

Herbert W. Roesky und Senol Tutkunkardes

Zur Darstellung fluorierter Verbindungen mit S=N-Doppelbindung¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 14. Januar 1971)

Fluorierte Derivate **2–4** des Dimethylsulfoximids wurden erstmals dargestellt durch Umsetzung von Dimethylsulfoximid (**1**) mit PSF_2Br , POF_2Cl bzw. $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$. Eine Verbindung mit zwei S=N-Doppelbindungen, nämlich $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{S}(\text{O})(\text{F})=\text{NSO}_2\text{F}$ (**5**), entsteht aus **1** und $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$. **1** reagiert mit $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NSO}_2\text{F}$ (**6**). Die Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben und ihre Struktur unter Zugrundelegung NMR- und massenspektroskopischer Daten diskutiert. Analysen und IR-Ergebnisse werden mitgeteilt.

The Preparation of Fluorinated Compounds with S=N Double Bond¹⁾

Fluorinated derivatives **2–4** of dimethylsulfoximide were prepared for the first time by reacting dimethylsulfoximide (**1**) with PSF_2Br , POF_2Cl , or $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$, respectively. A compound with two S=N double bonds, $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{S}(\text{O})(\text{F})=\text{NSO}_2\text{F}$ (**5**), is formed from **1** and $\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$. **1** reacts with $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ to give $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NSO}_2\text{F}$ (**6**). The properties of these substances are described and their structure is discussed on the basis of n.m.r. and mass spectroscopic data. Analyses and i.r. results are reported.

Ein Verfahren zur Herstellung von alternierend aufgebauten $\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}$ -Verbindungen haben wir kürzlich beschrieben²⁾. In diesem Zusammenhang interessierte uns, ob es möglich ist, analoge kovalente kettenförmige $\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}$ -Verbindungen aufzubauen. Im Phosphor-Stickstoff-System hatten sich für weitere Substitutionen besonders gut Chlor- oder Fluorderivate bewährt. Als Ausgangsverbindung wählten wir das Dimethylsulfoximid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{NH}$ (**1**), weil dieses leicht zugänglich ist und bereits eine S=N-Einheit im Molekül vorliegt^{3,4)}. Außerdem sind Mehrfachsubstitutionen nicht möglich, so daß die Reaktionen übersichtlich verlaufen. Weiterhin ist die Strukturaufklärung mittels IR-, NMR- und Massenspektren wesentlich einfacher als bei den höheren Homologen.

Fluorierte Derivate von **1** waren unseres Wissens zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Aus diesem Grunde haben wir zunächst einige grundlegende Untersuchungen durchgeführt.

¹⁾ 35. Mitteil. über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen; 34. Mitteil.: H. W. Roesky und H. H. Giere, Inorg. nucl. Chem. Letters 7, 171 (1971).

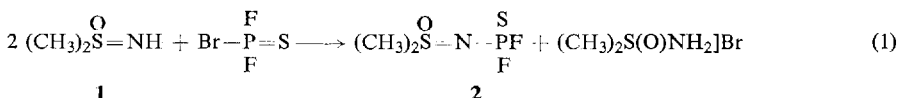
²⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Angew. Chem. 82, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 244 (1970).

³⁾ R. Sowada, Z. Chem. 8, 361 (1968).

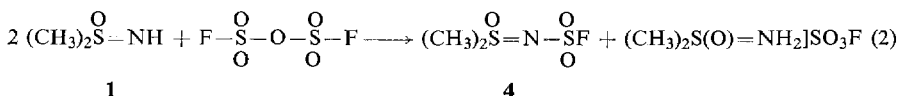
⁴⁾ H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. 102, 4128 (1969).

Für die Darstellung haben wir zwei Methoden ausgearbeitet:

(1) Umsetzungen unter Halogenwasserstoffabspaltung, z. B.



und (2) Spaltungsreaktionen an perfluorierten Anhydriden, z. B.



