

Rüdiger Mews und Oskar Glemser

N-Halogen-schwefeldifluoridimide, III *)

Über die Addition von *N*-Chlor- und *N*-Brom-schwefeldifluorimid an Perfluoralkene

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 16. Juli 1969)

Die Bestrahlung von *N*-Chlor-schwefeldifluorimid, ClNSF_2 (**1**), und Tetrafluoräthylen führt zu *N*-[2-Chlor-perfluoräthyl]-schwefeldifluorimid, $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**3**), und zu *N*-[4-Chlor-perfluorbutyl]-schwefeldifluorimid, $\text{ClF}_2\text{C}-[\text{CF}_2]_3-\text{NSF}_2$ (**4**). Die Reaktion von **1** mit Hexafluorpropen ergibt ein Isomerenmisch aus *N*-[2-Chlor-perfluorpropyl]-schwefeldifluorimid, $\text{F}_2\text{C}-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**6**), und *N*-[β -Chlor-perfluorisopropyl]-schwefeldifluorimid $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}(\text{NSF}_2)-\text{CF}_2\text{Cl}$ (**7**). Die thermische Reaktion von Tetrafluoräthylen mit *N*-Brom-schwefeldifluorimid, BrNSF_2 (**8**), liefert *N*-[2-Brom-perfluoräthyl]-schwefeldifluorimid, $\text{BrF}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**9**); bei der Umsetzung von **8** mit Hexafluorpropen erhält man ein Gemisch der **6** und **7** entsprechenden Isomeren **10** und **11**.

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktionen von $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ mit Chlor bzw. Brom¹⁾, wodurch eine Darstellung der entsprechenden *N*-Halogen-schwefeldifluoridimide ClNSF_2 (**1**) und BrNSF_2 (**8**) in präparativem Maßstab möglich ist, so daß nun die chemischen Eigenschaften dieser interessanten Verbindungsklasse untersucht werden können.

Durch Spaltung der Stickstoff-Halogen-Bindung dieser Verbindungen lassen sich gezielt $-\text{NSF}_2$ -Gruppen an ungesättigte Systeme, wie z. B. die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, anlagern. Damit ist ein Weg zur Darstellung von solchen *N*-Alkyl-schwefeldifluoridimiden gegeben, die nach den bisher bekannten Verfahren (Umsetzung von SF_4 mit Nitrilen²⁾, Isocyanaten²⁾, Aminen³⁾, $\text{R}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁴⁾ z. T. nicht darstellbar sind.

Tetrafluoräthylen (**2**) und ClNSF_2 (**1**) reagieren unter Bestrahlung gemäß (1). Daneben entsteht in ungefähr 5proz. Ausbeute das Additionsprodukt aus **1** und zwei Molekülen **2** gemäß (2).

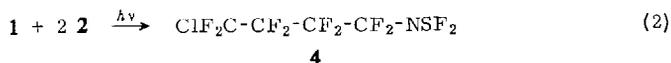
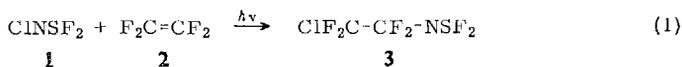
*) II. Mittel.: *N*-Fluorosulphur Difluoride Imide FNSF_2 , O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Commun. **1969**, 914.

1) O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Ber. **102**, 1523 (1969).

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

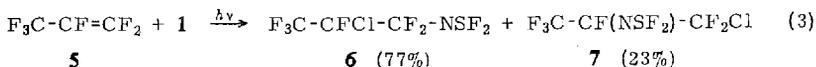
3) B. Cohen und A. G. MacDiarmid, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1780.

4) B. Cohen und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. **75**, 207 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 151 (1963).



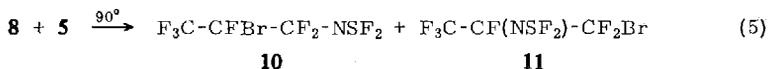
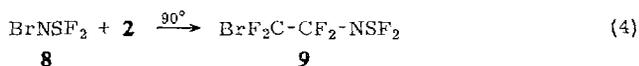
Höhere Polymere beobachtet man bei dieser Reaktion nur in Spuren.

