

Sigmar P. von Halasz und Oskar Glemser

Darstellung und Eigenschaften von *N*-Heptafluorisopropyl- und *N*-Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid und -schwefeloxidimid sowie *N,O*-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidssäure

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 1. September 1969)

■

Bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (**1**) entsteht mit Phosphorpentachlorid das neue Schwefeldichloridimid $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SCl}_2$ (**2**). Das entsprechende Schwefeloxidimid $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (**4**) bildet sich bei der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ (**3**) mit Thionylfluorid. In Gegenwart von Cäsiumfluorid und elementarem Chlor setzt sich $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{SCl}_2$ (**5**) zum Teil zu $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{SF}_2$ (**6**) um. Das neue Schwefeloxidimid $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (**10**) konnte bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiR}_3)=\text{NSiR}_3$ (**9**) erhalten werden ($\text{R} = \text{CH}_3$). Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren von **9** machen die Imid-Struktur wahrscheinlicher als die Amid-Struktur.

Preparation and Properties of *N*-Heptafluoroisopropyl and *N*-Trifluoroacetyl Sulfurdichloride imide and Sulfuroxide imide, and *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetimide

The reaction of $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (**1**) with phosphorus pentachloride yields the new sulfurdichloride imide $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SCl}_2$ (**2**). Sulfuroxide imide $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (**4**) is prepared from $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ (**3**) with thionyl fluoride. In the presence of cesium fluoride and elemental chlorine $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{SCl}_2$ (**5**) is partly converted into $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{SF}_2$ (**6**). The new sulfuroxide imide $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (**10**) is obtained from the reaction of thionyl chloride with $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiR}_3)=\text{NSiR}_3$ (**9**), $\text{R} = \text{CH}_3$. The ^1H and ^{19}F n.m.r. spectra suggest the imide rather than the amide structure for **9**.

■

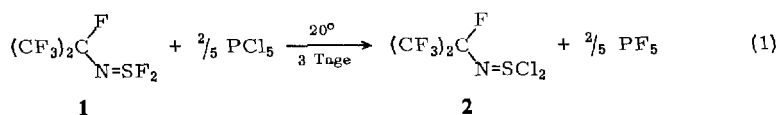
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^{1,2)} berichteten wir bereits über *N*-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluoridimid (**1**)²⁾, *N*-Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid (**5**)¹⁾ und -schwefeldifluoridimid (**6**)¹⁾. Im folgenden werden die neuen Schwefelimid-Derivate **2**, **4** und **10** dargestellt. Außerdem gelang mit der Umwandlung **5** → **6** erstmalig die Überführung von $-\text{N}=\text{SCl}_2$ in $-\text{N}=\text{SF}_2$.

1. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})-\text{N}=\text{SCl}_2$ (**2**)

Durch Fluor-Chlor-Austausch am Schwefelatom entsteht bei der Reaktion von *N*-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluoridimid (**1**)¹⁾ und Phosphorpentachlorid unter milden Bedingungen das neue Schwefeldichloridimid **2**.

¹⁾ O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 393 (1969).

²⁾ O. Glemser und S. P. von Halasz, Chem. Ber. **102**, 3333 (1969).

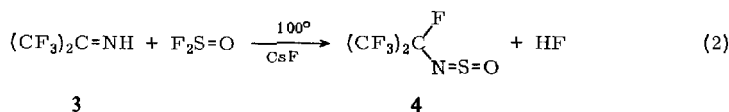


2 bildet mit überschüssigem PCl_5 beim Erwärmen auf 60° allmählich das entsprechende am zentralen Kohlenstoffatom einfach chlorierte Schwefeldichloridimid $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{N}=\text{SCL}_2$, das bereits aus $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)-\text{N}=\text{SF}_2$ mit PCl_5 erhalten wurde²⁾.

2 ist eine farblose, bei Normaldruck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. Zur Charakterisierung dienen neben der Analyse das ^{19}F -NMR- (Tab. 1), Massen- und IR-Spektrum.

