

Imidosulfuryldifluoride

Christof Jäckh, Achim Roland und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270

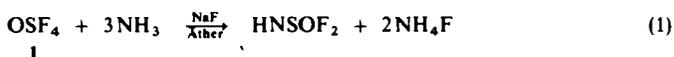
Eingegangen am 29. Januar 1975

Die Synthese einer Vielzahl von Imidosulfuryldifluoriden $Z^n(\text{NSOF}_2)_n$ gelingt durch Umsetzung der entsprechenden Halogenverbindungen mit $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (vgl. Tab. 1). Weitere Darstellungsmöglichkeiten werden beschrieben und die IR-, Massen- und ^{19}F -NMR-Spektren der neuen Verbindungen mitgeteilt. Imidosulfuryldifluoride können als Pseudohalogenide bezeichnet werden.

Imidosulfuryl Difluorides

A series of imidosulfuryl difluorides $Z^n(\text{NSOF}_2)_n$ is obtained from the corresponding halides and $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (see Tab. 1). Further possibilities of syntheses are described and the i.r., mass, and ^{19}F n.m.r. spectra are reported. Imidosulfuryl difluorides can be regarded as pseudohalides.

Das erst durch die NO-katalysierte Oxidation von Schwefeltetrafluorid¹⁾ und neuerdings durch Fluorierung von Thionylfluorid mit Brompentafluorid²⁾ präparativ günstig zugängliche Schwefeloxidtetrafluorid (1) reagiert mit Ammoniak zum Imidosulfuryldifluorid, HNSOF_2 ³⁾.



Dessen ^1H -NMR-Spektrum ($\tau = 5.6$) zeigt, daß die Verbindung den Charakter einer Säure hat. Neben den erhaltenen ionischen Verbindungen $\text{NH}_4^+\text{NSOF}_2^-$ ⁴⁾ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{NSOF}_2^-$ ⁵⁾ konnte auch die Existenz des Cäsiumsalzes wahrscheinlich gemacht werden⁶⁾. Über die Quecksilberverbindung $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (2)⁷⁾ hinaus wurden schließlich das Silber-, Lithium- und Cäsiumsalz erhalten⁸⁾. Zahlreiche Imidosulfuryldifluorid-Verbindungen $\text{R}-\text{NSOF}_2$ sind bis heute bekannt geworden. Ihre Darstellung erfolgt vornehmlich auf folgenden Wegen:

¹⁾ W. C. Smith und V. A. Engelhardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3838 (1960).

²⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 229 (1971).

³⁾ G. W. Parshall, R. Cramer und R. E. Foster, Inorg. Chem. **1**, 677 (1962).

⁴⁾ F. Seel und G. Simon, Angew. Chem. **72**, 709 (1960).

⁵⁾ H. W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff und W. Koch, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 39 (1967).

⁶⁾ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **5**, 1787 (1966).

⁷⁾ K. Seppelt und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **82**, 931 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 905 (1970).

⁸⁾ M. Feser, R. Höfer und O. Glemser, Z. Naturforsch. **29B**, 716 (1974).

- 1) Umsetzung von 1 mit Aminen⁹⁾;
- 2) Reaktion von 1 mit Isocyanaten⁶⁾ und Carbodiimiden^{10, 11)};
- 3) Fluorierung von Sulfinylaminen, R-NSO¹²⁾;
- 4) Übertragung der Imidosulfuryldifluorid-Gruppe¹³⁾.

Letztere Möglichkeit führte zu einer Vielzahl neuer Verbindungen, nachdem von uns R₃SiNSOF₂ und daraus Hg(NSOF₂)₂ (2) dargestellt wurde⁷⁾. Beide Verbindungen, besonders aber 2, haben sich nämlich als hervorragende Überträger für die NSOF₂-Gruppe erwiesen, wodurch zahlreiche Imidosulfuryldifluoride nach Gleichung (2)

Tab. Aus Hg(NSOF₂)₂ nach Gleichung (2) dargestellte Imidosulfuryldifluoride Zⁿ(NSOF₂)_n

