

## Notiz zur photochemischen Addition von *N*-Halogenschwefeloxiddifluoridimiden an Fluorethylene

Horst Klüver und Oskar Glemser\*

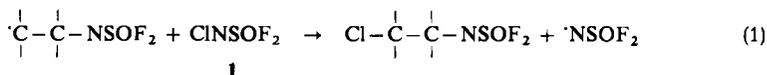
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 6. Juli 1976

Mews und Glemser<sup>1)</sup> berichteten erstmals über die Anlagerung von *N*-Chlorschwefeloxiddifluoridimid (**1**) an Perfluorethylen sowie später Varwig, Mews und Glemser<sup>2)</sup> über die entsprechende Addition an Perfluorpropen. Teilfluorierte Alkene und Ethylen reagieren unter Bestrahlung ebenfalls mit **1**.

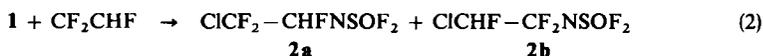
Die Isomerenverteilung der erhaltenen Verbindungen läßt sich dadurch erklären, daß der Primärschritt der Reaktion die Anlagerung eines  $\cdot\text{NSOF}_2$ -Radikals an die C=C-Doppelbindung ist, wie aus der analogen Reaktion mit  $\text{CINSF}_2$ <sup>3,4)</sup> zu schließen ist.

Das so entstandene Radikal reagiert schnell mit weiterem **1** gemäß Gl. (1).

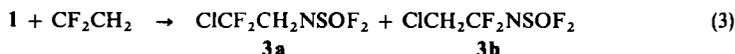


Nebenreaktionen treten nur in untergeordnetem Maße auf, es konnten stets Spuren von  $\text{SOF}_2$ , Chlorfluoralkanen und polymerem  $\text{NSOF}$  nachgewiesen werden.

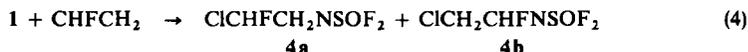
Die Abschätzung der Isomerenverteilung erfolgte durch Integration der NMR-Signale. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte zeigt eine überraschende Übereinstimmung mit dem Verhältnis der relativen Intensitäten der für die Isomeren charakteristischen Fragmente in den Massenspektren.



Massenspektrum:	$\text{CHFNSOF}_2^+$	$\text{CF}_2\text{NSOF}_2^+$
	72%	28%
<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum:	70%	30%



Massenspektrum:	$\text{CH}_2\text{NSOF}_2^+$	$\text{CF}_2\text{NSOF}_2^+$
	90%	10%
NMR-Spektrum:	100%	0%



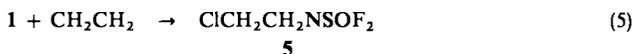
Massenspektrum:	$\text{CH}_2\text{NSOF}_2^+$	$\text{CHFNSOF}_2^+$
	77%	23%
<sup>19</sup> F-NMR-Spektrum:	69%	31%

<sup>1)</sup> R. Mews und O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 821 (1971).

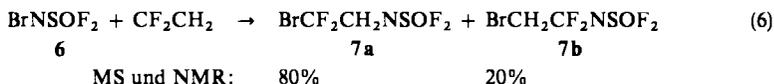
<sup>2)</sup> J. Varwig, R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber. 107, 2468 (1974).

<sup>3)</sup> R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber. 102, 4188 (1969).

<sup>4)</sup> R. Mews, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.



*N*-Bromschwefeloxiddifluorimid (**6**) reagiert mit  $\text{CF}_2\text{CH}_2$  abweichend von **1**, auch im Unterschied zu den von *Mews*<sup>4)</sup> und *Haszeldine* und *Steele*<sup>5)</sup> gefundenen Ergebnissen, gemäß Gl. (6).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 180 und 325. — <sup>1</sup>H-NMR (ext. TMS) und <sup>19</sup>F-NMR (ext.  $\text{CFCl}_3$ ): Bruker 60 E und Varian A 56/60. — Massenspektren: Atlas CH-4 und Varian MAT CH-5. — Die Analysen führte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen, aus.

