

Bis[bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)amino]quecksilber, $\text{Hg}[\text{N}(\text{SF}_5)_2]_2$

Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews*

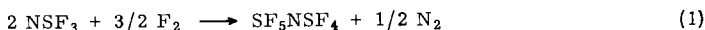
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. September 1982

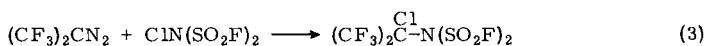
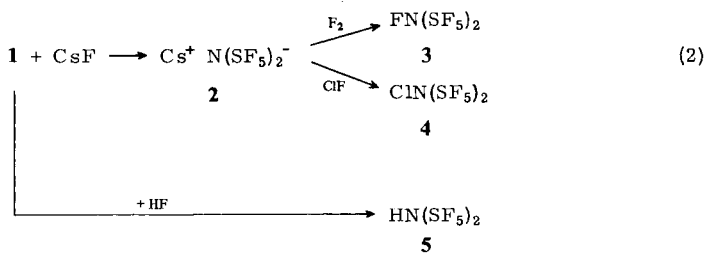
Bis[bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)amino]mercury, $\text{Hg}[\text{N}(\text{SF}_5)_2]_2$

From the neat reaction of SF_5NSF_4 (**1**) and HgF_2 at 20–60 °C $\text{Hg}[\text{N}(\text{SF}_5)_2]_2$ (**8**) was obtained in 50% yield. By **8** transfer of the bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)amino group is possible, from CH_3I and CF_3SCl $\text{CH}_3\text{N}(\text{SF}_5)_2$ (**11**) and $\text{CF}_3\text{S}-\text{N}(\text{SF}_5)_2$ (**12**) were synthesized. A short comparison of the $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ with the $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ group is given.

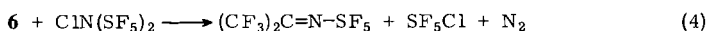
Als einzige geminale Bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-Verbindungen waren bis vor kurzem das $\text{O}(\text{SF}_5)_2$ ^{1,2)} und das $\text{F}_2\text{C}(\text{SF}_5)_2$ ³⁻⁶⁾ bekannt. Wegen der interessanten sterischen und elektronischen Eigenschaften des Pentafluor- λ^6 -sulfanyl-Restes haben wir versucht, Zugang zu entsprechenden Stickstoff-Vertretern $(\text{SF}_5)_2\text{NR}$ zu finden. Die Schlüsselsubstanz zur Chemie der Bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)amine ist SF_5NSF_4 (**1**), darstellbar nach (1) aus NSF_3 und F_2 bei tiefen Temperaturen⁷⁾.



1



6



4

7

Über das Caesiumsalz **2** sind die N-Halogen-Vertreter **3** und **4** zugänglich, das freie Amin **5** selbst wird direkt aus **1** und HF erhalten [Gl. (2)]. Strukturuntersuchungen an **3** und **5** haben gezeigt⁸⁾, daß die Geometrie der Amine nicht ausschließlich durch die sterischen Effekte der SF_5 -Gruppen bestimmt wird, daß durchaus größere Substituenten als Halogene in der Koordinationssphäre des Stickstoffs Platz finden können.

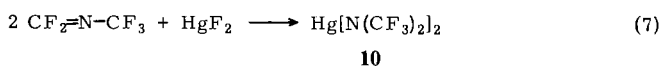
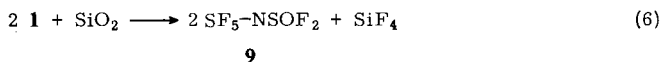
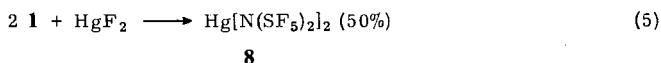
N-Halogenamine, besonders *N*-Chloramine, eignen sich zur Übertragung der entsprechenden Aminogruppen; geeignete Reaktionspartner sind Alkene aber auch perfluorierte Diazoverbindungen⁹, siehe z. B. Gl. (3).

Die Umsetzung von **4** mit der Diazoverbindung **6** führte zu dem Imin **7** und $\text{SF}_5\text{Cl}^{10}$ [Gl. (4)], aus der Photolyse von **4** in Gegenwart von Alkenen konnten bisher nur Zersetzungsprodukte isoliert werden.

