

Oskar Glemser und Sigmar P. von Halasz

Darstellung und Reaktionen neuer Schwefeldifluoridimide

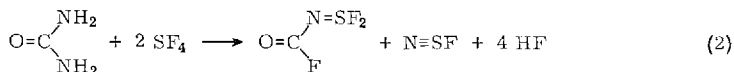
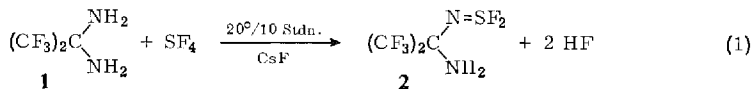
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 14. April 1969)

Bei der Umsetzung von Schwefeltetrafluorid SF_4 mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$ (**3**) entsteht das neue Schwefeldifluorimid $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{SF}_2$ (**4**). Das kürzlich beschriebene $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)\text{NH}_2$ (**2**) setzt sich bei längerem Stehenlassen über CsF bei 20° unter Abspaltung von NSF zu $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NH}_2$ (**5**) um. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (**6**) bildet sich in guten Ausbeuten bei den Reaktionen von SF_4 mit **5** bei 90° bzw. mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ (**7**) bei 20° . Bei 70° reagiert SF_4 mit **2** zum Teil ebenfalls zu **6**, daneben konnten weitere Schwefeldifluoridimide $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)_2$ (**8**) und $(\text{CF}_3)_2(\text{F}_2\text{S}=\text{N})\text{C}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)(\text{CF}_3)_2$ (**9**) isoliert werden. Mit PCl_5 ergibt **2** $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{N}=\text{SCl}_2$ (**10**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefeldifluoridimide^{1,2)} stellten wir jetzt *N*-Hexafluorisopropylidenamino-schwefeldifluorimid $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{SF}_2$ (**4**) dar (Gl. 3). **4** ist die erste Verbindung mit einer $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppierung an einem Stickstoffatom. Bisher sind Schwefeldifluoridimide mit $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppen am Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und an Halogenen bekannt geworden³⁾.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung von *N*-[α -Amino-hexafluorisopropyl]-schwefeldifluorimid (**2**)²⁾ gemäß (1). Bei bisher bekannten Reaktionen⁴⁾ von SF_4 mit Diamino-Verbindungen spalten sich sofort 1 Mol NSF und 4 Mol HF ab gemäß (2).



Eine entsprechende Reaktion läuft bei Verwendung von Sulfamid $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ anstelle von Harnstoff ab.

Die überraschende Stabilität von **2** wird durch die stark elektronegativen CF_3 -Gruppen erklärt, die nur eine geringe Acidität der Protonen in der verbleibenden NH_2 -Gruppe zulassen. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von **2** bestätigen diese Annahme. Als erste Verbindung enthält **2** sowohl eine $\text{N}=\text{SF}_2$ - als auch eine NH_2 -Gruppe. Beide funktionellen Gruppen können auf verschiedene Weise weiterreagieren, vgl. Gl. 4, 8, 10 und 11.

1) O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 191 (1968).

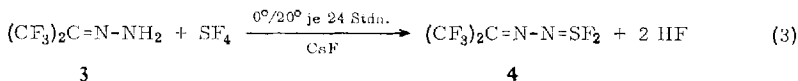
2) O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 393 (1969).

3) O. Glemser, Endeavour **28**, 86 (1969); O. Glemser und U. Biermann, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **5**, 65 (1968).

4) U. Biermann und O. Glemser, Chem. Ber. **100**, 3795 (1967).

1. $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{SF}_2$ (4)

Im Stahlautoklaven reagiert SF_4 mit Hexafluoraceton-hydraxon (3) zu *N*-Hexafluorisopropylidenamino-schwefeldifluorimid (4):



