

Über Schwefeloxiddifluoridimide des Kohlenstoffs

Konrad Horn, Helmut Schachner¹⁾ und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 8. Juni 1978

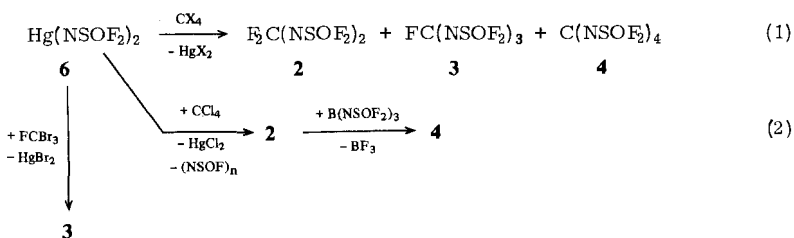
Die Synthese von $\text{FC}(\text{NSOF}_2)_3$ (**3**) aus FCBr_3 und $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (**6**) sowie aus Guanidin und OSF_4 wird beschrieben. $\text{C}(\text{NSOF}_2)_4$ (**4**) erhält man sowohl durch Reaktion von CBr_4 mit **6** als auch, was besonders interessant ist, aus $\text{F}_2\text{C}(\text{NSOF}_2)_2$ (**2**) mit $\text{B}(\text{NSOF}_2)_3$. Für **2** und $\text{OC}(\text{NSOF}_2)_2$ (**5**) werden neue Darstellungsmöglichkeiten angegeben.

Sulfur Oxide Difluoride Imides of Carbon

The synthesis of $\text{FC}(\text{NSOF}_2)_3$ (**3**) from FCBr_3 and $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (**6**) as well as from guanidine and OSF_4 is described. $\text{C}(\text{NSOF}_2)_4$ (**4**) is obtained by the reaction of CBr_4 with **6** and especially from $\text{F}_2\text{C}(\text{NSOF}_2)_2$ (**2**) and $\text{B}(\text{NSOF}_2)_3$. For **2** and $\text{OC}(\text{NSOF}_2)_2$ (**5**) new methods of preparation were found.

In der Reihe $\text{F}_x\text{C}(\text{NSOF}_2)_{4-x}$ sind bisher nur die Verbindungen $\text{F}_3\text{C}-\text{NSOF}_2$ (**1**)²⁾ und $\text{F}_2\text{C}(\text{NSOF}_2)_2$ (**2**)³⁾ beschrieben worden. Die Verbindungen $\text{FC}(\text{NSOF}_2)_3$ (**3**) und $\text{C}(\text{NSOF}_2)_4$ (**4**) konnten nunmehr von uns synthetisiert werden. Darüber hinaus fanden wir eine weitere Darstellungsmöglichkeit für **2** und für das ebenfalls schon bekannte $\text{OC}(\text{NSOF}_2)_2$ (**5**)⁴⁾.

1 $\text{F}_3\text{C}-\text{NSOF}_2$



Die von uns früher beschriebene Reaktion von $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ (**6**) mit Elementhalogeniden⁵⁾ ließ sich auch auf die Halogenverbindungen des Kohlenstoffs ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) anwenden (Gleichung 1). Allerdings entsteht **4** bei der Reaktion von geschmolzenem CBr_4 mit **6** bei 110°C nur in massenspektroskopisch nachweisbaren Mengen (GC-MS-Kopplung). Weder bei der Umsetzung von CJ_4 mit **6** bei 50°C oder von CCl_4 bzw. CBr_4 mit **6** bei 145°C im Autoklaven noch bei dem Versuch, die genannten Halogenmethane mit **6** in Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CFCl_3 , C_6H_6 , $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$) umzusetzen, erhielten wir **4**.

