

Rolf Appel und Eberhard Laßmann

Über die Umsetzung von Schwefel(VI)-iminen mit Schwefeltetrafluorid¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 31. März 1970)

Bei der Reaktion von Schwefeltetrafluorid mit *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1**) und *N*-Tosyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**3**) werden Sulfoniumsalze mit den Tris(dimethylsulfoximino)- bzw. Tris(*N*-tosyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-Ionen **2** bzw. **4** gebildet. Der ionische Aufbau der neuen Verbindungen folgt aus Leitfähigkeitsmessungen und der Überführung von **2** und **4** in die entsprechenden schwerlöslichen Trijodide, Pikrate und Perchlorate durch doppelte Umsetzungen. Mit dem bifunktionellen *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**5**) reagiert SF₄ zu einem polymeren Sulfonium-Ion mit vernetzter Struktur.

On the Reaction of Sulfur(VI) Imines with Sulfur Tetrafluoride¹⁾

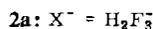
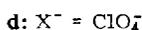
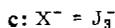
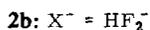
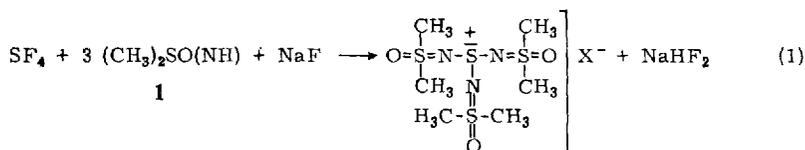
Salts of tris(dimethylsulfoximino)- and tris(*N*-tosyldimethylsulfodiimino)-sulfonium ions, \oplus [NS(O)(CH₃)₂]₃ (**2**) and \oplus [NS(N-Tos)(CH₃)₂]₃ (**4**), are formed in the reaction of sulfur tetrafluoride with *S,S*-dimethylsulfoximine (**1**) and *N*-tosyl-*S,S*-dimethylsulfodiimine (**3**), resp. The salt-like structure of these new compounds is demonstrated by conductivity measurements and by precipitating the triiodides, picrates and perchlorates by metathesis. SF₄ reacts the same way with the bifunctional *S,S*-dimethylsulfodiimine (**5**) to give a polymeric sulfonium net-structure.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine haben wir die Umsetzung von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**5**) mit SF₄ studiert. Bereits unter milden Bedingungen entsteht unter vollständiger Substitution aller F-Atome ein offenbar salzartiger polymerer Stoff, dessen Strukturermittlung wegen der polymeren Natur des Kations schwierig war. Zur Aufklärung dieser wenig übersichtlich verlaufenden Reaktion erschien es uns daher ratsam, Schwefeltetrafluorid mit monofunktionellen Schwefelimin-Verbindungen wie *S,S*-Dimethyl-sulfoximin und *N*-Tosyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin anstelle von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin umzusetzen. Eine Polykondensation war hierbei auszuschließen.

Reaktion mit *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1**)

Leitet man gasförmiges SF₄ in eine Lösung von **1** in Acetonitril, in dem noch NaF suspendiert ist, so entsteht unter HF-Kondensation in guter Ausbeute Tris(dimethylsulfoximino)-sulfonium-dihydrogentrifluorid (**2a**).

¹⁾ XXXVI. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXXV. Mitteil.: R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. 103, 2157 (1970).

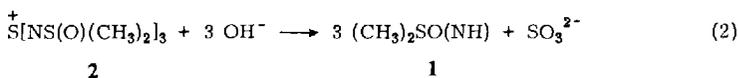


Genauso reagiert SF_4 mit **1** in Methylenchlorid mit Triäthylamin als HF-Fänger. Hierbei bildet sich das Hydrogendifluorid (**2b**), das sofort in farblosen Kristallen ausfällt.

Das bei $151 - 155^\circ$ schmelzende Sulfoniumsalz **2b** kann durch doppelte Umsetzungen in das in kaltem Wasser schwerlösliche Trijodid (**2c**) und Perchlorat (**2d**) übergeführt werden. Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen des Perchlorats in Acetonitril bestätigen die ionische Struktur. Bei unendlicher Verdünnung ergibt sich die molare Leitfähigkeit zu $148 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$, sie folgt gut dem Quadratwurzelgesetz von *Kohlrausch* für starke Elektrolyte.

