

Sigmar P. von Halasz, Oskar Glemser und Manfred F. Feser

Darstellung von *S*-Phenoxy-schwefeloxidtrifluorid und einiger *S*-Phenoxy-schwefeloxidmonofluoridimide

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 9. Dezember 1970)

$C_6H_5O-S(=O)F_3$ (**1**) erhält man bei der Umsetzung von $(CH_3)_3SiOC_6H_5$ mit OSF_4 . Das beobachtete und berechnete ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** macht eine trigonal-bipyramidale Struktur wahrscheinlich. Bei der Reaktion von **1** mit Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid bildet sich $N \equiv C-N-S(=O)(F)OC_6H_5$ (**2**). In ähnlicher Weise ergibt die Reaktion von **1** mit $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ *S*-Phenoxy-schwefeloxidmonofluoridimid, $C_6H_5O-S(=O)(F)=NCH_3$ (**3**). Läßt man **1** mit $CF_3C[OSi(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$ reagieren, so erhält man die Verbindung $CF_3CO-N-S(=O)(F)OC_6H_5$ (**4**).

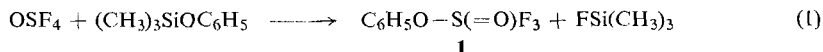
Preparation of *S*-Phenoxy-sulfur Oxide Trifluoride and of Some *S*-Phenoxy-sulfur Oxide Monofluoride Imides

$C_6H_5O-S(=O)F_3$ (**1**) is formed in the reaction of $(CH_3)_3SiOC_6H_5$ with OSF_4 . The observed and calculated ^{19}F n. m. r. spectra of **1** suggest a trigonal bipyramidal structure. The reaction of **1** with bis(trimethylsilyl)carbodiimide forms $N \equiv C-N-S(=O)(F)OC_6H_5$ (**2**). In a similar way **1** reacts with $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ to give *S*-phenoxy-sulfur oxide monofluoride imide, $C_6H_5O-S(=O)(F)=NCH_3$ (**3**). The reaction of **1** with $CF_3C[OSi(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$ yields $CF_3CO-N-S(=O)(F)OC_6H_5$ (**4**).

In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig ein OSF_4 -Derivat mit einer $--OR$ -Gruppe beschrieben. Über analoge Verbindungen, ausgehend von SF_4 , wurde kürzlich berichtet¹⁾. Bei der Umsetzung der neuen Verbindung mit Bis(trimethylsilyl)-amino-derivaten werden $S=N$ -Doppelbindungen gebildet.

1. $C_6H_5O-S(=O)F_3$ (**1**)

Im Stahlautoklaven reagiert OSF_4 mit Trimethylphenoxy-silan zu *S*-Phenoxy-schwefeloxidtrifluorid (**1**) nach der Gleichung



1 ist eine wasserempfindliche Flüssigkeit, die heftig mit Glas reagiert.

Das 1H -NMR-Spektrum von **1**²⁾ weist ein Singulett für C_6H_5O bei $\delta -6.93$ ppm auf. Eine Kopplung von Protonen und Fluorkernen wird bei $+37^\circ$ nicht beobachtet.

¹⁾ J. J. Darragh und D. W. A. Sharp, *Angew. Chem.* **82**, 45 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 73 (1970).

²⁾ Aufgenommen von der reinen Substanz bei 37° gegen $Si(CH_3)_4$ als äußeren Standard.

Bei 37° erhält man im ^{19}F -NMR-Spektrum auf Grund der Spin-Spin-Kopplung der magnetisch nicht äquivalenten Fluorkerne F_e und F_a (siehe Strukturformel) die acht Linien eines A_2B -Spektrums. Die erwartete neunte Linie wird nicht beobachtet. Das erhaltene Spektrum wurde nach l. c.³⁾ ausgewertet und zusätzlich mit einer Rechenmaschine IBM 7040 berechnet. In Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Frequenzen sowie die berechneten Intensitäten des *S*-Phenoxy-schwefeloxidtrifluorids zusammengestellt.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Daten für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$ (I); Frequenzen und Intensitäten (Varian A 56/60)

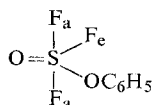
Linie	Ursprung	Frequenz (Hz)		Intensität ber.
		beob.	ber.	
1.	F_e	3581.0	3581.1	0.702
2.	F_e	3766.0	3765.1	0.916
3.	F_e	3800.0	3799.9	1.000
4.	F_e	3983.2	3983.9	1.383
5.	F_a	4873.1	4873.4	2.383
6.	F_a	4886.2	4886.4	2.298
7.	F_a	5070.5	5070.4	1.701
8.	F_a	5092.9	5092.3	1.617

Es ergeben sich für die chemische Verschiebung der ungestörten Kerne F_a und F_e sowie für die Kopplungskonstante die Werte der Tab. 2.