4 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur allmählich zersetzt. Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke (*m/e*): 248 M^+ (0.4%); 229 $(\text{M} - \text{F})^+$ (1.1%); 178 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}^+$ (40.0%); 159 $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)\text{C}=\text{N}-\text{N}^+$ (20.1%); 112 $(\text{CF}_2)_2\text{C}^+$ (1.2%); 93 CF_3CC^+ (4.5%); 81 CF_3C^+ (5.7%); 76 CF_2CN^+ (2.1%); 70 SF_2^+ (38.6%); 69 CF_3^+ (100%); 51 SF^+ (11.7%); 50 CF_2^+ (5.3%); 46 SN^+ (3.7%); 32 S^+ (1.9%); 31 CF^+ (22.3%) und 28 N_2^+ (6.5%). Außerdem tritt 100 CF_2CF_2^+ (60%) als Rekombinationsstück auf.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der reinen Substanz wurde bei $+30^\circ$ relativ zum äußeren Standard CCl_3F gemessen. Es wurden drei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 3 : 3 : 2 für die zwei magnetisch nichtäquivalenten CF_3 -Gruppen und die $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe beobachtet. Auf Grund der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung steht eine CF_3 -Gruppe *trans*, die andere *cis* zur $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe. Die Aufspaltungen der Signale durch Spin-Spin-Kopplung der Fluorkerne sind erster Ordnung:

Tab. 1. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{SF}_2$ (4)

Gruppen	Kopplungskonst. $ J $ in Hz	Chem. Verschiebung δ in ppm	Multiplizität
CF_3 (<i>trans</i>)	6.6	+70.5	Triplets vom Quadruplett
CF_3 (<i>cis</i>)		+66.8	Triplets vom Quadruplett
$\text{N}=\text{SF}_2$	3.8	-31.6	Quadruplets vom Quadruplett

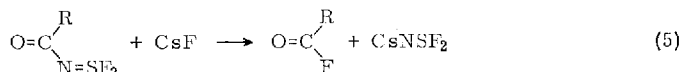
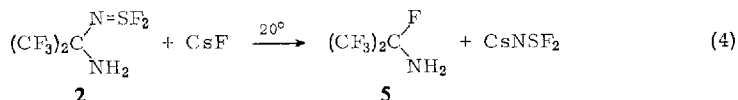
Während die aufgespaltenen Linien für die beiden CF_3 -Gruppen scharf getrennt sind, überlagern sich die Quadrupletts bei der $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe, für die ein Einzelintensitätsverhältnis von 1 : 2 : 4 : 5 : 6 : 6 : 5 : 4 : 2 : 1 beobachtet wird.

Das IR-Spektrum von 4 wurde von der gasförmigen Substanz in einer Nickelkuvette mit AgCl -Fenstern aufgenommen. Die Banden im NaCl -Bereich werden den charakteristischen Schwingungen zugeordnet (cm^{-1}): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1642 (s); $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1364 (st); ν_{CF_3} 1253 (sst), 1231 (st) und 1204 (sst); ν_{CC} 1018 (st); $\nu_{\text{N}-\text{N}(?)}$ 898 (s); $\nu_{\text{SF as}}$ 759 (sst) und $\nu_{\text{SF sym}}$ 706 (st); weitere Deformationsschwingungen bei 729 (m), 675 (s), 590 (m) und 534 (s).

2. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NH}_2$ (5)

Läßt man SF_4 im Autoklaven mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (1) nicht nur 10 Std. (vgl. Gl. 1) sondern mindestens 60 Std. über CsF reagieren, so kann man neben $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)\text{NH}_2$ (2) Heptafluorisopropylamin (5) in 50proz. Ausb. isolieren. Die

Bildung von **5** erfolgt durch NSF-Abspaltung gemäß (4). Dieser Reaktionstyp ist bereits von ähnlichen Umsetzungen bekannt, z. B. mit $R = F^5)$ oder $R = CF_3^2)$ gemäß (5).



Bei der Umsetzung (4) blieb bei diesem Reaktionstyp zum ersten Mal eine NH_2 -Gruppe erhalten. Die Darstellung des Amins **5** wurde bereits von *Middleton* und *Krespan*⁶⁾ durch Anlagerung von HF an $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ versucht, eine Reinigung und Identifizierung gelang jedoch auf diesem Weg nicht.