Verbindung	Z	n	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	¹⁹ F-NMR (ppm/CFCl ₃)
FNSOF ₂	F	1		-10 (extrap.)	
CINSOF ₂	Cl	1	-89	19.8/760	-40.4 s
BrNSOF ₂	Br	1	-43	50/760	-44.3 s
JNSOF ₂	J	1	55		-50.0 ^{a)} s
HNSOF ₂	H	1	-33	43/760	-55.5 s
DNSOF ₂	D	1			
B(NSOF ₂) ₃	B	3	-52	45/13	-47.6 s
P(NSOF ₂) ₃	P	3	-21.5	48.5/12	-51.7 ^{b)} d
As(NSOF ₂) ₃	As	3	-3	38/0.4	-54.9 s
Sb(NSOF ₂) ₃	Sb	3	53		-56.8 ^{a)} s
[Sb(NSOF ₂) ₅]	Sb	5			-54.4 s
Si(NSOF ₂) ₄	Si	4	-39	61/13	-48.4 s
MeSi(NSOF ₂) ₃	MeSi	3	-65	47/12	-49.6 s
Me ₂ Si(NSOF ₂) ₂	Me ₂ Si	2	-86	24/10	-50.6 s
Me ₃ SiNSOF ₂	Me ₃ Si	1 ^{c)}	-92	85.5/760	-55.9 s
(C ₆ H ₅)CH ₃ Si(NSOF ₂) ₂	(C ₆ H ₅)CH ₃ Si	2			-50.6 s
OS(NSOF ₂) ₂	OS	2		56/30	-51.7 ^{d)} d
OSe(NSOF ₂) ₂	OSe	2		98/13	-56.2 ^{d)} d
CH ₃ OS(O)NSOF ₂	CH ₃ OS(O)	1	-79	29/13	-52.5 ^{d)} d
8 OCN-SO ₂ -NSOF ₂	OCN-SO ₂	1	-43	42/13	-44.1 s
3 Cl ₃ PN-SO ₂ -NSOF ₂	Cl ₃ PN-SO ₂	1			-45.8 s
5 OCN-CO-NSOF ₂	OCN-CO	1		98/760	-43.8 s
4 CF ₃ CO-NSOF ₂	CF ₃ CO	1		40/760	-43.8 s
6 CF ₃ S-NSOF ₂	CF ₃ S	1		49/760	-45.3 t
7 O ₂ S(NSOF ₂) ₂	O ₂ S	2 ^{e)}		49/12	-46.2 s
9 OP(NSOF ₂) ₃	OP	3 ^{e)}		71/12	-47.8 d

^{a)} Gelöst in Methylenchlorid.

^{b)} J_{F-F} = 4.5 Hz; ³¹P-NMR: δ = 84.5 ppm, H₃PO₄ äußerer Standard.

^{c)} Abweichende Darstellungsmethode.

^{d)} Fluoratome nicht magnetisch äquivalent, daher erfolgt bei Abkühlung der Probe Aufspaltung des Signals in ein Dublett.

⁹⁾ R. Cramer und D. D. Coffmann, J. Org. Chem. **26**, 4010 (1961).

¹⁰⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 531 (1967).

¹¹⁾ Vgl. auch W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 98 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 90 (1967).

¹²⁾ H. W. Roesky und D. P. Babb, Inorg. Chem. **8**, 1733 (1969).

¹³⁾ W. Sundermeyer, A. Roland und K. Seppelt, Angew. Chem. **83**, 443 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 419 (1971).

Ein Vergleich der Siedepunkte der in der Tab. aufgeführten Verbindungen mit den entsprechenden Bromiden zeigt eine interessante Parallele. Der Siedepunktunterschied beträgt jeweils ca. 7°C. Diese Regel wird am besten bei den Silylderivaten erfüllt²⁰⁾.

Eine Ausnahme bildet nur das $B(NSOF_2)_3$, doch müssen hierbei wohl die für B–N-Bindungen diskutierten π -Doppelbindungsanteile berücksichtigt werden.

In der Abb. sind die chemischen Verschiebungen für die F-Atome der $NSOF_2$ -Gruppe einer Reihe von Imidosulfonyldifluoriden angegeben. Für einzelne Gruppen, wie die Halogen- oder Silylverbindungen sowie für den Übergang Metall-Nichtmetall, ist eine auf der Elektronegativität des die $NSOF_2$ -Gruppe tragenden Restes Z (vgl. Tab.) beruhende Tendenz abzulesen. Je elektronegativer Z ist, desto mehr ist das Signal nach höherem Feld verschoben.