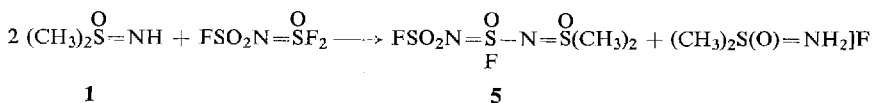
Die Reaktionen nach (1) können ebenfalls im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart von Triäthylamin als Halogenwasserstofffänger ausgeführt werden. Eine saubere Auftrennung des Reaktionsproduktes ist dann jedoch meistens unmöglich. Das Triäthylamin-hydrohalogenid läßt sich nicht vollständig abtrennen.

Dargestellte Dimethylsulfoximid-Derivate

Verbindung	% Ausb.	Schmp.	$\delta_{\text{S-CH}_3}$ (ppm)
2 $\text{(CH}_3\text{)}_2\overset{\text{O}}{\text{S}}=\overset{\text{S}}{\text{N}}-\text{PF}_2$	78	49°	-3.6
3 $\text{(CH}_3\text{)}_2\overset{\text{O}}{\text{S}}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{PF}_2$	74	65°	-3.6
4 $\text{(CH}_3\text{)}_2\overset{\text{O}}{\text{S}}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{S}}\text{F}$	80	86°	-3.6
5 $\text{(CH}_3\text{)}_2\overset{\text{O}}{\text{S}}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{F}}{\text{S}}}-\overset{\text{O}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{S}}\text{F}$	77	54°	-3.8
6 $\text{(CH}_3\text{)}_2\overset{\text{O}}{\text{S}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{S}}\text{F}$	83	124°	-2.8

Die Fluor-Phosphor-Derivate **2** und **3** weisen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab.) ein Dublett bei $\delta -3.6$ ppm auf. Sie zeigen eine $^1\text{H-}^{31}\text{P}$ -long range-Kopplung über zwei Heteroatome und ein Kohlenstoffatom hinweg⁵⁾; die Kopplungskonstanten betragen 1.7 Hz. **2** und **4** sind wasserunempfindliche, farblose Festkörper. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit schmelzen **2-4** unzersetzt.

$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S(O)F}_2$, hergestellt aus *N*-(Fluorsulfonyl)-schwefeloxidimid und elementarem Fluor⁶⁾, reagiert mit **1** zu **5**.



⁵⁾ L. Siekmann, H. O. Hoppen und R. Appel, Z. Naturforsch. **23b**, 1156 (1968).

⁶⁾ H. W. Roesky und D. P. Babb, Inorg. Chem. **8**, 1733 (1969).

5 ist ein farbloser, im Vakuum unzersetzbar sublimierbarer Festkörper. Aufgrund der Flüchtigkeit und des Massenspektrums kann für den Gaszustand ein monomeres Molekülbau als gesichert angesehen werden. Eine ^1H - ^{19}F -Spin-Spin-Kopplung über drei Heteroatome und ein Kohlenstoffatom konnte nicht mehr beobachtet werden. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ließ sich mit überschüssigem **1** in **5** kein weiteres Fluoratom substituieren. Auf anderem Wege soll jetzt versucht werden, kovalente kettenförmige Verbindungen mit drei S=N-Einheiten herzustellen.

Es schien uns weiterhin interessant, Verbindungen mit einer C=N-Doppelbindung in Nachbarstellung zur S=N-Gruppe zu synthetisieren. Ausgehend von $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ gelingt mit **1** die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{SO}_2\text{F}$ (**6**) in hoher Ausbeute. Das gefundene Molekulargewicht und das Massenspektrum machen die monomere Struktur von **6** für den gelösten und gasförmigen Zustand wahrscheinlich.

