

Fritz Seel, Rudolf Budenz und Willy Gombler

1,2-Difluor-disulfan-1,1-difluorid und 1-Fluor-2-chlor-disulfan-1,1-difluorid *)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 11. Dezember 1969)

NMR-, IR- und massenspektroskopische Untersuchungsergebnisse weisen auf die Existenz zweier unbeständiger, bisher unbekannter Schwefel-Fluor-Verbindungen SF_3SF (**1**) und SF_3SCl (**2**), die als dimeres SF_2 und Additionsprodukt aus SF_2 und SFCl angesehen werden können. Die Verbindungen können in geringer Ausbeute neben ihren Zersetzungsprodukten SF_4 , S_2F_2 , S_2FCl , S_2Cl_2 und Schwefel durch Umsetzung von Schwefeldichlorid mit aktivem Kaliumfluorid unter geeigneten Bedingungen erhalten werden.

1,2-Difluorodisulfane 1,1-Difluoride and 1-Fluoro-1-chlorodisulfane 1,1-Difluoride

N.m.r., i.r., and mass spectrometric data support the existence of two new sulfur-fluorine compounds SF_3SF (**1**) and SF_3SCl (**2**) of low stability, which can be regarded as a dimer of SF_2 and an adduct of SF_2 and SFCl . Besides the products of their decomposition SF_4 , S_2F_2 , S_2FCl , S_2Cl_2 , and sulfur, the compounds may be obtained in low yield by the reaction of sulfur dichloride with active potassium fluoride under proper conditions.

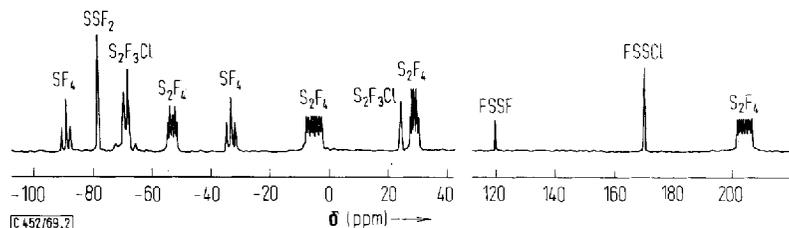
Auf der Suche nach *Schwefeldifluorid*, dessen Existenz mittlerweile massenspektrometrisch¹⁾ und mikrowellenspektroskopisch²⁾ nachgewiesen werden konnte, fanden wir durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen zwei bisher unbekannte Schwefel-Fluor-Verbindungen. Die neuen Stoffe, SF_3SF (**1**) und SF_3SCl (**2**), finden sich neben den bekannten, durch ihre IR- und NMR-Spektren eindeutig charakterisierten Fluorverbindungen SF_4 , SSF_2 , FSSF und FSSCl in dem höhersiedenden Anteil des Kondensates der flüchtigen Reaktionsprodukte der Umsetzung von *Schwefeldichlorid*-Dampf mit aktivem Kaliumfluorid vor, das durch thermischen Abbau von Kaliumfluorosulfit³⁾ gewonnen werden kann. Nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Flüssigkeit liegen **1** und **2** angereichert vor, wenn man die Verdampfung in dem Stadium abbricht, in welchem im Massenspektrum des Gases Molekel-Ionen mit den Massen 140, 156, 158 erscheinen (vgl. Tab. 1), und in dessen IR-Spektrum an die Stelle der Banden des Schwefeltetrafluorides, Thiothionylfluorides und Difluor-disulfans fünf neue Banden bei 812 (A), 721 (B), 678 (C), 620 (D) und 525/cm (E) getreten sind (vgl. Abbild. 1). Im ^{19}F -NMR-Spektrum verrät sich **1** durch vier weit

*) Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen ist erstmals am 21. Juli 1969 während des 5. Internationalen Symposiums über Fluorchemie vorgetragen worden.

