

Sigmar P. von Halasz und Oskar Glemser

## Darstellung neuer Aminoschwefelmonofluoridimide und -oxidmonofluoridimide sowie über die Struktur der Aminoschwefeloxidtrifluoride<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 17. September 1969)

$(C_2H_5)_2NSF_3$  (**1b**) und  $(C_2H_5)_2NS(O)F_3$  (**2b**) erhält man bei der Umsetzung von  $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$  (**7**) mit  $SF_4$  bzw.  $OSF_4$ . Die beobachteten und berechneten  $^{19}F$ -NMR-Spektren von  $(CH_3)_2NS(O)F_3$  (**2a**) und **2b** machen eine trigonal-bipyramidale Struktur wahrscheinlich. Verbindungen vom Typ  $R_2NSF_3$  (**1**) ( $R = CH_3$  oder  $C_2H_5$ ) reagieren mit Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid (**8**) zu Aminoschwefelmonofluoridimiden  $N \equiv C - N = S(F)NR_2$  (**5**), den ersten Vertretern dieser bisher unbekanntenen Substanzklasse. In ähnlicher Weise gewinnt man aus  $R_2NS(O)F_3$  (**2**) und **8** die Aminoschwefeloxidmonofluoridimide  $N \equiv C - N = S(O)(F)NR_2$  (**6**).

### Preparation of new Aminosulfur Monofluoride Imides and Aminosulfur Oxide Monofluoride Imides and the Structure of Aminosulfur Oxide Trifluorides<sup>1)</sup>

$(C_2H_5)_2NSF_3$  (**1b**) and  $(C_2H_5)_2NS(O)F_3$  (**2b**) are formed in the reaction of  $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$  (**7**) with  $SF_4$  and  $OSF_4$ , respectively. The observed and calculated  $^{19}F$  n.m.r. spectra of  $(CH_3)_2NS(O)F_3$  (**2a**) and **2b** suggest trigonal bipyramidal structure for both substances. Compounds of the type  $R_2NSF_3$  (**1**) ( $R = CH_3$  or  $C_2H_5$ ) react with bis(trimethylsilyl)-carbodiimide (**8**) yielding the previously unknown aminosulfur monofluoride imides  $N \equiv C - N = S(F)NR_2$  (**5**). In a similar manner the reaction of  $R_2NS(O)F_3$  (**2**) with **8** gives aminosulfur oxide monofluoride imides  $N \equiv C - N = S(O)(F)NR_2$  (**6**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>2-4)</sup> beschäftigen wir uns mit den Derivaten von Schwefeltetrafluorid und Schwefeloxid-tetrafluorid. Die  $SF_4$ - und  $OSF_4$ -Derivate, die S–N-Einfach- und/oder S=N-Doppelbindungen enthalten, kann man in folgende Typen einteilen (Tab. 1).

Während in den letzten 10 Jahren zahlreiche Vertreter der Typen **3** und **4** dargestellt worden sind<sup>5)</sup>, konnten Verbindungen der Typen **1** und **2** erst kürzlich in Form der

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen von O. Glemser und S. P. von Halasz vor dem V. Internationalen Fluor-Symposium, USSR, Moskau, Juli 1969.

<sup>2)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 393 (1969).

<sup>3)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Chem. Ber. **102**, 3333 (1969).

<sup>4)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).

<sup>5)</sup> O. Glemser, Endeavour **28**, 86 (1969).

