

Sigmar P. von Halasz und Oskar Glemser

## Darstellung von Piperidinoschwefel(IV)-trifluorid sowie neuen Aminoschwefel(IV)-monofluoridimiden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 9. Dezember 1970)

$C_5H_{10}NSF_3$  (**1c**) erhält man bei der Reaktion von  $SF_4$  mit  $C_5H_{10}NSi(CH_3)_3$ . Aminoschwefel(IV)-trifluoride vom Typ  $R-SF_3$  ( $R = N(CH_3)_2$  (**1a**),  $N(C_2H_5)_2$  (**1b**) oder  $NC_5H_{10}$  (**1c**)) reagieren mit den Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen  $(CH_3)_3SiNCNSi(CH_3)_3$ ,  $CF_3C[OSi(CH_3)_3] = NSi(CH_3)_3$  oder  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  zu den entsprechenden Aminoschwefel(IV)-monofluoridimiden:  $NC-N=S(F)NC_5H_{10}$  (**2c**),  $CF_3CO-N=S(F)R$  (**3a-c**) und  $CH_3N=S(F)R$  (**4b**). Die Reaktion von Silylaminen mit  $(CF_3)_2C(F)N=SF_2$  führt ebenfalls zu Aminoschwefel(IV)-monofluoridimiden,  $(CF_3)_2C(F)N=S(F)R$  (**5a-c**). Läßt man *N*-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluoridimid mit einem Überschuß an Trimethylsilyl-dimethyl-amin reagieren, erhält man das neue Schwefeldiimid  $[(CF_3)_2C[N(CH_3)_2]N=]_2S$  (**6**). Die  $^{19}F$ -NMR-,  $^1H$ -NMR- und IR-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

### Preparation of Piperidinosulfur Trifluoride and of New Aminosulfur(IV) Monofluoride Imides

$C_5H_{10}NSF_3$  (**1c**) is formed in the reaction of  $SF_4$  with  $C_5H_{10}NSi(CH_3)_3$ . Aminosulfur(IV)-trifluorides of the type  $R-SF_3$  ( $R = N(CH_3)_2$  (**1a**),  $N(C_2H_5)_2$  (**1b**), or  $NC_5H_{10}$  (**1c**)) react with the bis(trimethylsilyl) compounds  $(CH_3)_3SiNCNSi(CH_3)_3$ ,  $CF_3C[OSi(CH_3)_3] = NSi(CH_3)_3$ , or  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  yielding aminosulfur(IV) monofluoride imides,  $NC-N=S(F)NC_5H_{10}$  (**2c**),  $CF_3CO-N=S(F)R$  (**3a-c**), and  $CH_3N=S(F)R$  (**4b**). The reaction of silylamines with  $(CF_3)_2C(F)N=SF_2$  yields also aminosulfur(IV) monofluoride imides of the type  $(CF_3)_2C(F)N=S(F)R$  (**5a-c**). In the reaction of  $(CF_3)_2C(F)N=SF_2$  with an excess of  $(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$  the new sulfur diimide  $[(CF_3)_2C[N(CH_3)_2]N=]_2S$  (**6**) is formed. The  $^{19}F$  n.m.r., the  $^1H$  n.m.r., and the i.r. spectra are reported.

Bei unseren Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>1-5)</sup> beschäftigen wir uns auch mit Aminoschwefeltrifluoriden. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das von *Demitras* und *Mac Diarmid* dargestellte  $(CH_3)_2N-SF_3$ <sup>6)</sup> (**1a**). Die Umsetzung von Aminoschwefeltrifluoriden (**1a, b**) mit Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen führte zu den ersten bekannten Aminoschwefelmonofluoridimiden<sup>4)</sup>, in denen sowohl eine S-N-Einfach- als auch eine S=N-Doppelbindung vorliegt.

<sup>1)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 393 (1969).

<sup>2)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Chem. Ber. **102**, 3333 (1969).

<sup>3)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).

<sup>4)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 594 (1970).

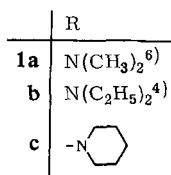
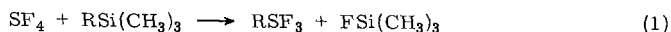
<sup>5)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **104**, 1256 (1971), nachstehend.

<sup>6)</sup> G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. **6**, 1903 (1967).

