitsweise gestattet auch einen zehnfachen Ansatz.

b) Höhere Ausbeuten erzielt man, wenn die Reaktion in einem Stahlautoklaven (300 ccm, Fa. Roth, Karlsruhe) durchgeführt wird. Hierzu werden 40 g  $\text{NH}_3$  und 26.5 g (194.4 mMol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  zusammenkondensiert. Über Nacht läßt man den Autoklaven langsam auf Raumtemp. erwärmen und destilliert die flüchtigen Bestandteile anschließend in eine Kühlfalle. Die Reinigung erfolgt wie in a). Ausb. 23.8 g (mit  $\text{NH}_3$  verunreinigt). Das Rohprodukt destilliert man auf 20 g  $\text{CaCl}_2$  sicc. und zieht das  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  nach 2 Tagen wieder ab. Ausb. an  $\text{NH}_3$ -freiem  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  21.7 g (74%).

*Tris(trifluormethylsulfenyl)-amin (I)*: Zu 30.0 g (256.5 mMol)  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  werden 69.5 g (510.0 mMol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und 32.0 g (543 mMol) *Trimethylamin* in ein 300-ccm-Bombenrohr bei  $-180^\circ$  kondensiert. Während des langsamen Erwärmens tritt bei  $-60^\circ$  zunächst Homogenisierung der drei flüssigen Reaktionspartner, dann unter Ausscheidung von Trimethylammoniumchlorid Reaktion ein. Man hält bei  $-60^\circ$ , um eine langsame, kontrollierbare Reaktion zu erhalten. Eine zu rasche Umsetzung bewirkt eine starke Temperaturerhöhung, die Zersetzung des gewünschten Produkts bewirkt. Nach 12 Stdn. werden die flüchtigen Produkte in eine Kühlfalle destilliert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das bei

\*) Herrn Dr. H. Hettler vom Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Göttingen, sind wir für die Aufnahmen der Spektren sehr zu Dank verpflichtet.

99°/754 Torr übergegangene hellgelbe **1** kann durch kurzes Schütteln mit Wasser farblos erhalten werden. Ausb. 57.5 g (71%).

$C_3F_9NS_3$  (317.1) Ber. C 11.35 F 53.91 N 4.41 S 30.33

Gef. C 11.60 F 54.70 N 4.54 S 30.13

Mol.-Gew. 306; 311 (kryoskop. in Benzol und Nitrobenzol)

IR: 1184 (sst), 1165 (sst), 1106 (sst), 846 (st), 839 (st), 756 (st), 564 (s), 540 (s), 475/cm (st).

UV(Cyclohexan (Uvasol-Merck)):  $\lambda_{\max}$  233.5 m $\mu$ ,  $\epsilon$  1920.

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich 0–99° mit Hilfe eines Spiralmannometers aufgenommen:

$T^\circ K$	273.3	280.5	289.1	296.0	306.9	316.4	326.5	340.1	346.3	372.1
Torr	16	22	32	47	77	122	175	282	339	754

Diese Werte werden durch die Gleichung  $\log p = 7.55 - 1740/T$  wiedergegeben. Hieraus läßt sich Sdp.<sub>760</sub> 99.6 extrapolieren. Die Verdampfungswärme errechnet sich zu 7960 cal/Mol. Die Trouton-Konstante beträgt 21.36 cal/Mol.

*Bis(trifluormethylsulfenyl)-amin*: Wie vorstehend bei Umsetzung stöchiometrischer Mengen: Aus 4.5 g (38.4 mMol)  $CF_3SNH_2$ , 5.24 g (38.4 mMol)  $CF_3SCl$  und 2.27 g (38.4 mMol)  $(CH_3)_3N$ , Ausb. 6.2 g (74%)  $(CF_3S)_2NH$ . Sdp. (73°) und IR-Spektrum stimmen mit den Angaben in der Literatur<sup>6)</sup> überein.