Tab. 1. Übersicht über Derivate von SF<sub>4</sub> und OSF<sub>4</sub>

SF <sub>4</sub>	OSF <sub>4</sub>
Aminoschwefeltrifluoride R <sub>2</sub> N-SF <sub>3</sub> <b>1</b>	Aminoschwefeloxidtrifluoride R <sub>2</sub> N-S(=O)F <sub>3</sub> <b>2</b>
Schwefeldifluoridimide R'-N=SF <sub>2</sub> <b>3</b>	Schwefeloxiddifluoridimide R'-N=S(=O)F <sub>2</sub> <b>4</b>
Aminoschwefelmonofluoridimide R'-N=S(F)NR <sub>2</sub> <b>5</b>	Aminoschwefeloxidmonofluoridimide R'-N=S(=O)(F)NR <sub>2</sub> <b>6</b>

*N,N*-Dimethyl-Derivate gewonnen werden<sup>6,7)</sup>. In analoger Weise erhält man die *N,N*-Diäthyl-Derivate **1b** und **2b**, vgl. Gleichungen (2) und (3).

Verbindungen des Typs **5** enthalten sowohl eine S-N-Einfach- als auch eine S=N-Doppelbindung. Die gezielte Substitution eines Fluoratoms in einem Schwefeldifluoridimid (**3**) durch eine Dialkylaminogruppe ist bisher nicht gelungen. Über die ersten Vertreter des Typs **5** berichten wir im folgenden (Gleichung 4).

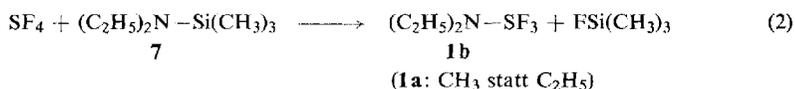
Verbindungen vom Typ **6** gewinnt man aus Schwefeloxiddifluoridimiden (**4**) nach (1).



Auf diesem Wege werden z. B. die Verbindungen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=S(=O)(F)NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>8)</sup> und FSO<sub>2</sub>N=S(=O)(F)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>9)</sup> hergestellt. Gelingt jedoch auf Grund der hohen Stabilität des eingesetzten Schwefeloxiddifluoridimids, z. B. N≡C-N=S(=O)F<sub>2</sub>, nach der obigen Methode keine gezielte Substitution, führt die Umsetzung von Aminoschwefeloxidtrifluoriden (**2**) mit Silylverbindungen zum Ziel, vgl. Gleichung (5).

### 1. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> (**1b**)

Im Stahlautoklaven reagiert SF<sub>4</sub> mit Diäthyl-trimethylsilyl-amin (**7**) zu Diäthylamino-schwefeltrifluorid (**1b**), gemäß



**1b** ist eine wasserempfindliche, sich bei Raumtemperatur zersetzende Flüssigkeit. Im Massenspektrum (Versuchsteil) tritt das Molekül-Ion C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NSF<sub>3</sub><sup>+</sup> nicht auf.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1b**<sup>9a)</sup> weist ein Triplett auf für CH<sub>3</sub> bei δ = -1.27 ppm und ein Quartett für CH<sub>2</sub> bei δ = -3.35 ppm mit J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz. Eine Kopplung von Protonen und Fluorkernen wird auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet.

<sup>6)</sup> G. C. Demitras und A. C. MacDiarmid, Inorg. Chem. **6**, 1903 (1967).

<sup>7)</sup> O. Glemser, S. P. von Halasz und U. Biermann, Z. Naturforsch. **23b**, 1381 (1968).

<sup>8)</sup> R. Cramer und D. D. Coffman, J. org. Chemistry **26**, 4010 (1961).

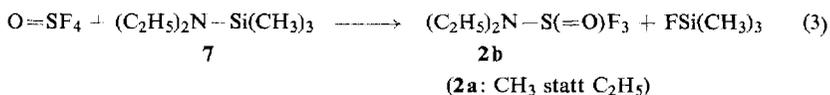
<sup>9)</sup> H. W. Roesky und D. P. Babb, Inorg. Chem. **8**, 1733 (1969).

<sup>9a)</sup> Aufgenommen von der reinen Substanz bei +30° gegen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als äußeren Standard.