2. $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (**4**)

N-Heptafluorisopropyl-schwefeloxidimid (**4**) erhält man als blaßgelbe Flüssigkeit bei der Reaktion von Hexafluorisopropylidenamin (**3**) mit Thionylfluorid in Anwesenheit von Cäsiumfluorid als HF-Fänger und Fluorierungskatalysator.



Die Verbindungen **2** und **4** ergänzen die Reihe der bereits bekannten Perfluoralkylschwefelimide CF_3NSCl_2 , $\text{C}_2\text{F}_5\text{NSCl}_2$, CF_3NSO und $\text{C}_2\text{F}_5\text{NSO}$ ³⁾.

Zur Strukturermittlung von **2** und **4** werden die ^{19}F -NMR-Spektren herangezogen, die von den reinen Substanzen bei 30° relativ zum äußeren Standard CCl_3F vermessen wurden. In beiden Fällen ist das Signal für die CF_3 -Gruppe in ein Dublett und für die CF -Gruppe in ein Septuplett aufgespalten. In Tab. 1 sind die Daten für **2** und **4** mit ähnlichen Verbindungen verglichen.

Tab. 1. NMR-Daten für $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}$ -Verbindungen

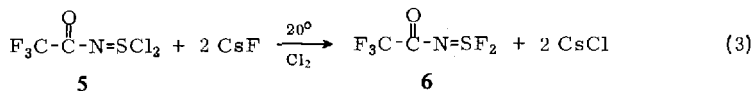
Verbindung	δ_{CF_3} (ppm)	δ_{CF} (ppm)	$J_{\text{CF}_3-\text{CF}}$ (Hz)
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NH}_2$ ²⁾	+82.8	+121.9	4.4
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SF}_2$ (1) ²⁾	+82.7	+144.7	4.6
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (4)	+81.2	+146.0	4.6
$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{N}=\text{SCL}_2$ (2)	+80.1	+160.2	5.3

3. $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{SCL}_2$ (**5**)

N-Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid (**5**)¹⁾ reagiert im V4A-Stahlautoklaven mit Cäsiumfluorid in Anwesenheit von elementarem Chlor zu einem Teil zu CF_3COF

³⁾ M. Lustig, Inorg. Chemistry **5**, 1317 (1966).

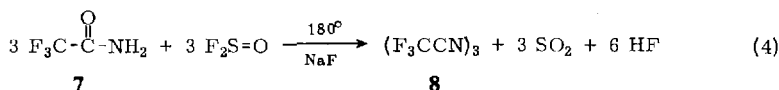
und nichtidentifizierten Festkörpern. Daneben wird jedoch überraschenderweise auch das entsprechende Schwefeldifluorimid **6** in etwa 30proz. Ausb. isoliert.



Damit konnte zum ersten Mal eine N=SCl₂- in eine N=SF₂-Gruppierung übergeführt werden. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf andere Schwefeldichloridimide wird zur Zeit überprüft.

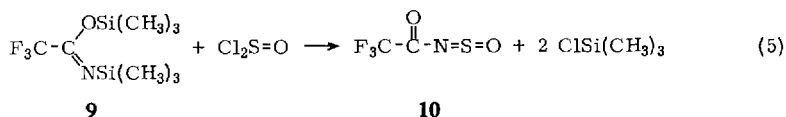
4. CF₃CO—N=S=O (**10**)

Die Darstellung von N-Trifluoracetyl-schwefeloxidimid (**10**) gelingt nicht durch die Umsetzung vom entsprechenden Schwefeldichloridimid (**5**) mit Silberoxid in Nitrobenzol nach l. c.³⁾. Die Reaktion von Trifluoracetamid (**7**) mit Thionylfluorid in Anwesenheit von Natriumfluorid als HF-Fänger läuft ebenfalls nicht zum gewünschten Schwefeloxidimid **10** ab, sondern gemäß (4).



