

Sigmar P. von Halasz und Oskar Glemser

## Darstellung von Piperidino-schwefel(VI)-oxidtrifluorid sowie neuen Aminoschwefel(VI)-oxidmonofluoridimiden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. Dezember 1970)

$C_5H_{10}NS(=O)F_3$  (**1c**) entsteht bei der Reaktion von  $S(=O)F_4$  mit  $C_5H_{10}NSi(CH_3)_3$ . Aminoschwefel(VI)-oxidtrifluoride vom Typ  $RS(=O)F_3$  ( $R = N(CH_3)_2$  (**1a**),  $N(C_2H_5)_2$  (**1b**) oder  $NC_5H_{10}$  (**1c**)) reagieren mit den Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen  $(CH_3)_3SiN=C=NSi(CH_3)_3$ ,  $CF_3C[OSi(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$  oder  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  zu den entsprechenden Aminoschwefel(VI)-oxidmonofluoridimiden  $NC-N=S(=O)(F)NC_5H_{10}$  (**2c**),  $CF_3CO-N=S(=O)(F)R$  (**3a–c**) und  $CH_3N=S(=O)(F)R$  (**4a–c**). Die  $^{19}F$ -NMR-,  $^1H$ -NMR-, Infrarot- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

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

$C_5H_{10}NS(=O)F_3$  (**1c**) is formed in the reaction of  $S(=O)F_4$  with  $C_5H_{10}NSi(CH_3)_3$ . Aminosulfur(VI) oxide trifluorides of the type  $RS(=O)F_3$  ( $R = N(CH_3)_2$  (**1a**),  $N(C_2H_5)_2$  (**1b**), or  $NC_5H_{10}$  (**1c**)) react with the bis(trimethylsilyl) compounds  $(CH_3)_3SiN=C=NSi(CH_3)_3$ ,  $CF_3C[OSi(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$ , or  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  yielding the corresponding aminosulfur(VI) oxide monofluoride imides,  $NC-N=S(=O)(F)NC_5H_{10}$  (**2c**),  $CF_3CO-N=S(=O)(F)R$  (**3a–c**), or  $CH_3N=S(=O)(F)R$  (**4a–c**), respectively. The  $^{19}F$  n.m.r.,  $^1H$  n.m.r., i.r., and mass spectra are reported.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>1–6)</sup> beschäftigen wir uns mit Aminoschwefeloxidtrifluoriden, den ersten monosubstituierten Schwefeloxidtetrafluorid-Derivaten. Aminoschwefeloxidmonofluoridimide, die sowohl eine S–N-Einfach- als auch eine S=N-Doppelbindung enthalten, gewinnt man durch Substitution eines Fluoratoms in Schwefeloxiddifluoridimiden<sup>7,8)</sup> oder durch Substitution von zwei Fluoratomen in Aminoschwefeloxidtrifluoriden<sup>5)</sup>. Die letztgenannte Methode hat besondere Bedeutung, wenn die entsprechenden Schwefeloxiddifluoridimide, wie  $NC-N=S(O)F_2$  oder  $H_3C-N=S(O)F_2$ , zu stabil sind oder noch nicht rein vorliegen, wie  $F_3CC(O)N=S(O)F_2$ <sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Glemser, S. P. von Halasz und U. Biermann, Z. Naturforsch. **23b**, 1381 (1968).

<sup>2)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 393 (1969).

<sup>3)</sup> O. Glemser und S. P. von Halasz, Chem. Ber. **102**, 3333 (1969).

<sup>4)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).

<sup>5)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 594 (1970).

<sup>6)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **104**, 1247 (1971), vorstehend.

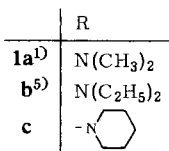
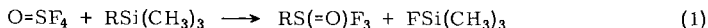
<sup>7)</sup> R. Cramer und D. D. Coffmann, J. org. Chemistry **26**, 4010 (1961).

<sup>8)</sup> H. W. Roesky und D. P. Babb, Inorg. Chem. **8**, 1733 (1969).

<sup>9)</sup> S. P. von Halasz und O. Glemser, unveröffentlicht.