Bei Raumtemperatur beobachtet man im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\mathbf{1b}/\text{CCl}_3\text{F} = 3:2$  v/v,  $\text{CCl}_3\text{F}$  gleichzeitig innerer Standard)  $\delta_{\text{SF}} = -46.4$  ppm als breites Signal. Bei  $-84^\circ$  treten zwei Signale bei  $-54.1$  und  $-37.2$  ppm im Intensitätsverhältnis  $2:1$  auf. Dieses Ergebnis macht für  $\mathbf{1b}$  eine trigonal-bipyramidale Struktur wie bei  $\mathbf{1a}^{6)}$  wahrscheinlich: zwei Fluoratome stehen in der Achse, ein nichtäquivalentes Fluoratom befindet sich in der Ebene. Eine weitere Auflösung zu einem  $\text{A}_2\text{B}$ -Spektrum mit acht Linien konnte in beiden Fällen jedoch nicht erreicht werden.

## 2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$ ( $\mathbf{2b}$ )

Diäthylamino-schwefeloxidtrifluorid ( $\mathbf{2b}$ ) gewinnt man bei der Umsetzung von  $\text{OSF}_4$  mit Diäthyl-trimethylsilyl-amin ( $\mathbf{7}$ ).



$\mathbf{2b}$  ist eine farblose leichtviskose Flüssigkeit, deren Struktur durch das Massen-, IR- und NMR-Spektrum gestützt wird. Ebenso wie im Massenspektrum von  $\mathbf{2a}^{7)}$  fällt die besondere Stabilität der  $\text{NSF}_2\text{O}$ -Bruchstücke auf (Versuchsteil).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>9a)</sup> treten ein Triplett für  $\text{CH}_3$  bei  $\delta = -1.36$  ppm und ein Quartett für  $\text{CH}_2$  bei  $\delta = -3.54$  ppm mit  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz auf. Weitere Kopplung mit den Fluorkernen tritt nicht ein.

Bei  $-40^\circ$  erhält man im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auf Grund der Spin-Spin-Kopplung der magnetisch nicht äquivalenten Fluorkerne  $\text{F}_e$  und  $\text{F}_a$  (siehe Strukturformel) die acht Linien eines  $\text{A}_2\text{B}$ -Spektrums. Die erwartete neunte Linie wird wegen der geringen Intensität nicht beobachtet. Das erhaltene Spektrum wurde nach l. c.<sup>10)</sup> ausgewertet und zusätzlich mit einer Rechenmaschine IBM 7040 berechnet. In Tab. 2

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten für  $\text{R}_2\text{N}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$ :  
Frequenzen und Intensitäten (Varian A 56/60)

Linie	Ursprung	R = $\text{CH}_3$ ( $\mathbf{2a}$ )			R = $\text{C}_2\text{H}_5$ ( $\mathbf{2b}$ )		
		Frequenz (beob.) (Hz)	Frequenz (ber.) (Hz)	Intensität (ber.)	Frequenz (beob.) (Hz)	Frequenz (ber.) (Hz)	Intensität (ber.)
1.	$\text{F}_e$	3566.7	3566.727	0.564	3792.2	3792.149	0.244
2.	$\text{F}_e$	3704.7	3704.561	0.801	3890.2	3890.399	0.313
3.	$\text{F}_e$	3749.0	3749.223	1.000	3995.2	3995.173	1.000
4.	$\text{F}_e$	3887.2	3887.058	1.636	4093.4	4093.425	2.455
5.	$\text{F}_a$	4257.0	4256.733	2.635	4160.9	4160.612	3.444
6.	$\text{F}_a$	4270.2	4270.366	2.436	4173.2	4173.487	2.756
7.	$\text{F}_a$	4408.3	4408.200	1.563	4271.7	4271.737	1.232
8.	$\text{F}_a$	4439.0	4439.230	1.364	4363.8	4363.637	0.545
9.	$\text{F}_e/\text{F}_a$	—	4960.372	0.001	—	4541.950	0.011

<sup>10)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, S. 320 ff., Pergamon Press, Oxford 1965.





