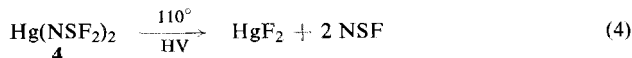


Auf diese Weise gelangt man zu einem Produkt, das bis zu 95% **4** enthält. Aus CHCl_3 kristallisiert es in farblosen, monoklinen Nadeln.

$\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ besitzt bei Raumtemperatur einen geringen NSF-Druck, bei 110° im Hochvakuum wird das Thiazylfluorid schnell und quantitativ abgegeben (4).

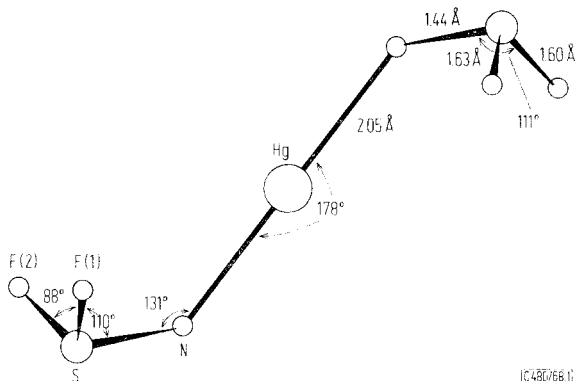


Mit Wasser reagiert **4** stürmisch zu SO_2 , F^- und NH_3 ; bei längerem Stehenlassen in Glasgefäßen färbt sich die Verbindung durch Zersetzungsprodukte des Thiazylfluorids langsam gelblich.

Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt starke Banden, die folgenden Schwingungen versuchsweise zugeordnet werden: bei 1313 (sst) $\nu_{\text{S}=\text{N}}$, 680 (sst) $\nu_{\text{asS}-\text{F}}$, 574 (st) $\nu_{\text{symS}-\text{F}}$, 550/cm (m).

Die Zuordnung der Banden im KBr-Bereich ist, wegen der äußerst tiefen Lage von $\nu_{\text{symS}-\text{F}}$, fraglich. Da die Bande bei 680/cm recht breit ist, können hier auch symmetrische und asymmetrische S—F-Valenzschwingungen zusammenfallen. Eine eindeutige Klärung dieser Frage soll die Aufnahme des Raman-Spektrums erbringen.

$\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe C 2/c mit $a = 10.033 \text{ \AA}$, $b = 10.693 \text{ \AA}$, $c = 6.924 \text{ \AA}$, $\beta = 121.96^\circ$, $Z = 4$ ⁶⁾. Das Molekül (s. Abbild. 1) besitzt C_2 -Symmetrie, die N—Hg—N-Bindung ist mit einem Winkel von $178 \pm 1^\circ$ nahezu linear; der Schwefel besitzt, unter Hinzunahme des freien Elektronenpaares, verzerrt tetraedrische Umgebung. Der Hg—N-Abstand liegt mit 2.05 \AA in der gleichen Größenordnung wie bei den Amidohalogeniden⁷⁾ HgNH_2Cl (2.05 \AA) und HgNH_2Br (2.07 \AA).



Abbild. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel im $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ (**4**)⁶⁾

Der kurze S=N-Abstand (1.44 \AA) entspricht etwa dem im NSF (1.446 \AA)⁸⁾ und deutet, ebenso wie die hohe S=N-Valenzschwingung, auf eine starke Schwefel-Stickstoff-Bindung hin. Aus dem Abstand⁹⁾ läßt sich der Bindungsgrad (in der Definition nach Siebert) zu 2.4 berechnen, nach dem Zweimassenmodell erhält man einen Wert von 2.2.

⁶⁾ B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser und R. Mews, Chem. Commun. **1968**, 1578.

⁷⁾ W. N. Lipscomb, Analytic. Chem. **25**, 737 (1953).