Sowohl die Ähnlichkeit mancher physikalischer Eigenschaften als auch vergleichbare Reaktionen veranlaßten uns schon frühzeitig, die Imidosulfonyldifluoride als Pseudohalogenide anzusehen. In der Tat genügt die $NSOF_2$ -Gruppe im Vergleich mit anderen als Pseudohalogene bezeichneten Gruppen ebenfalls dem Konzept von *Birckenbach et al.*²¹⁾ Zum Beispiel stellt die Gruppe meist den negativen Teil einer polaren Verbindung dar, die Wasserstoffverbindung ist eine Säure, die Interhalogen-pseudohalogenverbindungen wurden ebenso dargestellt wie einige typische Salze⁵⁻⁸⁾ und die Forderung von $7 + n \cdot 8$ Elektronen für das Pseudohalogenradikal ist erfüllt.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die wichtigen massenspektrometrischen und Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt für die Unterstützung bei den Kernresonanzmessungen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir ebenso für die Gewährung von Sachmitteln wie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und der *Bayer AG* für überlassene Chemikalien.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: C-60HL, Japan Electron Optics Laboratories Co. Ltd.; $CFCl_3$ ext. Standard (Werte in der Tab.). – Massenspektren: CH 7 Varian MAT und GC-Kopplung. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Beller (Göttingen) durch.

N-Halogenimidosulfonyldifluoride, X-NSOF₂: Arbeitsvorschriften und spektroskopische Daten s. I. c.¹⁴⁾.

Bortris(imidosulfonyldifluorid), B(NSOF₂)₃: In einem sorgfältig ausgeheizten 100-ml-Dreihalskölbchen mit Rückflußkühler und nachgeschaltetem Trockenrohr werden bei $-10^\circ C$ 15 g (0.0357 mol) $2^{7)}$ in 40 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt. Aus einem auf $-78^\circ C$ gekühlten Dosiertrichter tropft man sodann 2.93 g (0.025 mol) Bortrichlorid zu und rührt noch 30 min. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Quecksilberchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt, danach das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 50 % einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $45^\circ C/13$ Torr; Schmp. $-52^\circ C$.

Massenspektrum (70 eV): $m/e = 311 M^+$, 23%; 305, 2% ($NSOF_4 - F$); 292, 3% $M - F$; 243, 5% ($NSOF_3$); 230, 22% $FB(NSOF_2)_2$; 224, 8% ($NSOF_3 - F$); 211, 96% $B(NSOF_2)_2$; 149,

²⁰⁾ Dissertation A. Roland, Univ. Heidelberg 1972.

²¹⁾ L. Birckenbach und K. Kellermann, Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 786 (1925); L. Birckenbach und K. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 1 (1930).

14% F_2BNSOF_2 ; 130, 100% F_2BNSOF ; 101, 42% $HNSOF_2$; 97, 7% $SNSF$; 82, 26% $HNSOF$; 67, 96% SOF ; 62, 63% NSO ; 49, 80% BF_2 ; 48, 22% SO ; 46, 81% NS ; 30, 49% BF . Die Isotopenverteilung stimmt mit den erwarteten Werten überein. – IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾.

$BF_6N_3O_3S_3$ (311.0) Ber. B 3.48 F 36.65 N 13.51 S 30.93
Gef. B 3.43 F 36.5 N 13.52 S 31.0

Phosphortris(imidosulfuryldifluorid), $P(NSOF_2)_3$: Arbeitsvorschrift, IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹³⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 331, 24\% M^+$; 266, 5% $OPF(NSOF_2)_2$; 245, 51% $NP(NSOF_2)_2$; 231, 70% $P(NSOF_2)_2$; 166, 10% $OPFNSOF_2$; 150, 42% $FPNSOF_2$; 131, 8% $FPNSOF$; 86, 17% SOF_2 ; 70, 11% SF_2 ; 69, 20% PF_2 ; 67, 100% SOF ; 48, 17% SO ; 46, 78% SN ; 45, 51% PN ; 31, 33% P .