Es bildet sich zu 90% das bekannte 2,4,6-Tris-trifluormethyl-1,3,5-triazin (**8**)^{4,5)}. Bei Reaktionstemperaturen unter 100° wird keine Umsetzung beobachtet. Auch bei der Reaktion von **7** mit Thionylchlorid kann kein Schwefeloxidimid **10** isoliert werden.

Setzt man jedoch Thionylchlorid mit dem zweifach silylierten Trifluoracetamid **9** bei Temperaturen unter 0° um, erhält man das gesuchte N-Trifluoracetyl-schwefeloxidimid (**10**) unter Abspaltung von 2 Mol Trimethylchlorsilan.



Die Darstellung von **9** wird im Abschnitt 5. beschrieben.

10 ist eine gelbe, nach SO₂ riechende, wasserempfindliche Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur hellrot färbt. Im Massenspektrum (Versuchsteil) tritt das Molekül-Ion nicht auf.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **10** zeigt erwartungsgemäß ein Singulett. In Tab. 2 findet man die ¹⁹F-NMR-Daten einiger Trifluoracetyl-Verbindungen.

⁴⁾ E. T. MacBee, O. R. Pierce und R. O. Bolt, Ind. Engng. Chem. **39**, 391 (1947).

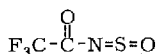
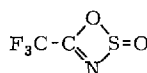
⁵⁾ W. L. Reilly und H. C. Brown, J. org. Chemistry **22**, 698 (1957).

Tab. 2. NMR-Daten für CF₃CO-Verbindungen (reine Substanzen bei 30°, CCl₃F äußerer Standard)

Verbindung	δ_{CF_3} (ppm)
CF ₃ CO--N=SF ₂ (6) ¹⁾	+79.6
CF ₃ CO--N=S=O (10)	+78.0
CF ₃ CO--N=SCl ₂ (5) ¹⁾	+77.1
CF ₃ C(OSiR ₃)=NSiR ₃ (9)	+74.5

Für die chem. Verschiebung der in β -Stellung stehenden CF₃-Gruppe ergibt sich für die NSF₂-, NSO- und NSCl₂-Verbindungen dieselbe Tendenz der magnetischen Abschirmung wie in Tab. 1 bei den (CF₃)₂CF-Derivaten.

Auf Grund der Imid-Struktur von **9** ist statt **10** auch eine Ringverbindung (**10a**) denkbar:

**10****10a**

Das IR-Spektrum von **10** zeigt folgende Banden (gasförmig in Nickelküvette mit AgCl-Fenstern): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1785 sst; $\nu_{\text{as N}=\text{S}=\text{O}}$ 1331 st; ν_{CF_3} 1266 sst, 1234 st und 1189 sh; $\nu_{\text{s N}=\text{S}=\text{O}}$ 1179 sst; ν_{CN} und ν_{CC} 1029 s, 978 st; Deformationsschwingungen 789 s, 672 s, 586 s, 531 s und 494/cm m. Besonders die starken Banden bei 1785, 1331 und 1179/cm – verglichen mit den IR-Daten von CF₃C(O)NSF₂ (**6**)¹⁾ – sichern die Struktur **10**.

Die $\nu_{\text{N}=\text{S}=\text{O}}$ -Bandenlagen von **4** und **10** werden mit denen anderer Schwefeloxidimide⁶⁾ in Tab. 3 verglichen.

Tab. 3. IR-Daten (cm⁻¹) einiger Schwefeloxidimide

Verbindung	$\nu_{\text{as N}=\text{S}=\text{O}}$	$\nu_{\text{s N}=\text{S}=\text{O}}$	$\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$
(CF ₃) ₂ C(F)--N=S=O (4)	1332	1218	114
CF ₃ CO--N=S=O (10)	1331	1179	152
(CH ₃) ₃ Si--N=S=O ⁶⁾	1300	1125	175
C ₆ F ₅ --N=S=O ⁷⁾	1255	1070	185
(CH ₃) ₃ C--N=S=O ⁸⁾	1250	1095	155
CH ₃ CO--N=S=O ^{6,9)}	1245	1090	155
C ₆ H ₅ --N=S=O ⁶⁾	1240	1135	105

