

## Darstellung und Eigenschaften von Tetrakis(trifluormethylthiazyl), $(CF_3SN)_4$

Dietmar Bielefeldt und Alois Haas\*

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

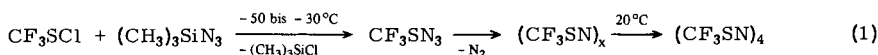
Eingegangen am 29. Juli 1982

### Preparation and Properties of Tetrakis(trifluoromethylthiazyl), $(CF_3SN)_4$

Tetrakis(trifluoromethylthiazyl) was prepared from  $CF_3SCl$  and  $(CH_3)_3SiN_3$ . At  $-30^\circ C$  it is stable for a few days. On standing it oligomerizes and after 7 days at  $20^\circ C$  the melting point is above  $180^\circ C$ . By addition of  $F_2$  to  $CF_3SNCO$  at  $-78^\circ C$   $CF_3S(F)N=C(O)F$  is formed in good yield. In the presence of  $HgF_2$  it decomposes at  $25^\circ C$  to  $(CF_3SN)_x$ .  $-^{19}F$  NMR, IR, UV, and mass spectra are given.

Als einzige Thiazylhalogenide sind bisher nur  $FSN^1)$ ,  $CISN^2)$  und  $BrSN^3)$  synthetisiert worden. Während  $FSN$  sich bei  $20^\circ C$  langsam zu Trithiazyltrifluorid trimerisiert, erfolgt die Umwandlung des  $CISN$  zu  $(CISN)_3$  bei  $20^\circ C$  in der Gasphase rasch<sup>2,4)</sup> und in  $CS_2$  gelöst innerhalb von Tagen<sup>4)</sup>. Das sehr instabile  $BrSN$  ist nur in geringen Mengen hergestellt und in einer Argon-Matrix IR-spektroskopisch charakterisiert worden<sup>3)</sup>. Die bei  $-35^\circ C$  in  $CH_3CN$  durchgeführte Umsetzung von  $CF_3S(O)Cl$  mit  $NaN_3$  führt primär zu  $CF_3S(O)N_3$ , das ab  $-10^\circ C$   $N_2$  abspaltet und über ein nicht isolierbares, durch Abfangreaktionen nachgewiesenes  $CF_3S(O)N$  schließlich in das oligomere  $[CF_3S(O)N]_x$  übergeht<sup>5)</sup>.

Auch die stark elektronegative  $CF_3$ -Gruppe vermag den Thiazylrest nicht zu stabilisieren, wie Reaktionen von  $CF_3SCl$  mit  $(CH_3)_3SiN_3$  gezeigt haben. Bei  $-50^\circ C$  reagiert  $CF_3SCl$  mit  $(CH_3)_3SiN_3$  unvollständig, wobei  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch  $CF_3SSCF_3$ , sowie unumgesetztes  $CF_3SCl$  nachgewiesen und zwei unbekannte Signale bei 50.9 bzw. 65.2 ppm beobachtet werden konnten. Beim Aufwärmen auf  $-30^\circ C$  erfolgt lediglich eine relative Zunahme an  $CF_3SSCF_3$ . Bei  $20^\circ C$  fällt ein farbloser Feststoff aus und die Signale bei 50.9 und 65.2 ppm verschwinden. Da die chemischen Verschiebungen von  $CF_3SN$ -Verbindungen im Bereich von  $51 \pm 4$  ppm liegen<sup>6)</sup> und das mit  $CF_3SN_3$  isostere  $CF_3SNCO$  unter gleichen Bedingungen  $\delta(CF_3)$  ebenfalls bei 50.9 ppm aufweist, muß der 50.9 Peak dem  $CF_3SN_3$  zugeordnet werden. Das Signal bei 65.2 ppm liegt im Erwartungsbereich von  $CF_3S^{IV}$ -Verbindungen und könnte von  $CF_3S \equiv N$  bzw. dessen cyclischen Dimeren bzw. Trimeren herrühren. Das bei  $20^\circ C$  ausfallende Produkt konnte eindeutig als  $(CF_3SN)_4$  charakterisiert werden. Somit kann der Reaktionsablauf so gedeutet werden, daß bei  $-50^\circ C$  primär  $CF_3SN_3$  und darauf unter  $N_2$ -Abspaltung  $(CF_3SN)_x$  ( $x = 1, 2$  oder  $3$ ) sich bilden. Beide Produkte gehen dann bei Aufwärmen auf  $20^\circ C$  in  $(CF_3SN)_4$  über, gemäß Gl. (1).