1. *N*-Chlorschwefeloxiddifluorimid (**1**) konnte aus Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluorimid) nach Vorschrift<sup>6,7)</sup> gewonnen werden.

2. Die Darstellung von *N*-Bromschwefeloxiddifluorimid (**6**) gelang, in Anlehnung an Lit.<sup>8)</sup>, durch Reaktion von  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  mit Brom in der Gasphase bei 72°C/20 Torr. Dazu wurden je 2 Quarzfallen mit den Ausgängen eines U-förmigen Reaktionsrohres aus Duran 20 verbunden; nach Trocknung der Apparatur wurde  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  unter Stickstoff in das Reaktionsrohr gefüllt (insgesamt 40 × 23.00 g) und 55.80 g (350 mmol)  $\text{Br}_2$  in einer Quarzfaller (-198°C) ausgefroren, sodann die Anlage auf 20 Torr evakuiert und das Reaktionsrohr auf 72°C erhitzt. Die Auffangfalle enthielt nach wenigen Minuten  $\text{BrNSOF}_2$ , das sofort in die äußere Falle übergeführt wurde. Nach 5maliger Destillation des  $\text{Br}_2$  durch das  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ , unter jeweiliger Abtrennung des Vorlaufs in die äußeren Fallen, kam die Umsetzung infolge des in Nebenreaktion gebildeten Stickstoffs zum Stillstand. Nun wurde frisches  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  eingesetzt und weiter wie oben verfahren. Eine Vakuumdestillation (20 Torr) des in den äußeren Fallen aufgefangenen Reaktionsproduktes über eine 50-cm-Kolonnen mit Braunschweiger Glaswendeln ergab eine weitgehend reine Verbindung, deren physikalische Daten mit der Lit.<sup>8)</sup> übereinstimmen. Ausb. 25.00 g (3%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ ).



3. *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl)schwefeloxiddifluorimid (**2a**) und *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluorethyl)schwefeloxiddifluorimid (**2b**): In einem an einen evakuierten 6-Liter-Durankolben mit eingebautem, wassergekühltem Quarzschacht über einen Durchgangshahn abschließbaren 50-ml-Kolben wurden 8.24 g (61 mmol)  $\text{ClNSOF}_2$  (**1**) und 8.20 g (100 mmol)  $\text{CF}_2\text{CHF}$  kondensiert und nach dem Auftauen mit einer Philips HPK 125 W Hg-Niederdrucklampe bestrahlt (20 min). Nach Abbruch der Reaktion kamen die Reaktionsprodukte zur Kondensation. Nach Prüfung auf nicht kondensierbare Gase trennte man den Sammelkolben unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre vom Bestrahlungskolben. Die Reaktionsprodukte wurden, unter Auffangen der gasförmigen Anteile in einer Quarzfaller (-198°C), fraktioniert destilliert. Ausb. 11.65 g Isomergemisch (88%, bezogen auf **1**). Sdp. 81°C/752 Torr.

<sup>5)</sup> R. N. Haszeldine und B. R. Steele, J. Chem. Soc. A 1957, 2193.

<sup>6)</sup> O. Glemser, H. Saran und R. Mews, Chem. Ber. 104, 696 (1971).

<sup>7)</sup> H. Oberhammer, O. Glemser und H. Klüver, Z. Naturforsch., Teil A 29, 901 (1974).

<sup>8)</sup> K. Seppelt und W. Sundermeyer, Z. Naturforsch., Teil B 26, 65 (1971).

