

Reaktionen mit *N*-(Fluorformyl)schwefeloxiddifluoridimid

Oskar Glemser*, Rüdiger Mews und Horst Klüver

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

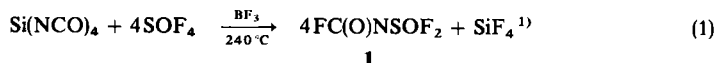
Eingegangen am 8. September 1976

Bei der Darstellung von FC(O)NSOF_2 (**1**) entstehen als Nebenprodukte OCNC(O)NSOF_2 (**2**) und FC(O)NCO . **1** reagiert mit NH_3 , NH_2CH_3 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ zu $\text{NH}_2\text{C(O)NSOF}_2$ (**3**), $\text{CH}_3\text{NHC(O)NSOF}_2$ (**4**) und $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)NSOF}_2$ (**5**). Die Photoreaktion von ClNSOF_2 mit CO und H_2O führt zu $\text{F}_2\text{SONC(O)N(H)C(O)NSOF}_2$ (**6**).

Reactions with *N*-(Fluorformyl)sulfur Oxide Difluoride Imide

Side-reactions in the synthesis of FC(O)NSOF_2 (**1**) give OCNC(O)NSOF_2 (**2**) and FC(O)NCO . **1** reacts with NH_3 , NH_2CH_3 , and $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ to give $\text{NH}_2\text{C(O)NSOF}_2$ (**3**), $\text{CH}_3\text{NHC(O)NSOF}_2$ (**4**), and $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)NSOF}_2$ (**5**). Photoreaction of ClNSOF_2 with CO and H_2O yields $\text{F}_2\text{SONC(O)N(H)C(O)NSOF}_2$ (**6**).

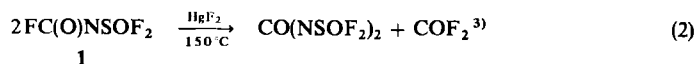
Die Reaktion von Siliciumtetracyanat mit Schwefeloxiddifluorid verläuft gemäß Gl. (1) und in Nebenreaktionen zu FC(O)NCO (**2**), $\text{CO}(\text{NSOF}_2)_2$ (**3**) und OCNC(O)NSOF_2 (**2**).



*Ruff*¹⁾ war es nicht möglich, auf die Bildung von FC(O)NCO zu schließen, da der Molekülpeak $m/e = 89$ für FC(O)NCO^+ mit dem des Fragmentes FSiNCO^+ identisch ist. Die höher siedenden Anteile wurden, wahrscheinlich wegen ihrer geringen Menge, nicht untersucht.

Die im Rahmen unserer Arbeit benötigten Mengen **1** erlaubten die Auftrennung des Vor- und Nachlaufs der Destillation von **1** nach Gl. (1) mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (50 cm, 760 Torr), so daß FC(O)NCO (Sdp. 27°C); FC(O)NSOF_2 (**1**) (Sdp. 39°C); $\text{CO}(\text{NSOF}_2)_2$ (Sdp. 118°C) und OCNC(O)NSOF_2 (**2**) (Sdp. 109°C) getrennt werden konnten.

FC(O)NSOF_2 (**1**) eliminiert bei 150°C in Gegenwart von HgF_2 COF_2 gemäß Gl. (2).



¹⁾ I. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **5**, 1787 (1966).

²⁾ O. Glemser, U. Biermann und M. Field, *Chem. Ber.* **100**, 1082 (1967).

³⁾ O. Glemser, R. Mews und S. P. v. Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 321 (1969).

Amine spalten die C–F-Bindung ebenfalls [Gl. (3)]. Ist am Amin eine weitere Protonenabspaltung möglich, polymerisiert die Verbindung leicht gemäß Gl. (4). Die Isolierung der Spezies mit $n = 2, 3$ war nicht möglich.

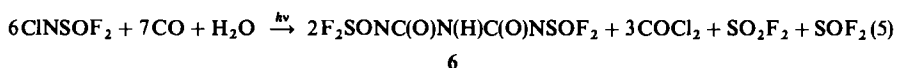


1

	R	R'
3	H	H
4	CH ₃	H
5	CH ₃	CH ₃



Belichtet man CINSOF₂ und CO mit einer Philips-HPK-Lampe, Intensitätsmaximum 250 nm, so entsteht nur wenig CO(NSOF₂)₂ neben COCl₂, SO₂F₂ und SOF₂. Setzt man jedoch feuchtes Kohlenmonoxid ein, reagiert das Gasgemisch in unübersichtlicher Reaktion etwa gemäß Gl. (5).



6

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325. – ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker 60 E Gerät. – Massenspektren: Varian MAT-CH-5-Gerät. – Die Analysen bestimmte das mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

1. *N*-(Fluorformyl)schwefeloxiddifluoridimid (1): Es wurde nach Lit.¹⁾ gearbeitet. Die von 20–39°C siedenden Anteile konnten an einer Spaltrohrkolonne getrennt werden. Das dabei anfallende FC(O)NCO stimmte in allen Daten mit der Lit.²⁾ überein.