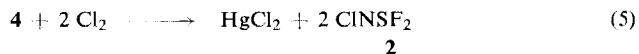
⁸⁾ W. H. Kirchhoff und E. B. Wilson jun., J. Amer. chem. Soc. **85**, 1726 (1963).

⁹⁾ O. Glemser, A. Müller, D. Böhler und B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 184 (1968).

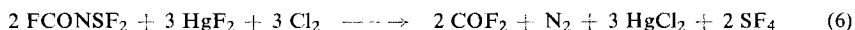
Reaktionen des Quecksilber-bis-schwefeldifluoridimids

a) Mit Chlor

Leitet man bei Raumtemperatur Chlor über das von überschüssigem **1** befreite Quecksilbersalz, so bildet sich in exothermer Reaktion quantitativ *N*-Chlor-schwefeldifluoridimid (**2**).



Die vorherige Isolierung von **4** ist notwendig, denn schüttelt man HgF_2 , FCONSF_2 und Cl_2 bei Raumtemperatur in einer Stahlbombe, so tritt neben der Bildung von **2** in beträchtlichem Maße Spaltung der S=N-Bindung unter Bildung von SF_4 und N_2 ein (6).



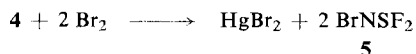
Für **2** erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks die Dampfdruckgleichung $\log p_{\text{mm}} = -1449.3/T + 7.7696$, einen extrapolierten Siedepunkt von 23.3° (experimentell 24.1° ²⁾), eine molare Verdampfungsenthalpie von 6.63 kcal und eine Trouton-Konstante von 22.4 cal/grad.

Die Banden des IR-Spektrums²⁾, aufgenommen im Bereich von 2000 bis 400/cm, ordnen wir versuchsweise den folgenden Schwingungen zu: 1291 (schw.) Komb., 1200 (st) $\nu_{\text{S=N}}$, 752 (sst) $\nu_{\text{as S-F}}$, 692 (sst) $\nu_{\text{sym S-F}}$, 644.5 (m) $\nu_{\text{N-Cl}}$, 548.5 (m) δ_{FSF} , 409.5/cm (m) Def.

2 läßt sich längere Zeit ohne Zersetzung in Glasgefäßen aufbewahren, es ist thermisch bis etwa 100° stabil, sofern der Zerfall nicht katalysiert wird. In Gegenwart von CsF tritt bei mehrstündigem Erhitzen (90 – 100°) in geringem Maße Zersetzung zu SF_5Cl und N_2 ein. Quecksilber reagiert bereits unterhalb von Raumtemperatur unter Abspaltung von NSF und SF_4 .

b) Mit Brom

Mit Brom reagiert **4** bei Raumtemperatur in 70proz. Ausbeute zu *N*-Brom-schwefeldifluoridimid (**5**).



5 erhält man auch direkt durch Schütteln von HgF_2 , FCONSF_2 und Br_2 . Eine Spaltung der N=S-Doppelbindung tritt dabei nicht ein.

5 ist eine schwachgelbe Flüssigkeit, die unterhalb von -70° zu farblosen Kristallen erstarrt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes erhält man die Dampfdruckgleichung $\log p_{\text{mm}} = -1724/T + 8.112$, einen extrapolierten Siedepunkt von 56.5° (experimentell 56° , unter schwacher Zersetzung), eine molare Verdampfungsenthalpie von 8.1 kcal und eine Trouton-Konstante von 24.5 cal/grad.

Als Beweis für die Schwefeldifluoridimid-Struktur von **5** dienen das IR-, NMR- und Massenspektrum.

Das IR-Spektrum¹⁰⁾ zeigt neben der N=S-Valenzschwingung (1215/cm) Banden, die der asymmetrischen und symmetrischen S-F-Valenzschwingung zugeordnet werden können (745 bzw. 687/cm): 1215 (st) $\nu_{S=N}$, 1180 (m) Komb., 745 (sst) $\nu_{as\ S-F}$, 687 (sst) $\nu_{sym\ SF}$, 468/cm (m).

