

## Zur Chemie des (Trifluormethyl)sulfinylamins, $\text{CF}_3\text{NSO}$ , und verwandter Verbindungen

Walter Leidinger und Wolfgang Sundermeyer\*

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

Eingegangen am 29. Dezember 1981

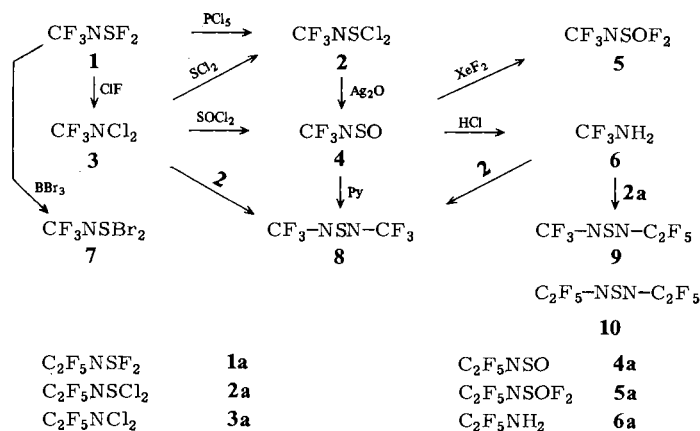
$\text{CF}_3\text{NSF}_2$  (**1**) reagiert mit  $\text{PCl}_5$  zu  $\text{CF}_3\text{NSCl}_2$  (**2**) und dieses in bekannter Weise mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zur Titelverbindung  $\text{CF}_3\text{NSO}$  (**4**). **4** bildet sich auch aus  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  (**3**) und  $\text{SOCl}_2$ . Es reagiert mit  $\text{XeF}_2$  zu  $\text{CF}_3\text{NSOF}_2$  (**5**) und mit  $\text{HCl}$  zu  $\text{CF}_3\text{NH}_2$  (**6**). Alle Reaktionen wurden auch mit den entsprechenden  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Verbindungen (**1a–6a**) durchgeführt. Das Hydrochlorid von **6a** zersetzt sich über  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  (**11**) zu  $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{N}=\text{CFCF}_3$  (**13**), wogegen **6a**  $\text{CF}_3\text{CN}$  (**14**) ergibt.  $\text{CF}_3-\text{NSN}-\text{CF}_3$  (**8**) läßt sich direkt aus **4** oder aus **2** und **3** bzw. **2** und **6** erhalten.  $\text{CF}_3-\text{NSN}-\text{C}_2\text{F}_5$  (**9**) bzw.  $\text{C}_2\text{F}_5-\text{NSN}-\text{C}_2\text{F}_5$  (**10**) bilden sich bei der Reaktion von **2a** mit **6**. **1** reagiert mit  $\text{BBr}_3$  zu (Trifluormethyl)imidoschwefeldibromid (**7**).