Bei  $-30^\circ C$  ist  $(CF_3SN)_4$  einige Tage haltbar und oligomerisiert mit zunehmender Aufbewahrungsdauer. Während reines  $(CF_3SN)_4$  unter Zersetzung bei  $42^\circ C$  schmilzt, steigt der Schmelz-

punkt eines 24 Stunden bei 25 °C aufbewahrten Präparates auf 100 bis 110 °C und nach 7 Tagen auf über 180 °C. Das gealterte Produkt ist unlöslich in Aceton und kann durch Schlag zur Detonation gebracht werden.

Ohne daß ein Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte, reagiert  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$  gemäß Gl. (2).



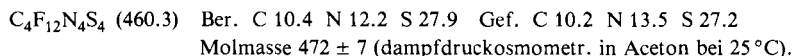
Neben der bekannten Synthese von  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NC}(\text{O})\text{F}^{7)}$  aus  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  bei 100 °C, eignet sich auch die partielle Addition von  $\text{F}_2$  an  $\text{CF}_3\text{SNCO}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Darstellung dieser Substanz. Dieses Verfahren dient auch zur Gewinnung präparativer Mengen. Versuche,  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NC}(\text{O})\text{F}$  in der Gasphase (Verdünnung mit Argon 1:500) durch Überleiten über  $\text{HgF}_2$  in  $\text{CF}_3\text{S}\equiv\text{N}$ , bei verschiedenen Temperaturen, umzuwandeln, schlugen fehl. Die auf eine  $\text{CsI}$ -Scheibe bei 10 K kondensierten Reaktionsprodukte bestanden hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{COF}_2$ . Auch die unter Matrixbedingungen (Argon-Matrixgas 1:500,  $\text{CsI}$ -Scheibe bei 10 K; Substanzmenge  $\approx 3 \cdot 10^{-6}$  mol) durchgeführte Photolyse (Quecksilbermitteldrucklampe, TQ 150, Photolyse-dauer 300 s) lieferte lediglich Zersetzungsprodukte wie  $\text{CO}$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ ,  $\text{FSN}$ ,  $\text{CF}_4$  und  $\text{SN}$ , die IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Banden identifiziert wurden. Das Auftreten von  $\text{CF}_3\text{SN}$  konnte nicht beobachtet werden. Setzt man  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NC}(\text{O})\text{F}$  mit  $\text{HgF}_2$  im Autoklaven bei 25 °C (72 h) um, so wird  $\text{COF}_2$  abgespalten und der Rückstand enthält neben  $\text{HgF}_2$  ein unlösliches Produkt, das nach massenspektroskopischen Untersuchungen sich als polymeres  $(\text{CF}_3\text{SN})_x$  mit  $x \geq 7$  erweist. Das Polymere stimmt mit dem Alterungsprodukt des  $(\text{CF}_3\text{SN})_4$  weitgehend überein.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren (Feststoffe als Nujolverreibung bzw. Film): Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325, schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – UV-Spektrum: Perkin-Elmer 402. – NMR-Spektren: Bruker HX 60/5 Spektrometer.  $^{19}\text{F}$ -NMR (innerer Standard  $\text{CFCl}_3$ ): Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian MAT-Massenspektrometer CH 7. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100  $\mu\text{A}$ .

*Tetrakis(trifluormethylthiazyl),  $(\text{CF}_3\text{SN})_4$* : In einem 600-ml-Glaskolben mit Teflon-Ventil wurden 2.86 g (12.0 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und 2.25 g (20.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  auf 30 g wasserfreies  $\text{CCl}_3\text{F}$  kondensiert. Die bei  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführte Reaktion wurde nach 24 h unterbrochen. Es bildete sich ein farbloser, pulveriger Feststoff, der unter Luftausschluß mit vorgekühltem Ether gewaschen wurde. Ausb. 0.9 g (37%, bezogen auf  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ).