Hexafluorpropen (**5**) ergibt unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren:



Thermisch läßt sich die Stickstoff-Chlor-Bindung nur sehr schwer spalten, beim Erhitzen von **1** und **5** auf 110° tritt neben geringer Zersetzung von **1** kaum Reaktion ein.

Die Stickstoff-Brom-Bindung ist erwartungsgemäß wesentlich schwächer, die Addition von BrNSF₂ (**8**) an **2** und **5** gelingt bereits bei 90°.



Die Gesamtausbeuten bei den letzten beiden Reaktionen betragen nur 40–60%, da unter den Versuchsbedingungen z.T. Zersetzung von **8** eintritt, bevor es zur Addition kommt. Die Ausbeuten bei der *Bestrahlung* von **5** + **8** liegen bei 98% (Isomerenverhältnis **10** : **11** = 77 : 23).

Da bei den Bestrahlungsreaktionen nach Gl. (3) und (5) das gleiche Verhältnis von *n*- zu iso-NSF₂-Verbindung gefunden wird (Reaktion (5) wurde allerdings wegen der Instabilität von BrNSF₂ in flüssiger Phase durchgeführt), ist anzunehmen, daß beide Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Die experimentellen Befunde lassen sich in der Weise deuten, daß nach der homolytischen Spaltung der X–N-Bindung der X–NSF₂-Moleküle eine Addition des ·NSF₂-Radikals an die C=C-Doppelbindung erfolgt. Für einen Angriff des ·NSF₂-Radikals an die Doppelbindung als Primärschritt der Addition spricht auch ein Überwiegen der *n*-Verbindung im Produkt, da ein intermediär gebildetes F₃C– $\dot{\text{C}}\text{F}$ –CF₂–NSF₂ stabiler sein sollte als ein F₃C–CF(NSF₂)– $\dot{\text{C}}\text{F}_2$ -Radikal⁵⁾. Weitere Untersuchungen^{6,7)} sollen eine endgültige Klärung des Mechanismus bringen.

Tab. 1 zeigt einen Überblick über die Zuordnung der IR-Banden, Tab. 2 die NMR-Daten der NSF₂-Gruppe.

⁵⁾ R. E. Banks, Fluorocarbons and their derivatives, S. 32 ff., Oldbourne Press, London 1964.

⁶⁾ R. Mews und O. Glemser, Addition von N-Halogen-schwefeldifluoridimiden an Chloralkene, Inorg. nucl. Chem. Letters, im Druck.

⁷⁾ R. Mews und O. Glemser, Addition von N-Halogen-schwefeldifluoridimiden an asymmetrische Chlor-fluor- und Fluoralkene, in Vorbereitung.

Tab. 1. IR-Banden der dargestellten *N*-substit. Schwefeldifluoridimide (Gasaufnahmen)⁶⁾

Schwefeldifluoridimid		ν_{S-N} (cm ⁻¹)	ν_{symSF} (cm ⁻¹)	ν_{asSF} (cm ⁻¹)
ClF ₂ C—CF ₂ —NSF ₂	(3)	1391	765	711
ClF ₂ C—[CF ₂] ₃ —NSF ₂	(4)	1391	764.5	713
BrF ₂ C—CF ₂ —NSF ₂	(9)	1384	767.5	710
F ₃ C—CFCl—CF ₂ —NSF ₂	(6)	1385	770	711
F ₃ C—CFBr—CF ₂ —NSF ₂	(10)	1383	768	710

Tab. 2. NMR-Daten für die NSF₂-Gruppe der *N*-substit. Schwefeldifluoridimide (in Substanz)

