

## Aminoschwefeldifluorid-Salze

Hartmut Henle und Rüdiger Mews\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 8. Januar 1982

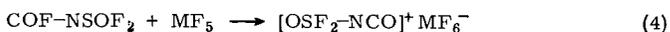
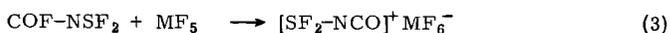
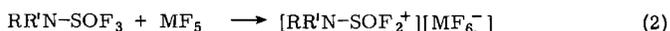
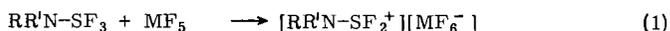
Schwefeldifluoridimide  $R_fNSF_2$  (**5a–f**,  $R_f = CF_3, C_2F_5, i-C_3F_7, C_6F_5, FSO_2, SF_5$ ) werden in flüssigem  $SO_2$  mit Alkoxysulfinyl-Salzen  $ROSO^+MF_6^-$  zu den entsprechenden Aminoschwefeldifluorid-hexafluoroantimonaten bzw. -arsenaten  $R_fRNSF_2^+MF_6^-$  (**6a–h**) alkyliert. Aminosulfinyl-Derivate  $R_fRNSO^+MF_6^-$  (**8a–c**) lassen sich auf analogem Wege aus  $R_fNSO$  oder durch Fluorid-Ionen-Abstraktion aus  $R_fRNSOF$  darstellen.

### Aminosulfur Difluoride Salts

Sulfur difluoride imides  $R_fNSF_2$  (**5a–f**,  $R_f = CF_3, C_2F_5, i-C_3F_7, C_6F_5, FSO_2, SF_5$ ) are alkylated in liquid  $SO_2$  with alkoxy sulfinyl salts  $ROSO^+MF_6^-$  to give aminosulfur difluoride hexafluoroantimonates or -arsenates  $R_fRNSF_2^+MF_6^-$  (**6a–h**). Aminosulfinyl derivatives  $R_fRNSO^+MF_6^-$  (**8a–c**) are prepared by the same route or by fluoride-ion abstraction from  $R_fRNSOF$ .

Kationen des Schwefels(IV) bzw. -(VI) sind isoelektronisch zu den entsprechenden neutralen Phosphor(III)- bzw. -(V)-Verbindungen; die Stereochemie der beiden Verbindungsklassen ist sehr ähnlich<sup>1)</sup>. Dynamische Effekte scheinen bei den Schwefelkationen bei erheblich höheren Temperaturen zu beginnen als in den analogen neutralen Phosphor-Systemen. Die Schwefelspezies sind als Modellsubstanzen der entsprechenden Phosphorverbindungen anzusehen<sup>2,3)</sup>.

Die Darstellung fluorhaltiger SN-Kationen kann durch Fluorid-Abstraktion aus Aminoschwefeldifluoriden erfolgen<sup>2–4)</sup>, z. B.:



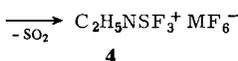
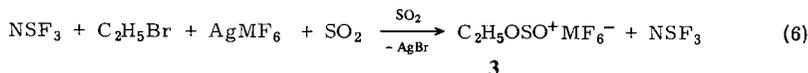
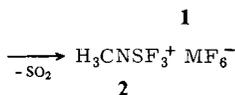
Als weitere Methode ist die  $F^-$ -Abspaltung aus einer  $\alpha$ -Position zur SN-Gruppierung möglich; aus Fluorformylverbindungen lassen sich nach (3) bzw. (4) die Isocyanat-Derivate des Schwefeldifluorid-<sup>5)</sup> bzw. -oxidtrifluorid-Kations<sup>6)</sup> darstellen. Die Substitution einzelner Fluorliganden im  $SF_3^+$ -Kation durch Aminoreste mit Hilfe von Aminoboranen ist ebenfalls erwähnt<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird als weitere Synthesemöglichkeit die Addition von „Alkyl-Kationen“ an SN-Doppelbindungssysteme (Schwefeldifluoridimide  $R_fN=SF_2$  und Thionylimide  $R_fN=S=O$ ) untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

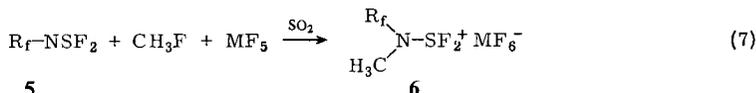
### A. Alkylierung von Schwefeldifluoridimiden

Vor kurzem gelang uns die Darstellung von *N*-Alkylschwefeltrifluorimid-Salzen durch Alkylierung von Thiazyltrifluorid<sup>7,8)</sup>.

