

Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, XII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von Bis(trifluormethylthio)-amino-substituierten Methanen

Herbert E. Borowski und Alois Haas \*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 18. Mai 1981

Aus dem Gleichgewicht zwischen  $(CF_3S)_2NCH_2OH$  (**1**) und  $(CF_3S)_2NH$ , HCHO sowie  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_nH$  (**3**) kann **3** als  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_nSi(CH_3)_3$  ( $n = 1-3$ , **4a-c**) abgefangen werden. Mit  $SF_4$ ,  $PCl_3$  und  $PBr_3$  werden aus **1**  $(CF_3S)_2NCH_2X$  ( $X = F$  **5**, Cl **6a**, Br **7**) gebildet, mit  $CF_3SNCO$  entsteht  $(CF_3S)_2NCH_2OC(O)N(H)SCF_3$  (**8a**), das an der NH-Funktion sulfonyliert werden kann. **6a** und **7** können mit Silber- und Quecksilbersalzen zu  $(CF_3S)_2NCH_2Y$  [ $Y = OC(O)CF_3$  **9**,  $SCF_3$  **10**] umgesetzt werden. Aus **5** und  $SbF_5$  entsteht das NMR-spektroskopisch nachgewiesene  $[(CF_3S)_2NCH_2]^+ SbF_6^-$ . Die Gruppenelektro negativität des  $(CF_3S)_2N$ -Restes wird NMR-spektroskopisch bestimmt.

### Chemistry of Trifluoromethyl-Sulfur-Nitrogen Compounds, XII<sup>1)</sup>

#### Preparation and Properties of Bis(trifluoromethylthio)amino-substituted Methanes

From the equilibrium of  $(CF_3S)_2NCH_2OH$  (**1**) with  $(CF_3S)_2NH$ , HCHO, and  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_nH$  (**3**) the latter is isolated as  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_nSi(CH_3)_3$  ( $n = 1-3$ , **4a-c**). **1** reacts with  $SF_4$ ,  $PCl_3$ , and  $PBr_3$  to form  $(CF_3S)_2NCH_2X$  ( $X = F$  **5**, Cl **6a**, Br **7**) and with  $CF_3SNCO$  to yield  $(CF_3S)_2NCH_2OC(O)N(H)SCF_3$  (**8a**), which can be sulfonylated at the NH-function. **6a** and **7** can be converted with silver and mercury salts into  $(CF_3S)_2NCH_2Y$  [ $Y = OC(O)CF_3$  **9**,  $SCF_3$  **10**]. From **5** and  $SbF_5$   $[(CF_3S)_2NCH_2]^+ SbF_6^-$  is formed, which is characterized by NMR. The electronegativity of the  $(CF_3S)_2N$  group is determined by NMR.

Das vorstehend beschriebene [Bis(trifluormethylthio)amino]methanol (**1**)<sup>1)</sup> ist eine interessante Ausgangsverbindung zur Synthese neuer  $(CF_3S)_2N$ -substituierter Methane.

Das aus dem Reaktionsgemisch frisch abdestillierte **1** ist analysenrein, enthält aber nach den <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren kleine Mengen weiterer Substanzen. Präparative gaschromatographische Auftrennung führt hier zu keiner Reinigung; wiederholtes Destillieren erhöht sogar die Konzentration der Nebenprodukte. Dabei wird Formaldehyd abgespalten, der sich an den kalten Teilen der Apparatur als fester Paraformaldehyd niederschlägt, und  $(CF_3S)_2NH$  zurückgebildet. Demzufolge muß Gleichgewicht (**1**) vorliegen.

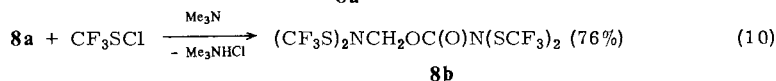
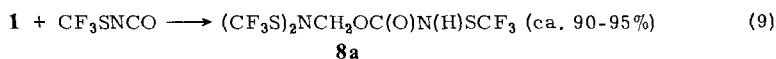
Dieses läßt sich durch Basen nach rechts verschieben. So wird das wasserunlösliche **1** von 10proz. Kalilauge in einer Zweiphasenreaktion in 15 Minuten zu 80% gespalten. Das schwache Nucleophil  $(CF_3S)_2NH$  wird durch das stärkere Nucleophil  $OH^-$  am Kohlenstoff verdrängt.