### On the Chemistry of (Trifluoromethyl)sulfinylamine, $\text{CF}_3\text{NSO}$ , and Related Compounds

$\text{CF}_3\text{NSF}_2$  (**1**) reacts with  $\text{PCl}_5$  to yield  $\text{CF}_3\text{NSCl}_2$  (**2**) which is converted to the title compound **4** with  $\text{Ag}_2\text{O}$  as is well known. **4** can also be obtained from  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  (**3**) and  $\text{SOCl}_2$ , and it reacts with  $\text{XeF}_2$  to form  $\text{CF}_3\text{NSOF}_2$  (**5**) and with  $\text{HCl}$  to yield  $\text{CF}_3\text{NH}_2$  (**6**). All reactions were also carried out with the corresponding  $\text{C}_2\text{F}_5$  compounds (**1a–6a**). The hydrochloride of **6a** decomposes via  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  (**11**) yielding  $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{N}=\text{CFCF}_3$  (**13**) in contrast to **6a**, which forms  $\text{CF}_3\text{CN}$  (**14**).  $\text{CF}_3-\text{NSN}-\text{CF}_3$  (**8**) can be obtained directly from **4** or from **2** and **3** or **2** and **6**, respectively.  $\text{CF}_3-\text{NSN}-\text{C}_2\text{F}_5$  (**9**) and  $\text{C}_2\text{F}_5-\text{NSN}-\text{C}_2\text{F}_5$  (**10**) are formed in the reaction of **2a** with **6**. **1** reacts with  $\text{BBr}_3$  to form (trifluoromethyl)imidodisulfur dibromide (**7**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der NSO-Gruppe, z. B. bei Fluorierungen, zeigten sich – im Gegensatz zu organischen<sup>1)</sup> und anorganischen Sulfinylaminen wie  $\text{FNSO}$ <sup>2)</sup> – die (Perfluoralkyl)sulfinylamine als besonders geeignet. Wir setzten (Trifluormethyl)imidoschwefeldifluorid (**1**)<sup>3)</sup> abweichend von Lit.<sup>4)</sup> nicht mit  $\text{AlCl}_3$ , sondern analog Lit.<sup>5)</sup> mit  $\text{PCl}_5$  um. Dabei konnte die Ausbeute an (Trifluormethyl)imidoschwefeldichlorid (**2**)<sup>4)</sup> auf 72% gesteigert werden. **2** entsteht fast quantitativ auch bei der Reaktion von (Trifluormethyl)dichloramin (**3**)<sup>6,7)</sup> mit Schwefeldichlorid. Schließlich konnte (Trifluormethyl)sulfinylamin (**4**)<sup>4)</sup> präparativ durch Reaktion von **2** mit Silberoxid in Perfluormethyldecalin bei  $<0^\circ\text{C}$  mit 77% Ausbeute erhalten werden. Die Bildung von **4** beobachteten wir auch bei der Reaktion von **3** mit Thionylchlorid.

Auch bei der UV-Belichtung einer Lösung von Bis(trifluormethyl)quecksilber<sup>8)</sup> und  $\text{CINSO}$ <sup>2)</sup> in Methylenechlorid konnten wir die Bildung von **4** beobachten, während bei Belichtung von Trifluormethyljodid mit  $\text{INSO}$ <sup>9)</sup> in Methylenechlorid nur Iod und Hexafluorethan nachgewiesen wurden. Die Reaktion von **1** mit Spuren Wasser auf Aluminiumoxid führte nur zu  $\text{CF}_3\text{NCO}$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{COF}_2$ .



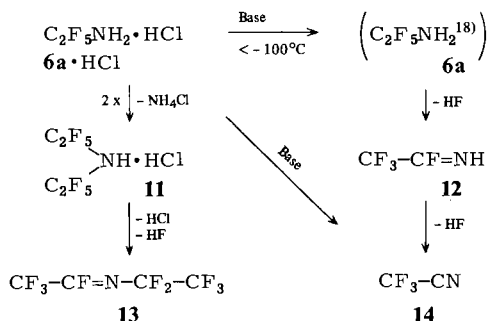
In analoger Weise konnte aus der entsprechenden Pentafluorethylverbindung **1a** durch Reaktion mit Bortrichlorid mit 65% Ausbeute (Pentafluorethyl)imidoschwefelchlorid (**2a**)<sup>4)</sup> und daraus (Pentafluorethyl)sulfinylamin (**4a**)<sup>4)</sup> dargestellt werden.

### Fluorierungen

Obleich (Trifluormethyl)imidoschwefeloxiddifluorid (**5**)<sup>10)</sup> in seinen spektroskopischen Daten bekannt war und auch durch Oxidation von **1** mit  $\text{OF}_2$ <sup>11)</sup>, aus  $\text{CF}_3\text{NCO}$  und  $\text{OSF}_4$ <sup>12)</sup> sowie aus  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  und  $\text{CBr}_4$ <sup>13)</sup> erhalten wurde, fehlte bislang ein präparativ günstiger Zugang. Neben der Reaktion von  $\text{FCN}$  mit  $\text{OSF}_4$ <sup>14)</sup> fanden wir diesen nun in der Fluorierung von **4** mit  $\text{XeF}_2$  (Ausb. 54%). Ebenso entsteht die entsprechende  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Verbindung **5a** aus **4a** mit  $\text{XeF}_2$  (50% Ausb.). Als Nebenprodukte wurden  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2=\text{NCF}_3$  bzw. die homologe  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Verbindung identifiziert. Damit konnte gezeigt werden, daß  $\text{S}^{\text{IV}}$  durch  $\text{XeF}_2$  zu  $\text{S}^{\text{VI}}$  oxidiert wird.  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$  reagiert mit  $\text{XeF}_2$  nur zu polymeren Produkten.

