

Über die Synthese einiger Imino-Pentafluorsulfanyl-Derivate

Peter Kricke, Ingo Stahl, Rüdiger Mews* und Oskar Glemser

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

Eingegangen am 12. Mai 1981

On the Synthesis of Some Imino Pentafluorosulfanyl Derivatives

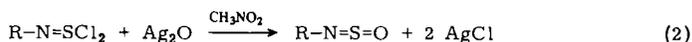
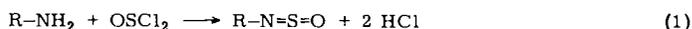
From the reaction of SF_5NSCl_2 and Ag_2O in nitromethane SF_5NSO (**1**) is isolated. The also obtained **2** is probably formed from **1**. In the presence of CsF **1** and Cl_2 will give SF_5NSOCIF (**4**).

Pentafluorsulfanyl-amino- und -iminoderivate sind – ausgehend von NSF_3 – über das SF_5NH_2 ¹⁾ und sich anschließende Folgereaktionen zugänglich²⁾. Einen weiteren Zugang bieten die [(Pentafluorsulfanyl-imino)methyl]alkylchloride $\text{SF}_5\text{-N=CClR}$, die durch Addition von SF_5Cl an die CN-Dreifachbindung von Nitrilen erhältlich sind³⁾. Die Chemie dieser Pentafluorsulfanyl-derivate ähnelt der analoger Perfluoralkylvertreter. Die Stabilität der SF_5 -Gruppe ist etwas geringer, sterisch entspricht der SF_5 - etwa dem Perfluorisopropyl-Rest.

Weiteres Vergleichsmaterial für diese Beziehungen sollte die Synthese der entsprechenden Sulfinylimide und Diimide liefern. Beide Verbindungsklassen besitzen als Synthesebausteine für die Schwefel-Stickstoff-Chemie eine größere Bedeutung.

Ergebnisse und Diskussion

Organische Sulfinylimine sind darstellbar aus den entsprechenden Aminen und Thionylchlorid⁴⁾:

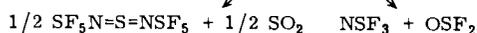


Als weitere Synthesemöglichkeit ist in der Literatur z. B. die Umsetzung von Schwefeldichlorid-imiden mit Ag_2O beschrieben⁵⁾. Diese Methode ist besonders dann anzuwenden, wenn die nach Gl. (1) erforderlichen Amine nicht stabil sind (z. B. bei $\text{R} = \text{Perfluoralkylrest}$).

Für das (Pentafluorsulfanyl)sulfinylimin ist sowohl der Weg nach (1) als auch nach (2) möglich:



1



2

Bei der Umsetzung des Diimids **2** mit CsF wird keine Reaktion beobachtet, entsprechend entsteht auch nach Zugabe von Cl_2 nicht das gewünschte Bis(imino)schwefelchloridfluorid $\text{SF}_5\text{NSNSF}_5^{13}$.

Die Verbindungen **1**, **2** und **4** lassen sich eindeutig durch ihre IR- und NMR-Spektren charakterisieren. Die IR-Spektren zeigen oberhalb von 1100 cm^{-1} die den kumulierten NSO- bzw. NSN-Systemen zuzuordnenden Banden (**1**: ν_{as} (NSO) 1278 , ν_{sym} (NSO) 1132 cm^{-1} ; **2**: ν_{as} (NSN) 1207 , ν_{sym} (NSN) 1107 cm^{-1} ; **4**: ν_{as} (NSO) 1403 , ν_{sym} (NSO) 1248 cm^{-1}).

Während die ^{19}F -NMR-Spektren von **1** ($\delta_{\text{A}} = 68.25$, $\delta_{\text{B}_4} = 76.80$, $J_{\text{AB}} = 155.2\text{ Hz}$) und **2** ($\delta_{\text{A}} = 71.15$, $\delta_{\text{B}_4} = 77.70$, $J_{\text{AB}} = 155.1\text{ Hz}$) reine AB_4 Aufspaltungsmuster zeigen, liefert **4** den erwarteten Spektrentyp AB_4X ($\delta_{\text{A}} = 73.44$, $\delta_{\text{B}_4} = 82.0$, $\delta_{\text{X}} = 108.42$, $J_{\text{AB}} = 156.7$, $J_{\text{AX}} = -1.3$, $J_{\text{BX}} = -10.9\text{ Hz}$). Charakteristisch für Schwefeloxidchloridfluoridimide ist eine sehr starke Verschiebung der Fluorresonanzen nach tiefem Feld. δ_{SF} für diese Verbindungsklasse wird in dem Bereich $+105$ bis $+120\text{ ppm}$ (CFCl_3 int. Standard) gefunden¹¹).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin Elmer 325 bzw. 180. – NMR: Bruker E 60 (CFCl_3 int. Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – SF_5NSCl_2 wurde nach Literaturvorschrift dargestellt^{7,14}).

