

Perfluoralkansulfinsäure-ester, -amide und -isocyanate

Herbert W. Roesky* und Senol Tutkunkardes

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt.

D-6000 Frankfurt, Niederurseler Hang

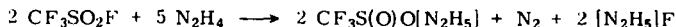
Eingegangen am 10. September 1973

Perfluormethan- und Perfluorbutansulfinsäure reagieren mit PCl_3 , PCl_5 und SOCl_2 zu den Sulfinylchloriden **1a** und **b**. Als Nebenprodukt dieser Reaktion konnte das Anhydrid **2** isoliert werden. Ester von Sulfinsäuren **3–6** lassen sich aus der Säure und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ herstellen. Sulfinylchloride reagieren mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen oder Aminen zu den Sulfinamiden **7–12**. Es sind reaktive Zwischenprodukte, die mit Trichlormethansulfenylchlorid und Phosphorpentachlorid **13–16** ergeben. **15** und **16** werden thermisch zu den Sulfinylchloriden und dem trimeren Phosphornitridchlorid gespalten. Zu den Isocyanaten **17** und **18** gelangt man durch Reaktion des Säurechlorids mit AgNCO oder durch Reaktion der Amide mit Chlorsulfonylisocyanat. Die Massen- und NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Perfluoroalkanesulfonic Acid Esters, Amides, and Isocyanates

Perfluoromethane- and perfluorobutanesulfonic acid react with PCl_3 , PCl_5 , and SOCl_2 to yield the sulfinyl chlorides **1a** and **b**. As a by-product of this reaction the anhydride **2** is isolated. Esters of sulfonic acids **3–6** can be synthesized from the acids and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ or $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Sulfinyl chlorides react with silicon-nitrogen compounds or amines to give sulfinamides **7–12**. They are reactive intermediates, which react with trichloromethane-sulfenyl chloride and phosphorus pentachloride to form **13–16**. **15** and **16** are cleaved by thermolysis to yield sulfinyl chlorides and the trimeric phosphonitrile chloride. The isocyanates **17** and **18** are obtained by reacting the acid chloride with AgNCO or by reacting the amides with chlorosulfonyl isocyanate. The mass and n.m.r. spectra of the new compounds are discussed.

Derivate von Perfluoralkansulfon- und -sulfensäuren sind in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden und haben praktische Verwendung gefunden^{1,2)}. Im Gegensatz dazu ist über entsprechende Sulfinsäuren sehr wenig bekannt, weil die Ausgangsverbindungen schwer zugänglich sind^{3–6)}. Kürzlich haben wir eine Synthese entwickelt, die durch Reduktion von Sulfonylfluoriden mit Hydrazin zu Sulfinsäuren führt^{7,8)}:



1) W. A. Sheppard und C. M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry, Benjamin, New York 1969.

2) O. Scherer, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 127 (1970).

3) C. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5403 (1968).

4) E. W. Lawless und L. D. Harman, Inorg. Chem. **7**, 391 (1968).

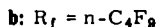
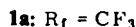
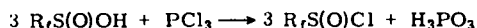
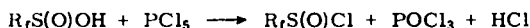
5) E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3523 (1953).

6) W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3058 (1962).

7) H. W. Roesky, Angew. Chem. **83**, 890 (1971).

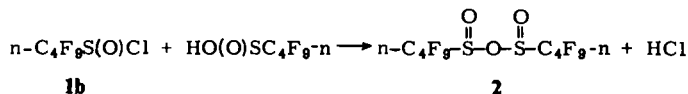
8) C. Harzdorf, J.-N. Meußdoerffer, H. Niederprüm und M. Wechsberg, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 33.

Zur Gewinnung der Säurechloride haben wir mehrere Verfahren entwickelt, die von Sulfinsäuren ausgehen:



Die Umsetzungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, und die Ausbeuten liegen bei 80–95%.

Für die Darstellung von $n-C_4F_9S(O)Cl$ (**1b**) eignet sich die Reaktion mit Phosphor-pentachlorid nicht so gut, da sich $POCl_3$ und $n-C_4F_9S(O)Cl$ schwierig trennen lassen. Das Säurechlorid selbst reagiert mit der Säure zum Anhydrid, das bei den oben angegebenen Reaktionen als Nebenprodukt isoliert wurde.



Diese Arbeit hatte zum Ziel, Ester, Amide und Isocyanate darzustellen und Silber-salzreaktionen durchzuführen.

Ester

Einige Ester und Amide wurden von *Sauer* und *Shreeve*⁹⁾ aus Alkoholen und Sulfinylfluorid dargestellt. Wir haben Silyl- und Stannylester aus den Sulfinsäuren und Trimethylchlorasilan oder Trimethylchlorstannan gewonnen. Bei der exothermen Reaktion erfolgt Chlorwasserstoffabspaltung:



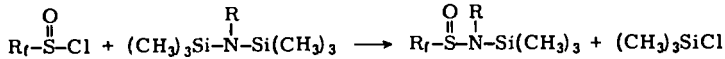
	R_f	M
3	CF_3	Si
4	CF_3	Sn
5	$n-C_4F_9$	Si
6	$n-C_4F_9$	Sn

3–6 fallen dabei in hohen Ausbeuten an. Es sind wasserklare Flüssigkeiten, die unzersetzt destillierbar sind.