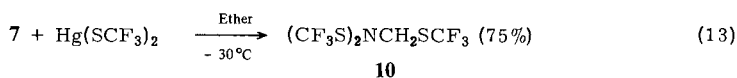
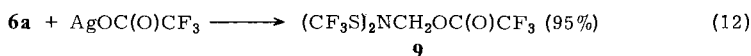
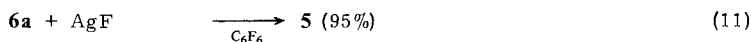
Die schlechten Ausbeuten an 1-Fluor-*N,N*-bis(trifluormethylthio)methanamin (**5**) sind auf die basisch katalysierte Reaktion zu  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und die nach kurzer Zeit einsetzende, sauer katalysierte ( $\text{KHF}_2$ ) Wasserabspaltung zu **2** zurückzuführen. Während **6a**, obwohl bei  $70^\circ\text{C}$  hergestellt, bei  $20^\circ\text{C}$  nur noch einige Zeit beständig ist, zersetzt sich **7** bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb von 24 Stunden quantitativ. Es ist nur bei  $-80^\circ\text{C}$  einige Zeit haltbar. Eine vollständige Abtrennung der ähnlich flüchtigen Nebenprodukte von **7** ist hier nicht möglich.

**5**, **6a** und **7** sind farblose Flüssigkeiten, die mit Spuren Wasser sehr langsam, aber selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  vollständig, zu **2** + HX ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) reagieren.

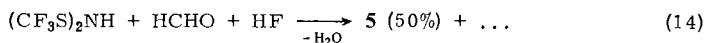
Mit  $\text{CF}_3\text{SNCO}^{(2)}$ , das mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern reagiert<sup>3)</sup>, setzt sich **1** zum erwarteten Carbaminsäureester **8a** um. Der Versuch, die systembedingten Verunreinigungen abzutrennen, gelingt nicht (Destillation) oder führt zur Zersetzung des ansonsten stabilen Produkts (GC, HPLC). Blockiert man die NH-Funktion, z. B. durch Sulfonylierung, so erhält man die stabile und gut zu reinigende Verbindung **8b**.



**6a** und **7** setzen sich mit  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgOC}(\text{O})\text{CF}_3$  und  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$  gemäß (11)–(13) um.



Einfacher wird **5** direkt aus  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ ,  $\text{HCHO}$  und wasserfreiem  $\text{HF}$  nach (14) synthetisiert.



Als Nebenprodukte treten beträchtliche Mengen **2**,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}[\text{CH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$  und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2[\text{N}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2]_n\text{N}(\text{SCF}_3)_2$  ( $n = 0, 1, 2$ ) auf, die für die Umsetzung von  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  mit Formaldehyd charakteristisch sind<sup>1)</sup>.

$\text{SbF}_5$  ist ein gebräuchliches Agens, mit dem gemäß  $\text{RF} + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{R}^+\text{SbF}_6^-$  in einigen Fällen Carbenium-Ionen erzeugt werden können<sup>4)</sup>. Mit  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2\text{F}$  (**5**) reagiert es zu einem instabilen Produkt, dessen NMR-Daten in Tab. 1 zusammen mit denen der Ausgangsverbindung und einigen verwandten Produkten wiedergegeben sind. Das Verschwinden der HF-Kopplung und die gravierenden Änderungen der  $\delta$ -Werte des Reaktionsproduktes erlauben eine Zuordnung als  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ .

Tab. 1. NMR-Daten ausgewählter Verbindungen vom Typ  $(CF_3)_2NCH_2X$ . Positives Vorzeichen entspricht Verschiebung zu tieferem Feld

X	$\delta(^1H)$	$\delta(^{13}C)$ ( $CF_3S$ )	$\delta(^{13}C)$ ( $CH_2X$ )	$^1J_{CH}$ [Hz]	$\delta(^{19}F)$ ( $CF_3S$ )	$\delta(^{19}F)$ (übriges F)	$^2J_{HF}$ [Hz]
F	5.53	129.7	106.4	171	-52.7	-159.7	53
Cl	5.45	129.7	79.0	170	-51.2	-	-
Br	5.52	129.0	68.8	172	-50.7	-	-
H	3.30	130.7	57.3	141	-52.6	-	-
F/SbF <sub>5</sub>	8.97	127.8	187.8	194	-43.2	-108.2	-

