

Rüdiger Mews und Oskar Glemser

N-Halogen-schwefeldifluoridimide, V¹⁾

Über die Addition von *N*-Halogen-schwefeldifluoridimiden an asymmetrische Chlor-fluor- und Fluoralkene

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Oktober 1970)

Bei den Bestrahlungsreaktionen des *N*-Chlor-schwefeldifluoridimids, CINSF₂ (**1**), mit CF₂=CFCl, CF₂=CCl₂, CFCI=CCl₂, CF₂=CHF, CF₂=CH₂ und CHF=CH₂ entstehen die *N*-Alkyl-schwefeldifluoridimide CFCl₂-CF₂-NSF₂ (**6**), CCl₃-CF₂-CCl₂-CF₂-NSF₂ (**3**), F₂SN-CF₂-CCl₂-CCl₂-CF₂-NSF₂ (**4**), CCl₃-CFCI-NSF₂ (**10**), CF₂Cl-CHF-NSF₂ (**12**), CHFCl-CF₂-NSF₂ (**18**), CF₂Cl-CH₂-NSF₂ (**15**), CH₂Cl-CF₂-NSF₂ (**20**) und CHFCl-CH₂-NSF₂ (**17**); BrNSF₂ (**5**) und CCl₂=CFCI ergeben unter den gleichen Bedingungen CCl₂Br-CFCI-NSF₂ (**11**). Die thermischen Reaktionen von BrNSF₂ mit CFCI=CF₂ liefern CFCIBr-CF₂-NSF₂ (**7**), mit CF₂=CHF und CF₂=CH₂ die Isomerenmische aus CF₂Br-CHF-NSF₂ (**13**) und CHFBr-CF₂-NSF₂ (**19**) bzw. CF₂Br-CH₂-NSF₂ (**16**) und CH₂Br-CF₂-NSF₂ (**21**). Ein Mechanismus für die radikalische Addition wird vorgeschlagen sowie ein kurzer Überblick über die IR- und NMR-Spektren der *N*-Alkyl-schwefeldifluoridimide gegeben (unter Einbeziehung der Daten für die auf anderem Wege dargestellten Verbindungen CCl₃-CF₂-NSF₂ (**9**), CHCl₂-CF₂-NSF₂ (**8**), CCl₂Br-CHF-NSF₂ (**22**) und CHClBr-CHF-NSF₂ (**14**)).

N-Halosulfur Difluoride Imides, V¹⁾ On the Addition of *N*-Halosulfur Difluoride Imides to Asymmetric Chloro-fluoro- and Fluoroalkenes

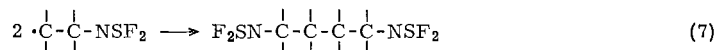
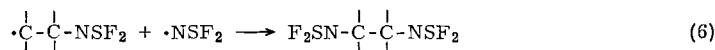
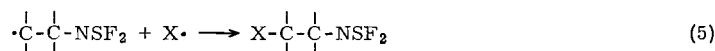
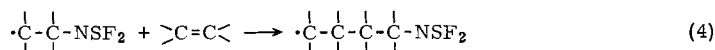
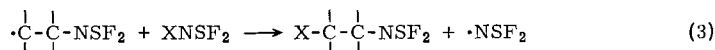
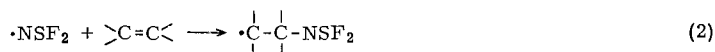
Irradiation of *N*-chlorosulfur difluoride imide, CINSF₂ (**1**) in the presence of CF₂=CFCl, CF₂=CCl₂, CFCI=CCl₂, CF₂=CHF, CF₂=CH₂, and CHF=CH₂ produces the *N*-alkyl-sulfur difluoride imides CFCl₂-CF₂-NSF₂ (**6**), CCl₃-CF₂-CCl₂-CF₂-NSF₂ (**3**), F₂SN-CF₂-CCl₂-CCl₂-CF₂-NSF₂ (**4**), CCl₃-CFCI-NSF₂ (**10**), CF₂Cl-CHF-NSF₂ (**12**), CHFCl-CF₂-NSF₂ (**18**), CF₂Cl-CH₂-NSF₂ (**15**), CH₂Cl-CF₂-NSF₂ (**20**), and CHFCl-CH₂-NSF₂ (**17**). Under the same conditions BrNSF₂ (**5**) reacts with CCl₂=CFCI to give CCl₂Br-CFCI-NSF₂ (**11**). BrNSF₂ reacts thermally with CFCI=CF₂ to yield CFCIBr-CF₂-NSF₂ (**7**) and with CF₂=CHF or CF₂=CH₂ to produce the isomeric mixtures CF₂Br-CHF-NSF₂ (**13**) and CHFBr-CF₂-NSF₂ (**19**) or CF₂Br-CH₂-NSF₂ (**16**) and CH₂Br-CF₂-NSF₂ (**21**), respectively. A mechanism for the radical addition is proposed. The data for the i. r. and n. m. r. spectra of *N*-alkylsulfur difluoride imides is briefly summarized (including the data for CCl₃-CF₂-NSF₂ (**9**), CHCl₂-CF₂-NSF₂ (**8**), CCl₂Br-CHF-NSF₂ (**22**), and CHClBr-CHF-NSF₂ (**14**), which were prepared by another method).

