

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

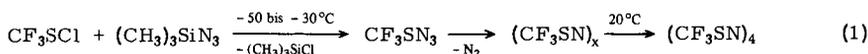
Eingegangen am 29. Juli 1982

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^{2,4)} und in CS_2 gelöst innerhalb von Tagen⁴⁾. Das sehr instabile $BrSN$ ist nur in geringen Mengen hergestellt und in einer Argon-Matrix IR-spektroskopisch charakterisiert worden³⁾. 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 $[CF_3S(O)N]_x$ übergeht⁵⁾.

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 ± 4 ppm liegen⁶⁾ 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 CF_3SeCl mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ bei -70°C gemäß Gl. (2).



Neben der bekannten Synthese von $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NC}(\text{O})\text{F}^7$ aus CF_3SF_3 und $\text{Si}(\text{NCO})_4$ bei 100 °C, eignet sich auch die partielle Addition von F_2 an CF_3SNCO bei -78°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 HgF_2 in $\text{CF}_3\text{S}\equiv\text{N}$, bei verschiedenen Temperaturen, umzuwandeln, schlugen fehl. Die auf eine CsI -Scheibe bei 10 K kondensierten Reaktionsprodukte bestanden hauptsächlich aus CO_2 und COF_2 . Auch die unter Matrixbedingungen (Argon-Matrixgas 1:500, 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 CO , COF_2 , $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, FSN , CF_4 und SN , die IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Banden identifiziert wurden. Das Auftreten von CF_3SN konnte nicht beobachtet werden. Setzt man $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})=\text{NC}(\text{O})\text{F}$ mit HgF_2 im Autoklaven bei 25 °C (72 h) um, so wird COF_2 abgespalten und der Rückstand enthält neben 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}F -NMR (innerer Standard 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 μA .

Tetrakis(trifluormethylthiazyl), $(\text{CF}_3\text{SN})_4$: In einem 600-ml-Glaskolben mit Teflon-Ventil wurden 2.86 g (12.0 mmol) CF_3SCl und 2.25 g (20.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ auf 30 g wasserfreies CCl_3F kondensiert. Die bei -30°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 CF_3SCl).

Das Filtrat enthielt nichtumgesetztes CF_3SCl und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und CF_3SSCF_3 als Reaktions- und Nebenprodukte. Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Banden. Das Hochdruckflüssigkeits-Chromatogramm (Lichrosorb 100 μC 18, Si 100; 90% CH_3OH und 10% H_2O) von frisch hergestelltem $(\text{CF}_3\text{SN})_4$ zeigte die Reinheit des Produktes an. Schmp. 42°C (Zers.). – IR: 1200 (s, br), 1124 (vs), 940 (s, br), 817 (s), 752 (m), 549 (m), 478 (m), 460 (m), 340 cm^{-1} (m). – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 72.1$ (s). – MS: $m/e = 147$ (CF_3SNS^+ , 60%); 115 (CF_3SN^+ , 1); 69 (CF_3^+ , 100), 46 (SN^+ , 80) sowie CF_3SSCF_3 und dessen Zerfallsprodukte.

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_4$ (460.3) Ber. C 10.4 N 12.2 S 27.9 Gef. C 10.2 N 13.5 S 27.2
Molmasse 472 ± 7 (dampfdruckosmetr. in Aceton bei 25°C).

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 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)_n 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.⁸⁾ 41.9) und $CF_3SeSeCF_3$ (Lit.⁸⁾ 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 Literaturangaben⁷⁾ 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 cm^{-1} (m). – UV (gasf.): λ_{max} (ϵ) = 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 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]