Aus den IR-Spektren kann in den meisten Fällen infolge von Kopplungen und Überlagerungen eine eindeutige Zuordnung der S=N-Doppelbindung nicht getroffen werden. Für **2** wird versuchsweise $\nu(\text{S}=\text{N})$ 1280–1230 und $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1190–1170/cm zugeordnet. Vergleicht man in der Tab. die Lage der Resonanzsignale der Methylgruppen, so zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Art des Substituenten am Stickstoffatom. Das Resonanzsignal wird nach niederen Feldstärken verschoben, wenn Gruppen die Elektronendichte an den Methylprotonen verringern (**2**–**5**). Umgekehrt bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte eine stärkere Abschirmung und damit eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung (**6**).

Die Massenspektren der Verbindungen **2**–**6** werden durch Aufheizen im Gerät erhalten. Die Spektren sind unter diesen Bedingungen nicht reproduzierbar, und eine quantitative Auswertung ist deshalb nicht möglich. In allen Fällen beobachtet man die Molekülpeaks. Daneben tritt eine ähnliche Fragmentierung auf, wie sie für die Ausgangsverbindung **1** beschrieben wurde⁷⁾. In den Verbindungen wird bevorzugt die Kohlenstoff–Schwefel-Bindung gespalten.

Herrn Dr. D. Böhler danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. E. Niecke für die Messung von ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sorgfältig getrocknete Lösungsmittel und heiß zusammengesetzte Glasgeräte fanden für die Versuche Verwendung. Die IR-Spektren vermaßen wir mit dem Infrarot-Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325. Die Aufnahmen der Substanzen erfolgten einmal als KBr-Preßlinge, zum anderen verrieben in Nujol zwischen KBr-Platten. Es konnten so die Banden eliminiert werden, die infolge Hydrolyse die Spektren der Preßlinge verfälschen.

⁷⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

Die NMR-Spektren wurden im Falle der ^1H - und ^{19}F -Spektren mit dem Varian A 56/60-Spektrometer, im Falle der ^{31}P -Spektren im Bruker HFX-Gerät gemessen. Für ^{19}F -NMR-Untersuchungen diente CFCl_3 , für ^1H -NMR- $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und für ^{31}P -NMR-Spektren 85proz. H_3PO_4 als äußerer Standard.

Die Molekulargewichte wurden osmotrisch in Benzol bestimmt.

Die Massenspektren wurden mit einem UF CH 4 Atlas-Massenspektrometer aufgenommen.

Die Ausgangsverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{NH}^4$ (**1**), $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2^{8)}$, $\text{S}=\text{PF}_2\text{Br}^9)$ und $\text{FSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}^{10)}$ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

N-Difluorthiophosphoryl-dimethylsulfoximid (**2**): Zu 18.1 g (0.1 Mol) PSF_2Br , gelöst in 150 ccm trockenem CH_3CN , tropft man langsam unter Kühlung (Aceton/Trockeneis) und Rühren 18.6 g (0.2 Mol) **1**, gelöst in 50 ccm trockenem CH_3CN . Anschließend wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das ausgefallene Dimethylsulfoximid-hydrobromid wird unter Stickstoff abfiltriert und das CH_3CN i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird zweimal bei 60°/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 15 g (78 %).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{NOPS}_2$ (193.2) Ber. C 12.45 H 3.1 F 19.7 N 7.25 P 16.0 S 33.2

Gef. C 12.4 H 2.9 F 20.0 N 7.1 P 15.9 S 33.1

^{19}F -NMR: δ_{F} 34.2 ppm d, $J_{\text{F-P}}$ = 1076.5 Hz.

^1H -NMR: δ_{H} -3.6 ppm d, $J_{\text{H-P}}$ = 1.7 Hz.

^{31}P -NMR: δ_{P} -48 ppm t.

