

Rolf Appel und Eberhard Laßmann¹⁾

Über eine neue Synthese des Thiazylfluorids, NSF

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

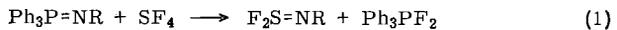
(Eingegangen am 31. März 1971)

Eine neue Synthese des Thiazylfluorids beruht auf der Umsetzung von Triphenylphosphinimin (**1a**) oder Triphenylphosphin-(trimethylsilylimin) (**1b**) mit Schwefeltetrafluorid in Toluol bei -78° . Nebenher entsteht in beiden Fällen noch Triphenyldifluorphosphoran, bei **1a** außerdem NH_4F , bei **1b** noch Trimethylfluorsilan.

A New Synthesis of Thiazyl Fluoride, NSF

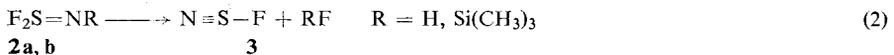
The new synthesis of thiazyl fluoride works *via* the reaction of triphenylphosphinimine (**1a**) or triphenylphosphine(trimethylsilylimine) (**1b**) with sulfur tetrafluoride in toluene at -78° . In both cases triphenyldifluorophosphorane is formed as a by-product and additionally NH_4F with **1a** or trimethylfluorosilane with **1b**.

N-Substituierte Iminotriphenylphosphorane reagieren mit Schwefeltetrafluorid unter Spaltung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zu Schwefeldifluoridimiden und Triphenyldifluorphosphoran²⁾.



	R	
1a	H	2a
b	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	b
c	C_6H_5	c
d	C_2H_5	d

Versuche zur Isolierung der Schwefeldifluoridimide hatten allerdings nur bei den bereits bekannten Verbindungen **2c**, **d** den gewünschten Erfolg. Das unsubstituierte Schwefeldifluoridimid **2a** und dessen Silylderivat **2b** erwiesen sich unter den Bedingungen der Bildungsreaktion als wenig stabil. Sie zersetzen sich unter Abspaltung von HF beziehungsweise Trimethylfluorsilan, was auf eine zum Thiazylfluorid (**3**) führende Zerfallsreaktion hindeutete:



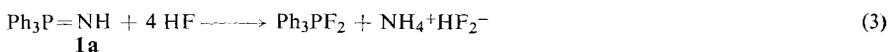
¹⁾ XLIII. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XLII. Mitteil.: B. Ross, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. **104**, 2241 (1971), vorstehend.

²⁾ R. Appel und E. Laßmann, Z. Naturforsch. **26b**, 73 (1971).

Auf Grund des übersichtlichen Reaktionsverlaufs schien uns die Umsetzung von **1a**, **b** mit SF₄ zur Synthese des interessanten und bisher verhältnismäßig schwer zugänglichen Thiazylfluorids besonders geeignet.

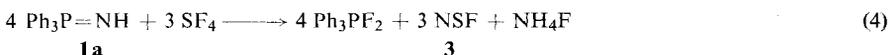
Tatsächlich eignen sich beide Reaktionen zur präparativen Darstellung von **3**, das kaum mit anderen flüchtigen Bestandteilen, wie sie bei den sonst üblichen Herstellungsverfahren häufig anfallen, verunreinigt ist. Als günstigste Ausführungsform erwies sich dabei die Umsetzung von **1a**, **b** mit SF₄ in Toluol bei -78°.

Mit **1a** erhält man neben einem farblosen Niederschlag eine orange gefärbte Lösung, aus der **3** durch Destillation und Kondensation bei verschiedenen Temperaturen vom Toluol und SF₄ abgetrennt wird. Bemerkenswert ist, daß der Niederschlag neben Triphenyldifluorphosphoran noch Ammoniumfluorid und kein Aminotriphenyl-phosphoniumfluorid enthält. Dieser Befund ließ vermuten, daß sich Fluorwasserstoff wegen seiner geringen Azidität und ausgeprägten Nucleophilie grundsätzlich anders gegenüber Phosphiniminen verhält als die übrigen Halogenwasserstoffe, die bekanntlich zu Aminophosphoniumhalogeniden reagieren. Diese Vermutung konnte durch eine gesonderte Umsetzung von **1a** mit HF bestätigt werden. Sie lieferte quantitativ Triphenyldifluorphosphoran und Ammoniumhydrogenfluorid.

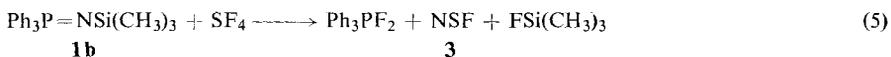


Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die hohe P-F-Bindungsenergie (117 kcal).

Mit der bei der Umsetzung von **1a** mit SF₄ erst während der Reaktion freigesetzten geringeren Menge Fluorwasserstoff entsteht Ammoniumfluorid anstelle von Ammoniumhydrogendifluorid, die Bruttoumsetzung verläuft somit nach:



Zweckmäßig wendet man SF₄ in erheblichem Überschuß an, wodurch die Ausbeute von 40 auf ca. 70% (bezogen auf **1a**) erhöht wird.