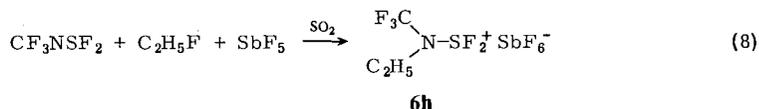


Als Alkylierungsreagenzien dienen dabei die Alkoxy-sulfinyl-Kationen **1**<sup>9-11)</sup> bzw. **3**<sup>12)</sup>. Sie sind aus Alkylfluoriden und den Pentafluor-Lewis-Säuren bzw.  $\text{BF}_3$  in  $\text{SO}_2$  zugänglich (Gl. (5)). Kondensiert man gemäß (5) die Edukte und das Lösungsmittel  $\text{SO}_2$  zusammen, so wirkt sich bei Verwendung von  $\text{SbF}_5$  als Lewis-Säure störend aus, daß mit  $\text{NSF}_3$  ein sehr stabiles Addukt  $\text{SbF}_5 \cdot \text{NSF}_3$  gebildet wird<sup>13,14)</sup>, so daß eine Kationenbildung zu **2** nicht erfolgen kann. Bilden also die zu alkylierenden Edukte mit Fluor-Lewis-Säuren sehr stabile Addukte, so ist die Silbersalzmethode (Gl. (6)) vorzuziehen. Kationen wie **1** oder **3** werden in situ abgefangen.

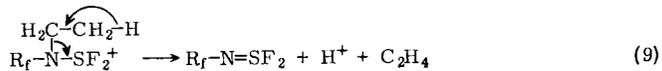
In *N*-(Perfluoralkyl)schwefeldifluoridimiden **5** oder *N*-Sulfonyl- bzw. Sulfuranyl-schwefeldifluoridimiden **5** ist die Basizität des Stickstoffs sehr viel geringer als in  $\text{NSF}_3$ <sup>3)</sup>. Die direkte Methode kann also angewendet werden.



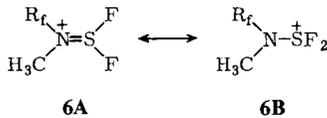
	M	R <sub>f</sub>		M	R <sub>f</sub>		M	R <sub>f</sub>
<b>6a</b>	Sb	CF <sub>3</sub>	<b>6d</b>	Sb	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<b>6g</b>	As	CF <sub>3</sub>
<b>b</b>	Sb	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	<b>e</b>	Sb	F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>			
<b>c</b>	Sb	i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<b>f</b>	Sb	SF <sub>5</sub>			



Die Methylierung nach (7) erfolgt problemlos, die gewünschten Salze **6** entstehen quantitativ in nahezu analysenreiner Form. Sie sind bei Raumtemperatur stabil. Höhere Homologe, wie das Ethylderivat **6h**, zersetzen sich bei Raumtemperatur, die Instabilität des intermediär bei dieser Reaktion erwarteten Kations **3** führt bereits bei der Darstellung von **6h** zu Nebenprodukten. Die Zersetzung dieser höheren Homologen läßt sich durch die CH-Acidität der Alkylkette erklären.



→ Folgeprodukte



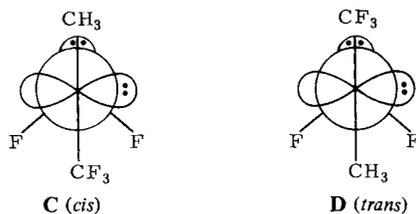
Charakterisiert wurden die Kationen der Salze **6** durch ihre IR- und – eindeutiger – durch ihre NMR-Spektren.

In den als Edukte eingesetzten Schwefeldifluoridimiden **5** wird die SN-Valenzschwingung als starke Bande bei etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die SF-Valenzschwingungen liegen zwischen  $700$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ . Für die Kationen lassen sich die Grenzstrukturen **6A** bzw. **6B** angeben.