### Aminoschwefeloxidtrifluoride (1a—c)

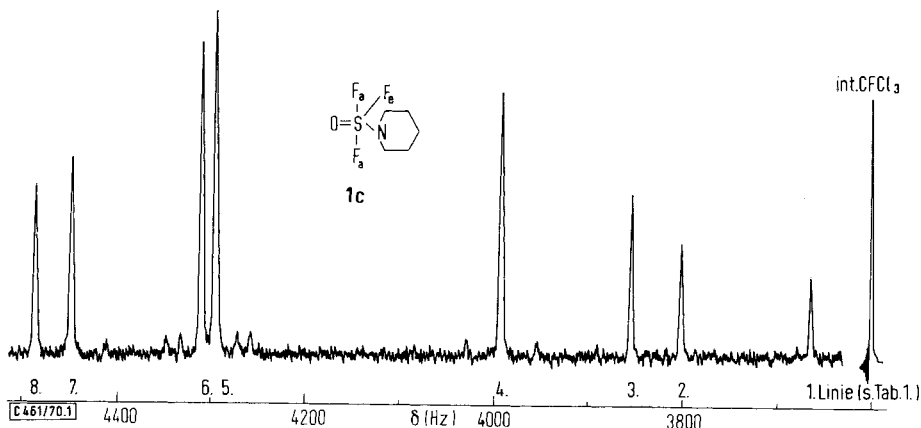
Im Stahlautoklaven reagiert  $S(O)F_4$  mit Trimethylsilylaminen zu Aminoschwefeloxidtrifluoriden **1** unter Spaltung der Silicium–Stickstoff-Bindung und Bildung von Trimethylsilylfluorid.



Ebenso wie das bereits beschriebene Dimethylamino-schwefeloxidtrifluorid (**1a**)<sup>1)</sup> und Diäthylamino-schwefeloxidtrifluorid (**1b**)<sup>5)</sup> ist das neu dargestellte Piperidino-schwefeloxidtrifluorid (**1c**) eine farblose leichtviskose Flüssigkeit, die mit Wasser explosionsartig reagiert. Die Struktur von **1c** wird durch das IR-, Massen- und NMR-Spektrum gestützt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>10)</sup> treten zwei komplexe Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:3 auf, für die  $N(CH_2)_2$ -Gruppe bei  $\delta$  –3.85 ppm und für die  $C_3H_6$ -Gruppe bei  $\delta$  –1.85 ppm. Eine Kopplung der Protonen mit den Fluorkernen wird nicht beobachtet.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **1c** (Abbild.) weist auf Grund der Spin-Spin-Kopplung der magnetisch nicht äquivalenten Fluorkerne  $F_c$  und  $F_a$  die acht Linien eines  $A_2B$ -Spektrums auf.



Abbild. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **1c** in  $CCl_3F$  (50vol.-proz. Lösung) bei  $-30^\circ$

Das beobachtete Spektrum wurde zusätzlich mit dem Iterationsprogramm LAOCON II in einer Rechenmaschine IBM 7040 berechnet. In Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Frequenzen und Intensitäten zusammengestellt.

<sup>10)</sup> Reine Substanz bei  $30^\circ$ , Tetramethylsilan äußerer Standard.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$  (**1c**): Frequenzen und Intensitäten (Varian A 56/60)

Linie	Ursprung	Frequenz (Hz)		Intensität	
		beob.	ber.	beob.	ber.
1.	$\text{F}_e$	3662.2	3662.04	0.53	0.516
2.	$\text{F}_e$	3800.2	3800.35	0.81	0.746
3.	$\text{F}_e$	3853.4	3853.50	1.0	1.000
4.	$\text{F}_e$	3991.9	3991.81	1.67	1.739
5.	$\text{F}_a$	4298.2	4298.25	2.80	2.737
6.	$\text{F}_a$	4313.1	4313.11	2.57	2.484
7.	$\text{F}_a$	4451.5	4451.43	1.50	1.515
8.	$\text{F}_a$	4489.7	4489.71	1.21	1.261
9.	$\text{F}_e/\text{F}_a$	—	4949.33	—	0.002

Damit ergeben sich für die chemischen Verschiebungen der ungestörten Kerne  $\text{F}_a$  (zwei achsiale Fluoratome) und  $\text{F}_e$  (ein äquatoriales Fluoratom) sowie für die Kopplungskonstante die Werte der Tab. 2.