Vor kurzem berichteten wir über die Addition von CINSF₂ (**1**) und BrNSF₂ (**5**) an Perfluoralkene²⁾ und Chloräthylene¹⁾. Aus der Isomerenverteilung bei der Addition

¹⁾ IV. Mittell.: R. Mews und O. Glemser, Inorg. nucl. Chem. Letters **6**, 35 (1970).

²⁾ R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber. **102**, 4188 (1969).

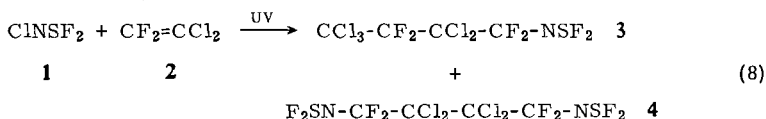
der beiden *N*-Halogen-schwefeldifluoridimide an Hexafluorpropen wurde auf einen radikalischen Reaktionsverlauf geschlossen. Nach der homolytischen Spaltung der X–N-Bindung (X = Cl, Br) sollte der primäre Angriff an die >C=C<-Doppelbindung durch das •NSF₂-Radikal erfolgen, gemäß



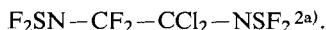
(In diesem Reaktionsschema sind nur Schritte berücksichtigt, die zu Schwefeldifluoridimiden führen.)

Um den Reaktionsmechanismus weiter zu sichern, wurden jetzt verschiedene asymmetrische Chlor-fluor- und Fluoralkene (CF₂=CFCl, CF₂=CCl₂, CFCl=CCl₂, CHF=CF₂, CF₂=CH₂ und CHF=CH₂) mit ClNSF₂ (**1**) und BrNSF₂ (**5**) umgesetzt.

Der Nachweis für einen radikalischen Ablauf der Reaktionen gelingt durch Isolierung der nach (6) und (7) zu erwartenden Produkte. Die Bestrahlung des ClNSF₂ in Gegenwart von CF₂=CCl₂ führt u. a. zu [–CCl₂–CF₂–NSF₂]₂ (**4**).



Unter den Reaktionsprodukten des BrNSF₂ (**5**) mit **2** befand sich



Die Additionsrichtung wird bei halogenierten Olefinen nur im untergeordneten Maße durch sterische und polare Effekte beeinflusst; für die Isomerenverteilung im Produkt ist hauptsächlich die Stabilität des nach (2) gebildeten Radikals verantwortlich³⁾. Tab. 1 zeigt die Isomerenverteilung für einige asymmetrische Olefine und verschiedene Radikale.

^{2a)} Diese Verbindung konnte nicht in reiner Form isoliert werden, sie wurde durch ihr NMR-Spektrum nachgewiesen (in Klammern relative Intensitäten).

F₂(A)SN–CF₂–CCl₂–NSF₂(B): δ_{SF₂(A)} –56.3 (1.0), δ_{SF₂(B)} –50.8 (1.0), δ_{CF₂} +79.8 (1.0) (J_{SF₂(A)-CF₂} 18.9, J_{SF₂(B)-CF₂} 1.9 Hz).

³⁾ R. N. Haszeldine und B. R. Steele, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2193 und vorherige Veröffentlichungen.

Tabelle 1. Angriff von Radikalen auf die C-Atome 1 bzw. 2 von Halogenolefinen (in %)

Olefin		·PH ₂ ⁴⁾		CH ₃ S ⁵⁾		·Br ⁶⁾		CF ₃ S ⁵⁾		·NSF ₂	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
CHF=CF ₂				75	25	58	42	98	2	62	38
CH ₂ =CF ₂		100	0					100	0	96-97	3-4
CF ₂ =CFCl		100	0					100	0	100	0

In Tab. 2 sind weitere Reaktionen der N-Halogen-schwefeldifluoridimide aufgeführt, außerdem sind einige thermische Additionen des BrNSF₂ (5) aufgenommen.