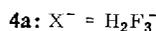
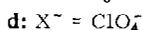
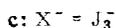
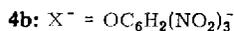
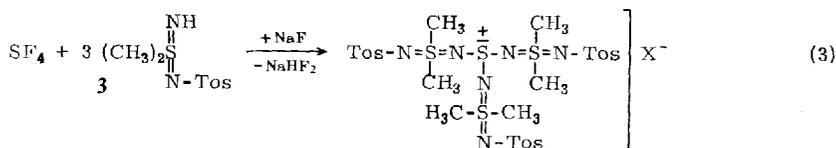
In den IR-Spektren aller Salze sind keine NH-Schwingungen mehr nachzuweisen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Hydrogendifluorids (**2b**) zeigt nur ein breites Signal bei $+168 \text{ ppm}$, während sich die relativen Intensitäten der mit D_2O austauschbaren Protonen zu den S- CH_3 -Protonen bei **2a** wie 1 : 9, bei **2b** wie 1 : 18 verhalten.

Das Sulfonium-Ion in **2** ist gegen heißes Wasser, wäßrige Kaliumcarbonat-Lösung und schwache Säuren vollkommen stabil. Erst von verdünnten Alkalilaugen oder Mineralsäuren wird es in der Hitze vollständig zu Sulfoximin und Sulfit hydrolysiert:



Reaktion mit *N*-Tosyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**3**)

Analog wie mit **1** reagiert SF_4 auch mit **3** zum Tris(*N*-tosyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-Ion **4**. Als günstigste Reaktionsbedingung hat sich dabei die Umsetzung mit einer Suspension von **3** und NaF in Acetonitril bei -5 bis -10° bewährt:

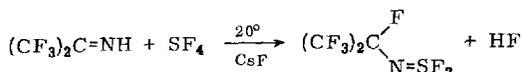


Der Salzcharakter von **4a** ist durch doppelte Umsetzungen zum Pikrat (**4b**), Trijodid (**4c**) und Perchlorat (**4d**) sowie durch Leitfähigkeitsmessungen mit Lösungen des Pikrates belegt. Die molare Leitfähigkeit von **4b** in Acetonitril beträgt 111.5

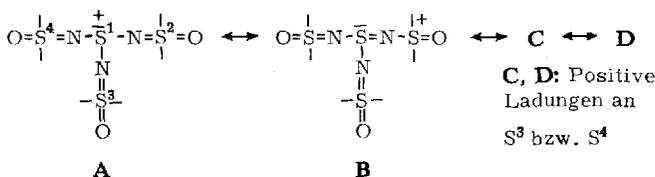
der ungeordneten vernetzten Struktur von **6** amorph. Lineare Polymere dürften in dem Reaktionsprodukt nicht vorliegen, da die für diesen Fall zu fordernden SF-Bindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum nicht nachzuweisen sind.

Diskussion

Die Reaktion von SF_4 mit $\text{S}=\text{NH}$ -Gruppen von S^{VI} -Verbindungen unterscheidet sich erheblich von dem bei der Umsetzung mit $\text{C}=\text{NH}$ -Funktionen beobachteten Reaktionstyp. Nach *Glemser* und *von Halasz*³⁾ reagiert Bis(trifluormethyl)-ketimin mit SF_4 in der Weise, daß neben HF noch *N*-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluorimid entsteht.



Eine analoge Reaktion tritt bei den hier untersuchten Verbindungen wohl deshalb nicht ein, weil die $\text{S}=\text{N}$ -Bindung in den Schwefel(VI)-Verbindungen im Gegensatz zur $\text{C}=\text{N}$ -Bindung keine Additionsfähigkeit zeigt. Inwieweit die leichte und stufenlose Bildung der Sulfonium-Ionen **2** und **4** durch einen Gewinn an Resonanzenergie im Sinne der Formen **A** bis **D** begünstigt wird, wird sich erst nach einer Strukturbestimmung von **2** und **4** ermitteln lassen. Einen Anhaltspunkt für diese Annahme bildet die unerwartet hohe Stabilität der neuen Sulfonium-Ionen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für apparative Hilfe und eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: SF_4 ⁴⁾ und NaF ⁵⁾ wurden im Handel bezogen. *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1**)⁶⁾ und *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**5**)⁷⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Reaktionen wurden in Solidex-Glasgeräten durchgeführt, die i. Ölpumpenvak. mit leuchtender Flamme ausgeheizt und nach Abkühlen mit über P_2O_5 getrocknetem N_2 gefüllt wurden. Zum Dichten der Schiffe verwendeten wir Schmierfett Kel-F⁸⁾. Die Lösungsmittel wurden in Gutmann-Apparaturen nach gebräuchlichen Verfahren absolutiert und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert. Zur Dosierung von SF_4 kondensierten wir das Gas aus der Stahlflasche in eine Meßkapillare aus Pyrex-Glas, das Volumen wurde stets bei -78° abgelesen. Dabei wurde berücksichtigt, daß das SF_4 nach Angaben des Herstellers nur 90% SF_4 , Rest Thionylfluorid enthält. NaF wurde i. Ölpumpenvak. 15 Stdn. bei 150° getrocknet.