Tab. 2. ^{19}F -NMR-Daten für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$ (I); chemische Verschiebung δ und Kopplungskonstante J

δ_{F_a}	beob.	4971.8 Hz	(-88.15 ppm)
	ber.	4971.9 Hz	
δ_{F_e}	beob.	3800.0 Hz	(-67.40 ppm)
	ber.	3799.9 Hz	
$ J_{F_a F_e} $	ber.	202.866 Hz	

Nach diesen Ergebnissen liegt in Übereinstimmung mit anderen fünffach koordinierten Verbindungen⁴⁾ eine trigonal-bipyramidale Struktur für *S*-Phenoxy-schwefeloxidtrifluorid vor. Die Phenoxygruppe, das Sauerstoffatom und ein Fluoratom F_e liegen in der Ebene. Die beiden Fluoratome F_a befinden sich in axialer Stellung.

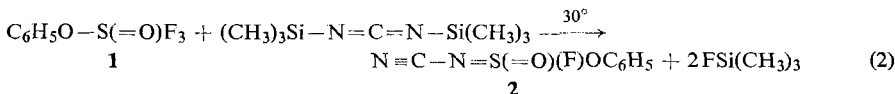


³⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, S. 320 ff., Pergamon Press, Oxford 1965.

⁴⁾ E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

2. $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{OC}_6\text{H}_5$ (2)

Setzt man **1** mit Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid bei $+30^\circ$ um, entsteht nach Gleichung (2) *N*-Cyan-*S*-phenoxy-schwefeloxidmonofluoridimid (**2**). Dieses ist eine feuchtigkeitsempfindliche, farblose, viskose Flüssigkeit. Die Struktur wird durch NMR-, IR- und Massenspektrum gestützt. (IR- und Massenspektren siehe Versuchsteil.) Tab. 3 gibt einen Vergleich der IR-Daten einiger *N*-Cyan-Verbindungen.



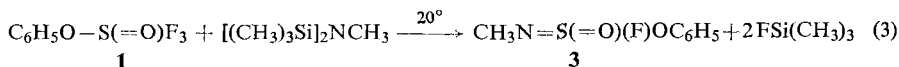
Tab. 3. IR-Daten (cm^{-1}) einiger *N*-Cyan-Verbindungen

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{as}} \text{NSO}$	$\nu_{\text{s}} \text{NSO}$	$\nu_{\text{S}-\text{F}}$
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})\text{F}_2$ ⁵⁾	2275	1461	1297	927/868
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁶⁾	2231	1337	1283	778
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁶⁾	2234	1334	1240	751
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{OC}_6\text{H}_5$ (2)	2240	1390	1270	795

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ein Singulett bei $\delta -7.33$ ppm²⁾. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2** zeigt für SOF ebenfalls ein Singulett bei $\delta -50.2$ ppm⁷⁾. Das Sauerstoffatom der S=O-Gruppe in **2** schirmt den Fluorkern magnetisch ab.

3. $\text{CH}_3\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{OC}_6\text{H}_5$ (3)

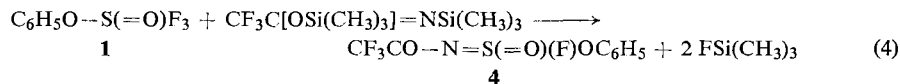
Tropft man bei Raumtemperatur zu **1** eine äquimolare Menge *N*-Methyl-bis(trimethylsilyl)-amin, so tritt Reaktion (3) ein:



3 ist eine hygroskopische, farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Ihr ^1H -NMR-Spektrum²⁾ weist ein Dublett für die CH_3 -Gruppe bei $\delta -2.76$ ppm mit $J_{\text{HF}} = 3.9$ Hz und ein Singulett für die OC_6H_5 -Gruppe bei $\delta -7.09$ ppm auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum tritt für das Fluoratom ein Quartett auf⁷⁾. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta_{\text{SOF}} -44.4$ ppm und die Kopplungskonstante $J_{\text{FH}} = 3.9$ Hz.

4. $\text{CF}_3\text{CO}-\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{F})\text{OC}_6\text{H}_5$ (4)

Bringt man äquimolare Mengen von **1** mit $\text{CF}_3\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ zur Reaktion, erhält man nach Gleichung (4) *N*-Trifluoracetyl-*S*-phenoxy-schwefeloxidmonofluoridimid (**4**).



⁵⁾ O. Glemser, U. Biermann und A. Hoff, Z. Naturforsch. **22b**, 893 (1967).

⁶⁾ S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 594 (1970).