Inzwischen gelang auch die Darstellung von Aminoschwefelmonofluoridimiden durch die Substitution eines Fluoratoms in thermisch stabilen Schwefeldifluoridimiden<sup>7)</sup>. Die erstgenannte Methode — ausgehend von Aminoschwefeltrifluoriden — hat besondere Bedeutung, wenn die entspr. Schwefeldifluoridimide, wie  $\text{NC}-\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>8,9)</sup> oder  $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{N}=\text{SF}_2$ <sup>10)</sup>, thermisch nicht mehr stabil sind.

### Aminoschwefeltrifluoride (1a-c)

$\text{SF}_4$  reagiert mit Trimethylsilylaminen zu Aminoschwefeltrifluoriden unter Spaltung der Silicium—Stickstoff-Bindung und der Bildung von Trimethylsilylfluorid gemäß:



Ebenso wie die bereits beschriebenen Aminoschwefeltrifluoride **1a**<sup>6)</sup> und **1b**<sup>4)</sup> ist Piperidinoschwefeltrifluorid (**1c**) eine farblose, mit Wasser explosionsartig reagierende Flüssigkeit.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>11)</sup> treten zwei komplexe Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:3 auf, für die  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe bei  $\delta -3.72$  ppm und für  $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$  bei  $\delta -1.76$  ppm. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt bei Raumtemperatur eine breite, unaufgelöste Linie, die bei tiefen Temperaturen in zwei Linien im Intensitätsverhältnis 2:1 für die beiden axialen Fluoratome und das äquatoriale Fluoratom aufgespalten wird. Eine weitere Aufspaltung zum A<sub>2</sub>B-Spektrum mit acht einzelnen Linien wie bei den entsprechenden N—S(O)F<sub>3</sub>-Gruppen<sup>4,5)</sup> gelingt bei den N—SF<sub>3</sub>-Gruppen in den Verbindungen **1a**<sup>6)</sup>, **1b**<sup>4)</sup> und **1c** nicht.

Tab. 1. <sup>19</sup>F-NMR-Daten der Aminoschwefeltrifluoride **1a—c** (chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm)

	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SF}_3$ ( <b>1a</b> ) <sup>6)a)</sup>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{SF}_3$ <sup>4)b)</sup> ( <b>1b</b> )	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{SF}_3$ ( <b>1c</b> ) <sup>b)</sup>
$\delta F_a/F_e$	-41.5 <sup>c)</sup>	-46.4 <sup>c)</sup>	-41.7 <sup>c)</sup>
$\delta F_a$	-59.5 <sup>d)</sup>	-54.1 <sup>e)</sup>	-55.6 <sup>f)</sup>
$\delta F_e$	-30.5 <sup>d)</sup>	-37.2 <sup>e)</sup>	-22.2 <sup>f)</sup>

a) In Pentan gelöst; Lit.-Werte<sup>6)</sup> von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  umgerechnet. — b) In  $\text{CCl}_3\text{F}$  gelöst; innerer Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$ . — c) Meßtemp. 20°; breite, unaufgelöste Linie. — d) Meßtemp. -100°. — e) Meßtemp. -84°. — f) Meßtemp. -86°.

7) R. Mews und O. Glemser, Inorg. Chem., im Druck.

8) O. Glemser und U. Biermann, Inorg. nucl. Chem. Letters **3**, 223 (1967).

9) W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 98 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 90 (1967).

10) B. Cohen und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. **75**, 207 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 151 (1963).

11) Aufgenommen von der reinen Substanz bei 30°;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  äußerer Standard.

Diese Ergebnisse machen für die N-SF<sub>3</sub>-Gruppe eine trigonal-bipyramidale Struktur wahrscheinlich mit zwei Fluoratomen in der Achse, einem Fluoratom, der Amino- bzw. Piperidinogruppe und dem freien Elektronenpaar am Schwefel in der Ebene.