Im NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei -57.6 ppm (CCl_3F als externer Standard).

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion auch Bruchstücke wie NSF_2^+ , SF_2^+ und NBr^+ , die sich nur aus der angenommenen Struktur erklären lassen (sofern keine Rekombination der Bruchstücke eintritt).

5 ist bei Raumtemperatur einigermaßen stabil und kann in Stahlgefäßen längere Zeit ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahrt werden. Mit Glas tritt leicht Reaktion ein unter Bildung von Br_2 , SOF_2 , NSF und SiF_4 , mit Wasser reagiert **5** explosionsartig. Quecksilber zersetzt **5** bereits bei 0° zu NSF , SF_4 und N_2 .

c) Mit Jod

Erhitzt man **4** mit Jod auf 50° , so tritt hauptsächlich Bildung von NSF und JF_5 ein. Außerdem findet man Spuren einer bei Raumtemperatur instabilen Substanz, deren IR-Spektrum wir versuchsweise $JNSF_2$ zuordnen: 1245 (m) Komb., 1235 (st) $\nu_{S=N}$, 735 (sst) $\nu_{as\ SF}$, 675/cm (sst) $\nu_{sym\ SF}$.

Bindungsfragen

Bei Phosphoryl- und Thionylhalogeniden beobachtet man eine lineare Abhängigkeit von $\nu_{P=O}$ ^{11,12)} bzw. $\nu_{S=O}$ ¹³⁾ von der Summe der Elektronegativitäten der Liganden. Die Absorption ν_{X-O} liegt umso höher, je größer die Summe der Elektronegativitäten ist, da hierdurch die $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Überlappung verstärkt wird.

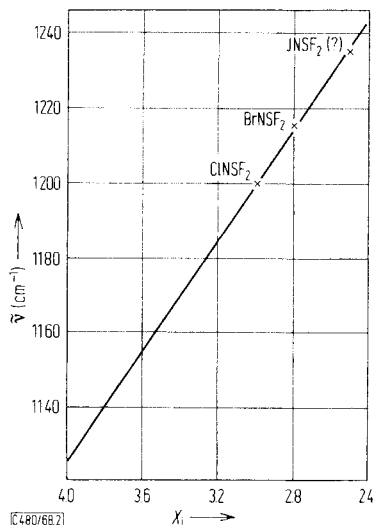
Bei allen bisher bekannten Schwefeldifluoridimiden ist der Bindungsgrad (in der Definition von *Siebert*) der S=N-Doppelbindung größer als 2. Die Bindungsverstärkung wird auch hier durch $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Überlappung erklärt; je elektronegativer der Ligand am Stickstoff ist, desto tiefer sollte $\nu_{S=N}$ liegen. Man würde deshalb auch für die X- NSF_2 -Verbindungen eine lineare Abhängigkeit von $\nu_{S=N}$ von der Elektronegativität des Liganden X erwarten. Wie das Diagramm zeigt (s. Abbild. 2), trifft diese Annahme zu, sofern das oben erwähnte IR-Spektrum richtig gedeutet wurde. $\nu_{S=N}$ für F- $N=SF_2$ wäre bei 1126/cm zu erwarten. Daraus ergibt sich nach dem Zweimassenmodell eine NS-Valenzkraftkonstante $f_{NS} = 7.28$ mdyn/Å und ein Bindungsgrad $N_{NS} = 1.7$. Die geringe Stärke der N=S-Bindung dürfte der Grund dafür sein, daß bisher alle Versuche zur Darstellung dieser Verbindung fehlschlugen. Bei den X- NSF_2 -Verbindungen tritt mit der Stärkung der N-X-Bindung (in der Reihenfolge J, Br, Cl, F) eine Schwächung der N=S-Bindung ein, das Stabilitätsmaximum liegt beim $CINSF_2$.