$F_6N_3O_3PS_3$ (331.2) Ber. F 34.4 N 12.7 P 9.35 S 29.05
Gef. F 34.3 N 12.8 P 9.29 S 29.11

Arsentris(imidosulfuryldifluorid), $As(NSOF_2)_3$: Arbeitsvorschrift, IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹³⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 375, 6\% M^+$; 294, 4% $FAs(NSOF_2)_2$; 275, 54% $As(NSOF_2)_2$; 213, 7% AsF_2NSOF_2 ; 210, 4% $OAsNSOF(NSOF_2)$; 194, 100% $FAsNSOF_2$; 175, 6% $AsNSOF_2$; 132, 6% AsF_3 ; 129, 5% $AsOF_2$; 113, 75% AsF_2 ; 101, 6% $HNSOF_2$; 94, 12% AsF ; 89, 13% AsN ; 75, 14% As ; 70, 6% SF_2 ; 67, 30% SOF ; 64, 17% SO_2 ; 62, 35% NSO ; 48, 24% SO ; 46, 42% SN .

$AsF_6N_3O_3S_3$ (375.1) Ber. As 19.95 F 30.4 N 11.20 S 25.64
Gef. As 19.6 F 30.6 N 10.91 S 25.41

Antimontris(imidosulfuryldifluorid), $Sb(NSOF_2)_3$: 25 g (0.0625 mol) 2^7 werden in 40 ml Methylenchlorid suspendiert und 10.05 g (0.0445 mol) Antimontrichlorid, gelöst in 20 ml Methylenchlorid, unter Rühren zugegeben. Ein an der Eintropfstelle sich bildender dicker Niederschlag löst sich bei weiterem Rühren wieder auf. Man erwärmt noch ca. 1 h unter Rückfluß, filtriert noch heiß ab und kühlt die Lösung über Nacht auf $-25^\circ C$. Die ausgefallenen Kristalle werden unter Luftausschluß abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nach Sublimation i. Hochvak. (Paraffinbad $80^\circ C$, Wasserkühlung) Ausb. 4 g (ca. 30%), Schmp. $53^\circ C$.

IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 423/421, 1\% M^+$; 405, 1% $(NSOF)_3$; 323/321, 3.5% $Sb(NSOF_2)_2$; 336, 3.5%; 305, 10% $(NSOF)_4 - F$; 242/240, 3.5% $FSbNSOF_2$; 180/178, 16% SbF_3 ; 161/159, 25% SbF_2 ; 142/140, 2.5% SbF ; 123/121, 2.5% Sb ; 101, 100% $HNSOF_2$; 86, 10% SOF_2 ; 82, 49% $HNSOF$; 67, 41% SOF ; 48, 21% SO ; 46, 29% SN .

$F_6N_3O_3S_3Sb$ (421.95) Ber. F 27.0 N 9.96 S 22.8 Sb 29.85
Gef. F 24.7 N 9.6 S 20.8 Sb 29.7

Antimonpentakis(imidosulfuryldifluorid), $[Sb(NSOF_2)_5]$: 6.0 g (0.0204 mol) Antimonpentachlorid in 20 ml CH_2Cl_2 werden langsam zu 20 g (0.05 mol) 2^7 in 40 ml CH_2Cl_2 getropft. Der voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl abgekühlt. Es kam nicht zur Kristallisation. Auch eine Destillation in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei Hg-Vakuum blieb bis $95^\circ C$ erfolglos.

IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 521 w M^+ - 100 Sb(NSOF_2)_4$; 442/440 w $FSb(NSOF_2)_3$; 386 w $(NSOF)_5 - F$; 361/359 m $SbF_2(NSOF_2)_2$; 345 m; 326 m; 305 w $(NSOF)_4 - F$; 296/294 $F_3SbONSO_2$; 280/278 m $F_3SbNSOF_2$; 261/259 w $F_2SbNSOF_2$; 242/240 $FSbNSOF_2$; 224 w $(NSOF)_3 - F$; 199/197 w SbF_4 ; 178 w SbF_3 ; 177/175 w $SbOF_2$; 161/159 s SbF_2 ; 142/140 w SbF ; 123/121 w Sb ; 101 s $HNSOF_2$; 67 vs SOF ; 48 s SO ; 46 s SN .