### Perfluoralkylamine

Aus **4** und Chlorwasserstoff gelang eine weitere Synthese von Trifluormethylaminhydrochlorid, aus dem das freie Trifluormethylamin (**6**) mit Basen freigesetzt werden kann (vgl. hierzu Lit.<sup>12,15)</sup>). Ebenso konnten wir auf zwei verschiedenen Wegen Pentafluorethylaminhydrochlorid (**6a** ·  $\text{HCl}$ ) darstellen, nämlich durch Reaktion von **3a** bzw. von **4a** mit Chlorwasserstoff. Das freie Amin **6a** ließ sich jedoch mit Basen nicht erhalten. Selbst bei Temperaturen unter  $-100^\circ\text{C}$  findet gleichzeitig  $\text{HF}$ -Abspaltung statt, und als Endprodukt tritt Trifluoracetonitril (**14**) auf. Auch im Gaszustand ist das Hydrochlorid von **6a** weniger stabil als das von **6**. In der IR-Küvette verschwinden nach wenigen Minuten die  $\text{NH}_2$ -Banden zugunsten zweier neuer Banden bei  $3455$  ( $\nu\text{NH}$ ) und  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Dabei konnte  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  (**11**)<sup>16)</sup> identifiziert werden, das nach weiteren 20 Minuten zu Perfluor-3-aza-2-penten (**13**)<sup>17)</sup> zerfiel. Anders als die Zersetzung des Hydrochlorids verläuft diejenige des freienamins **6a**, welches kürzlich aus **3a** und Trimethylsilan erhalten wurde<sup>18)</sup> und über 1,2,2,2-Tetrafluorethanimin (**12**) ( $\nu\text{NH}$   $3325$ ,  $\nu\text{CN}$   $1680\text{ cm}^{-1}$ ) ähnlich wie bei unseren Versuchen zur Freisetzung von **6a** weiter zu Trifluoracetonitril (**14**) reagiert.



## Schwefeldiimide

Im Gegensatz zu den stabileren (Perfluoraryl)schwefeldiimiden sind bis heute nur wenige (Perfluoralkyl)schwefeldiimide mit Fluoratomen in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff, z. B. aus Zersetzungs-<sup>19)</sup> oder Umlagerungsreaktionen<sup>20)</sup>, bekannt. Ein Grund hierfür ist – wie oben beschrieben – die Instabilität der entsprechenden Perfluoralkylamine als Ausgangsmaterial. In den Verbindungen **2**, **3**, **4** und **6** standen uns nun erfolgversprechende Synthesebausteine für Versuche zur Darstellung des kleinsten Bis(perfluoralkyl)schwefeldiimids,  $\text{CF}_3\text{-NSN-CF}_3$  (**8**), zur Verfügung.

Sowohl bei der UV-Bestrahlung von **4** als auch bei dessen Reaktion in Gegenwart von Pyridin ( $2\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{8} + \text{SO}_2$ ) konnten wir massenspektrometrisch und spektroskopisch die Bildung von **8** beobachten. Läßt man **2** mit **3** in Frigen 113 am Licht reagieren, so beobachtet man Chlorentwicklung und erhält ca. 15% **8** (gaschromatographisch bestimmt). Als besonders günstig erwies sich schließlich die Reaktion von sehr reinem (triethylaminfreiem) **6** mit **2** bei  $-110^\circ\text{C}$  in  $\text{CF}_3\text{Cl}$  als Lösungsmittel. Mit 35% Ausbeute wurde **8** als gaschromatographisch gereinigte, farblose Flüssigkeit erhalten.

Setzt man **6** unter gleichen Bedingungen mit (Pentafluorethyl)imidoschwefeldichlorid (**2a**) um, so erhält man zwar das erwartete (Pentafluorethyl)(trifluormethyl)schwefeldiimid (**9**), doch tritt als Hauptprodukt Bis(pentafluorethyl)schwefeldiimid (**10**) auf. Dies kann nur so erklärt werden, daß der entstehende Chlorwasserstoff **9** zu **2** und **6a** spaltet und letzteres mit **2a** zu **10** reagiert. Denkbar ist aber auch eine Symmetrisierung<sup>21)</sup> unter den Versuchsbedingungen. Unerwartet gelang so die Synthese von **10**, obgleich das entsprechende freie Amin **6a** wegen seiner Instabilität nicht zur Verfügung stand. Die Schwefeldiimide **8**, **9** und **10** sind farblose, leicht hydrolysierbare Flüssigkeiten.