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{S}(=\text{O})\text{F}_3$  (**1c**): Chemische Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstante  $J$ 

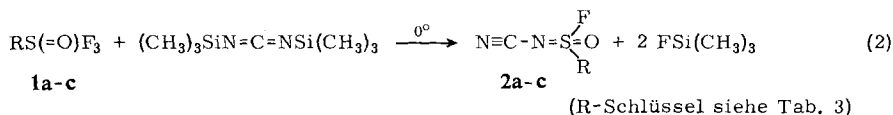
	beobachtet (Hz)	(ppm)	berechnet (Hz)
$\delta\text{F}_a$	4374.9	-77.6	4374.84
$\delta\text{F}_e$	3853.4	-68.3	3853.50
$ J_{\text{F}_a\text{F}_e} $			168.8

In Übereinstimmung mit **1a, b** sowie mit anderen fünffachkoordinierten Verbindungen<sup>11)</sup> liegt auch in **1c** eine trigonal-bipyramidale Struktur der  $\text{NS}(\text{O})\text{F}_3$ -Gruppe vor.

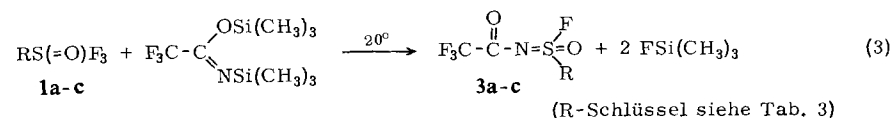
### Aminoschwefeloxidmonofluoridimide

Die dargestellten Aminoschwefeloxidmonofluoridimide sind wasserklare, kaum wasserempfindliche, thermisch bis über  $200^\circ$  stabile Flüssigkeiten. Ihre Schmelzpunkte und Siedepunkte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Aminoschwefeloxidmonofluorid-[cyan-imide] (**2a-c**) werden durch Zutropfen von Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid zu den entsprechenden Aminoschwefeloxidtrifluoriden (**1a-c**) dargestellt.

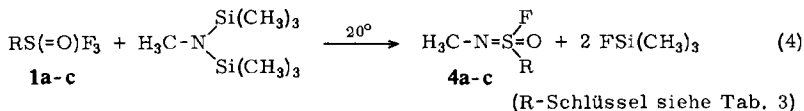


Aminoschwefeloxidmonofluorid-[trifluoracetyl-imide] werden durch Umsetzung der kürzlich beschriebenen *N,O*-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidsäure<sup>4)</sup> mit den entsprechenden Aminoschwefeloxidtrifluoriden (**1a-c**) gewonnen.



<sup>11)</sup> E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 1298 (1964).

Aminoschwefeloxidmonofluorid-methylimide erhält man bei der entsprechenden Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)-methyl-amin<sup>8)</sup>.



Tab. 3. Dargestellte Aminoschwefeloxidmonofluoridimide

Verbindung	R	Schmp.	Sdp./Torr
$\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{S} \begin{array}{l} \text{F} \\ \text{O} \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2a</b> <sup>5)</sup>	-17°
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2b</b> <sup>5)</sup>	-6°
	-N <sub>6</sub>	<b>2c</b>	-1°
$\text{F}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N}=\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{F} \\ \text{O} \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3a</b>	-25°
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3b</b>	-33°
	-N <sub>6</sub>	<b>3c</b>	+11°
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{S} \begin{array}{l} \text{F} \\ \text{O} \\ \text{R} \end{array}$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>4a</b>	-46°
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>4b</b>	-44°
	-N <sub>6</sub>	<b>4c</b>	+22°

Tab. 4. <sup>19</sup>F-NMR-<sup>12)</sup> und <sup>1</sup>H-NMR<sup>10)</sup>-Daten der dargestellten Aminoschwefeloxidmonofluoridimide (chem. Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstante J in Hz)