Tab. 5 gibt einen Vergleich der IR-Daten einiger *N*-Cyan-Verbindungen: die monosubstituierten Schwefeloxiddifluoridimide enthalten u.a. schwächere  $C\equiv N$ -Bindungen als die nichtsubstituierten.

Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **6a** und **6b** zeigen die erwartete Aufspaltung der Signale (Tab. 6).

Tab. 6.  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{S}(\text{O})(\text{F})\text{NR}_2$

Gruppen	R = CH <sub>3</sub> ( <b>6a</b> )			R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <b>6b</b> )					
	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{Hz})$	Multiplizität	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{Hz})$	Multiplizität			
S(O)F	-49.8	3.2	Septett	-61.3	2.7	Quintett			
CH <sub>2</sub>							-3.78	7.1	Dubl. v. Quartetts
CH <sub>3</sub>	-3.26			Dublett			-1.41		

Im Vergleich zu **5a** und **5b** trägt das Sauerstoffatom in **6a** und **6b** nahezu additiv zur magnetischen Abschirmung der Fluorkerne bei.

Wir danken Herrn Dr. E. Niecke für die Unterstützung bei der Berechnung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **2a** und **2b**.

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 der Gleichungen (2) und (3) wurden in einem 200-ccm-V4A-Stahlautoklaven, die der Gleichungen (4) und (5) in normalen Schlifflglas-Apparaturen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

1. *Diäthylamino-schwefeltrifluorid (1b)*: Das Ausgangsprodukt  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  (**7**) wird durch Zutropfen von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zu  $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  im Molverhältnis 1: 2.2 bei Raumtemp. ohne Lösungsmittel dargestellt, Ausb. an **7** etwa 70%, bez. auf eingesetztes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Verwendet man Äther als Lösungsmittel, so beträgt die Ausb. nur 28%<sup>14)</sup>.

In den mit 22.0 g (152 mMol) **7** gefüllten und mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven werden langsam (!) 27.0 g (<250 mMol)  $\text{SF}_4$  einkondensiert. Bei zu schnellem Einkondensieren setzt die exotherme Reaktion bereits ein.  $\text{SF}_4$  wird in der handelsüblichen Reinheit von 90–96% eingesetzt<sup>15)</sup>. Nach langsamem Auftauen wird der Autoklav 10 Stdn. bei gleichzeitigem Rühren des Inhalts (Magnetstab) bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend werden  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und unumgesetztes  $\text{SF}_4$  bei 10 Torr abgezogen. Bei 0.01 Torr wird **1b** in einer vorgeschalteten Falle ausgefroren und i. Hochvak. fraktioniert destilliert. Ausb. 17.0 g (105 mMol = 70%, bez. auf eingesetztes **7**), Schmp.  $42 \pm 1$ .

**1b** ist eine farblose, leichtviskose Flüssigkeit, die mit Wasser explosionsartig reagiert. Sie zersetzt sich unter Braunfärbung beim Stehenlassen bei Raumtemp. innerhalb weniger Tage oder sofort beim kurzzeitigen Erwärmen auf 85°.

<sup>14)</sup> R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

<sup>15)</sup> Air Products and Chemicals, Inc., USA.

Der Dampfdruck (45.8° 10 Torr; 53.6° 15 Torr; 60.3° 21 Torr; 66.3° 28 Torr) gehorcht der Gleichung  $\log p = -2363/T + 8.408$ . Der extrapolierte Sdp.<sub>760</sub> liegt bei 154.3°. Verdampfungswärme  $\Delta H = 10810$  cal/Mol, Trouton-Konstante  $\Delta S = 25.3$  cal/Mol·Grad.