#### Trifluormethylsulfenyl-iminoschwefeldifluorid (**2**)

a) *Nach Gleichung (10)*: In einen 200-ccm-V4A-Stahlautoklaven mit eingebautem Thermo- element und Manometer werden 15 g (357.0 mMol) vakuumgetrocknetes NaF eingewogen und 13 g (111.0 mMol)  $CF_3SNH_2$  aufkondensiert. Anschließend wird aufgetaut, damit das NaF vollständig vom  $CF_3SNH_2$  durchtränkt wird und so das während der Reaktion gebildete HF unmittelbar vom NaF gebunden werden kann. Zu diesem Gemisch kondensiert man 19 g (175.9 mMol)  $SF_4$ , stellt den Autoklaven in ein Methanolbad von  $-80^\circ$  und läßt langsam erwärmen. Die Reaktion setzt bereits unterhalb  $0^\circ$  unter erheblicher Wärmeentwicklung ein. Nach 5 Stdn. bei  $20^\circ$  werden die flüchtigen Produkte aus dem Autoklaven i. Vak. in eine Kühlfalle kondensiert. Durch mehrfache Kondensation von Falle zu Falle werden anhaftende Verunreinigungen wie z. B.  $SiF_4$ ,  $SF_4$ ,  $SOF_2$  und  $CF_3SSCF_3$  entfernt. Die sich in einer Quarz- fälle bei  $-70^\circ$  sammelnde Fraktion ist reines  $CF_3SN=SF_2$  (**2**), eine hellgelbe, niedrigsiedende Flüssigkeit, Ausb. 13 g (63%).

$CF_3NS_2$  (185.1) Ber. C 6.48 F 51.30 N 7.57 S 34.61 Gef. C 7.34 F 49.60 N 7.39 S 34.20

IR: 1320 (m), 1287 (st), 1229 (m), 1189 (sst), 1165 (s), 1135 (sst), 1108 (sh), 881 (st), 709 (st), 736 (sst), 670 (st), 665 (sst), 554 (st), 462/cm (m).

In einer Nebenreaktion entsteht  $CF_3S-N=S-N-SCF_3$  (**4**), das wesentlich schwerer flüchtig ist und sich gut abtrennen läßt. Nach fraktionierter Destillation Sdp.<sub>760</sub> 142° Ausb. 3 g (21%).

b) *Aus  $CF_3SNCO$  und  $SF_4$  nach Gleichung (11)*: 8.5 g (59.5 mMol)  $CF_3SNCO$  und 12.5 g (115.7 mMol)  $SF_4$  werden in einem mit fl. Luft gekühlten Autoklaven einkondensiert und 12 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt (bei tieferer Temp. tritt keine Reaktion ein). Anschließend werden die flüchtigen Anteile in eine Quarzfalle destilliert, und durch mehrfache fraktionierte Kondensation wird  $CF_3S-N=SF_2$  (**2**) vom Nebenprodukt  $COF_2$  und den Verunreinigungen  $SF_4$ ,  $SOF_2$ ,  $CF_3SSCF_3$  abgetrennt. Die bei  $-70^\circ$  kondensierte Fraktion besteht aus 2.1 g (19%) **2**.

*N-Sulfinyl-trifluormethansulfenamid (3)*: In einem 200-ccm-Autoklaven werden zu 16 g (381.0 mMol) NaF 11.5 g (98.4 mMol)  $CF_3SNH_2$  kondensiert. Durch kurzfristiges Auftauen

und kräftiges Schütteln werden die Reaktionspartner zunächst gut durchmischt. Dann werden 10 g (116.2 mMol)  $\text{SOF}_2$  aufdestilliert und der Autoklav in einem elektrisch beheizten Rundofen 6 Std. auf etwa  $130^\circ$  gehalten. Die flüchtigen Anteile werden in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle destilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation von Falle zu Falle von den Verunreinigungen  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und  $\text{SOF}_2$  befreit. Die bei  $-70^\circ$  sich sammelnde Fraktion liefert 10.8 g (68%) farbloses  $\text{CF}_3\text{SNSO}$ . Schmp.  $-72^\circ$ .

$\text{CF}_3\text{NOS}_2$  (163.1) Ber. C 7.37 F 35.0 N 8.59 S 39.20 Gef. C 7.43 F 35.5 N 8.32 S 37.54

IR: 1220 (st), 1185 (sst), 1129 (sst), 1095 (st), 1030 (m), 1025 (sst), 767 (st), 688 (st), 553 (m), 455/cm (s).