Tabelle 2. Angriff des ·NSF₂-Radikals auf die C-Atome 1 bzw. 2 (in %)

	UV				Thermisch	
	1		2		1	2
	BrNSF ₂ (5)	+ CFCI=CCl ₂	100	0		
5	+ CHF=CF ₂			62	38	
5	+ CF ₂ =CFCl			88		
1	+ CH ₂ =CHF	100	0			

Die thermischen Reaktionen des BrNSF₂ (5) scheinen auch überwiegend radikalisch zu verlaufen, denn nach einem polaren Mechanismus wäre für die Reaktion des $\delta^+ \delta^-$ Br-NSF₂ ($x_{\text{NSF}_2} = 3.37^7$) mit CHF=CF₂ eine Umkehrung des beobachteten Isomerenverhältnisses zu erwarten (CHF=CF₂⁸⁾).

Die für Schwefeldifluoridimide charakteristischen Schwingungsfrequenzen $\nu_{\text{S=N}}$, $\nu_{\text{sym SF}}$ und $\nu_{\text{as SF}}$ sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3. IR-Banden (cm⁻¹) der dargestellten N-substit. Schwefeldifluoridimide (g = Gas, fl = flüssig)

R--NSF ₂ R ==		Phase	$\nu_{\text{S=N}}$	$\nu_{\text{sym SF}}$	$\nu_{\text{as SF}}$
CFCl ₂ -CF ₂ --	6	g	1384	764	709
CFClBr--CF ₂ --	7	g	1383	762	708
CHCl ₂ -CF ₂ --	8 ^{a)}	g	1389.5/1377	763	704
CCl ₃ --CF ₂ --	9 ^{a)}	fl	1354	736	683
CCl ₃ --CFCl--	10	fl	1354	736	683
CCl ₂ Br--CFCl--	11	fl	1360	732	680
CF ₂ Cl--CHF--	12	fl	1382	738	680
CHClBr--CHF--	14 ^{a)}	fl	1360/1343	722	650
CF ₂ Cl--CH ₂ --	15	g	1389	724.5	652
CF ₂ Br--CH ₂ --	16	g	1388	724	651
CHFCl--CH ₂ --	17	g	1381	721	647
CCl ₃ --CF ₂ --CCl ₂ --CF ₂ --	3	fl	1368	753	688
--CF ₂ --CCl ₂ --CCl ₂ --CF ₂ --	4	fl	1360	746	687

^{a)} Dargestellt durch Addition von ClNSF₂ bzw. BrNSF₂ an Chloräthylene in Gegenwart von CsF (s. Versuchsteil).

⁴⁾ G. M. Burch, H. Goldwhite und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1083.

⁵⁾ J. F. Harris jr. und F. W. Stacey, J. Amer. chem. Soc. **83**, 840 (1961).

⁶⁾ R. N. Haszeldine und B. R. Steele, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2800.

⁷⁾ O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze, Angew. Chem. **79**, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 709 (1967).

⁸⁾ M. Hauptschein und M. Braid, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2383 (1962).

Nach Tab. 3 ist $\nu_{S=N}$ in gasförmig vermessenen Alkylschwefeldifluorimidinen nahezu unabhängig von den Substituenten in der Alkylkette und tritt bei $1380 \pm 10/\text{cm}$ als starke Bande auf. Bei den als Flüssigkeit vermessenen Verbindungen liegt sie bei $1360 \pm 20/\text{cm}$. Mit steigender Kettenlänge findet man eine geringfügige Verschiebung nach höheren Wellenzahlen⁹⁾. Auffällig ist neben der charakteristischen Lage der $\nu_{S=N}$ die relativ starke Abhängigkeit der SF-Frequenzen von den α -Substituenten in der Alkylkette. Führt man das Absinken der SF-Frequenzen allein auf eine Schwächung der S—F-Bindung zurück, so ist leicht der große Unterschied in der thermischen Stabilität z. B. zwischen α -F-substituierten und α -H-substituierten Alkylschwefeldifluorimidinen zu verstehen. Während erstere sich z. T. bis auf über 200° unzersetzt erhitzen lassen, tritt bei letzteren schon bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit Zersetzung unter Bildung braunschwarzer Polymerer ein.

Auf die chemische Verschiebung der Fluoratome der —NSF₂-Gruppe haben sowohl Kettenlänge als auch die Substituenten in der Alkylkette keinen großen Einfluß (Tab. 4). Das Resonanzsignal ist etwa zwischen $\delta -50$ und -65 ppm (CFCl₃ als Standard) zu erwarten.