Massenspektrum: *m/e* 121 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NSF<sup>+</sup> 1.3%; 120 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NSF<sup>+</sup> 13.0%; 118 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NSF<sup>+</sup> 44.0%; 101 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NS<sup>+</sup> 2.6%; 99 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NS<sup>+</sup> 6.5%; 83 C<sub>3</sub>HNS<sup>+</sup> 100%; 77 CNSF<sup>+</sup> 3.5%.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2998 sh, 2982 st, 2945 m, 2882 m;  $\delta_{\text{CH}}$  1475 sh, 1467 st, 1450 st; 1387 st, 1349 st, 1315 m;  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CC}}$  1201 sst, 1178 st, 1089 m, 1068 sh, 1022 sst und 949 st;  $\nu_{\text{SF}}$  797 st und 739 sst;  $\nu_{\text{SN}}$  683/cm m; weitere Deformationsschwingungen bei 605 st, 525 s, 504 s und 480/cm s.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NS (161.2) Ber. C 29.82 H 6.26 F 35.38 N 8.70 S 19.90  
Gef. C 29.82 H 6.02 F 34.2 N 8.59 S 19.65

2. Diäthylamino-schwefeloxidtrifluorid (2b): Darstellung und Isolierung wie bei 1b. Im Autoklaven läßt man 21.8 g (150 mMol) 7 mit 30.5 g (246 mMol) OSF<sub>4</sub>, dargestellt aus SF<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> in Anwesenheit von NO<sub>2</sub><sup>16)</sup>, reagieren. Ausb. 22.1 g (125 mMol = 83%, bez. auf eingesetztes 7), Schmp.  $-46.5 \pm 1^\circ$ .

2b ist eine farblose, leichtviskose Flüssigkeit, die wie 1b heftig mit Wasser reagiert. Bei kurzzeitigem Erwärmen tritt bei 95° Braunfärbung und Zersetzung ein.

Der Dampfdruck (56.0° 4.5 Torr; 66.8° 8 Torr; 76.5° 13 Torr; 80.8° 16 Torr) folgt der Gleichung  $\log p = -2593/T + 8.531$ . Der extrapolierte Sdp.<sub>760</sub> wird aus der Gleichung mit 185.8° bestimmt. Verdampfungswärme  $\Delta H = 11860$  cal/Mol, Trouton-Konstante  $\Delta S = 25.8$  cal/Mol·Grad.

Massenspektrum: Das Molekül-Ion C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NSF<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bei *m/e* 177 tritt nicht auf; *m/e* 157 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 6.3%; 155 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 19.5%; 151 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 35.0%; 139 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 33.6%; 127 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 6.0%; 114 CH<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 43.3%; 112 CNSF<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 55.2%; 81 NSFO<sup>+</sup> 31.4%; 77 CNSF<sup>+</sup> 100%.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2998 st, 2980 sh, 2944 m, 2883 m;  $\delta_{\text{CH}}$  1488 m, 1470 st, 1452 m, 1412 st; 1389 st, 1351 m;  $\nu_{\text{Si-O}}$  1277 sst;  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$  1218 st, 1174 sst, 1082 sh, 1069 st, 1022 sst, 954 st;  $\nu_{\text{SF}}$  815 st; 792 st, 735 sh;  $\nu_{\text{SF}}$  710 sst;  $\nu_{\text{SN}}$  676/cm m; weitere Deformationsschwingungen bei 556, 535, 517, 480/cm (alle s).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NOS (177.2) Ber. C 27.11 H 5.70 F 32.17 N 7.91 S 18.10  
Gef. C 27.28 H 5.80 F 31.8 N 8.02 S 18.02

3. *N,N*-Dimethyl-*N'*-cyan-aminoschwefelmonofluorimid (5a): In einem 100-ccm-Zweihalsglaskolben, der mit Magnetstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle (flüss. Luft) versehen ist, werden 6.0 g (45 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> (1a), dargestellt nach l. c.<sup>6)</sup>, von außen auf 0° gekühlt. Unter Rühren tropft man langsam 8.3 g (45 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (8) zu, dargestellt nach l. c.<sup>17)</sup>. Anschließend wird bei 0° das entstandene (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende dunkelbraune Rohprodukt bei 0.01 Torr durch vorsichtiges Erwärmen in eine mit flüss. Luft gekühlte Quarzfalle kondensiert: Ausb. 3.9 g (29 mMol, 64%).