IR: \approx 3020 st, \approx 2930 st, 2250 s, 2070 s, 2000 s, 1850 s, 1800 s, 1410 sst, 1335 sst, 1315 sst, 1280 - 1230 sst, 1190 - 1170 sst, 1035 sst, 950 sst, 905 - 885 sst, 855 sst, 820 sst, 763 sst, 687 sst, 610 sst, 504 sst, 465 sst, 400 sst, 350 st, 335 st, 270/cm sst.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 193 die folgenden Bruchstücke: $\text{SPF}_2\text{NSOCH}_3$ (178), $\text{SPF}_2\text{NS}(\text{CH}_3)_2$ (177), $\text{SPFNSO}(\text{CH}_3)_2$ (174), SPF_2NSO (163), SPF_2NS (147), PF_2NSCH_3 (130), SPF_2N (115), PFNSO (112), SPF_2 (101), PNSO (93), $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ (78), PF_2 (69), SP (63), $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ (62), SO (48), SCH_3 (47), NS (46), PN (45).

N-Difluorophosphoryl-dimethylsulfoximid (**3**): 14.0 g (0.1 Mol) POF_2Cl werden wie bei **2** mit 18.6 g (0.2 Mol) **1** umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. wird der Rückstand zweimal bei 80°/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 13 g (74 %).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{NO}_2\text{PS}$ (177.1) Ber. C 13.57 H 3.42 F 21.42 N 7.92 P 17.50 S 18.10

Gef. C 13.6 H 3.4 F 21.5 N 7.8 P 17.7 S 18.2

^{19}F -NMR: δ_{F} 70.0 ppm d, $J_{\text{F-P}}$ = 980 Hz.

^1H -NMR: δ_{H} -3.6 ppm d, $J_{\text{H-P}}$ = 1.7 Hz.

^{31}P -NMR: δ_{P} 16.2 ppm t.

IR: \approx 3030 st, \approx 2930 st, 1415 sst, 1345 sst, 1310 - 1250 sst, 1190 - 1170 sst, 1040 st, 957 sst, 910 - 870 sst, 765 sst, 670 st, 545 st, 500 sst, 448 sst, 417 sst, 360 m, 320 m, 290 st, 270/cm st.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 177 die folgenden Bruchstücke: $\text{POF}_2\text{NSOCH}_3$ (162), $\text{POFNSO}(\text{CH}_3)_2$ (158), $\text{PF}_2\text{NS}(\text{CH}_3)_2$ (145), POF_2NS (131), PFNSO (112), POF_2 (85), $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ (78), PF_2 (69), SOCH_3 (63), SO (48), SCH_3 (47), NS (46), PN (45).

⁸⁾ S. Kongpricha, W. C. Preusse und R. Schwarzer, Inorg. Syntheses **11**, 151 (1968).

⁹⁾ H. S. Booth und C. A. Seabright, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1834 (1943).

¹⁰⁾ H. W. Roesky und H. H. Giere, Chem. Ber. **102**, 3707 (1969).

N-Fluorsulfonyl-dimethylsulfoximid (**4**): 18.2 g (0.1 Mol) $S_2O_5F_2$ werden wie bei **2** beschrieben mit 18.6 g (0.2 Mol) **1** in trockenem Äther umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren und Abziehen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand zweimal bei 100°/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 14 g (80%).

$C_2H_6FNO_3S_2$ (175.1) Ber. C 13.74 H 3.43 F 10.86 N 8.01 S 36.55
Gef. C 13.8 H 3.4 F 10.9 N 8.0 S 36.5

^{19}F -NMR: δ_F -60.9 ppm s.

1H -NMR: δ_H -3.6 ppm s.

IR: \approx 3045 st, \approx 3030 st, \approx 2945 st, 2270 s, 2080 s, 2000 s, 1890 s, 1765 s, 1420 st, 1368 sst, 1335 st, 1322 st, 1235 sst, 1180 sst, 1086 sst, 1025 st, 995 m, 945 st, 800 sst, 768 m, 742 sst, 680 m, 605 st, 547 st, 495 st, 453 m, 432 sst, 380 m, 338 m, 320/cm m.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 175 die folgenden Bruchstücke: FSO_2NSOCH_3 (160), $SO_2NSO(CH_3)_2$ (156), SO_2NSO (126), SO_2F (83), $SO(CH_3)_2$ (78), $NSOCH_3$ (77), SOF (67), SO_2 (64), $SOCH_3$ (63), $NSCH_3$ (61), SO (48), SCH_3 (47), NS (46).