Als recht weitgehend anwendbares Übertragungsreagens für die $(\text{SF}_5)_2\text{N}$ -Gruppe erschien uns das $\text{Hg}[\text{N}(\text{SF}_5)_2]_2$ (**8**) geeignet, über dessen Synthese und einige seiner Reaktionen im folgenden berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

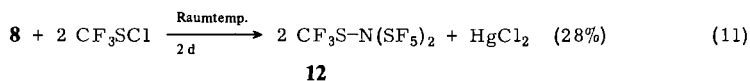
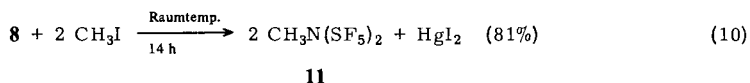
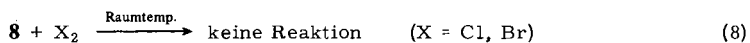
HgF_2 reagiert mit **1** im Temperaturbereich von 20–60°C innerhalb von 14 Tagen zu Bis[bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)amino]quecksilber (**8**) [Gl. (5)].



Die Umsetzung muß in Kel-F-Gefäßen durchgeführt werden, da das äußerst reaktive **1** mit Glas in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit zu **9** reagiert [Gl. (6)]. Die Quecksilberverbindung **8** ist ein farbloser relativ leicht flüchtiger, tief schmelzender Festkörper, von nicht umgesetztem HgF_2 läßt sich **8** leicht durch Sublimation abtrennen.

Wie bereits mehrfach in der Literatur erwähnt, besitzt die SF_5 -Gruppe ähnliche Eigenschaften wie Perfluoralkyl-Reste, es ist deshalb nicht erstaunlich, daß **8** in seinen Eigenschaften dem Trifluormethyl-Derivat **10**^{11,12}) verwandt ist, das auf analogem Wege dargestellt werden kann [Gl. (7)]. Die Chemie beider Verbindungen ist sehr ähnlich, zeigt aber auch einige Unterschiede, die auf der geringeren Elektronegativität und Stabilität der $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppe beruhen.

Die Hg–N-Bindung in **8** wird leicht durch polare Halogenide gespalten. Da Hg^{2+} eine ziemlich weiche Säure ist, werden nur Halogenide $\text{R}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, nicht jedoch F) reagieren:

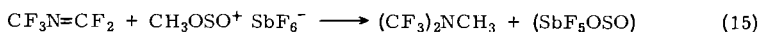
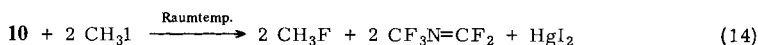
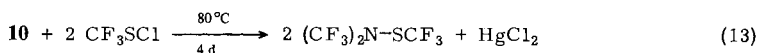
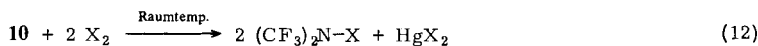


Während mit den freien Halogenen keine Reaktion bzw. nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden, bildet sich mit CH_3I das Methylamin **11** in guten Ausbeuten [Gl. (10)]. Die Reaktion mit

CF_3SCl verläuft wesentlich langsamer, nach 48 h wird erst eine 25proz. Umwandlung zu dem Sulfonylamin **12** beobachtet [Gl. (11)]. Mit **12** gelang die Synthese eines weiteren Gliedes in der Reihe der Sulfonyl-sulfanylamine $(\text{CF}_3\text{S})_x\text{N}(\text{SF}_5)_{3-x}$ ($x = 3^{13}$, 2^{14} , 1), lediglich das $(\text{SF}_5)_3\text{N}$ konnte noch nicht erhalten werden.

Die Charakterisierung der Amine erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, Massen- und NMR-Spektroskopie. Die ^{19}F -NMR-Spektren sind recht komplex, da Kopplung über den Stickstoff hinweg erfolgt (AA'B₄B'₄-Spin-Systeme), eine exakte Bestimmung der Kopplungsparameter ist nicht erfolgt.

Während die Bis(trifluormethyl)-Verbindung **10** mit Halogenen zu den entsprechenden *N*-Halogenaminen¹⁵, mit CF_3SCl analog Gl. (11) reagiert¹⁶, gibt die Umsetzung mit CH_3I ¹² einen Hinweis auf die geringere Stabilität der $(\text{CF}_3)_2\text{N}$ -Gruppe [Gl. (14)].



