

Oskar Glemser, Horst Saran und Rüdiger Mews

Über die Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-schwefeloxidifluoridimid und Quecksilber-bis(schwefeloxidifluoridimid)¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 25. November 1970)

Bei der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ mit SOF_4 entsteht $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ (**1**). Die thermische Zersetzung von **1** bzw. die Reaktion von **1** mit CsF führt zu gummiartigem $[-\text{N}=\overset{|}{\text{S}}(\text{O})\text{F}]_x$ (**2**). Mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ reagiert **1** zu $\text{F}_2(\text{O})\text{PN}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ (**3**). Durch Reaktion von HgF_2 mit **1** läßt sich $\text{Hg}[\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2]_2$ (**4**) gewinnen.

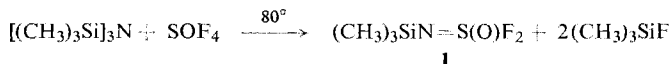
The Preparation of *N*-(Trimethylsilyl)sulfur Oxide Difluoride Imide and Mercury Bis(Sulfur Oxide Difluoride Imide)¹⁾

The combination of $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ with SOF_4 produces $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ (**1**). Pyrolysis of **1** or the reaction of **1** with CsF leads to the rubberlike $[-\text{N}=\overset{|}{\text{S}}(\text{O})\text{F}]_x$ (**2**). **1** reacts with $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ to give $\text{F}_2(\text{O})\text{PN}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ (**3**). By the reaction of HgF_2 with **1** $\text{Hg}[\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2]_2$ (**4**) is produced.

Spaltungsreaktionen an siliciumorganischen Stickstoffverbindungen sind in den letzten Jahren mehrfach²⁻⁶⁾ beschrieben worden. Hier wird über die Umsetzung zwischen Tris-trimethylsilyl-amin und Thionyltetrafluorid berichtet, die in guter Ausbeute zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSOF}_2$ (**1**) führt. Ferner werden einige Reaktionen von **1** mitgeteilt.

1. $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$ (**1**)

SOF_4 reagiert mit Tris-trimethylsilyl-amin im Stahlautoklaven bei 80° unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan zu *N*-Trimethylsilyl-schwefeloxidifluoridimid (**1**). **1** ist



eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich selbst in Quarzgefäßen schon ab -10° langsam unter Gelbfärbung zersetzt, aber gegen Hydrolyse relativ beständig ist.

¹⁾ Vorgetragen von O. Glemser, Plenarvortrag, III. Europäisches Fluorsymposium, Aix-en-Provence, Sept. 1970.

²⁾ O. J. Scherer, Organometallic Chem. Reviews [Amsterdam] A, 3, 281 (1968).

³⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966).

⁴⁾ C. R. Russ und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964).

⁵⁾ F. A. Lavalley und C. R. Russ, Inorg. nucl. Chem. Letters 6, 527 (1970).

⁶⁾ H. W. Roesky und H. H. Giere, Z. Naturforsch. 25b, 773 (1970).

Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke: m/e 173 M^+ (1.2%), 158 $(CH_3)_2SiNS(O)F_2^+$ (30.7%), 101 $HNS(O)F_2^+$ (17.5%), 92 $(CH_3)_3SiF^+$ (2.7%), 81 $NS(O)F^+$ (93.0%), 77 $(CH_3)_2SiF^+$ (100%), 73 $(CH_3)_3Si^+$ (20.8%), 67 SOF^+ (12.7%), 49 $(CH_3)_2F^+$ (15.7%), 48 SO^+ (6.8%), 47 SiF^+ (27.7%), 46 SN^+ (18.7%), 43 CH_3Si^+ (16.0%).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** zeigt das erwartete Singulett, dessen chemische Verschiebung (gegen Trichlorfluormethan als äußerer Standard) $\delta -53.3$ ppm beträgt. Auch das 1H -NMR-Spektrum läßt ein Singulett erkennen: $\delta_H -0.14$ ppm (äußerer Standard Tetramethylsilan).

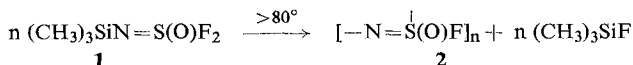
Das IR-Spektrum — aufgenommen vom kapillaren Film zwischen KBr-Platten — zeigt folgende Banden (cm^{-1}) mit versuchsweiser Zuordnung:

ν_{CH_3} 2962 m, ν_{CH_3} 2900 s, ν_{NSO} 1483 sst, δ_{CH_3} 1415 sch, ν_{NSO} 1258 sst, ν_{SF} 802 sst, δ_{CH_3} 762 m.

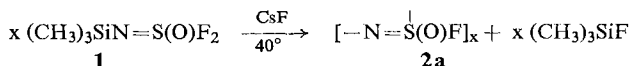
Weitere Banden bei 1055 s, 925 sch, 875 sch, 670 m, 655 m, 610 s, 545 m, 525 m, 505 m, 432 m.