Stets entstand die offenbar stabilste Verbindung der Reihe, nämlich **2**, als Hauptprodukt neben wenig **3** und Spuren **1**, welche spektroskopisch (IR, NMR, MS) nachgewiesen wurden. Diese Reaktion optimiert, stellt eine neue Synthesemöglichkeit für **2** dar (82% Ausb.). Bei der thermischen Zersetzung von **4** entsteht **2** unter gleichzeitiger Bildung der massenspektrometrisch qualitativ nachgewiesenen Oligomeren $(\text{NSOF})_n$ ($n = 3, 4, 6$).

Die Synthese von **4** gelingt unter schonenden Bedingungen aus **2** mit $\text{B}(\text{NSOF}_2)_3$ ⁶⁾, das mit den – durch die vom Stickstoff herrührende hohe Elektronendichte am Kohlenstoff – lockerer gebundenen Fluoratomen in **2** reagiert. Bortrifluorid wird bei tiefer Temperatur abgezogen. Als Nebenprodukte entstehen zähflüssige polymere Verbindungen. Die IR-Absorptionen von **4** lassen sich gut in die Reihe der Homologen **1–3** einordnen, (vgl. Tab. 1), und die Äquivalenz der Fluoratome wird durch ein Singulett bei $\delta = -46$ (CFCl_3 int. Standard) im ^{19}F -NMR-Spektrum belegt (Tab. 2). Diese chemische Verschiebung liegt im relativ engen Bereich zwischen $\text{CF}_3\text{CO}(\text{NSOF}_2)$ mit $\delta = -43,8$ ⁵⁾ und $\text{NC}-\text{NSOF}_2$ mit $-48,5$ ²⁾ für die Fluoratome am Schwefel von $\text{C}-\text{NSOF}_2$ -Verbindungen.

Tab. 1. IR-Spektren von $\text{F}_x\text{C}(\text{NSOF}_2)_{4-x}$ [cm^{-1}]. 10-cm-Gasküvette mit KBr-Fenster

1	2	3	4	versuchswise Zuordnung	
1460 s	1440 vs	1434 vs	1430 vs	ν_{as}	N = S = O
1336 vs	1322 s	1290 s	1274 st	ν_{s}	N = S = O
1215 sh	1156 m	1080 m	—	ν_{as}	C – F
1180 vs	1114 s	1040 sh	1035 m	ν_{as}	C – N
—	885 sh	885 w	882 w	ν_{s}	C – N
860 vs	860 s	859 m	858 m	ν_{as}	S – F
759 w	818 m	815 m	810 w	ν_{s}	S – F

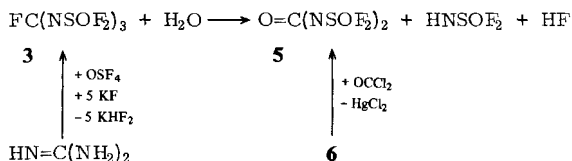
Tab. 2. ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{F}_x\text{C}(\text{NSOF}_2)_{4-x}$ (CFCl_3 ext. Standard, 25°C)

Verb.	$\delta_{\text{S-F}}$	Multipl.	$\delta_{\text{C-F}}$	Multipl.	$J_{\text{F-F}}$ [Hz]
1	-47.3	Quartett	+48.3	Triplett	8
2	-46.4	Triplett	+40.9	Quintett	9.5
3	-46.3	Dublett	+35.2	Septett	9.8
4	-46.0	Singulett	fehlt	—	—

Allen Kohlenstoff-Schwefeloxiddifluorimidinen ist gemeinsam, daß als stärkstes Signal im Massenspektrum $M - 100$ unter Abspaltung einer NSOF_2 -Gruppe auftritt. Ähnlich wie bei CCl_4 tritt bei **4** kein Molekül-Ion auf, doch konnte trotz des geringen Dampfdruckes eine in der Größenordnung richtige Molmasse nach Regnault bestimmt werden, die neben der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten die Existenz von **4** sichert.