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): 2950 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1445 ( $\nu_{\text{asNSO}}$ ), 1432, 1370 ( $\nu_{\text{sNSO}}$ ), 1358, 1330, 1300, 1280, 1222, 1189, 1140, 1072 ( $\nu_{\text{asCN}}$ ), 1015, 975 ( $\nu_{\text{sCN}}$ ), 830 ( $\nu_{\text{asSF}}$ ), 790 ( $\nu_{\text{sSF}}$ ),  $684 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : **2a**:  $\delta = -5.01 \text{ ppm}$  (CH) ttd ( $J = 2.8 \text{ Hz}$ , CH-SF<sub>2</sub>;  $J = 55 \text{ Hz}$ , CH-CF;  $J = 4.0 \text{ Hz}$ , CH-CF<sub>2</sub>). **2b**:  $\delta = -6.3 \text{ ppm}$  (CH) td ( $J = 51 \text{ Hz}$ , CH-CF;  $J = 4.0 \text{ Hz}$ , CH-CF<sub>2</sub>). —  $^{19}\text{F-NMR}$ : **2a**:  $\delta = -46.8$  (SF<sub>2</sub>) m, +81.8 ppm (CF) m. **2b**:  $\delta = -47.0$  (SF<sub>2</sub>) m, +73.0 ppm (CF) tdd. — MS (70 eV):  $m/e = 217$  (0.1%, M<sup>+</sup>), 198 (2.5%, M - F<sup>+</sup>), 182 (7.7%, M - Cl<sup>+</sup>), 150 (38.5%, CF<sub>2</sub>NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 132 (100%, CHFNSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 117 (3.1%, ClCF<sub>2</sub>CHF<sup>+</sup>), 86 (5.1%, SOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 85 (20.5%, CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>), 70 (4.1%, SF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 69 (27.8%, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>; ClCHF<sup>+</sup>), 67 (24.6%, SOF<sup>+</sup>; ClCHF<sup>+</sup>), 51 (10.2%, SF<sup>+</sup>), 50 (8.2%, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 48 (5.1%, SO<sup>+</sup>), 46 (21.5%, NS<sup>+</sup>), 35 (2.0%, Cl<sup>+</sup>), 32 (3.6%, S<sup>+</sup>), 31 (9.3%, CF<sup>+</sup>).

C<sub>2</sub>HClF<sub>3</sub>NOS (217.6) Ber. C 11.04 H 0.45 Cl 16.10 F 43.80 N 6.45 S 14.79  
Gef. C 11.30 H 0.55 Cl 16.68 F 43.8 N 6.36 S 14.72

4. *N*-(2-Chlor-2,2-difluorethyl)schwefeloxiddifluoridimid (**3a**): Die Umsetzung erfolgt im unter 3. beschriebenen Reaktionsgefäß, es wurden 7.04 g (110 mmol) CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und 7.00 g (52 mmol) **1** eingesetzt. Ausb. 7.04 g (68%, bezogen auf **1**). Sdp. 91°C/753 Torr.

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): 2945 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1460 ( $\nu_{\text{asNSO}}$ ), 1430, 1368 ( $\nu_{\text{sNSO}}$ ), 1295, 1262, 1191, 1188, 1064 ( $\nu_{\text{asCN}}$ ), 990 ( $\nu_{\text{sCN}}$ ), 958, 910, 842 ( $\nu_{\text{asSF}}$ ), 805 ( $\nu_{\text{sSF}}$ ), 785, 675  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -3.43 \text{ ppm}$  (CH) m. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = +62.3$  (CF) tt ( $J = 11 \text{ Hz}$ , CH-CF;  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , CF-SF;  $J = 3.8 \text{ Hz}$ , SF-CH), -45.3 ppm (SF). — MS (70 eV):  $m/e = 199$  (0.03%, M<sup>+</sup>), 180 (0.96%, M - F<sup>+</sup>), 164 (23%, M - Cl<sup>+</sup>), 150 (10.6%, CF<sub>2</sub>NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 114 (100%, CH<sub>2</sub>NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 101 (3.4%, HNSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 100 (0.5%, NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 85 (13.0%, ClCF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 70 (2.4%, SF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 67 (19.8%, SOF<sup>+</sup>), 64 (4.8%, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 51 (31%, SF<sup>+</sup>; ClCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 50 (8.2%, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 49 (2.9%, ClCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 48 (3.4%, SO<sup>+</sup>), 32 (1.4%, S<sup>+</sup>), 28 (86%, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>; N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClF<sub>4</sub>NOS (199.6) Ber. C 12.10 H 1.0 Cl 17.5 F 38.1 N 7.1 S 16.12  
Gef. C 12.22 H 1.18 Cl 17.85 F 37.8 N 7.09 S 16.12

5. *N*-(2-Chlor-2-fluorethyl)schwefeloxiddifluoridimid (**4a**) und *N*-(2-Chlor-1-fluorethyl)schwefeloxiddifluoridimid (**4b**): Die Reaktion erfolgt wie bei 3. beschrieben unter Einsatz von 8.00 g (174 mmol) CHFCH<sub>2</sub> und 7.96 g (59 mmol) **1**. Ausb. 5.70 g Isomerenmisch (53%, bezogen auf **1**), Sdp. 42°C/50 Torr, zersetzt sich unter HCl-Abspaltung oberhalb 60°C sehr schnell, bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden.

