

Sigmar P. von Halasz und Oskar Glemser

Darstellung neuer Aminoschwefelmonofluoridimide und -oxidmonofluoridimide sowie über die Struktur der Aminoschwefeloxidtrifluoride¹⁾

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 Trifluorides¹⁾

$(C_2H_5)_2NSF_3$ (**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-Verbindungen²⁻⁴⁾ 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 sind⁵⁾, konnten Verbindungen der Typen **1** und **2** erst kürzlich in Form der

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

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

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

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

⁵⁾ O. Glemser, Endeavour **28**, 86 (1969).

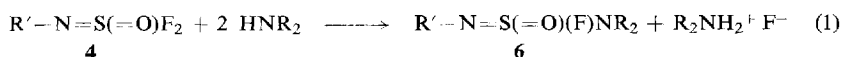
Tab. 1. Übersicht über Derivate von SF₄ und OSF₄

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

N,N-Dimethyl-Derivate gewonnen werden^{6,7)}. 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).

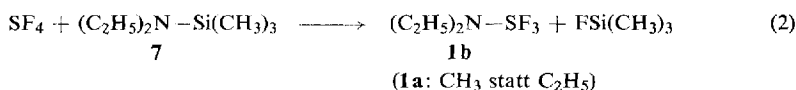
Verbindungen vom Typ **6** gewinnt man aus Schwefeloxiddifluoridimiden (**4**) nach (1).



Auf diesem Wege werden z. B. die Verbindungen C₆H₅N=S(=O)(F)NC₅H₁₀⁸⁾ und FSO₂N=S(=O)(F)N(CH₃)₂⁹⁾ hergestellt. Gelingt jedoch auf Grund der hohen Stabilität des eingesetzten Schwefeloxiddifluoridimids, z. B. N≡C-N=S(=O)F₂, nach der obigen Methode keine gezielte Substitution, führt die Umsetzung von Aminoschwefeloxidtrifluoriden (**2**) mit Silylverbindungen zum Ziel, vgl. Gleichung (5).

1. (C₂H₅)₂NSF₃ (**1b**)

Im Stahlautoklaven reagiert SF₄ 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 C₄H₁₀NSF₃⁺ nicht auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1b**^{9a)} weist ein Triplett auf für CH₃ bei δ = -1.27 ppm und ein Quartett für CH₂ bei δ = -3.35 ppm mit J_{HH} = 6.9 Hz. Eine Kopplung von Protonen und Fluorkernen wird auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet.

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

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

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

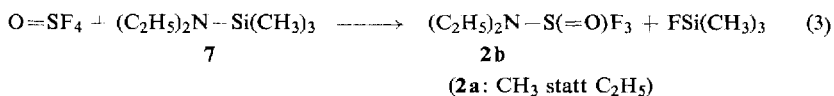
⁹⁾ H. W. Roesky und D. P. Babb, Inorg. Chem. **8**, 1733 (1969).

^{9a)} Aufgenommen von der reinen Substanz bei +30° gegen Si(CH₃)₄ als äußeren Standard.

Bei Raumtemperatur beobachtet man im ^{19}F -NMR-Spektrum ($\mathbf{1b}/\text{CCl}_3\text{F} = 3:2$ v/v, CCl_3F gleichzeitig innerer Standard) $\delta_{\text{SF}} = -46.4$ ppm als breites Signal. Bei -84° 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 A_2B -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 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 NSF_2O -Bruchstücke auf (Versuchsteil).

Im ^1H -NMR-Spektrum^{9a)} treten ein Triplett für CH_3 bei $\delta = -1.36$ ppm und ein Quartett für 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° erhält man im ^{19}F -NMR-Spektrum auf Grund der Spin-Spin-Kopplung der magnetisch nicht äquivalenten Fluorkerne F_e und F_a (siehe Strukturformel) die acht Linien eines A_2B -Spektrums. Die erwartete neunte Linie wird wegen der geringen Intensität nicht beobachtet. Das erhaltene Spektrum wurde nach l. c.¹⁰⁾ ausgewertet und zusätzlich mit einer Rechenmaschine IBM 7040 berechnet. In Tab. 2

Tab. 2. ^{19}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 = CH_3 ($\mathbf{2a}$)			R = C_2H_5 ($\mathbf{2b}$)		
		Frequenz (beob.) (Hz)	Frequenz (ber.) (Hz)	Intensität (ber.)	Frequenz (beob.) (Hz)	Frequenz (ber.) (Hz)	Intensität (ber.)
1.	F_e	3566.7	3566.727	0.564	3792.2	3792.149	0.244
2.	F_e	3704.7	3704.561	0.801	3890.2	3890.399	0.313
3.	F_e	3749.0	3749.223	1.000	3995.2	3995.173	1.000
4.	F_e	3887.2	3887.058	1.636	4093.4	4093.425	2.455
5.	F_a	4257.0	4256.733	2.635	4160.9	4160.612	3.444
6.	F_a	4270.2	4270.366	2.436	4173.2	4173.487	2.756
7.	F_a	4408.3	4408.200	1.563	4271.7	4271.737	1.232
8.	F_a	4439.0	4439.230	1.364	4363.8	4363.637	0.545
9.	F_e/F_a	—	4960.372	0.001	—	4541.950	0.011

¹⁰⁾ 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}F - und ^1H -NMR-Spektren von **6a** und **6b** zeigen die erwartete Aufspaltung der Signale (Tab. 6).