## Imidoschwefeldibromid

Mit Ausnahme eines nur durch IR-Spektrum in Benzol erwähnten Imidoschwefeldibromids  $\text{PhSO}_2\text{NSBr}_2$ <sup>22)</sup> gibt es unseres Wissens keine Vertreter dieser Substanzklasse. Läßt man **1** in Frigen 114 mit Bortribromid reagieren, so erhält man (Trifluormethyl)imidoschwefeldibromid (**7**) als gelbe Flüssigkeit, die wir durch IR-, NMR- und Massenspektrum identifizieren konnten, die jedoch bei Raumtemperatur  $\text{S}_2\text{Br}_2$  und Brom abspaltet. In seiner Stabilität ist **7** mit dem ähnlich gebauten  $\text{OSBr}_2$  zu vergleichen. Erwärmen von **7** ergibt eine Flüssigkeit mit dem Sdp.  $56^\circ\text{C}/10$  Torr, in der als Hauptkomponente  $(\text{CF}_3\text{NS})_4$  enthalten ist.

W. L. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein langjähriges Stipendium. – Herrn Dr. R. Geist ist für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chemiker R. Schork für die NMR-Spektren zu danken. – Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten großzügigerweise Sachmittel, die *BASF AG*, die *Hoechst AG* und die *Kali-Chemie AG* Chemikalien zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: C-60 HL, Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd., externer Standard CFC<sub>3</sub>. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT. – Gaschromatograph: Perkin-Elmer F 20 H.

(Trifluormethyl)imidoschwefeldifluorid (**1**) und (Pentafluorethyl)imidoschwefeldifluorid (**1a**) wurden nach Lit.<sup>3)</sup> erhalten. Reinigung erfolgte durch Tieftemperaturdestillation und anschließendes Ausschütteln mit Quecksilber in einem Edelstahlbehälter bei Raumtemp.

### (Trifluormethyl)imidoschwefeldichlorid (**2**)

a) Aus **1**<sup>3)</sup> und Phosphorpentachlorid analog Lit.<sup>5)</sup>: In einem 300-ml-V4A-Autoklaven werden 30 g PCl<sub>5</sub> (0.145 mol) vorgelegt. 23 g **1** (0.15 mol) werden einkondensiert. Man läßt langsam auftauen, heizt innerhalb 3 h auf 120 °C und läßt bei dieser Temp. 2 h reagieren. Die Produkte werden i. Vak. in einen 100-ml-Kolben umkondensiert und bei Normaldruck über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 89 – 90 °C/760 Torr, Ausb. 20.2 g (72%) als leicht gelbe Flüssigkeit.

b) 1.2 g **3**<sup>6,7)</sup> (7.8 mmol) und 0.80 g Dichlorsulfan (7.8 mmol) werden in einer abgeschmolzenen Glasampulle 24 h auf 110 °C erwärmt. Die anschließende Destillation ergibt 1.4 g (96%) **2**.

(Pentafluorethyl)imidoschwefeldichlorid (**2a**): 10 g **1a** (49 mmol), 5.7 g Bortrichlorid (49 mmol) und 21 g Frigen 113 werden in einen 50-ml-V4A-Autoklaven kondensiert und innerhalb 12 h auf Raumtemp. gebracht. Die Destillation über eine 15-cm-Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) ergibt 7.5 g (65%) einer gelben Flüssigkeit. Sdp. 104 °C/760 Torr.

(Trifluormethyl)dichloramin (**3**) und (Pentafluorethyl)dichloramin (**3a**) wurden nach Lit.<sup>7)</sup> erhalten. Zur Reinigung der Dichloramine wurde mit PCl<sub>5</sub> bei –40 °C und anschließend mit Quecksilber bei Raumtemp. ausgeschüttelt.

(Trifluormethyl)sulfinylamin (**4**)<sup>23)</sup> und (Pentafluorethyl)sulfinylamin (**4a**)<sup>23)</sup> wurden nach Lit.<sup>4)</sup> erhalten. Als günstiger erwies sich dabei die Benutzung von Perfluormethyldecalin an Stelle von Nitrobenzol als Lösungsmittel und eine genauere Temperaturkontrolle (<0 °C).