### Aminoschwefelmonofluoridimide

Die thermische Stabilität und die Beständigkeit gegenüber Wasser ist bei den Aminoschwefelmonofluoridimiden wesentlich geringer als bei den vergleichbaren Aminoschwefeloxidmonofluoridimiden<sup>5)</sup>. Das -N=S(F)-N-System mit dem vierwertigen Schwefel als Zentralatom ist wegen möglicher Austauscheffekte der Liganden thermisch weniger stabil und von nucleophilen Reagentien leichter angreifbar als das -N=S(O)(F)-N-System mit sechswertigem Schwefel. Wie erwartet sind diejenigen Aminoschwefelmonofluoridimide am stabilsten, wie die Verbindungen **3a**, **3b**, **5a-c**, deren abgeleitete Schwefeldifluoridimide ebenfalls thermisch stabil sind, wie CF<sub>3</sub>CO-N=SF<sub>2</sub><sup>1)</sup> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(F)-N=SF<sub>2</sub><sup>2)</sup>.

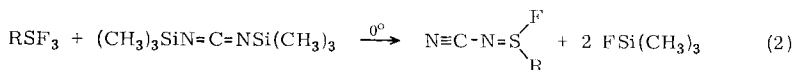
Die Siedepunkte und Zersetzungstemperaturen der dargestellten Aminoschwefelmonofluoridimide sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Aminoschwefelmonofluoridimide

Verbindung	R		Zersetzungstemp.	Sdp./Torr
$\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2a</b> <sup>4)</sup>	90–100 <sup>a)</sup> /110 <sup>b)</sup>	
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2b</b> <sup>4)</sup>	90–100 <sup>a)</sup> /112 <sup>b)</sup>	
	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>2c</b>	80–85 <sup>a)</sup> /104 <sup>b)</sup>	
$\text{F}_3\text{C} - \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3a</b>		91–92 <sup>c)</sup> /0.1 <sup>c)</sup>
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3b</b>		100–101 <sup>c)</sup> /0.1 <sup>c)</sup>
	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>3c</b>	60–70 <sup>a)</sup>	
$\text{H}_3\text{C} - \text{N} = \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>4b</b>	50–60 <sup>d)</sup>	
$(\text{CF}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \text{F} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5a</b>		60 <sup>c)</sup> /16
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5b</b>		93 <sup>c)</sup> /30
	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>5c</b>		54 <sup>c)</sup> /1

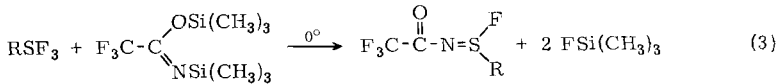
a) Beginnende Zersetzung. – b) Explosion. – c) Unter leichter Zersetzung. – d) Die nicht ganz reine Substanz explodiert bereits bei Raumtemperatur.

Aminoschwefelmonofluorid-(cyan-imide) **2** erhält man bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid mit den entsprechenden Aminoschwefeltrifluoriden **1a-c** bei 0°.



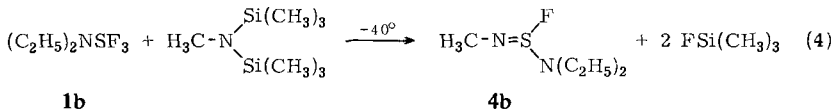
	R	
<b>1a</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2a</b>
<b>b</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>b</b>
<b>c</b>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>c</b>

Aminoschwefelmonofluorid-(trifluoracetyl-imide) (**3a – c**) entstehen bei der Reaktion von *N,O*-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidssäure<sup>3)</sup> mit dem entsprechenden Aminoschwefeltrifluorid gemäß Gl. (3).

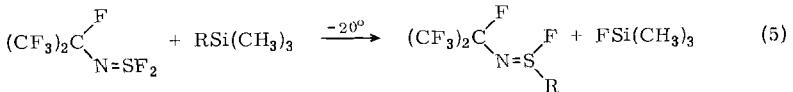


	R	
<b>1a</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3a</b>
<b>b</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>b</b>
<b>c</b>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>c</b>

Bei den Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)-methyl-amin mit Aminoschwefeltrifluoriden entstehen bei Reaktionstemperaturen > -10° neben den gewünschten Aminoschwefelmonofluoridimiden auch Schwefeldiimide und andere Nebenprodukte. Eine Isolierung der nicht rein dargestellten Aminoschwefelmonofluoridimide erwies sich als schwierig, da explosionsartige Polymerisationen bereits bei Raumtemperatur eintraten. Das Diäthylamino-schwefelmonofluorid-(methylimid) (**4b**) konnte in reinem Zustand hergestellt und isoliert werden.