2. $[-N=\overset{1}{S}(O)F]_x$ (7,8)

Kocht man **1** längere Zeit unter Rückfluß oder in höher als 80° siedenden inerten Lösungsmitteln wie Dioxan, Tetrachloräthan usw., so zersetzt es sich unter Abspaltung



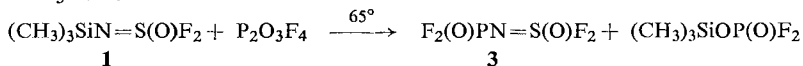
von Trimethylfluorsilan zu einem polymeren „Sulfanurfluorid“ (**2**). Ein ähnlich polymeres Produkt (**2a**) kann durch Reaktion von **1** mit Cäsiumfluorid erhalten werden.



2a ist reiner erhältlich als **2**. Beide Polymere sind durchscheinende, zähe, gummiartige Produkte, die sich weder in polaren noch unpolaren organischen Lösungsmitteln, auch nicht in wäßrigen Säuren lösen. Heiße 10proz. Natronlauge hydrolysiert die Polymeren sehr schnell. In $POCl_3$ oder Dimethylformamid bilden sich ca. 3–5proz. Lösungen. **2** und **2a** sind bis $+200^\circ$ beständig.

3. $F_2(O)PN=S(O)F_2$ (3)

3 läßt sich in guter Ausbeute durch Umsetzen von **1** mit $P_2O_3F_4$ erhalten. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die sich leicht unter Abspaltung von POF_3 zersetzt.



Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke: m/e 185 M^+ (63.3%), 174 $(CH_3)_3SiOPOF_2^+$ (0.5%), 166 $FPONSO F_2^+$ (62.0%), 158 $(CH_3)_2SiNSO F_2^+$ (1.5%), 104 POF_3^+ (100%), 100 $NSO F_2^+$ (23.7%), 85 POF_2^+ (97.0%), 81 $NSO F^+$ (83.1%), 67 $SO F^+$ (79.6%), 51 SF^+ (23.2%), 50 PF (10.8%), 48 SO^+ (73.8%), 46 SN^+ (48.1%).

⁷⁾ F. Seel und G. Simon, *Angew. Chem.* **72**, 709 (1960).

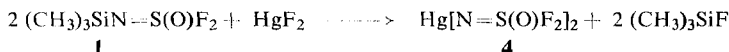
⁸⁾ G. W. Parshall, R. D. Cramer und R. E. Foster, *Inorg. Chem.* **1**, 677 (1962).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man die erwartete Multiplett-Struktur von 2 Triplets für die POF_2 -Gruppe und Doublets vom Triplett für die SF- und die PF-Gruppe mit folgenden Parametern (äußerer Standard CFCl_3):

$$^4J_{\text{FF}} = 5.8 \text{ Hz}, ^3J_{\text{PF}} = 4.6 \text{ Hz}, J_{\text{PF}} = 1005 \text{ Hz}; \delta^{19}\text{F}(\text{SOF}_2) = -47.0 \text{ ppm}, \delta^{19}\text{F}(\text{POF}_2) = +72.5 \text{ ppm}.$$

4. $\text{Hg}[\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2]_2$ ⁹⁾ (4)

Die Reaktion von **1** mit HgF_2 im Stahlautoklaven verläuft unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan zu **4**. Dieses ist eine farblose, kristalline Substanz, die hydrolytisch empfindlich ist. Sie läßt sich aus Chloroform umkristallisieren.



Das IR-Spektrum — aufgenommen als kapillarer Film von Nujol- bzw. KEL-F-Öl-Verreibung zwischen KBr-Platten — zeigt folgende Banden (cm^{-1}) mit versuchsweiser Zuordnung:

ν_{NSO} 1462 st, ν_{NSO} 1225 st, 1197 st; ν_{SF} 777 sst; ν_{SF} 735 sch. Weitere Banden bei 640 s, 590 s, 540 st und 490 st.

Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für apparative und finanzielle Hilfe. Den *Farbenfabriken Bayer AG* sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Dr. *D. Böhler* für die Messung der Massenspektren sowie Herrn Dr. *E. Niecke* für die Messung der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen werden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem 200 ccm fassenden V4A-Stahlautoklaven durchgeführt — ausgenommen die Darstellung von **2** und **3**. [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}^{10)}$ und SOF_4 ¹¹⁾ werden nach bekannten Vorschriften dargestellt. $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ¹²⁾ wird aus HOPOF_2 ¹³⁾ und P_4O_{10} gewonnen. $\text{CsF}^{14)}$ ist ein handelsübliches Präparat.

1. *N*-Trimethylsilyl-schwefeloxidifluorimid (**1**): Zu 46.6 g (200 mMol) [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ im Autoklaven werden 24.8 g (200 mMol) SOF_4 kondensiert. Bei $75-85^\circ$ wird ca. 48 Stdn. gerührt. Die Reaktionsprodukte werden i. Vak. in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfaller aufgefangen. Bei der frakt. Destillation i. Vak. fallen 31.8 g (184 mMol) **1** als farblose Flüssigkeit an (93% Ausb., bez. auf [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$).