¹⁰⁾ Als Produkt für die Reaktion des NSF mit Brom in Gegenwart von CsF gibt *Ruff*²⁾ eine bei Raumtemperatur instabile Substanz mit IR-Banden bei 1215 (st), 1179 (schw), 743 (sst) und 685/cm (st) an. Versuchsweise wird diese Verbindung ohne weitere Daten als $BrNSF_2$ formuliert, eine Charakterisierung fand nicht statt.

¹¹⁾ J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum und J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

¹²⁾ A. Müller, E. Niecke und O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 246 (1967).

¹³⁾ R. Mews et al., in Vorbereitung.



Abbild. 2. n_D als Funktion der Elektronegativität der Halogene X in $X-N=SF_2$ -Verbindungen

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

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten Geräten und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A 56/60-Spektrometer, für die Massenspektren ein CH 4-Gerät der Atlas-Werke. Die IR-Spektren wurden in einem Leitz-Gerät O 72 ($Hg(NSF_2)_2$) bzw. in einem Perkin-Elmer Spectrophotometer 125 (*N*-Halogen-schwefeldifluoridimide) vermessen.

N-Fluorformyl-schwefeldifluoridimid (**1**) wurde nach Clifford und Kobayashi³⁾ aus $Si(NCO)_4$ ¹⁴⁾ und SF_4 ¹⁵⁾ dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Reaktion bei Raumtemp. durchzuführen, da unter den von den beiden Autoren angegebenen Bedingungen (123°) **1** mit noch vorhandenem $Si(NCO)_4$ unter Bildung polymerer Produkte reagiert. Bei den von uns gewählten Bedingungen ($1/2$ Mol $Si(NCO)_4$ und 2 Mol SF_4 72 Stdn. bei Raumtemp. in einem 500 cm fassenden Monel-Zylinder geschüttelt) erreicht man Ausbeuten bis zu 95%.

Quecksilber-bis-schwefeldifluoridimid (**4**): 11 g HgF_2 (0.046 Mol) und 35.4 g **1** (0.27 Mol) wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. in einem Glaskolben gerührt. Als flüchtige Produkte kondensierten in einer nachgeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle 6.0 g COF_2 (0.091 Mol) und wenig NSF. Nach Absaugen von überschüss. **1** (20.5 g, 0.156 Mol) bei 0° i. Ölpumpenvak. verblieben im Kolben 17.0 g eines farblosen Festkörpers (ber. 17.1 g). Ausb. 80% (bezogen auf **1**). Je nach Versuchsbedingungen (Dauer, Temperatur, Überschuß an **1**) erhält man Produkte unterschiedlichen Gehalts an $Hg(NSF_2)_2$. Niedrige Temperatur (0°) verlängert die Versuchsdauer, erhöht jedoch die Ausb., da die Abspaltung von NSF verhindert wird.

¹⁴⁾ J. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **62**, 761 (1940).

¹⁵⁾ Bezogen von der Air Products GmbH, Hattingen/Ruhr.

Durch Umkristallisation aus CHCl_3 erhält man geringe Mengen farbloser, monokliner Nadeln. Auf eine Ausbeutebestimmung von umkristallisiertem **4** wurde verzichtet, da beim Erwärmen in Gegenwart des Lösungsmittels in beträchtlichem Maße Zersetzung unter NSF-Abspaltung eintritt.

$\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ (368.9) Ber. F 20.6 Hg 54.4 N 7.59 S 17.4
Gef. F 20.1 Hg 53.7 N 7.7 S 17.4

Die Strukturbestimmung wurde an einem Einkristall mit einem automatischen Hilger-Watts-Diffractometer vorgenommen (nähere Einzelheiten in l. c.⁶⁾).

Thermische Zersetzung von 4: 15.2 g eines 73proz. Produkts wurden in einem Glaskolben i. Hochvak. innerhalb von 2 Stdn. auf 110° erwärmt und bei dieser Temp. noch weitere $2\frac{1}{2}$ Stdn. belassen. Die Fraktionierung der flüchtigen Produkte durch -100° -, -145° - und -196° -Fällen ergab als Inhalt der -145° -Fälle 3.9 g reines NSF, während die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle Spuren COF_2 , SOF_2 , SiF_4 und NSF enthält.