N-Silylimidosulfuryldifluoride: Arbeitsvorschrift, IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹³⁾. – Massenspektrum (70 eV):

$\text{Me}_3\text{SiNSOF}_2$: $m/e = 173, 1.8\% \text{ M}^+$; 158, 80% $\text{M}^+ - \text{Me}$; 129, 8% MeSiOSF_2 ; 128, 2.7% SiNSOF_2 ; 124, 1.6% MeSiNSOF ; 114, 1.4% SiOSF_2 ; 108, 1.2% MeSiNSF ; 90, 1.5% SiOSN ; 81, 90% MeSiF_2 , NSOF ; 77, 100% Me_2SiF ; 76, 12% SiOS ; 73, 16% Me_3Si ; 66, 5% SiF_2 ; 63, 22% SiOF ; 62, 19% MeSiF , NSO ; 60, 23% SiS ; 47, 16% SiF ; 44, 5% SiO ; 43, 9.5% MeSi .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{NOSSi}$ (173.3) Ber. C 20.9 H 5.2 F 21.9 N 8.1 S 18.5
Gef. C 21.0 H 5.4 F 22.0 N 8.2 S 18.5

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSOF}_2)_2$: $m/e = 258, 1\% \text{ M}^+$; 243, 93% $\text{M}^+ - \text{Me}$; 188, 5% $\text{MeOSi}(\text{F})\text{NSOF}_2$; 162, 67% MeSiNSOF_2 ; 133, 7% FSiOSF_2 ; 128, 4% SiNSOF_2 ; 101, 28% HNSOF_2 ; 82, 17% HNSOF ; 81, 100% NSOF , MeSiF_2 ; 77, 16% Me_2SiF ; 67, 15% SOF ; 64, 9% SO_2 ; 63, 9% HNSO ; 62, 10% NSO ; 60, 6% SiS ; 46, 38% SN .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$ (258.3) Ber. C 9.30 H 2.34 F 29.4 N 10.85 S 24.83
Gef. C 9.71 H 2.43 F 29.6 N 10.72 S 24.9

$\text{MeSi}(\text{NSOF}_2)_3$: $m/e = 343, 1\% \text{ M}^+$; 328, 100% $\text{M}^+ - \text{Me}$; 273, 4% $\text{MeSi}(\text{N})(\text{NSOF}_2)_2$; 266, 4% $\text{F}_2\text{Si}(\text{NSOF}_2)_2$; 247, 76% $\text{FSi}(\text{NSOF}_2)_2$; 243, 28% $\text{MeSi}(\text{NSOF}_2)_2$; 181, 3% $\text{MeF}_2\text{SiNSOF}_2$; 166, 89% $\text{F}_2\text{SiNSOF}_2$; 164, 32% $\text{F}_2\text{Si}(\text{N})\text{NSF}_2$; 162, 27% FMeSiNSOF_2 ; 150, 8% F_2SiNSF_2 ; 148, 46% FMeSiOSF_2 ; 147, 8% FSiNSOF_2 ; 133, 11% FSiOSF_2 ; 128, 10% SiNSOF_2 ; 114, 4% SiOSF_2 ; 101, 10% HNSOF_2 ; 100, 6% NSOF_2 ; 85, 68% SiF_3 ; 82, 11% HNSOF ; 81, 61% NSOF , MeSiF_2 ; 80, 10% NSiF_2 ; 67, 40% SOF ; 64, 15% SO_2 ; 63, 8% HNSO ; 62, 32% NSO ; 60, 4% SiS ; 48, 18% SO ; 47, 33% SiF ; 46, 77% SN .

$\text{CH}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3\text{Si}$ (343.3) Ber. C 3.5 H 0.88 F 33.2 N 12.24 S 28.02
Gef. C 3.8 H 1.02 F 33.5 N 11.29 S 28.09

$\text{Si}(\text{NSOF}_2)_4$: $m/e = 428, 40\% \text{ M}^+$; 372, 2% 358, 8%; 347, 7% $\text{FSi}(\text{NSOF}_2)_3$; 328, 29% $\text{Si}(\text{NSOF}_2)_3$; 247, 30% $\text{FSi}(\text{NSOF}_2)_2$; 185, 3% $\text{F}_3\text{SiNSOF}_2$; 164, 45% $\text{F}_2\text{Si}(\text{N})\text{NSF}_2$; 148, 23%; 133, 5% FSiOSF_2 ; 115, 5% F_2SSiOH ; 101, 100% HNSOF_2 ; 85, 63% SiF_3 ; 82, 50% HNSOF ; 67, 58% SOF ; 64, 58% SO_2 ; 48, 56% SO ; 46, 64% SN .