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von additiven Substituentenparametern – wie z. B. der Elektronegativität – werden schon seit langem diskutiert<sup>5)</sup>. In der Verbindungsreihe  $(CF_3)_2NCH_2X$  mit X = H, OH, F, Cl und Br zeigt die chemische Verschiebung des Methylenkohlenstoffatoms in guter Näherung ( $r = 0.990$ ) eine lineare Abhängigkeit von der Elektronegativität ( $EN$ ) nach *Pauling*<sup>6)</sup> des Substituenten X:

$$\delta(^{13}C) = 27.23 EN - 2.98$$

Für X = SCF<sub>3</sub> ( $\delta = 69.3$ ) läßt sich hieraus eine  $EN$  von 2.7 errechnen, die in guter Übereinstimmung mit dem wahrscheinlichsten Literaturwert<sup>7)</sup> steht. Aus  $\delta(^{13}C) = 97.3$  für  $(CF_3)_2NCH_2N(SCF_3)_2$  läßt sich eine überraschend hohe Elektronegativität für  $(CF_3)_2N$  von 3.7 bestimmen. Dieser hohe Wert spiegelt den elektronenziehenden Einfluß des  $(CF_3)_2N$ -Restes wider, der sich auch in der NH-Acidität von  $(CF_3)_2NH$  zeigt<sup>8)</sup>. Transformiert man die obengenannte Funktion um die  $EN$  des  $(CF_3)_2N$ -Restes, so erhält man:

$$\delta(^{13}C) = 27.23 (\Sigma EN) - 103.26$$

Diese Beziehung gilt für disubstituierte Methane  $CH_2XY$ , wobei  $\Sigma EN$  die Summe der Elektronegativität der Substituenten ist. In dieser Form konnte die Beziehung an folgenden Verbindungen verifiziert werden: X =  $(CF_3)_2N-$ , Y = H, OH, F, Cl, Br, SCF<sub>3</sub>, N(SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und N(H)SCF<sub>3</sub> ( $EN = 3.2$ ) bzw. X =  $CF_3SN(H)-$ , Y = H.

### Experimenteller Teil

IR- und Massenspektren sind wegen der Fülle der Daten hier nicht aufgelistet. Sie sind an anderer Stelle<sup>9)</sup> zugänglich oder können von den Autoren bezogen werden. – <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: 20proz. Lösungen in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> mit 2% TMS als Standard, Perkin-Elmer R 12 bzw. Bruker HX 60/5 NMR-Gerät. <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen werden, umgerechnet auf CCl<sub>3</sub>F als Standard, angegeben. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 NMR-Gerät, 30proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub>, auf TMS als Standard umgerechnet.

*N,N*-Bis(trifluormethylthio)-1-(trimethylsilyloxy)methanamin (**4a**), *N,N*-Bis(trifluormethylthio)-1-[(trimethylsilyloxy)methoxy]methanamin (**4b**), *N,N*-Bis(trifluormethylthio)-5-(trimethylsilyloxy)-

**2,4-dioxapentanamin (4c):** In einem sorgfältig ausgeheizten und mit Septum verschlossenen 25-ml-Kolben werden 2.47 g (10 mmol) **1** in 5 ml getrocknetem *n*-Pentan im Wasserbad auf 20°C thermostatisiert. 0.80 g (10.1 mmol) über KOH getrocknetes Pyridin und 1.08 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan werden gemischt und aus einer 5-ml-Spritze in 30 min zugegeben. Unter weiterem Rühren läßt man 30 min nachreagieren und wäscht dann die Lösung zweimal mit 5 ml Wasser. Die Pentanphase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und bei 0°C/100 Torr eingengt. Der Rückstand wird gaschromatographisch aufgetrennt (20% DC 550 auf Chromosorb P-NAW, *T* = 130°C).

**4a:** Ausb. 1.25 g (39%). – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub> δ = 0.27, CH<sub>2</sub> 5.05. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = – 52.4.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>NOS<sub>2</sub>Si (319.4) Ber. C 22.57 H 3.47 N 4.39 S 20.08  
Gef. C 22.61 H 3.55 N 4.47 S 20.12

**4b:** Ausb. 0.28 g (16%, bez. auf HCHO-Gehalt). – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub> δ = 0.25, CH<sub>2</sub> 4.99, CH<sub>2</sub> 5.03. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = – 52.2.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (349.4) Ber. C 24.07 H 3.75 N 4.01 S 18.35  
Gef. C 23.81 H 3.81 N 3.98 S 18.59

**4c:** Ausb. 70 mg (6%, bez. auf HCHO-Gehalt). – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub> δ = 0.18, CH<sub>2</sub> 4.81, CH<sub>2</sub> 4.94, CH<sub>2</sub> 4.96. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = – 52.5.