Die gezielte Darstellung von **3** gelang uns neben dessen bereits erwähnter Bildung bei der Reaktion von CX_4 mit **6** zunächst aus CFBr_3 mit **6** bei 50°C mit geringer Ausbeute (3%). Die Umsetzung ist auch nach drei Tagen nicht vollständig, und eine Temperatur-

erhöhung begünstigt sofort den Zerfall zu **2** und **1**. Unumgesetztes FCBr_3 (Sdp. 106°C) läßt sich bei -35°C im Hochvakuum abziehen. Der Siedepunkt von **3** muß also höher liegen. Die Substanz ist extrem hydrolyseempfindlich und reagiert unter Bildung von **5**.



Wir fanden eine weitere Darstellungsmöglichkeit für **3** in der Reaktion von Guanidin mit OSF_4 bei 110°C im Autoklaven.

Die IR-Absorptionen von **3** lassen sich gut in die Reihe der Homologen einordnen (vgl. Tab. 1), und das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt typische Signale in Form eines Dubletts bei $\delta = -46.3$ (CF_3Cl ext. Standard) aus der Kopplung der Fluoratome am Schwefel mit dem Fluoratom am Kohlenstoff sowie durch dessen Kopplung mit den sechs äquivalenten Fluoratomen am Schwefel ein Septett bei $\delta = +35.2$ (CFCl_3 ext. Standard).

Bei allen Syntheseversuchen für **4** entsteht **5** als Nebenprodukt. Da bei einer Hydrolyse HNSO_2 in äquivalenten Mengen entstehen müßte, dies aber nicht beobachtet wurde, muß man sich die Bildung von **5** durch intramolekulare Umlagerung aus **4** entstanden denken. Nicht auszuschließen ist auch die langsame Reaktion von **4** und **3** mit dem Sauerstoff aus Glas unter Bildung von **5** und SiF_4 .

Analog zu den bisherigen Reaktionen mit **6** gelang uns die Synthese von **5** mit 68% Ausbeute aus Phosgen bei 120°C . Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur⁴⁾ angegebenen überein.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die GC-MS-Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten dankenswerterweise diese Untersuchungen.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Laboratories Co., Ltd. — Massenspektren: CH 7 Varian MAT und GC-Kopplung. — IR-Spektren: Perkin Elmer 457. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller (Göttingen). — Schmelzpunktbestimmung nach Stock.

N,N',N'',N'''-Kohlenstofftetrakis(schwefeloxiddifluoridimid) (**4**): In eine sorgfältig ausgeheizte Kirsche werden an der Hochvakuumapparatur 3.75 g (0.015 mol) **2** und 3.11 g (0.01 mol) $\text{B}(\text{NSO}_2)_3$ einkondensiert. Dann wird 3 h bei -78°C gerührt. Man läßt auftauen und zieht bei -15°C BF_3 ab. Die Fraktion von 0 bis 25°C wird in ein Kernresonanzröhrchen überkondensiert, in welchem sich zwei flüssige Phasen bilden. Die Phasentrennung erfolgt unter Inertgas; die obere wasserklare Flüssigkeit besteht aus spektroskopisch reinem **4**, die untere zähflüssige Phase aus $\text{C}(\text{NSO})_3(\text{NSO}_2)_4$ und $\text{OC}(\text{NSO})_2(\text{NSO}_2)_2$. Zurück bleibt eine wachsartige polymere Substanz, die im IR-Spektrum breite NSOF-Banden zeigt (Film zwischen KBr-Platten). Ausb. 0.37 g (6%) **4**, Sdp. $63^\circ\text{C}/13$ Torr, Schmp. $-9 \pm 1^\circ\text{C}$.

IR und ^{19}F -NMR siehe Tab. 1 und 2. — MS (70 eV): $m/e = 312$ (100%; $\text{M}^+ - \text{NSO}_2$); 112 (1.2%, CNSO_2^+); 86 (1.2%, SOF_2^+); 67 (1.8%, SOF^+).