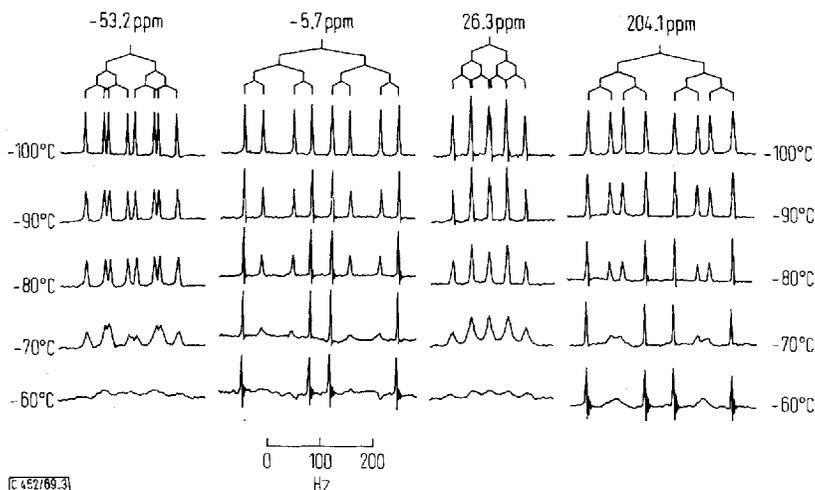
1) F. Seel, E. Heinrich, W. Gombler und R. Budenz, *Chimia* [Aarau/Schweiz] **23**, 73 (1969).

2) D. R. Johnson und F. X. Powell, *Science* [Washington] **164**, 950 (1969).

3) F. Seel und D. Göltz, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 28 (1964).



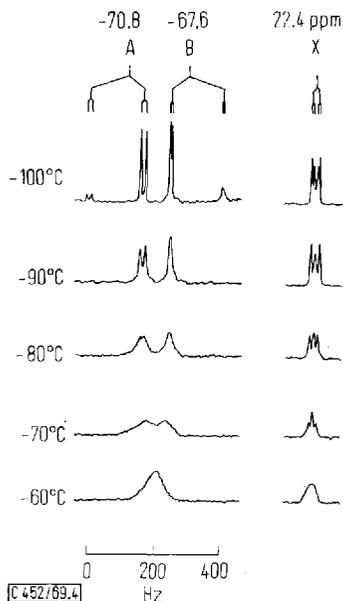
Abbild. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum des Gemisches aus Schwefel-Fluor- und Schwefel-Fluor-Chlor-Verbindungen, das bei der Umsetzung von Schwefeldichlorid mit Kaliumfluorid entsteht (δ bezogen auf externes CFCl_3 , Temperatur -100°)



Abbild. 3. Änderung des ^{19}F -NMR-Spektrums von SF_3SF (1) im Temperaturbereich von -100 bis -60° (δ bezogen auf externes CFCl_3)

Tab. 2. ^{19}F -Kernresonanzdaten von Schwefel-Fluor-Verbindungen bei -100° (δ -Werte in ppm gegen externes CFCl_3 , Kopplungskonstanten in Hz. Die Indizes ax und äq bezeichnen in trigonal-bipyramidalen Molekeln axial bzw. äquatorial angeordnete Fluoratome)

	$\text{F}_3\text{S}-\text{SF}$ 1	$\text{F}_3\text{S}-\text{SCl}$ 2		SF_4	CF_3SF_3	$\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$
δ_1	- 53.2	δ_A - 70.8	δ_{ax}	-90	-46.7	- 10.5
δ_2	- 5.7	δ_B - 67.6	$\delta_{äq}$	-35	+ 48.8	
δ_3	+ 26.3	δ_X + 22.4				
δ_4	+ 204.1					
J_{12}	86.3	J_{AB} 149		79.9	63.0	
J_{13}	32.8	J_{AX} 14.9				
J_{23}	32.2	J_{BX} 5.1				
J_{14}	40.2					
J_{24}	156.0					
J_{34}	63.5					



Abbild. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum von SF_3SCl (**2**) im Temperaturbereich von -100 bis -60° (δ bezogen auf externes CFCl_3)

auseinanderliegende Octetts, wie sie einem Vierspinsystem mit großen δ -Differenzen entsprechen, **2** durch zwei Multipletts, wie sie einer ABX-Verbindung zukommen (vgl. Tab. 2, Abbild. 2, 3 und 4). Im einzelnen lassen sich für die angegebenen Molekularformeln die folgenden Argumente anführen:

