

Alois Haas und Richard Lorenz

Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, VII¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von Chlorfluormethansulfensäureamiden sowie Bis- und Tris(chlorfluormethylsulfonyl)-aminen

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 27. September 1971)

Chlorfluormethansulfensäurechloride ($\text{Cl}_3\text{-}_n\text{F}_n\text{CSCI}$, $n = 1, 2$) reagieren mit NH_3 in CCl_3F zu den entsprechenden Amiden (**1, 2**), die in Gegenwart von Pyridin zu Bis(chlorfluormethylsulfonyl)-aminen (**3–7**) weiter umgesetzt werden können. Tris(chlorfluormethylsulfonyl)-amine (**8–12**) erhält man durch Umsetzung der Amide mit 2 Mol eines Sulfensäurechlorids in *n*-Pentan in Gegenwart von Trimethylamin. Die neu hergestellten Verbindungen sind massen-, IR- und NMR-spektroskopisch untersucht worden.

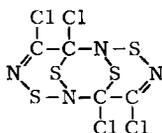
Chemistry of Trifluoromethyl Sulfur Nitrogen Compounds, VII¹⁾

Preparation and Properties of Chlorofluoromethanesulfenamides, of Bis- and Tris(chlorofluoromethylsulfonyl)amines

Chlorofluoromethanesulfonylchlorides ($\text{Cl}_3\text{-}_n\text{F}_n\text{CSCI}$, $n = 1, 2$) react with NH_3 in CCl_3F to yield the corresponding amides (**1, 2**), which in the presence of pyridine undergo further condensation to bis(chlorofluoromethylsulfonyl)amines (**3–7**). Tris(chlorofluoromethylsulfonyl)amines are obtained from the amides and 2 mols of a sulfonylchloride in *n*-pentane using trimethylamine as an HCl-trapp. Mass-, i. r. and n. m. r. spectroscopic data of the newly prepared compounds are presented.

Während Trifluormethansulfensäurechlorid mit NH_3 glatt zum Amid²⁾ reagiert, das sich in Anwesenheit von Pyridin und einem weiteren Mol CF_3SCI zum Bis- und mit zwei Mol CF_3SCI in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zum Tris(trifluormethylsulfonyl)-amin³⁾ umsetzt, reagiert Cl_3CSCI mit NH_3 recht unübersichtlich zu einem amorphen braunen Pulver unbekannter Zusammensetzung⁴⁾.

Im Zweiphasensystem Benzol/Wasser entsteht dagegen ein kristallines Produkt der Formel



1) VI. Mitteil.: E. Benseler und A. Haas, Chemiker-Ztg. **95**, 757 (1971).

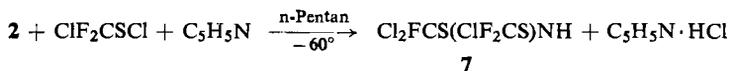
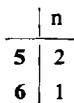
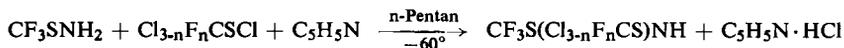
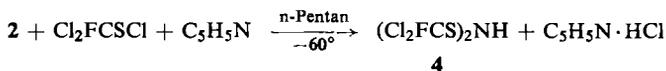
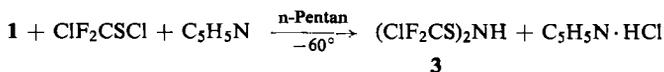
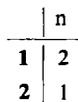
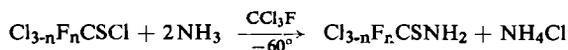
2) H. J. Emeleus und S. N. Nabi, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1103.

3) A. Haas und P. Schott, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

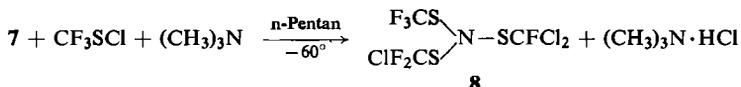
4) A. Senning und P. Kelly, Acta chem. scand. **20**, 2261 (1966).

Das Verhalten der Chlorfluormethansulfensäurechloride $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ($n = 1, 2$) gegenüber NH_3 konnte infolge der unterschiedlichen Reaktionen der Trichlor- bzw. Trifluormethansulfensäurechloride nicht vorhergesagt werden.

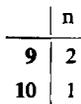
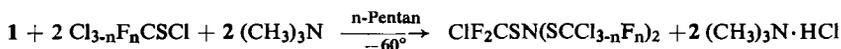
Bei -60° reagieren $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ($n = 1, 2$) mit NH_3 in Fluortrichlormethan in guter Ausbeute zu den entsprechenden Amiden (**2**, **1**), die unzersetzt destilliert werden können. Eine weitere Substitution erzielt man in n-Pentan am besten in Gegenwart von Pyridin als HCl-Fänger und einem weiteren Mol Sulfensäurechlorid.