5 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in reinem Zustand in Glasgefäßen bei Raumtemperatur unzersetzt aufbewahren läßt. Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke (m/e): 185 M^+ (0.2%); 184 $(\text{CF}_3)_2\text{CFNH}^+$ (5.0%); 166 $(\text{CF}_3)_2\text{CNH}_2^+$ (0.8%); 165 $(\text{CF}_3)_2\text{CNH}^+$ (0.7%); 147 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CNH}_2^+$ (1.6%); 146 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CNH}^+$ (5.5%); 97 $\text{CF}_3\text{CNH}_2^+$ (7.1%); 96 CF_3CNH^+ (87.3%); 77 CF_2CNH^+ (5.1%); 76 CF_2CN^+ (1.4%); 69 CF_3^+ (100%); 51 C_3NH^+ (55.5%); 50 CF_2^+ (14.3%); 31 CF^+ (6.0%); 28 CNH_2^+ , N_2^+ (1.1%).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **5** (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt zwei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 6 : 1 für die beiden äquivalenten CF_3 -Gruppen und die CF -Gruppe. Eine H-F-Spin-Spin-Kopplung wird nicht beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum wird relativ zum äußeren Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gemessen.

Tab. 2. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NH}_2$ (**5**)

Gruppen	Kopplungskonst. $ J $ in Hz	Chem. Verschiebung δ in ppm	Multiplizität
CF_3 CF] 4.4	+82.8	Dublett
		+121.9	Septuplett
$\text{NH}_2^{\text{a)}$		-2.88 ^{a)}	Singulett

^{a)} Vergleichsweise liegen auch die chem. Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum für **1** mit -2.38 ppm und für **2** mit -2.68 ppm in der gleichen Größenordnung, die für NH_2 -Verbindungen mit wenig acidem Wasserstoff charakteristisch ist.

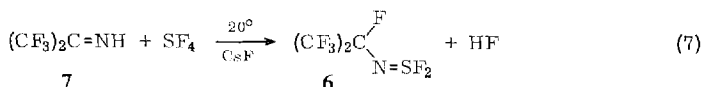
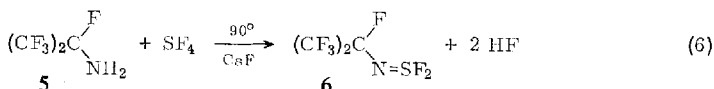
Das IR-Spektrum von **5** (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt im NaCl-Bereich folgende Banden (cm^{-1}): ν_{NH_2} 3488 (s), 3410 (s); δ_{NH_2} 1638 (s), 1388 (m); ν_{CF_3} und ν_{CF} 1256 (sst), 1234 (sh), 1211 (sh) und 1198 (st); ν_{CC} 1033 (m); ν_{CN} 924 (m); δ_{CF} 709 (m) mit Aufspaltung; 595 (m) und 520 (s).

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

⁶⁾ W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **30**, 1398 (1965).

3. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (6)

N-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluorimid (6) ist isomer zum bekannten *N*-Heptafluor-*n*-propyl-schwefeldifluorimid, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N}=\text{SF}_2$ ^{7,8}. 6 kann in ca. 70proz. Ausb. durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NH}_2$ (5) mit SF_4 dargestellt werden gemäß (6). Eine weitere Darstellungsmethode für 6 ist die Anlagerung von SF_4 an $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ (7) unter Abspaltung von HF gemäß (7).



Weiterhin entsteht 6 bei der Umsetzung von SF_4 mit 1 oder 2 im Autoklaven bei 70° in einer Ausb. von 40–50%. Die Bildung von 6 ist bei diesen Bedingungen infolge der Gleichungen (1), (4) und (6) zu erwarten und entspricht dem Gesamtreaktionsverlauf nach Gl. (2). Andererseits kann 6 auch nach den Gleichungen (1), (8) und (9) über andere Zwischenprodukte entstehen (s. u.).

Hinsichtlich der Ausbeute, Ausgangsprodukte und Reaktionstemperatur ist die Darstellung nach Gl. (7) am günstigsten.

6 ist eine farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand bei 20° in Glasgefäßen unzerstört aufbewahrt werden kann. Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke (*m/e*): 253 M^+ (0.03%); 234 $(\text{CF}_3)_2\text{CNSF}_2^+$ (8.5%); 184 $\text{CF}_3\text{CFNSF}_2^+$ (42.4%); 165 $\text{CF}_3\text{CNSF}_2^+$ (2.6%); 146 $\text{CF}_2\text{CNSF}_2^+$ (18.0%); 115 CFNSF_2^+ (4.2%); 100 CF_3CF^+ (6.6%); 96 CNSF_2^+ (2.2%); 77 CNSF^+ (1.7%); 70 SF_2^+ (43.9%); 69 CF_3^+ (100%); 51 SF^+ (21.2%); 50 CF_2^+ (12.7%); 46 SN^+ (24.4%); 32 S^+ (8.5%); 31 CF^+ (13.2%). Außerdem treten Rekombinationsstücke für 134 $\text{CF}_2\text{NSF}_2^+$ (37.6%) und 119 CF_3CF_2^+ (2.1%) auf.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum (Meßbedingungen wie bei 4) zeigt drei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 6:1:2 für die beiden äquivalenten CF_3 -Gruppen, die CF- und die $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe.