*Bis(trifluormethylsulfenylimino)-sulfan (4)*: 6.0 g (32.4 mMol)  $\text{CF}_3\text{SN}=\text{SF}_2$  (2) und 4.5 g (38.4 mMol)  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  werden in ein mit 5.0 g (119.0 mMol)  $\text{NaF}$  gefülltes Bombenrohr kondensiert. Es wird abgeschmolzen, langsam aufgetaut und 15 Min. auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das geöffnete Bombenrohr wird auf etwa  $80^\circ$  erwärmt und das Reaktionsgemisch i. Vak. in eine Falle destilliert. Anschließend wird es in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert destilliert: 6.1 g (72%). Hellrote Flüssigkeit, die bei  $142^\circ/760$  Torr siedet und bei  $-58^\circ$  schmilzt.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_3$  (262.2) Ber. C 9.20 N 10.67 S 36.65

Gef. C 9.70 N 10.48 S 37.60 Mol.-Gew. 256 (kryoskop. in Benzol)

IR: 1295 (s), 1171 (sst), 1120 (sh), 1105 (sst), 940 (st), 753 (st), 738 (m), 716 (s), 651 (st), 630 (s), 553 (s), 543 (s), 535 (s), 503 (m), 465/cm (m).

UV(Cyclohexan (Uvasol-Merck)):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 349 m $\mu$  (5062) und 224.5 (4000).

#### Bestrahlung von $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ (1) mit UV-Licht

a)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopische Verfolgung der Reaktion: 2 ccm reines, farbloses  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  werden in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und mehrere Std. mit einer UV-Lampe (Philips HPK Typ 57203B/00 125 Watt, Abstand 5 cm) bestrahlt. In bestimmten Zeitabständen wird die Bestrahlung unterbrochen und ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Gleichzeitig werden die Flächen der Signale der beiden Zersetzungsprodukte integriert, s. Tab. 3.

Tab. 3. Bestrahlung von  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  (1) mit UV-Licht

Bestrahlungszeit (Min.)	Mengenverhältnis	
	$\text{CF}_3\text{SSCF}_3$	unbekannte Subst.
5	—	—
15	2.1	: 1
25	2.0	: 1
35	1.95	: 1
45	2.06	: 1
55	2.13	: 1
85	2.7	: 1
145	3.8	: 1
205	6.9	: 1
265	10.5	: 1

$\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  gibt die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz bei 47.4, die unbekannt Verbindung bei 50.4 ppm (mit  $\text{Cl}_3\text{CF}$  als äußerer Standard). Bestrahlt man eine Probe mit Sonnenlicht, so beobachtet man das gleiche Ergebnis, nur die Bestrahlungszeiten sind wesentlich länger, wie aus Abbild. 1 hervorgeht.

b) *UV-Spektroskopische Verfolgung der Reaktion:* 7.343 mg  $(CF_3S)_3N$  werden in 50 ccm Cyclohexan (Uvasol-Merck) in einer UV-Küvette mit einer UV-Lampe (PL 368,  $\lambda_{\max} = 253.7 \text{ m}\mu$ ; 0.9 Watt, Abstand 5 cm) bestrahlt. In Abständen von 10 Min. wird die Bestrahlung unterbrochen und ein UV-Spektrum der Lösung aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbild. 2 wiedergegeben.

Die *Massenspektren* von **2**, **3** und **4** geben neben dem jeweiligen Molekülpeak noch charakteristische Bruchstücke.

$CF_3SN=SF_2$  (**2**):  $M^+$  ( $m/e = 185$ ),  $CF_3SN=SF^+$  (166),  $CF_3SN^+$  (115),  $CF_3S^+$  (101),  $SNS^+$  (78),  $SN^+$  (46).

$CF_3SNSO$  (**3**):  $M^+$  ( $m/e = 163$ ),  $CF_3SN^+$  (115),  $CF_3S^+$  (101),  $SNS^+$  (78),  $SN^+$  (46).

$(CF_3S-N=)_2S$  (**4**):  $M^+$  ( $m/e = 262$ ),  $CF_3SNSNS^+$  (193),  $CF_3SNS^+$  (147),  $SNSNS^+$  (124),  $CF_3S^+$  (101),  $SNS^+$  (78),  $CF_3^+$  (69),  $SN^+$  (46).

[182/68]