Tabelle 4. NMR-Daten (δ -Werte in ppm, J in Hz) für die —NSF₂-Gruppe der N-substit. Schwefeldifluorimide

R—NSF ₂ R =		δ_{SF}	$J_{SF-CF\alpha}$	$J_{SF-CF\beta}$	$J_{SF-CH\alpha}$
CFCl ₂ —CF ₂ —	6	—54.6	18.8	3.2	
CFCIBr—CF ₂ —	7	—54.8	18.6	3.2	
CCl ₃ —CF ₂ —	9	—55.4	18.9		
CHFCl—CF ₂ —	18	—55.8	18	4.1	
CHFBr—CF ₂ —	19	—56.2	19	4	
CHCl ₂ —CF ₂ —	8	—56.2	18.5		
CH ₂ Cl—CF ₂ —	20	—57.0	17.1		
CH ₂ Br—CF ₂ —	21	—57.3	17.1		
CCl ₃ —CFCl—	10	—56.7/—50.7	30.6/8.6		
CCl ₂ Br—CFCl—	11	—55.2/—50.6	30.0/7.9		
CF ₂ Cl—CHF—	12	—59.1/—56.2			
CF ₂ Br—CHF—	13	—59.7/—56.8			
CCl ₂ Br—CHF—	22	—62.8/—57.8			
CHClBr—CHF—	14	—63.9/—63.1			
CF ₂ Cl—CH ₂ —	15	—60.9		1.0	9.6
CF ₂ Br—CH ₂ —	16	—61.7		2.0	9.0
CHFCl—CH ₂ —	17	—62.6			~10
CCl ₃ —CF ₂ —CCl ₂ —CF ₂ —	3	—55.2	19.9		
F ₂ SN—CF ₂ —CCl ₂ —CCl ₂ —CF ₂ —	4	—55.1			

Die Kopplungskonstanten bei Äthylderivaten und höheren Homologen betragen:

$J_{NSF_2-\alpha CF_2} \approx 17-20$ Hz, $J_{NSF_2-CF\beta} \approx 1-5$ Hz, $J_{NSF_2-\alpha CH_2} \approx 9-10$ Hz. Eine Kopplung der Fluoratome der —NSF₂-Gruppe mit Protonen in β -Stellung wird im allgemeinen nicht beobachtet.

⁹⁾ Vgl. auch *M. Lustig* und *J. K. Ruff*, *Inorg. Chem.* **4**, 1444 (1965); *B. Cohen* und *A. G. MacDiarmid*, *J. chem. Soc. [London]* **A** **1966**, 1780; *O. Glemser* und *U. Biermann*, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **3**, 223 (1967); *O. Glemser* und *S. P. v. Halasz*, *Chem. Ber.* **102**, 3333 (1969).

Während αCF_2 -Verbindungen bei Raumtemperatur normale Spektren erster Ordnung liefern, zeigt bei αCH_2 -Verbindungen die CH_2 -Gruppe AA'-Struktur, für die $-\text{NSF}_2$ -Gruppe findet man wegen der relativ großen Linienbreite ein normales Triplett. Bei Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{CXY}-\text{NSF}_2$ ($X \neq Y$) sind die Fluoratome der $-\text{NSF}_2$ -Gruppe magnetisch nicht äquivalent. Aufgrund der gewinkelten Struktur der $-\text{NSF}_2$ -Gruppe^{10,11} erscheint es sinnvoll, diese Nichtäquivalenz auf eine gehinderte Rotation um die C-N-Achse zurückzuführen. Die Spektren sind temperaturabhängig, eine Bestimmung der Rotationsbarrieren steht noch aus.

Wir danken dem Herrn *Bundesminister für Bildung und Wissenschaft* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle und apparative Unterstützung. Herrn Dr. E. Niecke danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren (δ -Werte in ppm) in Substanz (CCl_3F äußerer Standard) diente ein Varian A 56/60-Spektrometer. Die IR-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125 vermessen.

Die Ausgangsverbindungen CINSF_2 (**1**) und BrNSF_2 (**5**) wurden nach l. c.¹²) dargestellt, die Halogenäthylene von den Firmen Peninsular Chem. Research Inc., Gainesville, Florida (USA); Air Products GmbH, Hattingen/Ruhr, und Baker-Chemikalien, Groß-Gerau, bezogen.

Die Bestrahlungen von CINSF_2 (**1**) erfolgten in einem 10-l-Pyrexkolben, die von BrNSF_2 (**5**) in einer 300-ccm-Quarzfall mit einer wassergekühlten Lampe Philips 500 W SPEC D 8 aus 30–50 cm Entfernung. Die Quarzfall wurde während des Bestrahls durch fließendes Leitungswasser gekühlt.

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Schwefeldifluoridimide wurden alle Operationen in einer trocknen Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

a) *N*-[1.1.2-Trifluor-2.2-dichlor-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**6**): 17.1 g (0.147 Mol) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ und 16.4 g (0.137 Mol) CINSF_2 (**1**) wurden 40 Stdn. in der Gasphase bestrahlt. Die Fraktionierung i. Hochvak. und anschließende Destillation ergaben 3 g **1** und 24.7 g **6** (93 %, bez. auf umgesetztes **1**), Sdp. 92°.