Verglichen mit **5** sollte eine Schwächung der SN- und – bedingt durch die positive Partiaalladung am Schwefel – eine Verstärkung der SF-Bindung eintreten. Die SN-Valenzschwingung in den Salzen **6a–h** läßt sich nicht eindeutig zuordnen, die SF-Valenzschwingungen sind um etwa hundert Wellenzahlen verschoben und liegen – mit Ausnahme von **6d** – oberhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Tab. 1 enthält die Raumtemperatur-NMR-Daten der Salze **6a–h**. Aus dem Aufspaltungsmuster geht eindeutig die angegebene Salzstruktur hervor, eine Umlagerung zu  $\text{SF}_3\text{-NRR}' \cdot \text{MF}_5$  scheidet aus.

In den Kationen von **6** ist bei tiefen Temperaturen die Rotation um die SN-Bindung behindert, es werden zwei Isomere beobachtet, die wir als **C** (*cis*) und **D** (*trans*) bezeichnen wollen. (Auch andere Konformationen sind denkbar.)



In **C** liegt die Methylgruppe *cis* zum freien Elektronenpaar des Schwefels, im Isomeren **D** *trans* dazu. Im Dimethylderivat  $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_2^+$  soll die HF-Kopplung zur *cis*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe größer sein als zur *trans*-ständigen<sup>2)</sup>. Trifft dieses auch für den vorliegenden Fall zu, so beträgt bei  $193\text{ K}$  das Verhältnis **D** : **C** 10 : 1 (in  $\text{SO}_2$ -Lösung). Eine solche Verteilung ist auch aus sterischen Gründen plausibel. Die in Tab. 2 angegebenen Daten wurden aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei  $203\text{ K}$  ermittelt. Eine eindeutige Aussage über die Zuordnung der Isomeren **C** und **D** ist jedoch nur über eine Strukturbestimmung möglich. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts  $\text{C} \rightleftharpoons \text{D}$  konnte mit den vorhandenen apparativen Möglichkeiten bisher nicht bestimmt werden. Aus der Koaleszenztemperatur von  $\approx 243\text{ K}$  läßt sich die Energiebarriere für den Austausch zu ungefähr  $50\text{ kJ/mol}$  abschätzen.

Tab. 1. NMR-Daten der Aminoschwefeldifluorid-Salze  $R_4(Alk)NSF_2^+MF_6^-$  6a-h

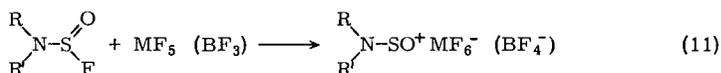
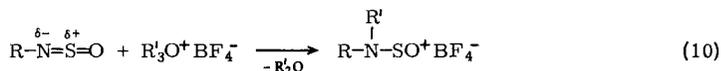
	R	Alk	M	$\delta$ $^1H$ [ppm] CH <sub>3</sub>	$\delta$ $^{19}F$ [ppm] SF <sub>2</sub>	$\delta$ $^{19}F$ [ppm] CF <sub>3</sub>	$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	$J(CH_3, SF_2)$ [Hz]	$J(HF)(HH)$ [Hz]	$J(FF)$ [Hz]
6a	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	3.85	0.32	-54.43	-	-	-	4.8	-	-
6b	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	3.88	3.73	-82.43	CF <sub>2</sub>	-96.66	CF <sub>2</sub>	5.2	$J(CH_3, CF_2) = 1$ $J(CH_3, CF_2) = 1$	$J(CF_3, SF_2) = 2.6$ $J(CF_2, SF_2) = 10$
6c	i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	3.93	8.56	-76.02	CF	-153.46	CF	6.0	$J(CH_3, CF_2) = 0.8$	$J(CF_3, SF_2) = 2.5$ $J(CF_3, CF) = 4.8$
6d	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	4.0	-2.16	-	CF <sup>ortho</sup>	-106.48	CF <sup>ortho</sup>	6.0	-	-
							CF <sup>para</sup>	-141.73	CF <sup>para</sup>			
							CF <sup>meta</sup>	-156.15	CF <sup>meta</sup>			
6e	FSO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	4.08	-0.72	-	SO <sub>2</sub> F	60.38	SO <sub>2</sub> F	4.2	-	$J(FF) = 8.75$
6f	SF <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Sb	4.1	6.62	-	SF <sub>4</sub>	79.96	SF <sub>4</sub>	5.8	$J(CH_3, SF_4) = 1.6$	$J(AB) = 151.6$
							SF <sup>4</sup>	55.78	SF <sup>4</sup>			
6g	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	As	3.85	3.95	-54.15	-	-	-	5.0	-	$J(CF_3, SF_2) = 7.5$
6h	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Sb	1.75	4.92	-50.0	-	-	-	-	$J(CH_3, CH_2) = 7$ $J(CH_2, SF_2) = 4$	$J(CF_3, SF_2) = 7.5$