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

4) Matheson Co., Inc., U. S. A.

5) Merck, Darmstadt; Schüttdichte 1.15 g/ccm.

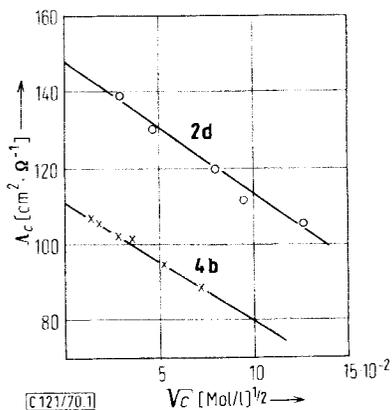
6) H. R. Bentley, E. E. McDermott und J. H. Whitehead, Proc. Roy. Soc. [London] **B 138**, 266 (1951); verbesserte Vorschrift von R. Pennig, Staatsexamensarbeit, Univ. Bonn 1966.

7) R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

8) C. Roth, OHG, Karlsruhe.

^{19}F -NMR-Messungen wurden auf FCCl_3 als äußeren Standard bezogen.

Leitfähigkeitsmessungen: Die Messungen wurden in absol. Acetonitril bei 20° unter Verwendung des Leitfähigkeitsmessers WTW, Type LBR, durchgeführt. Die Meßfrequenz betrug 3 kHz, die Ergebnisse zeigt die Abbild.

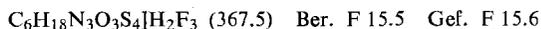


Molekulare Leitfähigkeit in Abhängigkeit von \sqrt{c}



Reaktion von SF_4 mit *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1**)

a) *Tris(dimethylsulfoximino)-sulfonium-dihydrogentrifluorid (2a)*: Ein 250 ccm-Kolben mit seitlichem Hahn wird mit einer Lösung von 9.3 g (100 mMol) **1** in 150 ccm absol. Acetonitril und 20 g fein gepulvertem NaF beschickt. Aus der Meßkapillare leitet man durch eine Hahnolive 2.1 ccm (33 mMol) SF_4 innerhalb 1 Stde. bei 0° unter starkem Rühren ein. An dem seitlichen Hahn ist ein mit Kel-F-1⁸⁾ gefüllter Blasenähler und nach Verdrängen des N_2 aus der Apparatur ein Quecksilberüberdruckmanometer angeschlossen. Man läßt den Magnetrührer noch 12 Stdn. rühren. Dann wird die klare, ganz schwach gelbe Lösung von NaF bzw. NaHF_2 dekantiert und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Man erhält 12 g einer farblosen Kristallmasse, bei der es sich nach der Fluor-Analyse um **2a** handelt.

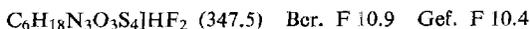


Die Substanz schmilzt in einer Glaskapillare fast völlig zwischen 70 und 75° . Sie wird beim weiteren Aufheizen wieder fest und schmilzt erneut sehr unscharf zwischen 130 und 170° . Dieses Schmelzverhalten beruht auf der Abspaltung von HF zum höherschmelzenden *Hydrogendifluorid (2b)*. Gleichzeitig reagiert HF aber mit dem Glas der Kapillare, wobei noch Hexafluorosilicate entstehen, so daß anstelle des Schmelzpunktes von **2b** (151 – 155°) ein längeres Schmelzintervall beobachtet wird. Frisch dargestelltes und vorsichtig getrocknetes **2a** löst sich gut in Acetonitril, während die scharf getrocknete Substanz hierin unlöslich ist. Die F-Analyse (10.5%) zeigte, daß **2a** schon beim scharfen Trocknen HF abspaltet und in **2b** übergeht. Die gleichen Lösungseigenschaften für das Dihydrogentrifluorid und Hydrogendifluorid werden auch für die entsprechenden Tetramethylammonium-Salze beschrieben⁹⁾.

