

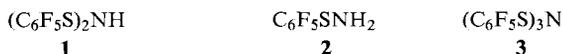
Peter Sartori und Alfred Golloch

Notiz zur Darstellung von $C_6F_5SNH_2$ und $(C_6F_5S)_3N$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 23. November 1970)

Von den drei möglichen Substitutionsprodukten des Ammoniaks der allgemeinen Formel $(C_6F_5S)_nNH_{3-n}$ war bisher nur das Bis(pentafluorbenzolsulfonyl)-amin („Pentafluorbenzolsulfensäureimid“) (**1**) ($n = 2$) bekannt^{1,2}. Wir stellten inzwischen die beiden übrigen Verbindungen ($n = 1$ und 3), Pentafluorbenzolsulfensäureamid (**2**) und Tris(pentafluorbenzolsulfonyl)-amin (**3**), dar.



2 konnte wie **1** durch Umsetzung von C_6F_5SCl mit NH_3 in Äther bei 0° hergestellt werden. Die überwiegende Bildung von **1** oder **2** ist abhängig von den Konzentrationen an NH_3 und C_6F_5SCl in der Lösung. **2** ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht verfärbt und nicht allzu stabil ist. So beginnt schon einige Stunden nach der Destillation die Ausscheidung einer farblosen Festsubstanz, und nach einigen Wochen hat sich die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei verfestigt. Der Vorgang wird durch Gleichung (1) wiedergegeben:



Im IR-Spektrum von **2** wurden die für die NH_2 -Gruppe charakteristischen Banden bei 3423 und 3322/cm und die für den C_6F_5 -Rest bei 1512 und 1484/cm gefunden.

3 wurde durch Umsetzung von **1** mit C_6F_5SCl in Gegenwart von $(C_2H_5)_3N$ gewonnen und ist eine farblose Festsubstanz. Sowohl visuell als auch durch DTA-Untersuchung wurde festgestellt, daß beim Schmelzen von **3** stark exotherme Zersetzung eintritt, wobei bisher als Hauptprodukt $(C_6F_5S)_2$ präparativ isoliert wurde. Im Massenspektrum von **3** ist der dem Molekül-Ion entsprechende Wert m/e 611 nur in äußerst geringer Intensität vorhanden, während bei m/e 412 ($M - C_6F_5S$) das Fragment mit der größten Intensität gefunden wurde. Das IR-Spektrum von **3** zeigt die für den perfluorierten aromatischen Kern charakteristischen Banden bei 1510 und 1480/cm.

Das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Fonds der Chemischen Industrie förderte die Untersuchungen in dankenswerter Weise.

Herrn Prof. Dr. H. Jonas und Herrn Dr. W. Meise von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

¹) M. E. Peach, Canad. J. Chem. 45, 429 (1967).

²) P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 103, 3936 (1970).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen oder kapillar mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521, die Massenspektren mit dem Atlas-MAT-Gerät CH 4 vermessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Pentafluorbenzolsulfensäureamid (2): 9.95 g (42 mMol) $C_6F_5SO_2NH_2$ in 50 ccm Äther wurden innerhalb von 15 Min. zu 130 ccm Äther getropft, der auf 0° gehalten wurde und mit NH_3 gesättigt war. Währenddem wurde weiterhin NH_3 eingeleitet. Vom ausgefallenen NH_4Cl wurde abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Es wurden 5.0 g (55%) farbloses **2** erhalten, Sdp._{0.05} 41–43°, n_D^{20} 1.4950.

$C_6H_2F_5NS$ (215.1) Ber. C 33.51 H 0.94 N 6.51 S 14.91
Gef. C 33.1 H 0.9 N 6.6 S 15.2
Mol.-Gew. 215 (massenspektrometr.)

IR: 3423 st; 3322 st; 2360 schw; 1640 m; 1570 m; 1512 sst; 1484 sst; 1392 schw; 1375 schw; 1288 m; 1230 schw; 1172 schw; 1142 schw; 1086 sst; 1020 m; 978 sst; 918 schw; 848 st; 635 m; 422/cm schw.

Aus dem Rückstand ließen sich 1.83 g (21%) $(C_6F_5SO_2)_2NH$ (**1**) nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) gewinnen, Schmp. 87–88°.

Tris(pentafluorbenzolsulfonyl)-amin (3): Zu 4.0 g (9.7 mMol) $(C_6F_5SO_2)_2NH$ (**1**) in 50 ccm siedendem Äther wurden gleichzeitig 2.3 g (9.8 mMol) $C_6F_5SO_2Cl$ und 1.2 g (11.9 mMol) *Triäthylamin*, jeweils in 50 ccm Äther gelöst, innerhalb von 15 Min. getropft, Anschließend wurde noch 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag von 1.3 g $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ wurde abfiltriert, das Filtrat von Äther befreit und der Rückstand zweimal aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (63%), Schmp. 117–118°.

$C_{18}F_{15}NS_3$ (611.4) Ber. C 35.36 N 2.29 S 15.73
Gef. C 35.3 N 2.7 S 15.7
Mol.-Gew. 585 (osmometr. in Benzol)

IR: 2357 schw; 1638 m; 1510 sst; 1480 sst; 1392 schw; 1368 schw; 1292 m; 1230 schw; 1172 schw; 1092 sst; 1022 m; 975 sst; 914 schw; 848 st; 808 schw; 788 schw; 722 schw; 638 schw; 508 schw; 435/cm schw.

[411/70]