	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> N=	S(O)F	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Diäthylgruppe N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Piperidinogruppe N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
<b>2a</b> <sup>5)</sup>	δ -	-	-49,8 a)	-3,26 d)	-	-
J			3,2			
<b>2b</b> <sup>5)</sup>	δ -	-	-61,3 b)	-	-3,78 a)	-1,41 e)
J			2,7	7,1		
<b>2c</b>	δ -	-	-55,1 b)	-	-	-3,81 h)
J			2,2			
<b>3a</b>	δ +77,7 e)	-	-45,3 a)	-3,08 d)	-	-
J			3,2			
<b>3b</b>	δ +77,6 e)	-	-58,5 b)	-	-3,53 a)	-1,25 e)
J			2,7	7,2		
<b>4a</b>	δ -	-2,97 d)	-32,1 i)	-3,03 d)	-	-
J		4,9	1,65			
<b>4b</b>	δ -	-2,91 d)	-55,1 h)	-	-3,46 a)	-1,68 f)
J		4,3	2,0	7,2		
<b>4c</b>	δ -	-3,01 d)	-45,2 h)	-	0,3	-3,53 h)
J		5,2				

Multiplizitäten: a) Septett, b) Quintett, c) Triplet, d) Dublett, e) Singulett, f) Dubletts vom Triplet, g) Dubletts vom Quartett, h) komplexe Multiplotts, i) Quartetts vom Septett; durch Überlagerung der 28 möglichen Linien verbleiben 16 im Einzelintensitätsverhältnis von 1 : 6 : 15 : 23 : 33 : 51 : 64 : 63 : 63 : 64 : 51 : 33 : 23 : 15 : 6 : 1.

Die Struktur der Aminoschwefeloxidmonofluoridimide wird durch die  $^{19}\text{F}$ - $^{12}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ -NMR $^{10}$ -Spektren gesichert (Tab. 4). Die chemischen Verschiebungen der identischen Gruppen liegen wie erwartet in einem engen Bereich, lediglich die chemischen Verschiebungen der zentralen S(O)F-Gruppe zeigen eine starke Abhängigkeit von den Nachbargruppen, so daß die Werte zwischen  $-32$  bis  $-61$  ppm schwanken. Die elektronische Abschirmung der Fluoratome in der S(O)F-Gruppe ist in den Diäthylamino-Derivaten **2b**, **3b** und **4b** am geringsten.

Die charakteristischen Schwingungen in den Infrarotspektren der Aminoschwefeloxidmonofluoridimide zeigt Tab. 5.

Tab. 5. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) der dargestellten Aminoschwefeloxidmonofluoridimide **2a–c**, **3a–c** und **4a–c**

	$\nu_{\text{asN}=\text{S}=\text{O}}$	$\nu_{\text{sN}=\text{S}=\text{O}}$	$\nu_{\text{SF}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
<b>2a</b> <sup>5)</sup>	1347	1283	778	2231	
<b>2b</b> <sup>5)</sup>	1334	1240	751	2234	
<b>2c</b>	1340	1239	761	2224	
<b>3a</b>	1374	1336	694		1720
<b>3b</b>	1378	1330	678		1722
<b>3c</b>	1367	1317	684		1715
<b>4a</b>	1335	1268	649		
<b>4b</b>	1328	1218	643		
<b>4c</b>	1329	1215	645		

Weitere Daten der Infrarotspektren sowie die Massenspektren sind im Versuchsteil 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 hergestellt: S(O)F<sub>4</sub><sup>13)</sup> aus S(O)F<sub>2</sub><sup>14)</sup> und Fluor; C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>15)</sup>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN=C=NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>16)</sup>; CF<sub>3</sub>C[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>=NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4)</sup>. Die Herstellungsmethoden für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> wurden zwecks höherer Ausbeute von den Lit.-Angaben<sup>17)</sup> abgewandelt; durch Zutropfen von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl zum entsprechenden Amin im Molverhältnis 1 : 2.2 wurde sie bei 0°, 20° bzw.  $-10^\circ$  gewonnen.

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.

<sup>12)</sup> Reine Substanzen bei 30°, CFC<sub>3</sub> äußerer Standard.

<sup>13)</sup> F. B. Dudley, G. H. Cady und D. F. Eggers, Jr., J. Amer. chem. Soc. **78**, 1553 (1956).