#### 1-Fluor-*N,N*-bis(trifluormethylthio)methanamin (5)

a) Aus (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NH: In einer 50-ml-Pulverflasche aus Polyethylen werden 10.85 g (50 mmol) (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NH in 10 ml *n*-Pentan, 5 ml 100proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>10</sup>, 1 ml (50 mmol) wasserfreies HF, 5.2 g (50 mmol) wasserfreies ZnF<sub>2</sub> und 1.5 g (50 mmol) Paraformaldehyd bei 0°C zusammengegeben und mit einem teflonbeschichteten Magnetrührstäbchen 4 h im Eisbad intensiv gerührt. Dann gießt man vorsichtig auf 20 ml zerstoßenes Eis, trennt die Phasen und trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Rohprodukt wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert und die bei 30°C/80 Torr erhaltene Substanz gaschromatographisch gereinigt (Bedingungen s. bei **4**, *T* = 100°C). In Gegenwart katalytischer Mengen Wasser wird Glas durch **5** unter Bildung von SiF<sub>4</sub> und **2** zersetzt, insbesondere bei erhöhter Temperatur. Ausb. 6.3 g (51%).

b) Aus **1** und SF<sub>4</sub>: In einem 25-ml-Zweihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit aufgesetztem Blasenähler (Kel-F-Öl), werden 2.47 g (10 mmol) **1** in 10 ml *n*-Pentan und 1.0 g (17 mmol) trockenes KF vorgelegt und mit einem Magnetrührer durchmischt. Während man langsam trockenes Argon durchleitet, wird der Kolben im Methanolbad (– 20°C) gekühlt. Dann leitet man anstelle des Argons 2.16 g (20 mmol) SF<sub>4</sub> langsam hindurch (1 Blase/s). Das Reaktionsgemisch wird nach weiteren 30 min auf ca. 5 ml zerstoßenes Eis gegeben und damit gut durchmengt. Die Pentanphase wird abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und direkt gaschromatographisch aufgetrennt (Bedingungen s. bei **4**, *T* = 110°C). Ausb. 0.2 g (8%). – <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>2</sub> δ = 5.53 (d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 53 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: CH<sub>2</sub> δ = 106.4 (d von t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 170.9, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 215.1 Hz); CF<sub>3</sub>S 129.7 (q von d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 314.4, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 5.2 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub>S δ = – 53.2 (d, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> = 5.4 Hz), CH<sub>2</sub>F – 159.6 (t von sept, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 53, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> = 5.4 Hz). – Dampfdruckkurve<sup>a)</sup> *A* = 4380, *B* = 18.56, Δ*H* = 8690 J/mol, Δ*S* = 99 Clausius, Sdp. 367 K/760 Torr.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>NS<sub>2</sub> (249.2) Ber. C 14.46 H 0.81 N 5.62 S 25.73  
Gef. C 14.56 H 0.71 N 6.02 S 26.38

**1-Chlor-*N,N*-bis(trifluormethylthio)methanamin (6a), 1-(Chlormethoxy)-*N,N*-bis(trifluormethylthio)methanamin (6b):** In einem 25-ml-Dreihalsspitzkolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr bis nahe auf den Boden, Rückflußkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr, Septum und Magnetrührer, wird durch 2.5 ml (29 mmol) PCl<sub>3</sub> trockener Stickstoff (1 – 2 Blasen je s) geleitet und mit einem Wasserbad (70°C) erwärmt. Nun werden mit einer Spritze 9.88 g (40 mmol) **1** so langsam zugegeben, daß weder das PCl<sub>3</sub> zu sieden beginnt, noch die Induktionsphase von der Zugabe von **1** bis

zur HCl-Entwicklung unter 10 s sinkt. Man läßt noch 30 min nachreagieren und kühlt dann mit einem Eisbad. Dann gibt man sehr vorsichtig 10 ml Wasser zu, so daß sich die phosphorige Säure löst, trennt die Phasen und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Rohprodukt wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonie fraktioniert.

**6a:** Ausb. 7.7 g (73%), Sdp.  $59.5^\circ\text{C}/82$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.46$  (s). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 79$  (t,  $^1J_{\text{CH}} = 170$  Hz),  $\text{CF}_3\text{S}$  129.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 315$  Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -51.2$  (s). – Dampfdruckkurve<sup>a)</sup>:  $A = 4923$ ,  $B = 19.21$ ,  $\Delta H = 40900$  J/mol,  $\Delta S = 105$  Clausius, Sdp. 391 K/760 Torr.