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_5\text{NS}$ (236.1) Ber. C 10.18 Cl 30.05 F 40.24 N 5.94 S 13.59
Gef. C 10.4 Cl 30.1 F 40.5 N 5.8 S 13.5
Mol.-Gew. 236.5, 236 (kryoskop. in Benzol)

¹⁹F-NMR: $\delta_{\text{SF}_2} -54.6$ (2.1), $\delta_{\text{CF}_2} + 81.3$ (2.0), $\delta_{\text{CF}} + 75.8$ (1.0) ($J_{\text{SF}_2-\text{CF}_2}$ 18.8, $J_{\text{SF}_2-\text{CF}}$ 3.2, $J_{\text{CF}_2-\text{CF}}$ 9.0 Hz).

IR (g): 1384 sst $\nu_{\text{S}=\text{N}}$, 1300 sschw, 1225 m, 1163 st, 1132 m, 1098 m, 1083 m, 907 st, 871 m, 764 sst $\nu_{\text{sym SF}}$, 709 st $\nu_{\text{as SF}}$, 619 schw, 520 schw, 459/cm m (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach, sschw = sehr schwach).

N-[1.1.3.3-Tetrafluor-2.2.4.4.4-pentachlor-butyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**3**), und 1.1.4.4-Tetrafluor-2.2.3.3-tetrachlor-butyl-1.4-bis-schwefeldifluoridimid, $\text{F}_2\text{SN}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**4**): Die Bestrahlung (wie a), 100 Stdn.) von 31.4 g

¹⁰) B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser und R. Mews, Chem. Commun. **1968**, 1578.

¹¹) J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser und R. Mews, Z. Naturforsch. **25a**, 153 (1970).

¹²) O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Ber. **102**, 1523 (1969).

(236 mMol) $CF_2=CCl_2$ und 15 g (125.5 mMol) **1** ergab 12 g **3** (25%), Sdp._{0.01} 34°, und 7.2 g **4** (13%), Sdp._{0.01} 49–50°.

3: $C_4Cl_5F_6NS$ (385.2) Ber. C 12.46 Cl 46.00 F 29.58 N 3.64 S 8.32
Gef. C 12.6 Cl 46.0 F 29.2 N 3.8 S 8.5
Mol.-Gew. 369, 371 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{SF_2} -55.2$, $\delta_{\alpha CF_2} +66.6$, $\delta_{\gamma CF_2} +54.4$ ($J_{SF_2-\alpha CF_2}$ 19.9, $J_{\alpha CF_2-\gamma CF_2}$ 16.2 Hz).

IR (fl): 1368 sst $\nu_{S=N}$, 1175, 1150 sst, 1113 m, 1030 st, 952 sschw, 922 sschw, 898 schw, 821 st, 808 m, 753 sst $\nu_{sym SF}$, 720 m, 688 sst $\nu_{as SF}$, 672 schw, 627 m, 460/cm m.

4: $C_4Cl_4F_8N_2S_2$ (433.8) Ber. C 11.07 Cl 32.68 F 35.02 N 6.46 S 14.77
Gef. C 10.9 Cl 34.0 F 34.3 N 6.3 S 14.3
Mol.-Gew. 416, 417 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{SF_2} -55.1$, $\delta_{CF_2} +66.4$.

IR (fl): 1360 sst $\nu_{S=N}$, 1168 st, 1139 st, 1107 st, 1023 schw, 970 sschw, 922 sschw, 910 schw, 891 schw, 822 m, 806 m, 746 sst $\nu_{sym SF}$, 687 st $\nu_{as SF}$, 621 m, 597 schw, 454/cm m.

N-[1.2.2-Trifluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CF_2Cl-CHF-NSF_2$ (**12**), und *N*-[1.1.2-Trifluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CHFCl-CF_2-NSF_2$ (**18**): Nach a) wurden 15.6 g (0.130 Mol) **1** und 10.8 g (0.132 Mol) $CHF=CF_2$ 3 Stdn. bestrahlt. Die Ausbeute betrug 19.4 g (74%) eines Isomergemisches aus 62.1% **12** und 37.9% **18**, Sdp. 77–81°.

C_2HClF_5NS (201.5) Ber. C 11.9 H 0.50 Cl 17.59 F 47.12 N 6.95 S 15.91
Gef. C 12.3 H 0.6 Cl 17.7 F 46.8 N 7.0 S 16.2
Mol.-Gew. 199, 201 (Dampfdichte)

Durch Destillation über eine 50-cm-Drehbandkolonne konnte 94proz. **12** (Sdp. 77°) gewonnen werden.

NMR für **12**: $\delta_{SF(A)} -59.1$ (1.0), $\delta_{SF(B)} -56.2$ (1.0), $\delta_{CF} +150.0$ (1.1), $\delta_{CF_2} +71.4$ (1.9), $\delta_H -5.60$.