Es sei darauf hingewiesen, daß in Tab. 3 die ersten beiden Verbindungen in der Gasphase, die anderen in flüssiger Phase oder in Lösung vermessen worden sind. Trotz möglicher Kopplungseffekte kann man annehmen, daß die N=S=O-Bindungen durch die Perfluoralkyl-Gruppen in **4** und **10** im Vergleich zu den übrigen Schwefeloxidimiden wesentlich verstärkt werden. In CF₃NSO und C₂F₅NSO sind die Bandenlagen von $\nu_{\text{N}=\text{S}=\text{O}}$ nicht eindeutig zu bestimmen³⁾.

⁶⁾ O. J. Scherer und R. Schmitt, Chem. Ber. **101**, 3302 (1968).

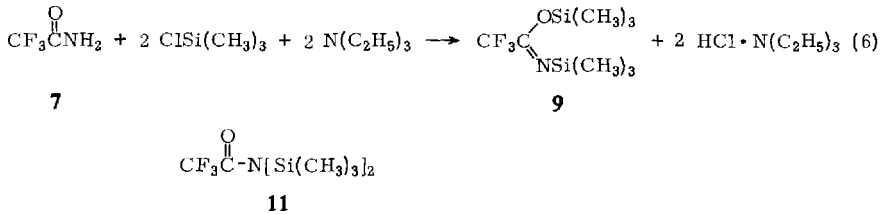
⁷⁾ O. Glemser, S. P. von Halasz und U. Biermann, Inorg. nuclear Chem. Letters **4**, 591 (1968).

⁸⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 729 (1966).

⁹⁾ O. J. Scherer und R. Schmitt, Z. Naturforsch. **22b**, 224 (1967).

5. $\text{CF}_3\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (9)

N,O-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidsäure (9) stellten wir durch Zutropfen von Trimethylchlorsilan zu einer Mischung von Triäthylamin mit Trifluoracetamid (7) bei gleichzeitigem Kochen unter Rückfluß dar. 9 ist eine farblose, wasserempfindliche Flüssigkeit und liefert im Massenspektrum ebenfalls kein Molekül-Ion.



Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung eines zweifachsilylierten Trifluoracetamids wurde kürzlich bekannt¹⁰. Jedoch wurde der erhaltenen Verbindung die Amid-Form (11) zugeordnet und nur durch einen im Vergleich zu 9 niedrigeren Siedepunkt charakterisiert. Das Wasserstoff-Analogon zu 9, das statt der CF_3 -eine CH_3 -Gruppe enthält, ist auf ähnlichem Wege zugänglich^{11,12} und auch in seiner Struktur durch NMR-Spektren untersucht¹³.

Auf Grund der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren bei Raumtemperatur halten wir die Imid-Struktur 9 für wahrscheinlicher als die Amid-Struktur 11, denn die beiden $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen sind bei Raumtemperatur magnetisch nicht äquivalent. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 9 (Reinsubstanz, 30° , CCl_3F äußerer Standard) zeigt das CF_3 -Signal eine Aufspaltung in ein Decett. Im ^1H -NMR-Spektrum – gegen den äußeren Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ebenfalls von der reinen Substanz bei 30° vermessen – treten ein Singulett und ein Quartett im Verhältnis 1 : 1 auf. Tab. 4 zeigt diese NMR-Daten für 9 verglichen mit dem Wasserstoff Analogon.

Tab. 4. NMR-Daten für $\text{R}-\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$

Gruppe	$\text{R} = \text{CH}_3$ ^{13a)}		$\text{R} = \text{CF}_3$		J_{HF} (Hz)
	δ (ppm)	Multiplizität	δ (ppm)	Multiplizität	
–OSi(CH ₃) ₃	–0.082	Singulett	–0.057	Singulett	} 0.65
=NSi(CH ₃) ₃	–0.162	Singulett	–0.150	Quartett	
CF ₃			+74.50	Decett	

a) Meßtemperatur -20° .