Auffallend ist, daß **1** vier Fluoratome mit verschiedener Umgebung besitzt und daß die chemische Verschiebung eines der vier Fluoratome bei so hohen Feldstärken liegt, wie sie für Schwefel-Fluorverbindungen kennzeichnend sind, welche nur *ein* Fluoratom an einem Schwefelatom gebunden enthalten, wie z. B. FSSF ($\delta = 122.5$ ppm, bezogen auf externes CFCl_3 ⁴⁾) und CF_3SF ($\delta = 351.5$ ppm⁵⁾). Da nur *ein* solches Fluoratom vorhanden ist, müssen die anderen drei gemeinsam an einem zweiten Schwefelatom gebunden sein. Auch liegen die Signale dieser Atome im Bereich der Signale der an Schwefel gebundenen Fluoratome von CF_3SF_3 (vgl. Tab. 2). Die sehr starke Kopplung der Dreiergruppe $\text{F}^1, \text{F}^2, \text{F}^3$ mit dem „einzelnen“ Fluoratom F^4 deutet darauf hin, daß die Schwefel„kette“, welche die Fluoratome miteinander verbindet, höchstens aus zwei Atomen besteht, d. h. es muß sich um die Verbindung $\text{F}_3\text{S}-\text{SF}$, das *Dimere des Schwefeldifluorids*, SF_2 , handeln. Daß SF_2 dimerisieren kann, ist tatsächlich im Hinblick darauf nicht unerwartet, daß auch CF_3SF im flüssigen Zustand zu $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ assoziiert⁵⁾. Überraschend ist jedoch, daß alle drei Fluoratome der SF_3 -Gruppe NMR-spektroskopisch sehr verschieden sind.

⁴⁾ F. Seel, R. Budenz und D. Werner, Chem. Ber. **97**, 1369 (1964).

⁵⁾ F. Seel und W. Gombler, Angew. Chem. **81**, 789 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 773 (1969).

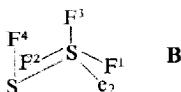
Die NMR-Spektren von SF₄⁶⁾ und CF₃SF₃⁷⁾ lassen eigentlich erwarten, daß zwei der drei Fluoratome der SF₃-Gruppe in der gleichen Weise abgeschirmt sind. Die räumlichen Konfigurationen dieser Verbindungen stehen nämlich mit der Hypothese in Einklang, daß das einsame Elektronenpaar am „vierbindigen“ Schwefelatom als Koordinationspartner wirkt und der Basisfläche einer trigonalen Bipyramide angehört:



Tatsächlich ist eine Nichtäquivalenz von axialen Fluoratomen auch bei Alkyl- und Arylmercaptofluorphosphoranen RSPF₄ gefunden und damit erklärt worden, daß bei tiefen Temperaturen die freie Rotation um die Phosphor-Schwefel-Bindung „eingefroren“ wird⁸⁾. Es liegt nahe, in entsprechender Weise auch die Ungleichartigkeit der axialen Fluoratome in einer trigonal-bipyramidal gebauten SF₃SF-Molekel zu deuten (Struktur A):



Dieser Erklärung widersprechen aber nicht zu übersichende Unterschiede zwischen dem NMR-Spektrum von **1** und den Spektren der Alkylmercaptofluorphosphorane. Bei letzteren sind die chemischen Verschiebungen der beiden Fluoratome, welche als axial angeordnet anzusehen sind, nahezu gleich ($\delta = 14-15$ bzw. $17-22$ ppm, bezogen auf externes CFCl₃), und die Kopplung zwischen diesen Atomen ist schwach (18–20 Hz), während andererseits die Kopplung der äquatorialen ($\delta = 65-66$ ppm) mit den axialen Fluoratomen stark ist (102–114 Hz). (Auch in anderen Fällen, wie z. B. bei F₅S–SF₅ und F₅SOOSF₅⁹⁾ sowie bei dem Anion [F₅AsFA₅F₅]⁻¹⁰⁾, ist die Kopplung *trans*-ständiger Fluoratome sehr schwach, die Kopplung von Fluoratomen, welche 90°-Winkel einschließen, sehr stark.) Im Falle der SF₃S-Gruppe von **1** findet man jedoch kein Paar von Fluoratomen mit annähernd gleicher chemischer Verschiebung, und es tritt eine große Kopplungskonstante, wie sie auf einen Valenzwinkel von annähernd 90° hindeutet, nur einmal auf, während andererseits die beiden anderen Kopplungskonstanten vergleichsweise klein sind. Auf **1** trifft offensichtlich ein Strukturmodell besser zu, in welchem die Atome der Gruppe SF₃S und ein einsames Elektronenpaar die Ecken und den Schwerpunkt einer vierseitigen Pyramide bilden:



6) F. A. Cotton, J. W. George und J. S. Waugh, *J. chem. Physics* **28**, 994 (1958); E. L. Muetterties und W. D. Phillips, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1084 (1959).