**6b:** Ausb. 0.17 g (1.4%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.16$  (s),  $\text{CH}_2$  5.60 (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -50.7$  (s).

*1-Brom-N,N-bis(trifluormethylthio)methanamin (7)*: 0.64 ml (6.67 mmol)  $\text{PBr}_3$ , 5 ml *n*-Pentan und 4.94 g (20 mmol) **1** werden bei  $20^\circ\text{C}$  analog zur Darstellung von **6a** umgesetzt. Vom Zusetzen des Wassers bis zum Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist sehr schnelles Arbeiten unumgänglich. Die Pentanphase wird vom Trockenmittel dekantiert und bei 15 Torr eingeeengt. Dann reduziert man den Druck für 1 min auf 10 und einige s auf 5 Torr. Das Produkt ist nun farblos und wird kurze Zeit über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $-80^\circ\text{C}$  gelagert. Ausb. 4.48 g (72%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.52$  (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -50.7$  (s).

*(Trifluormethylthio)carbamidsäure-[[bis(trifluormethylthio)amino]methylester] (8a)*: An einer Stockschen Vakuumapparatur werden 10 ml *n*-Hexan und 2.47 g (10 mmol) **1** sorgfältig entgast. Dann werden 1.43 g (10 mmol)  $\text{CF}_3\text{SNCO}^2$  15 min bei  $0^\circ\text{C}$ , anschließend bei  $-196^\circ\text{C}$  aufkondensiert, und der Kolben wird verschlossen. In 1 h läßt man erst auf  $-30^\circ\text{C}$  und dann auf  $20^\circ\text{C}$  auftauen. Eine leichte Trübung wird abfiltriert, die Lösung bei  $20^\circ\text{C}/5$  Torr eingeeengt und schließlich bei  $20^\circ\text{C}/0.001$  Torr 5 min entgast. Ausb. 3.7 g (95%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.62$  (s), NH 6.91 (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$   $\delta = -52.1$  (s),  $(\text{CF}_3\text{S})\text{NH}$   $-53.1$  (s).

$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$  (390.3) Ber. C 15.39 H 0.77 N 7.18 S 24.65  
Gef. C 15.97 H 0.90 N 7.00 S 24.18

*Bis(trifluormethylthio)carbamidsäure-[[bis(trifluormethylthio)amino]methylester] (8b)*: Wie vorstehend werden 3.90 g (10 mmol) **8a** in 10 ml *n*-Hexan entgast. Dann werden 170 Torr · 1 l (10 mmol) Trimethylamin aufkondensiert. Man läßt unter Rühren bei  $-60^\circ\text{C}$  homogenisieren und kondensiert dann 170 Torr · 1 l (10 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}^{11)}$  auf. Bei  $-40$  und  $+20^\circ\text{C}$  läßt man je 1 h reagieren und wäscht dann Trimethylammoniumchlorid mit 10 ml Wasser aus. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und gaschromatographisch gereinigt (Bedingungen s. **4**,  $T = 150^\circ\text{C}$ ). Ausb. 3.70 g (76%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.72$  (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -49.9$  (s),  $-50.3$ .

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$  (490.3) Ber. C 14.70 H 0.41 N 5.71 Gef. C 14.47 H 0.46 N 5.85

*Trifluoressigsäure-[[bis(trifluormethylthio)amino]methylester] (9)*: An einer Vakuumapparatur nach Stock heizt man in einem 50-ml-Kolben mit Teflonventil 4.42 g (20 mmol) sorgfältig getrocknetes Silbertrifluoracetat bei  $100^\circ\text{C}/0.001$  Torr aus. Darauf werden 2.66 g (10 mmol) **6a** kondensiert, und bei  $20^\circ\text{C}$  wird über Nacht im Dunklen stehengelassen. Bei 0.1 Torr wird in 15 min **9** abgezogen. Ausb. 3.26 g (95%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 5.83$  (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3\text{S}$   $\delta = -52.0$  (s),  $\text{CF}_3\text{CO}$   $-75.0$  (s).

*N,N,1-Tris(trifluormethylthio)methanamin (10)*: 6.04 g (15 mmol)  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2^{12)}$  und 3.1 g (10 mmol) **7** in 10 ml Ether werden über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  belassen. Dann werden die flüchtigen Bestandteile bei  $20^\circ\text{C}/1$  Torr abgezogen und mittels GC getrennt (Bedingungen s. **4**,  $T =$

<sup>a)</sup>  $\ln(p/760 \text{ Torr}) = -A/T + B$ .