$\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Si}$ (428.4) Ber. F 35.5 N 13.08 S 29.94 Gef. F 36.1 N 12.95 S 29.52

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MeSi}(\text{NSOF}_2)_2$: $m/e = 320, 19\% \text{ M}^+$; 305, 15% $\text{M}^+ - \text{Me}$; 250, 1.3% $\text{M}^+ - \text{SF}_2$; 235, 1% $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{SF}_2$; 224, 5% $\text{PhSiF}(\text{NSOF}_2)$; 220, 1.3% PhMeSiNSOF_2 ; 204, 4% $\text{PhSiNSOF}_2 - \text{H}$; 187, 1%; 178, 1.3%; 176, 1.8%; 153, 1.8%; 142, 8.7% $\text{PhSiF}_2 - \text{H}$; 139, 2.8% $\text{PhSiOF} - \text{H}$; 130, 2.8%; 123, 2.8% $\text{PhSiF} - \text{H}$; 105, 2.8% PhSi oder MeSiNSO ; 101, 1.8% HNSOF_2 ; 91, 9% C_7H_7 ; 81, 12% NSOF , MeSiF_2 ; 78, 8% C_6H_6 ; 77, 100% C_6H_5 ; 67, 2.8% SOF ; 65, 9% C_3H_3 ; 51, 10% C_4H_3 ; 47, 11% SiF ; 46, 14% SN ; 39, 4% C_3H_3 .

Thionylbis(imidosulfuryldifluorid), $\text{OS}(\text{NSOF}_2)_2$: Arbeitsvorschrift, IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹³⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 248, 3\% \text{ M}^+$; 150, 9% OSNSOF_2 ; 148, 100% OSNSOF_2 ; 101, 2% HNSOF_2 ; 100, 6% NSOF_2 ; 86, 14% SOF_2 ; 82, 4% HNSOF ; 70, 9% SF_2 ; 67, 62% SOF ; 64, 13% SO_2 ; 62, 17% NSO ; 51, 5% SF ; 48, 50% SO ; 46, 64% SN .

$\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$ (248.2) Ber. F 30.62 N 11.3 S 38.76 Gef. F 30.7 N 11.3 S 38.8

Seleninylbis(imidosulfuryldifluorid), $\text{OSe}(\text{NSOF}_2)_2$: 20 g (0.05 mol) **2**⁷⁾ werden in 30 ml Methylenchlorid suspendiert und 8.25 g (0.05 mol) OSeCl_2 in 10 ml Methylenchlorid langsam zugetropt. 2 h wird bei 40°C gerührt und anschließend HgCl_2 abfiltriert. Nach Auswaschen des Rückstandes mit Methylenchlorid wird dieses aus den vereinigten Filtraten abdestilliert. Nach fraktionierter Destillation Ausb. 50% gelbe ölige Flüssigkeit, Sdp. 99°C/12 Torr. Die Substanz ist außerordentlich hydrolyseempfindlich.

IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 296$, 5% M^+ ; 282/280/278, 2/9/3% $Se(NSOF_2)_2$; 215, 13% $OSeFNSOF_2$; 198/196/194, 25/23/14% $OSeNSOF_2$; 164, 1% $FSeNSF$; 158, 1% $OSeNSO$; 134, 13% $OSeF_2$; 117/115/113, 47/40/15% $OSeF$; 101, 100% $HNSOF_2$; 96/94/92, 7/18/8% NSe ; 86, 8% SOF_2 ; 82, 39% $HNSOF$; 70, 6% SF_2 ; 67, 23% SOF ; 52, 1% HSF ; 48, 6% SO ; 46, 6% SN ; 30, 1% NO .

