

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**).

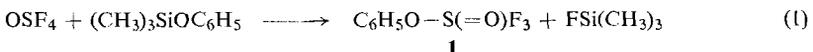
### Preparation of *S*-Phenoxy-sulfur Oxide Trifluoride and of Some *S*-Phenoxy-sulfur Oxide Monofluoride Imides

$C_6H_5O-S(=O)F_3$  (**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 berichtet<sup>1)</sup>. 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**<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> J. J. Durragh und D. W. A. Sharp, Angew. Chem. **82**, 45 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 73 (1970).

<sup>2)</sup> Aufgenommen von der reinen Substanz bei  $37^\circ$  gegen  $Si(CH_3)_4$  als äußeren Standard.

Bei 37° erhält man im  $^{19}\text{F}$ -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 I. c.<sup>3)</sup> 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.  $^{19}\text{F}$ -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)

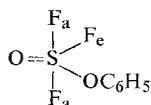
| Linie | Ursprung | Frequenz (Hz) |        | Intensität<br>ber. |
|-------|----------|---------------|--------|--------------------|
|       |          | beob.         | ber.   |                    |
| 1.    | $F_e$    | 3581.0        | 3581.1 | 0.702              |
| 2.    | $F_e$    | 3766.0        | 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.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$  (I); chemische Verschiebung  $\delta$  und Kopplungskonstante  $J$

|                 |       |            |              |
|-----------------|-------|------------|--------------|
| $\delta_{F_a}$  | beob. | 4971.8 Hz  | (-88.15 ppm) |
|                 | ber.  | 4971.9 Hz  |              |
| $\delta_{F_e}$  | 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 Verbindungen<sup>4)</sup> 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.

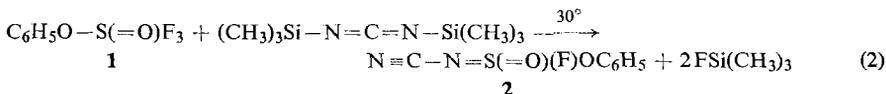


<sup>3)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, S. 320 ff., Pergamon Press, Oxford 1965.

<sup>4)</sup> 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.



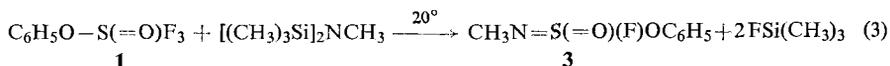
Tab. 3. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) einiger *N*-Cyan-Verbindungen

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

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  ein Singulett bei  $\delta -7.33$  ppm<sup>2)</sup>. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt für SOF ebenfalls ein Singulett bei  $\delta -50.2$  ppm<sup>7)</sup>. 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)

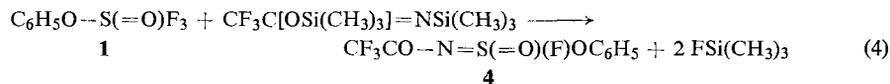
Tropft man bei Raumtemperatur zu **1** eine äquimolare Menge *N*-Methyl-bis(trimethylsilyl)-amin, so tritt Reaktion (3) ein:



**3** ist eine hygroskopische, farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>2)</sup> weist ein Dublett für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta -2.76$  ppm mit  $J_{\text{HF}} = 3.9$  Hz und ein Singulett für die  $\text{OC}_6\text{H}_5$ -Gruppe bei  $\delta -7.09$  ppm auf. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum tritt für das Fluoratom ein Quartett auf<sup>7)</sup>. 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**).



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

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

<sup>7)</sup> Reine Substanz bei  $35^\circ$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  äußerer Standard.

4 ist eine farblose Flüssigkeit. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>2)</sup> weist ein Singulett für die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe bei  $\delta -7.30$  ppm auf. Im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum<sup>7)</sup> findet man für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe ein Singulett bei  $\delta +76.6$  ppm. Die  $\text{SOF}$ -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*<sup>8)</sup>.

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)  $\text{OSF}_4$  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  $\text{OSF}_4$  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.  $-10 \pm 1^\circ$ ,  $\text{Sdp}_{0.01}$   $36^\circ$ . 1 ist eine farblose, leichtviskose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die mit Wasser heftig reagiert. Sie greift Glas an und zersetzt sich beim Erwärmen auf  $40^\circ$  spontan.

Massenspektrum:  $m/e$  198 Molekül-Ion  $\text{M}^+$  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  $\text{SO}_2\text{F}_2^+$  5%; 96  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}^+$  44%; 93  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$  82%; 83  $\text{SO}_2\text{F}^+$  12%; 77  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  5%; 70  $\text{SF}_2^+$  7.5%; 65  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  100%; 51  $\text{SF}^+$  9%; 48  $\text{SO}^+$  2.5%; 39  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  73%.

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

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$  (198.2) Ber. C 36.36 H 2.55 F 28.76 S 16.18  
Gef. C 36.94 H 2.48 F 29.0 S 13.06<sup>9)</sup>

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.<sup>10)</sup>. Man erwärmt vorsichtig auf  $30^\circ$ . 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  $\text{M}^+$  37.5%; 117  $\text{C}_4\text{H}_2\text{OSF}^+$  81.5%; 93  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$  31%; 77  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  98%; 67  $\text{SOF}^+$  11%; 65  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  100%; 64  $\text{SO}_2^+$  8%; 51  $\text{SF}^+$  12%; 48  $\text{SO}^+$  7%; 40  $\text{NCN}^+$  3%; 39  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  78%.

<sup>8)</sup> E. Akerman, Acta chem. scand. **10**, 298 (1956).

<sup>9)</sup> Der Schwefel ist nicht voll aufzuoxydieren.

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

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  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,  $\nu_{\text{SN}}$  1120 sst, 1070 sh, 1020 m, 1008 m, 930 sst, 875 sst,  $\nu_{\text{SF}}$  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.<sub>0.5</sub>  $60 \pm 1^\circ$ . **3** ist eine farblose hygroskopische Flüssigkeit.

Massenspektrum: *m/e* 189 Molekül-Ion  $\text{M}^+$  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  $\text{CHOSONCH}_3^+$  86%; 94  $\text{CHOS(F)=N}^+$  22.5%; 93  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$  46.5%; 77  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  76.5%; 67  $\text{SOF}^+$  4%; 65  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  100%; 51  $\text{SF}^+$  9%; 48  $\text{SO}^+$  2.5%; 39  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  46%; 29  $\text{NCH}_3^+$  12.5%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  3060 m,  $\nu_{\text{CH}}$  2945 st,  $\delta_{\text{CH}}$  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,  $\nu_{\text{SN}}$  910 sst, 850 sst,  $\nu_{\text{SF}}$  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.<sub>0.5</sub>  $57 \pm 1^\circ$ . **4** ist eine farblose, recht beständige Flüssigkeit.

Massenspektrum: *m/e* 271 Molekül-Ion  $\text{M}^+$  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  $\text{OC}_6\text{H}_5^+$  18%; 93  $\text{CONSF}^+$  17.5%; 77  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  100%; 69  $\text{CF}_3^+$  13%; 67  $\text{SOF}^+$  4%; 65  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  55%; 51  $\text{SF}^+$  8%; 50  $\text{CF}_2^+$  3%; 39  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  29%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  3080 sh,  $\nu_{\text{CO}}$  1740 sst, 1580 m, 1490 st, 1450 st,  $\nu_{\text{CF}_3}$  1380 sst, 1200 sst, 1020 st, 920 sst, 900 sst,  $\nu_{\text{SF}}$  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

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

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