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): 2940 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1458 ( $\nu_{\text{asNSO}}$ ), 1432, 1372 ( $\nu_{\text{sNSO}}$ ), 1338, 1285, 1088, 1060 ( $\nu_{\text{asCN}}$ ), 1015, 980 ( $\nu_{\text{sCN}}$ ), 935, 880 ( $\nu_{\text{asSF}}$ ), 800 ( $\nu_{\text{sSF}}$ ), 745, 688, 630, 552  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : **4a**:  $\delta = -6.26 \text{ ppm}$  (CH) td ( $J = 50 \text{ Hz}$ , CH-SF;  $J = 6 \text{ Hz}$ , CH-CH). **4b**:  $\delta = -3.85 \text{ ppm}$  (CH) ddt ( $J = 4.25 \text{ Hz}$ , C<sup>1</sup>H - C<sup>2</sup>H). —  $^{19}\text{F-NMR}$ : **4a**:  $\delta = -45.6$  (SF) m, +139.3 ppm (CF) ttd ( $J = 3.25 \text{ Hz}$ , SF - CF). **4b**:  $\delta = -45.6$  (SF) m, +140.6 ppm (CF) ( $J = 18.5 \text{ Hz}$ , CH-CF;  $J = 4.25 \text{ Hz}$ , CH-SF). — MS (70 eV):  $m/e = 181$  (0.55%, M<sup>+</sup>), 162 (0.35%, M - F<sup>+</sup>), 146 (10%, M - Cl<sup>+</sup>), 132 (23.3%, CHFNSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 114 (77.5%, CH<sub>2</sub>NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 101 (4.5%, HNSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 81 (22%, NSOF<sub>2</sub><sup>+</sup>), 69 (12.9%, ClCHF<sup>+</sup>), 67 (71.5%, SOF<sup>+</sup>; ClCHF<sup>+</sup>), 51 (7.8%, SF<sup>+</sup>; ClCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 49 (19.4%, ClCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 48 (12.9%, SO<sup>+</sup>), 46 (19.4%, NS<sup>+</sup>; CH<sub>2</sub>CHF<sup>+</sup>), 45 (23.3%, CH<sub>2</sub>CF<sup>+</sup>), 32 (11.6%, S<sup>+</sup>), 28 (100%, N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClF<sub>3</sub>NOS (181.6) Ber. C 13.40 H 1.66 Cl 19.35 F 31.40 N 7.70 S 17.66  
Gef. C 16.55 H 1.68 Cl 19.84 F 31.10 N 7.60 S 17.63

6. *N*-(2-Chlorethyl)schwefeloxiddifluoridimid (**5**): Versuchsanordnung wie bei 3. beschrieben. Verwendet wurden 4.00 g (143 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 7.00 g (52 mmol) **1**. Ausb. 3.50 g **5** (41%, bezogen auf **1**), Sdp. 52°C/46 Torr.

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): 2970 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1450 ( $\nu_{\text{asNSO}}$ ), 1360 ( $\nu_{\text{sNSO}}$ ), 1305, 1275, 1250, 1180, 1047 ( $\nu_{\text{asCN}}$ ), 988 ( $\nu_{\text{sCN}}$ ), 928, 845 ( $\nu_{\text{asSF}}$ ), 790 ( $\nu_{\text{sSF}}$ ), 730, 668, 560  $\text{cm}^{-1}$ . —