(Trifluormethyl)imidoschwefeloxiddifluorid (**5**) und (Pentafluorethyl)imidoschwefeloxiddifluorid (**5a**): 0.50 g **4** bzw. **4a** werden mit 1.0 g Xenondifluorid in 1 ml Perfluormethyldecalin in einem 50-ml-V4A-Fingerautoklaven versetzt. Man läßt 8 h bei Raumtemp. rühren. Das entstandene Gas wird mehrmals durch ein Fallensystem von –100 °C/–196 °C geleitet. Die Falle bei –100 °C enthält die Verbindung **5** bzw. **5a** neben kleinen Mengen von CF<sub>3</sub>N=SF<sub>2</sub>=NCF<sub>3</sub> bzw. C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>N=SF<sub>2</sub>=NC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. Ausb. 0.35 g (54%) **5** und 0.30 g (50%) **5a**, die anhand von IR-, <sup>19</sup>F-NMR- und Massenspektren identifiziert werden<sup>10,11)</sup>.

Trifluormethylamin (**6**): 0.50 g **4** (3.8 mmol) werden mit 0.40 g HCl (11 mmol) i. Hochvak. in eine Glasfalle kondensiert. Man läßt langsam auftauen. Bei –20 °C entsteht ein Feststoff, der auf –30 °C gekühlt wird. Aus diesem wird im statischen Vakuum SOCl<sub>2</sub> in eine auf –196 °C gekühlte Falle kondensiert. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der einen hohen Dampfdruck besitzt. IR- und massenspektroskopische Analysen ergeben CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> · HCl. Das freie Amin entsteht

beim Zugeben von Triethylamin. **6** wird durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-, IR- und Massenspektren belegt<sup>15</sup>). Ausb. 0.28 g (87%).

*Pentafluorethylamin-hydrochlorid (6a · HCl)*

a) 1.3 g **4a** (7.0 mmol) und 0.76 g HCl (21 mmol) werden in eine Glasfalle kondensiert. Man läßt bis  $-40^\circ\text{C}$  auftauen und kondensiert im Vakuum in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle um. Zurück bleiben 0.70 g (57%) eines farblosen Feststoffes.

b) 2.0 g **3a** (10 mmol) werden mit 1.3 g HCl (36 mmol) in einer Falle versetzt und wie bei a) behandelt. Es bleiben 1.4 g (83%) eines farblosen Feststoffes zurück. – IR (Gas):  $\nu_{\text{as}} \text{NH}$  3475 m,  $\nu_{\text{sym}} \text{NH}$  3390 m,  $\delta_{\text{NH}}$  1615 m,  $\nu_{\text{CN}}$  1300 m,  $\nu_{\text{CF}}$  1220 vs, sh,  $\nu_{\text{CF}}$  1075 s, 1000 m, 735 w, 640 w,  $485 \text{ cm}^{-1}$  w. – Die in Lit.<sup>18)</sup> aufgeführten starken Banden bei 900 und  $845 \text{ cm}^{-1}$  konnten wir nicht beobachten. – MS (70 eV):  $m/e = 119$  (1%), 116 (11) ( $\text{M} - \text{F}$ )<sup>+</sup>, 96 (15), 69 (34), 66 (100), 50 (5), 46 (26), 36 (74). – Es werden metastabile Peaks bei  $m/e = 79.2$  und 32 gefunden, die zu den Übergängen 116 → 96 bzw. 66 → 46 gehören.

*Zersetzung von 6a · HCl:* Der Versuch, das freie Amin **6a** aus seinem Hydrochlorid mit Hilfe einer Base zu isolieren, gelang nicht. Auch bei tiefen Temperaturen konnte nur  $\text{CF}_3\text{CN}$  (**14**) nachgewiesen werden. Beim Stehenlassen des gasförmigen Hydrochlorids bildete sich, im Gegensatz zu Lit.<sup>18)</sup>, nach 3 min  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  (**11**) und nicht  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{NH}$  (**12**). Nach 20 min konnte nur  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{NCF}_2\text{CF}_3$  (**13**) gefunden werden. Diese Verbindungen wurden IR- sowie massenspektrometrisch gesichert<sup>16,17)</sup>.