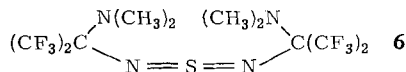


Aminoschwefelmonofluorid-(heptafluorisopropyl-imide) (**5a – c**) konnten durch die Reaktion von *N*-Heptafluorisopropyl-schwefeldifluoridimid<sup>2)</sup> mit den entsprechenden Mono(trimethylsilyl)-aminen bei -20° gewonnen werden.



	R
<b>5a</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>b</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>c</b>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>

Bei Reaktion (5) wird das Schwefeldifluoridimid unter Kühlung auf -20° vorgelegt und das Mono(trimethylsilyl)-amin langsam zutropft. Legt man umgekehrt das Silylamin bei -20° vor und tropft das Schwefeldifluoridimid zu, erhält man neben



anderen Produkten durch Umlagerung Schwefeldiimide. Beim Zutropfen des Schwefeldifluoridimids zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entsteht das neue Schwefeldiimid **6**. Es gehört zum Typ des von uns kürzlich beschriebenen Schwefeldiimides; jenes enthält statt der beiden -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen zwei -N=SF<sub>2</sub>-Gruppen<sup>2)</sup>.

Die Struktur der dargestellten Aminoschwefelmonofluoridimide wird durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>11,12)</sup> gesichert, deren Daten in der Tab. 3 aufgeführt sind. Die chemischen Verschiebungen der zentralen SF-Gruppe werden stark von den Nachbargruppen bestimmt und schwanken von etwa  $-13$  bis  $-58$  ppm.

Tab. 3.  $^{19}\text{F}$ -NMR<sup>12)</sup>- und  $^1\text{H}$ -NMR<sup>11)</sup>-Daten für die dargestellten Aminoschwefelmonofluoridimide (chem. Verschiebung  $\delta$  in ppm; Kopplungskonstante  $J$  in Hz)

	$\text{CF}_3$	CF	$\text{CH}_3\text{N}=\text{}$	SF	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Diäthylgruppe $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ $\text{CH}_3$		Piperidinogruppe $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ $\text{C}_3\text{H}_6$	
2a <sup>4)</sup>	$\delta$	--	--	-34,4 <sup>a)</sup>	-3,17 <sup>d)</sup>	--	--	--	--
	$J$			6,5					
2b <sup>4)</sup>	$\delta$	--	--	-49,2 <sup>b)</sup>	--	-3,75 <sup>g)</sup>	-1,40 <sup>c)</sup>	--	--
	$J$			5,5		6,9			
2c	$\delta$	--	--	-44,0 <sup>b)</sup>	--	--	--	-3,74 <sup>i)</sup>	-1,86 <sup>i)</sup>
	$J$			5,0					
3a	$\delta$	+76,4 <sup>e)</sup>	--	-12,9 <sup>a)</sup>	-2,95 <sup>d)</sup>	--	--	--	--
	$J$			7,9					
3b	$\delta$	+76,3 <sup>e)</sup>	--	-27,5 <sup>b)</sup>	--	-3,49 <sup>g)</sup>	-1,23 <sup>c)</sup>	--	--
	$J$			6,4		7,1			
3c	$\delta$	+76,1 <sup>e)</sup>	--	-23,5 <sup>b)</sup>	--	--	--	-3,58 <sup>i)</sup>	-1,64 <sup>i)</sup>
	$J$			6,3					
4b	$\delta$	--	--	-3,08 <sup>d)</sup>	-57,6 <sup>i)</sup>	--	-3,58 <sup>g)</sup>	-1,25 <sup>f)</sup>	--
	$J$			7,3		6,2		7,0	
								2,8	
5a <sup>k)</sup>	$\delta$	+82,2 <sup>g)</sup> +81,8 <sup>g)</sup>	+137,9 <sup>h)</sup>	--	-33,9 <sup>i)</sup>	-2,82 <sup>d)</sup>	--	--	--
	$J$	4,8		0,6	4,1				
5b <sup>k)</sup>	$\delta$	+82,1 <sup>g)</sup> +81,8 <sup>g)</sup>	+138,0 <sup>h)</sup>	--	-56,5 <sup>i)</sup>	--	-3,40 <sup>g)</sup>	-1,15 <sup>c)</sup>	--
	$J$	5,3		0,7	4,4		7,1		
5c <sup>k)</sup>	$\delta$	+82,1 <sup>g)</sup> +81,7 <sup>g)</sup>	+138,1 <sup>h)</sup>	--	-43,9 <sup>i)</sup>	--	--	-3,47 <sup>i)</sup>	-1,71 <sup>i)</sup>
	$J$	5,0		0,7					