7) Ch. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5403 (1968); E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 1298 (1964).

8) S. C. Peake und R. Schmutzler, *Chem. Commun.* **1968**, 1662.

9) E. G. Finer und K. Harris, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1939 (1968).

10) P. A. W. Dean, R. J. Gillespie und R. Hulme, *Chem. Commun.* **1969**, 990.

Die Fluoratome F^1 , F^2 und F^3 wurden im Hinblick darauf in der angegebenen Weise verteilt, daß die Kopplungskonstanten J_{13} und J_{23} nahezu gleich sind, und daß zwischen F^2 und F^4 eine starke Raumkopplung zu bestehen scheint.

Sehr auffallend ist, daß beim Erwärmen von -100 auf -60° , während sich die Signale von F^1 und F^3 verbreitern und schließlich verschwinden, zusammengehörige Paare der Signale von F^2 und F^4 in unterschiedlicher Weise verändert werden (vgl. Abbild. 3). Während sich auch hier die eine Komponente verbreitert und erniedrigt, bleibt die andere erhalten. Man kann die beobachteten Phänomene mit der Annahme erklären, daß beim Erwärmen das Gerüst von **1** teilweise zusammenbricht, und zwar so, daß die (gewinkelte) Kette $F^2-S-S-F^4$ erhalten bleibt, während F^1 und F^3 in stärkerem Maße ihre Positionen ändern. Offensichtlich ändern sich die Summen der Kopplungskonstanten J_{12} und J_{23} bzw. J_{14} und J_{34} nur wenig und die entsprechenden Differenzen stark. (Derartige Änderungen von Summen und Differenzen treten stets ein, wenn sich zwei Größen im entgegengesetzten Sinne ändern.) Zum Beispiel verifiziert man leicht für die Übergänge, welche zu F^2 gehören:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ und } 8: & \delta_2 \nu_0 \mp \frac{1}{2} [J_{24} + (J_{21} + J_{23})] \\ 2 \text{ und } 7: & \delta_2 \nu_0 \mp \frac{1}{2} [J_{24} + (J_{21} - J_{23})] \\ 3 \text{ und } 6: & \delta_2 \nu_0 \mp \frac{1}{2} [J_{24} - (J_{21} + J_{23})] \\ 4 \text{ und } 5: & \delta_2 \nu_0 \mp \frac{1}{2} [J_{24} - (J_{21} + J_{23})] \end{array}$$

Daß die Verbindung **2** außer den drei Fluoratomen noch ein Chloratom enthält folgt zunächst daraus, daß andernfalls ein Radikal vorliegen müßte. Weil die einfachste Schwefelverbindung mit drei Fluoratomen und einem Chloratom, SF_3Cl , zwei gleichartige Fluoratome haben müßte, erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß es sich um S_2F_3Cl handelt, d. h. die Additionsverbindung von SF_2 und $SFCl$, welche ja auch die Primärprodukte der Fluorsubstitution von SCl_2 sind. Das NMR-Spektrum von **2** ist ebenfalls mit der Struktur **B** vereinbar. Lediglich ist anstelle von F^4 ein Chloratom zu setzen; F^1 wird zu F^A , F^2 zu F^B und F^3 zu F^X , wenn man die Fluoratome entsprechend der Reihenfolge der δ -Werte in gleicher Weise bei SF_3SF und SF_3SCl verteilt. Die nicht mehr so stark verschiedene Abschirmung von F^A und F^B kann damit erklärt werden, daß die Feldwirkung von F^4 auf F^2 nicht mehr vorhanden ist. Dagegen, daß **2** eine bipyramidale Struktur mit F^A und F^B in *trans*-Stellung hat, spricht die starke Kopplung der beiden Fluoratome. Bei Temperaturerhöhung verhält sich das NMR-Spektrum von **2** so wie zu erwarten ist, wenn der Unterschied zwischen F^A und F^B verschwindet: das ABX-Spektrum verwandelt sich in ein A_2X -System (vgl. Abbild. 4).