<sup>14)</sup> C. W. Tullock und D. D. Coffmann, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

<sup>15)</sup> L. Birkofer, P. Richter und A. Ritter, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).

<sup>16)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] **5**, 195 (1962).

<sup>17)</sup> R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

*Piperidino-schwefel(VI)-oxidtrifluorid (1c)* wird im V 4A-Stahlautoklaven aus  $S(O)F_4$  im Überschuß und  $C_5H_{10}NSi(CH_3)_3$  wie **1b**<sup>5)</sup> dargestellt und durch Destillation gereinigt. Ausb. 82%, bez. auf eingesetztes Silylamin. Schmp. bei  $-19.5^\circ$ . Sdp.<sub>0.05</sub>  $62^\circ$ .

Massenspektrum:  $m/e$  189 Molekül-Ion tritt nicht auf; 169  $(M - HF)^+$  1.7%; 168  $(M - H_2F)^+$  6.1%; 167  $(M - H_3F)^+$  50.2%; 166  $(M - H_4F)^+$  100%; 128  $C_2H_4NSOF_2^+$  3.0%; 127  $C_2H_3NSOF_2^+$  2.8%; 126  $C_2H_2NSOF_2^+$  95.0%; 114  $CH_2NSOF_2^+$  6.2%; 112  $CNSOF_2^+$  5.6%; 86  $SOF_2^+$  3.9%; 84  $NC_5H_{10}^+$  22.3%; 67  $SOF^+$  8.4%; 56  $C_4H_8^+$ ,  $NC_3H_6^+$  9.5%; 55  $C_4H_7^+$ ,  $NC_3H_5^+$  24.6%; 42  $C_3H_6^+$ ,  $NC_2H_4^+$  19.6%; 41  $C_3H_5^+$ ,  $NC_2H_3^+$  30.1%; 28  $C_2H_4^+$ ,  $NCH_2^+$  35.2%.

IR (Kapillarfilm zwischen AgCl-Platten):  $\nu_{CH}$  2947 m, 2864 s;  $\delta_{CH}$  1472 s, 1455 sh, 1444 m, 1328 st;  $\nu_{S=O}$  1275 sst;  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1209 st, 1153 m, 1093 m, 1049 st, 950 sst, 835 st;  $\nu_{SF}$  802 sst, 690 sst; weitere Deformationsschwingungen 596 s, 572 sh, 560 und 504/cm s.

$C_5H_{10}F_3NOS$  (189.2) Ber. C 31.74 H 5.33 F 30.13 N 7.40 S 16.95  
Gef. C 31.79 H 5.62 F 29.7 N 7.32 S 16.63

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Aminoschwefeloxidmonofluorimidide:* In einem 100-cm-Zweihalsglaskolben, der mit Magnetstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle (festes  $CO_2$ ) versehen ist, werden **1a**–**c** in einer trockenen  $N_2$ -Atmosphäre vorgelegt. Unter Rühren tropft man langsam die äquimolare Menge  $(CH_3)_3SiN=C=NSi(CH_3)_3$ ,  $CF_3C[OSi(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$  oder  $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$  zu. Anschließend wird das entstandene  $FSi(CH_3)_3$  i. Vak. abgesaugt und die zurückbleibende Flüssigkeit bei den Siedepunkten der Tab. 3 fraktioniert destilliert.

*Piperidino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-[cyanimid] (2c)* ist eine farblose, leicht viskose Flüssigkeit, Ausb. 88%.