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Isomeren des  $\text{CF}_3(\text{CH}_3)\text{NSF}_2^+$ -Kations (**6a**) bei 203 K

	$\delta(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{SF}_2)$ [ppm]	$J(\text{CF}_3, \text{SF}_2)$ [Hz]	$J(\text{CH}_3, \text{SF}_2)$ [Hz]
<b>C</b>	-54.42	8.76	11.0	6.6
<b>D</b>	-57.98	-3.6	5.4	4.2

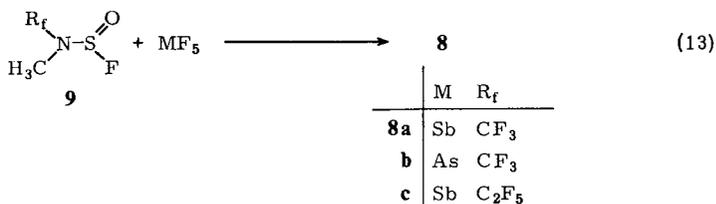
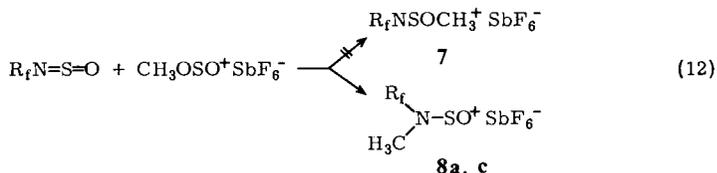
### B. Methylierung von (Trifluormethyl)thionylimid

*N*-Alkylsulfinylamine  $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$  lassen sich in nahezu quantitativer Ausbeute mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten in *N,N*-Dialkylaminoschwefeloxid-Salze überführen<sup>15)</sup>.



Die Fluorid-Ionen-Abstraktion aus Aminosulfinylfluoriden<sup>3)</sup> (bzw. die  $\text{Cl}^-$ -Abspaltung aus Aminosulfinylchloriden<sup>16)</sup>) führt ebenfalls zu diesen Salzen.

In *N*-(Perfluoralkyl)sulfinylaminen  $\text{R}_f-\text{N}=\text{S}=\text{O}$  wird die Nucleophilie des Stickstoffs erheblich herabgesetzt, eine *O*-Alkylierung wäre – auch aus sterischen Gründen – denkbar.



Die Alkylierung gemäß (12) verläuft quantitativ, eine Unterscheidung der Isomeren **7** und **8** mit Hilfe spektroskopischer Methoden ist jedoch nicht eindeutig. Da die IR- und NMR-Spektren der durch Fluorid-Ionen-Abstraktion aus **9** erhaltenen Produkte mit denen der nach (12) dargestellten Salze übereinstimmen, scheint die *N*-Alkylierung bewiesen.

Die Salze **8** sind nicht nur der Bindungsverhältnisse wegen interessant<sup>17)</sup>, neuere Untersuchungen zeigen, daß sie sich als wertvolle Synthesereagenzien einsetzen lassen<sup>18,19)</sup>.