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -3.6$  ppm (CH) m. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -46.3$  ppm (SF) s. — MS (70 eV):  $m/e = 163$  (0.13%,  $\text{M}^+$ ), 128 (0.02%,  $\text{M} - \text{Cl}^+$ ), 114 (23%,  $\text{CH}_2\text{NSOF}_2^+$ ), 86 (3%,  $\text{SOF}_2^+$ ), 70 (1.8%,  $\text{SF}_2^+$ ), 67 (9.5%,  $\text{SOF}^+$ ), 51 (7.8%,  $\text{ClCH}_2^+$ ;  $\text{SF}^+$ ), 49 (21%,  $\text{ClCH}_2^+$ ), 48 (9%,  $\text{SO}^+$ ), 46 (1.2%,  $\text{NS}^+$ ), 42 (6%,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ ), 35 (2.4%,  $\text{Cl}^+$ ), 28 (100%,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ;  $\text{N}_2^+$ ), 27 (16.8%,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClF}_2\text{NOS}$  (163.6) Ber. C 14.72 H 2.45 Cl 21.47 F 23.31 N 8.59 S 19.63  
Gef. C 14.70 H 2.72 Cl 21.97 F 22.90 N 8.68 S 19.66

7. *N*-(2-Brom-2,2-difluorethyl)schwefeloxiddifluorimid (7a) und *N*-(2-Brom-1,1-difluorethyl)schwefeloxiddifluorimid (7b): Versuchsordnung wie unter 3. beschrieben. Zum Einsatz kamen 18.00 g (100 mmol)  $\text{BrNSOF}_2$  (6) und 6.00 g (94 mmol)  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ . Die Reaktionszeit betrug 4 h. Das erhaltene Produkt mußte zweimal fraktioniert destilliert werden. Ausb. 10.00 g Isomeren-gemisch (44%, bezogen auf  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), Sdp. 76–77.5°C/300 Torr.

IR (kapillarer Film zwischen KBr-Platten): 2950 ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1460 ( $\nu_{\text{asNSO}}$ ), 1435, 1370 ( $\nu_{\text{sNSO}}$ ), 1305, 1200, 1184, 1122, 1050, 970, 905, 835 ( $\nu_{\text{asSF}}$ ), 805 ( $\nu_{\text{sSF}}$ ), 770, 750, 740, 635, 590, 525, 480  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : 7a:  $\delta = -3.7$  ppm (CH) t ( $J = 10.5$  Hz, CH-CF). 7b:  $\delta = -4.03$  ppm (CH) tt ( $J = 11.6$  Hz, CH-CF). —  $^{19}\text{F-NMR}$ : 7a:  $\delta = +69.8$  (CF) t,  $-50.7$  ppm (SF) t ( $J = 10$  Hz, CF-SF). 7b:  $\delta = +55.8$  (CF) t ( $J = 4.0$  Hz, CH-SF),  $-46.8$  ppm (SF) s. — MS (70 eV):  $m/e = 243$  (0.2%,  $\text{M}^+$ ), 224 (0.2%,  $\text{M} - \text{F}^+$ ), 164 (81%,  $\text{M} - \text{Br}^+$ ), 150 (45.5%,  $\text{CF}_2\text{NSOF}_2^+$ ), 143 (74%,  $\text{BrCF}_2\text{CH}_2^+$ ), 129 (21.5%,  $\text{BrCF}_2^+$ ), 114 (80%,  $\text{CH}_2\text{NSOF}_2^+$ ), 94 (17.5%,  $\text{BrCH}_2^+$ ), 70 (15.6%,  $\text{SF}_2^+$ ), 67 (65.5%,  $\text{SOF}^+$ ), 64 (81.5%,  $\text{CF}_2\text{CH}_2^+$ ), 51 (100%,  $\text{SF}^+$ ), 50 (52%,  $\text{CF}_2^+$ ), 48 (18.6%,  $\text{SO}^+$ ), 46 (10%,  $\text{NS}^+$ ), 45 (31.5%,  $\text{CH}_2\text{CF}^+$ ), 31 (50%,  $\text{CF}^+$ ), 28 (94.5%,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ;  $\text{N}_2^+$ ).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{BrF}_4\text{NOS}$  (244.0) Ber. C 9.8 H 0.8 Br 32.8 F 31.2 N 5.8 S 13.1  
Gef. C 10.2 H 0.8 Br 35.1 F 29.5 N 5.7 S 12.8

[311/76]