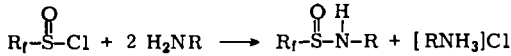
Amide

Durch Spaltung von Silicium-Stickstoff-Verbindungen oder durch direkte Umsetzung des Amins mit dem Säurechlorid im Molverhältnis 2:1 stellten wir die *N*-Silylamide **7–9** bzw. die Amide **10–12** dar.

⁹⁾ *D. T. Sauer* und *J. M. Shreeve*, *Inorg. Chem.* **10**, 358 (1971).

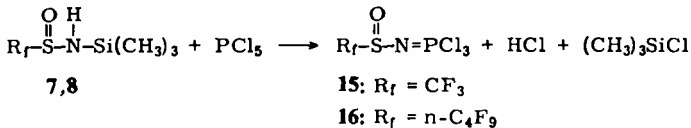
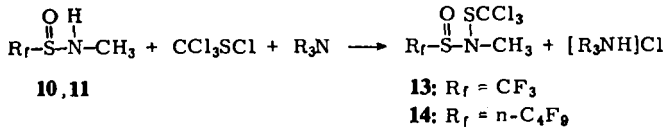


	R _f	R
7	CF ₃	H
8	n-C ₄ F ₉	H
9	n-C ₄ F ₉	CH ₃



	R _f	R
10	CF ₃	CH ₃
11	n-C ₄ F ₉	CH ₃
12	n-C ₄ F ₉	H

Die Amide sind farblose Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrucken. Ihre Reaktivität wird durch zwei Umsetzungen veranschaulicht:

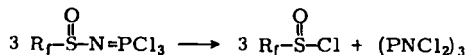


In Gegenwart eines tertiärenamins kann man in **10** und **11** das Proton durch eine Trichlormethylsulfenylgruppe ersetzen. **13** ist dadurch interessant, daß es neben einer Methylgruppe einen perchlorierten und perfluorierten Methylrest und Schwefelatome mit der formalen Oxidationsstufe +4 und +2 enthält.

15 und **16** haben wir hergestellt, weil wir glaubten, daß sie ähnlich den Sulfonsäurederivaten reagieren. Vom ClSO₂N=PCl₃ ist bekannt, daß es beim Erhitzen Phosphorylchlorid und Sulfanurchlorid ergibt¹⁰⁾:



Im Gegensatz dazu verläuft die Thermolyse von **15** und **16** zum Säurechlorid und zum trimeren Phosphornitridchlorid:



15, 16

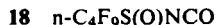
Die Bildung eines Trithiazylrings (R_fSN)₃ mit perfluorierten Gruppen konnten wir nicht beobachten¹¹⁾.

¹⁰⁾ A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **22**, 81, und zwar S. 88 (1952) [C. A. **46**, 6984 b (1952)].

¹¹⁾ O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 530 (1963).

Isocyanate

Isocyanate lassen sich beispielsweise aus Säurechloriden und Silbercyanat oder aus Amiden und Chlorsulfonylisocyanat herstellen¹²⁾. Beide Verfahren setzten wir erfolgreich zur Synthese von **17** und **18** ein. Die Ausbeuten liegen bei 92–95%. **17** und **18** reagieren explosionsartig mit Wasser. Dabei entstehen die Sulfinamide.



Spektren

Eine vollständige Analyse der IR-Spektren ist nicht möglich, da die C–F- und die S=O-Valenzschwingungen im gleichen Frequenzbereich liegen. Erwartungsgemäß beobachtet man bei einem Spektrenvergleich mit den schon länger bekannten Perfluoralkansulfonsäure-Derivaten keine antisymmetrische S=O-Valenzschwingung.

Die chemischen Verschiebungen der Trifluormethansulfinylverbindungen liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie für bisher bekannte Derivate⁹⁾ gefunden wurde (Tab.).

¹⁹F- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen R_f–SO–X
(Bezogen auf CFC₃ und TMS als interne Standards)

$\text{R}_f-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{X}$	$\delta^{19}\text{F}(\text{CF}_3)$ (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta^1\text{H}(\text{NH})$ (ppm)
R _f =CF ₃ X = –N=PCl ₃ (15)	69.3 (d)	–	–
–NHCH ₃ (10)	74.3 (q)	–1.40 (q)	–3.05
–N(CH ₃)–SCCl ₃ (13)	75.0 (q)	–3.4 (q)	–
–OCH ₃ ⁹⁾	79.1 (q)	–3.84 (q)	–
–NCO (17)	80.4	–	–
–NH ₂ ⁹⁾	81.2	–	–5.22
–Cl ³⁾	81.8	–	–
–NHSi(CH ₃) ₃ (7)	82.2	–0.27	–6.0
–OSi(CH ₃) ₃ (3)	84.6	–0.37	–
–OSn(CH ₃) ₃ (4)	84.6	–0.66	–

Die $\delta^{19}\text{F}$ -Werte verschieben sich in der Reihenfolge der Verbindungen mit R_f=CF₃ und X = –N=PCl₃, –NHCH₃, –NCH₃–SCCl₃, –NCO, –Cl, –NHSi(CH₃)₃, –OSi(CH₃)₃ nach höheren Feldstärken. Dies läßt sich mit einer Zunahme der magnetischen Abschirmung der Fluoratome an der CF₃-Gruppe erklären. Interessant ist bei den Verbindungen **10** und **11** die Möglichkeit der Kopplung der NCH₃-Gruppe mit den Fluoratomen der R_f-Gruppe. Während diese Kopplung mit CF₃-Gruppen beobachtet wird, ist dies bei n-C₄F₉-Gruppen nicht der Fall, sondern hier koppeln die NH- und NCH₃-Protonen. In beiden Fällen enthalten die Spektren für den NCH₃-Teil ein Quartett und für den NH-Teil ein Singulett bzw. Dublett. Die Kopplungskonstanten betragen jeweils $J_{\text{F-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{H-H}} = 2.5 \text{ Hz}$.

