

Schwefel-Schwefeldifluoridimide

Ingo Stahl, Rüdiger Mews* und Oskar Glemser

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

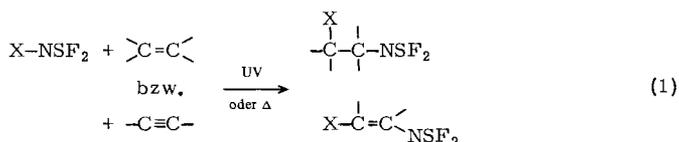
Eingegangen am 5. November 1979

Hg(NSF₂)₂ (**1**) reagiert mit S₂Cl₂ zu (SNSF₂)₂ (**4**). Aus OSCl₂ bzw. SF₅NSCl₂ und **1** werden OSF–NSF₂ (**6**) bzw. F₃S–NSF–NSF₂ (**8**) dargestellt. Über den Mechanismus sowie über spektroskopische Untersuchungen wird berichtet.

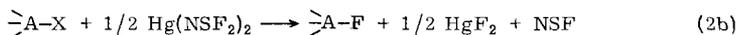
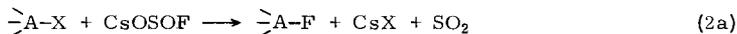
Sulfur-Sulfur Difluoride Imides

Hg(NSF₂)₂ (**1**) reacts with S₂Cl₂ to give (SNSF₂)₂ (**4**). From OSCl₂ or SF₅NSCl₂ and **1** OSF–NSF₂ (**6**) and F₃S–NSF–NSF₂ (**8**) are prepared. The reaction mechanism and spectroscopic data are discussed.

Schwefeldifluoridimide, R–NSF₂, sind in großer Zahl bekannt¹⁾. Bei ihrer Darstellung geht man im allgemeinen von SF₄ und einem stickstoffhaltigen Reaktionspartner aus, wie z. B. primären Aminen, silylierten Aminen, Isocyanaten, Iminophosphoranen etc. Die Übertragung der Schwefeldifluorimid-Gruppe als Ganzes ist bisher nur auf radikalischem Wege über die *N*-Halogenschwefeldifluoridimide gelungen¹⁾, Gl. (1).



Versuche, Halogene gegen die –NSF₂-Gruppe nach einem ionischen Mechanismus mit Hilfe von CsNSF₂²⁾ oder Hg(NSF₂)₂ (**1**)³⁾ auszutauschen, sind bisher nicht beschrieben worden. Es tritt, ähnlich wie bei Umsetzungen der isoelektronischen Fluorsulfinate⁴⁾ [Gl. (2a)], nur Fluorierung des Reaktionspartners ein [Gl. (2b)].

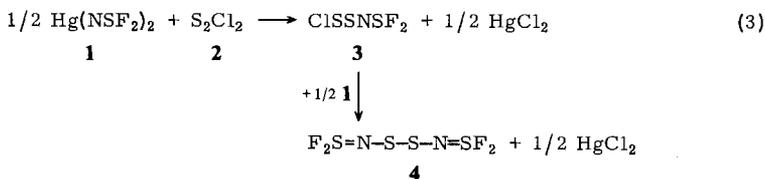


SO₂ bzw. NSF werden abgespalten.

Es ist uns nun gelungen, aus Schwefelchloriden mit Hilfe von **1** kovalente Schwefeldifluoridimide darzustellen.

A. *N,N'*-Dithiobis(schwefeldifluorimid) (**4**)

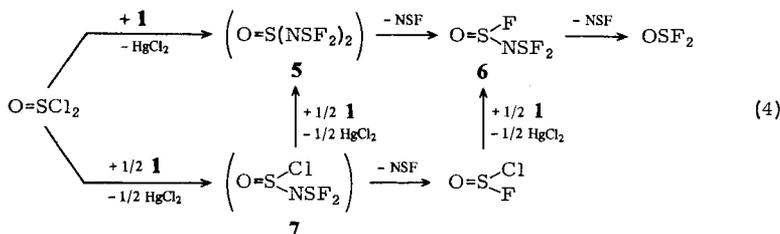
Aus **1** und S₂Cl₂ (**2**) bildet sich in glatter Reaktion das Disulfan **4**.



Setzt man **2** mit einem Unterschub an **1** um, so erhält man ein nicht trennbares Gemisch der Substanzen **2**, **3** und **4**. In diesem Gemisch konnte **3** aufgrund des Massen- ($m/e = 185/183$) und ^{19}F -NMR-Spektrums ($\delta_{\text{SF}} = 61.5$) nachgewiesen werden. Mit überschüssigem **1** bildet sich ausschließlich **4**, das sich als gelbe Flüssigkeit in reiner Form isolieren läßt. Oberhalb 100°C tritt rasch Zersetzung ein. Die Konstitution von **4** geht eindeutig aus dem IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum hervor. $\delta_{\text{SF}} = 63.0$ liegt im Bereich der Schwefeldifluoridimide; das bandenarme IR-Spektrum zeigt ν_{SN} bei 1245 cm^{-1} (vs) und die S-F- bzw. S-N-Valenzschwingungen bei 711 bzw. 630 cm^{-1} .