2. *N*-(Isocyanatoformyl)schwefeloxiddifluoridimid (2): Die gesammelten Destillationsrückstände von 1. wurden bei Normaldruck mit der Spaltrohrkolonne (50 cm) aufgetrennt. Bei 109°C ging 2 über, eine farblose, mit Wasser heftig reagierende, bei Raumtemp. längere Zeit beständige Flüssigkeit. Sdp. 109°C/760 Torr.

IR (kapill. Film zwischen KBr-Platten): 2260 (ν_{as} OCN), 1780 (ν_s OCN), 1765 (νCO), 1410 (ν_{as} NSO), 1265 (ν_s NSO), 1230, 1085, 870 (ν_{as} SF), 810 (ν_s SF), 570 cm⁻¹. – ¹⁹F-NMR (int. CFCl₃, in Ether): δ = –45 ppm (SF) s. – MS (70 eV): *m/e* = 170 (7.1%, M⁺), 147 (20.5%, COFNSOF₂⁺), 128 (100%, M – NCO⁺), 100 (14.7%, NSOF₂⁺), 86 (31.9%, SOF₂⁺), 70 (51.2%, CONCO⁺), 67 (54%, SOF⁺), 48 (35.2%, SO⁺), 42 (51.2%, NCO⁺), 28 (48%, N₂⁺, CO⁺).

C₂F₂N₂O₃S (170.1) Ber. C 14.1 F 22.3 N 16.5 S 18.9 Gef. C 13.9 F 22.9 N 16.2 S 18.5

3. *N*-Carbamoylschwefeloxiddifluoridimid (3): In einem 1-Liter-Zweihalskolben wurden zu 500 ml Ether bei –78°C 10.02 g (590 mmol) NH₃ kondensiert, 44.00 g (300 mmol) 1 in 200 ml Ether in 30 min zugetropft und auf 0°C erwärmt. Ein Rückflußkühler verhinderte den NH₃-Verlust. Nach 2 h wurde die ether. Lösung unter N₂ abfiltriert und der Ether i. Vak. abgezogen. Es verblieb ein farbloses Reaktionsprodukt, das bei Raumtemp. bei 10⁻⁴ Torr sublimierte. Schmp. 83°C. Ausb. 2.08 g (5%).

IR (KBr-Preßling): 3420, 3320 (νNH), 3260, 2800, 1770 (νCO), 1670, 1650, 1420 (ν_{as} NSO), 1380, 1235 (ν_s NSO), 1120, 1085 (ν_{as} CN), 905 (ν_s CN), 840 (ν_{as} SOF), 765 (ν_s SOF), 685, 565, 490, 450, 405, 340 cm⁻¹. – ¹H-NMR (int. TMS, gesättigte ether. Lösung): δ = –6.71 ppm (N–H) m. – ¹⁹F-NMR (int. CFCl₃, gesättigte ether. Lösung): δ = –46.9 ppm (S–F) s. – MS (70 eV): *m/e* = 144 (67.8%, M⁺), 128 (100%, CONSO₂⁺), 101 (61.5%, HNSOF₂⁺), 86 (24.1%, SOF₂⁺), 82 (34.4%,

HNSOF⁺), 70 (18.1%, SF₂⁺), 67 (70.8%, SOF⁺), 48 (45.5%, SO⁺), 46 (34.6%, NS⁺), 44 (98%, NH₂CO⁺), 32 (19.8%, S⁺), 28 (65%, N₂⁺, CO⁺).

CH₂F₂N₂O₂S (144.1) Ber. C 8.30 H 1.40 F 26.40 N 19.40 S 22.30

Gef. C 8.50 H 1.50 F 26.50 N 19.50 S 22.20

4. *N*-(Methylcarbamoyl)schwefeloxiddifluorimid (**4**): Es wurden die gleichen Bedingungen wie unter 3. eingehalten, der Rückflußkühler auf -30°C gekühlt. Eingesetzt wurden 14.70 g (100 mmol) **1** und 6.20 g (200 mmol) CH₃NH₂. Nach 6 h wurde der Festkörper unter N₂ abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Die Sublimation bei 30°C/500 Torr ergab grobe Kristalle von **4**. Schmp. 44°C, Ausb. 3.50 g (22%).

IR (KBr-Preßling): 3320 (νNH), 3075, 2950 (νCH), 1725 (νCO), 1685, 1545, 1415 (ν_{as}NSO), 1255 (ν_sNSO), 1045 (ν_{as}CN), 910 (ν_sCN), 825 (ν_{as}SOF), 785 (ν_sSOF), 638, 572, 488, 445, 380 cm⁻¹. - ¹H-NMR (ext. TMS, gesättigte ether. Lösung): δ = -2.85 (CH) td, -7.2 ppm (NH) m, J(CH-NH) = 4.98 Hz. - ¹⁹F-NMR (ext. CFCl₃, gesättigte ether. Lösung): δ = -46.3 ppm (SF) s, J(CH-SF) = 0.57 Hz. - MS (70 eV): m/e = 158 (7.6%, M⁺), 157 (36.2%, (M-H)⁺), 128 (100%, CONSO₂⁺), 101 (15.7%, HNSO₂⁺), 100 (2.1%, NSO₂⁺), 86 (15.1%, SO₂⁺), 72 (70.6%, CH₃NHCON⁺), 70 (9.6%, SF₂⁺), 67 (46.6%, SOF⁺), 58 (63%, CH₃NHCO⁺), 48 (15.7%, SO⁺), 46 (11.6%, NS⁺), 43 (12.3%, HNCO⁺), 42 (15.1%, NCO⁺), 32 (5.5%, S⁺), 30 (13.0%, CH₃NH⁺), 29 (47%, CH₃N⁺), 28 (56.2%, CH₂N⁺), 15 (32.2%, CH₃⁺).