Multiplizitäten:

a) Septett

b) Quintett

c) Triplet

d) Dublett

e) Singulett

f) Dubletts vom Triplet

g) Dubletts vom Quartett

h) Dubletts vom Septett

i) komplexe Multipletts

j) breite, un aufgelöste Linie

k) Kopplungskonstanten  $J_{\text{CF}_3-\text{CF}_3}$  in 5a: 2,0 Hz; in 5b: 2,4 Hz; in 5c: 2,5 Hz

12) Reine Substanzen bei  $30^\circ$ ,  $\text{CFCl}_3$  äußerer Standard.

Die Infrarotspektren der Aminoschwefelmonofluorimidide zeigen folgende charakteristische Schwingungen (Tab. 4):

Tab. 4. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) der dargestellten Aminoschwefelmonofluorimidide

	$\nu_{\text{N}=\text{S}}$	$\nu_{\text{SF}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
<b>2a</b> <sup>4)</sup>	1218	595 <sup>a)</sup>	2194	
<b>2b</b> <sup>4)</sup>	1180	592 <sup>a)</sup>	2196	
<b>2c</b>	1220	588	2195	
<b>3a</b>	1376	604		1652
<b>3b</b>	1360	620		1657
<b>3c</b>	1361	606		1669
<b>4b</b>	1190	609		
<b>5a</b>	1300	581		
<b>5b</b>	1294	585		
<b>5c</b>	1304	582		

a) Die  $\nu_{\text{SF}}$  wurden in l. c.<sup>4)</sup> nicht richtig angegeben.

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

## Beschreibung der Versuche

Nach Literaturangaben wurden die Ausgangsverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>13)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>14)</sup>,  $\text{CF}_3\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>3)</sup> und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{F})\text{NSF}_2$ <sup>2)</sup> hergestellt. Die Herstellungsmethoden für  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  wurden zwecks höherer Ausbeute von den Lit.-Angaben<sup>15)</sup> abgewandelt; durch Zutropfen von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zum entsprechenden Amin im Molverhältnis 1 : 2,2 wurden die Verbindungen bei 0°, 20° bzw. -10° dargestellt.  $\text{SF}_4$  war ein Handelsprodukt<sup>16)</sup>.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 325 Gitterspektrometer, die Massenspektren mit dem Gerät Atlas CH 4 und die kernmagnetischen Resonanzspektren mit dem Gerät Varian A 56/60 aufgenommen.

*Piperidinoschwefel(IV)-trifluorid (1c)* wird aus *N-Trimethylsilyl-piperidin* mit einem Überschuß an  $\text{SF}_4$  im V 4 A-Stahlautoklaven unter denselben Bedingungen wie **1b**<sup>4)</sup> dargestellt und durch anschließende Destillation bei  $\text{Sdp}_{0,1}$  43° isoliert. Ausb. etwa 60%, bez. auf eingesetzte Piperidinverbindung. Bei 138° tritt heftige Zers. ein.

IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2940 st, 2856 m;  $\delta_{\text{CH}}$  1466 s, 1450 m, 1441 m; 1362 m, 1328 m;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1282 s, 1212 m, 1157, 1100 m, 1052 st, 1021 s, 950 sst, 852 s;  $\nu_{\text{SF}}$  730 sst, 692 sst;  $\nu_{\text{SN}}$  688 m; weitere Deformationsschwingungen 480 s, 435/cm s.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NS}$  (173.2) Ber. C 34.67 H 5.82 F 32.91 N 8.09 S 18.51  
 Gef. C 34.80 H 5.66 F 31.8 N 8.15 S 18.34  
 Mol.-Gew. 179.0 (kryoskop. in Benzol)

*Darstellung der Aminoschwefelmonofluorimidide 2c, 3a–c und 4b:* In einem 100-ccm-Zweihalsglaskolben, der mit Magnetstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle (festes  $\text{CO}_2$ ) versehen ist, werden **1a**, **1b** bzw. **1c** in einer trockenen  $\text{N}_2$ -

<sup>13)</sup> L. Birkofer, P. Richter und A. Ritter, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).