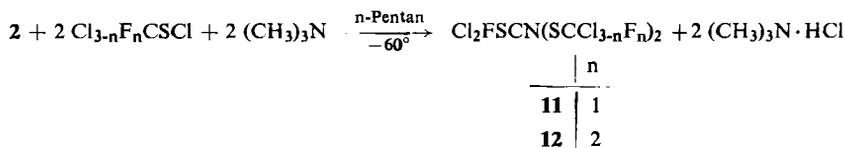


Alle Bis(sulfenyl)-amine können in Gegenwart von Trimethylamin als HCl-Fänger und n-Pentan als Lösungsmittel mit einem weiteren Mol Sulfensäurechlorid in das entsprechende Tris(sulfenyl)-amin übergeführt werden. Zur Darstellung einesamins mit drei verschiedenen Substituenten kann man vom Bis(sulfenyl)-amin **7** ausgehen, welches aus **2** und ClF_2CSCl dargestellt wird und, ohne es zu isolieren, gleich mit CF_3SCl weiter umgesetzt wird.



Zur Synthese anderer dreifach sulfenylierter Amine geht man am zweckmäßigsten vom Amid aus:





Die Darstellung der Tris(sulfenyl)-amine mit Trimethylamin ergibt wesentlich bessere Ausbeuten als mit Pyridin als HCl-Fänger, da – wie am Beispiel der Darstellung von $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ aus CF_3SNH_2 und 2 CF_3SCl gezeigt werden konnte – 1 : 1-Addukte aus Bis(sulfenyl)-amin und Pyridin entstehen⁵⁾. Die Tris(sulfenyl)-amine $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}-\text{SCCl}_{3-n}\text{F}_n$ mit $n = 0, 1, 2$ und $\text{CF}_3\text{SN}(\text{SCCl}_{3-n}\text{F}_n)_2$ mit $n = 1, 2$ sind bereits hergestellt worden⁶⁾.

Die IR-Spektren der neu hergestellten Verbindungen zeigen die für die drei Reste CF_3S —⁷⁾, CClF_2S —⁸⁾ und CCl_2FS —⁸⁾ zu erwartenden Gruppenfrequenzen.

Die chem. Verschiebungen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

¹⁹F- und ¹H-NMR-Signale der neu hergestellten Verbindungen in ppm

Verb.	$\delta_{\text{Cl}_2\text{FCSN}}$	$\delta_{\text{CClF}_2\text{CSN}}$	$\delta_{\text{CF}_3\text{SN}}$	$J_{\text{F-F}}$ (Hz)	$J_{\text{F-H}}$ (Hz)	δ_{NH}
1	—	43.19 (t)	—	—	0.74	3.20 (70 Hz breit)
2	34.18 (t)	—	—	—	0.95	3.55 (60 Hz breit)
3	—	42.34 (d)	—	—	0.4	4.92 (40 Hz breit)
4	33.17 (d)	—	—	—	1.1	5.52 (30 Hz breit)
5	—	42.16 (qu d)	55.12 (t d)	1.35	$J_{\text{CF}_3\text{-H}}$ 0.50 $J_{\text{CF}_2\text{-H}}$ 0.40	4.65 (80 Hz breit)
6	32.89 (Quintett)	—	55.3 (d d)	1.30	$J_{\text{CF}_3\text{-H}}$ 0.57 $J_{\text{CF-H}}$ 1.30	4.98 (30 Hz breit)
7	33.12 (t d)	42.48 (d d)	—	1.65	$J_{\text{CF}_2\text{-H}}$ 0.40 $J_{\text{CF-H}}$ 1.20	5.18 (45 Hz breit)
8	28.96 (t qu)	39.87 (d qu)	51.58 (d t)	$J_{\text{CF}_3\text{-CF}_2}$ 6 $J_{\text{CF}_3\text{-CF}}$ 7 $J_{\text{CF}_2\text{-CF}}$ 9	—	—
9	—	40.33 (s)	—	—	—	—
10	28.8 (t)	39.5 (t)	—	13.5	—	—
11	28.43 (s)	—	—	—	—	—
12	29.10 (Quintett)	40.15 (d)	—	10	—	—

Den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, möchten wir für großzügige Chemikalien-spenden herzlich danken. Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie und Herrn Dr. H. Marsmann vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II danken wir für die Aufnahme der Massen- bzw. der NMR-Spektren.

⁵⁾ A. Haas und R. Lorenz, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁶⁾ A. Haas und R. Lorenz, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 33 (1971).

⁷⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

⁸⁾ A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Kapillarschicht mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

NMR-Spektren sind mit einem Bruker HX-60/5 Spektrometer angefertigt worden. Die ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an 90proz. Lösungen der reinen Substanzen in C_6F_6 als innerem Standard bei 30° . Die chem. Verschiebungen in ppm sind auf CCl_3F umgerechnet. ^1H -NMR-Messungen erfolgten an den reinen Substanzen mit 20% TMS als Standard (ppm-Werte).

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem CH-5-Varian MAT-Bremen ausgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 μA mit Einlaßsystem HTE 150°. In den Tabellen werden nur die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Bruchstücke aufgeführt, nicht jedoch die bei fast allen Verbindungen auftretenden Bruchstücke mit kleineren Massen wie CCl_2FS^+ ($m/e = 133$), CClF_2S^+ (117), CF_3S^+ (101), CFCl_2^+ (101), CClFS^+ (98), CF_2Cl^+ (87), CF_2S^+ (82), CCl_2^+ (82), ClCS^+ (79), SNHS^+ (79), CF_3^+ (69), FCS^+ (63), SNH_2^+ (48), SNH^+ (47), SN^+ (46), CS^+ (44).