Mit **1b** reagiert SF₄ unter gleichen Reaktionsbedingungen sofort. Neben festem Triphenyldifluorphosphoran wird eine tiefblaue Lösung erhalten, aus der **3** durch Tieftemperaturkondensation von Toluol, Trimethylfluorsilan und SF₄ abgetrennt und isoliert wird.

Thiazylfluorid wurde durch Elementaranalyse, massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung und ¹⁹F-NMR-Spektrum identifiziert. Es stimmt in allen Eigenschaften mit der besonders von *Glemser* und Mitarb.³⁾ beschriebenen Verbindung überein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

³⁾ Siehe hierzu den Übersichtsartikel von *O. Glemser* und *Ch. Biermann* in: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. II* **1968/5**, 66–70, dort auch weitere Literatur.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Triphenylphosphinimin⁴⁾ (**1a**) und Triphenylphosphin(trimethylsilyl-*imin*)⁵⁾ (**1b**) stellten wir nach Literaturangaben her. SF₄ wurde von der Firma J. T. Baker, Chemical Co., Phillipsburg/New Jersey, bezogen.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Reaktionen wurden in Solidex-Glasgefäßen durchgeführt, die vor dem Gebrauch durch Ausheizen bei 0.1 Torr und Belüften mit über P₂O₅ getrocknetem Stickstoff von Feuchtigkeitsspuren befreit wurden. Zur Dichtung der Schläufe diente Schmierfett Kel-F⁶⁾. Die Lösungsmittel wurden in Gutmann-Apparaturen nach gebräuchlichen Verfahren vollständig entwässert und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert. Zur Dosierung von SF₄ kondensierten wir das Gas aus der Stahlflasche in eine Meßkapillare aus Pyrex-Glas, das Volumen wurde stets bei -78° abgelesen. Alle Arbeiten in der Reaktionsapparatur führten wir im Stickstoffgegenstrom durch.

Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit einem A 56/60-Spektrometer der Firma Varian Associates in Teflon-Zellen der Firma NMR Specialties, Inc., New Kensington/USA, aufgenommen.

Darstellung von Thiazylfluorid (3) aus 1a und SF₄: Eine Lösung von 19.9 g (72 mMol) **1a** in 200 ccm absol. Toluol tropft man innerhalb einer Stde. zu einer gerührten, auf -78° gekühlten Lösung von 9.5 ccm (175 mMol) SF₄ in 200 ccm Toluol. Dabei färbt sich die Lösung orange, gleichzeitig fällt ein farbloser Niederschlag. Nachdem die Temp. auf -50° gebracht wurde, versieht man den Reaktionskolben mit einem Intensivkühler, den eine Kühlsole von -60° durchfließt, und an dessen oberes Ende über eine Hahnolive und PVC-Schlauchverbindungen zwei 200-ccm-Kühlfallen mit weitem Gaseinleitungsrohr angeschlossen sind. Die erste Kühlfalle wird auf -78°, die zweite auf -196° gekühlt. Die Apparatur wird nun auf 0.01 Torr evakuiert, die Temp. im Reaktionskolben innerhalb einer Stde. auf -15° erhöht. Nach 1–1.5 Stdn. sind die leicht flüchtigen Bestandteile abgetrennt. Die 1. Kühlfalle enthält einige Tropfen Toluol und wenig Thiazylfluorid. In der 2. Kühlfalle befinden sich 14.9 g farblose Substanz (bei -196° fest, bei -78° flüssig), die nach ¹⁹F-NMR-Messungen bei -80° aus 12.1 g (112 mMol) SF₄ und 2.7 g (41.9 mMol) Thiazylfluorid besteht. Außerdem wurden noch sehr geringe Mengen Thionylfluorid und Thiothionylfluorid als Verunreinigungen des vom Handel bezogenen SF₄ nachgewiesen. Über die ¹⁹F-NMR-Daten unterrichtet die Tabelle.

¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten

Substanz	chem. Verschiebung gegen CFCl ₃ (extern) δ (ppm)	J _{F,F} (Hz)	Intensität	Mol- verhältnis
SF ₄	-34.6	76.7 (78 ⁷⁾)	220	2.68
	-88.6	76.7 (78 ⁷⁾)	221	
NSF (3)	-234 (-233.9 ⁸⁾)		41	1.0
OSF ₂	-75.2 (-74.5 ⁹⁾)		3	0.03
SSF ₂	-81.2 (-79.5 ⁹⁾)		3	0.03

⁴⁾ R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).

⁵⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

⁶⁾ Produkt der Firma C. Roth OHG, Karlsruhe.

⁷⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy II, Pergamon Press, Braunschweig 1968, S. 936.

⁸⁾ O. Glemser und H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 (1961). Die Verschiebung wird mit δ -358 ppm gegen KF als Standard angegeben, woraus wir die Verschiebung gegen CFCl₃ berechnet haben.

⁹⁾ F. Seel, R. Budenz und D. Werner, Chem. Ber. **97**, 1369 (1964).