Die IR-Banden von 9 (Versuchsteil) wurden nach l. c.^{13,14}) zugeordnet.

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

¹⁰) *Research Corp.* (Erf. C. W. Gehrke und D. L. Stalling), Amer. Pat. 3415864 (1968); C. A. **1969**, 57 999.

¹¹) L. Birkofer, A. Ritter und W. Gießler, *Angew. Chem.* **75**, 93 (1963).

¹²) J. F. Klebe, H. Finkbeiner und D. M. White, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3390 (1966).

¹³) J. Pump und E. G. Rochow, *Chem. Ber.* **97**, 627 (1964).

¹⁴) H. Bürger, *Organometallic Chem. Rev.* A **3**, 425 (1968).

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen der Gleichungen (2), (3) und (4) wurden in einem 200-ccm-V4A-Stahlautoklaven, die der Gleichungen (1), (5) und (6) in normalen Schlifflglasapparaturen durchgeführt. $(CF_3)_2CO^{15)}$ zur Darstellung von **3**, $SF_4^{16)}$, $CF_3CONH_2^{15)}$ und $CsF^{17)}$ waren handelsübliche Produkte.

1. *N-Heptafluorisopropyl-schwefeldichloridimid*, $(CF_3)_2C(F)-N=SCl_2$ (**2**): In einem 100 ccm Zweihalsglaskolben, der mit Magnetstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle (festes CO_2) versehen ist, werden 8.1 g (39 mMol) PCl_5 vorgelegt. Nach Zutropfen von 25.3 g (100 mMol) $(CF_3)_2C(F)NSF_2$ (**1**) — dargestellt nach I. c. ¹⁾ — wird die Mischung 3 Tage bei Raumtemp. gerührt, bis der größte Teil vom PCl_5 umgesetzt ist. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist wegen der verstärkten Bildung von $(CF_3)_2C(Cl)NSCl_2$ nicht zweckmäßig. Die i. Hochvak. flüchtigen Substanzen werden anschließend vom unumgesetzten PCl_5 abgezogen und frakt. destilliert. Es werden 15.4 g (54 mMol) **2** (54%, bez. auf eingesetztes **1**) als farblose Flüssigkeit erhalten. Schmp. $-76 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck (40.0° 38 Torr; 52.6° 66 Torr; 63.0° 106 Torr; 73.4° 161 Torr) gehorcht der Gleichung $\log p = -2031/T + 8.068$. Verdampfungswärme $\Delta H = 9290$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\Delta S = 23.7$ cal/Mol·Grad. Sdp.₇₄₀ 117°, aus der Dampfdruckkurve 117.5°.

$C_3Cl_2F_7NS$ (286.0) Ber. C 12.60 Cl 24.79 F 46.50 N 4.90
Gef. C 12.46 Cl 25.20 F 45.8 N 4.99

Massenspektrum (ohne Isotopenverhältnisse): m/e 285 Molekül-Ion (M) 2.5%; 250 $(M-Cl)^+$ 3.2%; 215 $(M-2Cl)^+$ 2.2%; 196 $(CF_3)_2CNS^+$ 4.4%; 164 $(CF_3)_2CN^+$ 6.2%; 146 CF_3CFNS^+ 3.6%; 112 $(CF_2)_2C^+$ 23.8%; 76 $F_2C_2N^+$ 5.0%; 69 CF_3^+ und $S^{37}Cl^+$ 100%; 67 $S^{35}Cl^+$ 13.3%; 46 SN^+ 21.6%; 32 S^+ 3.2% und 31 CF^+ 7.5%.