$\text{CF}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (412.3) Ber. C 2.91 F 36.86 N 13.59 S 31.11
Gef. C 2.85 F 36.40 N 13.69 S 30.94

Fluormethylidin-N,N',N''-tris(schwefeloxiddifluorimid) (3)

a) In einem V4A-Reaktionsgefäß werden unter kräftigem Rühren 5.41 g (0.02 mol) **6** vorgelegt und 3 h bei Raumtemp. i. Hochvak. evakuiert. Darauf kondensiert man 12.02 g (0.03 mol) frisch destilliertes, farbloses CFBr_3 und erwärmt 3 Tage auf 50°C . Die flüchtigen Produkte werden in eine Glasfalle kondensiert und die Nebenprodukte **2**, **1** und CFBr_3 von -80 bis -40°C abgezogen. Zurück bleibt **3** als wasserklare Flüssigkeit, die noch mit übersublimiertem, nicht verbrauchtem **6** verunreinigt ist. Nach Zentrifugieren und Dekantieren unter Inertgas bleiben 0.15 g (2.3%) reines **3** zurück.

b) 24.4 g (0.42 mol) KF (im Vakuumtrockenschrank 3 Tage bei 180°C getrocknet) und 5.02 g (0.085 mol) Guanidin werden in einem 300-ml-V4A-Stahlautoklaven vorgelegt und 32.25 g (0.26 mol) SOF_4 aufkondensiert. Nach dem Auftauen wird 3 Tage unter Rühren auf 110°C erhitzt. Die Fraktion von -80 bis 0°C enthält nahezu reines SOF_4 , während in der Fraktion von 0 bis 50°C **3** überwiegt. Bei Steigerung der Temperatur entsteht hauptsächlich **2**. Die Umsetzung ist gering, da KF an der Oberfläche zu großen Klumpen zusammenbackt und Guanidin mit einschließt.

IR und ^{19}F -NMR siehe Tab. 1 und 2. — MS (70 eV): $m/e = 231$ (100%, $\text{M}^+ - \text{NSOF}_2$); 105 (47.5%, SOF_3^+); 86 (21.7%, SOF_2^+); 67 (25.8%, SOF^+); 59 (22%, FCN_2^+).

Difluormethylen-N,N'-bis(schwefeloxiddifluorimid) (2): In einem 100-ml-V4A-Autoklaven werden auf 15 g (0.037 mol) **6** 3.08 g (0.02 mol) CCl_4 kondensiert. Nach dem Auftauen wird 20 h auf 145°C erhitzt. Ausb. 4.1 g (82%, bezogen auf CCl_4); Sdp. $74^\circ\text{C}/760$ Torr. — IR und ^{19}F -NMR siehe Tabellen und Lit.³⁾

N,N'-Carbonylbis(schwefeloxiddifluorimid) (5): In einem 150-ml-V4A-Fingerautoklaven werden auf 10 g (0.025 mol) **6** 2.47 g (0.025 mol) COCl_2 kondensiert. Nach dem Auftauen wird bei 120°C 40 h gerührt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden abgezogen und bei 14 Torr destilliert. Ausb. 3.9 g (68%); Sdp. $118.5^\circ\text{C}/746$ Torr. — IR, NMR und MS stimmen mit Lit.⁴⁾ überein.

Literatur

- ¹⁾ Diplomarbeit H. Schachner, Univ. Heidelberg 1978. Vorversuche in Staatsexamensarbeit K. Horn, Univ. Heidelberg 1977.
- ²⁾ M. Lustig und J. K. Ruff, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 531 (1967).
- ³⁾ O. Glemser und S. P. v. Halasz, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 743 (1968).
- ⁴⁾ O. Glemser, R. Mews und S. P. v. Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 321 (1969).
- ⁵⁾ Z. B. Chr. Jäckh, A. Roland und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **108**, 2580 (1975).
- ⁶⁾ A. Roland und W. Sundermeyer, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1102 (1972).

[224/78]