$F_4N_2O_3S_2Se$ (295.1) Ber. Se 26.76 Gef. Se 26.4

N-(Methoxysulfinyl)imidosulfonyldifluorid, $CH_3OS(O)NSOF_2$: Arbeitsvorschrift wie bei der Arsenverbindung. Ansatz 20 g (0.05 mol) $2^{7)}$; 5.75 g (0.05 mol) $ClS(O)OCH_3$; 40 ml Methylenchlorid; 8 h bei 40°C; Ausb. 7.4 g (67%); gelbstichige Flüssigkeit, Sdp. 29°C/13 Torr, Schmp. –79°C.

IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 179$, 11% M^+ ; 164, 1% $OS(O)NSOF_2$; 150/148, 9/92% $OSNSOF_2$; 110, 5% $OSNSO$; 101, 31% $HNSOF_2$; 86, 6% SOF_2 ; 82, 17% $HNSOF$; 79, 100% $MeOSO$; 70, 6% FSF ; 67, 33% SOF ; 64, 29% SO_2 ; 62, 10% NSO ; 48, 31% SO ; 46, 19% SN .

$CH_3F_2NO_3S_2$ (179.2) Ber. C 6.7 H 1.7 F 21.2 N 7.8 S 35.8

Gef. C 6.9 H 1.8 F 20.4 N 7.5 S 35.6

N-(Isocyanatosulfonyl)imidosulfonyldifluorid, $OCNSO_2NSOF_2$: Ansatz 25 g (0.0625 mol) $2^{7)}$; 17.7 g (0.125 mol) $CISO_2NCO$; 50 ml Methylenchlorid; ca. 1 h bei 40°C; Ausb. 12.4 g (48%) wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 43.5°C/13 Torr; Schmp. –43°C.

IR- und Kernresonanzdaten siehe l. c.¹⁵⁾. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 206$, 12% M^+ ; 166, 9% SO_2NSOF_2 ; 164, 100% SO_2NSOF_2 ; 148, 1% $SONSOF_2$; 106, 16% $OCNSO_2$; 100, 12% $NSOF_2$; 86, 2% SOF_2 ; 83, 3% SO_2F ; 70, 1% FSF ; 67, 13% SOF ; 64, 4% SO_2 ; 62, 2% NSO ; 48, 6% SO ; 46, 4% SN ; 44, 1% CO_2 ; 42, 5% NCO ; 30, 5% NO .

$CF_2N_2O_4S_2$ (206.1) Ber. C 5.8 F 18.4 N 13.6 S 31.1 Gef. C 6.1 F 18.5 N 13.7 S 30.9

N-(Trichlorphosphazosulfonyl)imidosulfonyldifluorid (3): Arbeitsvorschrift und alle spektroskopischen Daten siehe l. c.¹⁷⁾.

$Cl_3F_2N_2O_3PS_2$ (315.5) Ber. Cl 33.7 F 12.0 N 8.9 P 9.8 S 20.32

Gef. Cl 35.5 F 11.7 N 8.4 P 9.8 S 20.02

N-(Isocyanatoformyl)imidosulfonyldifluorid (5): In einem sorgfältig getrockneten 100-ml-Zweihalskolben werden unter Rühren 20 g (0.05 mol) $2^{7)}$ in Methylenchlorid aufgeschlämmt und bei Raumtemp. unter Inertgas 10.5 g (0.1 mol) Chlorformylisocyanat zugetropft. Es wird ca. 4 h weitergerührt, das Quecksilberchlorid unter Luftausschluß abfiltriert und das Filtrat über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 21 g (62%), Sdp. 92°C/760 Torr, wasserhelle Flüssigkeit.

IR (Film): 2260 ν NCO, 2195, 1820, 1814, 1807, 1760, 1728 ν CO, 1435 ν SO, 1410 ν NCO, 1265, 1235 ν SN, 1084, 985, 875, 845 ν SF, 790, 735, 612, 568, 650 δ NSOF₂, 512 cm^{-1} . – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 170$, 2.7% M^+ ; 128, 100% $CONSOF_2$, 100, 1.5% $NSOF_2$; 86, 4.7% SOF_2 ; 83, 2.6% SO_2F ; 70, 45% $CONCO$; 67, 14.3% SOF ; 54, 1.4% $CNCO$; 48, 2.8% SO ; 47, 1% COF ; 46, 1.3% NS ; 42, 17.5% NOC ; 28, 5.6% CO . – ¹⁹F-NMR ($CFCl_3$ ext.): $\delta = -43.8$ ppm, s.