IR (kapillarer Film zwischen AgCl-Platten): ν_{S-N} 1461 st, breit; 1360 m; ν_{CF_3} 1283 sst, 1238 sst und 1182 m; ν_{CF} 1117 st; für ν_{CC} und ν_{CN} sind möglich 1012 m, 981 st, 951 m, 904 s; δ_{CF} 765 s, 749 m, 728 st, 716 m; ν_{SCl} und Deformationsschwingungen 670 m, 605 sh, 591 st, 530 m und 483/cm s.

2. *N-Heptafluorisopropyl-schwefeloxidimid*, $(CF_3)_2C(F)-N=S=O$ (**4**): Zu 18.0 g (118 mMol) CsF in einem Autoklaven werden nacheinander 19.2 g (116 mMol) $(CF_3)_2CNH$ (**3**), dargestellt nach I. c. ¹⁸⁾ aus NH_3 und $(CF_3)_2CO$, und 18.0 g (210 mMol) OSF_2 , dargestellt nach I. c. ¹⁹⁾ aus NaF und $OSCl_2$, einkondensiert. Anschließend wird der Autoklav 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die i. Hochvak. flüchtigen Reaktionsprodukte in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen und frakt. destilliert. Neben unumgesetzten Ausgangsprodukten werden 5.9 g (27 mMol) **4** (23%, bez. auf eingesetztes **3**) als schwachgelbe Flüssigkeit erhalten. Schmp. $-108 \pm 2^\circ$. Der Dampfdruck (-21.0° 14 Torr; -5.0° 37 Torr; $+1.9^\circ$ 54 Torr; $+6.7^\circ$ 70 Torr) folgt der Gleichung $\log p = -1766/T + 8.156$. Verdampfungswärme $\Delta H = 8080$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\Delta S = 24.1$ cal/Mol·Grad, Sdp.₇₄₃ 60–61°, aus der Gleichung 61.0°.

C_3F_7NOS (231.1) Ber. C 15.59 F 57.55 N 6.06 S 13.88
Gef. C 15.52 F 57.7 N 6.15 S 13.61
Mol.-Gew. 226 und 228 nach *Regnault*

¹⁵⁾ Peninsular Chem. Research, Inc., USA.

¹⁶⁾ Air Products and Chemicals, Inc., USA; benötigt zur Darstellung von **1** nach I. c. ¹⁾.

¹⁷⁾ Ozark-Mahoning Co., USA.

¹⁸⁾ W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **30**, 1398 (1965).

¹⁹⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffmann, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

Massenspektrum: m/e 231 M^+ 0.1%; 212 $(M-F)^+$ 12.3%; 169 $(M-NSO)^+$ 1.1%; 162 $(M-CF_3)^+$ 99.0%; 146 CF_3CFNS^+ 1.0%; 143 CF_3CNSO^+ 0.9%; 114 CF_3CFN^+ 5.1%; 112 CF_2NSO^+ (?) 38.0%; 96 CF_2NS^+ (?) 8.5%; 76 $F_2C_2N^+$ 4.4%; 69 CF_3^+ 100%; 50 CF_2^+ 7.4%; 48 SO^+ 29.8%; 46 NS^+ 18.2%; 32 S^+ 3.1%; 31 CF^+ 6.6%.

IR (gasförmig in einer Nickelkuvette mit $AgCl$ -Fenstern): $\nu_{as\ N=S=O}$ 1332 m ; ν_{CF_3} 1293 sst , 1259 sst und 1192 st ; $\nu_{s\ N=S=O}$ 1218 st ; ν_{CF} 1119 st ; ν_{CC} und ν_{CN} 994 sst , 929 s ; δ_{CF} 766 s , 732 st , 705 s ; weitere Deformationsschwingungen bei 600 s , 529 s und 480/ $cm\ m$.

3. Reaktion von $CF_3CO-N=SCl_2$ (5) mit $CsF + Cl_2$: Zur Darstellung von 5¹⁾ werden beim Einsatz von 0.2 bis 0.3 Mol CF_3CONSF_2 (6) die entsprechende Menge PCl_5 und zusätzlich 20 bis 30 $ccm\ SiCl_4$ als Verdünnungsmittel vorgelegt. Besonders bei größeren Ansätzen (über 0.1 Mol) erweist sich die Zugabe des Verdünnungsmittels bei dieser stark exothermen Reaktion¹⁾ als zweckmäßig.