IR (fl): 2980 sschw, 1382 sst $\nu_{S=N}$, 1341 m, 1227 m, 1193 m, 1140 sst, 1080 sst, 1065 m, 1020 sschw, 1000 m, 935 schw, 968 schw, 828 m, 738 sst $\nu_{sym SF}$, 680/cm sst $\nu_{as SF}$.

NMR für **18**: $\delta_{SF_2} -55.8$ (2.1), $\delta_{CF_2} +82.1$ (2.0), $\delta_{CF} +153.7$ (1.0), $\delta_H -4.44$ ($J_{SF_2-CF_2}$ 18, J_{SF_2-CF} 4.1, J_{CF_2-CF} 13.2, J_{CF_2-CH} 4.2, $J_{\beta CF-H}$ 48.2 Hz).

N-[2.2-Difluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CF_2Cl-CH_2-NSF_2$ (**15**), und *N*-[1.1-Difluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CH_2Cl-CF_2-NSF_2$ (**20**): Nach a) wurden 14.6 g (0.122 Mol) **1** und 7.9 g (0.123 Mol) $CF_2=CH_2$ 3.5 Stdn. bestrahlt. Das Produkt (19.8 g, Ausb. 88%) enthielt 96–97% **15** und 3–4% **20**, Sdp. 78–79°.

$C_2H_2ClF_4NS$ (165.6) Ber. C 13.08 H 1.10 Cl 19.31 F 41.40 N 7.63 S 17.47
Gef. C 13.3 H 1.1 Cl 19.4 F 40.5 N 7.7 S 17.7

NMR für **15**: $\delta_{SF_2} -60.9$, $\delta_{CF_2} +61.3$, $\delta_{CH_2} -4.03$ ($J_{SF_2-CH_2}$ 9.6, $J_{SF_2-CF_2}$ 1.0, $J_{CH_2-CF_2}$ 10.7 Hz).

IR (g) für **15**: 2950 schw, 1440 schw, 1389 sst $\nu_{S=N}$, 1267 m, 1220 schw, 1200 st, 1133 st, 1071 m, 995 m, 920 m, 893 schw, 795 schw, 767 schw, 724.5 sst $\nu_{sym SF}$, 684 schw, 652 st $\nu_{as SF}$, 610 sschw, 585 sschw, 537/cm schw.

NMR für **20**: $\delta_{SF_2} -57.0$, $\delta_{CF_2} +72.8$, $\delta_{CH_2} -3.77$ ($J_{SF_2-CF_2}$ 17.1, $J_{SF_2-CH_2}$; $J_{CF_2-CH_2}$ 10.4 Hz).

N-[2-Fluor-2-chlor-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CHFCl-CH_2-NSF_2$ (**17**): Die Reaktion von 14.6 g (0.122 Mol) **1** und 6.4 g (0.130 Mol) $CHF=CH_2$ nach a) (2 Stdn.) ergab 16 g (80%) **17**, Sdp.₇₅ 45°.

$C_2H_3ClF_3NS$ (165.6) Ber. C 14.51 H 1.83 Cl 21.42 F 34.42 N 8.46 S 19.37
Gef. C 14.7 H 1.8 Cl 21.7 F 33.1 N 8.6 S 19.3

NMR: δ_{SF_2} -62.6, δ_{CH_2} -3.90, δ_{CF} +140.3, δ_{CH} -6.16 ($J_{\text{SF}_2\text{-CH}_2} \sim 10$, $J_{\text{CH}_2\text{-CF}}$ 18.8, $J_{\text{CH}_2\text{-CH}}$ 9.2, $J_{\beta\text{CF-H}}$ 49.0 Hz).

IR (g; ab 1500/cm): 1381 sst $\nu_{\text{S=N}}$, 1335 schw, 1297 schw, 1264 schw, 1233 schw, 1117 m, 1066 m, 1030 schw, 912 m, 895 schw, 798 m, 721 sst $\nu_{\text{sym SF}}$, 647/cm sst $\nu_{\text{as SF}}$.

b) *N*-[1-Fluor-1.2.2-trichlor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CFCl}-\text{NSF}_2$ (**11**): 23.6 g (0.144 Mol) BrNSF_2 (**5**) und 22 g (0.147 Mol) $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ wurden in einer mit Wasser gekühlten Quarzfaller unter Rühren 7.5 Stdn. bestrahlt. Nach Absaugen der flüchtigen Produkte ergab die Destillation des Rückstands 33.5 g (75%) **11**, Sdp.₁₂ 64°.

$\text{C}_2\text{BrCl}_3\text{F}_3\text{NS}$ (313.3) Ber. C 7.66 Br 25.50 Cl 33.94 F 18.19 N 4.47 S 10.13
Gef. C 8.0 Br 25.5 Cl 33.9 F 18.4 N 4.6 S 10.0
Mol.-Gew. 301, 305 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_{\text{SF(A)}}$ -54.4, $\delta_{\text{SF(B)}}$ -49.8, δ_{CF} +69.8 ($J_{\text{SF(A)-CF}}$ 30.0, $J_{\text{SF(B)-CF}}$ 7.9 Hz).