⁷⁾ Reine Substanz bei 35° , CCl_3F äußerer Standard.

4 ist eine farblose Flüssigkeit. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum²⁾ weist ein Singulett für die $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe bei $\delta -7.30$ ppm auf. Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum⁷⁾ findet man für die CF_3 -Gruppe ein Singulett bei $\delta +76.6$ ppm. Die SOF -Gruppe hat ein Singulett bei $\delta -47.6$ ppm.

Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* sind wir für apparative und finanzielle Hilfe dankbar.

Beschreibung der Versuche

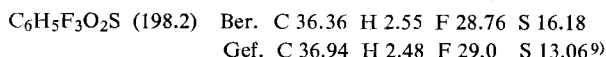
Die Reaktion entsprechend Gleichung (1) wurde in einem 200-ccm-V4A-Stahlautoklaven durchgeführt. Für die Reaktion der Gleichungen (2), (3) und (4) wurden normale Schliffglasapparaturen benutzt. Es wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet.

1. *S-Phenoxy-schwefeloxidtrifluorid* (1): Das Ausgangsprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$ wird durch Zutropfen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu flüssigem *Phenol* im Molverhältnis 1.2 : 1 dargestellt; man erhitzt ca. 60 Stdn., Ausb. etwa 98%, bez. auf eingesetztes *Phenol*⁸⁾.

In den 32.0 g (192 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$ enthaltenden, mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven werden 49 g (395 mMol) OSF_4 kondensiert. Nach Auftauen beläßt man den Autoklaven 65 Stdn. bei gleichzeitigem Rühren des Inhalts (Magnetstab) bei Raumtemperatur. Anschließend werden $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und unumgesetztes OSF_4 bei 10 Torr abgezogen. Der Autoklav wird unter Stickstoff geöffnet und das flüssige rohe 1 mit einer Glasspritze entnommen. I. Hochvak. destillieren 31.0 g (156 mMol = 81%, bez. auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$), Schmp. $-10 \pm 1^\circ$, $\text{Sdp}_{0.01}$ 36° . 1 ist eine farblose, leichtviskose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die mit Wasser heftig reagiert. Sie greift Glas an und zersetzt sich beim Erwärmen auf 40° spontan.

Massenspektrum: m/e 198 Molekül-Ion M^+ 0.5%; 176 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{F}^+$ 59%; 113 $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{F}^+$ 1.5%; 102 SO_2F_2^+ 5%; 96 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$ 44%; 93 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ 82%; 83 SO_2F^+ 12%; 77 C_6H_5^+ 5%; 70 SF_2^+ 7.5%; 65 C_3H_5^+ 100%; 51 SF^+ 9%; 48 SO^+ 2.5%; 39 C_3H_3^+ 73%.

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): ν_{CH} 3060 sh, 1590 sh, 1580 sh, 1490 m, δ_{CH} 1450 m, $\nu_{\text{S=O}}$ 1320 st, 1232 m, 1170 m, 1140 st, 1070 sh, 1020 m, 920 st, 840 m, ν_{SF} 740/cm sst, weitere Deformationsschwingungen bei 682, 590, 570, 550, 485/cm (alle m).



2. *N-Cyan-S-phenoxy-schwefeloxidmonofluoridimid* (2): In einem 100-ccm-Zweihalskolben, der mit Magnetstab, Tropfrichter und Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle (flüssiger Luft) versehen ist, werden 8.0 g (40 mMol) 1 vorgelegt. Unter Rühren tropft man langsam 8.3 g (45 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ zu, dargestellt nach l. c.¹⁰⁾. Man erwärmt vorsichtig auf 30° . Das gelbe Rohprodukt wird bei 0.02 Torr destilliert. Ausb. 6.5 g (33 mMol = 82%, bez. auf eingesetztes 1). $\text{Sdp}_{0.4}$ $73 \pm 1^\circ$. Schmp. $-21.5 \pm 1^\circ$. 2 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser zersetzt.

Massenspektrum: m/e 200 Molekül-Ion M^+ 37.5%; 117 $\text{C}_4\text{H}_2\text{OSF}^+$ 81.5%; 93 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ 31%; 77 C_6H_5^+ 98%; 67 SOF^+ 11%; 65 C_5H_5^+ 100%; 64 SO_2^+ 8%; 51 SF^+ 12%; 48 SO^+ 7%; 40 NCN^+ 3%; 39 C_3H_3^+ 78%.

⁸⁾ E. Akerman, Acta chem. scand. **10**, 298 (1956).

⁹⁾ Der Schwefel ist nicht voll aufzuoxydieren.

¹⁰⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] **5**, 195 (1962).