Schwefeldifluoridimid		δ_{SF} (ppm)	$J_{SF-F\alpha}$ (Hz)	$J_{SF-F\beta}$ (Hz)
ClF ₂ C—CF ₂ —NSF ₂	(3)	-53.4	18.5	3.2
BrF ₂ C—CF ₂ —NSF ₂	(9)	-54.4	18.7	3.2
ClF ₂ C—[CF ₂] ₃ —NSF ₂	(4)	-53.9	19.5	
F ₃ C—CFCl—CF ₂ —NSF ₂	(6)	-53.8		
F ₃ C—CFBr—CF ₂ —NSF ₂	(10)	-53.9		

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

Beschreibung der Versuche

Für die Aufnahme der NMR-Spektren in Substanz (CCl₃F äußerer Standard) diente ein Varian A56/60-Spectrometer, für die Massenspektren ein CH₄-Gerät der Atlas-Werke. Die IR-Spektren wurden in 12-cm-Gasküvetten (KBr-Fenster) mit einem Perkin-Elmer Spectrophotometer 125 vermessen (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach, Sch = Schulter).

Die Ausgangsverbindungen CINSF₂ (1) und BrNSF₂ (8) wurden nach dem von uns beschriebenen Verfahren¹⁾, C₂F₄ (2) durch Depolymerisation von Teflon (600°/5 Torr) dargestellt⁸⁾, C₃F₆ (5) von der Fa. Peninsular Chem. Research Inc., Gainesville, Florida, USA, bezogen.

Die Bestrahlungen von CINSF₂ erfolgten in einem 10-l-Pyrexkolben, die von BrNSF₂ in einer 150-ccm-Glasbombe mit einer wassergekühlten Lampe Philips 500 W SPEC D 8 aus 30–50 cm Entfernung. Die Glasbombe wurde während des Bestrahls durch fließendes Leitungswasser gekühlt.

N-[1.1.2.2-Tetrafluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluoridimid, CF₂ClCF₂NSF₂ (3), und *N*-[1.1.2.2.3.3.4.4-Octafluor-4-chlor-butyl]-schwefeldifluoridimid, CF₂Cl—[CF₂]₃—NSF₂ (4): 14.7 g (0.123 Mol) CINSF₂ (1) und 12.3 g (0.123 Mol) Tetrafluoräthylen (2) wurden 4 Stdn. bestrahlt. Die Fraktionierung i. Hochvak. und anschließende Destillation über eine 10-cm-Füllkörperkolonne ergaben 18 g (67%) 3, Sdp. 56–57°.

C₂ClF₆NS (219.5) Ber. C 10.94 Cl 16.15 F 51.9 N 6.35
 Gef. C 10.81 Cl 15.87 F 50.3 N 6.26
 Mol.-Gew. 211, 218 (Dampfdichte)

¹⁹F-NMR: δ_{SF_2} -53.4 ppm; δ_{CF_2} +84.8; δ_{CF_2Cl} +74.9 ($J_{SF_2-CF_2}$ 18.5 Hz, $J_{SF_2-CF_2Cl}$ 3.2, $J_{CF_2-CF_2Cl}$ 3.9).

⁸⁾ E. E. Lewis und M. A. Naylor, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1968 (1947).

IR: 1391 sst $\nu_{S=N}$; 1282 m; 1184 st; 1165 Sch; 1147 st; 1113 schw; 1087 m; 953 st; 917 m; 765 sst $\nu_{sym SF}$; 711 st $\nu_{as SF}$; 620 schw; 485 schw; 455/cm m.

Massenspektrum (in Klammern relative Häufigkeiten): 202/200 M—F (0.6/1.8); 184 M—Cl (6.0); 152/150 CFCINSF₂ (1.1/3.3); 137/135 CF₂CICF₂ (1.2/3.6); 134 CF₂NSF₂ (100); 119 C₂F₅ (0.3); 115 CF₂NSF (1.7); 100 CF₂CF₂ (4.2); 96 CF₂NS (1.4); 87/85 CF₂Cl (5.4/16.2); 76 C₂F₂N (1.4); 70 SF₂ (16.7); 69 CF₃ (17.0); 68/66 CFCI (0.5/1.6); 51 SF (5.1); 50 CF₂ (7.9); 46 NS (29.5); 37/35 Cl (0.3/0.8); 32 S (2.1); 31 CF (9.6).