In den Massenspektren der Verbindungen beobachtet man keine Molekül-Ionen. Nur bei den Säurechloriden, Anhydriden und Isocyanaten erhält man Molekülpeaks,

¹²⁾ E. Behrend und A. Haas, Chemiker-Ztg. **95**, 1009 (1971).

die mit sehr unterschiedlichen relativen Intensitäten auftreten (bei $R_7S(O)Cl$ 6.5%, bei **2** 0.2% und bei **17, 18, 22** – 38%). Alle Perfluoralkansulfinsäurederivate zeigen als nächstes Fragment den Verlust eines Sauerstoffatoms. Die Ionen CF_3^+ , $n-C_4F_9^+$ und SO^+ sind in allen Massenspektren mit hohen relativen Intensitäten vorhanden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

^{19}F -NMR- und 1H -NMR-Spektren: Varian-Gerät NV-14, $CFCl_3$ bzw. $(CH_3)_4Si$ als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrographen 457 (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten; Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach). – Massenspektren: Gerät CH7 der Firma Varian. Von Bruchstücken, die Chlor oder Zinn enthalten, werden nur die Peaks mit den häufigsten Isotopen ^{35}Cl und ^{120}Sn angegeben. CF_3SO_2H ⁷⁾ und $n-C_4F_9SO_2H$ ⁷⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

Perfluormethansulfinsäure-chlorid⁹⁾ (**1a**): Siehe Arbeitsvorschrift wie bei **1b**. Sdp. 41°C. Ausb. 82%.

Perfluorbutansulfinsäure-chlorid (**1b**): Zu a) 16.7 g (0.1 mol) $SOCl_2$, b) 4.4 g (0.03 mol) PCl_3 oder c) 20.8 g (0.1 mol) PCl_5 tropft man unter Rühren vorsichtig bei Raumtemp. 28.1 g (0.1 mol) $n-C_4F_9S(O)OH$ (aufgesetztes Trockenrohr). Vorsicht, starke HCl - und SO_2 -Entwicklung! Anschließend destilliert man i. Vak. Ausb. bei a) 28.6 g (0.095 mol), bei b) 21.2 g (0.07 mol) und bei c) 12.2 g (0.04 mol) **1b**. Sdp. 33–34°C/40 Torr.

C_4ClF_9OS (302.4) Ber. C 15.88 Cl 11.72 F 56.51 S 10.53
Gef. C 15.8 Cl 11.5 F 56.8 S 10.6

IR: 1352 st, 1245 sst, 1220 sst, 1185 sst, 1142 sst, 1115 m, 1070 s, 1005 m, 999 m, 955 s, 865 s, 805 s, 783 s, 750 m, 735 st, 692 m, 639 cm^{-1} s. – Massenspektrum: m/e 302 M (6.5%), 286 C_4F_9SCl (17%), 267 C_4F_9SO (59%), 236 C_3F_7SCl (21%), 219 C_4F_9 (100%), 181 C_4F_7 (12%), 169 C_3F_7 (23%), 150 C_3F_6 (9%), 131 C_3F_5 (73%), 119 C_2F_5 (65%), 100 C_2F_4 (56%), 82 CF_2S (31%), 69 CF_3 (78%), 67 SO (34%), 63 CFS (46%), 50 CF_2 (30%), 48 SO (43%), 36 HCl (10%), 35 Cl (4%), 32 S (40%), 31 CF (35%).

Perfluorbutansulfinsäure-anhydrid (**2**): Zu 14.2 g (0.05 mol) Perfluorbutansulfinsäure tropft man bei Raumtemp. 15.1 g (0.05 mol) Perfluorbutansulfanylchlorid. Nach kurzer Zeit setzt HCl -Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 50°C gehalten. Anschließend wird i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp. 27°C/0.05 Torr, Ausb. 80%.

IR: 1780 s, 1725 s, 1418 st, 1355 sst, 1250–1210 sst, 1145 sst, 1108 st, 1022 m, 1008 m, 972 s, 932 s, 864 m, 821 s, 795 m, 790 m, 750 st, 731 st, 698 st, 650 s, 588 s, 572 m, 570 m, 527 cm^{-1} m. – Massenspektrum: m/e 550 M (0.2%), 534 $C_4F_9SO_2SC_4F_9$ (2%), 518 $C_4F_9SOSC_4F_9$ (0.6%), 502 $C_4F_9S_2C_4F_9$ (11%), 483 $C_4F_9S_2C_4F_8$ (8%), 383 $C_4F_9S_2C_2F_4$ (0.5%), 333 $C_4F_9S_2CF_2$ (3%), 315 $C_4F_9SO_2S$ (5%), 301 $C_4F_9SCF_2$ (3%), 283 $C_4F_9SO_2$ (7%), 264 $C_4F_8SO_2$ (2%), 251 C_4F_9S (1.5%), 233 $C_3F_7SO_2$ (14%), 219 C_4F_9 (33%), 213 C_4F_7S (3%), 201 C_3F_7S (1%), 169 C_3F_7 (19%), 163 C_3F_5S (4%), 150 C_3F_6 (2%), 131 C_3F_5 (29%), 119 C_2F_5 (31%), 113 C_2F_3S (12%), 101 CF_3S (8%), 100 C_2F_4 (19%), 94 C_2F_2S (5%), 82 CF_2S (8%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (23%), 63 CFS (58%), 50 CF_2 (7%), 48 SO (8%), 32 S (5%), 31 CF (17%).