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): ν_{CH} 3082 st, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2240 sst, 1610 st, 1580 st, 1560 m, $\nu_{\text{as NSO}}$ 1390 sst, $\nu_{\text{s NSO}}$ 1270 sst, 1170 sh, ν_{SN} 1120 sst, 1070 sh, 1020 m, 1008 m, 930 sst, 875 sst, ν_{SF} 795 st, 766 st, 728 m, 682 st, 528 st, 470/cm m.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$ (200.2) Ber. C 41.99 H 2.52 F 9.49 N 13.99 S 16.02
Gef. C 41.17 H 2.39 F 9.60 N 13.66 S 15.48

3. *N-Methyl-S-phenoxy-schwefeloxidmonofluorimid* (3): In einer Apparatur wie bei 2 werden zu 8.0 g (40 mMol) **1** 7.4 g (42 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3^{11)}$ zugetropft. Das entstehende $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wird bei Raumtemp. abgezogen und das gelbe Rohprodukt von 3 i. Vak. destilliert. Ausb. 5.5 g (28 mMol = 73%, bez. auf eingesetztes **1**). Schmp. $-12 \pm 1^\circ$. Sdp._{0.5} $60 \pm 1^\circ$. **3** ist eine farblose hygroskopische Flüssigkeit.

Massenspektrum: *m/e* 189 Molekül-Ion M^+ 19%; 176 $\text{C}_5\text{H}_4\text{OS(O)(F)NCH}_3^+$ 5%; 151 $\text{C}_3\text{H}_3\text{OSOFNCH}_3^+$ 1%; 106 CHOSONCH_3^+ 86%; 94 CHOS(F)=N^+ 22.5%; 93 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ 46.5%; 77 C_6H_5^+ 76.5%; 67 SOF^+ 4%; 65 C_5H_5^+ 100%; 51 SF^+ 9%; 48 SO^+ 2.5%; 39 C_3H_3^+ 46%; 29 NCH_3^+ 12.5%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): ν_{CH} 3060 m, ν_{CH} 2945 st, δ_{CH} 1590 st, 1490 st, 1450 sst, $\nu_{\text{as NSO}}$ 1390 sst, $\nu_{\text{s NSO}}$ 1250 st, 1185 sst, 1140 st, 1070 st, 1022 st, ν_{SN} 910 sst, 850 sst, ν_{SF} 780 sst, 700 sst, 620 sh, 570 sh, 540 st, 510 st, 482/cm st.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{FNO}_2\text{S}$ (189.2) Ber. C 44.45 H 4.23 F 10.10 N 7.41 S 16.95
Gef. C 44.48 H 4.90 F 10.10 N 7.32 S 15.92

4. *S-Phenoxy-N-trifluoracetyl-schwefeloxidmonofluorimid* (4): In einer Apparatur wie bei 2 werden 7.8 g (39 mMol) **1** und 8.4 g (41 mMol) $\text{CF}_3\text{C[OSi(CH}_3)_3]=\text{NSi(CH}_3)_3^{12)}$ zur Reaktion gebracht. $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wird bei Raumtemp. abgezogen und das Rohprodukt von 4 i. Vak. destilliert. Ausb. 5.8 g (21 mMol = 55%, bez. auf eingesetztes **1**). Schmp. $-34 \pm 1^\circ$. Sdp._{0.5} $57 \pm 1^\circ$. **4** ist eine farblose, recht beständige Flüssigkeit.

Massenspektrum: *m/e* 271 Molekül-Ion M^+ 16%; 243 $\text{CF}_3\text{NSOFOC}_6\text{H}_5^+$ 6%; 202 $\text{CONSOFOC}_6\text{H}_5^+$ 9.5%; 155 $\text{NS(O)OC}_6\text{H}_5^+$ 8%; 93 OC_6H_5^+ 18%; 93 CONSF^+ 17.5%; 77 C_6H_5^+ 100%; 69 CF_3^+ 13%; 67 SOF^+ 4%; 65 C_5H_5^+ 55%; 51 SF^+ 8%; 50 CF_2^+ 3%; 39 C_3H_3^+ 29%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): ν_{CH} 3080 sh, ν_{CO} 1740 sst, 1580 m, 1490 st, 1450 st, ν_{CF_3} 1380 sst, 1200 sst, 1020 st, 920 sst, 900 sst, ν_{SF} 840 sst, 780 st, 740 st, 720 st, 682 st, 628 st, 568 st, 540/cm st.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_4\text{NO}_3\text{S}$ (271.2) Ber. C 35.43 H 1.86 F 28.02 N 5.16 S 11.82
Gef. C 35.92 H 2.21 F 27.5 N 4.96 S 11.58

¹¹⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

¹²⁾ S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).