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

Gruppen	R = CH ₃ (6a)			R = C ₂ H ₅ (6b)					
	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{Hz})$	Multiplizität	$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{Hz})$	Multiplizität			
S(O)F	-49.8	3.2	Septett	-61.3	2.7	Quintett			
CH ₂							-3.78	7.1	Dubl. v. Quartetts
CH ₃	-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}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%¹⁴⁾.

In den mit 22.0 g (152 mMol) **7** gefüllten und mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven werden langsam (!) 27.0 g (<250 mMol) SF_4 einkondensiert. Bei zu schnellem Einkondensieren setzt die exotherme Reaktion bereits ein. SF_4 wird in der handelsüblichen Reinheit von 90–96% eingesetzt¹⁵⁾. 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 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 ± 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°.

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

¹⁵⁾ 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.₇₆₀ liegt bei 154.3°. Verdampfungswärme $\Delta H = 10810$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\Delta S = 25.3$ cal/Mol·Grad.

Massenspektrum: *m/e* 121 C₄H₈NSF⁺ 1.3%; 120 C₄H₇NSF⁺ 13.0%; 118 C₄H₅NSF⁺ 44.0%; 101 C₄H₇NS⁺ 2.6%; 99 C₄H₅NS⁺ 6.5%; 83 C₃HNS⁺ 100%; 77 CNSF⁺ 3.5%.

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

C₄H₁₀F₃NS (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) OSF₄, dargestellt aus SF₄ und O₂ in Anwesenheit von NO₂¹⁶⁾, 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.₇₆₀ 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 C₄H₁₀NSF₃O⁺ bei *m/e* 177 tritt nicht auf; *m/e* 157 C₄H₉NSF₂O⁺ 6.3%; 155 C₄H₇NSF₂O⁺ 19.5%; 151 C₄H₃NSF₂O⁺ 35.0%; 139 C₃H₃NSF₂O⁺ 33.6%; 127 C₂H₃NSF₂O⁺ 6.0%; 114 CH₂NSF₂O⁺ 43.3%; 112 CNSF₂O⁺ 55.2%; 81 NSFO⁺ 31.4%; 77 CNSF⁺ 100%.

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

C₄H₁₀F₃NOS (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) (CH₃)₂NSF₃ (1a), dargestellt nach l. c.⁶⁾, von außen auf 0° gekühlt. Unter Rühren tropft man langsam 8.3 g (45 mMol) (CH₃)₃SiNCNSi(CH₃)₃ (8) zu, dargestellt nach l. c.¹⁷⁾. Anschließend wird bei 0° das entstandene (CH₃)₃SiF 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

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

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

braunen Masse um, kann jedoch bei -78° 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): ν_{CH} 2938 m; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2194 st; δ_{CH} 1552 st, 1475 st, 1412 sh; 1275 m; $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1218 sst; ν_{CC} , ν_{CN} , $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ 1198 sh, 1049 m, 972 sst; ν_{CN} 852 st; 810 s; ν_{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° 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): ν_{CH} 2984 m, 2942 m, 2878 s; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2196 m; δ_{CH} 1562 st, 1463 st, 1385 s, 1363 s; 1300 st, 1192 sh; $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ 1180 st; ν_{CC} , $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$, ν_{CN} 1098 s, 1007 st, 908 m; ν_{CN} 787 st; ν_{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.⁷⁾, 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._{0.01} 108° .

6a ist eine farblose Flüssigkeit, die kaum mit Wasser reagiert und sich beim Erhitzen erst oberhalb von 240° langsam unter Braunfärbung zersetzt. Explosionen wurden nicht beobachtet.

Massenspektrum: *m/e* 151 Molekül-Ion 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 SOF^+ 6.5%; 48 SO^+ 3.0%; 46 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 NCN^+ 2.2%; 32 S^+ 0.5%; 28 CH_2N^+ , N_2^+ 15.1%.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten): ν_{CH} 2958 m; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2231 sst; δ_{CH} 1476 sh, 1461 m; ν_{asNSO} 1347 sst; ν_{sNSO} 1283 st; ν_{CC} , ν_{CN} , $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ 1242 st, 1184 m, 1053 s, 995 sst; ν_{CN} 866 m, 813 sh; ν_{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° unter Braunfärbung langsam zersetzt. Schmp. $-6 \pm 0.5^\circ$, Sdp._{0.01} 119° .

Massenspektrum: *m/e* 179 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 C₄H₉N⁺ 48.8%; 67 SOF⁺ 35.2%; 57 C₃H₇N⁺ 56.6%; 56 C₃H₆N⁺ 100%; 48 SO⁺ 4.4%; 46 SN⁺ 2.2%; 43 C₂H₅N⁺ 11.8%; 42 C₂H₄N⁺ 92.6%; 40 NCN⁺ 3.8%; 32 S⁺ 0.8%; 29 C₂H₅⁺ 77.5%; 28 C₂H₄⁺, CH₂N⁺, N₂⁺ 58.8%; 27 CHN⁺ 44.4%.

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

C₅H₁₀FN₃OS (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]