120 °C). Ausb. 2.48 g (75%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta$  = 5.22 (s). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3\text{SC}$   $\delta$  = –40.4 (nicht aufgelöstes m),  $\text{CF}_3\text{SN}$  –50.9 (q,  $^7J_{\text{FF}}$  = 1 Hz).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_9\text{NS}_3$  (331.3) Ber. C 14.50 H 0.61 N 4.23 Gef. C 14.70 H 0.60 N 4.40

*Umsetzung von 5 mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$* : In ein 5-mm-NMR-Röhrchen werden ca. 250 mg  $\text{SbF}_5$ , ca. 1 g  $\text{SO}_2$  und 100 mg  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2\text{F}$  (5) in dieser Reihenfolge einkondensiert und das Röhrchen abgeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln wird homogenisiert. Ein sofort aufgenommenes  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt ein schwaches Signal (Zersetzung) bei –41.7 ppm, ein starkes Signal bei –43.2 ppm und ein breites Signal bei –108.2 ppm ( $\omega^{1/2}$  ca. 400 Hz). Signale der Ausgangsverbindung  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2\text{F}$  sind nicht mehr zu beobachten ( $T$  = 20 °C). Die Messung wird mit externem Ringstandard  $\text{C}_6\text{F}_6$  in einem 10-mm-Röhrchen durchgeführt. Ein anschließend aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 35 °C zeigt bereits vermehrt Zersetzung. Das Hauptsignal liegt bei 8.97 ppm; ein weiteres Signal bei 8.75 ppm. Zur Aufnahme eines  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums werden 0.6 g  $\text{SbF}_5$ , 2 g  $\text{SO}_2$  und 250 mg  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2\text{F}$  in ein 7-mm-Glasrohr einkondensiert und abgeschmolzen. Das Glasrohr wird in ein 10-mm-NMR-Röhrchen gestellt und mit externem Ringstandard  $\text{CDCl}_3$  in einem Bruker WM 250-Spektrometer bei 25 °C gemessen\*). Bei tieferen Temperaturen tritt zunehmend Entmischung auf. Ein rasch aufgenommenes Übersichtsspektrum zeigt nur die mittleren Signale des Quartetts der  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppen und ein Singulett ( $^1\text{H}$  entkoppelt) bei 189 ppm. Ein nicht entkoppeltes Spektrum zeigt als Hauptsignale ein Quartett bei 127.8 ppm ( $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppen) mit einer Kopplungskonstanten von 313.3 Hz und ein Triplett bei 187.8 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 194 Hz. Mit zunehmender Meßzeit werden die Signale von Zersetzungsprodukten intensiver. Zusammenfassend muß dem Hauptprodukt folgendes NMR-Spektrum zugeordnet werden:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 8.97 (s). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 127.8 (q,  $\text{SCF}_3$ ,  $J_{\text{CF}}$  = 313.3 Hz), 187.8 (t,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CH}}$  = 194 Hz). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = –43.2 (s,  $\text{SCF}_3$ ), –108.2 (br,  $\text{SbF}_5/\text{SbF}_6^-$ ,  $b_{0,5}$  ca. 400 Hz).

\*) Für die Aufnahme der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem Bruker WM 250-Spektrometer danken wir Herrn Dr. Gombler vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum.

1) XI. Mitteil.: H. E. Borowski und A. Haas, Chem. Ber. **115**, 523 (1982), vorstehend.

2) H. J. Emeléus und A. Haas, J. Chem. Soc. **1963**, 1272.

3) A. Haas, Chem. Ber. **97**, 2189 (1964).

4) G. A. Olah und J. A. Olah, in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Bd. 2, Kap. 17, Wiley-Interscience, New York 1970.

5) T. Pekk und E. Lippmaa, Org. Magn. Reson. **3**, 679 (1971).

6) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3570 (1932).

7) 7a) J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **26**, 426 (1957). – 7b) J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum und J. Godensen, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5185 (1954). – 7c) A. Blaschette, A. Haas und W. Klug, Monatsh. Chem. **101/4**, 1089 (1970).

8) A. Haas und R. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 3161 (1972).

9) H. E. Borowski, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980.

10) J. E. Kunzler, Anal. Chem. **25**, 93 (1953).

11) C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).

12) E. M. Man, D. D. Coffman und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3575 (1959).

[197/81]