$C_8F_{18}O_3S_2$ (550.0) Ber. C 17.44 F 62.22 S 11.64 Gef. C 18.5 F 64.5 S 12.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 3–9: Zu den Perfluoralkansulfinsäuren bzw. ihren Chloriden läßt man bei Raumtemp. langsam im Molverhältnis 1:1 Trimethylchlorosilan oder Trimethylchlorstannan bzw. Hexamethyldisilazan oder Heptamethyldisilazan tropfen. Anschließend erwärmt man $\frac{1}{2}$ h auf 50°C, zieht das gebildete Trimethylchlorosilan unter vermindertem Druck ab und reinigt das Produkt durch fraktionierte Destillation.

Trifluormethansulfinsäure-trimethylsilylester (3): Aus 13.4 g (0.1 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ und 10.8 g (0.1 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; Ausb. 92%, Sdp. 36°C/22 Torr. — IR: 2967 s, 2920 s, 1265 sst, 1195 sst, 1140 sst, 1055 s, 892 st, 855 sst, 760 m, 680 s, 620 s, 570 s, 478 s, 462 cm^{-1} s. — NMR: δ_{F} 84.6 ppm (s), δ_{H} -0.37 ppm (s). Massenspektrum: *m/e* 206 M (1%), 141 $\text{CF}_2\text{SOSiCH}_3$ (2%), 137 $\text{SO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1%), 133 CF_3SO_2 (2%), 92 SO_2Si (7%), 73 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (2%), 69 CF_3 (1%), 64 SO_2 (2%), 50 CF_2 (1%), 48 SO (2%), 44 CS (100%), 43 SiCH_3 (2%), 40 SiC (1%), 32 S (1%).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2\text{SSi}$ (206.2) Ber. C 23.17 H 4.45 F 27.63 S 15.55
Gef. C 23.0 H 4.5 F 27.3 S 15.4

Trifluormethansulfinsäure-trimethylstannylester (4): Aus 3.3 g (0.025 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ und 4.9 g (0.025 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$; Ausb. 66%, Sdp. 118°C/1 Torr. — IR: 2975 m, 2920 s, 1420 s, 1185 sst, 1158 sst, 1055 st, 995 s, 885 s, 855 s, 788 sst, 642 s, 608 m, 585 s, 560 m, 515 s, 468 cm^{-1} m. — NMR: δ_{F} 84.62 ppm (s), δ_{H} -0.66 ppm (s). — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: *m/e* 283 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (12%), 253 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Sn}$ (1%), 233 $(\text{CH}_3)_2\text{SnSO}_2\text{F}$ (16%), 229 $(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_2$ (19%), 165 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ (100%), 150 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ (25%), 135 CH_3Sn (55%), 133 CF_3SO_2 (40%), 120 Sn (24%), 101 CF_3S (5%), 82 CF_2S (5%), 69 CF_3 (24%), 64 SO_2 (29%), 50 CF_2 (14%), 48 SO (24%), 32 S (24%), 31 CF (7%).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2\text{SSn}$ (296.8) Ber. C 16.30 H 3.25 F 19.15 S 10.70
Gef. C 16.3 H 3.1 F 19.2 S 10.3

Perfluorbutansulfinsäure-trimethylsilylester (5): Aus 14.2 g (0.05 mol) *n*- $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{H}$ und 5.4 g (0.05 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; Ausb. 83%, Sdp. 39°C/3 Torr. — IR: 2978 s, 1358 m, 1268 st, 1240 sst, 1222 sst, 1208 sst, 1142 sst, 1115 m, 1020 s, 1005 s, 898 m, 855 sst, 788 s, 766 m, 750 m, 728 m, 695 m, 585 s, 540 cm^{-1} s. — NMR: δ_{H} -0.39 ppm (s). — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: *m/e* 219 C_4F_9 (0.5%), 169 C_3F_7 (17%), 131 C_3F_5 (4%), 119 C_2F_5 (18%), 101 CF_3S (9%), 92 SiSO_2 (4%), 73 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (6%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (18%), 50 CF_2 (7%), 48 SO (18%), 32 S (5%), 31 CF (18%).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_2\text{SSi}$ (356.2) Ber. C 23.53 H 2.50 F 48.15 S 9.00
Gef. C 23.3 H 2.4 F 47.7 S 9.2