N-Chlor-schwefeldifluorimid (2): Über 76 g rohes $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ (**4**) (80proz.; 0.165 Mol) wurden in einem Glas-U-Rohr innerhalb von 6 Stdn. 44 g Cl_2 (0.63 Mol) bei Raumtemperatur geleitet. In einer nachgeschalteten, auf -80° gekühlten Falle kondensierten 60 g einer durch überschüssiges Chlor gelb gefärbten Flüssigkeit. Durch langsames Erwärmen auf $+8^\circ$ unter Normaldruck wurde die Hauptmenge Cl_2 entfernt, die weitere Reinigung erfolgte durch Hochvakuumdestillation und Schütteln mit Quecksilber bei -20° . Ausb. 81%. Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum und die Molekulargewichtsbestimmung.

CINSF_2 (119.5) Mol.-Gew. Gef. 119.5; 119.6 (Dampfdichte)

N-Brom-schwefeldifluorimid (5)

a) *Aus 4 und Brom:* In einer 150-ccm-Stahlbombe wurden 53 g rohes $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ (59proz., 0.085 Mol) und 27.1 g Br_2 (0.170 Mol) 24 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Bei der Fraktionierung i. Hochvak. verblieben in der -80° -Falle 23 g einer braunroten Flüssigkeit. Nach Schütteln mit Quecksilber bei -30 bis -20° und anschließender Hochvakuumdestillation erhielt man 19.6 g einer schwach gelben Flüssigkeit (70% Ausb.).

b) *Aus HgF_2 , FCONSF_2 (1) und Brom:* 50 g HgF_2 (0.21 Mol), 40 g **1** (0.305 Mol) und 49.5 g Br_2 (0.309 Mol) wurden 40 Stdn. bei Raumtemp. in einer 150-ccm-Stahlbombe geschüttelt. Nach dem Abblasen des entstandenen COF_2 wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 45.9 g (92%, bez. auf **1**).

BrNSF_2 (164.0) Ber. Br 48.7 F 23.2 N 8.53 S 19.55
Gef. Br 48.5 F 22.8 N 8.53 S 19.2
Mol.-Gew. 162.1, 165.6 (Dampfdichte)

Das Massenspektrum zeigt die der Formel entsprechenden Bruchstücke (in Klammern relative Häufigkeit): 32, S^+ (19.1); 46, NS^+ (35.2); 51, SF^+ (0.6); 65, NSF^+ (81.4); 70, SF_2^+ (100); 79, $^{79}\text{Br}^+$ (24.3); 81, $^{81}\text{Br}^+$ (23.9); 84, NSF_2^+ (25.0); 93, N^{79}Br^+ (6.4); 95, N^{81}Br^+ (6.2); 144, $^{79}\text{BrNSF}^+$ (41.2); 146, $^{81}\text{BrNSF}^+$ (41.3); 158, $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ (7.4); 160, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ (15.0); 162, $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ (7.1); 163, $^{79}\text{BrNSF}_2^+$ (50.2); 165, $^{81}\text{BrNSF}_2^+$ (50.4).

Ein völlig bromfreies Spektrum ließ sich nicht erhalten, da durch Wandreaktionen im Einlaßsystem des Massenspektrometers zu einem geringen Teil Zerfall des Produkts eintrat.

Reaktion von 4 mit Jod: Umsetzung wie beim BrNSF_2 unter a) bei 50° . Das versuchsweise mit JNSF_2 bezeichnete Produkt fand sich bei der Fraktionierung i. Hochvak. in der -80° -Falle. Die Identifizierung der Produkte NSF und JF_3 erfolgte durch ihr IR-Spektrum; auf eine quantitative Untersuchung wurde verzichtet.