<sup>14)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] **5**, 195 (1962).

<sup>15)</sup> R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

<sup>16)</sup> Air Products and Chemicals, Inc., USA

<sup>17)</sup> Vom Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten aufgenommen.

Atmosphäre vorgelegt und auf die in den Gleichungen (2), (3) und (4) angegebenen Temp. gekühlt. Unter Rühren tropft man sehr langsam die äquimolare Menge der entsprechenden *Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen* hinzu. Das entstandene  $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$  wird anschließend i. Vak. abgezogen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in den Fällen **3a**, **b** fraktioniert destilliert, in den Fällen **2c**, **3c** und **4b** längere Zeit am Vakuum 0.1 Torr belassen. Vorsicht bei der Isolierung von **4b**! Wenn die Substanz nicht rein dargestellt ist (Verfärbung nach Dunkelrot), können heftige Polymerisationen mit starker Wärmetönung (Druckanstieg durch erhitztes  $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$ ) bereits bei Raumtemp. einsetzen. Die reinen *Aminoschwefelmonofluoridimide* sind farblose bis gelbgefärbte, leichtviskose Flüssigkeiten.

*Piperidino-schwefel(IV)-monofluorid-(cyanimid) (2c)* ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Stehen bei Raumtemp. allmählich polymerisiert und hochviskos wird. Schmp.  $-48^\circ$ .

IR-Spektrum<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2941 m, 2858 s;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2195 m;  $\delta_{\text{CH}}$  1430 st, 1352 s; 1318 s, 1275 s;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1220 st;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1155 s, 1098 s; 1056 st, 940 st, 900 st, 851 m;  $\nu_{\text{S}-\text{N}}$  697 m;  $\nu_{\text{SF}}$  588 sst; weitere Deformationsschwingungen 555 sh, 480 s und 451/cm s.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{S}$  (175.3) Ber. C 41.13 H 5.75 F 10.84 N 23.98 S 18.30  
Gef. C 40.46 H 5.90 F 11.5 N 22.60 S 17.61

*Dimethylamino-schwefel(IV)-monofluorid-(trifluoracetyl-imid) (3a)* ist eine gelb- bis orangefarbene Flüssigkeit. Ausb. 65%.

IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2920 m;  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1652 sst;  $\delta_{\text{CH}}$  1541 s, 1479 st, 1451 st, 1411 sh;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1376 sst;  $\nu_{\text{CF}}$  1283 m, 1209 sst, 1148 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1050 st, 975 sst, 914 st, 859 st, 772 st;  $\delta_{\text{CF}}$  739 m, 701 sst; 650 st;  $\nu_{\text{SF}}$  604 st; weitere Deformationsschwingungen 527 s und 498/cm s.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$  (206.2) Ber. C 23.30 H 3.00 F 36.86 N 13.59 S 15.55  
Gef. C 23.41 H 3.04 F 35.9 N 13.76 S 15.28

*Diäthylamino-schwefel(IV)-monofluorid-(trifluoracetyl-imid) (3b)* ist eine gelbe Flüssigkeit. Ausb. 70%.

IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2970 m, 2940 m, 2890 m;  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1657 sst;  $\delta_{\text{CH}}$  1540 s, 1480 sh, 1462 st;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1360 sst;  $\nu_{\text{CF}}$  1202 sst, 1164 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1061 m, 1012 st, 960 st, 931 m, 910 sh, 858 st, 788 st;  $\delta_{\text{CF}}$  774 st, 732 st; 677 st;  $\nu_{\text{SF}}$  620 st, 593 st; Deformationsschwingungen bei 524/cm s.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$  (234.2) Ber. C 30.77 H 4.30 F 32.44 N 11.96 S 13.69  
Gef. C 30.78 H 4.59 F 32.5 N 11.82 S 13.41

*Piperidino-schwefel(IV)-monofluorid-(trifluoracetyl-imid) (3c)* ist eine orangefarbene Flüssigkeit. Schmp.  $-54^\circ$ .

IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2940 m, 2861 s;  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1669 sst;  $\delta_{\text{CH}}$  1543 s, 1461 sh, 1446 st;  $\nu_{\text{N}=\text{S}}$  1361 sst; 1332 s, 1278 s;  $\nu_{\text{CF}}$  1201 sh, 1170 sh, 1149 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1097 s, 1051 st, 1015 s, 954 st, 910 s, 849 st;  $\delta_{\text{CF}}$  772 m, 731 m; 688 st;  $\nu_{\text{SF}}$  606 sst; weitere Deformationsschwingungen 552 s, 521/cm s.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{OS}$  (246.3) Ber. C 34.15 H 4.09 F 30.86 N 11.38 S 13.02  
Gef. C 34.17 H 4.46 F 30.9 N 11.35 S 12.71

*Diäthylamino-schwefel(IV)-monofluorid-(methylimid) (4b)* ist eine blaßgelbe Flüssigkeit.

IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2970 st, 2932 m, 2876 sh;  $\delta_{\text{CH}}$  1455 st, 1443 sh; 1380 st;  $\nu_{\text{S}=\text{N}}$  1190 sst;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1096 s, 1060 m, 999 st, 939 s, 890 s, 786 st, 722 s;  $\nu_{\text{S}-\text{N}}$  680 st;  $\nu_{\text{SF}}$  609 sst; Deformationsschwingungen 537 s, 498/cm s.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{S}$  (152.2) Ber. C 39.46 H 8.58 F 12.48 N 18.41 S 21.07  
Gef. C 39.95 H 8.83 F 12.7 N 17.81 S 20.97

*Darstellung der Aminoschwefelmonofluoridimide 5a–c:* Zum vorgelegten *N-Heptafluor-isopropyl-schwefeldifluoridimid*, das von außen auf  $-20^\circ$  gekühlt wird, wird unter Rühren langsam das gewünschte *Trimethylsilylamin* getropft. Anschließend wird fraktioniert destilliert. Die Sdpp. sind in Tab. 2 angegeben.

*Dimethylamino-schwefel(IV)-monofluorid-(heptafluorisopropyl-imid) (5a)* ist eine blaßgelbe, destillierbare Flüssigkeit. Ausb. 70%.

Massenspektrum: *m/e* 278 Molekül-Ion 6.6%; 259 (M – F)+ 7.3%; 240 (M – 2F)+ 6.7%; 234 (M – NC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> 3.3%; 209 (M – CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 23.3%; 196 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNS<sup>+</sup> 13.8%; 194 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>NSFNCH<sub>3</sub><sup>+</sup> 50.5%; 171 (M – CF<sub>3</sub> – 2F)<sup>+</sup> 6.1%; 146 CF<sub>3</sub>CFNS<sup>+</sup> 13.8%; 112 (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup> 12.2%; 110 CFNSFN<sup>+</sup> 12.3%; 96 CF<sub>2</sub>NS<sup>+</sup> 76.5%; 76 SN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 77.5%; 69 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 100%; 51 SF<sup>+</sup> 20.9%; 50 CF<sub>2</sub><sup>+</sup> 13.2%; 46 SN<sup>+</sup> 79.0%; 44 NC<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> 81.5%; 43 NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 78.0%; 42 NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> 83.5%; 32 S<sup>+</sup> 6.6%; 31 CF<sup>+</sup> 10.7%; 28 NCH<sub>2</sub><sup>+</sup> 20.4%.

IR<sup>17</sup>):  $\nu_{\text{CH}}$  2970 s, 2920 s;  $\delta_{\text{CH}}$  1475 sh, 1449 m, 1353 s;  $\nu_{\text{S-N}}$  1300 sh;  $\nu_{\text{CF}}$  1278 sh, 1224 sst, 1186 sh;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1094 s, 1052 st, 975 st, 951 m;  $\delta_{\text{CF}}$  728 st; 680 m;  $\nu_{\text{SF}}$  581 sst; weitere Deformationsschwingungen 548 s, 435/cm s.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (278.2) Ber. C 21.59 H 2.17 F 54.64 N 10.07 S 11.53  
Gef. C 21.75 H 2.30 F 54.6 N 9.96 S 11.53

*Diäthylamino-schwefel(IV)-monofluorid-(heptafluorisopropyl-imid) (5b)* ist eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 70%.