Der Schmp. von **1** liegt bei $-86 \pm 1^\circ$. Der Dampfdruck ($-10^\circ/9$ Torr, $0^\circ/16$ Torr, $+12^\circ/31$ Torr, $+28.5^\circ/78$ Torr, $+41^\circ/130$ Torr) gehorcht der Gleichung $\log p = -1955/T + 8.368$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8950$ cal/Mol, die Trouton-Konstante $\Delta S = 25.1$ cal/Mol · Grad. Der Sdp._{757} wird aus der Dampfdruckkurve mit $+83.4^\circ$ und experimentell mit $+84.5^\circ$ (unter teilweiser Zers.) bestimmt.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{NOSSi}$ (173.3) Ber. C 20.80 H 5.24 F 21.93 N 8.08 S 18.94 Si 16.21
Gef. C 20.74 H 5.36 F 22.02 N 8.03 S 19.03 Si 16.08

⁹⁾ O. Glemser, R. Mews und S. P. von Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 321 (1969).

¹⁰⁾ J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 217 (1960).

¹¹⁾ W. C. Smith und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3838 (1960).

¹²⁾ E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 1725 (1962).

¹³⁾ Fa. Ozark Mahoning Com., Tulsa, Oklahoma, USA.

¹⁴⁾ Fa. E. Merck, Darmstadt.

2. „Sulfanurfluorid“ (polymer) (2): 9.5 g (55 mMol) **1** werden 3 Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei in einer dem Rückflußkühler angeschlossenen Kühlfalle 4.0 g (43.5 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ kondensieren. Nach Abziehen von restlichem **1** i. Hochvak. verbleiben 3.5 g **2** (70% Ausb., bez. auf **1**).

$(\text{FNOS})_n$ (81.0) [monomer nicht existent] Ber. F 23.44 N 17.28 S 39.55
Gef. F 23.72 N 17.04 S 38.92

Darstellung von **2a**

In einem Autoklaven werden zu 10.6 g (70 mMol) CsF 12.1 g (70 mMol) **1** gegeben. Nach 48 Stdn. bei 40° kann man i. Vak. 6.4 g (70 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ in einer Kühlfalle kondensieren. Aus dem Autoklaven lassen sich 5.6 g **2a** isolieren (99% Ausb., bez. auf **1**).

3. *N*-Difluorphosphoryl-schwefeloxidifluoridimid (3): In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und nachgeschalteter Kühlfalle, werden 34.6 g (200 mMol) **1** auf 0° gekühlt; hierzu läßt man unter Rühren 37.2 g (200 mMol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ tropfen. Nach langsamem Auftauen erwärmt man 3 Stdn. auf 35°, danach 12 Stdn. auf 65°. Nach frakt. Destillation bei 185 Torr über eine 10 cm lange Kolonne werden 26.6 g (144 mMol) **3** als farblose Flüssigkeit erhalten (72% Ausb., bez. auf **1**).

Sdp.₁₈₅ + 35.5°. Der Sdp.₇₆₁ wird experimentell zu +67° bestimmt (unter starker Zers.).
 $\text{F}_4\text{NO}_2\text{PS}$ (185.0) Ber. F 41.07 N 7.57 P 16.74 S 17.33
Gef. F 40.41 N 7.33 P 16.96 S 16.98

4. Quecksilber-bis(schwefeloxidifluoridimid) (4): Zu 11.9 g (50 mMol) HgF_2 in einem Autoklaven werden 17.3 g (100 mMol) **1** gegeben und der Inhalt unter Rühren 48 Stdn. bei 85° gehalten. Bei Raumtemp. können 9.2 g (100 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ i. Vak. aus dem Autoklaven entfernt werden (100% Ausb., bez. auf **1**). Das feste Rohprodukt ist schwach grün gefärbt; es wird durch Umkristallisieren aus Chloroform farblos.

$\text{F}_4\text{HgN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (400.7) Ber. F 18.96 N 6.99 S 16.00 Gef. F 19.11 N 6.93 S 16.03

Debye-Scherrer-Aufnahme (Cu- K_α -Strahlung, 2 Stdn. Belichten), *d*-Werte (relat. Intensität): 4.474 (9), 3.649 (9), 3.416 (7), 3.165 (10), 2.905 (10), 2.723 (4), 2.570 (3), 2.442 (3), 2.306 (2), 2.249 (2), 2.018 (6), 1.921 (2), 1.837 (2), 1.747 (7), 1.710 (3), 1.630 (4), 1.362 (4).

Ann. b. d. Korr. (21. 1. 1971): Nach Eingang unserer Arbeit bei der Redaktion der Chem. Ber. veröffentlichten *Seppelt* und *Sundermeyer* (Angew. Chem. **82**, 931 (1970)) einen Teil der von uns mitgeteilten Ergebnisse. Den Autoren ist offensichtlich die Arbeit: *Glemser, Mews* und *von Halasz* (Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 321 (1969)) entgangen, die über die Darstellung von ClNSOF_2 aus $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (vgl. auch Dissertation *S. P. von Halasz*, Göttingen, 18. 12. 1969) berichtet.