5a ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die heftig mit Wasser reagiert und beim Erwärmen auf 110° explodiert. Sie setzt sich bei Raumtemp. bereits innerhalb von 24 Stdn. zu einer zähen

<sup>16)</sup> W. C. Smith und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3838 (1960).

<sup>17)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] **5**, 195 (1962).

braunen Masse um, kann jedoch bei  $-78^{\circ}$  unzersetzt aufbewahrt werden. **5a** ist nicht kristallisierbar. Der Sdp. kann auf Grund der eintretenden Zersetzung und der Explosionsgefahr nicht bestimmt werden.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2938 m;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2194 st;  $\delta_{\text{CH}}$  1552 st, 1475 st, 1412 sh; 1275 m;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1218 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$  1198 sh, 1049 m, 972 sst;  $\nu_{\text{CN}}$  852 st; 810 s;  $\nu_{\text{SF}}$  728 st;  $\nu_{\text{S}-\text{N}}$  660/cm m; weitere Deformationsschwingungen bei 595 st, 531/cm s.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{FN}_3\text{S}$  (135.2) Ber. C 26.67 H 4.47 F 14.06 N 31.09 S 23.72  
Gef. C 26.90 H 4.61 F 14.0 N 30.86 S 23.73

*N,N*-Diäthyl-*N'*-cyan-aminoschwefelmonofluoridimid (**5b**): Darstellung und Isolierung wie bei **5a**. Zu 14.8 g (92 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}_3$  (**1b**) werden langsam 17.1 g (92 mMol) **8** getropft. Ausb. 9.8 g (60 mMol, 65%).

**5b** ist eine hellrote Flüssigkeit, die spontan mit Wasser reagiert und beim Erwärmen auf  $112^{\circ}$  explodiert. Sie wandelt sich bei Raumtemp. innerhalb weniger Tage zu einem zähen Öl um und ist nicht kristallisierbar. Wie bei **5a** kann der Sdp. nicht ermittelt werden.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2984 m, 2942 m, 2878 s;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2196 m;  $\delta_{\text{CH}}$  1562 st, 1463 st, 1385 s, 1363 s; 1300 st, 1192 sh;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1180 st;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1098 s, 1007 st, 908 m;  $\nu_{\text{CN}}$  787 st;  $\nu_{\text{SF}}$  685 m;  $\nu_{\text{S}-\text{N}}$  664/cm m; weitere Deformationsschwingungen bei 592 st, 483/cm m.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{S}$  (163.2) Ber. C 36.79 H 6.18 F 11.64 N 25.75 S 19.65  
Gef. C 36.67 H 6.26 F 11.8 N 25.55 S 19.38

4. *N,N*-Dimethyl-*N'*-cyan-aminoschwefeloxidmonofluoridimid (**6a**): In einer Apparatur wie bei **5a** werden zu 6.3 g (42 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NS(O)F}_3$  (**2a**), dargestellt nach l. c.<sup>7)</sup>, langsam 7.8 g (42 mMol) **8** getropft. Anschließend wird bei Raumtemp.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  bei 0.1 Torr abgezogen und das rotbraune Produkt in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert destilliert. Ausb. 5.1 g (34 mMol, 81%), Schmp.  $-17 \pm 0.5^{\circ}$ , Sdp.<sub>0.01</sub>  $108^{\circ}$ .

**6a** ist eine farblose Flüssigkeit, die kaum mit Wasser reagiert und sich beim Erhitzen erst oberhalb von  $240^{\circ}$  langsam unter Braunfärbung zersetzt. Explosionen wurden nicht beobachtet.