13

Das gewünschte Amin **13** ist jedoch über die Alkylierung von $\text{CF}_3\text{N=CF}_2$ zugänglich [Gl. (15)]¹⁷.

Die aus den NMR-Spektren ermittelten chemischen Verschiebungen der Protonen in Methylverbindungen $\text{H}_3\text{C-X}$ ermöglichen die Abschätzung der Gruppenelektro negativität von X^{18} . Aufgrund dieser Verschiebungen (δ (**11**) = 3.5, δ (**13**) = 2.86) läßt sich angeben: $\text{X}(-\text{N}(\text{SF}_5)_2) = 3.25 - 3.4$, $\text{X}(-\text{N}(\text{CF}_3)_2) = 2.85 - 3.0$ (nach Pauling). Diese Werte lassen die unterschiedlichen Reaktionen der Quecksilberamide **8** und **10** mit Halogenen verstehen. Die >N-X -Bindung in $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{NBr}$ ist nur schwach polar, für Bis(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)amine $(\text{F}_5\text{S})_2\text{NX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wird eine stark polare $\overset{\delta^-}{\text{N}}-\overset{\delta^+}{\text{X}}$ -Bindung erwartet. Dementsprechend liegt das Gleichgewicht bei Reaktion (8) auf der Seite der Edukte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 (als Nujolverreibung (**8**) bzw. als Gase (**11**, **12**) vermessen). – NMR-Spektren: 10–20proz. Lösung in CFCl_3 (CFCl_3 für ^{19}F , TMS für ^1H und ^{13}C als interner Standard); vermessen an Bruker E-60, Bruker WP 80 SY, bzw. Bruker WH 360 FT¹⁹). – Massenspektren: Varian MAT CH5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Die Ausgangsverbindungen **1**⁷, CF_3SCl ²⁰ wurden nach Literaturvorschrift, HgF_2 aus HgCl_2 und F_2 hergestellt, CH_3I war Handelsprodukt.

Bis[bis(pentafluor- λ^6 -sulfonyl)amino]quecksilber (**8**): In eine Kel-F-Steckfalle werden zu 6.9 g HgF_2 (28.9 mmol) 11.2 g **1** (45.0 mmol) kondensiert und 14 d auf 50°C erwärmt. Nachdem nicht umgesetztes **1** in einen Vorratsbehälter zurückkondensiert ist, wird der verbleibende Rückstand in

einer Trockenbox in einen Sublimator gefüllt, bei der Sublimation im statischen Vakuum bei 25 °C werden 8.4 g **8** (11.4 mmol, 51%, bez. auf **1**), erhalten. Schmp. 79 °C. – IR (Nujol): 945 vs, 893 vs, 855 s, 831 s, 757 s, 670 s, 610 m, 580 m, 565 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}_A} = 82.14$, $\delta_{\text{F}_{B_4}} \approx 81.95$. – MS (70 eV) (Festkörper): $m/e = 738$ (M^+), 489 ($\text{FHgN}(\text{SF}_5)_2^+$), 343 (FHgNSF_4^+), 324 (HgNSF_4^+).

$\text{F}_{20}\text{HgN}_2\text{S}_4$ (736.8) Ber. F 51.57 Hg 27.22 N 3.80 S 17.41
Gef. F 51.0 Hg 27.1 N 3.84 S 17.7

Bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl)methylamin (11): Zu 2.1 g **8** (2.85 mmol) werden in einer Steckfalle mit Teflonventil 0.9 g CH_3I (6.34 mmol) bei –196 °C kondensiert, nach 14 h Rühren bei Raumtemp. wird die über dem roten HgI_2 stehende farblose Flüssigkeit fraktionierend kondensiert (–78, –196, –196 °C). In der –78 °C-Falle verbleiben 1.1 g **11** (4.62 mmol, 81%), Schmp. < –78 °C, Sdp. (Ber.) 88.2 °C/760 Torr, molare Verdampfungsenthalpie 36.45 kJ/mol, Trouton-Konstante 100.9 J/Grad · mol. – IR (Gas): 3035 vw, 2996 w, 2945 vw, 2875 vw, 1640 vw, 1481 w, 1204 w, 1083 m, 942 vs, 924 vs, 900 s, 848 s, 780 vs, 712 w, 690 m, 588 sh, 576 m, 530 cm^{-1} w. – ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}_A} = 78.0$ (mult.), $\delta_{\text{F}_{B_4}} = 71.4$ (mult.). – ^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = 3.5$ (non., $J \approx 2.1$ Hz). – ^{13}C -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = 41.52$ ($J_{\text{SF}_B\text{-C}} = 5.24$ Hz). – MS: $m/e = 283$ (9%, M^+), 137 (27, $\text{H}_3\text{CNSF}_4^+$), 127 (100, SF_5^+).