Perfluorbutansulfinsäure-trimethylstannylester (6): Aus 7.1 g (0.025 mol) *n*- $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{H}$ und 4.9 g (0.025 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$; Ausb. 36%, Sdp. 128°C/1 Torr. — IR: 2970 s, 2905 s, 1358 m, 1272 m, 1230 sst, 1215 sst, 1205 sst, 1172 st, 1140 sst, 1025 sst, 1015 sst, 995 m, 980 m, 790 sst, 750 m, 730 m, 702 m, 600 s, 572 m, 542 s, 523 m, 475 s, 450 s, 425 cm^{-1} s. — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: *m/e* 433 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (15%), 229 $(\text{CH}_3)_3\text{SnSO}_2$ (17%), 219 C_4F_9 (4%), 169 C_3F_7 (67%), 165 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ (100%), 150 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ (33%), 135 CH_3Sn (50%), 120 Sn (21%), 100 C_2F_4 (58%), 81 C_2F_3 (8%), 69 CF_3 (75%), 64 SO_2 (75%), 63 FCS (25%), 50 CF_2 (8%), 48 SO (42%), 32 S (50%), 31 CF (25%).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_2\text{SSn}$ (446.8) Ber. C 18.80 H 2.16 F 38.25 S 7.12
Gef. C 18.9 H 2.0 F 38.4 S 7.0

N-(Trimethylsilyl)trifluormethansulfinsäure-amid (7): Aus 15.2 g (0.1 mol) CF_3SOCl und 16.1 g (0.1 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$; Ausb. 88%, Sdp. 42°C/0.05 Torr. — IR: 3150 m, 2982 s,

2920 s, 1387 s, 1320 s, 1264 st, 1189 sst, 1162 sst, 1102 st, 925 m, 855 sst, 775 s, 765 s, 745 s, 621 s, 570 s, 475 cm⁻¹ s. — NMR: $\delta_F + 82.18$ ppm (s), $\delta_{CH_3} - 0.27$ ppm (s), $\delta_{NH} - 6.0$ ppm (s). — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: *m/e* 189 CF₃SNHSi(CH₃)₃ (1%), 140 CF₂SNHSiCH₃ (6%), 136 SONHSi(CH₃)₃ (17%), 121 FCSNHSiCH₃ (3%), 120 (CH₃)₃SiNHS (3%), 90 CH₃SiNHS (1%), 82 CF₂S (2%), 75 CH₃SiS (95%), 73 (CH₃)₃Si (100%), 69 CF₃ (17%), 64 SO₂ (22%), 63 FCS (3%), 58 (CH₃)₂Si (3%), 50 CF₂ (2%), 48 SO (3%), 44 CS (11%), 43 CH₃Si (19%), 32 S (27%), 31 CF (8%).

C₄H₁₀F₃NOSSi (205.3) Ber. C 23.43 H 4.88 F 27.80 N 6.84 S 15.60

Gef. C 23.2 H 4.8 F 27.8 N 6.9 S 15.9

N-(Trimethylsilyl)perfluorbutansulfinsäure-amid (8): Aus 15.1 g (0.05 mol) n-C₄F₉SOCl und 8.1 g (0.05 mol) [(CH₃)₃Si]₂NH; Ausb. 89%, Sdp. 53°C/0.01 Torr. — IR: 3140 m, 2985 s, 2905 s, 1420 s, 1358 st, 1264 sst, 1240 sst, 1215 sst, 1205 sst, 1182 st, 1170 st, 1145 sst, 1115 st, 1018 m, 1004 m, 970 s, 930 st, 855 sst, 820 m, 790 m, 765 m, 750 st, 730 st, 695 m, 640 s, 620 s, 582 s, 538 s, 505 cm⁻¹ s. — NMR: $\delta_{CH_3} - 0.28$ ppm (s), $\delta_{NH} - 6.6$ ppm (s). — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: *m/e* 340 C₄F₉SONHSi(CH₃)₂ (2%), 339 C₄F₉SNHSi(CH₃)₃ (2%), 219 C₄F₉ (6%), 196 C₃F₆SN (6%), 181 C₄F₇ (1%), 169 C₃F₇ (3%), 150 C₃F₆ (2%), 140 CF₂SNHSiCH₃ (12%), 136 SONHSi(CH₃)₃ (67%), 131 C₃F₅ (15%), 120 SNHSi(CH₃)₃ (23%), 119 C₂F₅ (10%), 100 C₂F₄ (14%), 82 CF₂S (4%), 75 CH₃SiS (75%), 73 (CH₃)₃Si (100%), 69 CF₃ (63%), 64 SO₂ (37%), 63 FCS (19%), 50 CF₂ (5%), 48 SO (13%), 46 SN (36%), 44 CS (41%), 43 SiCH₃ (44%), 32 S (100%), 31 CF (39%).

C₇H₁₀F₉NOSSi (355.2) Ber. C 23.70 H 2.80 F 48.15 N 3.85 S 9.20

Gef. C 23.6 H 2.7 F 47.7 N 3.8 S 8.7

N-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)perfluorbutansulfinsäure-amid (9): Aus 15.1 g (0.05 mol) n-C₄F₉SOCl und 8.8 g (0.05 mol) [(CH₃)₃Si]₂NCH₃; Ausb. 81%, Sdp. 35–36°C/0.05 Torr. — IR: 2951 s, 2892 s, 1355 m, 1264 sst, 1240 sst, 1220 sst, 1205 sst, 1185 st, 1167 st, 1145 sst, 1115 m, 1018 s, 1005 s, 930 m, 855 sst, 790 s, 763 s, 750 m, 730 m, 695 s, 640 s, 620 s, 580 s, 538 s, 505 cm⁻¹ s. — NMR: $\delta_{SiCH_3} - 0.29$ ppm (s), $\delta_{NCH_3} - 2.75$ ppm (d), J_{HF} 3.0 Hz.