Tatsächlich scheint es sich bei dem in Abbild. 1, d aufgezeichneten IR-Spektrum um das der Verbindung SF_3SCl (oder eines Gemisches von **1** und **2**) zu handeln. Für die Gruppe SF_3 sind drei Valenzschwingungsbanden zu erwarten. Die langwellige Bande hat die Position einer „S—Cl-Bande“ und die schwächste die der „S—S-Bande“ von $SSSF$.

Die Ausdeutung der NMR-Spektren von **1** und **2** steht in Einklang mit dem massenspektroskopischen Untersuchungsergebnis (vgl. Tab. 1). Die Molekel-Ionen $S_2F_4^+$, $S_2F_3^{35}Cl^+$, $S_2F_3^{37}Cl^+$ haben die Massen 140, 156 und 158. Das zu $S_2F_3^+$ gehörende Massesignal 121 tritt besonders stark auf, weil das Ion die gleiche Elektronenstruktur hat wie die stabile Molekel SPF_3 . Deutlich sind auch die Dissoziationsprodukte von **1** und **2**, SF_2 und $SFCl$ zu erkennen. Auffällig ist der offensichtlich sehr große Anteil

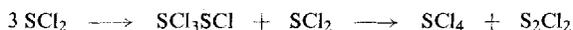
an S_2F_2 , S_2FCl und S_2Cl_2 im Massenspektrum des **1** und **2** enthaltenden Gasgemisches. Erfahrungen, welche wir beim Arbeiten mit SF_2 bei extrem hohem Vakuum gemacht haben, erklären dies damit, daß SF_2 und $SFCl$ mit Metalloberflächen außerordentlich rasch zu Dihalogendisulfanen reagieren. Die Konzentrationsverhältnisse des Primärgases ließen sich deshalb nicht ermitteln. (Die Zuteilung der Massesignale 67, 86, 102, 121, 140 und 70 geschah auf der Grundlage des Verhältnisses der Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl bzw. der Signalstärken des Massenspektrums von SF_4 .)

NMR-Spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß **1** und **2** nicht allein thermisch äußerst zersetzlich sind und nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufbewahrt werden können. Besonders durch Fluorwasserstoff werden sie augenblicklich zu Schwefeltetrafluorid und Schwefel zersetzt. SF_3SF dürfte das Zwischenprodukt der Disproportionierung von SF_2 in SF_4 und S_2F_2 sein,



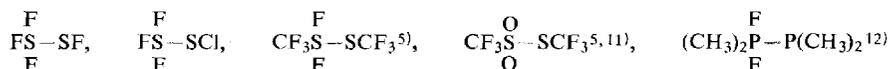
ebenso wie $CF_3SF_2SCF_3$ als Übergangsverbindung der Zersetzung von CF_3SF in CF_3SF_3 und CF_3SSCF_3 erkannt worden ist.

Mit dem Zwischenprodukt SF_3SF der Zersetzung des Schwefeldifluorides scheint uns ein wichtiger Hinweis auf den Mechanismus der Zersetzung aller Derivate des Schwefelwasserstoffs gefunden zu sein, welche anstelle von Wasserstoff „negative“ Substituenten enthalten. So ist bekannt, daß sich SCl_2 zu S_2Cl_2 und SCl_4 zersetzen kann, so wie SF_2 in SF_4 und S_2F_2 in bimolekularen Schritten disproportioniert:



Ebenso können auch die Zersetzungsreaktionen anderer Schwefelverbindungen, welche SF_2 und SCl_2 nahestehen, konsequent in bimolekulare Schritte aufgelöst werden, wenn man annimmt, daß diese Umwandlungen von einer Dimerisierung eingeleitet werden.