Zu 10.0 g (66 mMol) CsF werden 7.1 g (200 mMol) Chlor in einen Autoklaven einkondensiert. Anschließend werden 10.2 g (48 mMol) 5 durch das Einlaßventil in den mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven gegeben. Das Reaktionsgefäß bleibt 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die i. Hochvak. flüchtigen Reaktionsprodukte werden in einer Falle aufgefangen und frakt. destilliert. Neben unumgesetztem 5 (etwa 1.5 g), Chlor und CF_3COF werden 2.4 g (13 mMol) (32%, bez. auf umgesetztes 5) CF_3CONSF_2 (6) isoliert und nach l. c.¹⁾ identifiziert.

4. N-Trifluoracetyl-schwefeloxidimid, $CF_3CO-N=S=O$ (10)

a) Umsetzung von CF_3CONH_2 (7) mit $O=SF_2$: Zu einer Mischung von 22.0 g (52 mMol) getrocknetem NaF und 25.0 g (217 mMol) 7 in einem Autoklaven werden 24.8 g (288 mMol) $O=SF_2$ kondensiert, das nach l. c.¹⁰⁾ dargestellt wird. Bei Temperaturen unter 100° wird keine Reaktion festgestellt. Nach 24stdg. Erhitzen auf 180° sind nur 11.1 g (95 mMol) 7 umgesetzt worden. Die anschließende frakt. Destillation des Rohproduktes ergibt neben unumgesetztem $O=SF_2$ und SO_2 9.0 g (31.6 mMol) (92%, bez. auf umgesetztes 7) 2.4.6-Tris-trifluormethyl-1.3.5-triazin (8). Sdp.₇₄₀ 94.5° (Lit.⁵⁾; 95–96°).

¹⁹F-NMR (Reinsubstanz, 30°, CCl_3F äußerer Standard): Singulett bei $\delta_{CF_3} = +74.5$ ppm.

Massenspektrum: m/e 285 Molekül-Ion 28.0%; 266 $(M-F)^+$ 27.8%; 190 $C_4F_6N_2^+$ 16.0%; 121 $C_3F_3N_2^+$ 42.1%; 102 $C_3F_2N_2^+$ 4.3%; 76 $F_2C_2N^+$ 19.0%; 69 CF_3^+ 100%; 50 CF_2^+ 7.3% und 31 CF^+ 7.8%.

b) Umsetzung von 9 mit $O=SCl_2$: In einer Glasapparatur wie bei der Darstellung von 2 werden 22.8 g (89 mMol) 9 vorgelegt. Unter Kühlung von außen auf –30° und Rühren mit einem Magnetstab werden langsam 9.9 g (83 mMol) frisch dest. $O=SCl_2$ zugetropft. Die anschließende frakt. Destillation bei Normaldruck über eine 5-cm-Füllkörperkolonne ergibt 2.8 g (17.5 mMol) 10 (21%, bez. auf eingesetztes $O=SCl_2$) als gelbe Flüssigkeit. Es bleiben braune harzige Produkte im Destillationskolben zurück. Schmp. $-54 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck (-29.0° 4 Torr; -19.0° 8 Torr; -14.0° 11 Torr; -5.3° 15 Torr) folgt der Gleichung $\log p = -1849/T + 8.179$. Verdampfungswärme $\Delta H = 8460$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\Delta S = 24.2$ cal/Mol·Grad, Sdp.₇₄₉ 75°, aus der Gleichung 75.4°.