**11:** IR (Gas):  $\nu_{\text{NH}}$  3455 m,  $\delta_{\text{NH}}$  1530 m,  $\nu_{\text{CN}}$  1345 m,  $\nu_{\text{CF}}$  1245 vs,  $\nu_{\text{CF}}$  1230 vs, sh, 1175 s, 1115 s, 1075 s, 850 w, 825 w, 735 m, 705 m, 530 w,  $485 \text{ cm}^{-1}$  w. – MS (70 eV):  $m/e = 289$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 234 (4), 218 (4), 214 (8), 184 (16), 164 (48), 134 (6), 119 (100), 114 (36), 100 (6), 96 (4), 81 (12), 72 (8), 69 (84), 50 (8), 36 (36). Die metastabilen Peaks bei  $m/e = 146.1$ , 96.2, 79.3, 66.2 und 40.5 entsprechen den Übergängen: 184 → 164, 134 → 114, 164 → 114, 214 → 119 und 119 → 69.

*Bis(trifluormethyl)schwefeldiimid (8)*

a) 1.0 g **2** (5.4 mmol) wird mit 0.83 g **3** (5.4 mmol) in 3 g Frigen 113 in eine Ampulle eingeschmolzen und 3 d dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Gasprodukte können nach einer Vortrennung durch „trap to trap“-Destillation gaschromatographisch über eine Säule aus 30% Fluorsilikonöl FS 1265 auf Chromosorb P-AW 80–100 mesh bei  $90^\circ\text{C}$  getrennt werden (Ausb. ca. 15%).

b) 1.5 g  $\text{CF}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (12 mmol) werden mit 1.2 g Triethylamin (12 mmol) umgesetzt. Das entstandene freie Amin **6** kondensiert man über ein Vakuumssystem in eine mit 0.75 g **2** (4.0 mmol) und 3 g  $\text{CF}_3\text{Cl}$  als Lösungsmittel gefüllte Falle. Man läßt bei  $-110^\circ\text{C}$  reagieren, erwärmt danach bis  $-40^\circ\text{C}$  und pumpt das  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird unter Argon auf Raumtemp. und Normaldruck gebracht. Rohausb. 0.40 g. Nach gaschromatographischer Trennung wie bei a) Ausb. 35% farblose Flüssigkeit. – IR (Gas): 1270 vs, 1215 m, 1130 vs, 1065 w, 845 w,  $715 \text{ cm}^{-1}$  w. – RA (flüss.): 1275 m (p), 1080 w (dp), 1065 s (p), 845 m (p), 715 vw (dp), 365 w (p), 215 sh (dp), 180 m (dp), 115 w (dp). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 54.6$  (s,  $\text{CF}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 198$  (23%,  $\text{M}^+$ ), 179 (16), 129 (14), 115 (23), 110 (4), 96 (3), 69 (100), 50 (3), 46 (75). Die metastabilen Peaks bei  $m/e = 83.8$ , 61, 41.8, 37, 27, 26, 24 und 22 entsprechen den Übergängen 198 → 129, 198 → 110, 115 → 69, 110 → 64, 179 → 69, 96 → 50, 198 → 69 und 96 → 46.

*(Pentafluorethyl)(trifluormethyl)schwefeldiimid (9) und Bis(pentafluorethyl)schwefeldiimid (10):* Man verfährt wie bei **8**, Methode b). Eingesetzt werden 1.0 g **2a** (4.0 mmol) in 3 g  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

**9:** IR (Gas): 1210 vs, 1110 s, 1030 m,  $760 \text{ cm}^{-1}$  m. –  $^{19}\text{F}$ -NMR: drei Singulets im Verhältnis 3:3:2 bei  $\delta = 56$  ( $\text{CF}_3$ ) und 88.7 bzw. 94.5 ( $\text{C}_2\text{F}_5$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 248$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 229 (17), 210 (1), 179 (100), 165 (3), 160 (6), 141 (2), 119 (5), 115 (26), 114 (9), 96 (15), 69 (63), 46 (39).

Die metastabilen Peaks bei  $m/e = 129, 74, 58, 40$  und  $26$  entsprechen den Übergängen  $248 \rightarrow 179, 179 \rightarrow 115, 229 \rightarrow 115, 119 \rightarrow 69$  und  $96 \rightarrow 50$ .