Tab. 3. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (6)

Gruppen	Kopplungskonst. $ J $ in Hz	Chem. Verschiebung δ in ppm	Multiplizität
CF_3	4.6 18.5	+82.7	Tripletts vom Dublett
$\text{CF}^{\text{a)}$		3.4	Septupletts vom Triplet
$\text{N}=\text{SF}_2^{\text{b)}$		–58.2	Septupletts vom Dublett

^{a)} Von den 21 erwarteten Linien treten durch Überlagerung nur 15 auf. Das Einzelintensitätsverhältnis im CF-Teil beträgt 1:6:15:20:17:18:31:40:31:18:17:20:15:6:1.

^{b)} Beide Septupletts sind nur schwach aufgelöst.

⁷⁾ R. D. Dresdner, J. S. Johar, J. Merrit und C. S. Patterson, *Inorg. Chem.* **4**, 678 (1965).

⁸⁾ R. D. Dresdner, J. Merrit und J. P. Royal, *Inorg. Chem.* **4**, 1228 (1965).

Das IR-Spektrum von **6** (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt folgende Banden (cm^{-1}): $\nu_{\text{S-N}}$ 1415 (sst); ν_{CF_3} und ν_{CF} 1312 (sst), 1280 (sh), 1258 (sst), 1192 (m) und 1129 (st); ν_{CC} 1047 (m); ν_{CN} 992 (st); δ_{CF} 778 (m) und 730 (m); $\nu_{\text{SF as}}$ 758 (sst); $\nu_{\text{SF sym}}$ 708 (sst); weitere Banden bei 592 (s), 536 (s) und 474 (m).

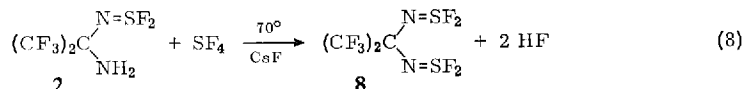
In der Reihe $\text{F}_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2^{9)}$, $(\text{CF}_3)\text{FC}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2^{9)}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (**6**) nehmen wir trotz möglicher Kopplungseffekte einen steigenden S=N-Bindungscharakter an. In Tab. 4 sind die IR-Frequenzen für die S=N- und S-F-Schwingungen der oben genannten Reihe zusammengestellt.

Tab. 4. IR-Daten (cm^{-1}) der Reihe $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$

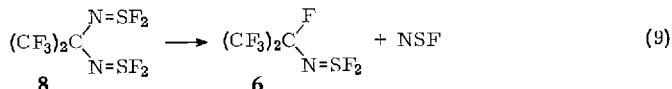
R ¹	R ²	$\nu_{\text{S=N}}$	$\nu_{\text{S-F as}}$	$\nu_{\text{S-F sym}}$	$\Delta\nu_{\text{S-F}}$
F	F	1387	760	714	46
CF ₃	F	1411	758	714	44
CF ₃	CF ₃	1415	758	708	50

4. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)_2$ (**8**)

Läßt man SF_4 im Autoklaven auf **1** bzw. **2** über CsF bei 70° einwirken, entsteht neben **6** (s. o.) auch *N,N'*-Hexafluorisopropyliden-bis-schwefeldifluoridimid (**8**):



8 ist nur in geringen Ausbeuten erhältlich, da es einmal in einer Folgereaktion mit überschüssigem **2** gemäß Gl. (10) (s. u.) weiterreagiert, andererseits leicht unter Abspaltung von NSF zu **6** zerfällt:



8 ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur zersetzlich ist. Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke (*m/e*): 299 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NSF}_2)\text{NSF}^+$ (0.2%); 249 $\text{CF}_3\text{C}(\text{NSF}_2)_2^+$ (78.1%); 234 $(\text{CF}_3)_2\text{CNSF}_2^+$ (32.5%); 215 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CNSF}_2^+$ (1.0%); 158 $\text{CF}_2\text{CCNSF}_2^+$ (5.9%); 146 $\text{CF}_2\text{CNSF}_2^+$ (13.1%); 96 CNSF_2^+ (10.0%); 70 SF_2^+ (68.9%); 69 CF_3^+ (100%); 65 NSF^+ (2.0%); 51 SF^+ (18.2%); 50 CF_2^+ (6.4%); 46 SN^+ (28.6%); 32 S^+ (4.5%); 31 CF^+ (4.9%).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt zwei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 3 : 2 für die beiden jeweils äquivalenten CF_3 - und $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppen.