Massenspektrum:  $m/e$  191 Molekül-Ion 26.9%; 151  $(M - NCN)^+$  6.5%; 150  $(M - NCN, H)^+$  11.9%; 149  $(M - NCN, 2H)^+$  3.2%; 136  $C_4H_7NSOF^+$  17.1%; 110  $C_2H_5NSOF^+$  2.1%; 84  $C_5H_{10}N^+$  19.4%; 83  $C_5H_9N^+$  100%; 67  $SOF^+$  17.2%; 56  $C_4H_8^+$ ,  $NC_3H_6^+$  14.0%; 55  $C_4H_7^+$ ,  $NC_3H_5^+$  89.1%; 48  $SO^+$  3.2%; 42  $C_3H_6^+$ ,  $NC_2H_4^+$  95.7%; 41  $C_3H_5^+$ ,  $NC_2H_3^+$  31.2%; 28  $C_2H_4^+$ ,  $NCH_2^+$  33.3%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{CH}$  2944 m, 2861 s;  $\nu_{C\equiv N}$  2224 sst;  $\delta_{CH}$  1467 s, 1452 m, 1443 m, 1359 sh;  $\nu_{as\ NSO}$  1340 sst; 1278 s;  $\nu_s\ NSO$  1239 sst;  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1202 m, 1159 m, 1088 m, 1067 st, 1017 s, 958 sst, 852 st, 830 s, 801 s;  $\nu_{SF}$  761 st; 692 m; weitere Deformationsschwingungen 617 s, 559 ss, 516 s, 482 sh und 464/cm m.

$C_6H_{10}FN_3OS$  (191.2) Ber. C 37.69 H 5.27 F 9.94 N 21.97 S 16.77  
Gef. C 37.30 H 5.36 F 10.1 N 21.98 S 16.03

*Dimethylamino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-[trifluoracetylimid] (3a)* wird in einer Ausb. von 78% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  222 Molekül-Ion tritt nicht auf; 153  $(M - CF_3)^+$  54.0%; 111  $(M - CF_3CON)^+$  0.9%; 110  $(M - CF_3CON, H)^+$  2.7%; 92  $C_2H_6NSO^+$  2.0%; 69  $CF_3^+$  29.8%; 67  $SOF^+$  10.2%; 51  $SF^+$  2.6%; 50  $CF_2^+$  3.7%; 48  $SO^+$  3.8%; 46  $SN^+$  3.7%; 42  $C_2H_4N^+$ ,  $NCO^+$  100%; 28  $CO^+$ ,  $CH_2N^+$  46.6%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{CH}$  2955 m;  $\nu_{C=O}$  1720 sst;  $\delta_{CH}$  1481 sh, 1460 m;  $\nu_{as\ NSO}$  1374 st;  $\nu_s\ NSO$  1336 st; 1280 m;  $\nu_{CF}$  1201 sst, 1164 sst;  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1055 m, 1012 st, 964 st, 832 st;  $\delta_{CF}$  769 sst, 733 st;  $\nu_{SF}$  694 sst; Deformationsschwingungen 593 s, 533 m, 501/cm s.

$C_4H_6F_4N_2O_2S$  (222.2) Ber. C 21.63 H 2.72 F 34.21 N 12.61 S 14.43  
Gef. C 21.58 H 2.73 F 33.8 N 12.70 S 14.52

*Diäthylamino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-[trifluoracetyl-imid] (3b)* wird zu 71% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  250 Molekül-Ion tritt nicht auf; 235 ( $M - CH_3$ )<sup>+</sup> 3.0%; 221 ( $M - C_2H_5$ )<sup>+</sup> 0.5%; 181 ( $M - CF_3$ )<sup>+</sup> 98.3%; 153 ( $M - CF_3CO$ )<sup>+</sup> 24.2%; 137 ( $M - CF_3CON$ , 2H)<sup>+</sup> 13.1%; 124  $C_3H_7NSOF$ <sup>+</sup> 30.3%; 71  $C_4H_9N$ <sup>+</sup> 98.1%; 69  $CF_3$ <sup>+</sup> 51.0%; 67  $SOF$ <sup>+</sup> 14.5%; 57  $C_3H_7N$ <sup>+</sup> 10.3%; 56  $C_3H_6N$ <sup>+</sup> 99.6%; 51  $SF$ <sup>+</sup> 7.9%; 50  $CF_2$ <sup>+</sup> 8.2%; 48  $SO$ <sup>+</sup> 3.8%; 46  $SN$ <sup>+</sup> 5.5%; 44  $C_2H_6N$ <sup>+</sup> 98.5%; 43  $C_2H_5N$ <sup>+</sup> 12.1%; 42  $C_2H_4N$ <sup>+</sup>,  $NCO$ <sup>+</sup> 100%; 29  $C_2H_5$ <sup>+</sup> 97.5%; 28  $CO$ <sup>+</sup>,  $CH_2N$ <sup>+</sup> 88.5%.