Dem *Land Niedersachsen* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – NMR-Spektren: Bruker E 60 (in SO<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C int. Standard – auf CFC<sub>3</sub> bzw. TMS umgerechnet). – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: CF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub><sup>20</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>NSF<sub>2</sub> in Abänderung der Literaturvorschrift<sup>21</sup>) (aus CF<sub>3</sub>CN und SF<sub>4</sub> in Gegenwart etwa äquimolarer Mengen CsF bei 180 °C (12 h)), *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>NSF<sub>2</sub><sup>22</sup>), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NSF<sub>2</sub><sup>23</sup>), FSO<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub><sup>24</sup>), SF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub><sup>25</sup>), CF<sub>3</sub>NSO<sup>26</sup>), CF<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NSOF<sup>27</sup>).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 6a – h und 8a, c:* Im dynamischen Vakuum werden ca. 10 g (46 mmol) SbF<sub>5</sub> in eine zweiseitenklige Glasbombe mit Teflonventilen kondensiert und bei – 40 °C mit äquimolaren Mengen Alkylfluorid [1.6 g (47 mmol) CH<sub>3</sub>F; 2.3 g (48 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F] in SO<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht. Nach erneutem Abkühlen auf – 196 °C wird das zu alkylierende Schwefeldifluorimid bzw. Sulfinylimid (5) äquimolar in den zweiten Schenkel kondensiert. Dieser Schenkel wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei der Reaktand entsprechend seinem Siedepunkt in den auf – 80 °C gehaltenen Schenkel überkondensiert. Bei der Darstellung von 6f wird SF<sub>3</sub>NSF<sub>2</sub> zu der gekühlten Alkylfluorid/SO<sub>2</sub>/SbF<sub>5</sub>-Lösung gegossen. Nach ca. 1 h bei Raumtemp. werden SO<sub>2</sub> und überschüssige Reaktionspartner bei 10<sup>–3</sup> Torr abgezogen. Die Salze bleiben als Feststoffe zurück, Ausbeuten quantitativ. Ein Umkristallisieren aus SO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>ClF ist in den meisten Fällen nicht nötig, da die Salze analysenrein anfallen. – NMR-Daten von 6 siehe Tab. 1.

*Difluor[methyl(trifluormethyl)amino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6a):* Schmp. 125 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3060 s, 2995 ss, 1460 m, 1432 m, 1385 Sch, 1355 m, 1240 sst, 1165 sst, 1130 s, 1080 sst, 980 st, 875 sst, 840 sst, 765 m, 655 sst, 635 Sch, 620 s, 600 s, 590 m, 565 s, 560 m, 525 ss, 472 s, 445 ss, 405 cm<sup>–1</sup> s.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>11</sub>NSSb (403.9) Ber. C 5.95 H 0.75 F 51.75 N 3.47 S 7.94 Sb 30.15  
Gef. C 5.65 H 0.93 F 47.2 N 3.67 S 7.87 Sb 31.36

*Difluor[methyl(pentafluorethyl)amino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6b):* Schmp. 84 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3080 Sch, 3060 m, 2995 s, 2920 ss, 1460 m, 1435 m, 1355 Sch, 1280 sst, 1230 sst, 1160 sst, 1075 sst, 1035 st, 948 m, 915 m, 870 st, 840 st, 800 s, 775 ss, 750 m, 720 Sch, 695 Sch, 675 Sch, 660 sst, 635 sst, 615 Sch, 605 m, 587 ss, 540 m, 490 st, 455 st, 435 Sch, 410 cm<sup>–1</sup> Sch.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>F<sub>13</sub>NSSb (453.9) Ber. C 7.94 H 0.66 F 54.4 N 3.08 S 7.06 Sb 26.82  
Gef. C 7.20 H 0.76 F 51.0 N 3.26 S 6.21 Sb 30.82

*Difluor[heptafluorisopropyl]methylamino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6c):* Schmp. 106 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3090 st, 2950 m, 1490 Sch, 1465 m, 1445 s, 1375 Sch, 1260 sst, 1235 Sch, 1195 st, 1155 m, 1075 sst, 1030 m, 995 st, 925 m, 872 m, 840 st, 800 s, 780 ss, 760 ss, 725 st, 680 Sch, 665 sst, 630 sst, 582 ss, 560 ss, 535 ss, 505 m, 455 st, 435 m, 420 cm<sup>–1</sup> m.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>15</sub>NSSb (503.9) Ber. C 9.53 H 0.59 F 56.56 N 2.78 S 6.36 Sb 24.16  
Gef. C 10.04 H 0.91 F 53.7 N 2.85 S 6.03 Sb 26.13

*Difluor[methyl(pentafluorphenyl)amino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6d):* Schmp. 120 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3100 ss, 1660 st, 1630 Sch, 1600 st, 1520 sst, 1440 sst, 1380 st, 1310 m, 1265 s, 1180 ss, 1170 ss, 1155 ss, 1130 m, 1065 m, 1010 sst, 930 m, 875 m, 820 m, 795 m, 775 sst, 735 s, 660 cm<sup>–1</sup> sst.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>F<sub>13</sub>NSSb (501.9) Ber. C 16.74 H 0.60 F 49.2 N 2.79 S 6.38 Sb 24.25  
Gef. C 16.71 H 0.48 F 46.9 N 2.95 S 6.24 Sb 24.41

*Difluor[(fluorsulfonyl)methylamino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6e)*: Schmp. 83 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3060 m, 2990 s, 1485 st, 1465 Sch, 1425 m, 1240 sst, 1220 m, 1075 sst, 1000 ss, 900 sst, 840 sst, 795 Sch, 670 sst, 640 sst, 575 Sch, 550 cm<sup>-1</sup> sst.