Massenspektrum: *m/e* 306 Molekül-Ion 0.5%; 287 (M – F)<sup>+</sup> 1.0%; 268 (M – 2F)<sup>+</sup> 6.3%; 237 (M – CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 0.9%; 196 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CNS<sup>+</sup> 16.3%; 146 CF<sub>3</sub>CFNS<sup>+</sup> 15.8%; 112 (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>+</sup> 13.9%; 104 SN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 66.3%; 96 CF<sub>2</sub>NS<sup>+</sup> 74.4%; 69 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 100%; 56 NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> 70.2%; 51 SF<sup>+</sup> 21.6%; 50 CF<sub>2</sub><sup>+</sup> 14.9%; 46 SN<sup>+</sup> 64.8%; 42 NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> 47.0%; 32 S<sup>+</sup> 8.2%; 31 CF<sup>+</sup> 12.0%; 29 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 67.5%; 28 CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup> 22.3%.

IR<sup>17</sup>):  $\nu_{\text{CH}}$  2983 s, 2942 s, 2880 s;  $\delta_{\text{CH}}$  1462 m, 1446 sh, 1388 s, 1354 s, 1310 m;  $\nu_{\text{S-N}}$  1294 st;  $\nu_{\text{CF}}$  1248 sh, 1221 sst, 1198 m, 1176 st,  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1098 s, 1055 st, 1012 st, 976 st, 957 s, 788 s;  $\delta_{\text{CF}}$  725 m; 669 s;  $\nu_{\text{SF}}$  585 sst; weitere Deformationsschwingungen 550 s, 417/cm s.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (306.2) Ber. C 27.46 H 3.29 F 49.63 N 9.15 S 10.47  
Gef. C 27.51 H 3.50 F 49.1 N 9.28 S 11.01

*Piperidino-schwefel(IV)-monofluorid-(heptafluorisopropyl-imid) (5c)* ist eine gelbe Flüssigkeit. Schmp.  $-66^\circ$ .

IR<sup>17</sup>):  $\nu_{\text{CH}}$  2938 m, 2856 s;  $\delta_{\text{CH}}$  1451 s, 1442 sh; 1350 s;  $\nu_{\text{S-N}}$  1305 sh;  $\nu_{\text{CF}}$  1230 st, 1206 sh, 1168 m;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1103 m, 1070 m, 1055 sh, 1010 s, 977 st, 938 m, 852 s;  $\delta_{\text{CF}}$  749 s, 728 m, 722 s;  $\nu_{\text{SF}}$  582 st; weitere Deformationsschwingungen 552 s, 538 s, 449/cm s.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S (318.2) Ber. C 30.20 H 3.17 F 47.76 N 8.80 S 10.08  
Gef. C 30.45 H 3.22 F 47.6 N 9.00 S 9.62

*N,N'-Bis(hexafluor- $\alpha$ -dimethylamino-isopropyl)-schwefeldiimid (6)* ist eine orangefarbene Flüssigkeit. Ausb. 46%, bez. auf eingesetztes Schwefeldifluoridimid. Schmp.  $-71^\circ$ . Sdp.<sub>0.1</sub>  $55^\circ$ .

Massenspektrum: *m/e* 448 Molekül-Ion 0.01%; 404 (M – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 0.4%; 379 (M – CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 0.6%; 335 (M – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 0.1%; 310 (M – 2CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 0.1%; 194 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 100%; 110 NC<sub>3</sub>NSN<sup>+</sup> 10.2%; 69 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 10.7%; 60 NSN<sup>+</sup> 6.7%; 46 SN<sup>+</sup> 2.1%; 44 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 13.5%; 42 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 8.4%.



IR<sup>17)</sup>:  $\nu_{\text{CH}}$  2930 st, 2860 s;  $\delta_{\text{CH}}$  1483 sh, 1465 m, 1448 sh;  $\nu_{\text{N}=\text{S}=\text{N}}$  1386 sh, 1355 sh;  $\nu_{\text{CF}}$  1219 sst, 1187 st;  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  1141 m, 1069 sh, 1048 st, 949 st, 904 s;  $\delta_{\text{CF}}$  750 s, 728 m, 721 s; weitere Deformationsschwingungen 690 s und 532/cm s.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}$  (448.3) Ber. C 26.79 H 2.70 F 50.86 N 12.50 S 7.15

Gef. C 26.74 H 2.84 F 50.3 N 12.62 S 7.11

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>11)</sup> tritt ein Singulett für die CH<sub>3</sub>-Gruppen bei  $\delta -2.64$  ppm und im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum<sup>12)</sup> ein Singulett für CF<sub>3</sub>-Gruppen bei  $\delta +70.7$  ppm auf.

[442/70]