Bis(pentafluor- λ^6 -sulfanyl) [(trifluormethyl)sulfenyl]amin (12): 1.8 g **8** (2.44 mmol) und 0.8 g CF_3SCl (5.68 mmol) werden 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Fraktionierung i. Vak. (–20, –78, –196 °C) ergibt als Inhalt der –78 °C-Falle 0.5 g **12** (1.35 mmol, 28%). **12** ist eine bei Raumtemp. stabile Flüssigkeit, die bis –78 °C nicht kristallisiert. – IR (Gas): 1218 s, 1172 s, 1121 vs, 975 vs, 903 s, 860 s, 823 vs, 799 m, 781 m, 754 w, 700 m, 622 w, 585 m, 570 cm^{-1} s. – ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}_A} = 68.2$ (mult.), $\delta_{\text{F}_{B_4}} = 71.9$ (mult.), $\delta_{\text{CF}_3} = -51.95$ (non., $J_{\text{F}_{B_4}\text{-CF}_3} = 5.5$ Hz). – ^{13}C -NMR: $\delta_{\text{CF}_3} = +127.97$ ($J_{\text{CF}} = 319.5$ Hz). – MS: $m/e = 369$ (0.2%, M^+), 350 (0.4, $\text{M} - \text{F}^+$), 242 (29, $\text{M} - \text{SF}_5^+$), 223 (26, $\text{M} - \text{SF}_6^+$), 127, (100, SF_5^+).

$\text{CF}_{13}\text{NS}_3$ (369.2) Ber. S 26.06 Gef. S 26.57

- 1) H. L. Roberts, J. Chem. Soc. **1960**, 2774.
- 2) H. Oberhammer und K. Seppelt, Inorg. Chem. **17**, 1435 (1978).
- 3) A. F. Clifford, H. K. El-Shamy, H. J. Emeléus und R. N. Hazeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 2372.
- 4) E. A. Tyczkowski und L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3523 (1953).
- 5) R. D. Dresdner und J. A. Young, J. Am. Chem. Soc. **81**, 574 (1959).
- 6) L. A. Shimp und R. J. Lagow, Inorg. Chem. **16**, 2974 (1977).
- 7) A. Waterfeld und R. Mews, Angew. Chem. **94**, 389 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 354 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 827.
- 8) A. Waterfeld, H. Oberhammer und R. Mews, Angew. Chem. **94**, 390 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 355 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 834.
- 9) J. Varwig, R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber. **107**, 2468 (1974).
- 10) A. Waterfeld und R. Mews, noch unveröffentlicht.
- 11) J. A. Young, S. N. Tsoukalas und R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3604 (1958).
- 12) H. J. Emeléus und G. L. Hurst, J. Chem. Soc. **1964**, 396.
- 13) A. Haas, M. E. Peach und P. Schott, Angew. Chem. **77**, 458 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 440 (1965); A. Haas und P. Schott, Chem. Ber. **101**, 3407, (1968).
- 14) A. Waterfeld und R. Mews, J. Chem. Soc., Chem. Commun **1982**, 839.
- 15) R. C. Dobbie und H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. A **1966**, 367.
- 16) H. J. Emeléus und B. W. Tattershall, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1823 (1966).
- 17) H. Henle und R. Mews, noch unveröffentlicht.
- 18) Die Gültigkeit solcher Korrelationen ist diskutiert bei: J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, in High Resolution NMR Spectroscopy, Bd. II, S. 666 ff., Pergamon, Oxford 1966.
- 19) Wir danken Herrn Prof. G. V. Rösenthaler und Herrn Dr. M. Feigl von der Universität Bremen für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren.
- 20) C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).

[274/82]