Das Filtrat enthielt nichtumgesetztes  $\text{CF}_3\text{SCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  als Reaktions- und Nebenprodukte. Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Banden. Das Hochdruckflüssigkeits-Chromatogramm (Lichrosorb 100  $\mu\text{C}$  18, Si 100; 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) von frisch hergestelltem  $(\text{CF}_3\text{SN})_4$  zeigte die Reinheit des Produktes an. Schmp.  $42^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 1200 (s, br), 1124 (vs), 940 (s, br), 817 (s), 752 (m), 549 (m), 478 (m), 460 (m),  $340 \text{ cm}^{-1}$  (m). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = 72.1$  (s). – MS:  $m/e = 147$  ( $\text{CF}_3\text{SNS}^+$ , 60%); 115 ( $\text{CF}_3\text{SN}^+$ , 1); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 100), 46 ( $\text{SN}^+$ , 80) sowie  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und dessen Zerfallsprodukte.



*Oligomerisierung von  $(CF_3SN)_4$* : Wie oben angegeben hergestelltes  $(CF_3SN)_4$  wurde bei  $-15^\circ C$  aufbewahrt (5 d). Das farblose Produkt schmolz bei 55 bis  $75^\circ C$  und wies  $\delta(CF_3)$  bei 78.8 auf. Nach weiteren 20 h bei  $20^\circ C$  zeigte das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum (Lösungsmittel  $POCl_3$ , äußerer Standard  $CFCl_3$ )  $\delta(CF_3)$  bei 73.3, wobei zusätzlich kleinere Signale bei  $\delta = 73.3$  und 74.0 beobachtet wurden.

Nach einem Monat wurde das jetzt bei 64 bis  $101^\circ C$  schmelzende Produkt erneut untersucht. – IR (KBr): 1400 (w), 1215 (vs), 1130 (vs), 955 (m), 868 (s), 785 (w), 755 (m), 668 (w), 580 (w), 549 (w), 500 (w), 450 (w), 435 (w),  $344\text{ cm}^{-1}$  (m) –  $^{19}F$ -NMR (in  $OPCl_3$ ):  $\delta(CF_3) = 72.9$  (s). – MS: Außer dem Bruchstück  $CF_3SSCF_3$  und dessen Fragmentierungsprodukten wurden bei 50facher Verstärkung, ähnlich wie beim aus  $CF_3S(F)NC(O)F$  und  $HgF_2$  hergestellten  $(CF_3SN)_x$ , bei  $m/e = 736$   $(CF_3SN)_6SN^+$  und dessen Abbaumuster beobachtet. Das Auftreten zusätzlicher Massenpeaks und die abweichenden C-Werte zeigten, daß das Polymere nicht ganz einheitlich ist.

$(CF_3SN)_n$  (115.1)<sub>n</sub> Ber. C 12.17 N 10.44 S 27.86  
Gef. C 13.2, 14.5, 13.3, 14.8 N 10.8, 11.0, 11.1, 10.9 S 28.0, 27.0

*Umsetzung von  $CF_3SeCl$  mit  $(CH_3)_3SiN_3$* : In einem 5-mm-Röhrchen mit angeschmolzenem Expansionskolben (Volumen 4.5 ml) wurden 150 mg (1.3 mmol)  $(CH_3)_3SiN_3$  mit 240 mg (1.5 mmol)  $CF_3SeCl$  in 420 mg  $CFCl_3$  (Standard und Lösungsmittel) kondensiert. Die Umsetzung erfolgte bei  $-70^\circ C$  und wurde  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es traten lediglich zwei Signale bei 40.9 und 37.6 ppm auf. Sie konnten  $CF_3SeCl$  (Lit.<sup>8)</sup> 41.9) und  $CF_3SeSeCF_3$  (Lit.<sup>8)</sup> 38.0) zugeordnet werden. Zusätzlich bildete sich ein nicht kondensierbares Gas, bestehend aus  $N_2$ .

*$CF_3S(F) = NC(O)F$* : In einem 250-ml-Quarzmantelkühlgefäß wurden auf 50 ml  $CFCl_3$  15 g (105 mmol)  $CF_3SNCO$  kondensiert. Unter ständigem Rühren wurden bei  $-78^\circ C$  90 ml  $F_2$  (verdünnt mit  $N_2$  1:20) durchgeleitet. Nach einer Reaktionsdauer von 6 h wurde das Reaktionsgemisch mittels fraktionierender Kondensation aufgetrennt. Die vier Fallen des Kondensationsteils der Stockschen Vakuumapparatur wurden auf 0,  $-50$ ,  $-78$  und  $-196^\circ C$  gekühlt. Das erhaltene  $CF_3S(F) = NC(O)F$  kondensierte in der auf  $-50^\circ C$  gekühlten Falle und war nach zweimaliger Fraktionierung frei von Verunreinigungen. Ausb. 13.6 g (72%, bezogen auf  $CF_3SNCO$ ).