C₂H₄F₂N₂O₂S (158.1) Ber. C 15.2 H 2.5 F 24.1 N 17.7 S 20.3

Gef. C 15.4 H 2.5 F 24.0 N 17.7 S 20.1

5. *N*-(Dimethylcarbamoyl)schwefeloxidifluorimid (**5**): Es wurde bei gleichen Reaktionsbedingungen wie unter 3. gearbeitet. Eingesetzt wurden 14.70 g (100 mmol) **1** und 9.00 g (200 mmol) (CH₃)₂NH. Nach 6 h wurde die ether. Lösung abfiltriert, dann der Ether abdestilliert. Fraktionierte Destillation (12 Torr) ergab eine farblose Flüssigkeit. Sdp. 50°C/12 Torr. Ausb. 5.00 g (29%).

IR (kapill. Film zwischen KBr-Platten): 2940 (νCH), 1800 (νCO), 1690, 1480, 1430 (ν_{as}NSO), 1380, 1245 (ν_sNSO), 1138, 1060 (ν_{as}CN), 960 (ν_sCN), 830 (ν_{as}SOF), 750 (ν_sSOF), 640, 580, 505, 470 cm⁻¹. - ¹H-NMR (int. TMS): δ = -2.96 ppm (CH) d (aufgespalten), J(C¹H-C²H) = 6.7 Hz. - ¹⁹F-NMR (int. CFCl₃): δ = -46.4 ppm (SF) s (breit), J ≈ 0.5 Hz (CH-SF). - MS (70 eV): m/e = 172 (75.8%, M⁺), 128 (100%, CONSO₂⁺), 112 (57%, CNSO₂⁺), 101 (1.3%, HNSO₂⁺), 100 (0.5%, NSO₂⁺), 91 (7.8%, (CH₃)₂NCO⁺), 86 (42.5%, SO₂⁺), 72 (52.5%, (CH₃)₂NCO⁺), 67 (17.8%, SOF⁺), 56 (9.4%, (CH₃)₂NC⁺), 44 (10%, (CH₃)₂N⁺), 28 (18.3%, N₂⁺, CO⁺).

C₃H₆F₂N₂O₂S (172.3) Ber. C 20.9 H 3.5 F 22.1 N 16.3 S 18.6

Gef. C 21.1 H 3.3 F 22.4 N 16.1 S 18.3

6. *Iminodicarbonyl-N,N'*-bis(schwefeloxidifluorimid) (**6**): In der bereits beschriebenen Apparatur⁴⁾ wurden 6.08 g (45 mmol) ClNSO₂, 1.12 g (40 mmol) CO und 0.1 g (5.55 mmol) H₂O vorgelegt und durch Belichtung zur Reaktion gebracht. Nach wenigen min schied sich ein farbloser Festkörper auf den Kolbenwänden ab. Nach 20 min war die Reaktion beendet. Die Sublimation des mechanisch aus dem Kolben entfernten Produktes bei 100°C/0.01 Torr ergab einen farblosen Festkörper, Schmp. 106°C (leichte Zersetzung), Ausb. 1.26 g (31%, bezogen auf ClNSO₂).

IR (KBr-Preßling): 3360, 3200 (νNH), 1760 (νCO), 1540, 1420 (ν_{as}NSO), 1245 (ν_sNSO), 1180, 940, 840 (ν_{as}SF), 765 (ν_sSF), 720, 530, 500, 455 cm⁻¹. - MS (70 eV): m/e = 271 (28.2%, M⁺), 171 (14.8%, M - NSO₂⁺), 170 (5.1%, CONCONSO₂⁺), 128 (100%, CONSO₂⁺), 101 (36.5%, HNSO₂⁺), 100 (2.2%, NSO₂⁺), 86 (13.4%, SO₂⁺), 82 (17.7%, HNSO₂⁺), 70 (43.7%, CONCO⁺), 67 (35.2%, SOF⁺), 48 (9.2%, SO⁺), 46 (6.2%, NS⁺), 43 (14.5%, CONH⁺), 42 (27.7%, CON⁺), 32 (10.8%, S⁺), 28 (47.2%, CO⁺, N₂⁺).

C₂HF₄N₃O₄S₂ (271.2) Ber. C 8.90 H 0.37 F 28.2 N 15.4 S 23.6

Gef. C 9.46 H 0.32 F 28.2 N 15.4 S 23.6

⁴⁾ H. Klüver und O. Glemser, Chem. Ber. **110**, 1597 (1977).