CH<sub>3</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Sb (417.9) Ber. C 2.87 H 0.72 F 40.91 N 3.35 S 15.35 Sb 29.13  
Gef. C 2.96 H 0.79 F 40.0 N 3.35 S 15.00 Sb 29.79

*Difluor[methyl(pentafluorsulfuranyl)amino]sulfonium-hexafluoroantimonat (6f)*: Schmp. 114 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3050 m, 2990 s, 2930 ss, 1460 st, 1430 st, 1235 st, 1163 Sch, 1080 sst, 1030 sst, 950 Sch, 920 sst, 895 Sch, 845 sst, 800 s, 780 s, 725 m, 665 sst, 640 sst, 600 sst, 570 Sch, 533 m, 510 s, 465 st, 435 s, 410 cm<sup>-1</sup> Sch.

CH<sub>3</sub>F<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>Sb (461.9) Ber. C 2.60 H 0.76 F 53.47 N 3.03 S 13.88 Sb 26.36  
Gef. C 2.62 H 0.65 F 52.1 N 3.02 S 13.42 Sb 27.57

*Difluor[methyl(trifluormethyl)amino]sulfonium-hexafluoroarsenat (6g)*: Schmp. 134 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3060 s, 2995 ss, 1455 s, 1435 m, 1385 Sch, 1355 s, 1310 sst, 1240 sst, 1170 sst, 1080 sst, 972 st, 880 sst, 840 Sch, 800 ss, 765 s, 720 sst, 690 sst, 620 s, 600 m, 590 m, 580 m, 565 cm<sup>-1</sup> ss.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>AsF<sub>11</sub>NS (357.0) Ber. As 20.98 F 58.54 S 8.98 Gef. As 21.37 F 58.3 S 9.02

*[Ethyl(trifluormethyl)amino]difluorsulfonium-hexafluoroantimonat (6h)*: Das Salz schmilzt bereits bei Raumtemperatur. – IR (kapillar): 3100 sst, 3010 st, 2950 Sch, 1530 s, 1470 st, 1455 st, 1395 m, 1370 m, 1340 sst, 1275 sst, 1230 sst, 1200 sst, 1150 sst, 1095 Sch, 1065 sst, 1000 st, 940 Sch, 870 sst, 835 sst, 790 st, 745 m, 660 sst, 615 Sch, 595 st, 580 Sch, 570 Sch, 490 Sch, 460 cm<sup>-1</sup> sst.

*[Methyl(trifluormethyl)amino]oxosulfonium-hexafluoroantimonat (8a)*

a) Durch Methylierung von *N*-(Trifluormethyl)thionylimid (CF<sub>3</sub>N=S=O) entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift für **6a–h**. Schmp. 53 °C. – IR: **8a** reagiert mit Nujol. Eine Verreibung ist daher nicht möglich. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.1 (s). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –60.11 (s).

b) Durch Fluorid-Ionen-Abstraktion aus CF<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NS(O)F (**9**, R<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub>). Es werden 5.1 g (24 mmol) SbF<sub>5</sub> und 5.3 g (32 mmol) CF<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NS(O)F in ca. 10 ml SO<sub>2</sub>  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile bleiben 9.1 g **8a** (quantitativ) blaßgelber Feststoff zurück. Schmp. und NMR-Daten wie bei Variante a).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>9</sub>NOSSb (381.9) Ber. C 6.29 H 0.79 F 44.78 N 3.67 S 8.40 Sb 31.88  
Gef. C 6.30 H 0.83 F 45.0 N 3.79 S 7.64 Sb 32.73