Die literaturbekannte Substanz wurde spektroskopisch charakterisiert.  $^{19}F$ -NMR- und IR-Spektren stimmten mit Literaturangaben<sup>7)</sup> überein. – IR [Argonmatrix (1:500) bei  $-196^\circ C$ ]: 1791 (vs), 1260 (s), 1247 (vs), 1241 (vs), 1139 (vs), 1129 (vs), 908 (m), 780 (m), 769 (mw), 716 (s), 693 (mw), 521 (m),  $476\text{ cm}^{-1}$  (m). – UV (gasf.):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 190 (1990); 220 (1380); 332 nm (290).

*Umsetzung von  $CF_3S(F) = NC(O)F$  mit  $HgF_2$* : In einem 33-ml- $V_4A$ -Reaktor wurden auf 2.5 g (10 mmol)  $HgF_2$  4.5 g (25 mmol)  $CF_3S(F) = NC(O)F$  kondensiert und nach dem Erwärmen auf  $25^\circ C$  72 h geschüttelt. Die i. Vak. bei  $25^\circ C$  abgetrennten flüchtigen Produkte bestanden aus: 15.0 mmol  $COF_2$ , 1.5 g (8.3 mmol)  $CF_3S(F) = NC(O)F$  und Spuren  $CF_3SNCO$ . Der feste Rückstand war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Bei  $55^\circ C$  konnte i. Vak. innerhalb von 4 h ein dünner Film auf KBr-Platten bei  $-196^\circ C$  kondensiert und IR-spektroskopisch untersucht werden. – IR (Film,  $-196^\circ C$ ): 1209 (vs), 1126 (vs), 1064 (m), 966 (m), 944 (ms), 760 (m), 751 (m), 724 (mw)?, 499 (m),  $474\text{ cm}^{-1}$  (m). –  $^{19}F$ -NMR (Ref.  $C_6D_6/CCl_3F$ ):  $\delta = 74.7$  (s). – MS:  $m/e = 736$   $((CF_3SN)_6SN^+, 1\%)$ ; 621  $((CF_3SN)_5SN^+, 31)$ ; 506  $((CF_3SN)_4SN^+, 7)$ ; 414  $((CF_3SN)_3CF_3^+, 4)$ ; 377  $((CF_3SN)_3S^+, 3)$ ; 345  $((CF_3SN)_3^+, 1)$ ; 308  $((CF_3SN)_2S_2N^+, 20)$ ; 299  $((CF_3SN)_2CF_3^+, 3)$ ; 262  $((CF_3SN)_2S^+, 10)$ ; 216  $((CF_3SN)SCF_3^+, 17)$ ; 207  $((CF_3SN)S_2N_2^+, 4)$ ; 202  $(CF_3SSCF_3^+, 5)$ ; 193  $(CF_3SNS_2N^+, 6)$ ; 147  $(CF_3SNS^+, 17)$ ; 138  $((SN)_3^+, 2)$ ; 133  $(CF_3SS^+, 2)$ ; 124  $(S_3N_2^+, 12)$ ; 115  $(CF_3SN^+, 1)$ ; 101  $(CF_3S^+, 3)$ ; 92  $((SN)_2^+, 6)$ ; 82  $(SCF_2^+, 11)$ ; 80  $(^{34}SSN^+, 8)$ ; 78  $(S_2N^+, 100)$ ; 69  $(CF_3^+, 51)$ ; 64  $(S_2^+, 7)$ ; 48  $(^{34}SN^+, 6)$ ; 46  $(SN^+, 91)$ . Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß der Rückstand neben  $HgF_2$  das Polymere  $(CF_3SN)_x$  mit  $x \geq 7$  enthält.

- 1) O. Glemser und R. Mews, *Angew. Chem.* **92**, 904 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 883 (1980); weitere Zitate siehe dort.
- 2) O. Glemser und H. Perl, *Naturwissenschaften* **48**, 620 (1961).
- 3) S. C. Peake und H. J. Downs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 859.
- 4) J. Nelson und H. G. Heal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 429 (1970).
- 5) T. Bechtold und A. Engelbrecht, *J. Fluorine Chem.* **19**, 379 (1982).
- 6) A. Haas und D. Y. Oh, *Chem. Ber.* **100**, 480 (1967).
- 7) L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **9**, 897 (1970).
- 8) W. Gombler, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 535 (1981).

[241/82]