Die Dampfdruckkurven wurden mit Hilfe des Computers im Rechenzentrum der RUB ausgewertet. Der extrapolierte Siedepunkt, die Verdampfungswärme L und Trouton-Konstante \bar{S} (T_S) sind nach der Methode der kleinsten Quadrate unter a) nach der Gleichung $\lg P = A/T + B$, unter b) nach der Gleichung $\lg P = A/T + B + C \lg T$ berechnet.

Alle neuen Verbindungen sind unlöslich in Wasser und mit organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, CHCl_3 , CCl_4 , CCl_3F , Benzol sowie aliphat. Kohlenwasserstoffen in jedem Verhältnis mischbar.

Auf Angabe der Ausbeute an Hydrochlorid (NH_4Cl , $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$, Pyridin·HCl) wird verzichtet, da diese nicht immer optimiert wurde; sie beträgt bei allen Reaktionen 95–100%.

Die Verbindungen **1**, **2**, **9–12** erhielt *E. Klauke*, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, nach ähnlichem Verfahren (persönliche Mitteilung).

Chlordifluormethansulfensäureamid (1): In einem 500-ccm-Vierhalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und auf -80° gekühltem Intensiv-Kühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr, werden zu einer Mischung von 119 g (7 Mol) flüssigem Ammoniak und 150 ccm CCl_3F unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einem Methanol/Trockeneis-Bad bei einer Innentemp. von max. -60° im Laufe von 2 Stdn. 168.3 g (1.1 Mol) CClF_2SCI getropft. Ausfallendes NH_4Cl zeigt den spontanen Reaktionsverlauf an. Nach beendigtem Zutropfen wird der Intensivkühler auf -25° , das Kühlbad auf -10° erwärmt und das überschüssige NH_3 in eine auf -100° gekühlte Falle destilliert. Das Reaktionsgemisch wird anschließend filtriert und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm CCl_3F gewaschen. Das Filtrat wird durch Fraktionierung von Falle zu Falle i. Vak. vorgereinigt; die Fraktion von -50° wird über eine 50 cm lange Drehbandkolonne destilliert: 110.7 g (74.8%). Wasserklare Flüssigkeit, die bei $89.5^\circ/755$ Torr siedet und einen fruchtig-süßlichen Geruch besitzt. n_D^{20} 1.4239.

$\text{CH}_2\text{ClF}_2\text{NS}$ (133.55) Ber. C 8.99 H 1.51 Cl 26.55 N 10.43 S 24.01
Gef. C 9.21 H 1.70 Cl 26.97 N 10.34 S 23.57

IR (Gas): 3503 (sh), 3470 (st), 3400 (s), 3375 (m), 2160 (s), 1590 (st), 1585 (st), 1410 (s), 1265 (s), 1192 (s), 1132 (sh), 1107 (sst), 1085 (sh), 905 (sst), 860 (st), 809 (st), 700 (s), 632 (m), 535 (sst), 467/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	135	133	117	98	87	85	82
Bruchstück	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	CF ₂ CIS ⁺	M ⁺ -Cl	CF ₂ Cl ⁺ 1 ³⁷ Cl	CF ₂ Cl ⁺	CF ₂ S ⁺
relat. Häufigkeit (%)	51	97	3	98	32	80	54

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich 22–90° aufgenommen.

<i>P</i> (Torr)	52	66	92	104	115	128	145	163	166
<i>T</i> (°C)	22.7	27.4	33.6	36.5	38.8	41.2	44.1	46.9	47.3
<i>P</i>	178	198	214	253	281	310	330	348	384
<i>T</i>	49.0	51.6	53.4	57.3	59.9	62.5	64.4	66.0	68.5
<i>P</i>	411	453	488	525	551	596	646	693	755
<i>T</i>	70.4	73.2	75.6	77.1	79.2	81.4	83.7	85.6	88.6

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 87.80°, $L = -8690$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 24.08$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -1900.36$, $B = 8.15$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 88.85°, $L = -8075$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 22.31$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2978.52$, $B = 30.85$, $C = -7.13$.

Dichlorfluormethansulfensäureamid (2): Wie vorstehend aus 169.5 g (1 Mol) CCl₂FSCl und 119 g (7 Mol) NH₃ in CCl₃F. Ausb. 125.6 g (83.7%) wasserklare, fruchtig-süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.₇₄ 65° und $n_D^{25} 1.4897$.

CH₂Cl₂FNS (150.0) Ber. C 8.01 H 1.34 Cl 47.27 N 9.34 S 21.38

Gef. C 8.36 H 1.42 Cl 46.24 N 9.59 S 21.06

IR: 3430 (st), 3330 (st), 1570 (m), 1028 (sst), 918 (s), 831 (sst), 535 (m), 452 (m), 410/cm (m).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	153	151	149	135	133	116	114
Bruchstück	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	CFCl ₂ S ⁺ 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺	M ⁺ -Cl 1 ³⁷ Cl	M ⁺ -Cl
relat. Häufigkeit (%)	6	35	48	7	15	38	96

<i>m/e</i>	103	101	79
Br.	CCl ₂ F ⁺ 1 ³⁷ Cl	CCl ₂ F ⁺	FCSNH ₂ ⁺
r. H.	66	73	38

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 38–77°:

<i>P</i> (Torr)	20.0	30.0	42.0	50.0	60.0	67.0	77.0	84.0	100.0	124.0
<i>T</i> (°C)	38.0	46.0	52.5	55.4	59.5	62.7	66.0	68.0	72.0	77.0

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 126.9°, $L = -10071$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 25.17$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2202.30$, $B = 8.38$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 138.1°, $L = -7537$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 18.3$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -4451.61$, $B = 54.73$, $C = -15.69$.