$C_2F_3NO_2S$ (159.1) Bcr. C 15.10 F 35.83 N 8.80 S 20.16

Gef. C 15.22 F 35.4 N 8.94 S 19.82

Mol.-Gew. 155 und 156 nach Regnault

Massenspektrum: 143 CF_3CNSO^+ 0.1%; 97 CF_3CO^+ 0.7%; 90 $CONSO^+$ 18.0%; 76 $F_2C_2N^+$ 3.6%; 69 CF_3^+ 22.2%; 62 NSO^+ 0.6%; 50 CF_2^+ 5.8%; 48 SO^+ 100%; 46 NS^+ 6.0%; 32 S^+ 20.4%; 31 CF^+ 1.2% und 28 CO^+ 3.6%. Daneben treten die Rekombinationsstücke 47 FCO^+ , 64 SO_2^+ und 77 $FCNS^+$ auf.

5. *N,O-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidsäure*, $CF_3C[OSi(CH_3)_3]-NSi(CH_3)_3$ (9)

Zu einer Mischung von 67.0 g (0.59 Mol) CF_3CONH_2 (7) und 192.0 g (1.90 Mol) $N(C_2H_5)_3$ werden langsam unter Rühren und Rückfluß 200.0 g (1.84 Mol) $ClSi(CH_3)_3$ getropft. Dann wird noch 5 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Die i. Hochvak. flüchtigen Substanzen werden abgezogen und in einer Falle gesammelt und das Rohprodukt bei 100 Torr über einer 20-cm-Füllkörperkolonne frakt. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 117.8 g (0.46 Mol) (78%, bez. auf 7), Schmp. $-41 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck (43.2° 17 Torr; 54.1° 29 Torr; 67.1° 52 Torr; 76.7° 78 Torr) folgt der Gleichung $\log p = -2181/T + 8.126$. Verdampfungswärme $\Delta H = 9976$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\Delta S = 24.0$ cal/Mol·Grad, Sdp.₇₄₅ 141.5° , aus der Gleichung 142.0° .

$C_8F_3H_{18}NOSi_2$ (257.4) Ber. C 37.33 H 7.05 F 22.14 N 5.44

Gef. C 37.32 H 7.12 F 22.2 N 5.41

Mol.-Gew. 253 und 254 (kryoskop. in Benzol)

Massenspektrum: $234 C_8F_2H_{14}NOSi_2^+$ 0.1%; $221 C_7F_2H_{13}NOSi_2^+$ 0.3%; $180 C_6FH_3NOSi_2^+$ 0.7%; $171 C_7HNOSi_2^+$ 1.8%; $170 C_7NOSi_2^+$ 11.1%; $160 C_6H_2NOSi_2^+$ 2.3%; $159 C_6HNOSi_2^+$ 18.3%; $149 C_5H_3NOSi_2^+$ 7.1%; $148 C_5H_2NOSi_2^+$ 14.8%; $147 C_5HNOSi_2^+$ 100%; $120 C_5H_2NOSi^+$ 8.8%; $81 CF_3C^+$ 2.7%; $69 CF_3^+$ 3.5%; $50 CF_2^+$ 2.8%; $44 SiO^+$ 7.2%; $42 SiN^+$, NCO^+ 5.1%; $31 CF^+$ 1.8% und $28 Si^+$, CO^+ 3.6%. Außerdem treten die Rekombinationsstücke $47 SiF^+$, $77 FSi(CH_3)_2^+$ und $92 FSi(CH_3)_3^+$ auf.

IR (kapillarer Film zwischen AgCl-Platten): $\nu_{as CH_3}$ 2963 st; $\nu_s CH_3$ 2904 m; $\nu_{C=N-Si}$ 1750 sst, breit; $\delta_{as CH_3}$ 1469 s und 1408 s; ν_{C-O} 1324 st; $\delta_s CH_3$ 1255 st; ν_{CF_3} 1198 sst und 1152 sst; ν_{CN} 936 m; $\rho_{as CH_3}$ 847 sst; $\rho_s CH_3$ 759 sst; $\nu_{as SiC_3}$ 693 s; ν_{SiN} und $\nu_s SiC_3$ 633 und 621 s; weitere Deformationsschwingungen bei 569 s und 502/cm m.

[331/69]