Tab. 5. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)_2$ (**8**)

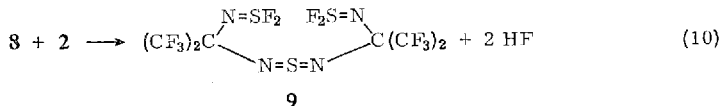
Gruppen	Kopplungskonst. <i>J</i> , in Hz	Chem. Verschiebung δ in ppm	Multiplizität
CF ₃	5.7	+78.9	Quintuplett
N=SF ₂		-62.8	Septuplett

⁹⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, Inorg. Chem. **4**, 1444 (1965).

Die Banden des IR-Spektrums (Meßbedingungen wie bei **4**) werden charakteristischen Schwingungen zugeordnet (cm^{-1}): 1435 (m); $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1388 (st); ν_{CF_3} 1287 (sst), 1252 (sst) und 1219 (sh); ν_{CC} bzw. ν_{CN_2} 1029 (s), 1006 (s) und 978 (st); 768 (s); ν_{SF} 757 (st); $\nu_{\text{SF sym}}$ 694 (st); 593 (s) und 540 (s).

5. $(\text{CF}_3)_2(\text{F}_2\text{S}=\text{N})\text{C}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)(\text{CF}_3)_2$ (**9**)

Bei der Darstellung von **8** (s. o.) entsteht in ca. 30proz. Ausb. das symmetrisch substituierte Schwefeldiimid **9** durch Folgereaktion von **8** mit **2** gemäß



Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke (m/e): 528 M^+ (0.2%); 459 $(\text{M} - \text{CF}_3)^+$ (24.2%); 444 $(\text{M} - \text{NSF}_2)^+$ (1.0%); 390 $(\text{M} - 2\text{CF}_3)^+$ (9.0%); 375 $(\text{M} - \text{NSF}_2 - \text{CF}_3)^+$ (4.5%); 234 $(\text{CF}_3)_2\text{CNSF}_2^+$ (100%); 196 $\text{CF}_3(\text{CF})\text{CNSF}_2^+$ (12.6%); 146 $\text{CF}_2\text{CNSF}_2^+$ (22.1%); 96 CNSF_2^+ (10.0%); 70 SF_2^+ (28.4%); 69 CF_3^+ (95.2%); 51 SF^+ (15.8%); 50 CF_2^+ (3.1%); 46 SN^+ (86.8%); 32 S^+ (10.5%); 31 CF^+ (2.1%).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt zwei Signale im Gesamtintensitätsverhältnis 6 : 2. Eine Spin-Spin-Kopplung der Fluorkerne über die $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppe hinweg wird nicht beobachtet.

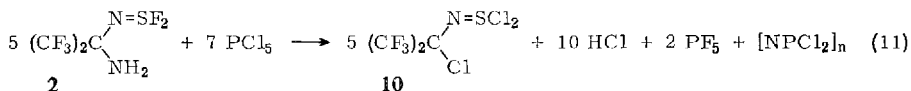
Tab. 6. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2(\text{F}_2\text{S}=\text{N})\text{C}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{N}=\text{SF}_2)(\text{CF}_3)_2$ (**9**)

Gruppen	Kopplungskonst. $ J $ in Hz	Chem. Verschiebung δ in ppm	Multiplizität
CF_3] 6.6	77.5	Triplet
$\text{N}=\text{SF}_2$		-66.2	Septuplett

Das IR-Spektrum – aufgenommen vom kapillaren Film zwischen AgCl -Platten – zeigt folgende Banden (cm^{-1}): $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1405 (sst, breit); ν_{CF_3} 1280 (sh), 1260 (sh) und 1237 (sst); $\nu_{\text{N}=\text{S}=\text{N}}$ 1174 (st); ν_{CC} und ν_{CN_2} 1015 (m), 989 (m), 971 (st); 932 (s); 763 (m); $\nu_{\text{SF as}}$ 732 (sst); $\nu_{\text{SF sym}}$ 660 (sst); Deformationsschwingungen bei 612 (s), 540 (s) und 482 (s).

6. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{N}=\text{SCl}_2$ (**10**)

Bei 0° reagiert PCl_5 mit $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}=\text{SF}_2$ (**2**) unter Wärmeentwicklung zu N -[α -Chlor-hexafluorisopropyl]-schwefeldichloridimid (**10**):



Die Überführung einer $\text{N}=\text{SF}_2$ - in eine $\text{N}=\text{SCl}_2$ -Gruppe durch PCl_5 ist eine bekannte Fluor-Chlor-Austauschreaktion^{10,2)}. Auch der Abbau der NH_2 -Gruppe

¹⁰⁾ H. W. Roesky und R. Mews, Angew. Chem. **80**, 235 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 217 (1968).

mit PCl_5 unter Abspaltung polymerer Verbindungen wie $[\text{NPCl}_2]_n$, $[\text{NPFCl}]_n$ und $[\text{NPF}_2]_n$ wird ebenfalls in der Literatur¹¹⁾ erwähnt. In Reaktionsgleichung (11) werden also beide funktionellen Gruppen von **2** umgesetzt.

10 ist eine farblose, thermisch stabile Flüssigkeit. Das Massenspektrum — ohne Isotopenverhältnisse — zeigt folgende Bruchstücke (m/e): 301 M^+ (0.05%); 266 $(\text{M} - \text{Cl})^+$ (27.2%); 231 $(\text{M} - 2 \text{Cl})^+$ (16.0%); 212 $(\text{M} - 2 \text{Cl} - 1 \text{F})^+$ (10.9%); 196 $(\text{CF}_3)_2\text{CNS}^+$ (29.6%); 162 $\text{CF}_3\text{C}(\text{Cl})\text{NS}^+$ (7.7%) 143 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{NS}^+$ (0.5%); 127 CF_3CNS^+ (5.0%); 108 CF_2CNS^+ (4.5%); 102 SCl_2^+ (6.0%); 93 CF_3CC^+ (1.3%); 76 CF_2CN^+ (7.2%); 69 CF_3^+ und S^{37}Cl^+ (100%); 67 SCl^+ (25.2%); 50 CF_2^+ (10.0%); 46 SN^+ (25.7%); 35 Cl^+ (7.2%); 32 S^+ (14.9%) und 31 CF^+ (9.8%).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Meßbedingungen wie bei **4**) zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta_{\text{CF}_3} = +76.0$ ppm.

Das IR-Spektrum — aufgenommen vom kapillaren Film zwischen AgCl-Platten — zeigt im NaCl-Bereich folgende Banden (cm^{-1}): $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1342 (sst); ν_{CF_3} 1268 (sst), 1218 (sst) und 1174 (st); ν_{CC} und ν_{CN} 969 (st), 951 (st) und 927 (st); ν_{CCl} 750 (m) und 715 (m); δ_{CCl} , ν_{SCl} u. a. 574 (m), 560 (m), 532 (st), 508 (s) und 480 (st).

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

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden — ausgenommen Darstellung von **10** — in einem 200 ccm fassenden V4A-Stahlautoklaven durchgeführt. SF_4 ¹²⁾, CsF ¹³⁾ und $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ ¹⁴⁾ waren handelsübliche Präparate. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ¹⁴⁾ (**1**) stammte zum Teil aus dem Handel, zum Teil ist es wie $(\text{CF}_3)_2\text{CNNH}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{CNH}$ nach Literaturvorschriften⁶⁾ dargestellt worden, ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$.

1. *N*-Hexafluorisopropylidenamino-schwefeldifluoridimid (**4**): Zu 21.0 g (138 mMol) *CsF* und 12.0 g (67 mMol) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NNH}_2$ (**3**) im Autoklaven werden langsam 19.0 g (176 mMol) SF_4 einkondensiert. Das Reaktionsgefäß bleibt anschließend jeweils für 24 Stdn. bei 0 bzw. 20° stehen. Die Reaktionsprodukte werden i. Vak. in einer Quarzfallie aufgefangen, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Bei der frakt. Destillation fallen 12.1 g (49 mMol) **4** als farblose Flüssigkeit an, entspr. 73% Ausb., bez. auf **3**.