B. N-(Fluorsulfinyl)schwefeldifluoridimid (**6**)

Aus der Umsetzung von **1** mit OSCl_2 konnte nicht das gewünschte Sulfoxid **5** isoliert werden. Lediglich die Bildung von **6** und NSF wird beobachtet.

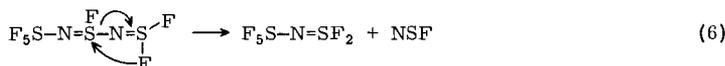
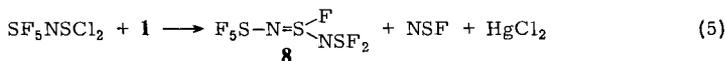


Verfolgt man die Reaktion im NMR-Rohr, so beobachtet man bereits bei Zugabe geringer Mengen **1** zu $\text{O}=\text{SCl}_2$ die Verbindungen **6**, OSFCl , OSF_2 und NSF. Hinweise auf die als Zwischenprodukte angenommenen **5** und **7** werden nicht gefunden. **6** selbst ist sehr instabil und zersetzt sich bei -80°C langsam, bei Raumtemperatur rasch zu OSF_2 und NSF.

Charakterisiert wurde **6** durch Massenspektrum ($m/e = 151$, M^+ , 69%), ^{19}F -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{SF}} = 53.0$, $\delta_{\text{SF}_2} = 58.4$; $^4J_{\text{FF}} 16 \text{ Hz}$; die erwartete AB-Form für das Signal der NSF_2 -Gruppe in Nachbarstellung zum asymmetrischen OSFN -Atom wird nicht beobachtet) und IR-Spektrum (starke Banden im Bereich der S=O- und S=N- (1285 s , 1241 s) bzw. S-F- und S-N-Valenzschwingungen (780 s , 755 s , 740 s , 702 s)).

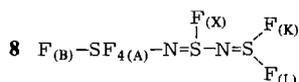
C. N-[S-Fluor-N-(pentafluorsulfuranyl)sulfinimidoyl]-schwefeldifluoridimid (**8**)

Daß sich die Umsetzungen mit **1** zum Aufbau linearer Thiazene eignen, zeigt die Reaktion mit SF_5NSCl_2 gemäß (5). **8** wird in 37proz. Ausbeute isoliert. Die farblose Flüssigkeit zersetzt sich langsam unter Bildung von SF_3NSF_2 und NSF nach (6).



Der Ersatz des Sauerstoffs in **6** durch die Pentafluorsulfuranylimino-Gruppe in **8** führt zu einer erheblichen Stabilisierung offensichtlich durch sterische Effekte (Behinderung der intramolekularen (?) Fluoridübertragung), da der elektronische Einfluß der $\text{F}_5\text{SN}=\text{N}$ -Gruppe sich nicht sehr von dem des Sauerstoffs unterscheiden sollte.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Spektrtyp $\text{A}_4\text{BK LX}$) beweist die Konstitution von **8**.



$$\delta_{(\text{A}_4)} 81.5; \quad \delta_{\text{B}} 76.3; \quad \delta_{\text{K}} 57.7; \quad \delta_{\text{L}} 56.0; \quad \delta_{\text{X}} 39.5$$

$$J(\text{AB}) 155.5 \quad (\text{AX}) 12.0 \quad (\text{AL}) 4.9 \quad (\text{AK}) 3.3$$

$$J(\text{BX}) 0.9 \quad (\text{BK}) < 0.1 \quad (\text{BL}) 0.2$$

$$J(\text{XK}) 17.0 \quad (\text{XL}) 3.9 \quad (\text{KL}) 11.5 \text{ Hz}$$

Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird, wie bei $\text{R}-\text{CHX}-\text{NSF}_2$ -Derivaten⁶⁾, die erwartete Nichtäquivalenz von zwei S^{IV} -gebundenen Fluoratomen beobachtet. Bemerkenswert ist die kleine Kopplung von 11.5 Hz im Vergleich zu ebenfalls diastereotopen Fluoratomen in S^{VI} -Verbindungen des Typs $\text{A}-\text{NSOF}_2$ ($\approx 200 \text{ Hz}$)⁷⁾.