$C_6H_{10}F_4N_2O_2S$  (250.2) Ber. C 28.80 H 4.03 F 30.37 N 11.20 S 12.81  
Gef. C 28.68 H 3.93 F 29.9 N 11.22 S 12.89

*Piperidino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-[trifluoracetyl-imid] (3c)* wird zu 69% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  262 Molekül-Ion 0.5%; 221 ( $M - C_3H_5$ )<sup>+</sup> 1.0%; 207 ( $M - C_4H_7$ )<sup>+</sup> 1.9%; 193 ( $M - CF_3$ )<sup>+</sup> 100%; 165 ( $M - CF_3CO$ )<sup>+</sup> 0.9%; 151 ( $M - CF_3CON$ )<sup>+</sup> 0.5%; 150 ( $M - CF_3CON$ , H)<sup>+</sup> 2.9%; 137  $C_4H_8NSOF$ <sup>+</sup> 9.8%; 84  $C_5H_{10}N$ <sup>+</sup> 11.2%; 83  $C_5H_9N$ <sup>+</sup> 29.4%; 69  $CF_3$ <sup>+</sup> 15.6%; 67  $SOF$ <sup>+</sup> 4.4%; 56  $C_4H_8$ <sup>+</sup> 7.4%; 55  $C_4H_7$ <sup>+</sup> 19.5%; 42  $NCO$ <sup>+</sup>,  $C_2H_4N$ <sup>+</sup> 24.5%; 41  $C_2H_3N$ <sup>+</sup> 12.8%; 28  $CO$ <sup>+</sup> 12.2%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{CH}$  2950 m, 2863 s;  $\nu_{C=O}$  1715 sst;  $\delta_{CH}$  1468 s, 1453, 1444 m;  $\nu_{as\ NSO}$  1367 sst; 1340 st;  $\nu_s\ NSO$  1317 st; 1279 s;  $\nu_{CF}$  1216 sh, 1185 sst, 1157 sst;  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1091 m, 1070 st, 1018 s, 988 m, 945 st, 826 m;  $\delta_{CF}$  769 m, 751 m, 728 m;  $\nu_{SF}$  684 st; weitere Deformationsschwingungen 595 s, 569 m, 523 s, 490 s und 477/cm s.

$C_7H_{10}F_4N_2O_2S$  (262.2) Ber. C 32.06 H 3.84 F 28.98 N 10.68 S 12.23  
Gef. C 31.86 H 3.85 F 28.8 N 10.81 S 11.60  
Mol.-Gew. 281.0 (kryoskop. in Benzol)

*Dimethylamino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-methylimid (4a)* wird zu 84% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  140 Molekül-Ion 10.6%; 110 ( $M - 2\ CH_3$ )<sup>+</sup> 8.6%; 96  $CH_3NSOF$ <sup>+</sup> 1.4%; 92  $SON(CH_3)_2$ <sup>+</sup> 4.3%; 77  $SONCH_3$ <sup>+</sup> 53.0%; 67  $SOF$ <sup>+</sup> 2.4%; 48  $SO$ <sup>+</sup> 2.5%; 44  $N(CH_3)_2$ <sup>+</sup> 21.6%; 43  $NC_2H_5$ <sup>+</sup> 77.8%; 42  $NC_2H_4$ <sup>+</sup> 100%; 28  $NCH_2$ <sup>+</sup> 16.8%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{CH}$  2936 m, 2900 sh, 2850 sh;  $\delta_{CH}$  1458 m, 1442 m;  $\nu_{as\ NSO}$  1335 sst;  $\nu_s\ NSO$  1268 st;  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1216 st, 1185 sh, 1118 s, 1050 s, 978 st, 881 m, 740 st;  $\nu_{SF}$  649 sst; weitere Deformationsschwingungen 539 s, 505/cm s.