Der Schmp. von **4** liegt bei $-78 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck ($-17.0^\circ/8$ Torr; $-9.0^\circ/14$ Torr; $+1.3^\circ/27$ Torr; $+7.0^\circ/38$ Torr) gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{2022}{T} + 8.798$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 9250$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 27.1$ cal/Mol·Grad. Der Sdp._{748} wird aus der Dampfdruckkurve mit $+68.2^\circ$ und experimentell mit $+67.5^\circ$ (unter teilweiser Zers.) bestimmt.

$\text{C}_3\text{F}_8\text{N}_2\text{S}$ (248.1) Ber. C 14.52 F 61.26 N 11.29 S 12.92

Gef. C 14.67 F 61.6 N 11.43 S 12.13

Mol.-Gew. 250 und 251 (nach Regnault)

11) S. Kongpricha und W. C. Preusse, Inorg. Chem. **6**, 1915 (1967).

12) Air Products and Chemicals, Inc., USA.

13) Ozark-Mahoning Co., USA.

14) Peninsular Chem. Research, Inc., USA.

2. Heptafluorisopropylamin (5)

a) *Aus 1*: Zu 18.0 g (99 mMol) $(CF_3)_2C(NH_2)_2$ (**1**) und 40.0 g (263 mMol) *CsF* in einem Autoklaven werden 41.0 g (380 mMol) SF_4 einkondensiert. Anschließend bleibt der Autoklav für 60 Stdn. bei 20° stehen. Die frakt. Destillation i. Vak. ergibt 9.7 g (39 mMol) **2** und 9.4 g (51 mMol) **5**. Die Ausb. an **5** (bez. auf eingesetztes **1**) beträgt ca. 50%.

b) *Aus 2*: 8.2 g (33 mMol) **2** werden im Autoklaven über 14.0 g (92 mMol) *CsF* bei 20° für 60 Stdn. stehengelassen. Neben unumgesetztem **2** erhält man 4.8 g (26 mMol) **5**, Ausb. 79%.

Der Schmp. von **5** wird zu $-94 \pm 1^\circ$ bestimmt. Der Dampfdruck ($-28.0^\circ/19$ Torr; $-14.5^\circ/47$ Torr; $-10.0^\circ/62$ Torr; $-4.0^\circ/88$ Torr) folgt der Gleichung $\log p = -\frac{1821}{T} + 8.712$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8330$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 26.7$ cal/Mol·Grad. Der Sdp.₇₄₂ wird aus der Gleichung mit $+38.6^\circ$ und experimentell mit $+38.5^\circ$ bestimmt.

$C_3H_2F_7N$ (185.0) Ber. C 19.47 F 71.87 H 1.09 N 7.54

Gef. C 19.43 F 72.2 H 1.03 N 7.54

Mol.-Gew. 186 und 188 (nach Regnault)

3. N-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluoridimid (6)

a) *Aus 2*: s. Darstellung von $(CF_3)_2C(NSF_2)_2$ (**8**) unter 4.

b) *Aus 5*: 6.8 g (37 mMol) **5** und 16.0 g (148 mMol) SF_4 werden im Autoklaven mit *CsF* als HF-Fänger umgesetzt. Das Reaktionsgefäß wird für 10 Stdn. auf 90° erwärmt. Bei der anschließenden frakt. Destillation bei Normaldruck werden 6.6 g (26 mMol) **6** als farblose Flüssigkeit isoliert, entspr. 70% Ausb., bez. auf **5**.

c) *Aus 7*: Zu 17.0 g (103 mMol) **7** und 13.1 g (86 mMol) *CsF* im Autoklaven werden 14.0 g (130 mMol) SF_4 einkondensiert. Nach 48stdg. Stehenlassen bei 20° ergibt die Destillation 21.4 g (85 mMol) **6**, entspr. 83proz. Ausb., bez. auf **7**.

Der Schmp. von **6** liegt bei $-115 \pm 2^\circ$. Der Dampfdruck ($-23.0^\circ/18$ Torr; $-17.5^\circ/26$ Torr; $-9.0^\circ/44$ Torr; $+6.7^\circ/109$ Torr) gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1845}{T} + 8.631$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8440$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 26.3$ cal/Mol·Grad. Der Sdp.₇₅₀ wird aus der Gleichung mit $+47.4^\circ$ und experimentell mit $+47.8^\circ$ bestimmt.