Das IR-Spektrum zeigt Banden im Bereich der $\text{S}=\text{N}$ - (1272 m, 1227 s), der $\text{S}^{\text{VI}}-\text{F}$ - (893 s, 848 s) und $\text{S}^{\text{IV}}-\text{F}$ - bzw. $\text{S}-\text{N}$ -Valenzschwingungen (772 m, 712 m, 697 cm^{-1} m).

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

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1**³⁾ und SF_5NSCl_2 ⁵⁾ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 bzw. 180. – ^{19}F -NMR: Bruker E 60, CFCl_3 int. Stand.; pos. Vorzeichen \triangleq Tieffeld rel. zu CFCl_3 . – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: **1** wurde in trockener N_2 -Atmosphäre in 100-ml-Pyrexgefäße, versehen mit Teflonventilen, eingefüllt, anschließend das entsprechende Schwefelchlorid bei -196°C hinzukondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. und einer weiteren Stunde Reaktionsdauer wurden die Produkte durch fraktionierte Kondensation bei 10^{-2} Torr getrennt.

A. *N,N'*-Dithiobis(schwefeldifluorimid) (**4**): Aus 6.0 g (44 mmol) S_2Cl_2 und 40 g (110 mmol) **1** Ausb. 4.4 g (43%). Die Substanz wird bei der fraktionierten Kondensation im Ölpumpenvakuum in einer -10°C -Kühlfalle aufgefangen. Gelbe Flüssigkeit, Sdp. (extrapoliert) $\approx 160^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$. – MS (70 eV): $m/e = 232$ (100%, M^+), 148 (93, $[\text{M}-\text{NSF}_2]^+$). – IR (Gas, NaCl-Platten): 1245 vs, 711 vs, 630 cm^{-1} vs.

$$\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_4 \quad (232.3) \quad \text{Ber.} \quad \text{F} 32.72 \quad \text{N} 12.06 \quad \text{S} 55.22 \quad \text{Gef.} \quad \text{F} 32.7 \quad \text{N} 12.2 \quad \text{S} 55.4$$

B. *N*-(Fluorsulfinyl)schwefeldifluoridimid (**6**): Aus 33 g (90 mmol) **1** und 4.0 g (34 mmol) OSCl_2 Ausb. 1.5 g (28%). Bei der Fraktionierung konnte **6** in einer -60°C -Kühlfalle aufgefangen werden. Aufgrund der thermischen Instabilität konnte keine Dampfdruckkurve aufgenommen werden, aus dem gleichen Grunde treten Abweichungen bei der Elementaranalyse auf. – MS (70 eV): $m/e = 151$ (69%, M^+), 132 (13, $[\text{M} - \text{F}]^+$), 67 (100, SOF^+). – IR (Gas): 1285 Sch, s, 1241 s, 780 s, 755 s, 740 s, 702 s, 652 m, 627 cm^{-1} m.

F_3NOS_2 (151.1) Ber. F 37.71 S 42.43 Gef. F 34.4 S 41.43

C. *N*-[*S*-Fluor-*N*-(pentafluorsulfuranyl)sulfinimidoyl]schwefeldifluoridimid (**8**): Aus 6.5 g (27 mmol) SF_5NSCl_2 und 26 g (70 mmol) **1**; Ausb. 2.8 g (37%). Die farblose Flüssigkeit wird bei 10^{-2} Torr in einer -20°C -Kühlfalle aufgefangen. Der Dampfdruck gehorcht der Gleichung $\log p = -2179/T + 8.11$. Daraus ergibt sich Sdp. (extrapoliert) $143.6^\circ\text{C}/760$ Torr. – MS (70 eV): $m/e = 176$ (9%, M^+), 257 (8, $[\text{M} - \text{F}]^+$), 192 (100, $[\text{M} - \text{NSF}_2]^+$). – IR (Gas, KBr-Platten): 1272 m, 1227 s, 1148 vw, 966 vw, 893 s, 848 s, 772 m, 712 m, 697 (Sch) m, 642 w, 600 (Sch) w, 580 m, 549 vw, 513 vw, 465 cm^{-1} vw.

$\text{F}_8\text{N}_2\text{S}_3$ (276.2) Ber. F 55.03 N 10.14 S 34.04 Gef. F 54.7 N 10.3 S 34.5

Literatur

- 1) O. Glemser und R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 333 (1972).
- 2) J. K. Ruff, Inorg. Chem. **5**, 1787 (1966).
- 3) O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, Chem. Ber. **102**, 1523 (1969).
- 4) Z. B. F. Seel und J. Langer, Chem. Ber. **91**, 2553 (1958).
- 5) R. Höfer und O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 263 (1975); A. F. Clifford und R. G. Goel, Inorg. Chem. **8**, 2004 (1969).
- 6) R. Mews und O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 35 (1970).
- 7) A. Roland, K. Seppelt und W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 149 (1972).

[374/79]