

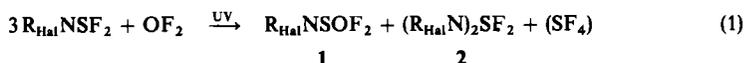
Über die photochemische Reaktion von FCONSF₂ mit OF₂ und F₂

Ingo Stahl, Rüdiger Mews und Oskar Glemser*

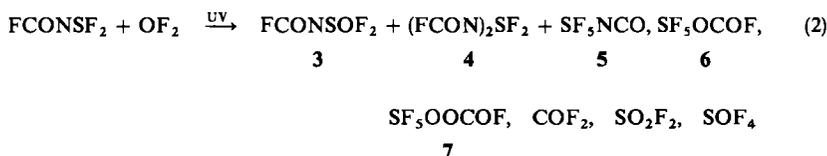
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 12. Oktober 1976

Vor kurzem berichteten wir über die photochemische Reaktion von *N*-(Perhaloalkyl)schwefel-difluorimidinen mit OF₂ [Gl. (1)]¹⁾. Bei kurz-kettigen perfluorierten Verbindungen entstehen die gewünschten Produkte 1 und 2 in hohen Ausbeuten, die hierbei ebenfalls anfallenden Schwefel-

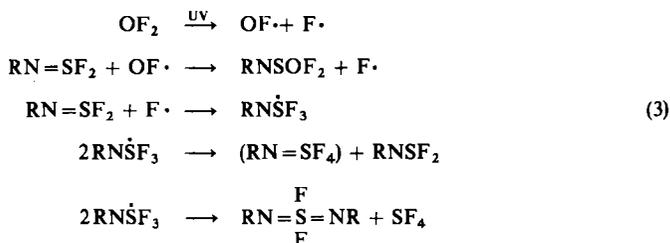


fluoride bzw. Oxidfluoride lassen sich leicht abtrennen. Die Reaktion (1) bietet deshalb die bisher beste Methode zur Darstellung von *N*-(Perfluoralkyl)schwefeloxididifluorimidinen. Bestrahlt man jedoch FCONSF₂ und OF₂ [Gl. (2)], so bilden sich neben den erwarteten Verbindungen 3 und 4 eine Reihe weiterer Produkte, die einerseits die Trennung komplizieren, andererseits Informationen über den Reaktionsablauf liefern.



Wegen der Komplexität der Reaktion wurden insgesamt fünfzehn Ansätze in den verschiedensten Bestrahlungsapparaturen unter Variation der Bestrahlungsdauer durchgeführt. Die besten Ergebnisse erzielt man bei Bestrahlungen in einem 20-Liter-Durankolben, an den direkt ein Hg-Hochdruckbrenner angeflanscht ist. Sehr wichtig erscheint die Kontrolle der Reaktionsdauer, da sich die Produkte zum Teil im UV-Licht zersetzen. Aus diesem Grunde schwanken die Ausbeuten an den einzelnen Produkten in den folgenden Grenzen: 3 (10–20%), 4 (8–10%), 5 (10–20%), 6 (10–20%) und wenig 7. Weiterhin wurden IR-spektroskopisch COF₂, SO₂F₂, SOF₄ neben wenig SF₄ und SF₆ nachgewiesen. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß 4 unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

Analog zur photochemischen Reaktion des OSF₂ mit OF₂²⁾ formulierten wir die folgenden Reaktionsschritte [Gl. (3)]¹⁾:

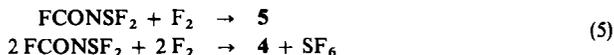


Während bisher bei allen Reaktionen die Schwefeloxiddifluoridimide in hohen Ausbeuten erhalten wurden, gelang dies für die Tetrafluoridimide nur bei einer Ausnahme¹⁾. Auch bei der hier beschriebenen Reaktion konnte ein „FCONSF₄“ nicht isoliert werden, die Bildung von SF₅NCO deutet jedoch auf das intermediäre Auftreten eines solchen Produkts hin [Gl. (4)].



FCONSF₅, ein mögliches Fluorierungsprodukt des SF₅NCO, konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Zerfall zu SF₅⁺, COF⁺, F⁺ und N₂ in der Bestrahlung ist wahrscheinlich. Die Bildung von SF₅OCOF und SF₅OOCOF läßt sich aus der Rekombination dieser Radikale bzw. deren Reaktionsprodukten mit OF₂ zwanglos erklären.