C_3F_9NS (253.1) Ber. C 14.24 F 67.56 N 5.55 S 12.67

Gef. C 14.58 F 65.6 N 5.41 S 12.94

Mol.-Gew. 249 und 248 (nach Regnault)

4. N,N'-Hexafluorisopropyliden-bis-schwefeldifluoridimid (**8**): 16.4 g (66 mMol) **2** werden mit 19.0 g (176 mMol) SF_4 im Autoklaven über *CsF* für 20 Stdn. auf 70° erwärmt. Beim frakt. Destillieren i. Vak. erhält man neben unumgesetztem SF_4 folgende Reaktionsprodukte: 6.7 g (26 mMol) **6** (40% Ausb.), 1.9 g (6 mMol) **8** (9%) und 5.8 g (11 mMol) **9** (33%), jeweils bez. auf die eingesetzte Menge **2**. Setzt man anstelle von **2** das Diamin **1** unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein, liegt der Anteil an **8** bei 2–4%. Der Sdp.₅ von **8** liegt bei -21° .

$C_3F_{10}N_2S_2$ (318.2) Ber. C 11.33 F 59.71 N 8.81 S 20.11

Gef. C 11.67 F 57.8 N 8.98 S 20.35

8 zersetzt sich beim Erwärmen über 30–40° schnell. Unter den Zersetzungsprodukten kann IR-spektroskopisch **6** nachgewiesen werden.

5. $(CF_3)_2(F_2S=N)C-N=S=N-C(N=SF_2)(CF_3)_2$ (**9**): Bei der Darstellung von **8** (s. o.) konnte **9** als eine hellrotgefärbte, leichtviskose Flüssigkeit in 33proz. Ausb. isoliert werden. **9** zersetzt sich beim Erhitzen im Glasrohr erst oberhalb von $+110^\circ$ allmählich unter Braunfärbung.

Der Schmp. von **9** liegt bei $-38 \pm 1.5^\circ$. Der Dampfdruck ($+64.3^\circ/4$ Torr; $+72.5^\circ/6$ Torr; $+81.0^\circ/9$ Torr; $+95.5^\circ/17$ Torr) folgt der Gleichung $\log p = -\frac{2506}{T} + 8.028$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 11460$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 23.6$ cal/Mol · Grad. Der Sdp.₇₆₀ kann nur durch Extrapolation der Dampfdruckkurve mit $+213^\circ$ ermittelt werden.

$C_6F_{16}N_4S_3$ (528.3) Ber. C 13.64 F 57.54 N 10.61 S 18.25
 Gef. C 13.83 F 56.5 N 10.64 S 18.46
 Mol.-Gew. 515 (kryoskop. in Benzol)

6. *N*-[*α*-Chlor-hexafluorisopropyl]-schwefeldichloridimid (**10**): In einem 100-ccm-Zweihalsglaskolben — versehen mit Tropftrichter und Rückflußkühler — werden 11.0 g (53 mMol) PCl_5 vorgelegt. Unter äußerer Kühlung auf 0° und Rühren (Magnetstab) werden langsam 9.1 g (36 mMol) **2** zugetropft. Anschließend rührt man noch 12 Std. bei 20° . Die frakt. Destillation ergibt 7.7 g (25 mMol) **10**, entspr. ca. 70% Ausb., bez. auf **2**. Die polymeren Rückstände wurden nicht untersucht.

Der Schmp. von **10** liegt bei $-54 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck ($+38.5^\circ/10$ Torr; $+47.7^\circ/16$ Torr; $+54.2^\circ/22$ Torr; $+68.4^\circ/42$ Torr) gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{2217}{T} + 8.114$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 10140$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 24.0$ cal/Mol · Grad. Der Sdp.₇₄₇ wird bestimmt aus der Gleichung zu $+149.9^\circ$ und experimentell zu $+149 \pm 1^\circ$.

$C_3Cl_3F_6NS$ (302.5) Ber. C 11.91 Cl 35.17 F 37.69 N 4.63 S 10.60
 Gef. C 11.71 Cl 35.02 F 38.2 N 4.85 S 10.83
 Mol.-Gew. 293 (kryoskop. in Benzol)

[147/69]