Die Darstellung der Bis(sulfenyl)-amine 3–7 sei am Beispiel der typischen Umsetzung von 1 mit ClF₂CSCl und Pyridin zu 3 beschrieben.

Bis(chlordifluormethylsulfenyl)-amin (3): In einem 250-ccm-Zweihalskolben, versehen mit auf -30° gekühltem Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetrührer, werden zu einer Lösung von 26.6 g (200 mMol) $\text{ClF}_2\text{CSNH}_2$ (1) und 15.8 g (200 mMol) *Pyridin* in 100 ccm *n*-Pentan unter Rühren und Kühlen mit einem Methanol/Trockeneis-Bad im Laufe von 45 Min. 30.6 g (200 mMol) ClF_2CSCl getropft. Die sofortige Reaktion erkennt man am Ausfallen von Pyridiniumchlorid. Außerdem färbt sich das Reaktionsgemisch gelb bis orange. Nach beendigtem Zutropfen wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Nach Dekantieren wird der zurückbleibende Feststoff mit 150 ccm dest. Wasser versetzt, wobei das Pyridiniumchlorid in Lösung geht und sich das Produkt als schwerere flüssige Phase am Boden absetzt. Dieses wird zur Reinigung von noch gelöstem Pyridiniumchlorid 3 mal mit je 75 ccm Wasser geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und zusammen mit der vorher dekantierten *n*-Pentan-Lösung zuerst bei Normaldruck zur Entfernung des Lösungsmittels, anschließend bei 60 Torr über eine 50-cm-Drehbandkolonne destilliert: 35 g (70%). Hellgelbe Flüssigkeit von süßlich-stechendem Geruch, die bei $80^\circ/60$ Torr siedet, n_D^{25} 1.4418.

$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_4\text{NS}_2$ (250.1) Ber. C 9.61 H 0.40 Cl 28.35 N 5.60 S 26.64
Gef. C 9.97 H 0.45 Cl 28.17 N 5.41 S 25.66

IR: 3385 (st), 1087 (sst), 894 (sst), 667 (s), 637 (m), 458/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	253	251	249	215	214	213
Bruchstück	M^+ 2 ^{37}Cl	M^+ 1 ^{37}Cl	M^+	$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}$ 1 ^{37}Cl	$\text{M}^+ - \text{Cl}$	$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}$
relat. Häufigkeit (%)	7.4	38.3	48.9	5.0	2.8	18.8
<i>m/e</i>	164	134	132			
Br.	$\text{CClF}_2\overset{+}{\underset{\text{S}}{\text{S}}}\text{N}$	$\text{CClF}_2\text{SNH}^+$ 1 ^{37}Cl	$\text{CClF}_2\text{SNH}^+$			
r. H.	9.3	44.2	80.2			

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich $41 - 145^\circ$:

<i>P</i> (Torr)	10	18	20	28	30	36	44	56	74
<i>T</i> ($^\circ\text{C}$)	41.1	53.7	55.0	61.3	63.6	67.2	71.5	75.3	83.3
<i>P</i>	90	100	105	130	150	169	195	210	245
<i>T</i>	88.5	90.5	92.5	97.5	101.1	105.1	109.3	111.7	115.8
<i>P</i>	286	310	356	396	430	501	578		
<i>T</i>	120.4	122.8	128.0	131.5	134.1	140.2	145.7		

a) Extrapol. Sdp._{760} 152.64° , $L = -10248$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 24.07$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2240.99$, $B = 8.14$.

b) Extrapol. Sdp._{760} 155.62° , $L = -9110$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 21.25$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3642.04$, $B = 34.69$, $C = -8.86$.

Bis(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (4): Einwaagen: 30.5 g (203 mMol) $\text{Cl}_2\text{FCSNH}_2$ (2), 34.5 g (203 mMol) Cl_2FCSCl und 16.1 g (203 mMol) *Pyridin*. Ausb. 36.7 g (Cl_2FCS) $_2\text{NH}$ (64.2%), hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei $57^\circ/1$ Torr siedet, n_D^{25} 1.5119.

$\text{C}_2\text{HCl}_4\text{F}_2\text{NS}_2$ (283.0) Ber. C 8.49 H 0.36 Cl 50.1 N 4.95 S 22.7
Gef. C 8.69 H 0.33 Cl 49.5 N 5.03 S 23.1

IR: 3370 (st), 1320 (s), 1042 (sst), 915 (sh), 882 (sst), 828 (sst), 533 (st), 458/cm (m).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	289	287	285	283	281	246
Bruchstück	M ⁺ 4 ³⁷ Cl	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	M ⁺ - Cl
relat. Häufigkeit (%)	0.3	2.6	11.9	20.3	16.9	4.6
<i>m/e</i>	245	152	150	148	133	101
Br.	M ⁺ - Cl - H CFCl ₂ S ⁺ =NH 2 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ =NH 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ =NH 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ =NH	CFCl ₂ S ⁺	CFCl ₂ ⁺
r. H.	5.7	8.9	46.3	59.9	11.2	100.0

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 40–138°:

<i>P</i> (Torr)	0.3	0.75	1.1	2.0	4.0	4.2	8.2	13.0
<i>T</i> (°C)	40.9	52.2	58.6	67.8	78.0	80.1	92.8	101.3
<i>P</i>	19.0	30.0	59.1					
<i>T</i>	111.5	122.2	138.5					

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 209.48°, $L = -13.749$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 28.5$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3006.60$, $B = 9.11$.