IR (fl): 1360 sst $\nu_{\text{S=N}}$, 1096 st, 1057 m, 947 st, 841 st, 820 m, 800 m, 778 m, 753 schw, 732 sst $\nu_{\text{sym SF}}$, 707 st, 680 st $\nu_{\text{as SF}}$, 585 schw, 480 m, 405/cm m.

N-[1-Fluor-1.2.2-tetrachlor-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CCl}_3-\text{CFCl}-\text{NSF}_2$ (**10**): 18.2 g (0.15 Mol) **1** und 30 g (0.20 Mol) $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ wurden nach b) 36 Stdn. bestrahlt. Die Destillation im Wasserstrahlpumpenvak. ergab 8.2 g **10** (20%), Sdp.₁₂ 58.5°.

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_3\text{NS}$ (268.9) Ber. C 8.93 Cl 52.74 F 21.20 N 5.21 S 11.92
Gef. C 8.8 Cl 52.8 F 21.3 N 5.1 S 11.8
Mol.-Gew. 258, 260 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_{\text{SF(A)}}$ -56.7 (1.0), $\delta_{\text{SF(B)}}$ -50.7 (1.0), δ_{CF} +70.7 (1.0) ($J_{\text{SF(A)-CF}}$ 30.6, $J_{\text{SF(B)-CF}}$ 8.6 Hz).

IR (fl): 1354 sst $\nu_{\text{S=N}}$, 1102 st, 1061 m, 953 st, 850 st, 827 st, 760 st, 736 sst $\nu_{\text{sym SF}}$, 683 st $\nu_{\text{as SF}}$, 585 ssschw, 487 m, 410/cm m.

c) *N*-[2.2-Difluor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{NSF}_2$ (**16**), und *N*-[1.1-Difluor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**21**): 3.15 g (0.193 Mol) **5** und 15.2 g (0.238 Mol) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ wurden in einer 300-ccm-Monelbombe 24 Stdn. auf 63° erwärmt. Die Fraktionierung i. Hochvak. und anschließende Destillation ergab 24 g (55%) **16**, Sdp.₇₅ 40–41°.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{BrF}_4\text{NS}$ (228.0) Ber. C 10.53 H 0.88 Br 35.06 F 33.33 N 6.14 S 14.06
Gef. C 10.6 H 0.9 Br 37.0 F 32.2 N 6.0 S 14.3

NMR: δ_{SF_2} -61.7, δ_{CH_2} -4.23, δ_{CF_2} +55.2 ($J_{\text{SF}_2\text{-CH}_2}$ 9.0, $J_{\text{SF}_2\text{-CF}_2}$ 2.0, $J_{\text{CH}_2\text{-CF}_2}$ 11.0 Hz).

IR (g): 3900 ssschw, 3840 schw, 1440 schw, 1388 sst $\nu_{\text{S=N}}$, 1360 ssschw, 1262 m, 1216 m, 1194 m, 1132 st, 1080 m, 1058 st, 973 m, 928 m, 879 m, 782 m, 724 sst $\nu_{\text{sym SF}}$, 651 sst $\nu_{\text{as SF}}$, 532/cm m.

Das Rohprodukt dieser Reaktion enthielt neben 90–92% **16** etwa 8–10% **21**.

NMR für **21**: δ_{SF_2} -53.7, δ_{CF_2} +69.3, δ_{CH_2} -3.77 ($J_{\text{SF}_2\text{-CF}_2}$ 17.1, $J_{\text{CF}_2\text{-CH}_2}$ 10.9 Hz).

N-[1.1.2-Trifluor-2-chlor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluoridimid, $\text{CFClBr}-\text{CF}_2-\text{NSF}_2$ (**7**): 39.0 g (0.238 Mol) **5** und 31.2 g (0.268 Mol) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ergaben nach c) (21 Stdn., 60°) 58.9 g **7** (88%), Sdp. 113–114°.

$\text{C}_2\text{BrClF}_5\text{NS}$ (280.5) Ber. C 8.56 Br 28.49 Cl 12.65 F 33.87 N 4.99 S 11.43
Gef. C 8.7 Br 28.5 Cl 12.6 F 34.1 N 5.0 S 11.5
Mol.-Gew. 277, 278 (kryoskop. in Benzol)

NMR: δ_{SF_2} -54.8, δ_{CF_2} +79.7, δ_{CF} +74.8 ($J_{\text{SF}_2\text{-CF}_2}$ 18.6, $J_{\text{SF}_2\text{-CF}}$ 3.2, $J_{\text{CF}_2\text{-CF}}$ 11.0 Hz).