Der Destillationsrückstand von mehreren Ansätzen wurde gesammelt, die Aufarbeitung ergab **4**, Sdp.₆₅ 44–46°. Die Ausbeuten liegen unter 5%.

C₄ClF₁₀NS (319.4) Ber. C 15.03 Cl 11.10 F 59.45 N 4.38 S 10.03
Gef. C 14.84 Cl 11.20 F 58.9 N 4.25 S 10.02

¹⁹F-NMR (in Klammern relative Intensitäten): $\delta_{SF_2} - 53.9$ ppm (1.0); $\delta_{\alpha CF_2} + 82.4$ (1.01); $\delta_{CF_2Cl} + 69.7$ (1.01); $\delta_{\beta CF_2}/\delta_{\gamma CF_2} + 121.3/+125.3$ (0.99/1.00) ($J_{\alpha CF_2-SF_2} = 19.5$ Hz).

IR: 1391 sst $\nu_{S=N}$; 1317 m; 1287 schw; 1240 Sch; 1212 sst; 1157 st; 1140 Sch; 1111 schw; 1098 schw; 983 m; 910 schw; 895 schw; 847 m; 792 Sch; 764.5 sst $\nu_{sym SF}$; 737 m; 713 st $\nu_{as SF}$; 650 schw; 587 schw; 485 Sch; 450/cm m.

Massenspektrum: 302/300 M—F (1.1/3.3); 282 M—Cl (15.9); 242 M—SF₂ (0.5); 237/235 CF₂Cl—[CF₂]₃ (0.2/0.7); 234 (CF₂)₃NSF₂ (3.3); 196 (CF₂)₃NS (0.8); 184 (CF₂)₂NSF₂ (3.6); 165 (CF₂)₂NSF (2.2); 149/147 CF₂CICFCF (0.4/1.3); 146 (CF₂)₂NS (2.3); 137/135 CF₂CICF₂ (0.5/1.8); 134 CF₂NSF₂ (100); 131 CF₂CF₂CF (2.3); 119 CF₃CF₂ (4.7); 115 CF₂NSF (2.9); 100 CF₂CF₂ (7.4); 96 CF₂NS (0.7); 93 C₃F₃ (1.0); 87/85 CF₂Cl (4.9/14.7); 70 SF₂ (16.8); 69 CF₃ (37.2); 64 CF₂N (3.2); 51 SF (4.0); 50 CF₂ (2.7); 46 NS (18.4); 32 S (1.2); 31 CF (6.4).

N-[1.1.2.3.3.3-Hexafluor-2-chlor-propyl]-schwefeldifluoridimid, CF₃CFCICF₂NSF₂ (**6**), und *N*-[$\alpha,\beta,\beta,\beta,\beta'$ -Hexafluor- β' -chlor-isopropyl]-schwefeldifluoridimid, CF₃CF(NSF₂)CF₂Cl (**7**): 15.0 g (0.1255 Mol) CINSF₂ (**1**) und 23.0 g (0.1535 Mol) Hexafluorpropen (C₃F₆) (**5**) wurden 100 Stdn. bestrahlt. Die Destillation i. Hochvak. ergab 28.0 g C₃F₆·CINSF₂, Sdp. 73–76° (83%, bez. auf eingesetztes **1**). Nach dem NMR-Spektrum bestand das Produkt aus einem Isomerengemisch von **6** (77%) und **7** (23%). Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung wurden mit dem Isomerengemisch durchgeführt. Da die geradkettige Verbindung etwas höher siedet als die Isoverbindung, reichert sich **6** bei der Destillation (50-cm-Drehbandkolonne) in dem schwerer flüchtigen Teil an. Die letzten 3 g des bei der Destillation übergehenden Produkts wurden gesondert aufgefangen (ungefähr 94proz. **6**) und hiervon das IR- und Massenspektrum aufgenommen.