(Trifluormethylsulfenyl)-(chlordifluormethylsulfenyl)-amin (5): Einwaagen: 23.4 g (0.2 Mol) CF₃SNH₂, 30.6 g (0.2 Mol) ClF₂CSCI und 15.8 g (0.2 Mol) Pyridin. Ausb. 38.9 g CF₃S-(ClF₂CS)NH (82.5%), blaßgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 79°/156 Torr siedet, n_D^{25} 1.3988.

C₂HClF₅NS₂ (233.6) Ber. C 10.28 H 0.43 Cl 15.18 N 6.00 S 27.45
Gef. C 10.43 H 0.36 Cl 15.10 N 5.66 S 27.07

IR: 3400 (st), 1172 (sst), 1148 (sst), 1121 (sst), 1090 (sst), 900 (sst), 878 (sh), 756 (m), 667 (s), 638 (s), 543 (s), 455/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	235	233	198	197	164	148
Bruchstück	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	M ⁺ - Cl	M ⁺ - Cl - H	CF ₂ CISNHS ⁺	CF ₃ SNHS ⁺
relat. Häufigkeit (%)	41.9	65.7	7.1	23.4	2.8	31.7
<i>m/e</i>	134	132	116	101		
Br.	CF ₂ CISNH ⁺ 1 ³⁷ Cl	CF ₂ CISNH ⁺	CF ₃ SNH ⁺	CF ₃ S ⁺		
r. H.	12.1	35.4	88.1	6.1		

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 32–115°:

<i>P</i> (Torr)	24	34	37	42	49	57	58	64	75	82	85
<i>T</i> (°C)	32.2	36.6	38.0	40.0	43.4	46.4	46.6	48.3	53.1	54.2	54.8
<i>P</i>	102	115	135	152	196	214	242	281	319	393	437
<i>T</i>	59.3	62.0	65.8	68.8	75.2	77.7	81.0	85.0	88.6	94.6	97.8
<i>P</i>	478	553	610	670	768						
<i>T</i>	100.7	104.8	108.8	111.5	115.5						

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 114.34°, $L = -9435$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 24.3$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2063.32$, $B = 8.21$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 116.18°, $L = -8344$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 21.4$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3869.57$, $B = 44.15$, $C = -12.09$.

(Trifluormethylsulfenyl)-(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (6): Einwaagen: 23.4 g (0.2 Mol) CF_3SNH_2 , 33.9 g (0.2 Mol) Cl_2FCSCl und 15.8 g (0.2 Mol) *Pyridin*. Ausb. 39.2 g $CF_3S(Cl_2FCS)NH$ (78.2%), gelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 73.5°/48 Torr siedet, $n_D^{25} 1.4423$.

$C_2HCl_2F_4NS_2$ (250.1) Ber. C 9.60 H 0.40 Cl 28.36 N 5.60 S 25.64
Gef. C 10.09 H 0.57 Cl 28.19 N 5.42 S 25.64

IR: 3380 (st), 1174 (sst), 1146 (sst), 1121 (sst), 1044 (sst), 880 (sst), 835 (sst), 828 (sh), 755 (st), 532 (m), 460 (sh), 448/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	253	251	249	216	214	213
Bruchstück	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	M ⁺ —Cl 1 ³⁷ Cl	M ⁺ —Cl	M ⁺ —Cl—H
relat. Häufigkeit (%)	5	25	31	6	13	7
<i>m/e</i>	150	148	133	116		
Br.	CFCl ₂ SNH ⁺ 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ SNH ⁺	CFCl ₂ S ⁺	CF ₃ SNH ⁺		
r. H.	8	20	6	83		

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 35—138°:

<i>P</i> (Torr)	7.0	12.5	17.0	23.0	28.0	34.5	43.0	45.0
<i>T</i> (°C)	34.8	45.3	50.7	56.4	61.0	64.9	69.7	70.6
<i>P</i>	59.5	71.0	82	96.5	118	131	152	160
<i>T</i>	76.1	80.6	84.2	88.0	93.0	96.0	99.9	101.5
<i>P</i>	170	178	192	210	222	239	258	276
<i>T</i>	103.4	104.7	106.8	109.3	111.2	113.0	115.0	116.1
<i>P</i>	297	300	334	389	395	426	465	513
<i>T</i>	118.2	119.0	123.4	126.7	129.1	132.0	135.0	138.5

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 148.83°, $L = -10457$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 24.8$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2286.79$, $B = 8.30$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 152.39°, $L = -9147$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 21.5$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3821.71$, $B = 37.77$, $C = -9.85$.

(Chlordifluormethylsulfenyl)-(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (7): Einwaagen: 25.3 g (169 mMol) Cl_2FCSNH_2 (2), 25.8 g (169 mMol) ClF_2CSCl und 13.3 g (169 mMol) *Pyridin*. Ausb. 31.5 g $ClF_2CS(Cl_2FCS)NH$ (69.8%), hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 73.5°/12 Torr siedet, $n_D^{25} 1.4801$.