N-(Fluor-fluorsulfonylimino-sulfinyl)-dimethylsulfoximid (**5**): 18.3 g $FSO_2N=S(O)F_2$ (0.1 Mol) werden wie bei **2** beschrieben mit 18.6 g (0.2 Mol) **1** in trockenem Äther umgesetzt. Die äther. Phase wird abgetrennt und der Äther i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wird zweimal bei 70°/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 20 g (77%).

$C_2H_6F_2N_2O_4S_3$ (256.2) Ber. C 9.38 H 2.34 F 14.84 N 10.95 S 37.52
Gef. C 9.9 H 2.5 F 14.7 N 10.7 S 37.1

^{19}F -NMR: δ_F - SO_2 -56.5 d, δ_F - SO -68.8 ppm d, $J_{F-F} = 7.5$ Hz.

1H -NMR: δ_H -3.8 ppm s.

IR: \approx 3025 st, \approx 2930 st, 1930 s, 1410-1385 sst, 1340-1310 sst, 1260-1200 sst, 1130 bis 1095 sst, 998 st, 950 st, 830 sst, 807 sst, 765 sst, 745 sst, 718 sst, 670 st, 615 st, 580 m, 555 st, 535 sst, 480 st, 455 st, 430 st, 362 m, 352 m, 328 m, 315 m, 280/cm st.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 256 die folgenden Bruchstücke: $FSO_2NSOFNSOCH_3$ (241), $FSO_2NSONSO(CH_3)_2$ (237), $FSO_2NSONSCH_3$ (206), $NSOFNS(CH_3)_2$ (157), SO_2NS (110), FSO_2 (83), $SO(CH_3)_2$ (78), SOF (67), $SOCH_3$ (63), SO (48), SCH_3 (47), NS (46).

N-(1-Fluorsulfonylimino-äthyl)-dimethylsulfoximid (**6**): 15.9 g (0.1 Mol) $FSO_2N=C(CH_3)Cl$ werden, wie bei **2** beschrieben, mit 18.6 g (0.2 Mol) **1** in trockenem Äther umgesetzt. Der feste Rückstand wird mit Äther extrahiert. Man erhält einen farblosen Festkörper. Ausb. 18 g (83%).

$C_4H_9FN_2O_3S_2$ (216.1) Ber. C 22.35 H 4.15 F 8.78 N 12.94 S 29.62
Gef. C 22.2 H 4.2 F 9.0 N 12.8 S 29.8
Mol.-Gew. 237 (osmometr. in Benzol)

^{19}F -NMR (bei $\sim 150^\circ$ in der Schmelze): δ_F -52.5 ppm s.

1H -NMR: δ_C - CH_3 -1.6 s; δ_S - CH_3 -2.8 ppm s.

IR: \approx 3040 m, \approx 3030 m, \approx 2940 m, 1610 m, 1485 sst, 1435 st, 1365 sst, 1325 m, 1305 m, 1205 sst, 1180 sst, 1060 m, 1045 st, 1015 st, 990 m, 938 m, 860 st, 770 st, 755 st, 720 st, 680 m, 646 st, 605 m, 535 m, 508 m, 450 m, 370 m, 295/cm m.

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekül-Ion bei m/e 216 die folgenden Bruchstücke: $FSO_2NCNSO(CH_3)_2$ (201), $NCCH_3NSO(CH_3)_2$ (133), FSO_2NCCH_3 (124), $NCNSO(CH_3)_2$ (118), FSO_2 (83), $SO(CH_3)_2$ (78) und eine Vielzahl kleinerer Bruchstücke.

[8/71]