*[Methyl(trifluormethyl)amino]oxosulfonium-hexafluoroarsenat (8b)*: 1.4 g (8.0 mmol) CF<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NS(O)F, 2.4 g (14 mmol) AsF<sub>5</sub> und ca. 10 ml SO<sub>2</sub> werden in eine Glasbombe mit Teflonventil kondensiert und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile bei 10<sup>-3</sup> Torr bleiben 2.4 g **8b** (quantitativ) als farbloser Feststoff zurück. Schmp. 74 °C. – IR (Kel-F/Nujol-Verreibung): 3070 m, 2980 m, (1810 m), (1795 s), (1745 s), 1445 st, 1425 st, 1370 m, 1345 m, 1290 sst, 1230 sst, 1150 sst, 1120 Sch, 1070 sst, 950 st, 765 Sch, 700 sst, 675 Sch, 620 st, 610 m, 580 s, 565 ss, 400 cm<sup>-1</sup> sst. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.1 (s). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –61.79 (s).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>AsF<sub>9</sub>NOS (335.0) Ber. C 7.17 H 0.90 As 22.36 F 51.04 N 4.18 S 9.57  
Gef. C 7.22 H 0.99 As 22.31 F 50.4 N 4.28 S 9.46

*[Methyl(pentafluorethyl)amino]oxosulfonium-hexafluoroantimonat (8c)*: Durch Methylierung von *N*-(Pentafluormethyl)thionylimid (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>N=S=O) entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift für **6a–h**. Schmp. 57 °C. – **8c** reagiert mit Nujol. Die Kel-F-Verreibung wurde mit reinem Kel-F gegenkompensiert. IR: 3070 m, 2980 m, (1770 m), (1745 s), (1690 s), 1445 Sch, 1425 st, 1350 st, 1300 sst, 1270 Sch, 1160 m, 1140 m, 1110 Sch, 1080 sst, 1020 sst, 930 st, 890 sst, 845 st,

760 st, 650 sst, br, 600 Sch, 565 m, 540 m, 485 s, 425 s, 315 m, 305 cm<sup>-1</sup> s. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.0 (s). - <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub> δ = -80.80 (s), CF<sub>2</sub> -96.06 (s).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>F<sub>11</sub>NOSSb (431.9) Ber. C 8.34 H 0.70 F 48.39 Gef. C 8.69 H 0.87 F 47.6

- 1) R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **19**, 185 (1976).
- 2) A. H. Cowley, D. J. Pagel und M. L. Walker, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7065 (1978).
- 3) R. Mews und H. Henle, J. Fluorine Chem. **14**, 495 (1979).
- 4) L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik und E. P. Saenko, Zh. Org. Khim. **13**, 1116 (1977).
- 5) R. Mews, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 99 (1973).
- 6) R. Mews, unveröffentlicht.
- 7) R. Mews, Angew. Chem. **90**, 561 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 530 (1978).
- 8) R. Bartsch, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1981.
- 9) R. J. Gillespie, F. G. Riddell und D. R. Slim, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8069 (1976).
- 10) P. E. Peterson, R. Brockington und D. W. Vidrine, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2660 (1976).
- 11) G. A. Olah, D. J. Donovan und H. C. Lin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2661 (1976).
- 12) z. B. G. A. Olah, P. Schilling, J. M. Bollinger und J. Nishimura, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2221 (1974).
- 13) O. Glemser und W. Koch, An. Asoc. Quim. Argent. **59**, 143 (1971).
- 14) R. Mews und H. Braeuer, unveröffentlicht.
- 15) G. Kresze und M. Rössert, Angew. Chem. **90**, 61 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 63, 64 (1978).
- 16) W. Warthmann und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 145 (1975).
- 17) P. Jutzi, Chem. Unserer Zeit **5**, 149 (1981).
- 18) G. Kresze und M. Rössert, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 58.
- 19) M. A. Perez, M. Rössert und G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 65.
- 20) J. E. Griffiths und D. F. Sturman, Spectrochim. Acta **25A**, 1355 (1969).
- 21) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **82**, 551 (1960).
- 22) O. Glemser und S. P. v. Halasz, Chem. Ber. **102**, 3333 (1969).
- 23) O. Glemser und S. P. v. Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 191 (1968).
- 24) O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze, Angew. Chem. **79**, 153 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 179 (1967).
- 25) A. F. Clifford und G. R. Zeilenga, Inorg. Chem. **8**, 1789 (1969).
- 26) M. Lustig, Inorg. Chem. **5**, 1317 (1966).
- 27) H. Henle und R. Mews, in Vorbereitung.

[3/82]