$C_2HCl_3F_3NS_2$ (266.5) Ber. C 9.01 H 0.38 Cl 39.91 N 5.26 S 24.06
Gef. C 9.48 H 0.45 Cl 40.20 N 5.14 S 23.87

IR: 3381 (st), 1325 (s), 1089 (sst), 1043 (sst), 898 (sst), 875 (st), 829 (sst), 667 (s), 637 (s), 531 (m), 467/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	271	269	267	265	230	229
Bruchstück	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	M ⁺ -Cl	M ⁺ -Cl-H
relat. Häufigkeit (%)	3.6	16.2	39.0	41.9	8.3	9.0
<i>m/e</i>	150	148	134	132		
Br.	CFCl ₂ S ⁺ NH 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ NH	CF ₂ CIS ⁺ NH 1 ³⁷ Cl	CF ₂ CIS ⁺ NH		
r. H.	27.9	43.2	27.7	87.5		

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 42—125°:

<i>P</i> (Torr)	2	3.9	8.0	13.0	19.5	28.0	31.5	37
<i>T</i> (°C)	42.7	52.3	65.0	74.5	82.7	89.5	93.1	96.2
<i>P</i>	44.5	57	64	80	99	117	129	
<i>T</i>	100.4	106.2	109.7	114.2	119.6	123.0	125.3	

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 176.84°, $L = -12385$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 27.5$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2708.45$, $B = 8.90$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 179.46°, $L = -11744$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 25.9$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3224.74$, $B = 18.88$, $C = -3.34$.

Die Darstellung der Tris(sulfenyl)-amine **8–12** sei am Beispiel der typischen Umsetzung von **1** mit 2 ClF₂CSCl und 2 (CH₃)₃N zu **9** beschrieben.

Tris(chlordifluormethylsulfenyl)-amin (9): In einem 250-ccm-Zweihalskolben, versehen mit auf -30° gekühltem Intensivkühler mit aufgesetztem CaCl₂-Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetrührer, werden zu einer Lösung von 22.1 g (165 mMol) ClF₂C₂SNH₂ (**1**) und 19.4 g (330 mMol) (CH₃)₃N in 100 ccm n-Pentan unter Rühren und Kühlen mit einem Methanol/Trockeneis-Bad im Laufe von 75 Min. 50.6 g (330 mMol) ClF₂CSCl getropft. Am Ausfallen von festem Trimethylammoniumchlorid erkennt man das Eintreten der Reaktion, gleichzeitig färbt sich der Kolbeninhalt über gelb nach orange. Nach beendetem Zutropfen wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird vom Hydrochlorid abgenutscht, dasselbe 3mal in je 30 ccm n-Pentan aufgeschlämmt und erneut abgenutscht. Die vereinigten Filtrate werden zunächst bei Normaldruck zur Entfernung des Lösungsmittels, anschließend bei vermindertem Druck über eine 50 cm lange Drehbandkolonne destilliert: 35.5 g (64%) hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 69°/7 Torr siedet, n_D^{20} 1.4607.

C₃Cl₃F₆NS₃ (366.6) Ber. C 9.83 Cl 29.01 N 3.82 S 26.24
Gef. C 10.46 Cl 28.56 N 3.82 S 26.61

IR: 2270 (s), 1123 (sh), 1107 (sst), 1091 (sst), 905 (sh), 881 (sst), 668 (m), 639 (m), 527 (s), 478 (st), 432/cm (m).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	371	369	367	365	280	248
Bruchstück	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	SN(SCClF ₂) ₂ ⁺	N(SCF ₂ Cl) ₂ ⁺
relat. Häufigkeit (%)	1.7	6.7	18.8	17.1	1.4	98.1
<i>m/e</i>	213	163	131			
Br.	CF ₂ ClS ⁺ NSCF ₂	CF ₂ CISNS ⁺	CF ₂ CISNS ⁺			
r. H.	1.3	29.7	1.8			

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 37–162°:

<i>P</i> (Torr)	0.8	2.3	4.5	4.7	9.0	14.0	19.5	32.0
<i>T</i> (°C)	37.2	50.6	62.2	62.9	74.0	84.8	90.8	101.7
<i>P</i>	47.0	61.5	75.0	91.0	110	139	147	171
<i>T</i>	110.7	117.4	122.8	128.6	133.5	138.5	142.0	146.4
<i>P</i>	196	231	254	282				
<i>T</i>	150.6	155.4	158.6	161.7				

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 192.55°, $L = -12283$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 26.4$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2686.15$, $B = 8.65$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 201.31°, $L = -9899$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 20.8$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -4530.61$, $B = 43.11$, $C = -11.47$.