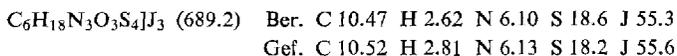
b) *Tris(dimethylsulfoximino)-sulfonium-hydrogendifluorid (2b)*: In eine Lösung von 5.63 g (60 mMol) **1** und 8 ccm (58 mMol) trockenem *Triäthylamin* in 150 ccm absol. Methylchlorid

⁹⁾ J. D. Domigan, C. J. Ludmann, E. M. McCarron, R. F. O'Malley und V. J. Roman, *Inorg. Chemistry* **8**, 1534 (1969).

leitet man, wie unter a) beschrieben, unter kräftigem Rühren bei 0° langsam 0.95 ccm (16 mMol) SF_4 ein, so daß kein örtlicher Überschuß an SF_4 entsteht. Es fallen farblose Kristalle aus, die auf einer mittelfeinen Polyäthylenfritte abgesaugt und mehrfach mit absol. Methylenchlorid ausgewaschen werden. Nach Vakuum-Trocknen in einem Plastik-Exsikkator Ausb. 5.17 g (93%), Schmp. 151—155°.



c) *Tris(dimethylsulfoximino)-sulfonium-trijodid (2c)*: Zur Lösung von 12 g **2a** in wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung fügt man bei 20° überschüssiges KJ_3 . Es fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der gründlich mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen, danach getrocknet wird. Aus siedendem Methylenchlorid 15.5 g (67%) rotviolette Plättchen, Schmp. 93°.



Bei der partiellen Jodbestimmung mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung wurden 36.2% J_2 gefunden, ber. 35.5%.

d) *Tris(dimethylsulfoximino)-sulfonium-perchlorat (2d)*: Durch Umsetzung von 2.0 g **2a** mit $NaClO_4$ in warmem Wasser werden 1.9 g farblose Nadeln erhalten, Schmp. 134°. — Ber. S^{4+} 7.85; Gef. S^{4+} 7.4.

e) *Alkalische Hydrolyse von 2d*: 0.83 g **2d** werden 2 Stdn. mit 1 n KOH gekocht. Die abgekühlte und mit verd. Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit $BaCl_2$ -Lösung versetzt. Es zeigt sich nur eine ganz schwache Trübung. Auf Zusatz von *Perhydrol* fallen 449 mg $BaSO_4$ aus. Ber. S^{4+} 7.85; Gef. S^{4+} 7.45. Blindversuche zeigten, daß **1** und **5** unter diesen Bedingungen kein $BaSO_4$ liefern.

Zur Isolierung des *S,S-Dimethyl-sulfoximins* wird das Filtrat der $BaSO_4$ -Fällung mit KOH alkalisch gemacht und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Man extrahiert das trockene Kristallpulver dreimal mit warmem Methylenchlorid und zieht das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibenden öligen Tropfen werden mit wenig Wasser aufgenommen und mit einigen ccm 30proz. Hexafluorokieselsäure versetzt. Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol erhält man 540 mg farblose Kristalle vom Schmp. 220—221°, die beim Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe des *Hexafluorosilicats* von **1** keine Depression zeigen.

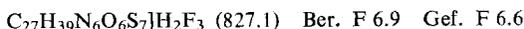
f) *Saure Hydrolyse von 2b*: Man löst 1.0 g **2b** in 50 ccm Wasser, fügt 10 ccm 30proz. Hexafluorokieselsäure zu und erhitzt 30 Min. zum Sieden. Das nach Abziehen der Flüssigkeit zurückbleibende Kristallpulver wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, 1.1 g (77%) Kristallplättchen vom Schmp. 220°.

Reaktion von SF_4 mit *N-p-Toluolsulfonyl-S,S-dimethyl-sulfodiimin (3)*

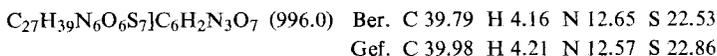
Darstellung von 3: In einem 500-ccm-Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, dem ein Tropftrichter mit Druckausgleich aufgesetzt ist, wird eine Suspension von 9.6 g (105 mMol) *S,S-Dimethyl-sulfodiimin* und 25.5 g Kaliumcarbonat in 150 ccm Benzol unter Rühren mit dem Magnetrührer zum schwachen Sieden erhitzt. Dazu tropft man innerhalb 30 Min. eine Lösung von 20.1 g (110 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* in 50 ccm Benzol. Nachdem noch 30 Min. gekocht wurde, kühlt man auf 10° ab. Die festen Anteile werden abgerittet, mit Benzol gewaschen und anschließend 6 Stdn. im Soxhlet mit Methylenchlorid extrahiert. Beim Abkühlen fallen Kristalle aus, die nach Umfällen aus Methylenchlorid/Äther bei 150—151° schmelzen. Ausb. 19 g (75%).

Tris(N-p-toluolsulfonyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-dihydrogentrifluorid (4a): In eine gerührte Suspension von 4.1 g (16.5 mMol) **3** und 10 g NaF in 250 ccm Acetonitril tropft man bei —5 bis —10° innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 0.65 g (5 mMol) SF_4 in 30 ccm absol.