C₈H₁₂F₉NOSSi (369.2) Ber. C 26.05 H 3.25 N 3.85 S 46.35

Gef. C 26.1 H 3.1 N 3.8 S 43.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 10–12: In die Lösung von R_fSOCl in 300 ml Äther leitet man unter Kühlung (Aceton/Trockeneis) und Rühren Methylamin bzw. Ammoniak. Anschließend wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die ausgefallenen Hydrochloride werden unter Stickstoff abfiltriert, und der Äther wird i. Vak. abgezogen. Den Rückstand destilliert oder sublimiert man i. Vak.

N-Methyltrifluormethansulfinsäure-amid (10): Aus 15.2 g (0.1 mol) CF₃SOCl und 6.2 g (0.2 mol) CH₃NH₂; Ausb. 81%, Sdp. 32°C/0.01 Torr. — IR: 3260 st, 2960 s, 2905 s, 2860 s, 2815 s, 1450 s, 1188 sst, 1160 sst, 1145 st, 1098 sst, 1060 st, 850 s, 800 s, 745 s, 620 s, 585 s, 500 s, 465 cm⁻¹ m. — NMR: $\delta_F + 74.38$ ppm (q), $\delta_{CH_3} - 1.4$ ppm (q), $\delta_{NH} - 3.05$ ppm (s), J_{FH} 1.5 Hz. — Massenspektrum: *m/e* 147 M (2%), 131 CF₃SNHCH₃ (1%), 101 CF₃S (1%), 98 CF₃SO (1%), 82 CF₂S (2%), 78 SONHCH₂ (100%), 69 CF₃ (51%), 62 SNHCH₃ (12%), 60 CSO (56%), 50 CF₂ (9%), 48 SO (17%), 46 NS (4%), 44 CS (14%), 32 S (7%), 31 CF (5%), 30 NHCH₃ (61%).

C₂H₄F₃NOS (147.1) Ber. C 16.83 H 2.77 F 38.85 N 9.65 S 20.95

Gef. C 16.4 H 2.9 F 38.4 N 9.6 S 21.1

N-Methylperfluorbutansulfinsäure-amid (11): Aus 15.1 g (0.05 mol) n-C₄F₉SOCl und 3.1 g (0.1 mol) CH₃NH₂; Ausb. 66%, Sdp. 42–43°C/0.1 Torr. — IR: 3270 sst, 2970 s, 2880 s,

1470 s, 1448 s, 1420 s, 1355 sst, 1285 m, 1240 sst, 1218 sst, 1205 sst, 1182 st, 1142 sst, 1100 st, 1072 st, 1018 m, 1005 m, 970 s, 960 s, 870 m, 810 s, 785 m, 750 st, 725 st, 695 st, 638 s, 588 s, 540 s, 523 s, 470 s, 440 cm^{-1} s. — NMR: δ_{CH_3} -1.4 ppm (d), δ_{NH} -3.2 ppm (q), J_{HH} 2.5 Hz. — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: m/e 280 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SNCH}_3$ (6%), 232 $\text{C}_4\text{F}_8\text{S}$ (8%), 219 C_4F_9 (56%), 181 C_4F_7 (10%), 169 C_3F_7 (46%), 131 C_3F_5 (50%), 119 C_2F_5 (79%), 100 C_2F_4 (29%), 77 SONCH_3 (75%), 69 CF_3 (100%), 63 CFS (23%), 50 CF_2 (38%), 48 SO (61%), 44 SC (94%), 32 S (23%), 31 CF (25%).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_9\text{NOS}$ (297.0) Ber. C 20.15 H 1.45 N 4.73 S 10.67

Gef. C 20.1 H 1.4 N 4.6 S 10.7

Perfluorbutansulfinsäure-amid (12): Aus 15.1 g (0.05 mol) $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SOCl}$ und 1.7 g (0.1 mol) NH_3 ; Ausb. 71%, Schmp. 73°C. — IR: 3220 sst, 3120 st, 1710 s, 1400 m, 1357 st, 1280 st, 1235 sst, 1215 sst, 1195 sst, 1170 st, 1138 sst, 1050 sst, 1030 m, 1005 m, 970 s, 890 s, 798 m, 750 m, 735 st, 700 st, 630 s, 585 m, 560 s, 538 m, 512 m, 430 st, 402 cm^{-1} s. — NMR: δ_{NH} -6.01 ppm (s). — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: m/e 267 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SNH}_2$ (10%), 248 $\text{C}_4\text{F}_8\text{SNH}_2$ (6%), 232 $\text{C}_4\text{F}_8\text{S}$ (4%), 219 C_4F_9 (44%), 150 C_3F_6 (8%), 131 C_3F_5 (92%), 119 C_2F_5 (35%), 100 C_2F_4 (75%), 82 CF_2S (13%), 78 CFSNH (17%), 69 CF_3 (100%), 64 SO_2 (88%), 63 CFS (64%), 50 CF_2 (17%), 48 SO (58%), 47 SNH (61%), 46 SN (90%), 32 S (64%), 31 CF (40%).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_9\text{NOS}$ (283.1) Ber. C 16.95 H 0.72 F 60.40 N 4.95 S 11.3

Gef. C 16.8 H 0.66 F 60.1 N 4.8 S 11.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 13 und 14: Zu 0.1 mol des entsprechenden Amids und 0.1 mol Triäthylamin in 300 ml Äther werden bei -80°C langsam unter Rühren 0.1 mol CCl_3SCl getropft. Das Reaktionsgemisch bleibt 12 h stehen, wobei es sich langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das entstandene Ammoniumsalz wird abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert bzw. sublimiert.