(Trifluormethylsulfenyl)-(chlordifluormethylsulfenyl)-(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (**8**): Einwaagen: 20.8 g (178 mMol) CF₃SNH₂, 30.1 g (178 mMol) Cl₂FCSCl, 27.4 g (178 mMol) ClF₂CSCl und 21.0 g (356 mMol) (CH₃)₃N. Hier wird zuerst Cl₂FCSCl zum Amid getropft. Das dabei entstehende Amin **6** wird gleich, ohne es zu isolieren, mit ClF₂CSCl weiter umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt neben 6.3 g CF₃S(CIF₂CS)₂N (¹⁹F-NMR: Quintett δ_{CF₃} = 51.9 ppm, qu δ_{CF₂} = 40.2 ppm, J_{CF₃-CF₂} = 5 Hz),

6.4 g (CF₃S)₂(Cl₂FCS)N (¹⁹F-NMR: d δ_{CF₃} = 51.4 ppm, Septett δ_{CF} = 28.8 ppm, J_{CF₃-CF} = 6.0 Hz),

3 g CF₃S(CI₂FCS)₂N (¹⁹F-NMR: t δ_{CF₃} = 51.0 ppm, qu δ_{CF} = 28.5 ppm, J_{CF₃-CF} = 9.1 Hz) und

1 g (CIF₂CS)₂(Cl₂FCS)N (**12**) (¹⁹F-NMR: d δ_{CF₂} = 39.9 ppm, Quintett δ_{CF} = 28.9 ppm, J_{CF₃-CF} = 10.5 Hz),

als Hauptprodukt 23.7 g CF₃S(CIF₂CS)(Cl₂FCS)N (**8**) (36.2%). Hellgelbe, klare Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 79.5°/11 Torr siedet, $n_D^{25} 1.4606$.

C₃Cl₃F₆NS₃ (366.6) Ber. C 9.83 Cl 29.01 N 3.82 S 26.24
Gef. C 10.05 Cl 29.21 N 3.97 S 26.06

IR: 1181 (sh), 1164 (sst), 1112 (sst), 1089 (st), 1049 (st), 887 (sst), 841 (sst), 804 (m), 757 (m), 670 (s), 640 (s), 570 (s), 532 (m), 471/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	371	369	367	365	266	264
Bruchstück	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCFCl}_2 \\ \text{SCF}_2\text{Cl} \\ 1 \text{ } ^{37}\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCFCl}_2 \\ \text{SCF}_2\text{C} \end{array}$
relat. Häufigkeit (%)	0.9	5.5	15.7	14.4	18.3	17.9
<i>m/e</i>	250	248	234	232	179	
Br.	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCF}_3 \\ \text{SCFCl}_2 \\ 1 \text{ } ^{37}\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCF}_3 \\ \text{SCFCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCF}_3 \\ \text{SCF}_2\text{Cl} \\ 1 \text{ } ^{37}\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \text{SCF}_3 \\ \text{SCF}_2\text{Cl} \end{array}$	CCl_2FNS^+	
r. H.	24.2	33.6	21.3	51.5	1.4	
<i>m/e</i>	163	147	131	115		
Br.	$\text{CClF}_2\text{SNS}^+$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{SNS}^+ \\ \text{CCl}_2\text{FSN}^+ \end{array}$	CCl_2FSN^+	CF_3SN^+		
r. H.	4.4	11.3	2.3	1.2		

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 39–167°:

<i>P</i> (Torr)	1.0	2.6	3.4	4.7	9.0	15.0	25.0	32.0
<i>T</i> (°C)	39.4	52.2	57.0	61.5	74.3	83.5	93.2	98.8
<i>P</i>	44.0	59.5	71.0	88.0	103.0	116	130	138
<i>T</i>	105.0	114.0	118.5	124.0	128.5	132.0	135.3	137.6
<i>P</i>	147	167	190	212	232	258	285	307
<i>T</i>	139.4	142.6	146.0	148.8	152.8	156.0	158.7	159.7
<i>P</i>	350	403						
<i>T</i>	163.2	167.3						

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 188.19°, $L = -12415$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 26.9$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2714.99$, $B = 8.77$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 194.69°, $L = -10429$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 22.3$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -4437.03$, $B = 40.70$, $C = -10.61$.

(Chlordifluormethylsulfenyl)-bis(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (10): Einwaagen: 13.4 g (0.1 Mol) $\text{ClF}_2\text{CSNH}_2$ (1), 33.9 g (0.2 Mol) Cl_2FCSCl und 11.8 g (0.2 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Ausb. 24.8 g $\text{ClF}_2\text{CS}(\text{Cl}_2\text{FCS})_2\text{N}$ (62.5%), gelbe, ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 97°/3 Torr siedet, $n_D^{25} 1.5172$.

$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_4\text{NS}_3$ (399.5) Ber. C 9.02 Cl 44.37 N 3.51 S 24.08
Gef. C 9.57 Cl 44.01 N 3.65 S 23.78

IR: 1105 (sst), 1080 (sst), 1046 (sst), 882 (sst), 835 (sst), 797 (st), 668 (s), 638 (s), 533 (m), 466 (m), 430 (m), 403/cm (m).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	403	401	399	397	284	282
Bruchstück	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	(CFCl ₂ S) ₂ N ⁺ 2 ³⁷ Cl	(CFCl ₂ S) ₂ N ⁺ 1 ³⁷ Cl
relat. Häufigkeit (%)	3.1	10.9	15.6	7.8	18.0	34.4

<i>m/e</i>	280	266	264	262
Br.	(CFCl ₂ S) ₂ N ⁺	CFCl ₂ S ⁺ CF ₂ ClS ⁺ 2 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ CF ₂ ClS ⁺ 1 ³⁷ Cl	CFCl ₂ S ⁺ CF ₂ ClS ⁺
r. H.	26.8	23.8	58.2	59.2
<i>m/e</i>	179	163	63	
Br.	CFCl ₂ S ⁺ S ⁺	S ⁺ CF ₂ ClS ⁺	FCS ⁺	
r. H.	5.4	9.2	100	

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 66–158°:

<i>P</i> (Torr)	0.5	0.8	2.6	3.6	7.5	15.0	25.5	32.0
<i>T</i> (°C)	66.5	73.0	92.6	101.2	114.8	129.5	139.5	147.5
<i>P</i>	39.0	50.0						
<i>T</i>	153.0	158.0						

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 240.62°, $L = -14499$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 28.2$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3170.61$, $B = 9.05$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 245.57°, $L = -13546$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 26.1$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3755.79$, $B = 19.68$, $C = -3.52$.