Acetonitril. Nach Stehenlassen über Nacht wird dekantiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleiben 4.6 g Rohprodukt zurück, das zum Pikrat **4b** umgesetzt wird.



Tris(N-p-toluolsulfonyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-pikrat (4b): Die vorstehend erhaltenen Kristalle von **4a** werden in 100 ccm Wasser und 20 ccm Acetonitril gelöst und mit 50 ccm gesättigter wäßriger *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. Die auftretende gelbe Trübung bringt man durch langsame Zugabe von ca. 200 ccm Methanol bei 50–60° zum Verschwinden. Beim langsamen Abkühlen fallen feine gelbe Nadeln aus. Aus Acetonitril/Äthanol/Petroläther (70–90°) gelbe Nadeln, Schmp. 112–113°. Ausb. 4.1 g (74.5%).



Tris(N-p-toluolsulfonyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-trijodid (4c): Aus 1.5 g **3** erhaltenes **4a** wird in 150 ccm 5proz. Essigsäure gelöst und unter Rühren mit überschüssiger wäßriger *KJ₃*-Lösung versetzt. Es fällt ein äußerst fein verteilter und schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Die wäßrige Suspension wird daher zunächst mit je 30 ccm CCl_4 , anschließend dreimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchlorid-Extrakte wäscht man dreimal mit Wasser und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Die trockene Methylenchlorid-Lösung wird mit soviel Äther versetzt, daß die auftretende Trübung gerade noch verschwindet. Bei –78° kristallisiert das *Trijodid* langsam in Form sehr feiner, verfilzter Nadeln aus, Schmp. 85°. Mit 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titrierbares Jod: 32.8% (ber. 33.2%).

Tris(N-p-toluolsulfonyl-dimethylsulfodiimino)-sulfonium-perchlorat (4d): Aus 1.6 g **3** gewonnenes **4a** wird in Wasser/Acetonitril gelöst und mit gesättigter NaClO_4 -Lösung im Überschuß versetzt. Man erhitzt, bis die Lösung klar ist. Beim langsamen Abkühlen fallen große Quader aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 162–163° (Zers.) schmelzen. Ausb. 920 mg (48%).

Alkalische Hydrolyse von 4b: Wie bei der alkalischen Hydrolyse von **2d** beschrieben, erhält man aus 0.699 g **4b** 143 mg $\text{BaSO}_4 = 2.8\%$ S^{4+} (Ber. 3.2%). Aus dem Filtrat der BaSO_4 -Fällung wurden mit *Pikrinsäure* 810 mg (81%) gelbe Kristalle, Schmp. 142°, erhalten, die durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe als *N-p-Toluolsulfonyl-S,S-dimethyl-sulfodiimin-pikrat* identifiziert wurden.

Reaktion von SF₄ mit S,S-Dimethyl-sulfodiimin (5): In einem mit KPG-Rührer und 2 graduierten Tropftrichtern mit Druckausgleich versehenen 500-ccm-Dreihalskolben werden 250 ccm absol. Acetonitril, 20 g *NaF* und 10 ccm einer Lösung von 5 g (54 mMol) **5** in 150 ccm Acetonitril vorgelegt. In die gerührte Lösung läßt man bei 0° innerhalb von 3 bis 4 Stdn. gleichzeitig den Rest der Dimethylsulfodiimin-Lösung und eine Lösung von 2.1 ccm (35 mMol) SF_4 in 70 ccm Acetonitril im Volumenverhältnis 2:1 eintropfen. Es entsteht eine milchige Lösung, die sich leicht vom NaF/NaHF_2 dekantieren, aber nicht filtrieren läßt. Beim Abziehen des Acetonitrils bleibt ein farbloses, klebriges Produkt zurück, das nicht kristallisiert. Es löst sich gut in Wasser, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid und enthält 10.8% S der Oxydationsstufe 4^+ und 19.2% ionogen gebundenes Fluor. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei ± 163 ppm. In der wäßrigen Lösung der Substanz kann **5** weder mit Hilfe seiner *N,N'*-Dijodverbindung noch als Salz mit Hexafluorokieselsäure nachgewiesen werden. Nach alkalischer Hydrolyse wurden aus 0.138 g Substanz 0.203 g *N,N'*-Dijod-S,S-dimethyl-sulfodiimin gewonnen. Auf Zusatz von KJ_3 oder NaClO_4 zu der wäßrigen Lösung der Substanz fallen amorphe schwerlösliche Niederschläge aus.

[121/70]