C₃ClF₈NS (269.6) Ber. C 13.4 Cl 13.15 F 56.4 N 5.20 S 11.9
Gef. C 13.9 Cl 12.7 F 55.8 N 5.13 S 12.1
Mol.-Gew. 274, 274 (kryoskop. in Benzol)

¹⁹F-NMR: CF₃CFCICF₂NSF₂ (**6**): $\delta_{SF_2} - 53.8$ ppm (2.0); $\delta_{CF_2}/\delta_{CF_3} \sim +80.3$ (5.2); $\delta_{CF} + 140.4$ (1.0). CF₃CF(NSF₂)CF₂Cl (**7**): $\delta_{SF_2} - 59.4$ ppm (2.0); $\delta_{CF_3} + 79.8$ (3.1); $\delta_{CF_2Cl} + 68.5$ (2.0); $\delta_{CF} + 137.7$ (1.0).

Auch hier findet man, wie bei anderen Verbindungen des Typs F₃C—CXY—CF₂Cl, für $\Delta = \delta_{CF_3} - \delta_{CF_2Cl} \approx 11-12$ ppm^{9,10}.

IR für **6**: 1385 sst $\nu_{S=N}$; 1297 st; 1239 sst; 1131 m; 967 m; 770 sst $\nu_{sym SF}$; 743 m; 711 st $\nu_{as SF}$; 455/cm m.

Massenspektrum: Höchste Bruchstücke 252/250 M—F (0.9/2.8); 234 M—Cl (1.1); 202/200 M—CF₃ (0.6/1.9); 187/185 M—NSF₂ (1.1/3.4). Die stärksten Bruchstücke sind 134 CF₂NSF₂ (100); 69 CF₃ (49.8); 70 SF₂ (24.4); 46 NS (23.4).

N-[1.1.2.2-Tetrafluor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CF_2BrCF_2NSF_2$ (**9**): 16.8 g C_2F_4 (**2**) (0.168 Mol) und 26.7 g $BrNSF_2$ (**8**) (0.163 Mol) wurden in einem Monel-Zylinder 24 Stdn. auf 90° erhitzt. Die Fraktionierung i. Hochvak. und anschließende Destillation über eine 40-cm-Drehbandkolonne ergaben 29.5 g (53%, bez. auf eingesetztes **8**), Sdp. 78°.

C_2BrF_6NS (263.9) Ber. C 9.38 Br 30.3 F 42.9 N 5.47 S 12.08
Gef. C 9.17 Br 30.2 F 43.2 N 5.30 S 12.16
Mol.-Gew. 257.9, 255 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{SF_2} - 54.4$ ppm; $\delta_{CF_2} + 83.2$; $\delta_{CF_2Br} + 69.4$ ppm ($J_{SF_2-CF_2} 18.7$ Hz; $J_{SF_2-CF_2Br} 3.2$; $J_{CF_2-CF_2Br} 5.35$).

IR: 1389 sst $\nu_{S=N}$; 1272 m; 1178 st; 1160 Sch; 1143 st; 1096 Sch; 1077 st; 918 st; 875 m; 767.5 sst $\nu_{sym SF}$; 710 st $\nu_{as SF}$; 610 schw; 488/cm m.

Massenspektrum: 246/244 M—F (1.1/1.0); 196/194 $CFBrNSF_2$ (1.1/1.1); 184 $CF_2CF_2NSF_2$ (6.4); 181/179 $CFBrCF_2$ (3.1/3.1); 165 CF_2CF_2NSF (1.2); 134 CF_2NSF_2 (100); 131/129 CF_2Br (7.4/7.4); 119 CF_3CF_2 (0.6); 115 CF_2NSF (2.8); 112/110 $CFBr$ (0.6/0.6); 100 CF_2CF_2 (6.3); 96 CF_2NS (0.9); 81/79 Br (1.2/1.1); 76 C_2F_2N (0.9); 70 SF_2 (17.5); 69 CF_3 (16.8); 51 SF (4.2); 50 CF_2 (6.7); 46 NS (20.2); 32 S (1.3); 31 CF (7.9).