**10:** IR (Gas): 1290 w, 1275 w, 1245 vs, 1190 m, 1170 m, 1135 m, 1105 m, 1035 s, 1010 sh, 750 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR: zwei Singulets im Verhältnis 3:2 bei 88.8 bzw. 94.4 ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 279$  (6%, (M – F)<sup>+</sup>), 229 (59), 210 (2), 179 (6), 165 (8), 160 (15), 146 (22), 141 (3), 119 (16), 115 (4), 114 (14), 96 (52), 69 (100), 50 (9), 46 (80). Die metastabilen Peaks bei  $m/e = 128, 82, 63, 58, 40, 23$  und  $22$  entsprechen den Übergängen  $210 \rightarrow 164, 160 \rightarrow 114, 146 \rightarrow 96, 229 \rightarrow 115, 119 \rightarrow 69, 210 \rightarrow 69$  und  $96 \rightarrow 46$ .

(Trifluormethyl)imidoschwefeldibromid (7): 4.5 g Bortribromid (18 mmol) werden in einen Fingerautoklaven mit 20 ml Frigen 114 und 1.8 g **1** (12 mmol) kondensiert. Unter Rühren läßt man innerhalb von 2 d auf Raumtemp. auftauen. Man überführt das Lösungsmittel bei dieser Temp. in eine auf –196 °C gekühlte Falle und destilliert die restliche Flüssigkeit i. Vak. Es entstehen zwei Fraktionen mit den Siedepunkten 38 °C/13 Torr und 56 °C/10 Torr. Die erste Fraktion, eine gelbe Flüssigkeit, kann IR-, <sup>19</sup>F-NMR- und massenspektroskopisch als **7** identifiziert werden. – IR (Film): 1270 vs, breit, 1180 vs, breit, 1115 s, 800 s, 655 s, 620 s, 550 s, 460 m, 440 m, 335 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = 57.3$  (s). – MS (70 eV):  $m/e = 194$  (100%, (M – Br)<sup>+</sup>), 175 (8), 115 (61), 96 (8), 79 (11), 69 (23), 64 (6), 46 (41). – Die Spektren (MS, <sup>19</sup>F-NMR, IR) der zweiten Fraktion zeigen als Hauptverbindung (CF<sub>3</sub>NS)<sub>4</sub>.

- 1) G. Kresze und W. Wucherpennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).
- 2) W. Verbeek und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **81**, 331 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 376 (1969).
- 3) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhard, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 551 (1960).
- 4) M. Lustig, *Inorg. Chem.* **5**, 1317 (1966).
- 5) H. W. Roesky und R. Mews, *Angew. Chem.* **80**, 235 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 217 (1968).
- 6) J. B. Hynes, B. C. Bishop und L. A. Bigelow, *Inorg. Chem.* **6**, 417 (1967).
- 7) R. A. de Marco und J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1**, 269 (1971/2); *Chem. Commun.* **1971**, 788.
- 8) I. L. Knunyants, Ya. F. Komissarov, B. L. Dyatkin und L. T. Lantseva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **4**, 943 (1973) [*Chem. Abstr.* **79**, 42635 (1975)].
- 9) K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Naturwissenschaften* **56**, 281 (1969).
- 10) M. Lustig und J. K. Ruff, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 531 (1967).
- 11) I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* **7**, 55 (1976).
- 12) W. Lutz und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **112**, 2158 (1979).
- 13) K. Horn, H. Schachner und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **112**, 1189 (1979).
- 14) H. Schachner und W. Sundermeyer, *J. Fluorine Chem.* **18**, 259 (1981).
- 15) G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **89**, 754 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 707 (1977).
- 16) K. E. Petermann und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **14**, 1223 (1975).
- 17) J. B. Hynes, B. C. Bishop, P. Bandyopadhyay und L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 83 (1963).
- 18) R. C. Kumar und J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4958 (1980).
- 19) R. F. Swindell und J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5713 (1972); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1272.
- 20) T. Abe und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **19**, 3063 (1980).
- 21) I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.* **108**, 2329 (1975).
- 22) G. S. Borovikova, E. S. Levchenko und E. I. Borovik, *Zh. Org. Khim.* **15**, 2485 (1979) [*Chem. Abstr.* **92**, 163668 n (1980)].
- 23) Chemical-Abstracts-Namen: (Trifluormethyl)- bzw. (Pentafluorethyl)thionylimid.

[455/81]