Leitet man Fluor bei Raumtemperatur durch FCONSF₂, so wird keine Reaktion festgestellt. Bei der Photoreaktion verläuft die Umsetzung im wesentlichen nach Gl. (5), jedoch sind die Reaktionszeiten sehr lang. Da sich bei dieser Umsetzung jedoch mehrere Male heftige Explosionen ereigneten, wurde auf eine quantitative Auswertung verzichtet.



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

Experimenteller Teil

FCONSF₂ wurde aus Si(NCO)₄ und SF₄ im Monelzylinder bei Raumtemp. dargestellt³⁾, OF₂ und F₂ waren Produkte der Fa. Kali-Chemie, Hannover. – NMR-Spektren: Bruker E-60 (CFCl₃ int. Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH 4 und CH 5. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 320 bzw. 180. – Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller.

Die photochemischen Reaktionen führten wir in der von uns beschriebenen Apparatur durch¹⁾. Die Trennung der Produkte erfolgte durch fraktionierte Kondensation mit anschließender Tieftemperaturdestillation⁴⁾.

In einer typischen Reaktion wurden 23.0 g (0.17 mol) FCONSF₂ und 9.2 g (0.17 mol) OF₂ bestrahlt. 4 blieb bei der fraktionierten Kondensation (–50°C, flüss. Luft) i. Vak. (10^{–2} Torr) quantitativ in der auf –50°C gekühlten Falle. Die restlichen Substanzen wurden bei –196°C aufgefangen und durch mehrmalige Tieftemperaturdestillation getrennt.

Die spektroskopischen Daten von 3⁵⁾, 5⁶⁾, 6⁷⁾ und 7⁷⁾ stimmten im wesentlichen mit den Literaturangaben überein.

¹⁾ I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, J. Fluorine Chem. 7, 55 (1976).

²⁾ E. Castellano und H. J. Schumacher, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40, 51 (1964).

³⁾ A. F. Clifford und C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. 4, 571 (1965).

⁴⁾ D. F. Shriver, The Manipulation of Air Sensitive Compounds, S. 91, Fig. 5.23. (a), McGraw-Hill Inc., New York 1969.

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

⁶⁾ C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 86, 357 (1964).

⁷⁾ R. Czerepinski und G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 90, 3954 (1968).

Bis(fluorformylimido)schwefeldifluorid (4): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 107.5°C/755 Torr, Schmp. 5°C. Die Dampfdruckkurve gehorchte der Gleichung $\lg p = -\frac{2178}{T} + 8.60$. Daraus ergab sich Sdp. 107.7°C/760 Torr, $\Delta H_v = 9.96$ kcal/mol und $\Delta S_v = 26.2$ cal/mol · Grad.

^{19}F -NMR (i-CFCl₃): $\delta_{\text{SF}_2} = -50.0$ (t), $\delta_{\text{CF}} = -17.8$ ppm (br.), $^4J_{\text{FF}} = 9.0$ Hz. – IR (Gas): 1878 m, 1835 sst (ν_{CO}), 1310 sst (br.) ($\nu_{\text{as}}\text{NSN}$), 1186 sst, 1115 s (ν_{CF} , $\nu_{\text{sym}}\text{NSN}$), 917 st, 870/864 m, 767 m (ν_{as} , $\nu_{\text{sym}}\text{SF}$), 660 s, 576 m, 520 s, 480 cm^{-1} s. – Massenspektrum: $m/e = 192$ M⁺ (100%), 173 M – F (33.3), 150 M – NCO (69.4), 131 FCONSF₂ (16.7), 126 OCNSF₂N (11.6), 112 OCNSF₂ (64.5), 103 NSF₃ (4.3), 93 OCNSF (3.8), 89 SF₃ (11.3), 84 NSF₂ (7.0), 70 SF₂ (63.7), 65 NSF (21.0), 63 NCOF (3.8), 51 SF (14.0), 47 COF (70.4), 46 NS (52.2), 42 NCO (8.1), 32 S (8.6).

C₂F₄N₂O₂S (192.1) Ber. C 12.51 F 39.56 N 14.58 S 16.69

Gef. C 12.40 F 39.3 N 14.59 S 16.54

[439/76]