Tris(dichlorfluormethylsulfonyl)-amin (11): Einwaagen: 24.2 g (162 mMol) Cl₂FCSNH₂ (2), 54.8 g (324 mMol) Cl₂FCSCl und 19.2 g (324 mMol) (CH₃)₃N. Ausb. 52.4 g (Cl₂FCS)₃N (77.8%), rotgelbe ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 107.4°/0.3 Torr siedet. Die Farbe von **11** hellt sich auch durch fraktionierte Destillation über eine Spaltrohrkolonne nicht auf. n_D^{25} 1.5438.

C₃Cl₆F₃NS₃ (415.9) Ber. C 8.66 Cl 51.14 N 3.37 S 8.66
Gef. C 8.99 Cl 51.55 N 3.40 S 8.99

IR: 1072 (sst), 1044 (sst), 920 (s), 831 (sst), 794 (sst), 537 (st), 436/cm (st).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	419	417	415	413	286
Bruchstück	M ⁺ 3 ³⁷ Cl	M ⁺ 2 ³⁷ Cl	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	(CCl ₂ FS) ₂ N ⁺ 3 ³⁷ Cl
relat. Häufigkeit (%)	2	3	5	1	6
<i>m/e</i>	284	282	280	179	133
Br.	(CCl ₂ FS) ₂ N ⁺ 2 ³⁷ Cl	(CCl ₂ FS) ₂ N ⁺ 1 ³⁷ Cl	(CCl ₂ FS) ₂ N ⁺	CCl ₂ FSNS ⁺	CCl ₂ FS ⁺
r. H.	23	45	31	6	7

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 87–182°:

<i>P</i> (Torr)	0.4	1.4	3.1	5.2	10.0	13.0	19.0	25.0
<i>T</i> (°C)	87.5	105.2	111.6	129.8	146.0	150.0	162.4	169.6
<i>P</i>	32.0	39.0	46.0					
<i>T</i>	175.0	180.0	182.8					

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 275.6°, $L = -15169$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 27.6$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3317.14$, $B = 8.93$.

Bis(chlordifluormethylsulfenyl)-(dichlorfluormethylsulfenyl)-amin (12): Einwaagen: 21.0 g (140 mMol) Cl_2FCSNH_2 (2), 42.8 g (280 mMol) ClF_2CSCl und 16.5 g (280 mMol) $(CH_3)_3N$. Ausb. 30.4 g $(ClF_2CS)_2(Cl_2FCS)N$ (56.7%), hellgelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 78.4°/3 Torr siedet, $n_D^{25} 1.4887$.

$C_3Cl_4F_3NS_3$ (383.0) Ber. C 9.41 Cl 37.02 N 3.66 S 25.11

Gef. C 9.43 Cl 36.86 N 3.61 S 25.19

IR: 1106 (sst), 1091 (sst), 1048 (sst), 890 (sh), 881 (sst), 862 (m), 836 (sst), 802 (st), 668 (s), 639 (s), 531 (m), 474 (st), 469 (st), 430 (m), 405/cm (m).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	383	381	268	266	264
Bruchstück	M ⁺ 1 ³⁷ Cl	M ⁺	CF ₂ CIS ⁺ CFCl ₂ S 2 ³⁷ Cl	CF ₂ CIS ⁺ CFCl ₂ S 1 ³⁷ Cl	CF ₂ CIS ⁺ CFCl ₂ S
relat. Häufigkeit (%)	9.1	5.4	13.7	31.9	32.0
<i>m/e</i>	250	248	163	78	
Br.	(CF ₂ CIS) ₂ N ⁺ 1 ³⁷ Cl	(CF ₂ CIS) ₂ N ⁺	CClF ₂ SNS ⁺	SNS ⁺	
r. H.	20.2	28.1	9.6	100	

Dampfdruckkurve für den Temperaturbereich 52–175°:

<i>P</i> (Torr)	0.7	1.0	1.8	2.7	4.8	8.0	13.5	21.0
<i>T</i> (°C)	52.2	58.1	67.5	74.0	84.4	95.2	104.8	116.0
<i>P</i>	29.5	32.0	40.0	51.5	62	70	81	93
<i>T</i>	123.6	125.3	130.8	136.8	142.0	145.2	149.4	153.5
<i>P</i>	117	134	144	163	190			102
<i>T</i>	160.0	164.2	166.4	169.4	174.6			

a) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 219.39°, $L = -13224$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 26.8$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -2891.87$, $B = 8.75$.

b) Extrapol. Sdp.₇₆₀ 225.40°, $L = -11835$ cal/Mol, Trouton-Konstante $\bar{S}(T_S) = 23.7$ cal/Grad·Mol, ber. mit $A = -3886.53$, $B = 26.85$, $C = -5.99$.