$C_2F_2N_2O_3S$ (170.1) Ber. C 14.12 F 22.3 N 16.5 S 18.6

Gef. C 14.1 F 21.2 N 15.6 S 16.6

N-(Trifluoracetyl)imidosulfonyldifluorid (4): 40 g (0.1 mol) $2^{7)}$ und 26.4 g (0.2 mol) Trifluoracetylchlorid werden in einem 100-ml-Autoklaven 12 h geschüttelt. Nach Abziehen der flüssigen Produkte (Hochvakuum, Falle) werden diese über eine 20-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert. Man erhält eine wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 40°C/760 Torr, Ausb. 38 g (96.5%).

IR (Film): 3510, 3430, 2960, 2480, 2210, 1980, 1765 ν CO, 1528, 1432 ν SO₂, 1412 ν NC, 1350 ν SO, 1245 ν SN, 1200 ν CF, 1095, 1045, 855 ν SF, 795, 770, 730, 595, 540 δ NSOF₂. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 197$, 0.1%; 128, 100% OCNSOF₂; 112, 1.4% CNSOF₂; 100, 1.4% NSOF₂; 86, 44.8% SOF₂; 69, 39.6% CF₃; 67, 15.0% SOF; 50, 4.5 CF₂; 48, 4.3% SO; 46, 4.2% NS; 42, 9.6% NCO. – ¹⁹F-NMR: $\delta = -43.5$ ppm, s; 78.8 s.

C₂F₃NO₂S (197.1) Ber. C 12.18 F 48.2 N 7.11 S 16.26

Gef. C 12.03 F 48.2 N 7.11 S 16.22

Sulfonylbis(imidosulfuryldifluorid) (7): Arbeitsvorschrift und alle spektroskopischen Daten siehe l. c.¹⁷⁾.

F₄N₂O₄S₃ (264.2) Ber. F 28.7 N 10.6 S 36.4 Gef. F 26.4 N 9.7 S 33.1

N-(Trifluormethylsulfenyl)imidosulfuryldifluorid (6): In einen 100-ml-Stahlautoklaven werden auf 8.2 g (0.021 mol) 2⁷⁾ 5.6 g (0.042 mol) Trifluormethansulfenylchlorid kondensiert. Nach dem Auftauen rührt man 12 h bei Raumtemp., zieht die flüchtigen Produkte in eine gekühlte Falle ab und destilliert über eine 20-cm-Vigreuxkolonne. Ausb. 6.8 g (80%), Sdp. 49°C/760 Torr.

Phosphoryltris(imidosulfuryldifluorid) (9): Unter gutem Rühren werden in 16.5 g (0.05 mol) P(NSOF₂)₃¹³⁾ 2.3 g (0.05 mol) Stickstoffdioxid eingeleitet. Nach weiterem Rühren über 2 h wird fraktioniert. Man erhält 16.8 g (98%) sauberes Produkt, Sdp. 71°C/12 Torr.

IR (Film): 1480, 1430 ν SO, 1322, 1270 ν NS, 915, 855 ν SF, 740, 718, 560, 525, 490 cm^{-1} δ NSOF₂. – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 347$, 50% M⁺; 266, 4.6% OPF(NSOF₂)₂; 247, 100% OP(NSOF₂)₂; 185, 1.5% OPF₂NSOF₂; 166, 36.4% OPFNSOF₂; 148, 9.1% OSNSOF₂; 86, 1% SOF₂; 85, 4.6% OPF₂; 67, 25.8% SOF; 62, 4.5% NSO; 48, 5.8% SO; 47, 5.6% PO: Die Übergänge $m/e = 347 \rightarrow 247$ und $247 \rightarrow 148$ konnten durch das Auftreten von mestastabilen Peaks bei $m/e = 176$ bzw. 88.7 bewiesen werden. – ¹⁹F-NMR $\delta = -47.8$ ppm, d, $J = 1$ Hz.

F₆N₃O₄PS₃ (347.2) Ber. F 32.8 N 12.1 P 8.94 S 27.70

Gef. F 33.0 N 12.2 P 9.08 S 27.42

[35/75]