N-Methyl-N-(trichlormethylsulfenyl)trifluormethansulfinsäure-amid (13): Ausb. 73%, Sdp. 42°C/0.01 Torr. — IR: 2960 s, 2890 s, 1455 s, 1200 sst, 1165 st, 1120 sst, 1080 m, 822 sst, 807 st, 755 st, 635 m, 572 m, 485 m, 460 s, 443 s, 430 cm^{-1} m. — NMR: δ_{CH_3} -3.4 ppm (q), δ_{F} 75.0 ppm (q), J_{HF} 1.4 Hz. — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: m/e 260 $\text{CF}_3\text{SONCH}_3\text{SCCl}_2$ (17%), 226 $\text{SONCH}_3\text{SCCl}_3$ (62%), 178 $\text{NCH}_3\text{SCCl}_3$ (25%), 162 $\text{CF}_3\text{SNCH}_3\text{S}$ (42%), 149 SCCl_3 (48%), 143 $\text{NCH}_3\text{SCCl}_2$ (29%), 117 CCl_3 (48%), 114 SCCl_2 (37%), 110 SONS (33%), 79 SCCl (100%), 76 SNS (58%), 69 CF_3 (84%), 61 CH_3NS (100%), 50 CF_2 (15%), 48 SO (29%), 46 SN (33%), 44 SC (27%), 36 HCl (36%), 35 Cl (17%), 32 S (58%), 31 CF (7%).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_3\text{NOS}_2$ (296.5) Ber. C 12.17 H 1.01 Cl 35.82 F 19.24 S 21.62

Gef. C 12.2 H 1.1 Cl 35.1 F 19.4 S 22.8

N-Methyl-N-(trichlormethylsulfenyl)perfluorbutansulfinsäure-amid (14): Ausb. 23%, Sdp. 54°C/0.01 Torr, Schmp. 47°C. — IR: 2950 s, 2860 s, 1450 s, 1420 s, 1353 m, 1285 m, 1240 bis 1200 sst, 1175 sst, 1140 sst, 1110 st, 1080 st, 1012 m, 1000 m, 960 s, 860 s, 820 st, 800 st, 750 sst, 728 st, 700 st, 640 m, 620 m, 578 m, 538 m, 510 m, 460 m, 425 cm^{-1} st. — NMR: δ_{H} -3.47 ppm (t), J_{HF} 1.6 Hz. — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: m/e 410 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SONCH}_3\text{SCCl}_2$ (31%), 328 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SONCH}_3\text{S}$ (2%), 312 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SNCH}_3\text{S}$ (83%), 226 $\text{SONCH}_3\text{SCCl}_3$ (100%), 219 C_4F_9 (35%), 178 $\text{NCH}_3\text{SCCl}_3$ (19%), 169 C_3F_7 (8%), 149 SCCl_3 (100%), 143 $\text{NCH}_3\text{SCCl}_2$ (67%), 131 C_3F_5 (67%), 128 NSCCl_2 (48%), 117 CCl_3 (100%), 114 SCCl_2 (87%), 110 SONS (48%), 100 C_2F_4 (46%), 93 SNCH_3S (13%), 79 SCCl

(100%), 69 CF₃ (100%), 63 CFS (100%), 61 CH₃NS (100%), 60 CSO (67%), 50 CF₂ (21%), 48 SO (42%), 46 SN (48%), 44 SN (38%), 36 HCl (38%), 35 Cl (23%), 32 S (42%), 31 CF (23%).

C₆H₃Cl₃F₉NOS₂ (446.5) Ber. C 16.10 H 0.64 Cl 23.90 F 38.40 S 14.30
Gef. C 16.2 H 0.7 Cl 23.1 F 38.5 S 14.6

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 15 und 16: Äquimolare Mengen an PCl₅ werden mit CF₃S(O)-NH-Si(CH₃)₃ oder n-C₄F₉S(O)-NH-Si(CH₃)₃ (7, 8) in 50 ml CH₂Cl₂ 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Danach werden POCl₃, CH₂Cl₂ und (CH₃)₃SiCl abgesaugt und der Rückstand i. Vak. destilliert.

N-(Trichlorphosphoranyliden)trifluoräthansulfinsäure-amid (15): Aus 10.2 g (0.05 mol) CF₃S(O)NHSi(CH₃)₃ und 10.4 g (0.05 mol) PCl₅; Ausb. 52%, Sdp. 48°C/0.01 Torr. — IR: 1887 s, 1347 m, 1280 sst, 1240–1213 sst, 1147 sst, 1063 sst, 935 s, 751 st, 561 cm⁻¹ sst. — NMR: δ_F 69.3 ppm (d), J_{FP} 8.2 Hz. — Massenspektrum: kein Molekülpeak, Bruchstücke: m/e 152 POCl₃ (19%), 136 CF₃Si (66%), 117 CF₂Si (54%), 101 CF₃S (38%), 82 CF₂S (29%), 69 CF₃ (99%), 64 SO₂ (60%), 63 CFS (19%), 50 CF₂ (12%), 48 SO (35%), 36 HCl (98%), 35 Cl (100%), 32 S (38%), 31 CF (14%).