Massenspektrum: *m/e* 151 Molekül-Ion  $\text{M}^+$  18.6%; 111  $(\text{M}-\text{NCN})^+$  14.3%; 110  $(\text{M}-\text{NCN},\text{H})^+$  21.0%; 92  $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}^+$  1.1%; 76  $(\text{CH}_3)_2\text{NS}^+$  1.7%; 67  $\text{SOF}^+$  6.5%; 48  $\text{SO}^+$  3.0%; 46  $\text{SN}^+$  1.7%; 44  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$  65.0%; 43  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$  100%; 42  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  58.6%; 40  $\text{NCN}^+$  2.2%; 32  $\text{S}^+$  0.5%; 28  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  15.1%.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2958 m;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2231 sst;  $\delta_{\text{CH}}$  1476 sh, 1461 m;  $\nu_{\text{asNSO}}$  1347 sst;  $\nu_{\text{sNSO}}$  1283 st;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$  1242 st, 1184 m, 1053 s, 995 sst;  $\nu_{\text{CN}}$  866 m, 813 sh;  $\nu_{\text{SF}}$  778 st;  $\nu_{\text{S}-\text{N}}$  705/cm m; weitere Deformationsschwingungen bei 588 s und 522/cm s.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{FN}_3\text{OS}$  (151.2) Ber. C 23.84 H 4.00 F 12.57 N 27.80 S 21.21  
Gef. C 23.92 H 4.33 F 13.1 N 27.69 S 20.96

*N,N*-Diäthyl-*N'*-cyan-aminoschwefeloxidmonofluoridimid (**6b**): Darstellung und Isolierung wie bei **6a**. Zu 12.2 g (69 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NS(O)F}_3$  (**2b**) werden 12.8 g (69 mMol) **8** getropft. Ausb. 10.7 g (60 mMol, 87%). **6b** ist eine farblose, wasserunempfindliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen erst oberhalb von  $260^{\circ}$  unter Braunfärbung langsam zersetzt. Schmp.  $-6 \pm 0.5^{\circ}$ , Sdp.<sub>0.01</sub>  $119^{\circ}$ .

Massenspektrum: *m/e* 179  $\text{M}^+$  15.8%; 164  $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$  35.6%; 151  $(\text{M}-\text{CN}, 2\text{H})^+$  16.5%; 139  $(\text{M}-\text{NCN})^+$  7.4%; 138  $(\text{M}-\text{NCN}, \text{H})^+$  8.8%; 137  $(\text{M}-\text{NCN}, 2\text{H})^+$  7.1%; 136  $(\text{M}-\text{NCN}, 3\text{H})^+$  93.5%; 124  $(\text{M}-\text{NCN}, \text{CH}_3)^+$  78.5%; 109  $(\text{M}-\text{NCN}, 2\text{CH}_3)^+$

6.1%; 71 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup> 48.8%; 67 SOF<sup>+</sup> 35.2%; 57 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup> 56.6%; 56 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup> 100%; 48 SO<sup>+</sup> 4.4%; 46 SN<sup>+</sup> 2.2%; 43 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup> 11.8%; 42 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup> 92.6%; 40 NCN<sup>+</sup> 3.8%; 32 S<sup>+</sup> 0.8%; 29 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 77.5%; 28 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> 58.8%; 27 CHN<sup>+</sup> 44.4%.

IR (Kapillarfilm, AgCl-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2990 m, 2946 m, 2903 s, 2882 s;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2234 sst;  $\delta_{\text{CH}}$  1475 sh, 1466 m, 1389 s, 1353 st;  $\nu_{\text{asNSO}}$  1334 sst; 1297 s;  $\nu_{\text{sNSO}}$  und  $\delta_{\text{CHrock}}$  1240 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$  1202 s, 1168 m, 1063 s, 1027 sst, 971 m;  $\nu_{\text{CN}}$  856; 794 st;  $\nu_{\text{SF}}$  751 st;  $\nu_{\text{S-N}}$  693/cm s; weitere Deformationsschwingungen bei 588 und 523/cm s.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>OS (179.2) Ber. C 33.51 H 5.62 F 10.60 N 23.45 S 17.89

Gef. C 33.42 H 5.76 F 10.9 N 23.45 S 17.78

[359/69]