N-(Pentafluorsulfanyl)sulfinylimin (**1**) und *N,N'*-Bis(pentafluorsulfanyl)schwefeldiimid (**2**): In einer 200-ml-Gasbombe mit Teflonventil werden zu 28 g Ag_2O (121 mmol) 50 ml Nitrobenzol gegeben, anschließend 20 g (82 mmol) SF_5NSCl_2 hinzukondensiert. Das Gemisch wird unter Rühren 16 h auf 45°C erwärmt. Die anschließende Fraktionierung über ein Kühlfallensystem $-40 / -80 / -196^\circ\text{C}$ bei 10^{-2} Torr ergibt in der -80°C -Falle 8.5 g und in der -40°C -Falle 1.8 g eines Gemisches aus **1** und **2**. Durch mehrfache fraktionierende Kondensation über ein Kühlfallensystem $-35 / -70^\circ\text{C}$ werden 8.7 g **1** (56.1%) und 1.6 g **2** (12.4%) isoliert.

1: Sdp. 102°C (extrapol.). – MS: (70 eV): $m/e = 189$ (19.3%, M^+), 170 (2.8, $(\text{M} - \text{F})^+$), 127 (100, SF_3^+), 89 (43.4, SF_3^+), 70 (12.8, SF_2^+), 67 (57.6, SOF^+), 51 (4.0, SF^+), 48 (16.9, SO^+), 46 (32.1, NS^+). – IR (Gas): 1278 s, 1132 m, 907 vs, 857 vs, 700 w, 662 w, 609 m, 604 m, 271 cm^{-1} m. – Ra (Flüss.): 1270 w, 1140 m, 700 vs, 460 s, 280 m, 210 w, 160 cm^{-1} w.

F_3NOS_2 (189.1) Ber. F 50.26 S 33.86 N 7.41 Gef. F 50.5 S 34.0 N 7.52

2: Sdp. 113°C (extrapol.). – MS (70 eV): $m/e = 314$ (17.4%, M^+), 192 (16.3, $(\text{M} - \text{NSF}_4)^+$), 127 (100, SF_3^+), 103 (10.1, NSF_3^+), 89 (72.9, SF_3^+), 70 (35.7, SF_2^+), 51 (10.5, SF^+), 46 (69.8, SN^+). – IR (Gas): 1207 s, 1107 m, 910 vs, 868 m, 840 vs, 701 w, 689 w, 615 w, 588 vs, 542 w, 462 cm^{-1} w.

$\text{F}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (314.2) Ber. F 60.51 N 8.92 S 30.57 Gef. F 60.4 N 8.95 S 30.5

N-(Pentafluorsulfanyl)schwefeloxidchloridfluoridimid (**4**): In eine 100-ml-Glasbombe werden zu 4 g (26.3 mmol) CsF 4.5 g **1** (23.8 mmol) kondensiert und 1/2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 2.0 g Cl_2 (28.2 mmol) hinzukondensiert, eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt und anschließend bei 10^{-2} Torr fraktionierend kondensiert ($-50 / -90 / -196^\circ\text{C}$). In der -50°C -Falle verbleiben 4.2 g (17.2 mmol) **4**, Ausb. 72.5%. Sdp. 93°C (extrapol.). – MS (70 eV): $m/e = 243$ (20.6%, M^+), 224 (6.7, $(\text{M} - \text{F})^+$), 208 (19.7, $(\text{M} - \text{Cl})^+$), 127 (100, SF_3^+),

89 (20.2, SF₃⁺), 70 (5.4, SF₂⁺), 67 (17.5, SOF⁺), 51 (2.2, SF⁺), 48 (6.7, SO⁺), 46 (8.5, NS⁺). – IR (Gas): 1403 s, 1248 m, 1222 w, 909 vs, 878 vs, 860 w, 793 m, 651 w, 610 w, 603 w, 598 cm⁻¹ m.

ClF₆NOS₂ (243.6) Ber. Cl 14.56 F 46.83 N 5.75 S 26.29

Gef. Cl 13.4 F 48.0 N 5.96 S 27.0

- 1) A. F. Clifford und L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **5**, 692 (1966).
- 2) Übersicht bei: O. Glemser und R. Mews, *Angew. Chem.* **92**, 904 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 833 (1980).
- 3) C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 357 (1964).
- 4) Übersicht z. B.: G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).
- 5) M. Lustig, *Inorg. Chem.* **5**, 1317 (1966).
- 6) A. F. Clifford und J. S. Thrasher, 5th Winter Fluorine Conference, Daytona Beach, Florida 1981.
- 7) A. F. Clifford und R. G. Goel, *Inorg. Chem.* **8**, 2004 (1969).
- 8) **2** entsteht nach Literaturangaben aus SF₃NH₂ und SF₂NSCl₂ in 46proz. Ausbeute. **2** wurde IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert, die angegebenen Spektren stimmen nicht mit den von uns gefundenen überein: A. F. Clifford und A. Shanzer, *J. Fluorine Chem.* **7**, 65 (1976).
- 9) H. W. Roesky und D. P. Babb, *Inorg. Chem.* **8**, 1733 (1969).
- 10) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **83**, 252 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 265 (1971).
- 11) R. Mews, P. Kricke und I. Stahl, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck; vgl. auch: T. Abe und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **19**, 3063 (1980).
- 12) R. Höfer und O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 458 (1975).
- 13) Das entsprechende *N,N'*-Bis(perfluorisopropyl)-Derivat wurde als bisher einziger Vertreter dieses Verbindungstyps aus SF₂Cl und LiNC(CF₃)₂ dargestellt: T. Kitazume und J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3690 (1977).
- 14) R. Höfer und O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 263 (1975).

[193/81]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünwald), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).