N-[1.1.2.3.3.3-Hexafluor-2-brom-propyl]-schwefeldifluorimid, $CF_3CFBrCF_2NSF_2$ (**10**), und *N*-[β -Brom- $\alpha,\beta,\beta',\beta'$ -hexafluor-isopropyl]-schwefeldifluorimid, $CF_3CF(NSF_2)CF_2Br$ (**11**)

a) *Bestrahlung*: 17.2 g $BrNSF_2$ (**8**) (0.105 Mol) und 22.0 g Hexafluorpropen (C_3F_6) (**5**) (0.147 Mol) wurden unter Rühren 5 Stdn. bestrahlt. Die Fraktionierung i. Hochvak. ergab 32 g (97%, bez. auf eingesetztes **8**) $C_3F_6 \cdot BrNSF_2$, Sdp.₁₄₀ 50—52°. Das Verhältnis der Isomeren betrug **10** : **11** = 77 : 23. Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung und ^{19}F -NMR wurden mit dem Isomerengemisch durchgeführt; durch Destillation ließ sich **10** bis auf ~90% anreichern, hiervon wurden IR- und Massenspektrum aufgenommen.

b) *Thermische Reaktion*: 15.0 g **8** (0.0915 Mol) und 20.0 g **5** (0.120 Mol) wurden 15 Stdn. auf 95° erhitzt. Die Fraktionierung i. Hochvak. und anschließende Destillation ergaben 13.2 g $C_3F_6 \cdot BrNSF_2$ (46%, bez. auf **8**). Das Verhältnis der Isomeren betrug **10** : **11** = 57 : 43.

C_3BrF_8NS (313.9) Ber. C 11.47 Br 25.45 F 48.4 N 4.46 S 10.21
Gef. C 11.28 Br 25.25 F 48.1 N 4.48 S 10.19
Mol.-Gew. 318, 319 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $CF_3CFBrCF_2NSF_2$ (**10**): $\delta_{SF_2} - 53.9$ ppm (2.0); $\delta_{CF_2}/\delta_{CF_3} \sim +86.7$ (5.0); $\delta_{CF} + 141.8$ (0.97). $CF_3CF(NSF_2)CF_2Br$ (**11**): $\delta_{SF_2} - 59.4$ ppm (2.0); $\delta_{CF_3} + 78.8$ (3.1); $\delta_{CF_2} + 63.2$ (1.9); $\delta_{CF} + 134.2$ (0.95).

IR für **10**: 1383 sst $\nu_{S=N}$; 1288 st; 1246/1234 sst; 1138 m; 947 m; 928 m; 915 m; 768 sst $\nu_{sym SF}$; 710/cm st $\nu_{as SF}$.

Massenspektrum: Höchste Bruchstücke 296/294 M—F (1.2/1.3); 246/244 M— CF_3 (0.7/0.7); 234 M—Br (1.1); 231/229 M— NSF_2 (2.1/2.1). Die stärksten Bruchstücke sind 134 CF_2NSF_2 (100); 69 CF_3 (32.1); 70 SF_2 (19.7); 46 NS (18.8). — 131/129 CF_2Br (6.7/6.9) ist dem Isomeren **11** zuzuordnen.

⁹⁾ D. M. Gale und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **33**, 1002 (1968), fanden für die Verbindung $p-H_3C-C_6H_4-C(CF_3)-NH_2$ $\Delta = 11.2$ ppm.



¹⁰⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Bd. 2, S. 958, Pergamon Press, Oxford 1966, geben für $(CF_3)_2CF-CF(CF_3)CF_2Cl$ $\Delta = 11.73$ ppm an.