IR (g): 1383 sst ν_{S-N} , 1300 sschw, 1218 st, 1162 st, 1127 m, 1094 m, 1088 m, 898 m, 865 st, 827 m, 796 sschw, 762 sst $\nu_{sym SF}$, 708 st $\nu_{as SF}$, 610 sschw, 507 schw, 462 /cm m.

N-[1.1.2-Trifluor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CF_2Br-CHF-NSF_2$ (**13**), und *N*-[1.1.2-Trifluor-2-brom-äthyl]-schwefeldifluorimid, $CHFBr-CF_2-NSF_2$ (**19**): Nach c) wurden 32.5 g (0.197 Mol) **5** und 24 g (0.283 Mol) $CHF=CF_2$ 24 Stdn. auf 70° erwärmt. Das Produkt (44.5 g, 90%) bestand zu 62% aus **13** und 38% aus **19**, Sdp.₇₉ 39–41°.

C_2HBrF_5NS (246.0) Ber. C 9.76 H 0.41 Br 32.48 F 38.61 N 5.64 S 13.02
Gef. C 9.9 H 0.4 Br 33.1 F 38.5 N 5.7 S 13.1
Mol.-Gew. 242, 243 (kryoskop. in Benzol)

NMR für **19**: $\delta_{SF_2} - 56.2$ (2.0), $\delta_{CF_2} + 79.9$ (2.0), $\delta_{CF} + 157.2$ (1.0), $\delta_{CH} - 6.47$ ($J_{SF_2-CF_2}$ 19, J_{SF_2-CF} 4, J_{CF_2-CF} 16.8, J_{CF_2-CH} 5.3, $J_{\beta CF-H}$ 48.4 Hz).

NMR für **13**: $\delta_{SF(A)} - 59.7$ (1.0), $\delta_{SF(B)} - 56.8$ (1.0), $\delta_{CF} + 147.1$ (1.0), $\delta_{CF_2} + 65.8$ (2.0), $\delta_{CH} - 5.88$.

IR: Das IR-Spektrum (fl) des Isomerengemischs zeigte sehr starke Banden im Bereich der N=S- (1380) und SF-Valenzschwingungen (735, 665/cm).

Die in den Tab. 3 und 4 mit angeführten Verbindungen $CCl_3-CF_2-NSF_2$ (**9**), $CHCl_2-CF_2-NSF_2$ (**8**), $CCl_2Br-CHF-NSF_2$ (**22**) und $CHClBr-CHF-NSF_2$ (**14**) wurden durch thermische Addition von $CINSF_2$ bzw. $BrNSF_2$ an die entsprechenden Chloräthylene in Gegenwart von C_5F dargestellt. Hierbei beobachtet man einen ClF-Austausch in α -Stellung zur NSF_2 -Gruppe; die Ausbeuten sind recht schlecht, da z. T. Zersetzung der *N*-Halogenschwefeldifluorimide einsetzt, bevor es zur Addition kommt. Die Reaktionsbedingungen und Analysenergebnisse geben die beiden folgenden Tab. wieder.

Tab. 5. Weitere durch thermische Addition dargestellte *N*-Halogenäthyl-schwefeldifluorimide

<i>N</i> -Halogen-schwefeldifluorimid	Olefin	Reaktions-Zeit (Stdn.)	Temp.	Produkt R-NSF ₂ R'-	Sdp./Torr	% Ausb.
$CINSF_2$	$CCl_2=CCl_2$	24	100°	CCl_3-CF_2- 9	30.5°/12	5
$CINSF_2$	$CHCl=CCl_2$	72	70°	$CHCl_2-CF_2-$ 8	62°/99	33
$BrNSF_2$	$CCl_2=CHCl$	75	60°	$CCl_2Br-CHF-$ 22	55–57°/13	~10
$BrNSF_2$	$CHCl=CHCl$	72	60°	$CHClBr-CHF-$ 14	47°/13	~10

Analyse	C	H	Br	Cl	F	N	S	Mol.-Gew.
9	Ber.	9.5		42.1	30.1	5.6	12.7	252.5
	Gef.	9.7		42.0	29.6	5.5	12.8	*)
8	Ber.	11.02	0.46	32.5	34.9	6.4	14.7	217.9
	Gef.	11.5	0.6	33.9	33.8	6.0	14.5	210
22	Ber.	8.6	0.36	28.6	25.9	20.4	5.0	11.5
	Gef.	8.5	0.45	28.7	25.9	20.1	5.1	11.6
14	Ber.	9.8	0.82	32.7	14.1	23.4	5.7	14.3
	Gef.	9.9	1.0	32.2	14.7	23.2	5.7	14.0

*) Das Massenspektrum (70 eV) zeigt, wie bei allen *N*-Perhalogenalkyl-schwefeldifluorimididen, als höchstes Bruchstück $M^+ - F$.