$C_3H_9FN_2OS$  (140.2) Ber. C 25.70 H 6.47 F 13.55 N 19.98 S 22.87  
Gef. C 25.96 H 6.20 F 13.8 N 19.86 S 22.63  
Mol.-Gew. 145.0 (kryoskop. in Benzol)

*Diäthylamino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-methylimid (4b)* wird zu 91% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  168 Molekül-Ion 9.1%; 153 ( $M - CH_3$ )<sup>+</sup> 6.6%; 140 ( $M - C_2H_4$ )<sup>+</sup> 24.2%; 125 ( $M - C_3H_7$ )<sup>+</sup> 73.6%; 124 ( $M - C_3H_8$ )<sup>+</sup> 13.1%; 112 ( $M - C_4H_8$ )<sup>+</sup> 29.3%; 110  $CH_3NSOFN$ <sup>+</sup>,  $SOFNC_2H_5$ <sup>+</sup> 6.6%; 96  $CH_3NSOF$ <sup>+</sup> 3.0%; 72  $NC_4H_{10}$ <sup>+</sup> 2.1%; 71  $NC_4H_9$ <sup>+</sup> 31.4%; 67  $SOF$ <sup>+</sup> 6.1%; 56  $NC_3H_6$ <sup>+</sup> 100%; 48  $SO$ <sup>+</sup> 2.0%; 42  $NC_2H_4$ <sup>+</sup> 73.2%; 29  $C_2H_5$ <sup>+</sup> 33.4%; 28  $NCH_2$ <sup>+</sup>,  $C_2H_4$ <sup>+</sup> 85.8%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{CH}$  2981 m, 2939 m, 2893 sh, 2844 sh;  $\delta_{CH}$  1456 m, 1445 sh, 1438, 1384 s;  $\nu_{as\ NSO}$  1328 sst;  $\nu_s\ NSO$  und Kombinationsschwingung 1218 sst;  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{C_2N}$  1174 m, 1092 s, 1068 s, 1023 st, 958 m, 870 m, 788 m, 719 st;  $\nu_{SF}$  643 sst; Deformationsschwingungen 552/cm s.

$C_5H_{13}FN_2OS$  (168.2) Ber. C 35.70 H 7.79 F 11.29 N 16.65 S 19.06  
Gef. C 35.54 H 8.05 F 11.3 N 16.67 S 18.82  
Mol.-Gew. 172.0 (kryoskop. in Benzol)

*Piperidino-schwefel(VI)-oxidmonofluorid-methylimid (4c)* wird zu 70% isoliert.

Massenspektrum:  $m/e$  180 Molekül-Ion 9.3%; 167 (M - CH)<sup>+</sup> 9.6%; 166 (M - CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 23.7%; 151 (M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, (M - NCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 1.7%; 150 (M - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> 2.6%; 138 (M - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> 2.2%; 126 (M - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> 22.4%; 125 (M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> 7.4%; 114 (M - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sup>+</sup> 12.6%; 104 SONC<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> 14.0%; 96 CH<sub>3</sub>NSOF<sup>+</sup> 1.9%; 84 NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup> 22.5%; 83 NC<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 88.5%; 67 SOF<sup>+</sup> 7.7%; 56 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> 15.4%; 55 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 100%; 48 SO<sup>+</sup> 7.0%; 42 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> 70.1%; 29 NCH<sub>3</sub><sup>+</sup> 21.2%; 28 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, NCH<sub>2</sub><sup>+</sup> 54.3%.

IR (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten):  $\nu_{\text{CH}}$  2946 m, 2863 s;  $\delta_{\text{CH}}$  1469 sh, 1454 sh, 1444 m, 1417 s;  $\nu_{\text{as NSO}}$  1329 sst; 1278 s;  $\nu_{\text{s NSO}}$  1215 st;  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{CC}}$ ,  $\nu_{\text{C}_2\text{N}}$  1203 st, 1158, 1103 m, 1062 st, 1028 s, 955 st, 876 m, 858 s, 839 s, 728 st;  $\nu_{\text{SF}}$  645 sst; weitere Deformationsschwingungen 608 s, 570 s, 505 s und 492/cm s.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>OS (180.2) Ber. C 39.98 H 7.27 F 10.54 N 15.54 S 17.79

Gef. C 38.93 H 7.28 F 10.9 N 14.97 S 17.36

[461/70]