Die Existenz von Verbindungen der Art



macht es notwendig, bestehende Nomenklaturvereinbarungen zu ergänzen. Zu einer rationellen und leicht verständlichen Beschreibung der Strukturen dieser Verbindungen gelangt man, wenn man sie als Fluoride bzw. Oxide substituierter Disulfane bzw. Diphosphine betrachtet. Nach dieser Regel sind **1** und **2** im Titel dieser Abhandlung benannt worden.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Die Apparatur zur Umsetzung von SCl_2 mit aktivem Kaliumfluorid bestand im wesentlichen aus fünf U-Rohren aus Geräteglas. Das 1., 2., 4. und 5. U-Rohr hatte die Form der Kondensationsgefäße, wie sie in *Stockschen* Vakuumapparaturen verwendet werden, das 3. hatte einen Schenkel von 10 mm und einen von 25 mm lichter Weite bei einer Höhe von 180 mm. Das 1., 2., 3. und 4. U-Rohr war durch Abschmelzkapillaren verbunden, das 4. und

¹¹⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] 1955, 2901.

¹²⁾ F. Seel und K. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. 363, 233 (1968).

5. durch ein Kreuz aus vier Vakuumböhnen, welches nicht nur die Verbindung der U-Rohre, sondern auch das Evakuieren und Anschließen von IR-Zellen für die Untersuchung von Gasen, Kernresonanzproberöhrchen bzw. des Massenspektrometers ermöglichten. In den weiten Schenkel des 3. U-Rohres wurden durch eine Öffnung mit Schliffkappe 40 g grießförmiges *Kaliumfluorid*, das durch thermischen Abbau von 63 g 70proz. KSO_2F gewonnen worden war, eingefüllt, dann die am Anfang und Ende verschlossene Apparatur zunächst in evakuiertem Zustand ausgeheizt und erst hierauf das erste U-Rohr mit 8 g SCl_2 beschickt. Nach vorübergehendem Ausfrieren der Flüssigkeit und erneutem Evakuieren wurde das Schwefeldichlorid nach sorgfältigem „Entgasen“ in das zweite U-Rohr überdestilliert und das erste abgetrennt. Nun wurde das Kaliumfluorid enthaltende U-Rohr im Öl-Bad auf 170° erwärmt, das SCl_2 auf -40° temperiert und zuerst das 5. und danach auch das 4. U-Rohr mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dadurch strömte SCl_2 -Dampf bei niederem Druck aus dem U-Rohr 2 in 3, und es wurde das Umsetzungsprodukt zunächst in das U-Rohr 5 und später in größerer Menge in 4 kondensiert. Die Umsetzung wurde solange fortgesetzt, bis in 4 ein gelbes Kondensat entstand. In diesem Stadium wurden die U-Rohre 1 bis 3 abgetrennt. Endlich wurde das Reaktionsprodukt in 4 mittels eines Alkoholkältebades auf -120° temperiert und bei langsam auf -80° ansteigender Temperatur in das letzte U-Rohr umkondensiert. Nach dem Schmelzen trennte sich das Kondensat zunächst in eine schwerere, farblose und eine leichtere, orangefarbige Schicht. Im Bereich von -110 bis -100° begann die untere Flüssigkeit zu sieden, und es nahm deren Schichtdicke ab. Nach dem IR-Spektrum der Gasphase bestand die untere Schicht im wesentlichen aus SF_4 . Bei -80° war die Hauptmenge der schwereren Flüssigkeit verdampft, und es hatte sich die obere Schicht weiterhin in eine schwerere hellgelbe und eine leichtere tief rote getrennt. Wiederum erwies sich die untere Schicht als leichter flüchtig als die obere (SCl_2). Die hellgelbe Flüssigkeit enthielt 1 und 2, SSF_2 , FSSF , FSSCl und SF_4 . Als Disproportionierungsprodukt von Schwefeldifluorid entstand im Reaktionsrohr reichlich elementarer Schwefel. 1 und 2 lassen sich bei tiefen Verdampfungstemperaturen (-80°) im Vakuum größtenteils unzersetzt umkondensieren, wenn alle Apparateile sorgfältigst getrocknet, im Vakuum ausgeheizt und mit SF_4 „konditioniert“ worden sind. Die Reindarstellung der sehr zersetzlichen Verbindungen gelang noch nicht.

Da die Umsetzung von SCl_2 mit aktivem Kaliumfluorid als Hauptprodukt *Schwefel-tetrafluorid* liefert, kann sie zu dessen Darstellung bestens empfohlen werden.

[452/69]