Nach viermaliger Umkondensation in einem geschlossenen Vakuumsystem mit Kühlfallen von -78° , -130° und -196° wurde eine Fraktion erhalten, die nach Hydrolyse in $0.2n\text{ HCl}$ bzw. $0.2n\text{ KOH}$ ⁸⁾ folgende Analyse ergab:

NSF (65.1) Ber. F 29.2 N 21.5 S 49.2 Gef. F 30.0 N 21.4 S 48.3

Das Massenspektrum einer durch Umkondensation vom größten Teil des SF_4 befreiten Probe wurde mit dem Gerät CH-4 Varian MAT bei 1) 70 eV/30 A und 2) 10 eV/20 A aufgenommen. Dazu wurde der Einlaß zum Vorratsbehälter des Massenspektrometers zur Probenentnahme direkt mit dem auf -78° gekühlten Vorratskölbchen verbunden. — Spektrum 1 zeigt neben dem Molekül-Ionenpeak NSF^+ 65 (100%) die Bruchstücke NS^+ 46 (64); NS^{2+} 23 (3.2); SF^+ 51 (5.6); S^+ 32 (9.6). Außerdem treten noch die Molekülpeaks der Begleitsubstanzen und deren Bruchstücke auf: S_2F_2^+ 102 (8.2%); SOF_2^+ 86 (3.6); SF_4^+ 108 (0.4). — Spektrum 2 bestätigt, daß es sich bei den Massenzahlen 65 und 108 um Molekül-Ionen handelt.

Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte: Der Inhalt des Reaktionskolbens wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und mit 600 ccm Chloroform digeriert. 0.6 g (16.2 mMol) Ammoniumfluorid bleiben ungelöst zurück. Beim langsamen Einengen der Lösung kristallisieren 20.0 g (66 mMol, 91.7%) Triphenyldifluorophosphoran, Schmp. $159-160^\circ$ (Lit.¹⁰⁾: $159.6-160.6^\circ$.

Darstellung von 3 aus 1a und SF_4 bei stöchiometrischem Umsatz nach Gl. 4: 53.5 g (193 mMol) **1a** werden in 1 l Toluol gelöst und rasch auf -78° gekühlt, wobei es in feiner Verteilung wieder ausfällt. Innerhalb von 15 Min. kondensiert man 9.1 ccm (151 mMol) SF_4 in den Reaktionskolben ein, schaltet die Magnetrührung ein und läßt die Temp. des Reaktionsgemisches innerhalb 3 Stdn. auf -10° kommen. Die Isolierung der flüchtigen Produkte wird wie vorstehend durchgeführt. In der 2. Kühlfalle befinden sich 6.2 g Rohprodukt, in dem nach Verhältnisanalyse N/S/F und quantitativ ausgewertetem ^{19}F -NMR-Spektrum 3.8 g (40.5%) **3** enthalten sind. Aus der Reaktionslösung wurden 48 g (95%) Triphenyldifluorophosphoran und 1.3 g (72%) NH_4F isoliert.

Umsetzung von 1a mit HF: In einer mit Magnetrührung versehenen Apparatur aus Teflon und Polyäthylen leitet man in die Lösung von 5.26 g (19 mMol) **1a** in 60 ccm Toluol innerhalb von 30 Min. bei Raumtemp. 1.5 g (75 mMol) wasserfreien Fluorwasserstoff. Unter Erwärkung fällt ein farbloser Niederschlag. Man stellt das Reaktionsgemisch in einen Exsikkator aus Kunststoff und zieht das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen HF im Wasserstrahlvak. ab. Beim Digerieren des kristallinen Rückstandes mit Chloroform bleiben 1.05 g (97%) Ammoniumhydrogendifluorid ungelöst zurück. Einengen der Lösung liefert 5.6 g (97%) Triphenyldifluorophosphoran.

Darstellung von 3 aus 1b und SF_4 : Eine Lösung von 19.6 g (56 mMol) **1b** in 100 ccm Toluol tropft man unter Rühren innerhalb einer Stde. in eine Lösung von 7.5 ccm (135 mMol) SF_4 in 300 ccm Toluol. Dabei färbt sich die Lösung tiefblau, gleichzeitig fällt ein Niederschlag. Die flüchtigen Bestandteile werden wie vorher isoliert. Das Rohprodukt enthält nach quantitativer Auswertung des ^{19}F -NMR-Spektrums 9.0 g (83 mMol) SF_4 , 4.01 g (71.5%) Trimethylfluorsilan und 2.58 g (71%) Thiazylfluorid. Chemische Verschiebung des ^{19}F -Signals für $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$: $\delta +157.5$ ppm gegen CFCl_3 , $J_{\text{F-Si-CH}} = 7.5$ Hz (Lit.¹¹⁾: 7.48 Hz).

Der Inhalt des Reaktionskolbens wird zur Trockne eingengt und aus Chloroform fraktioniert umkristallisiert. Man erhält 14.5 g (85.6%) Triphenyldifluorophosphoran.

¹⁰⁾ W. C. Firth, S. Frank, M. Garber und W. P. Wystrach, Inorg. Chem. **4**, 765 (1965).

¹¹⁾ H. Schmidtbauer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 (1963).