CCl₃F₃NOPS (268.3) Ber. C 4.48 Cl 39.70 F 21.22 P 11.55 S 11.90
Gef. C 4.3 Cl 39.7 F 21.2 P 11.5 S 12.0

N-(Trichlorphosphoranyliden)perfluorbutansulfinsäure-amid (16): Aus 9.0 g (0.025 mol) n-C₄F₉S(O)NHSi(CH₃)₃ und 5.2 g (0.025 mol) PCl₅; Ausb. 48%, Sdp. 54°C/0.01 Torr. IR: 1343 st, 1273 sst, 1240–1179 sst, 1134 sst, 1098 sst, 989 m, 950 s, 859 s, 792 m, 783 m, 745 st, 721 st, 689 st, 565 cm⁻¹ sst. — NMR: δ_P -7.9 ppm (s). Massenspektrum: kein Molekülpeak; m/e 251 C₄F₉S (6%), 232 C₄F₈S (4%), 219 C₄F₉ (27%), 169 C₃F₇ (12%), 167 C₂F₅SO (6%), 163 C₃F₅S (8%), 152 POCl₃ (23%), 131 C₃F₅ (60%), 117 CF₂Si (99%), 113 C₂F₃S (13%), 101 CF₃S (15%), 100 C₂F₄ (50%), 82 CF₂S (46%), 69 CF₃ (100%), 67 SiCl (69%), 63 CFS (83%), 50 CF₂ (15%), 48 SO (8%), 47 PO (42%), 36 HCl (27%), 35 Cl (19%), 32 S (13%), 31 CF (44%).

C₄Cl₃F₉NOPS (418.3) Ber. F 40.90 N 3.35 P 7.65 S 7.89
Gef. F 41.8 N 3.5 P 7.8 S 8.0

Pyrolyse von 16: 10 g (0.025 mol) 16 werden in einem 50-ml-Rundkolben 24 h auf 170°C erhitzt. Anschließend destilliert man i. Vak. bei 33–34°C/40 Torr 6 g (0.02 mol) Perfluorbutansulfanylchlorid. Es bleiben 4 g Festkörper zurück, die als (PNCl₂)_x charakterisiert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 17 und 18

a) 13.3 g (0.1 mol) CF₃SONH₂ bzw. 28.3 g (0.1 mol) n-C₄F₉SONH₂ kühlt man auf -80°C ab (Aceton/Trockeneis) und läßt 14 g (0.1 mol) ClSO₂NCO zutropfen. Anschließend wird auf 100°C erwärmt.

b) Zu 30 g (0.2 mol) AgNCO tropft man bei Raumtemp. langsam (0.1 mol) R_fSOCl. Die Reaktion verläuft exotherm. Anschließend erwärmt man auf ca. 60°C. Die flüchtigen Produkte von a) bzw. b) werden i. Ölpumpenvak. abgezogen, in einer Kondensationsfalle gesammelt und danach über eine Füllkörperkolonne destilliert.

Trifluormethansulfinsäure-isocyanat (17): Ausb. 95%, Sdp. 85–86°C/760 Torr. — IR: 2242 sst, 2175 s, 1740 s, 1405 s, 1348 m, 1200 sst, 1118 sst, 752 s, 700 st, 600 st, 590 st, 575 st, 545 m, 528 st, 408 cm⁻¹ m. — NMR: δ_F 80.4 ppm (s). — Massenspektrum: m/e 159 M (22%), 143 CF₃SNCO (2%), 117 CF₃SO (6%), 101 CF₃S (5%), 90 SONCO (78%),

82 CF₂S (55%), 69 CF₃ (100%), 64 SO₂ (52%), 63 CFS (29%), 60 CSO (8%), 50 CF₂ (16%), 48 SO (57%), 46 NS (40%), 44 SC (78%), 42 NCO (13%), 32 S (40%), 31 CF (22%).

C₂F₃NO₂S (159.0) Ber. C 15.09 F 35.83 N 8.80 S 20.15

Gef. C 14.6 F 36.0 N 8.9 S 20.6

Perfluorbutansulfinsäure-isocyanat (18): Ausb. 92%, Sdp. 42°C/20 Torr. — IR: 2248 sst, 2180 s, 1750 s, 1418 s, 1357 st, 1245 sst, 1220 sst, 1190 sst, 1143 sst, 1118 m, 1017 m, 1005 m, 970 s, 903 s, 870 s, 818 s, 790 s, 750 m, 730 m, 695 m, 640 s, 603 s, 582 m, 538 s, 507 s, 445 s, 405 cm⁻¹ m. — Massenspektrum: *m/e* 309 M (38%), 293 C₄F₉SNCO (5%), 267 C₄F₉SO (4%), 248 C₄F₈SO (56%), 232 C₄F₈S (79%), 219 C₄F₉ (75%), 213 C₄F₇S (25%), 181 C₄F₇ (12%), 169 C₃F₇ (77%), 163 C₃F₅S (21%), 150 C₃F₆ (33%), 131 C₃F₅ (100%), 119 C₂F₅ (100%), 113 C₂F₃S (87%), 100 C₂F₄ (98%), 90 SONCO (99%), 82 CF₂S (58%), 74 SONC (77%), 69 CF₃ (99%), 64 SO₂ (100%), 63 FCS (98%), 50 CF₂ (62%), 48 SO (100%), 44 CS (100%), 42 NCO (56%), 32 S (100%), 31 FC (100%).

C₅F₉NO₂S (309.0) Ber. C 19.43 F 55.49 N 4.53 S 10.33

Gef. C 18.9 F 53.7 N 4.6 S 10.7

[342/73]